

Provedba fotokemijskih reakcija primjenom 3D-ispisanih reaktora

Labaš, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:286305>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Labaš

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Ivana Labaš

Predala je izrađen diplomski rad dana: 09. srpnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Irena Škorić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
Izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Dr. sc. Ivan Karlo Cingesar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 12. srpnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Labaš

**PROVEDBA FOTOKEMIJSKIH REAKCIJA PRIMJENOM
3D-ISPISANIH REAKTORA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

prof. dr. sc. Irena Škorić

izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Zagreb, srpanj 2024.

Zahvaljujem mentoru, prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na pruženoj mogućnosti izvođenja ovog diplomskog rada, predloženoj temi, izvrsnom mentorstvu te na nesebičnoj pomoći, prenesenom znanju i savjetima kojima mi je uvelike pomogao pri izradi istog. Isto tako, zahvaljujem na ukazanom povjerenju, prilikama i mogućnostima koje ste mi omogućili tijekom studiranja!

Zahvaljujem i prof. dr. sc. Ireni Škorić na pomoći i savjetima tijekom izrade rada.

Asistentu, Marijanu-Peri Markoviću, mag. ing. cheming., posebno zahvaljujem pošto je najviše vremena izdvojio na pomoć i savjete prilikom izrade ovog rada. Uz to, zahvaljujem na podršci, strpljenju i prenesenom znanju tijekom izrade rada.

Za kraj, najviše zahvaljujem svojim roditeljima, prijateljima i Damianu na podršci i što su bili uz mene tijekom cijelog studija.

Provedba fotokemijskih reakcija primjenom 3D-ispisanih reaktora

SAŽETAK

Aditivna tehnologija (engl. *additive manufacturing*, AM) predstavlja skup postupaka koji omogućuju izradu predmeta, na temelju računalnog 3D-modela, nanošenjem čestica u tankim slojevima, sloj po sloj. Tehnologije aditivne proizvodnje korištene u ovom radu su proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF), stereolitografija (SLA) i digitalna obrada svjetlom (DLP).

Prvi cilj ovog rada bio je, tehnologijama FFF, SLA i DLP na 3D-pisačima, izraditi ispitne pločice od transparentnih materijala kako bi se odredio najprikladniji materijal za 3D-ispis reaktora u kojima će se provoditi fotokemijske reakcije u trajanju od 2 sata. Za izradu modela ispitnih pločica korišten je program za računalno potpomognuti dizajn (engl. *computer aided design*, CAD) Fusion 360, nakon čega je uslijedio 3D-ispis istih. FFF tehnologijom izrađeni su modeli pločica od polipropilena (PP) i polietilen tereftalata obogaćenog glikolom (PETG), SLA tehnologijom oni su izrađeni od poliakrilata, dok su DLP tehnologijom izrađeni od smjese poliakrilata i epoksida. Uz to, materijali korišteni u SLA i DLP tehnologiji aditivne proizvodnje podvrgnuti su i post-obradi, odnosno procesu naknadnog očvršćivanja u trajanju od 5 i 15 minuta.

Svojstva polimera korištenih za izradu pločica ispitana su testom bubrenja u otapalu acetonitrilu. Rezultati ukazuju na to da je stupanj bubrenja uzorka veći, ukoliko je vrijeme naknadnog očvršćivanja manje. Nakon provedenog ispitivanja i s obzirom na stupanj bubrenja, zaključeno je da je smola High Temp pogodna za ispis reaktora jer ima najmanji stupanj bubrenja nakon 4 sata, a iznosi 3,2 %.

Osim toga, cilj rada bio je i provoditi fotokemijske reakcije u reaktoru Luzchem CCP-ICH2 u trajanju od 2 sata i pri valnoj duljini 313 nm. Za provođenje fotokemijskih reakcija korišteni su reaktori sa statičkim miješalicama i reaktori bez statičkih miješalica. Za izradu reaktora korišten je CAD program Fusion 360, nakon čega je uslijedio 3D-ispis istih. Reaktori su zatim podvrgnuti post-obradi u trajanju od 5 minuta.

Fotokemijske reakcije provodile su se kako bismo vidjeli postoji li razlika u dobivenim produktima tijekom korištenja reaktora sa statičkim miješalicama i bez statičkih miješalica, te kako bismo vidjeli je li njihovim korištenjem postignuta bolja konverzija u odnosu na šaržnu

fotokemijsku sintezu. Za utvrđivanje prisutnosti fotoprodukata nakon provedenih reakcija korištene su tankoslojna kromatografija i tekućinska kromatografija vrlo visoke učinkovitosti.

Rezultati dobiveni provođenjem fotokemijskih reakcija ukazuju da je najveće pseudoiskorištenje reakcije postignuto nakon 2 sata provođenja iste u reaktoru s pregradama, odnosno za uzorak 3-preg-2h(I₂) i iznosi 21,15 %, dok je najmanje pseudoiskorištenje nakon 2 sata provođenja reakcije postignuto u praznom reaktoru, odnosno za uzorak 3-praz-2h(I₂) i iznosi 6,69 %. Uz to, provođenjem fotokemijskih reakcija kod uzoraka 3-praz-1h(I₂), 3-praz-2h(I₂), 3-stup-1h(I₂) i 3-stup-2h(I₂), ciljani produkt **4** nastaje u relativno niskom iskorištenju, dok kod uzoraka 3-senz-e-1h i 3-senz-e-2h nastaje nešto više sporednih produkata u odnosu na glavni produkt. Ovi rezultati upućuju na činjenicu da je miješanje vjerojatno najintenzivnije u reaktoru s pregradama. Osim toga, veća iskorištenja u slučaju reaktora smanjenog volumena upućuju na činjenicu da tanji sloj kroz koji svjetlost prolazi tijekom reakcije ima značajan utjecaj na iskorištenje, ali isto tako da i materijal kroz koji svjetlost prolazi, što je kod ovog reaktora polimer, može imati značajan utjecaj na iskorištenje.

Ključne riječi: stereolitografija, digitalna obrada svjetlom, proizvodnja rastaljenim filamentom, fotokemijske reakcije

Implementation of photochemical reactions using 3D-printed reactors

ABSTRACT

Additive manufacturing (AM) represents a set of processes that enable the creation of objects based on a computer 3D model by applying particles in thin layers, layer by layer. The additive manufacturing technologies used in this work are fused filament fabrication (FFF), stereolithography (SLA), and digital light processing (DLP).

The first goal of this work was to use FFF, SLA, and DLP technologies on 3D printers to create test plates from transparent materials to determine the most suitable material for 3D printing of reactors in which photochemical reactions would be conducted for 2 hours. The computer-aided design (CAD) software Fusion 360 was used to create the test plate models, followed by 3D printing of the same. Using FFF technology, models of plates were made from polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate glycol (PETG), while SLA technology produced models from polyacrylate, and DLP technology produced models from a mixture of polyacrylate and epoxy. Additionally, the materials used in SLA and DLP additive manufacturing technologies undergo post-processing, or a subsequent curing process lasting 5 and 15 minutes.

Properties of the polymers used to create the plates were tested using a swelling test in the acetonitrile solvent. The results indicate that the degree of swelling of the sample is greater if the post-curing time is shorter. After conducting the test and considering the degree of swelling, it was concluded that the High Temp resin is suitable for printing reactors because it has the lowest swelling degree after 4 hours, amounting to 3.2 %.

Additionally, the aim of this work was to conduct photochemical reactions in the Luzchem CCP-ICH2 reactor for a duration of 2 hours at a wavelength of 313 nm. For conducting photochemical reactions, reactors with static mixers and reactors without static mixers were used. The CAD program Fusion 360 was used to create the reactors, followed by 3D printing of the same. The reactors were then subjected to post-processing for 5 minutes.

The photochemical reactions were conducted to see if there is a difference in the obtained products when using reactors with static mixers versus without static mixers, and to see if better conversion is achieved compared to batch photochemical synthesis.

Thin-layer chromatography and ultra-high-performance liquid chromatography were used to determine the presence of photoproducts after the reactions.

The results obtained from conducting photochemical reactions indicate that the highest reaction pseudo-yield of the reaction was achieved after 2 hours of conducting it in a reactor with partitions, specifically for the sample 3-preg-2h(I₂) and amounts to 21,15 %, while the lowest pseudo-yield was achieved after 2 hours of conducting the reaction in an empty reactor, specifically for the sample 3-praz-2h(I₂) and amounts to only 6.69 %. Additionally, conducting photochemical reactions for samples 3-praz-1h(I₂), 3-praz-2h(I₂), 3-stup-1h(I₂) and 3-stup-2h(I₂), the target product **4** is produced in relatively low yields, whereas for samples 3-senz-e-1h and 3-senz-e-2h somewhat more by-products are formed in relation to the main product. These results indicate that mixing is probably most intense in the reactor with partitions. Furthermore, higher yields in the case of a reduced volume reactor indicate that a thinner layer through which light passes during the reaction has a significant impact of the yield, but also that the material through which light passes, which is a polymer in this reactor, can also have a significant impact of the yield.

Keywords: stereolithography, digital light processing, fused filament fabrication, photochemical reactions

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Aditivna proizvodnja | 2 |
| 2.1.1. Stereolitografija..... | 5 |
| 2.1.2. Digitalna obrada svjetlom | 6 |
| 2.1.3. Proizvodnja rastaljenim filamentom | 7 |
| 2.2. Polimeri..... | 8 |
| 2.3. Fotopolimerizacija | 11 |
| 2.4. Poliakrilati..... | 13 |
| 2.5. Kemijska svojstva | 14 |
| 2.6. Kromatografija..... | 16 |
| 2.6.1. Tankoslojna kromatografija | 18 |
| 2.6.2. Tekućinska kromatografija vrlo visoke učinkovitosti..... | 19 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 21 |
| 3.1. Polimerni materijali | 21 |
| 3.2. Izrada ispitnih pločica..... | 21 |
| 3.2.1. Autodesk Fusion 360 | 21 |
| 3.2.2. Rezači PrusaSlicer/PreForm/Chitubox | 22 |
| 3.2.3. 3D-pisači | 24 |
| 3.3. Naknadna obrada ispitnih pločica..... | 27 |
| 3.4. Kemijska svojstva – test bubrenja | 28 |
| 3.5. Izrada reaktora | 29 |
| 3.5.1. Autodesk Fusion 360 | 31 |
| 3.5.2. Rezač PreForm..... | 32 |
| 3.5.3. 3D-pisač | 34 |
| 3.5.4. Naknadna obrada reaktora | 36 |
| 3.6. Fotokemijske reakcije | 37 |
| 3.7. UHPLC analiza | 40 |
| 3.8. Tankoslojna kromatografija..... | 41 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 42 |
| 4.1. Ispitivanje kemijskih svojstava – test bubrenja | 42 |
| 4.2. Fotokemijske reakcije | 43 |
| 4.3. UHPLC i TLC analiza fotokemijskih reakcija | 47 |

| | |
|--------------------------|-----------|
| 5. ZAKLJUČAK..... | 54 |
|--------------------------|-----------|

1. UVOD

Aditivna proizvodnja ili 3D-ispis omogućuje preciznu izradu raznih prototipova, kalupa, alata i funkcionalnih dijelova. Za postupke aditivne proizvodnje koristi se širok spektar materijala, a neki od njih su metali, polimeri, keramika, biomaterijali i sl. Materijali koji se koriste za 3D-ispis mogu biti u krutom, tekućem i praškastom stanju, stoga je razvijeno više postupaka aditivne proizvodnje. Neki od najvažnijih postupaka su proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF), stereolitografija (SLA) i digitalna obrada svjetlom (DLP), koji će biti detaljnije obrađeni u ovom radu.¹

Fotokemijske reakcije su kemijske reakcije koje koriste svjetlost, najčešće UV, za provođenje kemijskih reakcija koje inače ne bi bile moguće ili bi bile vrlo spore. Fotokemijski reaktori, u kojima se provode fotokemijske reakcije, omogućuju preciznu kontrolu nad uvjetima reakcije poput temperature, valne duljine zračenja i sl., što rezultira većom efikasnošću i selektivnošću u sintezi kemijskih spojeva. Statičke miješalice su dijelovi reaktora dizajnirani za miješanje tekućina ili plinova bez potrebe za pokretnim dijelovima. Reaktori sa statičkim miješalicama, korišteni u ovom radu, osiguravaju homogenizaciju, odnosno ravnomjerno miješanje reaktanata tijekom izloženosti svjetlu. S druge strane, protočni reaktori su reaktori u kojima reaktanti kontinuirano ulaze i reagiraju, a produkti i neizreagirani reaktanti izlaze iz reaktora. Protočni reaktori omogućuju konstantan protok i održavanje stabilnih reakcijskih uvjeta poput temperature, vremena zadržavanja i sl., a isto tako omogućuju i bolju konverziju reaktanata i smanjenje nastanka sporednih produkata. U ovom radu, fotokemijske reakcije provodit će se u fotokemijskom reaktoru pri zračenju valne duljine 313 nm i 25 °C te uz zadani protok od 2 ml/h. Kromatografske tehnike, tankoslojna kromatografija i tekućinska kromatografija vrlo visoke učinkovitosti, koristit će se za utvrđivanje prisutnosti fotoprodukata nakon provedenih reakcija.

Cilj ovog diplomskog rada je dizajnirati i 3D-ispisati reaktore za provedbu fotokemijskih reakcija, te utvrditi utjecaj dodatka statičkih miješalica na konverziju pri provedbi reakcija.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja, AP (engl. *additive manufacturing*, AM) predstavlja skup postupaka kojima se mogu izraditi dijelovi relativno komplicirane geometrije, na temelju računalnog 3D-modela, u relativno kratkom vremenu. Pomoću postupaka aditivne proizvodnje proizvodi nastaju dodavanjem materijala, sloj po sloj. Aditivna proizvodnja svoj razvoj započinje brзом proizvodnjom prototipova (engl. *rapid prototyping*, RP) 1980-ih godina i tada se upotrebljavala samo za izradu prototipova i testnih proizvoda, a istovremeno se razvijala i brza proizvodnja kalupa, odnosno alata (engl. *rapid tooling*, RT). „3D-ispis“ i „aditivna proizvodnja“ najprihvaćeniji su nazivi i koriste se kao sinonimi. „3D-ispis“ se komercijalno popularizira i koristi u široj javnosti, dok je „aditivna proizvodnja“ tehnički izraz prihvaćen od strane prerađivačke industrije i organizacija za standardizaciju kao što su Međunarodna organizacija za standardizaciju (engl. *international organization for standardization*, ISO) i ASTM International. Osnovno načelo aditivne proizvodnje je da se model, prethodno dizajniran pomoću programa za računalno potpomognuti dizajn (engl. *computer aided design*, CAD) može proizvesti izravno, odnosno bez potrebe za planiranjem procesa. Dok je za aditivnu proizvodnju potrebno poznavati materijale koji se koriste, osnovne dimenzije modela koji će se 3D-ispisati te kako funkcioniraju sami uređaji za aditivnu proizvodnju, ostali procesi proizvodnje zahtijevaju preciznu i detaljnu analizu geometrije dijelova za određivanje poput redoslijeda kojim se različiti dijelovi mogu izraditi, koji će se alati i procesi koristiti te koja je dodatna oprema potrebna za dovršetak samog proizvoda.^{1,2,3}

U odnosu na tradicionalne postupke proizvodnje, aditivna proizvodnja pruža neusporedivu slobodu u dizajnu i izradi komponenti. Aditivnom proizvodnjom moguće je postići sljedeće:⁴

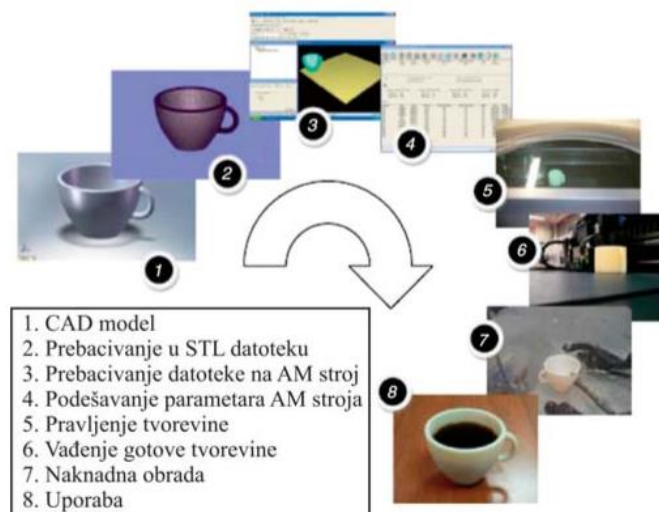
- Značajke: različite debljine, duboki kanali
- Geometrija: različiti i komplicirani oblici, topološki optimirani oblici, geometrija visokog omjera čvrstoće i težine
- Povezivanje dijelova: tradicionalno proizvedeni dijelovi koji zahtijevaju spajanje, sada mogu biti integrirani u jedan 3D-ispisani dio
- Povezivanje koraka izrade: dijelovi koji zahtijevaju sastavljanje u više koraka, sada se mogu 3D-ispisati istovremeno

Usporedimo li postupke aditivne proizvodnje i postupke tradicionalne proizvodnje, postupci aditivne proizvodnje su automatizirani i temelje se na izradi složenijih modela pomoću programa za računalno potpomognuti dizajn, odnosno CAD-a, dok tradicionalni postupci proizvodnje zahtijevaju veliku radnu snagu ili strojeve. Za aditivnu proizvodnju nisu potrebni skupi kalupi ili alati, bilo za strojnu obradu ili rezanje, bušilice i sl., stoga je isplativa. Isto tako, primjenom aditivne proizvodnje smanjuje se količina otpadnog materijala, koji se ujedno može i reciklirati, a sama proizvodnja ima manji utjecaj na okoliš.⁴

Princip rada aditivne proizvodnje sastoji se od nekoliko koraka:¹

- Izrada CAD modela
- Pretvaranje CAD modela u STL (engl. *stereolithography*) datoteku
- Prebacivanje STL datoteke na AP stroj
- Podešavanje parametara AP stroja
- Izrada prototipa
- Naknadna obrada, ako je potrebna
- Primjena

Dakle, postupak aditivne proizvodnje započinje izradom 3D-modela u CAD računalnom programu. Pritom se prilagođava geometrija početna virtualnog oblika, odnosno virtualni model se analizira, modificira i optimira kako bi se prilagodio proizvodnji. Virtualna geometrija zatim se pretvara u format datoteke 3D-ispisa koji se može koristiti na bilo kojem uređaju i metodi, odnosno CAD model se pretvara u STL datoteku. Zatim slijedi prijenos podataka posrednog modela, odnosno datoteka 3D-ispisa prenosi se u računalni program 3D-pisača. 3D-pisač priprema se za ispis na način da se provjeri materijal od kojeg će se 3D-ispisati željeni predmet pozicionira se oprema i u rezaču, odnosno *sliceru*, dodaje se potporni materijal, ukoliko je potrebno. Računalni program uređaja za 3D-ispis pretvara posrednu datoteku u vlastiti specifični format datoteke i sadrži podatke poput debljine i broja slojeva. Slijedi proizvodnja virtualnog modela, sloj po sloj, prateći put naveden u podacima modela. Ukoliko je potrebno, provodi se naknadna obrada proizvoda koja uključuje bojanje, poliranje, uklanjanje viška materijala i potporne strukture te slijedi primjena 3D-ispisanog predmeta.¹



Slika 1. Postupci proizvodnje u aditivnoj tehnologiji¹

Postupci aditivne proizvodnje mogu se podijeliti na postupke koji upotrebljavaju materijal u čvrstom stanju, kapljevinu i prah. Pri aditivnim se postupcima najčešće upotrebljavaju polimerni materijal poput akrilonitril/butadien/stirena (ABS), poliamida (PA), polikarbonata (PC), poliuretani, epoksidne smole i sl., ali i čelik, aluminij, titanij i druge legure. Na izbor materijala najviše utječu mehanička svojstva i pogodnost za korištenje završne tvorevine, jednostavnost završne obrade, niža cijena materijala, olakšano rukovanje i skladištenje materijala. Najčešće korištene tehnologije aditivne proizvodnje su stereolitografija, proizvodnja rastaljenim filamentom i digitalna obrada svjetlom.¹

S obzirom na primijenjenu tehnologiju izrade, aditivna proizvodnja za polimere dijeli se na:⁵

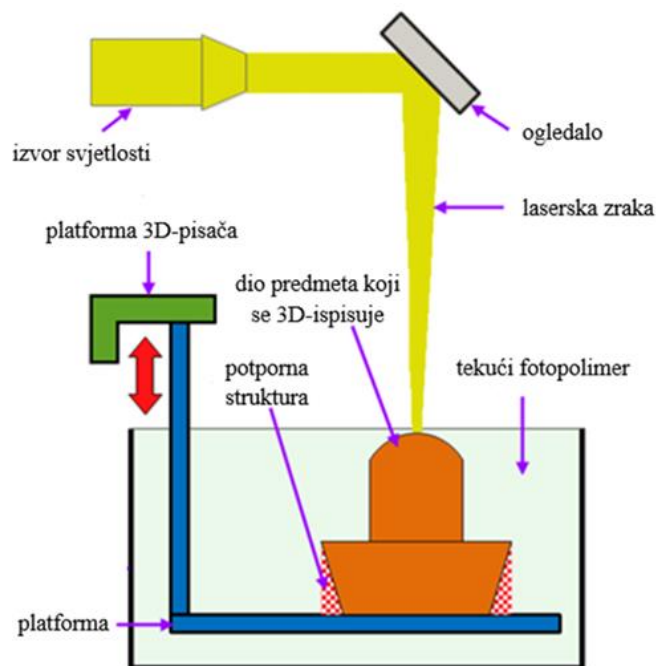
1. Metode spajanja (fuzije) praha
 - a) Višezlazna fuzija (engl. *multi jet fusion*), MJF
 - b) Selektivno lasersko sinteriranje (engl. *selective laser sintering*), SLS
2. Metode ekstruzije materijala
 - a) Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *filament fused fabrication*), FFF
 - b) Arburgovo slobodno oblikovanje plastikom (engl. *arburg plastic freeforming*), APF
3. Metode očvršćivanja svjetlom
 - a) Mlazno izbacivanje materijala (engl. *material jetting*), MJ
 - b) Stereolitografija (engl. *stereolithography*), SLA
 - c) Digitalna obrada svjetlom (engl. *digital light processing*), DLP

2.1.1. Stereolitografija

Stereolitografija (engl. *stereolithography*, SLA) je tehnologija aditivne proizvodnje koja se temelji na fotopolimerizaciji, koja se postiže izlaganjem foto-osjetljive kapljevite smole, UV zračenju. Kapljevita smola ili otopina monomera, u kojoj se nalazi fotoinicijator, najčešće je na bazi akrilata, epoksida, vinila i etera, dok se očvršćivanje odvija pomoću lasera kao izvora UV ili vidljive svjetlosti. Kako su monomeri UV aktivni, nakon inicijacije odmah prelaze u polimerne lance. Sam proces 3D-ispisa započinje spuštanjem platforme za ispis u posudicu s kapljevitom smolom. Zatim laser emitira UV ili vidljivu svjetlost i osvjetljava sloj kapljevite smole, pri čemu se smola lokalno polimerizira i očvršćuje, odnosno dolazi do umrežavanja nastalih polimernih lanaca. Nakon polimerizacije, sloj smole je očvrstnut kako bi mogao podržavati sljedeće 3D-ispisane slojeve koji će na kraju tvoriti željeni predmet. Radna platforma podiže se za debljinu sloja, dok laser u x-y ravnini prati presjek modela koji se ispisa te se odmah povezuje s očvrstnutim dijelom ispod njega. Navedeni proces ponavlja se sve do izrade konačnog predmeta. Po završetku 3D-ispisa, 3D-ispisani predmet se skida s platforme, uklanja se ostatak neizreagirane smole te se predmet ispisa u odgovarajućem otapalu.^{6,7}

Kako bi se poboljšala mehanička svojstva 3D-ispisanog predmeta, koriste se tretmani naknadne obrade koji obuhvaćaju uklanjanje potporne strukture, poboljšanje kvalitete teksture površine predmeta, poboljšanje kemijskih i /ili mehaničkih svojstava koristeći toplinske ili druge metode. Kako tijekom 3D-ispisa predmeta laser tek djelomično očvrstne smolu, postoji potreba za naknadnim očvršćivanjem dobivenog 3D-predmeta. Naknadno očvršćivanje vrši se toplinskom obradom ili pak djelovanjem svjetlosnog zračenja 405 nm u komori za naknadnog očvršćivanje.^{6,7}

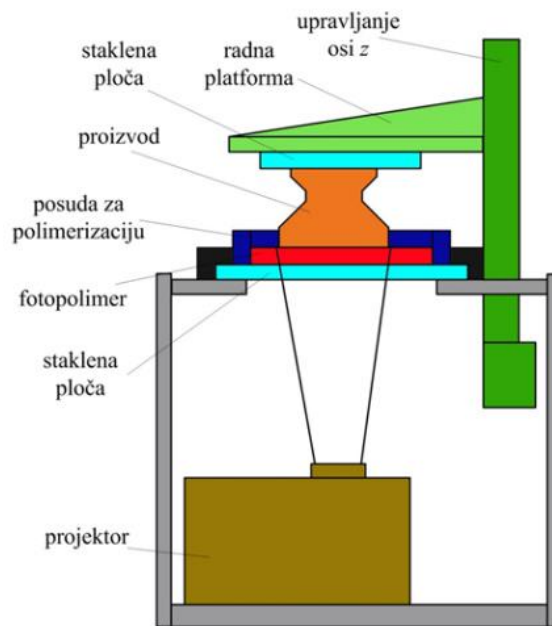
Neke od glavnih prednosti ove tehnologije su: visoka rezolucija, točnost i preciznost te mogućnost višekomponentnog i višebojnog 3D-ispisa, dok su neki od nedostataka: duže vrijeme izrade, potporni materijal i njegovo uklanjanje nakon 3D-ispisa, visoki troškovi polaznih materijala i održavanja.⁸



Slika 2. Shematski prikaz SLA tehnologije aditivne proizvodnje⁹

2.1.2. Digitalna obrada svjetlom

Digitalna obrada svjetlom zasniva se na istoj metodi poput stereolitografije, odnosno zasniva se na fotopolimerizaciji smole uz prisutnost UV ili vidljive svjetlosti. Ova tehnologija, za razliku od stereolitografije, kao izvor svjetlosti ne koristi laser već digitalni projektor. Jedna od ključnih komponenti DLP-a je digitalni mikrozrcalni uređaj (engl. *digital micro-mirror device*, DMD). DMD se sastoji od niza reflektirajućih mikroogledala koja preusmjeravaju dolazno svjetlo iz UV izvora svjetlosti kako bi projicirali pojedinačne slike dizajniranog predmeta ili sloja CAD modela na slojeve tekućeg polimera. Izložena tekuća smola se lokalno polimerizira i očvrstne, podloga se pomiče prema dolje ili gore (ovisno o smjeru ispisa), dok je tekuća smola ponovno izložena svjetlu, a proces se ponavlja sve dok se ne ispiše konačan predmet. Za izradu strukture visoke razlučivosti važno je postaviti parametre poput vremena stvrdnjavanja svakog sloja, debljine sloja i intenziteta UV svjetla. Navedeni parametri ovise o koncentraciji i vrsti fotopolimera i foto-inicijatora koji se koriste. Prednosti DLP tehnologije aditivne proizvodnje su: minimalna količina potpornog materijala, mogućnost ispisa naopako, ispis velikih i mikro dijelova te ispis u x-y ravnini. Nedostaci su jednaki kao i kod stereolitografije, dakle DLP zahtijeva potporni materijal i njegovo uklanjanje nakon 3D-ispisa, dodatno umrežavanje te visoki troškovi materijala i održavanja.^{8,9,10}

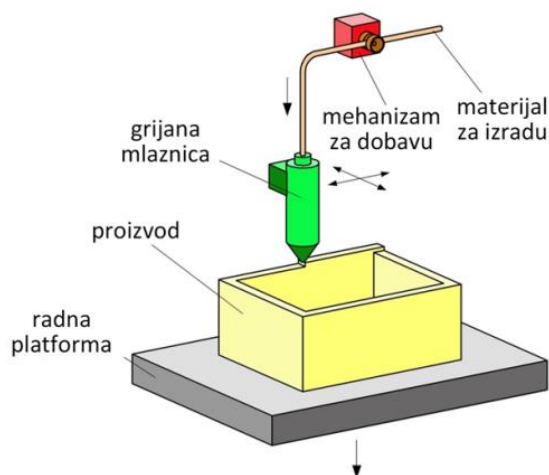


Slika 3. Shematski prikaz DLP tehnologije aditivne proizvodnje⁸

2.1.3. Proizvodnja rastaljenim filamentom

Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *fused filament fabrication*, FFF) jedna je od najčešće korištenih i najjeftinijih tehnologija aditivne proizvodnje. Metoda se temelji na prolasku omekšanog polimernog materijala, u obliku filameta, kroz dizu smještenu na glavi uređaja, odnosno ekstruderu. Materijal se zagrijava u dizi do temperature taljenja, a zatim se kroz dizu istiskuje na podlogu ili na prethodno otisnuti sloj. Nakon što je završen čitav sloj, glava 3D-pisača se pomiče gore za visinu jednog sloja te se započinje ispis novog sloja. Ovisno o FFF pisaču, postoji mogućnost micanja glave u smjeru x, y i z osi. Ti su pomaci omogućeni pomoću vertikalnih navoja koji pomiču glavu gore-dolje te horizontalnih „tračnica“ koje služe za pomicanje glave u smjeru x i y osi.¹¹

Glavne prednosti ove tehnologije su: jednostavno korištenje i održavanje pisača, manja potrošnja energije i niska cijena, dok su nedostaci tehnologije loša površinska i mehanička svojstva te limitirani izbor termoplastičnih materijala za ispis.⁸



Slika 4. Shematski prikaz FFF tehnologije aditivne proizvodnje⁸

2.2. Polimeri

Pojam polimer grčkog je podrijetla i sastoji se od riječi *poli*, što znači mnogo, i riječi *meros*, što znači dio, dakle „mnogo dijelova“. Polimeri su makromolekule nastale povezivanjem velikog broja niskomolekulskih spojeva, monomera, povezanih kemijskim, odnosno kovalentnim vezama u dugački lanac, a sam proces naziva se polimerizacija. Relativne molekulske mase polimera u rasponu su od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna g/mol. Polimeri su najčešće organskog podrijetla i uglavnom se sastoje od ugljika, vodika, dušika, kisika i sl., dok su rjeđe anorganskog podrijetla i tada ne sadrže ugljik već sadrže elemente poput bora, silicija, sumpora, fluora i sl.¹²

Polimere možemo podijeliti na sljedeće načine:^{13,14,15}

1. Prema podrijetlu

- a) Prirodni i/ili biopolimeri: škrob, šećer, vuna, svila, celuloza, kaučuk, prirodne masti i ulja – nastaju sintezom u živim organizmima, a u prirodi se nalaze kao sastavni dijelovi biljaka i životinja
- b) Modificirani prirodni polimeri: modificirane bjelančevine i škrobni plastomeri, celulozni acetati
- c) Sintetski polimeri: nastaju sintezom monomera u procesu polimerizacije, proizvedeni su iz prirodnih sirovina poput ugljena, nafte i prirodnog plina

2. Prema vrsti ponavljajućih jedinica

- a) Homopolimeri – sadrže jednu vrstu ponavljajućih jedinica
- b) Kopolimeri – sadrže više vrsta ponavljajućih jedinica

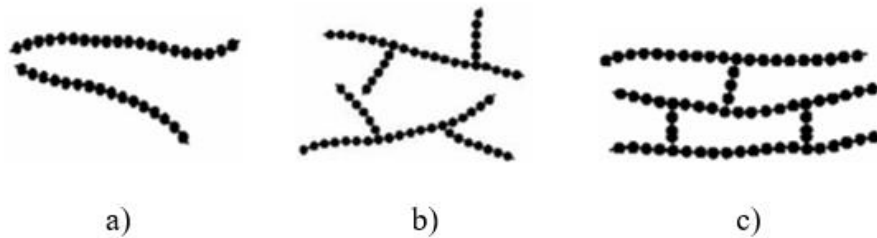
- Statistički kopolimeri – ponavljajuće jedinice u makromolekuli ponavljaju se nasumičnim redoslijedom
- Alternirajući kopolimeri – ponavljajuće jedinice u makromolekuli ponavljaju se pravilnim redoslijedom
- Blok kopolimeri – naizmjenično izmjenjivanje dužih odsječaka s jednom ili drugom vrstom ponavljajućih jedinica
- Cijepljeni (graft) kopolimeri – na glavni lanac s jednim tipom ponavljajućih jedinica kemijski su vezani lanci drugog tipa ponavljajućih jedinica



Slika 3. Shematski prikaz statističkih (a), alternirajućih (b), blok (c) i cijepljenih (d) kopolimera¹³

3. Prema oblicima makromolekula

- Linearni – ponavljajuće jedinice linearno su vezane u kontinuirani lanac bez grananja i umrežavanja. Kako lanac sadrži velik broj ponavljajućih jedinica, krajnje skupine nemaju znatnog utjecaja na konačna svojstva polimera.
- Granati (razgranati) – na ponavljajuće jedinice glavnog lanca makromolekule vezani su bočni lanci. Ukoliko su bočni lanci kraći u odnosu na glavni lanac, makromolekula će zadržati većinu svojstava linearne makromolekule. Isto tako, polimeri s kraćim bočnim lancima imaju veću središnost struktura, što rezultira većom gustoćom, a samim time i većim stupnjem kristalnosti.
- Umreženi – makromolekule ne sadrže glavni lanac, već su ponavljajuće jedinice spojene u trodimenzionalnu mrežu, kovalentnim vezama, zbog čega su im svojstva bitno različita u odnosu na linearne polimere.



Slika 4. Shematski prikaz linearnih (a), granatih (b) i umreženih (c) polimera¹³

4. Prema primjenskim svojstvima

- a) Poliplasti – opći naziv za poliplaste je „sintetski polimeri“, koji se s obzirom na svojstva dijele na plastomere i duromere
 - Plastomeri – linearne i razgranate makromolekule koje zagrijavanjem omekšaju, a hlađenjem prelaze u čvrsto stanje. Ciklus hlađenja i zagrijavanja može se ponavljati bezbroj puta ukoliko ne dođe do kemijskih reakcija koje bi izazvale promjenu strukture.
 - Duromeri – umrežene strukture nastale kovalentnim povezivanjem polimernih lanaca. Nakon sinteze ne mogu se taliti i zato ih nije moguće oblikovati u taljevini ili otopini.
- b) Elastomeri – sadrže makromolekulske lance povezane međumolekulskim silama (van der Waalsovima ili vodikovim vezama). Na sobnoj se temperaturi mogu istežati do najmanje dvostruke početne duljine te se nakon prestanka djelovanja vanjske sile vraćaju u početni položaj.
- c) Vlakna – ili ojačavala, poboljšavaju mehanička svojstva kompozitnih materijala
- d) Premazi, ljepila i funkcionalni polimeri

5. Prema uređenosti makromolekulske strukture

- a) Amorfnii polimeri – uređenost atoma prisutna je tek na malim udaljenostima (reda veličine srednjih međuatomskih razmaka)
- b) Kristalasti polimeri – djelomično uređene strukture
- c) Kristalni polimeri – pravilne, uređene strukture

6. Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja

- a) Stupnjeviti (kondenzacijski) mehanizam – polimeri nastaju reakcijom monomera koji sadrže određene funkcionalne skupine, najčešće karboksilne, alkoholne, esterske i sl. Dolazi do nastanka monomera i postupnog porasta stupnja polimerizacije, odnosno molekulske mase.
- b) Lančani (adicijski) mehanizam – lančane reakcije zbivaju se u tri stupnja: inicijacija, propagacija i terminacija, a inicirane su reaktivnim česticama, inicijatorima. Reaktivne čestice mogu biti slobodno radikali, anioni i kationi, pa tako razlikujemo lančane reakcije potaknute radikalskim, anionskim i kationskim mehanizmima. Kod lančanog mehanizma, prvo se odvija adicija monomera na lanac (inicijacija), zatim slijedi rast lanca (propagacija) i konačno, kraj polimerizacije i inaktivacija rastućeg polimernog lanca (terminacija).

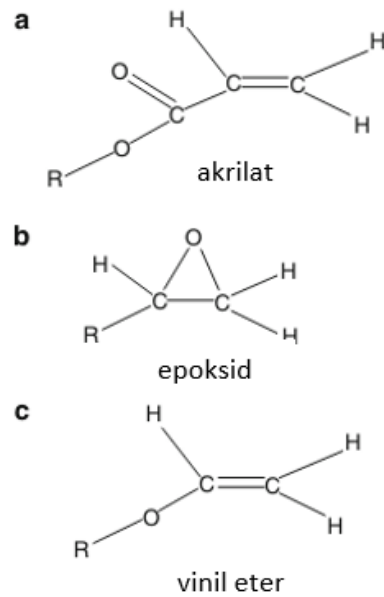
2.3. Fotopolimerizacija

Već je poznato da polimerizacija predstavlja kemijsku reakciju u kojoj niskomolekulski spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnih kemijskih veza tvore makromolekule, odnosno polimere. Fotopolimerizacija predstavlja proces u kojem se svjetlost koristi kao izvor energije kako bi se potaknula pretvorba malih, nezasićenih molekula u tekućem stanju u krute makromolekule. Procesom fotopolimerizacije, tekuće smole, odnosno fotopolimeri, očvršćuju pod utjecajem UV ili dijela spektra vidljive svjetlosti. Fotopolimerizacija pronalazi široku primjenu u premazima, ljepilima, brtvilima, pločama za ispis i sl.¹⁶

Fotopolimeri koji se koriste za proces fotopolimerizacije obično se sastoje od fotoinicijatora, monomera, oligomera, polimera ili polimera za dobivanje specifičnih fizikalnih svojstava te od niza aditiva koji mogu modificirati konačna svojstva dobivenog polimera. Razlikujemo dvije vrste fotopolimera koji se koriste u procesima fotopolimerizacije:^{3,16}

1. Akrilati – podliježu slobodnoj radikalskoj polimerizaciji
2. Epoksidi i vinil eteri – podliježu kationskoj polimerizaciji

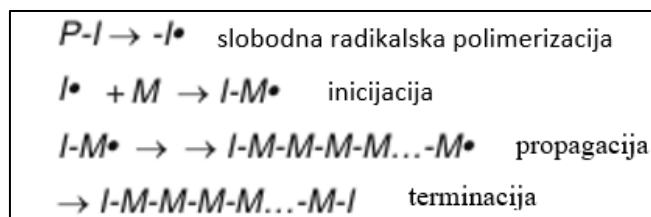
Navedeni fotopolimeri prikazani su na slici 5.



Slika 5. Fotopolimeri koji se koriste u procesima fotopolimerizacije¹⁶

Tijekom slobodne radikalske polimerizacije, slobodni radikali iz fotoinicijatora vežu se na monomer nakon čega započinje reakcija polimerizacije gdje se radikal prenosi s jednog na drugi monomer. Polimerizacijom nastaju dugi, linearni polimerni lanci, koji nakon nekog vremena prelaze u umrežene strukture. Akrilati, koji podliježu slobodnoj radikalskoj polimerizaciji, unatoč velikoj reaktivnosti tijekom djelovanja UV zračenja imaju i neke nedostatke poput sakupljanja, savijanja i uvijanja te se upravo zbog toga ne koriste samostalno, već u kombinaciji s epoksidima ili drugim fotopolimernim elementima. Za kationsku fotopolimerizaciju, uz prisustvo kationskih fotoinicijatora najčešće se koriste epoksidi i vinil eteri. Epoksidni monomeri sadrže prsten koji se tijekom kemijske reakcije otvara što rezultira stvaranjem kemijskih veza. Tijekom otvaranja prstena dolazi do minimalne promjene volumena jer su broj i vrsta kemijskih veza prije i nakon kemijske reakcije gotovo isti. Kao rezultat toga epoksidne smole imaju manju tendenciju sakupljanja, savijanja i uvijanja zbog čega većina komercijalnih smola sadrži određenu količinu epoksida.¹⁶

Iako su reakcije fotopolimerizacije egzotermne, upotreba katalizatora, odnosno fotoinicijatora, nužna je za inicijaciju same reakcije. Najčešći katalizatori koji se koriste tijekom kationske fotopolimerizacije su Lewisove kiseline, poput bor fluorida (BF_3).¹⁶



Slika 6. Shema procesa slobodne radikalne polimerizacije pri čemu je: $P-I$ fotoinicijator, $-I\bullet$ slobodni radikal te M monomer¹⁶

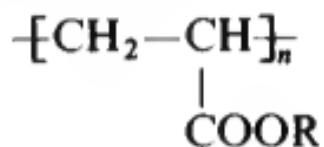
Proces kationske fotopolimerizacije gotovo je jednak procesu slobodne radikalne polimerizacije i sastoji se od sljedećih koraka, prikazanih na slici 6: ¹⁶

1. Slobodna radikalna polimerizacija – djelovanjem zračenja na fotoinicijator stvara se radikal
2. Inicijacija – radikal reagira s monomerom
3. Propagacija – adicijom drugih molekula monomera dolazi do rasta lanca, odnosno polimerizacije
4. Terminacija – zaustavlja se rast polimernog lanca, kraj polimerizacije

2.4. Poliakrilati

Poliakrilati su polimeri estera akrilne i metakrilne kiseline, a dobivaju se polimerizacijom estera, amida i nitrila akrilne kiseline. Na slici 7. prikazana je strukturna formula poliakrilata, pri čemu je R alkilni ostatak esterificiranog alkohola, a rjeđe alilna ili aciklička skupina. Esteri s cikličkim alkoholima daju žilave polimere, dok ester i nezasićenim alkoholima daju krute, staklaste, trodimenzijske polimere, odnosno poliakrilate. Tehnički su najvažniji poliakrilati s alkilima, R: metil, etil, *n*-butil i 2-etilheksil. S duljinom alkilne skupine, R, smanjuju se gustoća, čvrstoća i topljivost u polarnim otapalima, primjerice ketonima i esterima, dok se povećavaju elastičnost, ljepljivost i žilavost. Poliakrilati su relativno dugotrajni materijali zbog otpornosti koju posjeduju na djelovanje kisika, svjetla, kiselina i lužina.¹⁷

Poliakrilatima se neka svojstva poboljšavaju dodatkom malih količina komonomera, poput akrilne i metakrilne kiseline, dok se specijalna svojstva mogu postići dodatkom prikladnih supstituenata. Primjerice, dodatkom halogena, hidroksilnih, epoksidnih ili *N*-metilolnih skupina, poliakrilati posjeduju svojstva poput samogasivosti, antielektrostatičnosti i sl.¹⁷



Slika 7. Strukturna formula poliakrilata¹⁷

Poliakrilati se najčešće koriste u svrhu zaštite, lijepljenja i vezivanja u industrijama boja, lakova i ljepila te u obradi papira, tekstila, kože i drveta. Sve veću primjenu poliakrilati nalaze u tehnologijama aditivne proizvodnje, a prvenstveno u SLA tehnologiji 3D-ispisa.¹⁷

2.5. Kemijska svojstva

Interakcija polimera s niskomolekulskim tekućinama, koja rezultira bubrenjem ili otapanjem polimera, od velike je važnosti u preradi i primjeni polimera. Kako su polimerni proizvodi tijekom uporabe često u kontaktu s različitim tekućim medijima, primjerice vodom, uljem, benzinom i sl., vrlo je važno da pri tome ne reagiraju s njima.^{18,19}

Otapanje je poseban slučaj raspodjele jedne komponente u drugoj pri čemu one međusobno ne reagiraju. Kada polimer dođe u izravni kontakt s tekućinom, polimer će se u njoj spontano otopiti ili pak neće pokazati nikakve znakove topljivosti. Proces otapanja polimera karakteriziraju velika viskoznost, sposobnost bubrenja, spora difuzija i nemogućnost prolaska kroz polupropusnu membranu, a navedena su svojstva posljedica velike razlike u veličini čestica polimera i otapala. Proces otapanja polimera uključuje tri stupnja:

1. Stavljanje polimera u otapalo – nema interakcije
2. Molekule otapala difundiraju u polimer koji ih apsorbira stvarajući gel – povećanje mase i volumena polimera, promjena strukture polimera
3. Nabubrene čestice polimera se razmaknu i difundiraju odvojeno sve do nastanka prave otopine, odnosno homogene faze.^{18,20}

Razlikujemo dvije vrste bubrenja polimera – ograničeno i neograničeno bubrenje. Ograničeno bubrenje predstavlja proces kod kojeg se, nakon apsorpcije otapala, u polimeru ne događa spontano otapanje nabubrenog polimera jer se polimerni lanci ne mogu u potpunosti odijeliti jedan od drugoga. S druge strane, kod neograničenog bubrenja karakterističan je spontani prelazak polimera u otapalo, a sama pojava istovjetna je otapanju niskomolekulskih tekućina. Ograničeno bubrenje razlikuje se kod linearnih i umreženih polimera:

1. Ograničeno bubrenje linearnih polimera – energija interakcija između polimernih lanaca veća je od energije interakcija između polimera i otapala. Pod određenim uvjetima (npr. porastom temperature) postoji mogućnost postizanja neograničenog bubrenja, odnosno otapanja.
2. Ograničeno bubrenje umreženih polimera – zbog prostorne mreže polimernih lanaca povezanih kemijskim vezama, lanci se ne mogu odijeliti niti povišenjem temperature. Takvi polimeri su netopljivi, ali mogu bubriti stvarajući gel.^{18,19}

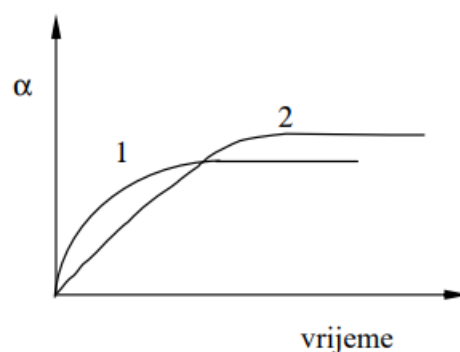
Tijekom bubrenja polimera u otapalu dolazi do povećanja njegovog volumena i mase. Iz porasta mase ili volumena moguće je odrediti intenzitet, odnosno stupanj bubrenja, α . Stupanj bubrenja predstavlja količinu tekućine ili njene pare apsorbirane jedinicom mase ili volumena polimera, a određuje se gravimetrijski ili volumetrijski. Gravimetrijskom metodom stupanj bubrenje računa se prema izrazu:

$$\alpha = \frac{m-m_0}{m_0} * 100 \text{ [%]} \quad (1)$$

gdje je:

- m_0 - masa uzorka prije bubrenja
- m - masa uzorka nakon bubrenja¹⁸

Kako se kod neograničenog bubrenja polimer počinje otapati i masa uzorka se smanjuje, stupanj bubrenja, α , određuje se samo za polimere koji bubre ograničeno. Stupanj bubrenja mijenja se s vremenom te nakon nekog vremena postaje konstantan. Stupanj bubrenja koji odgovara početku horizontalnog dijela krivulje naziva se maksimalni ili ravnotežni stupanj bubrenja i različit je za različite vrste polimera. Na slici 8. uočavamo kako je maksimalni stupanj bubrenja za uzorak 2, koji bubri sporo, veći nego za uzorak 1, koji bubri brzo. Određivanje stupnja bubrenja koristi se za ispitivanje polimernih proizvoda koji će se primjenjivati u kapljevitim ili plinskim sredinama, a isto tako koristi se i za procjenu stupnja umreženja polimernih lanaca.^{18,19}



Slika 8. Kinetika bubrenja (1-uzorak bubri brzo, 2-uzorak bubri sporo)¹⁹

2.6. Kromatografija

Kromatografija je separacijska tehnika koja se temelji na raspodjeli otopljenih tvari između dviju faza. Jedna od dviju faza je nepokretna (poznatija kao stacionarna faza), dok se druga kreće u određenom smjeru, odnosno ona je pokretna (nestacionarna faza). Nepokretna faza naziva se još i sorbensom (lat. *sorbere* – upijati) i dolazi u obliku čvrste tvari, gela ili tekućine, dok se pokretna faza naziva i eluensom (lat. *eluere* – ispirati) te dolazi u obliku tekućine ili plina. Kao separacijska tehnika, kromatografija se koristi za odjeljivanje, identifikaciju i kvalitativnu analizu sastojaka prisutnih u složenim smjesama. Kromatografske tehnike mogu se podijeliti prema agregatnom stanju faza, fizikalno-kemijskim svojstvima i prema izvedbenim tehnikama.^{21,22}

1. Podjela prema agregatnom stanju faza:

- a) Plinska kromatografija (engl. *gas chromatography*, GC) u kojoj je pokretna faza film i provodi se u koloni
- b) Tekućinska kromatografija (engl. *liquid chromatography*, LC) u kojoj je pokretna faza tekućina i provodi se u koloni ili na plohi
- c) Fluidna kromatografija pri superkričnim uvjetima (engl. *supercritical-fluid chromatography*, SFC) u kojoj je pokretna faza fluid (plin ili tekućina) iznad ili blizu kritične temperature i tlaka fluida i provodi se u koloni

2. Podjela prema fizikalno-kemijskim svojstvima (pri čemu je oznaka G (engl. *gas*) za plin, L (engl. *liquid*) za tekućinu, S (engl. *solid*) za čvrstu tvar te C (engl. *chromatography*) za kromatografiju):

- a) Vrelište
 - mobilna faza: plin – sve vrste GC
- b) Adsorpcija
 - mobilna faza: plin – GSC
 - mobilna faza: tekućina – LSC
- c) Topljivost
 - mobilna faza: plin - GLC
 - mobilna faza: tekućina - LLC
- d) Oblik molekule
 - mobilna faza: plin – GLC s molekulskim sitima
 - mobilna faza: tekućina – gelna kromatografija, afinitetna kromatografija

- e) Reverzibilna kemijska reakcija
 - mobilna faza: plin – GLC uz tvorbu kompleksa
 - mobilna faza: tekućina – kromatografija ionske izmjene

3. Podjela prema izvedbenim tehnikama:

- a) Kromatografija na stupcu (engl. *column chromatography*, CC) gdje je nepokretna faza smještena u cijev, odnosno kromatografsku kolonu, kroz koju protječe tekuća faza
- b) Tankoslojna kromatografija (engl. *thin layer chromatography*, TLC) kod koje je tanak sloj nepokretne faze nanesen na inertnu podlogu
- c) Papirna kromatografija (engl. *paper chromatography*, PC) kod koje se uzorak nanosi na traku filter papira, a zatim se traka razvija u zasićenoj komori s otapalom ili mješavinom otapala
- d) Plinska kromatografija (engl. *gas chromatography*, GC) kod koje je nepokretna faza nehlapljiva tekućina presvučena na poroznu podlogu ili na stijenke kapilarne cijevi, dok je pokretna faza inertni plin, primjerice helij

Osnovni pojmovi koje je potrebno definirati tijekom proučavanja kromatografskih tehnika su sljedeći:^{21,22,23}

- Konstanta raspodjele, K – odnos koncentracija odjeljivanog sastojka u nepokretnoj i pokretnoj fazi za ravnotežno stanje

$$K = \frac{c_S}{c_M} \quad (2)$$

pri čemu je c_S koncentracija sastojaka u nepokretnoj fazi, a c_M koncentracija sastojaka u pokretnoj fazi

- Vrijeme zadržavanja, t_R – vrijeme od trenutka unošenja uzorka u kolonu do pojave sastojaka u detektoru smještenome na izlazu iz kromatografske kolone
- Mrtvo vrijeme, t_M – vrijeme potrebno da sastojak koji se ne zadržava u koloni prođe kroz kolonu
- Prilagođeno vrijeme zadržavanja, t'_R – vrijeme koje je otopljeni tvar provela u nepokretnoj fazi

$$t'_R = t_R - t_M \quad (3)$$

- Faktor kapaciteta, k' – opisuje brzinu kretanja analita u koloni:

$$k'_A = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (4)$$

- Separacijski faktor, α – pokazuje moć odjeljivanja sastojaka na koloni (uvijek >1):

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \quad (5)$$

- Broj teorijskih tavana, N – djelotvornost kromatografske kolone koju je moguće definirati pomoću duljine punila kolone, L i visine tavana, H

$$N = \frac{L}{H} \quad (6)$$

- Faktor zadržavanja (retencijski faktor), R_F – karakteristika pojedinog spoja u definiranim uvjetima rada. Određuje se na način da se izračuna omjer puta koji je prešao ispitivani spoj, a , i puta koji je prešla fronta otapala, b

$$R_F = \frac{a}{b} \quad (7)$$

Kromatografija, kao separacijska tehnika, pronalazi primjenu u područjima poput farmaceutske industrije (za analizu i pročišćavanje lijekova), prehrambenoj industriji (za kontrolu kvalitete i sigurnosti hrane), biokemiji (za razdvajanje analita i bioloških molekula poput proteina i nukleinskih kiselina) te brojnim drugim. Kao glavne prednosti kromatografskih tehnika valja izdvojiti osjetljivost, specifičnost i raznovrsnost metoda, dok su neki od nedostataka cijena instrumenta i potrošnog materijala, kompleksnost rada i potreba za automatizacijom procesa, zbog pripreme uzorka, analize i obrade podataka.²⁴

2.6.1. Tankoslojna kromatografija

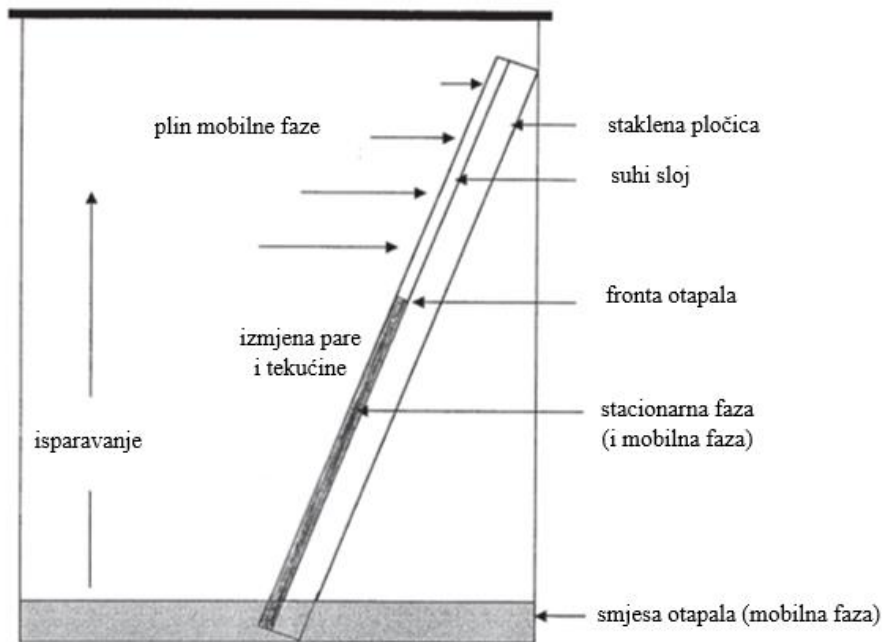
Tankoslojna kromatografija (engl. *thin layer chromatography*, TLC) jedna je od tehnika tekućinske kromatografije. Svoju široku primjenu TLC nalazi tijekom razdvajanja i dokazivanja niza anorganskih i organskih spojeva.²⁵

Tankoslojna kromatografija koristi se za razdvajanje komponenti u smjesi otapala pomoću tankog sloja adsorbensa na staklenoj pločici. Kao i kod ostalih kromatografskih tehnika, tako je i kod tankoslojne kromatografije neophodno imati dvije faze kako bi se uspješno provela separacija. U ovoj tehnici, mobilna, odnosno nestacionarna faza, je obično smjesa otapala, dok je stacionarna faza najčešće tanak sloj silikagela nanešen na staklenu pločicu.^{25,26}

U staklenoj komori koja je zasićena otapalima za razvijanje razvija se kromatogram. Kromatogram se može razvijati horizontalno, uzlazno ili silazno, no najčešće se koristi uzlazni način razvijanja. Tijekom razvijanja kromatograma, uspostavlja se ravnoteža između mobilne faze i njene plinske faze. Uzorak uravnotežuje između te dvije faze zavisno o topljivosti u

razvijaču s jedne strane i privlačnim silama između određivanog spoja i kromatografske podloge. Uspostavljena ravnoteža ovisi o polarnosti materijala nanesenog na pločicu, polarnosti uzorka i o polarnosti korištenog otapala. Na temelju toga, spojevi različitih svojstava će se različito ponašati u svom kromatografskom sustavu, što ujedno i omogućuje njihovo razdvajanje.^{22,25}

Izgled tankoslojne kromatografije prikazan je na slici 9.



Slika 9. Tankoslojna kromatografija²⁵

2.6.2. Tekućinska kromatografija vrlo visoke učinkovitosti

Tekućinska kromatografija vrlo visoke učinkovitosti (engl. *ultra high performance liquid chromatography*, UHPLC) predstavlja tehniku tekućinske kromatografije koja se temelji na odvajanju komponenata smjese pomoću kromatografskih kolona, uz istodobno kvantitativno određivanje svake komponente. Kromatografski sustav čine nepokretna i pokretna faza i tvari koje treba razdvojiti. U tekućinskoj kromatografiji vrlo visoke djelotvornosti pokretna faza je smjesa otapala, dok je nepokretna faza uglavnom krutina.^{27,28}

Kromatografske kolone koje se koriste za odvajanje komponenata smjese sadrže čestice dimenzija manjih od 2 μm zbog čega su omogućene velike brzine protoka i mogućnost korištenja vrlo visokih tlakova. Razvoj tekućinske kromatografije vrlo visoke učinkovitosti leži u sve većoj potrebi za brzim tehnikama odvajanja koje su vrlo učinkovite i imaju vrlo dobru

rezoluciju. Kao rezultat korištenja ove separacijske tehnike javljaju se brza analiza, odlična rezolucija, čime se postiže veća efikasnost separacije, zatim mogućnost analize kompleksnih smjesa s visokom preciznošću, točnost, linearnost, granice detekcije i kvantifikacije te robusnost. Kako su UHPLC sustavi dizajnirani da izdrže visoke tlakove, to zahtjeva specijaliziranu opremu. Tako je početno ulaganje u UHPLC opremu veće, no dugoročne uštede u vremenu i otapalima opravdavaju investiciju, a zbog svoje efikasnosti UHPLC postaje sve češći izbor za analitičke laboratorije širom svijeta.²⁸

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Polimerni materijali

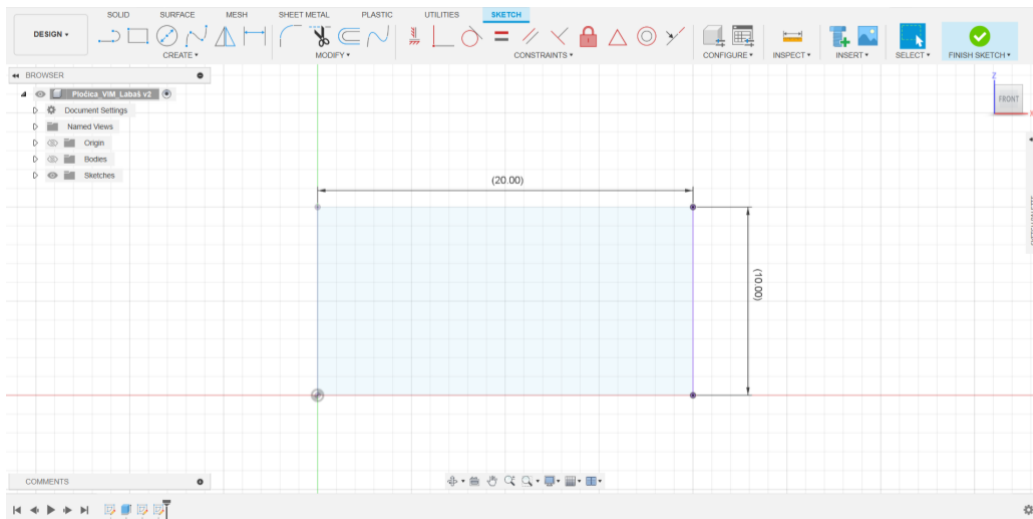
U izradi ovog rada, ovisno o 3D-pisaču korišteni su različiti polimerni materijali. Za izradu pločica FFF tehnologijom 3D-ispisa korišteni su polipropilen, PP (BASF), i polietilen tereftalat obogaćen glikolom, PETG (Devil Design). Za izradu pločica i epruveta SLA tehnologijom 3D-ispisa korištena je akrilatna kapljevita smola High Temp (Formlabs). Za izradu istih DLP tehnologijom 3D-ispisa korištene su kapljevite smole na bazi akrilata i epoksida, odnosno Basic (Anycubic), zatim Tough (Prima Creator) i Standard (Prima Creator). Korištene smole su smjese monomera, oligomera i fotoinicijatora koje pod utjecajem vidljive svjetlosti, pri 405 nm, izazivaju proces fotopolimerizacije. Kapljevite smole čuvaju se u tamnim bocama kako svjetlost ne bi prodirala do iste i izazvala reakciju fotopolimerizacije. Isto tako, čuvaju se na hladnom i suhom mjestu pri temperaturi nižoj od 25 °C.

3.2. Izrada ispitnih pločica

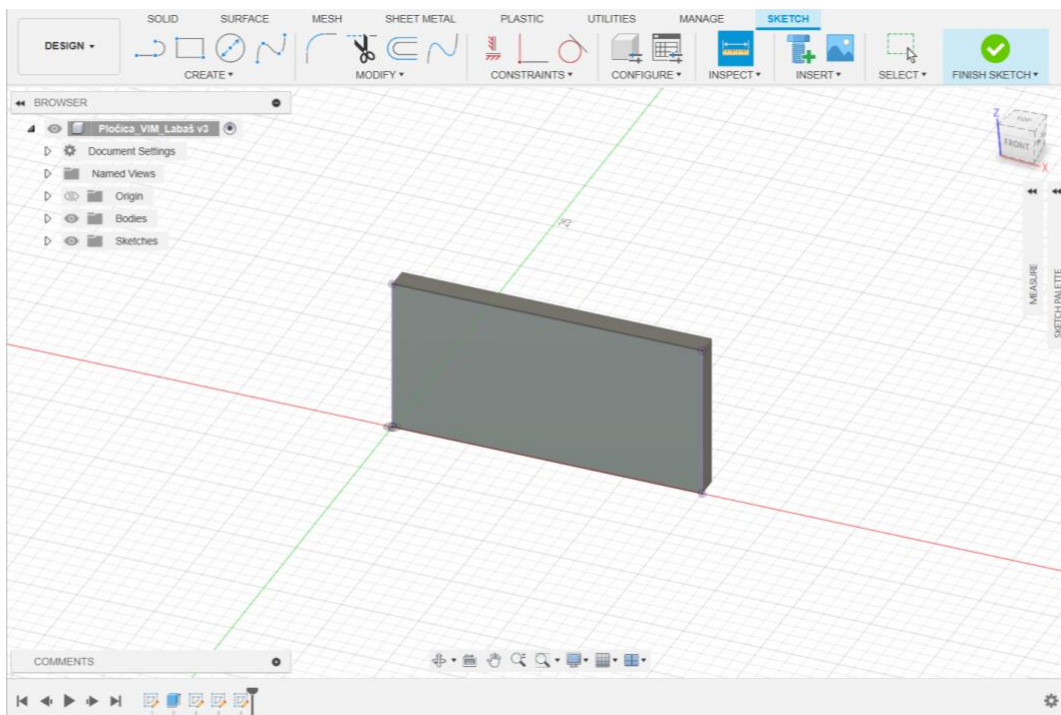
Izrada ispitnih pločica sastoji se od triju koraka. Prvo se izradi 3D-model ispitnih pločica u CAD programu Autodesk Fusion 360, zatim se model sprema u STL datoteku, nakon čega slijedi 3D-ispis istih.

3.2.1. Autodesk Fusion 360

Prvi korak tijekom 3D-ispisa modela je modeliranje istih u CAD programu Autodesk Fusion 360. Modeli ispitnih pločica izrađeni su prema dimenzijama 20 mm x 10 mm x 1,5 mm. Izgled modela ispitne pločice u programu Autodesk Fusion 360 prikazan je na slici 10., dok je konačan 3D izgled pločice prikazan na slici 11. Nakon modeliranja pločica, datoteka se sprema u STL formatu koji sadrži sve potrebne informacije o izgledu i dimenzijama samog modela.



Slika 10. Model ispitne pločice u programu Autodesk Fusion 360 s dimenzijama u milimetrima

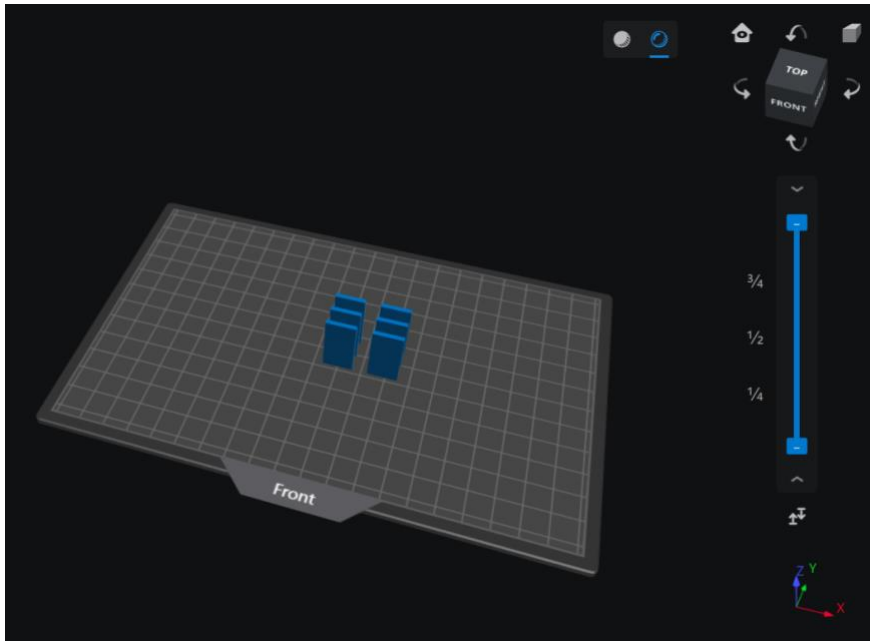


Slika 11. 3D izgled ispitne pločice u programu Autodesk Fusion 360

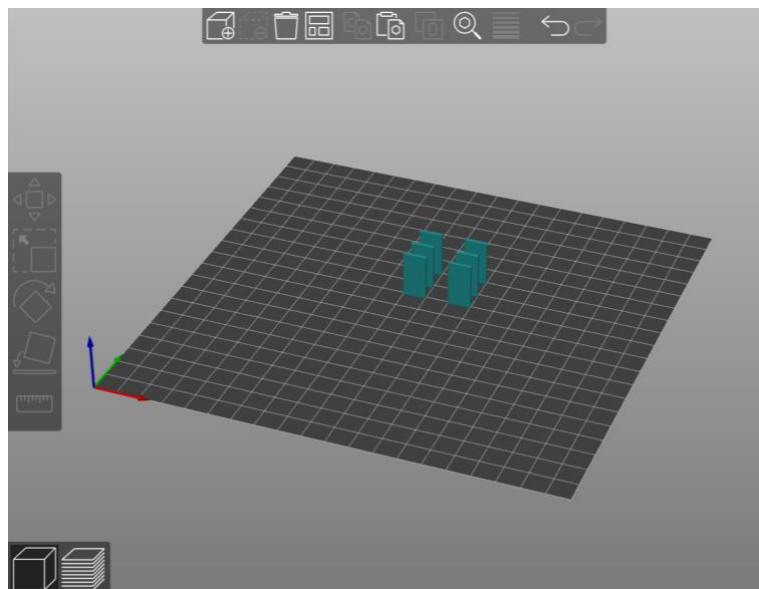
3.2.2. Rezači PrusaSlicer/PreForm/Chitubox

PrusaSlicer, PreForm i Chitubox su računalni programi, rezači, odnosno *sliceri*, koji se koriste samo s pripadajućim 3D-pisačima. Rezači omogućuju da se model u STL datoteci raslojava u slojeve definirane visine te kao takav sadrži informacije o vremenu i rezoluciji ispisa, pozicioniranju strukturnih potpornih struktura, gustoći potpornih struktura, broju slojeva koji su potrebni za izradu modela te brojne druge. PrusaSlicer koristi se za tehnologiju

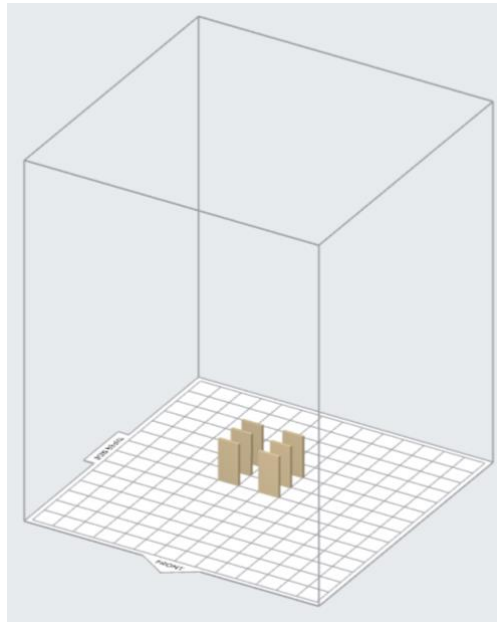
proizvodnje rastaljenim filamentom i za ispis na Prusa 3D-pisačima, PreForm se koristi za tehnologiju stereolitografije i ispis na Form 2 3D-pisačima, dok se Chitubox koristi za tehnologiju digitalne obrade svjetlom i ispis na Anycubic 3D-pisačima. Primjeri izgleda modela ispitnih pločica u korištenim rezačima prikazani su na slikama 12-14. Postavke ispisa modela pločica nalaze se u tablici 1.



Slika 12. Izgled modela pločice u ChituBox rezaču



Slika 13. Izgled modela pločica u PrusaSlicer rezaču



Slika 14. Izgled modela pločica u PreForm rezaču

Tablica 1. Postavke ispisa u korištenim rezačima

| Materijal | Tehnologija aditivne proizvodnje | Rezač | Debljina sloja (mm) | Kut ispisa u odnosu na podlogu (°) | Temperatura dize (°C) / temperature podloge (°C) | Potporne strukture |
|--------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------|------------------------------------|--|--------------------|
| PETG (Devil Design) | FFF | PrusaSlicer | 0,20 | 0 | 230 / 85 | - |
| PP (BASF Ultrafuse) | FFF | PrusaSlicer | 0,20 | 0 | 240 / 80 | - |
| High Temp (Formlabs) | SLA | PreForm | 0,05 | 90 | - | - |
| Basic (Anycubic) | DLP | Chitubox | 0,05 | 90 | - | - |
| Tough (Prima Creator) | DLP | Chitubox | 0,05 | 90 | - | - |
| Standard (Prima Creator) | DLP | Chitubox | 0,05 | 90 | - | - |

3.2.3. 3D-pisači

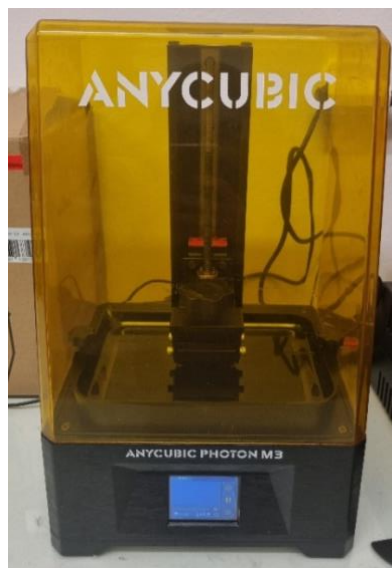
Za 3D-ispis ispitnih pločica korišteno je nekoliko 3D-pisača. Za izradu pločica tehnologijom stereolitografije (SLA), koja je opisana u poglavlju 2.1.1., korišten je 3D-pisač Form 2 (Formlabs). Navedeni pisač za 3D-ispis koristi fotoosjetljivu akrilatnu smolu High Temp (Formlabs) koja pod utjecajem UV ili vidljive svjetlosti fotopolimerizira. Kao izvor svjetlosti korišten je laser svjetlosti zračenja valne duljine 405 nm. Nakon 3D-ispisa ispitnih pločica, iste su pažljivo skinute s platforme 3D-pisača, isprane izopropanolom i obrisane ubrusom. Pojedine pločice stavljene su i u komoru za naknadnu obradu u trajanju od 5 min i 15

min. Naknadnom obradom, odnosno zračenjem valne duljine od 405 nm, postiže se dodatna polimerizacija i umrežavanje materijala. Izgled korištenog SLA 3D-pisača prikazan je na slici 15.



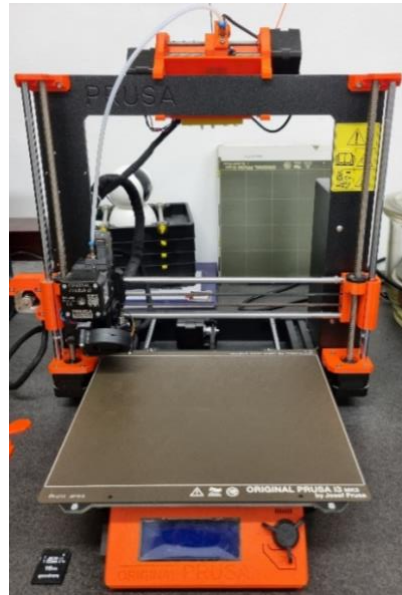
Slika 15. 3D-pisač Form 2 (Formlabs)

Nadalje, za ispis pločica tehnologijom digitalne obrade svjetlom (DLP), koja je opisana u poglavlju 2.1.2., korišten je 3D-pisač Anycubic Photon M3 (Anycubic). Ovaj 3D-pisač za ispis koristi fotoosjetljivu smolu na bazi akrilata i epoksida. Konkretno, koristi smolu Basic (Anycubic) te smole Tough (Prima Creator) i Standard (Prima Creator). Kao izvor svjetlosti korišten je projektor svjetlosti zračenja valne duljine 405 nm. Nakon 3D-ispisa modela, isti su isprani izopropanolom, obrisani i podvrgnuti naknadnoj obradi u trajanju od 5 min i 15 min. Izgled korištenog DLP 3D-pisača prikazan je na slici 16.



Slika 16. 3D-pisač Anycubic Photon M3 (Anycubic)

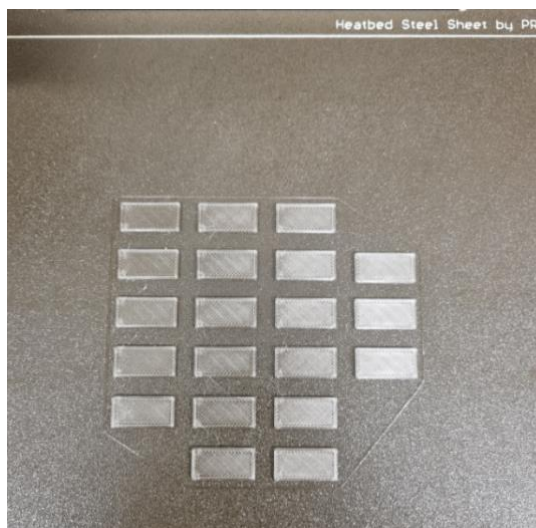
Konačno, za izradu ispitnih pločica tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF), opisane u poglavlju 2.1.3., korišten je 3D-pisač Original Prusa i3 MK3S+ (Prusa). Za ispis pločica, navedeni 3D-pisač koristio je filamente na bazi polipropilena, PP (BASF Ultrafuse), i polietilen tereftalata obogaćenog glikolom, PETG (Devil Design). Prije početka 3D-ispisa pločica na bazi PP filameta, stavljena je glatka podloga (engl. *smooth plate*) koja je prethodno premazana Magigoo Pro PP ljepljivom, dok je za ispis pločica na bazi PETG filameta stavljena teksturirana podloga (engl. *textured plate*) bez prethodnog premazivanja ljepljivom. Glatka podloga je premazana Magigoo Pro PP ljepljivom koje je adheziv i pomaže da 3D-ispisani modeli na bazi PP-a ostanu zalijepljeni za podlogu tijekom 3D-ispisa. Izgled korištenog FFF 3D-pisača prikazan je na slici 17., dok je na slici 18. prikazano ljepljivo pomoću kojeg je premazana glatka podloga 3D-pisača. Na slici 19. prikazan je izgled 3D-ispisanih pločica FFF tehnologijom aditivne proizvodnje.



Slika 17. FFF 3D-pisač Original Prusa i3 MK3S+ (Prusa)



Slika 18. Magigoo Pro PP ljepljivo



Slika 19. 3D-ispisani modeli pločica FFF tehnologijom aditivne proizvodnje

3.3. Naknadna obrada ispitnih pločica

Nakon 3D-ispisa modela pločica SLA i DLP tehnologijom aditivne proizvodnje, iste su podvrgnute naknadnoj obradi. Naknadna obrada provodi se u komori za naknadnu obradu, Wash & Cure Machine 2.0 (Anycubic). Naknadna obrada provodi se u svrhu dodatne polimerizacije i dodatnog očvršćivanja materijala. Uz navedeno, provodi se i kako bi se ispitaio utjecaj iste na kemijska svojstva ispisanih pločica. Pločice koje su ispisane SLA i DLP tehnologijom aditivne proizvodnje, izložene su naknadnoj obradi u vremenu od 5 minuta i 15 minuta. Izvor svjetlosti u komori za naknadnu obradu je valne duljine 405 nm, a izgled same komore prikazan je na slici 20.



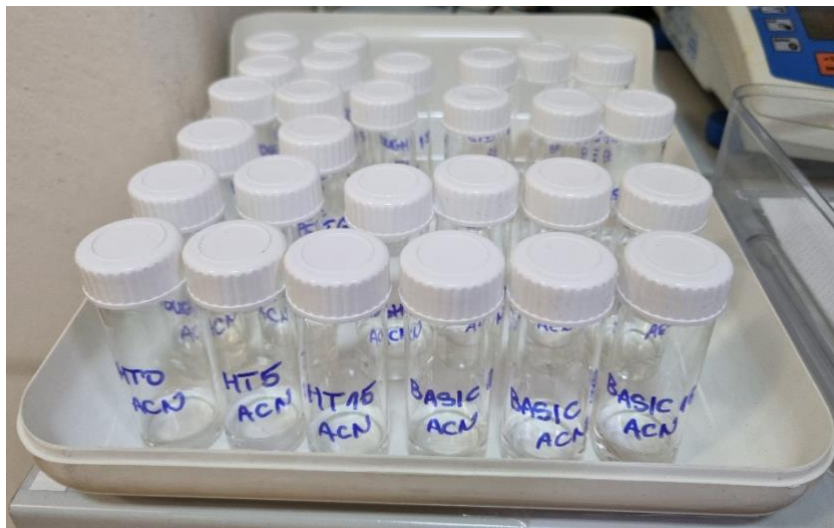
Slika 20. Komora za naknadnu obradu Wash & Cure Machine 2.0 (Anycubic)

3.4. Kemijska svojstva – test bubrenja

Test bubrenja proveden je u svrhu određivanja najpogodnijeg materijala od kojeg će se, u nastavku istraživanja, izraditi reaktori. Ispitivanje kemijske otpornosti materijala provedeno je u otapalu acetonitrilu. Prije samog bubrenja (0 min), pločice od svakog materijala su prethodno izvagane analitičkom vagom, zapisana je početna masa uzorka, m_0 , te su pločice stavljene u bočicu s acetonitrilom. Uzorci pločica vagani su na analitičkoj vagi nakon 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min i 1440 min (24 h) provedenih u bočici s acetonitrilom te im je zapisana masa, m . Nakon provedenog testa bubrenja i zapisanih masa uzoraka, izračunat je stupanj bubrenja, α , prema izrazu (1):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} * 100 [\%]$$

Na slici 21. prikazane su bočice u kojima se nalaze ispisane pločice s otapalom, acetonitrilom.



Slika 21. Uzorci pločica raspoređeni u bočice s otapalom - acetonitrilom

Kako smo se tijekom ispitivanja koristili skraćenim nazivima korištenih materijala, u tablici 2. dan je popis skraćenih naziva svih ispitnih uzoraka s pripadajućim opisom za bolje razumijevanje istih.

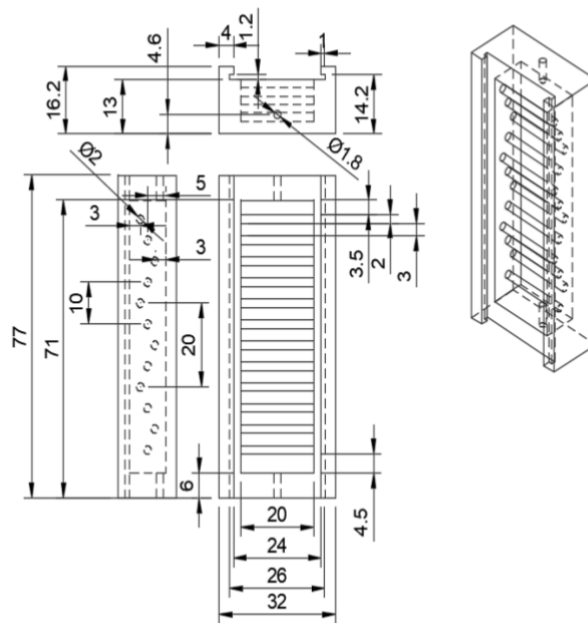
Tablica 2. Popis skraćenih naziva uzoraka korištenih tijekom provođenja testa bubrenja

| Skraćeni naziv uzorka | Opis skraćenog naziva |
|-----------------------|--|
| HT 0 | High Temp (Formlabs) smola bez naknadnog očvršćivanja |
| HT 5 | High Temp (Formlabs) smola s vremenom naknadnog očvršćivanja od 5 min |
| HT 15 | High Temp (Formlabs) smola s vremenom naknadnog očvršćivanja od 15 min |
| BASIC 0 | Basic (Anycubic) smola bez naknadnog očvršćivanja |
| BASIC 5 | Basic (Anycubic) smola s vremenom naknadnog očvršćivanja od 5 min |
| BASIC 15 | Basic (Anycubic) smola s vremenom naknadnog očvršćivanja od 15 min |
| STANDARD 0 | Standard (Prima Creator) smola bez naknadnog očvršćivanja |
| STANDARD 5 | Standard (Prima Creator) smola s vremenom naknadnog očvršćivanja od 5 min |
| STANDARD 15 | Standard (Prima Creator) smola s vremenom naknadnog očvršćivanja od 15 min |
| TOUGH 0 | Tough (Prima Creator) smola bez naknadnog očvršćivanja |
| TOUGH 5 | Tough (Prima Creator) smola s vremenom naknadnog očvršćivanja od 5 min |
| TOUGH 15 | Tough (Prima Creator) smola s vremenom naknadnog očvršćivanja od 15 min |
| PP | PP (BASF Ultrafuse) |
| PETG | PETG (Devil Design) |

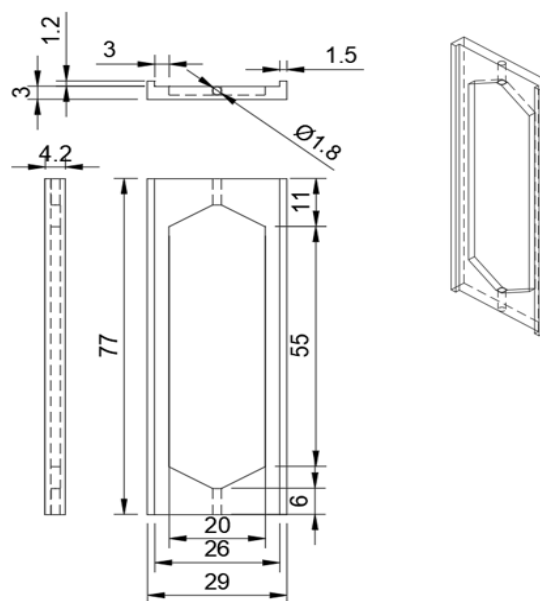
3.5. Izrada reaktora

U svrhu provođenja fotokemijskih reakcija ispisani su reaktori bez statičkih miješalica i sa statičkim miješalicama. Izbor materijala od kojeg će se ispisati reaktori temelji se na testu bubrenja, opisanom u poglavlju 3.4. Kao materijal, od kojeg će se ispisati reaktori, izabrana je smola High Temp (Formlabs). Modeli reaktora izrađeni su prema prethodno dogovorenim i zadanim dimenzijama. Izrađene su četiri vrste reaktora:

1. prazni reaktor, odnosno reaktor bez statičkih miješalica (slika 22.)
2. reaktor s pregradama, odnosno reaktor sa statičkim miješalicama (slika 23.)
3. reaktor sa stupićima, odnosno reaktor sa statičkim miješalicama (slika 24.)
4. reaktor smanjenog volumena, odnosno reaktor bez statičkih miješalica (slika 25.)



Slika 24. Reaktor sa stupićima



Slika 25. Reaktor smanjenog volumena

3.5.1. Autodesk Fusion 360

Reaktori su izrađeni u programu Autodesk Fusion 360. Izrađene su dvije vrste reaktora bez statičkih miješalica i dvije vrste reaktora sa statičkim miješalicama. Prva tri modela reaktora jednakih su dimenzija i reakcijskog volumena, dok je četvrti model reaktora smanjenog volumena. Prvi reaktor, bez statičkih miješalica, ima prazan reakcijski prostor, drugi reaktor, sa

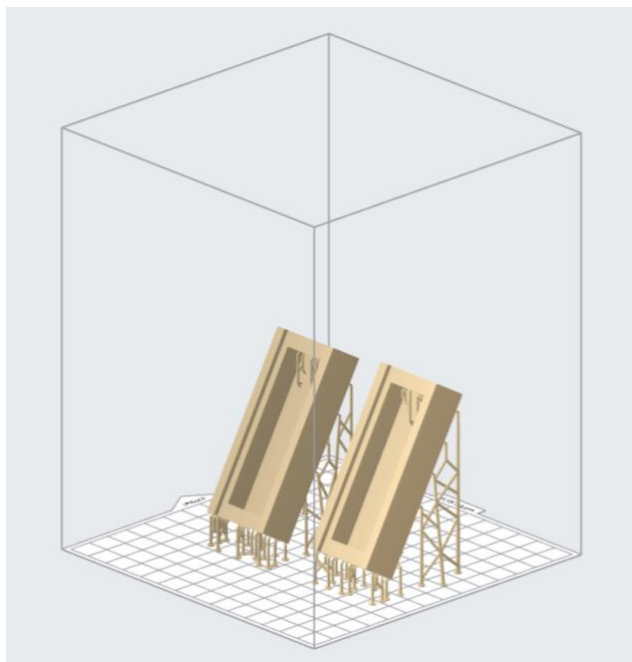
statičkim miješalicama, ima pregrade, treći reaktor, sa statičkim miješalicama, ima stupiće, dok četvrti reaktor, bez statičkih miješalica, ima smanjeni volumen, te su na taj način nazivani u nastavku rada. Nakon modeliranja reaktora, datoteke su spremljene u STL formatu.

3.5.2. Rezač PreForm

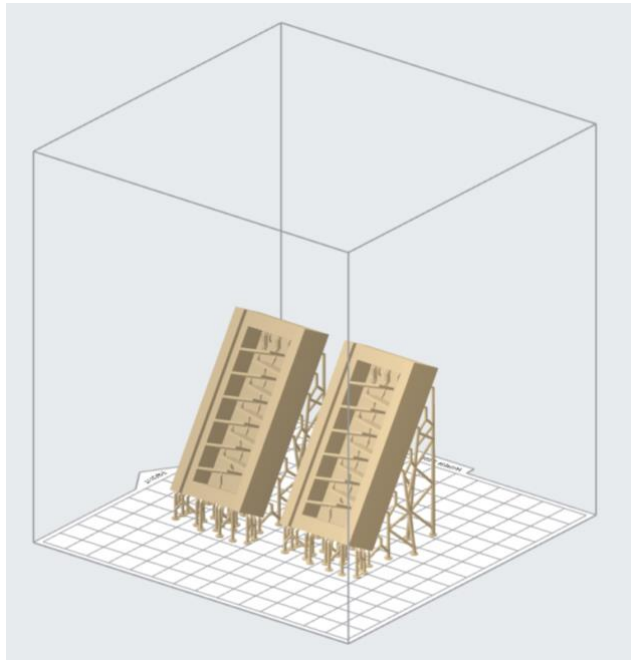
Kako je već spomenuto, PreForm rezač koristi se za tehnologiju stereolitografije i ispis na Form 2 3D-pisačima, a opisan je u poglavlju 3.2.2. Za ispis reaktora korištena je smola High Temp (Formlabs), a postavke ispisa dane su u tablici 2. Primjer izgleda modela reaktora u PreForm rezaču prikazane su na slikama 26.-29.

Tablica 2. Postavke ispisa reaktora u PreForm rezaču

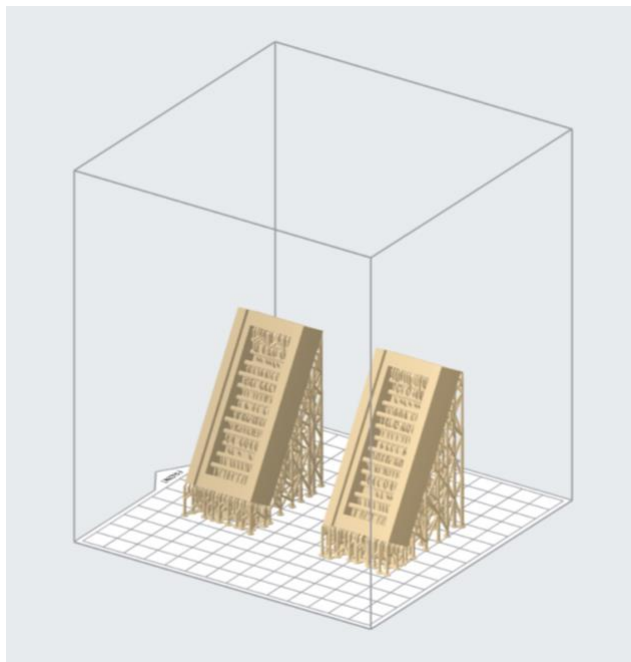
| Vrsta reaktora | Debljina sloja (mm) | Kut ispisa u odnosu na podlogu (°) | Potporne strukture | Gustoća potporne strukture (mm) |
|----------------------------|---------------------|------------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Prazan reaktor | 0,05 | 30 | + | 0,50 |
| Reaktor s pregradama | 0,05 | 30 | + | 1,00 |
| Reaktor sa stupićima | 0,05 | 40 | + | 1,50 |
| Reaktor smanjenog volumena | 0,05 | 90 | - | - |



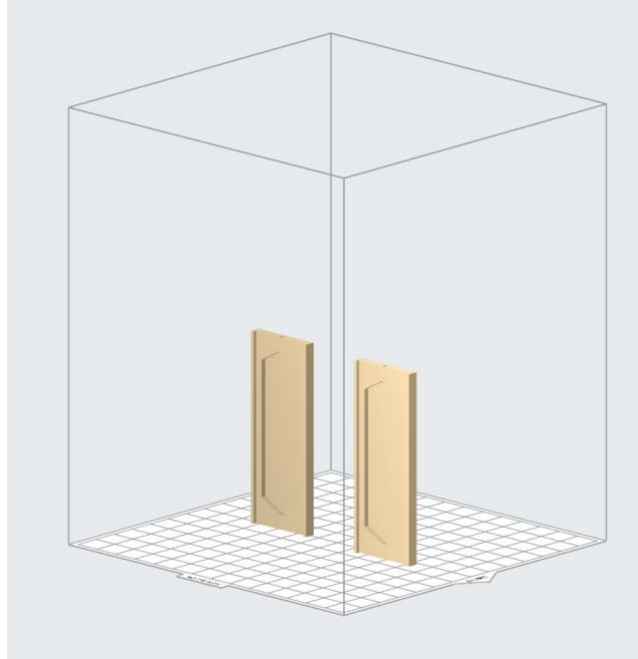
Slika 26. Izgled modela praznih reaktora u PreForm rezaču



Slika 27. Izgled modela reaktora s pregradama u PreForm rezaču



Slika 28. Izgled modela reaktora sa stupićima u PreForm rezaču



Slika 29. Izgled modela reaktora smanjenog volumena u PreForm rezaču

3.5.3. 3D-pisač

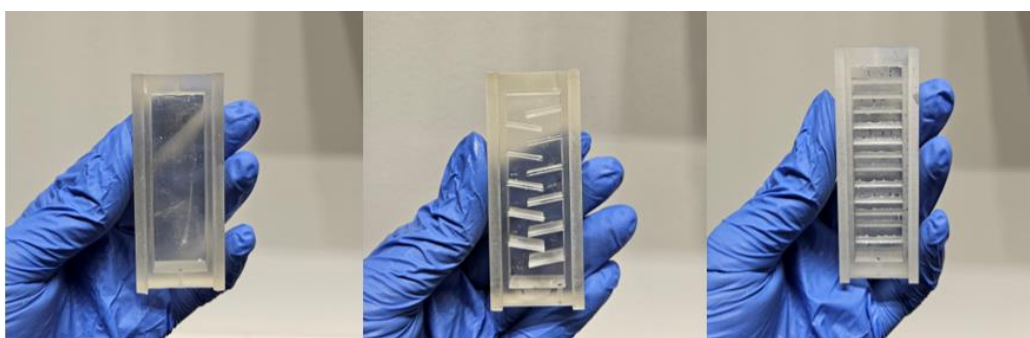
Ispis reaktora temelji se na tehnologiji stereolitografije (već opisano u poglavlju 2.1.1. i 3.2.3.). Za ispis istih korišten je 3D-pisač Form 2 tvrtke Formlabs. Nakon završetka ispisa, reaktori su isprani u izopropanolu i obrisani. Izgled 3D-ispisanih reaktora na platformi 3D-pisača, kao i ispiranje reaktora u izopropanolu, prikazani su na slikama 30.-33.



Slika 30. Modeli 3D-ispisanih reaktora s potpornim stukturama nakon završetka ispisa u SLA pisaču



Slika 31. Ispiranje reaktora u izopropanolu



Slika 32. 3D-ispisani reaktori tehnologijom SLA od materijala High Temp (Formlabs)
(redom: prazan reaktor, reaktor s pregradama, reaktor sa stupićima)



Slika 33. 3D-ispisan reaktor tehnologijom SLA od materijala High Temp (Formlabs)
(reaktor smanjenog volumena)

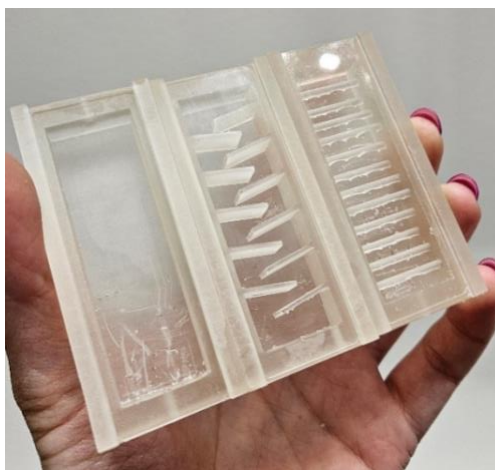
3.5.4. Naknadna obrada reaktora

Poput ispitnih pločica, i reaktori su bili izloženi naknadnoj obradi u komori za naknadnu obradu. Naknadna obrada provedena je u komori za naknadnu obradu Wash & Cure 2.0 Machine (Anycubic), u vremenskom trajanju od 5 minuta i pri valnoj duljini od 405 nm. Naknadna obrada provedena je u svrhu dodatne polimerizacije i dodatnog očvršćivanja materijala, odnosno smole High Temp (Formlabs). Na slici 35. prikazani su modeli reaktora, izloženi svjetlosti zračenja valne duljine 405 nm, u komori za naknadnu obradu.



Slika 34. Modeli reaktora izloženi svjetlosti valne duljine 405 nm u komori za naknadnu obradu Wash & Cure 2.0 (Anycubic)

Nakon naknade obrade, na praznu stranu reaktora stavljena su mikroskopska stakalca tvrtke VitroGnost dimenzija 25 mm x 76 mm x 1 mm. Kako bi se reaktori uspješno zabrtvili, rubovi su premazani smolom od koje su i 3D-ispisani (High Temp) te su pomoću lasera izloženi svjetlosti zračenja valne duljine 405 nm. Na slici 36. prikazan je model reaktora izložen zračenju lasera prilikom brtvljenja.



Slika 35. Reaktori s mikroskopskim stakalcima



Slika 36. Model reaktora izložen zračenju lasera

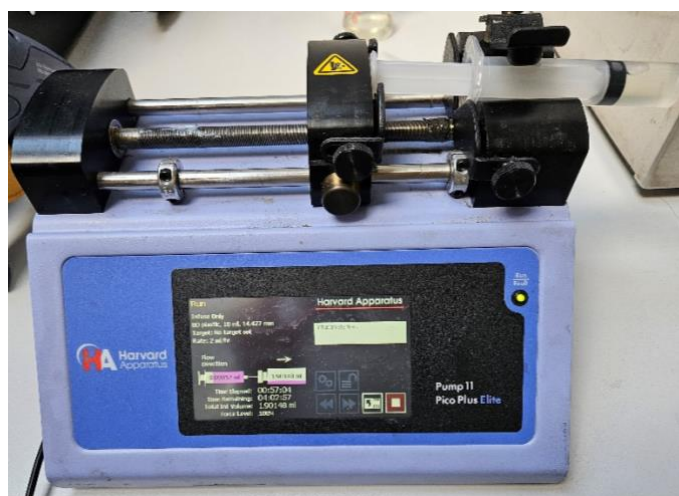
3.6. Fotokemijske reakcije

Za izradu ovog diplomskog rada provodile su se fotokemijske reakcije u transparentnim reaktorima bez statičkih miješalica i sa statičkim miješalicama. Za provođenje fotokemijskih reakcija korišten je fotokemijski reaktor CCP-ICH2 proizvođača Luzchem (slika 37.) Ovim fotokemijskim reaktorom upravlja se preko računala koje posjeduje programski paket CCP-ICH2. Pomoću CCP-ICH2 programskog paketa zadaju se postavke poput temperature, broja lampi, vrsta lampi, valne duljine zračenja i sl. Za provođenje fotokemijskih reakcija korišteno je 8 UV lampi s gornje strane fotokemijskog reaktora.



Slika 37. Fotokemijski reaktor CCP-ICH2 proizvođača Luzchem

Fotokemijske reakcije provodile su se pri zračenju valne duljine 313 nm. Za dovod reaktanata u 3D-ispisane reaktore korištena je klipna pumpa Pump 11 Pico Plus Elite proizvođača Harvard Apparatus i prikazana je na slici 38. Klipna pumpa spojena je za reaktor teflonskom cjevčicom.

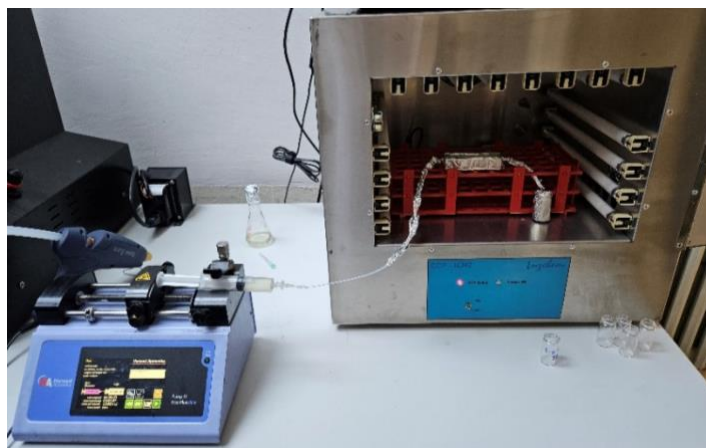


Slika 38. Klipna pumpa Pump 11 Pico Plus Elite proizvođača Harvard Apparatus

Prije samog izvođenja fotokemijskih reakcija, teflonske cjevčice, bočice u koje je sakupljan produkt i reaktori, obloženi su aluminijskom folijom, dok je gornja površina reaktora ostala otkrivena. Reaktori su obloženi aluminijskom folijom kako zračenje fotokemijskog reaktora na ostatak reaktora ne bi utjecalo na kinetiku i konverziju same reakcije. Na slici 39. prikazan je izgled reaktora obloženog aluminijskom folijom. Izgled aparature za provođenje fotokemijskih reakcija prikazan je na slici 40., dok je izgled fotokemijskog reaktora s upaljenim UV lampama prikazan na slici 41.



Slika 39. Reaktor obložen aluminijskom folijom



Slika 40. Aparatura za provođenje fotokemijskih reakcija



Slika 41. Fotokemijski reaktor s upaljenim UV lampama

Polazni reaktanti za provedbu fotokemijskih reakcija su smjese *cis*- i *trans*- izomera heterostilbenskih derivata u različitim omjerima, nastalih reakcijom triazolnih aldehida i

tiofenske fosfonijeve soli. Konkretno, kao polazni reaktanti korištene su otopine naziva KKB 6, KKB 7 i KKB 8. Za pripravu svake otopine, smjese izomera otopljene su u toluenu ($c \approx 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $M \approx 280 \text{ g/mol}$). Prva otopina, KKB 6, imala je volumen 40 ml, druga otopina, KKB 7, imala je volumen 100 ml, dok je treća otopina, KKB 8, imala volumen 200 ml. Svaka je otopina pomoću šprice spojene s teflonskom cvječicom dovedena u ispisane reaktore. Teflonske cjevčice, na ulazu i izlazu reaktora, obložene su aluminijskim folijom i spojene vrućim ljepilom kako ne bi došlo do propuštanja otopine iz reaktora. Ukupno je provedeno 11 različitih reakcija fotokemijske ciklizacije, a svaka se reakcija provodila 2 h pri 25 °C (kao i reakcije u šaržnom reaktoru), uz zadani protok 2 ml/h. Fotokemijske reakcije provodile su se kako bismo vidjeli postoji li razlika u dobivenim produktima tijekom korištenja reaktora sa statičkim miješalicama i bez statičkih miješalica, te kako bismo vidjeli je li njihovim korištenjem postignuta bolja konverzija u odnosu na šaržnu fotokemijsku sintezu.

3.7. UHPLC analiza

Tekućinska kromatografija vrlo visoke učinkovitosti (engl. *ultra high performance liquid chromatography*, UHPLC) korištena je u svrhu analize i odvajanja komponenti unutar složenih smjesa, visokom preciznošću i osjetljivošću. Uzorci koji su dobiveni nakon provođenja fotokemijskih reakcija ispitani su UHPLC analizom na uređaju 1290 Infinity II LC System, proizvođača Agilent Technologies. Navedeni je uređaj prikazan na slici 42.



Slika 42. Uređaj 1290 Infinity II LC System proizvođača Agilent Technologies²⁹

Dobiveni produkti analizirani su UHPLC-om s DAD detektorom (1290 Infinity II, Agilent Technologies, SAD) na koloni Waters Acquity BEH C18 (150×3 mm, 1,7 μm). Mobilna faza sastojala se od otapala A (5 mmol KH₂PO₄, pH=6,3 / acetonitril=9/1) i otapala B (5 mmol KH₂PO₄, pH=6,3 / acetonitril=9/1) s gradijentom eluiranja. 100 % otapala A je držano tijekom prve minute nakon čega je B podignut od 0 do 100 % u 14 minuta i održavao se na 100 % 3 minute. Brzina protoka bila je podešena na 0,3 ml/min s temperaturom kolone postavljenom na 45 °C i UV detekcijom na 250 nm.

3.8. Tankoslojna kromatografija

Tankoslojna kromatografija (engl. *thin liquid chromatography*, TLC) je vrsta kromatografske tehnike koja se koristi za razdvajanje komponenti u smjesi otapala pomoću tankog sloja adsorbensa na ravnoj pločici. U ovoj tehnici, pokretnu fazu predstavlja smjesa otapala, dok stacionarnu fazu predstavlja tanak sloj silikagela nanešen na ravnu pločicu. Provođenje TLC-a uključuje nanošenje uzorka, dobivenog nakon provođenja fotokemijske reakcije, pomoću kapilare na pločicu. Pločica je zatim stavljena u razvojnu komoru u kojoj se nalazi otapalo petroleter/eter (30 %). Otapalo kapilarim silama migrira po pločici, povlačeći za sobom komponente uzorka. Kada otapalo dođe na 1 cm od vrha pločice, razvijeni kromatogram se izvadi, osuši i vizualizira pod UV svjetlom. Na slici 43. prikazan je TLC sustav.

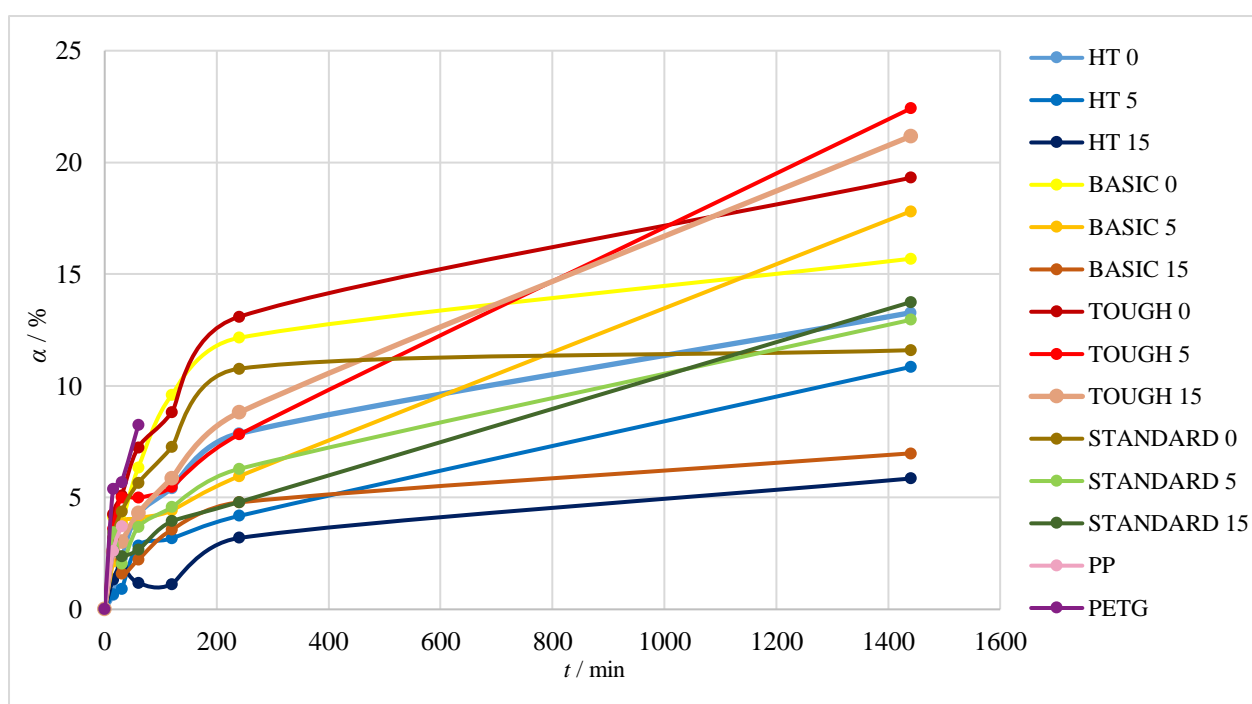


Slika 43. Korišteni TLC sustav

4. REZULTATI I RASPRAVA

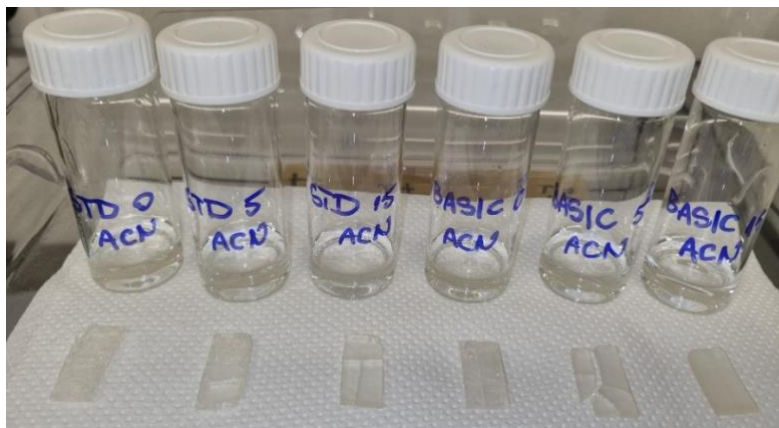
4.1. Ispitivanje kemijskih svojstava – test bubrenja

Ovisnost stupnja bubrenja, α , o vremenu, t , za ispisane pločice od materijala PETG, PP te smola High Temp, Anycubic Basic, Prima Creator Tough i Prima Creator Standard, prikazana je na slici 44. Kako je za provođenje testa bubrenja korišteno otapalo acetonitril, u nastavku rada korištena je kratica ACN. Uz to, navedeni broj uz materijal od kojeg je ispisana pločica, označava vrijeme naknadne obrade u minutama pa tako npr. za High Temp 5 vrijeme naknade obrade iznosi 5 minuta.



Slika 44. Ovisnost stupnja bubrenja u otapalu acetonitrilu za materijale High Temp (Formlabs), Basic (Anycubic), Tough (Prima Creator) i Standard (Prima Creator)

Ispitne pločice koje su se deformirale ili raspale tijekom provedbe testa bubrenja prikazane su na slici 45.



Slika 45. Ispitne pločice koje su se raspale ili deformirale u acetonitrilu

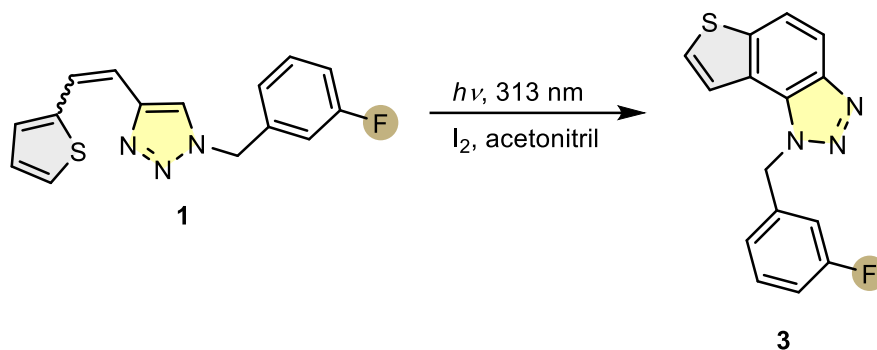
Nakon provedenog ispitivanja, zaključujemo da svi ispitani materijali bubre u zadanom otapalu. Materijali koji su korišteni tijekom provođenja testa bubrenja, ispitivani su u svrhu odabira najpogodnijeg za izradu reaktora u kojima će se provoditi fotokemijske reakcije. Kako će fotokemijske reakcije trajati 2 sata, tijekom provođenja testa bubrenja najznačajniji je stupanj bubrenja, α , u periodu do 4 sata, odnosno 240 minuta.

Na prethodnom grafu (slika 44.) uočavamo da se povećanjem vremena post-obrade korištenih materijala mijenja stupanj bubrenja u acetonitrilu. Kod svih materijala, osim kod smole Tough, uočavamo da se povećanjem vremena post-obrade smanjuje stupanj bubrenja smole u ACN-u. Naime, smola Tough 5 ima manji stupanj bubrenja u odnosu na smolu Tough 15. Tijekom ispitivanja bubrenja PP-a i PETG-a u acetonitrilu, uzorci pločica su se odlomili, stoga pojedine točke nisu prikazane na grafu (slika 44.).

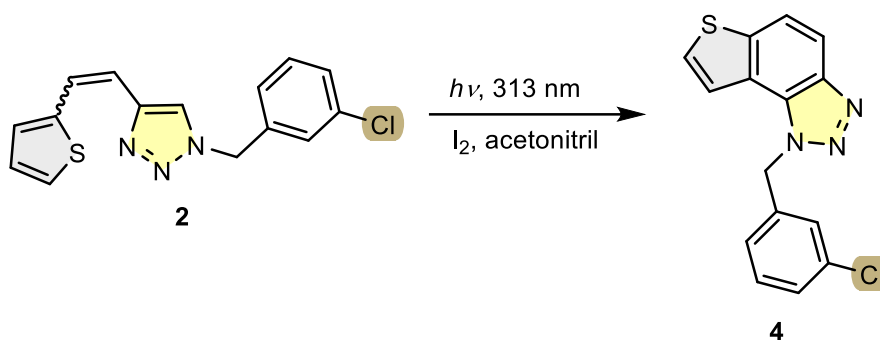
Kako bi materijal bio pogodan za izradu reaktora u kojem će se provoditi fotokemijske reakcije, stupanj bubrenja trebao bi biti ispod 5 %. Nakon provedenog ispitivanja i s obzirom na stupanj bubrenja, zaključujemo da je High Temp smola pogodna za ispis reaktora jer ima najmanji stupanj bubrenja nakon 4 sata, a iznosi 3,2 %.

4.2. Fotokemijske reakcije

Kao polazni reaktanti za fotokemijske reakcije korištene su smjese *cis*- i *trans*-izomera heterostilbena u različitim omjerima, nastalih reakcijom triazolnih aldehida i tiofenske fosfonijeve soli. Dobiveni produkti korišteni su kao polazni reaktanti za fotokemijske reakcije koje su se provodile u svrhu izrade ovog rada. Na shemama 1.-2. prikazane su sheme uspješno provedenih fotokemijskih reakcija koje su se odvijale u Luzchem fotokemijskom reaktoru. Fotokemijske reakcije odvijale su se uz 8 UV lampi valne duljine 313 nm i trajale su dva sata.



Shema 1. Fotokemijska ciklizacija smjese izomera spoja **1** u fotoproduct **3** – otopina KKB 6



Shema 2. Fotokemijska ciklizacija smjese izomera spoja **2** u fotoproduct **4** – otopina KKB 8

U nastavku je dana tablica sa skraćenim nazivima uzoraka i različitim otopinama. Brojevi označavaju otopinu koja se nalazi u reakcijskom prostoru reaktora (1=KKB 6, 2=KKB 7, 3=KKB 8), riječi praz, preg, stup i senz označavaju tip reaktora (praz=prazan reaktor, preg=reaktor s pregradama, stup=reaktor sa stupićima, senz=reaktor smanjenog volumena u koji je stavljen senzor), dok 1h i 2h označavaju vrijeme trajanja fotokemijske reakcije. I_2 označava dodatak joda kao katalizatora u otopinu kako bi se poboljšala aromatizacija prstena.

Tablica 3. Popis skraćenih naziva uzoraka uz objašnjenje

| Skraćeni naziv uzorka | Puni naziv uzorka |
|----------------------------|--|
| 1-praz-1h | Uzorak dobiven nakon 1 sata provođenja reakcije u praznom reaktoru u kojem je otopina KKB 6 |
| 1-praz-2h | Uzorak dobiven nakon 2 sata provođenja reakcije u praznom reaktoru u kojem je otopina KKB 6 |
| 1-preg-1h | Uzorak dobiven nakon 1 sata provođenja reakcije u reaktoru s pregradama u kojem je otopina KKB 6 |
| 1-preg-2h | Uzorak dobiven nakon 2 sata provođenja reakcije u reaktoru s pregradama u kojem je otopina KKB 6 |
| 1-stup-1h | Uzorak dobiven nakon 1 sata provođenja reakcije u reaktoru sa stupićima u kojem je otopina KKB 6 |
| 1-stup-2h | Uzorak dobiven nakon 2 sata provođenja reakcije u reaktoru sa stupićima u kojem je otopina KKB 6 |
| 2-praz-1h | Uzorak dobiven nakon 1 sata provođenja reakcije u praznom reaktoru u kojem je otopina KKB 7 |
| 2-praz-2h | Uzorak dobiven nakon 2 sata provođenja reakcije u praznom reaktoru u kojem je otopina KKB 7 |
| 2-preg-1h | Uzorak dobiven nakon 1 sata provođenja reakcije u reaktoru s pregradama u kojem je otopina KKB 7 |
| 2-preg-2h(I ₂) | Uzorak dobiven nakon 2 sata provođenja reakcije u praznom reaktoru u kojem je otopina KKB 7 |
| 2-stup-1h(I ₂) | Uzorak dobiven nakon 1 sata provođenja reakcije u reaktoru sa stupićima u kojem je otopina KKB 7 |
| 2-stup-2h(I ₂) | Uzorak dobiven nakon 2 sata provođenja reakcije u praznom reaktoru u kojem je otopina KKB 7 |
| 3-praz-1h(I ₂) | Uzorak dobiven nakon 1 sata provođenja reakcije u praznom reaktoru u kojem je otopina KKB 8 |
| 3-praz-2h(I ₂) | Uzorak dobiven nakon 2 sata provođenja reakcije u praznom reaktoru u kojem je otopina KKB 8 |
| 3-preg-1h(I ₂) | Uzorak dobiven nakon 1 sata provođenja reakcije u reaktoru s pregradama u kojem je otopina KKB 8 |
| 3-preg-2h(I ₂) | Uzorak dobiven nakon 2 sata provođenja reakcije u reaktoru s pregradama u kojem je otopina KKB 8 |
| 3-stup-1h(I ₂) | Uzorak dobiven nakon 1 sata provođenja reakcije u reaktoru sa stupićima u kojem je otopina KKB 8 |
| 3-stup-2h(I ₂) | Uzorak dobiven nakon 2 sata provođenja reakcije u reaktoru sa stupićima u kojem je otopina KKB 8 |
| 3-senz-1h | Uzorak dobiven nakon 1 sata provođenja reakcije u reaktoru smanjenog volumena u kojem je otopina KKB 8 |
| 3-senz-2h | Uzorak dobiven nakon 2 sata provođenja reakcije u reaktoru smanjenog volumena u kojem je otopina KKB 8 |
| 3-senz-e-1h | Uzorak dobiven nakon 1 sata provođenja reakcije u reaktoru smanjenog volumena u kojem je otopina KKB 8 + NaClO ₄ x H ₂ O |
| 3-senz-e-2h | Uzorak dobiven nakon 2 sata provođenja reakcije u reaktoru smanjenog volumena u kojem je otopina KKB 8 + NaClO ₄ x H ₂ O |

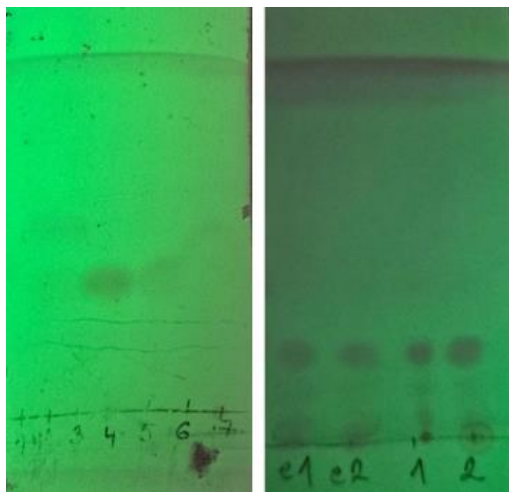
Kako sve reakcije nisu uspješno provedene, u nastavku je dana tablica (tablica 4.) u kojoj je ispisano koje su reakcije uspješno provedene uz dobivanje produkta u bočici, te one koje nisu uspješno provedene, odnosno kod kojih se produkt nije sakupio u bočicu. Naime, za uzorke 1-preg-1h i 1-preg-2h nije bilo dovoljno otopine KKB 6 stoga se reakcija uopće nije provodila. Uzorci 2-praz-1h, 2-praz-2h, 2-preg-1h, 2-preg-2h(I₂) i 2-c-1h(I₂) nisu se sakupili u bočici zbog pogrešno postavljene aparature stoga isti nisu ni poslani na daljnju analizu.

Tablica 4. Popis skraćenih naziva uzoraka i uspješnosti fotokemijskih reakcija (je li se uzorak sakupio u bočici ili ne)

| Skraćeni naziv uzorka | Otopina za provedbu fotokemijske reakcije | Uspješnost provedene fotokemijske reakcije |
|----------------------------|---|--|
| 1-praz-1h | KKB 6 | + |
| 1-praz-2h | | + |
| 1-preg-1h | | - |
| 1-preg-2h | | - |
| 1-stup-1h | | + |
| 1-stup-2h | | + |
| 2-praz-1h | KKB 7 | - |
| 2-praz-2h | | - |
| 2-preg-1h | | - |
| 2-preg-2h(I ₂) | | - |
| 2-stup-1h(I ₂) | | - |
| 2-stup-2h(I ₂) | | + |
| 3-praz-1h(I ₂) | KKB 8 | + |
| 3-praz-2h(I ₂) | | + |
| 3-preg-1h(I ₂) | | + |
| 3-preg-2h(I ₂) | | + |
| 3-stup-1h(I ₂) | | + |
| 3-stup-2h(I ₂) | | + |
| 3-senz-1h | | + |
| 3-senz-2h | | + |
| 3-senz-e-1h | KKB 8 + NaClO ₄ x H ₂ O | + |
| 3-senz-e-2h | | + |

4.3. UHPLC i TLC analiza fotokemijskih reakcija

Nakon provedenih fotokemijskih reakcija, uzorci koji su se sakupljali u bočice poslani su na UHPLC analizu. UHPLC analiza se temelji na odvajanju komponenata smjese pomoću kromatografskih kolona, uz istodobno kvantitativno određivanje svake komponente. UHPLC analizom snimljeni su kromatogrami čiste početne smjese izomera kako bi se kasnije mogle pratiti promjene. Na kromatogramu dobivenom UHPLC analizom određeno je, temeljem snimanja šaržne reakcije i prethodnih NMR analiza, da fotoprodukti, dobiveni fotokemijskim reakcijama, imaju retencijsko vrijeme na oko 11 minuta, *cis*- i *trans*- izomeri, odnosno komponente početne smjese, imaju retencijsko vrijeme na oko 12-13 minuta, dok sporedni produkti imaju retencijska vremena na 5 i 14 minuta. Uz UHPLC analizu, nastajanje fotoprodukata (i sporednih produkata) potvrđeno je i tankoslojnom kromatografijom koja je prikazana na slici 47.



Slika 47. Razvijeni TLC sustav za reakcije provedene u 3D-ispisanim reaktorima

U nastavku su dane tablice (5.-6.) s količinom reaktanata i produkata za one uzorke koji su podvrgnuti UHPLC analizi. Pritom je u otopini KKB 6 omjer *cis*-/*trans*-izomera na početku reakcije iznosio 1,72/1,00, dok je u otopini KKB 8 omjer *cis*-/*trans*-izomera iznosio 1,26/1,00. U tablici 5. produkt **3** označava fotoprodukt koji je nastao reakcijom prikazanoj na shemi 1., dakle u otopini KKB 6, dok fotoprodukt **4** nastaje reakcijom prikazanoj na shemi 2., odnosno u otopini KKB 8.

Tablica 5. Omjeri reaktanata i produkata dobiveni UHPLC analizom otopine KKB 6

| | | | Normalizirano po 19,13 | | Normalizirano po pojedinoj količini <i>trans</i> -izomera | | | Normalizirano po 19,13 | | Normalizirano po 19,13 |
|--------------------------------|--------------|----------------|------------------------|----------------|---|----------------|-----------|------------------------|--|--|
| uzorak | <i>cis</i> - | <i>trans</i> - | <i>cis</i> - | <i>trans</i> - | <i>cis</i> - | <i>trans</i> - | produkt 3 | produkt 3 | sporedni produkt(i) oko 5' i oko 14' (zbroj) | sporedni produkt(i) oko 5' i oko 14' (zbroj) |
| KKB 6 | 32,96 | 19,13 | 1,72 | 1,00 | 1,72 | 1,00 | - | - | - | - |
| 1-praz-1h(bez I ₂) | 25,61 | 10,97 | 1,34 | 0,57 | 2,31 | 1,00 | 15,02 | 0,79 | - | - |
| 1-praz-2h(bez I ₂) | 24,92 | 9,25 | 1,30 | 0,48 | 2,65 | 1,00 | 14,98 | 0,78 | - | - |

Tablica 6. Omjeri reaktanata i produkata dobiveni UHPLC analizom otopine KKB 8

| | | | Normalizirano po 33,57 | | Normalizirano po pojedinoj količini <i>trans</i> -izomera | | | Normalizirano po 33,57 | | Normalizirano po 33,57 |
|----------------------------|--------------|----------------|------------------------|----------------|---|----------------|-----------|------------------------|--|--|
| Uzorak | <i>cis</i> - | <i>trans</i> - | <i>cis</i> - | <i>trans</i> - | <i>cis</i> - | <i>trans</i> - | produkt 4 | produkt 4 | sporedni produkt(i) oko 5' i oko 14' (zbroj) | sporedni produkt(i) oko 5' i oko 14' (zbroj) |
| KKB 8 | 42,38 | 33,57 | 1,26 | 1,00 | 1,26 | 1,00 | - | - | - | - |
| 3-praz-1h(I ₂) | 47,20 | 23,25 | 1,41 | 0,69 | 2,04 | 1,00 | 4,92 | 0,15 | - | - |
| 3-praz-2h(I ₂) | 43,78 | 25,89 | 1,30 | 0,77 | 1,69 | 1,00 | 5,08 | 0,15 | - | - |
| 3-preg-1h(I ₂) | 7,78 | 10,06 | 0,23 | 0,30 | 0,77 | 1,00 | 15,85 | 0,47 | 4,84 | 0,14 |
| 3-preg-2h(I ₂) | 6,49 | 7,83 | 0,19 | 0,23 | 0,83 | 1,00 | 16,06 | 0,48 | 6,43 | 0,19 |
| 3-stup-1h(I ₂) | 41,54 | 19,65 | 1,24 | 0,59 | 2,10 | 1,00 | 7,11 | 0,21 | - | - |
| 3-stup-2h(I ₂) | 35,95 | 16,03 | 1,07 | 0,48 | 2,25 | 1,00 | 8,37 | 0,25 | - | - |
| senz-1h | 11,51 | 9,74 | 0,34 | 0,29 | 1,17 | 1,00 | 11,14 | 0,33 | 7,67 | 0,23 |
| senz-2h | 8,56 | 6,67 | 0,25 | 0,20 | 1,3 | 1,00 | 14,13 | 0,42 | 7,09 | 0,21 |
| senz-e-1h | 14,45 | 11,87 | 0,43 | 0,35 | 1,23 | 1,00 | 5,66 | 0,17 | 12,85 | 0,38 |
| senz-e-2h | 13,94 | 11,61 | 0,42 | 0,35 | 1,20 | 1,00 | 6,00 | 0,18 | 10,04 | 0,30 |

S obzirom na dobivene rezultate UHPLC analize, zaključujemo sljedeće: kod uzorka 1-praz-1h pri retencijskom vremenu od 11 minuta pojavljuje se signal za glavni fotoprodukt **3**, uz to, osvjtljavanjem dolazi do *trans-cis* izomerizacije (dvostruka veza puca i zarotira se te zatvori u drugi konfiguracijski izomer). Kod uzorka 1-praz-2h je slična situacija kao nakon 1 sata reakcije, dakle uočavamo glavni fotoprodukt **3** na retencijskom vremenu oko 11 minuta. Kod drugog tipa reaktora, tj. uzorka 3-praz-1h(I₂) dolazi do *trans-cis* izomerizacije, a ciljani produkt **4** nastaje u relativno niskom pseudoiskorištenju. Nakon dva sata reakcije (uzorak 3-praz-2h(I₂)) nije došlo do bitne promjene u iskorištenju na fotoproduktu **4**. Kod uzorka 3-preg-1h(I₂) nema izražene *trans-cis* izomerizacije i nastalo je najviše ciljanog fotoprodukta **4**, ali se pojavljuju i dva sporedna produkta u puno manjem pseudoiskorištenju u odnosu na produkt **4**. Nakon dva sata reakcije (3-preg-2h(I₂)), situacija se neznatno promijenila.

U slučaju uzorka 3-stup-1h(I₂) ishod reakcije je sličan onome kao u slučaju uzoraka 3-praz-1h(I₂) i 3-praz-2h(I₂). Kod uzorka 3-senz-1h većinski je ciljani produkt **4**, preostaje nešto polaznog spoja, no nastaje i određeni udio istih sporednih produkata kao i u nekim prethodnim eksperimentima. Kod uzorka 3-senz-2h dolazi do daljnjeg povećanja pseudoiskorištenja na fotoproduktu **4**. Konačno, kod uzorka 3-senz-e-1h većinski je početni spoj **2**, nastaje nešto ciljanog produkta **4**, no nastaje više sporednih produkata i nema bitnije promjene u ishodu reakcije nakon 2 sata (3-senz-e-1h).

Konačno, izračunata je „pseudokonverzija“ nakon 1 sata i nakon 2 sata provođenja fotokemijske reakcije (tablica 7.). Kako nisu napravljene baždarne krivulje čistih spojeva nije moguće iz veličine signala znati točnu količinu pojedinog spoja. Veličina koju smo izračunali za svaki pojedini uzorak izračunata je pomoću omjera signala produkta i zbroja signala oba reaktanata prije početka reakcije. Kako se signali ne smiju jednostavno samo zbrojiti, a nije bilo boljeg načina prikazivanja iskorištenja reakcije odlučeno je da će se prikazati ova vrijednost te smo ju nazvali pseudoiskorištenje.

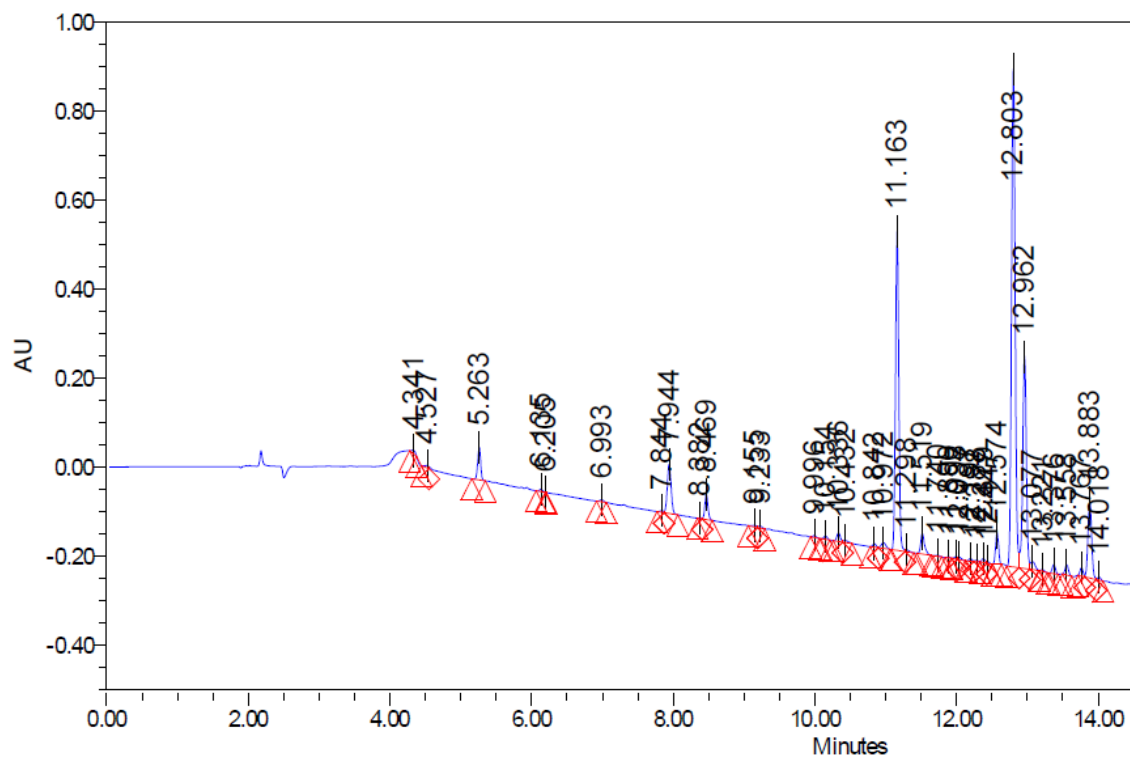
Tablica 7. Izračunato pseudoiskorištenje nakon provođenja fotokemijskih reakcija

| uzorak | konverzija reakcije, % |
|--------------------------------|------------------------|
| 1-praz-1h(bez I ₂) | 28,83 |
| 1-praz-2h(bez I ₂) | 28,76 |
| 3-praz-1h(I ₂) | 6,48 |
| 3-praz-2h(I ₂) | 6,69 |
| 3-preg-1h(I ₂) | 20,87 |
| 3-preg-2h(I ₂) | 21,15 |
| 3-stup-1h(I ₂) | 9,36 |
| 3-stup-2h(I ₂) | 11,02 |
| 3-senz-1h | 14,67 |
| 3-senz-2h | 18,60 |
| 3-senz-e-1h | 7,45 |
| 3-senz-e-2h | 7,90 |

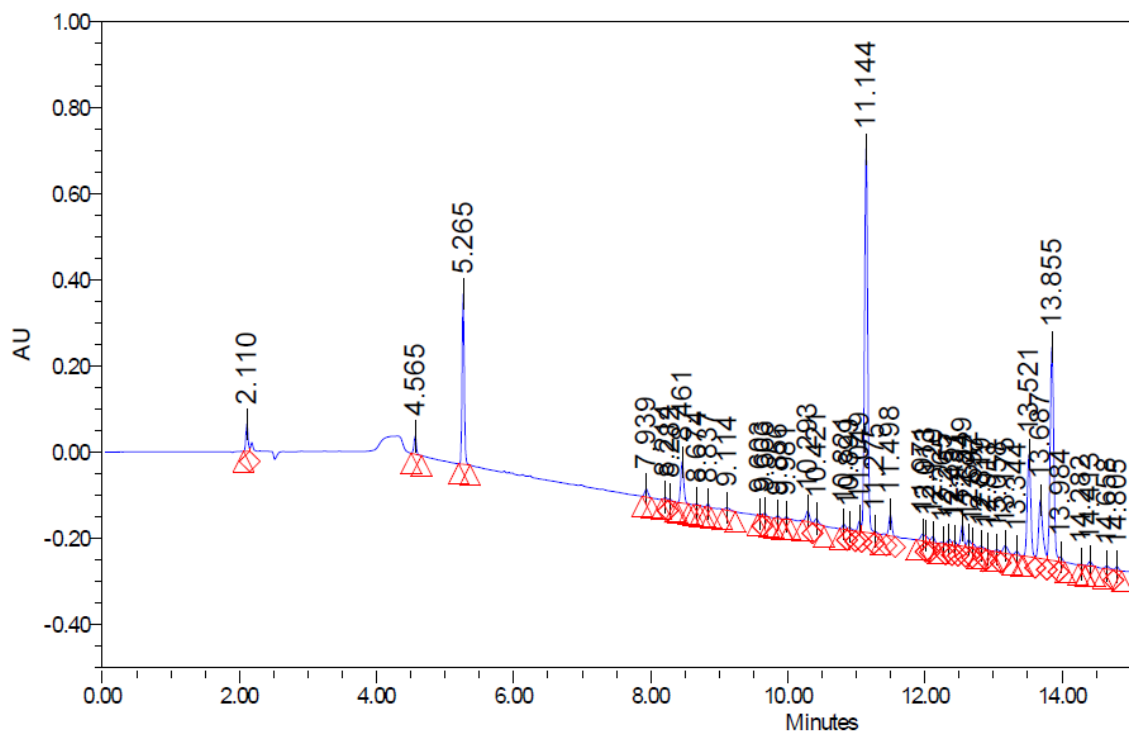
Usporedimo li tablicu 5. i tablicu 6., uočavamo da korištenjem otopine KKB 6 za provedbu fotokemijske reakcije ne dolazi do nastanka sporednih produkata, dok kod otopine KKB 8 to nije uvijek slučaj. Važno je napomenuti da je KKB 6 korištena samo u praznom

reaktoru, a kod praznih reaktora kod KKB 8 također nije bilo sporednih produkata. Uz to, provođenjem fotokemijskih reakcija s otopinom KKB 8, kod uzoraka 3-praz-1h(I₂), 3-praz-2h(I₂), 3-stup-1h(I₂) i 3-stup-2h(I₂) ciljani fotoprodukt 4 nastaje u znatno nižem pseudoiskorištenju, dok kod uzoraka 3-senz-e-1h i 3-senz-e-2h nastaje nešto više sporednih produkata u odnosu na glavni produkt, a isto tako i u odnosu na eksperimente 3-b. Usporedimo li rezultate UHPLC i TLC analize, zaključujemo da su rezultati u skladu s dobivenim kromatogramom.

Na slikama 48.-49. nalaze se kromatogrami dobiveni UHPLC analizom otopina KKB 6 i KKB 8. Na kromatogramu dobivenom UHPLC analizom otopine KKB 6 (slika 48.) uočavamo nastanak glavnog fotoprodukta **3** pri retencijskom vremenu 11,16 min, dok su retencijska vremena komponenata početne smjese (reaktanata), *cis*- i *trans*- izomera, na 12,80 min, odnosno 12,96 min. S druge strane, na kromatogramu dobivenom UHPLC analizom otopine KKB 8 (slika 49.) uočavamo nastanak glavnog fotoprodukta **4** pri retencijskom vremenu 11,14 min, dok su retencijska vremena komponenata početne smjese (reaktanata), *cis*- i *trans*- izomera, na 13,52 min, odnosno 13,86 min. Uz to, uočavamo i nastanak nusprodukta pri retencijskom vremenu 5,27 min.

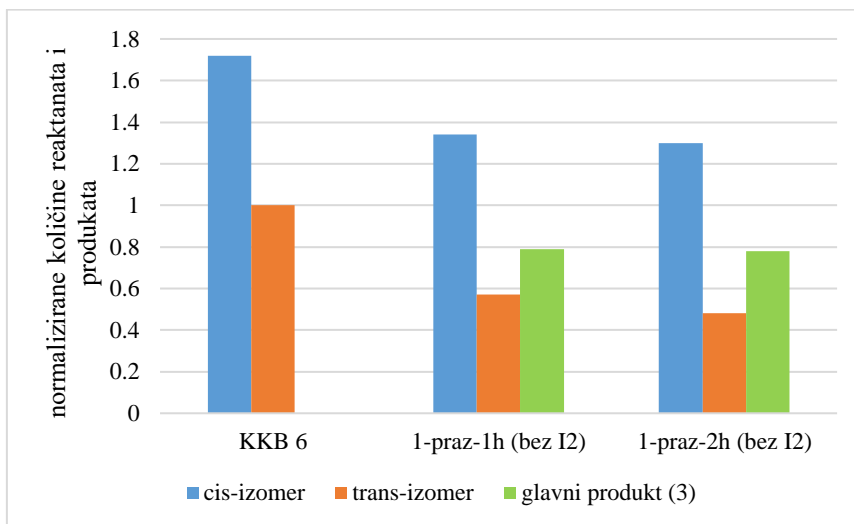


Slika 48. Kromatogram dobiven UHPLC analizom otopine KKB 6

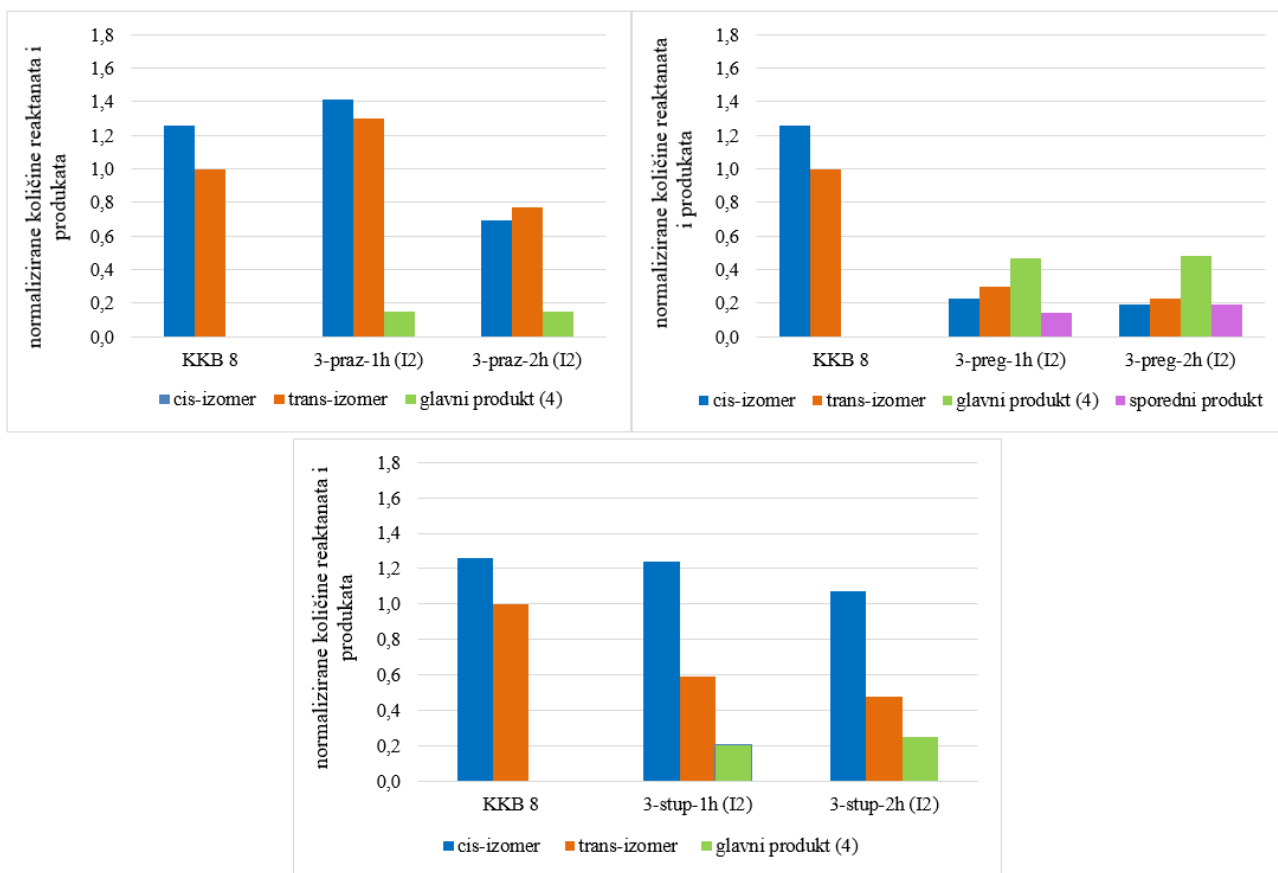


Slika 49. Kromatogram dobiven UHPLC analizom otopine KKB 8

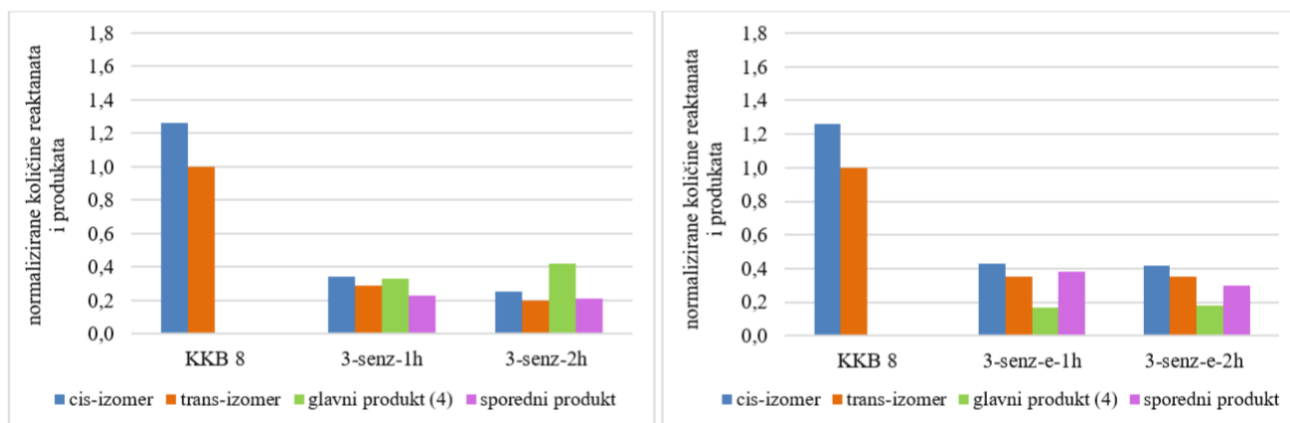
Na slikama 50.-52. nalaze se grafički prikazi udjela reaktanata i produkata dobivenih provođenjem fotokemijskih reakcija u otopini KKB 6, odnosno KKB 8, a dobiveni su UHPLC analizom.



Slika 50. Grafički prikaz normaliziranih količina reaktanata i produkata za uzorke 1-praz-1h i 1-praz-2h



Slika 51. Grafički prikazi normaliziranih količina reaktanata i produkata za uzorke 3-praz-1h(I₂), 3-praz-2h(I₂), 3-preg-1h(I₂), 3-preg-2h(I₂), 3-stup-1h(I₂) i 3-stup-2h(I₂)



Slika 52. Grafički prikazi normaliziranih količina reaktanata i produkata za reaktore 3-senz-1h, 3-senz-2h, 3-senz-e-1h i 3-senz-e-2h

Na temelju grafičkih prikaza (slike 50.-52.) zaključujemo da je najveća količina glavnog fotoprodukta dobivena provođenjem fotokemijske reakcije u reaktoru s pregradama i u prisustvu joda kao katalizatora, odnosno kod uzoraka 3-preg-1h(I₂) i 3-preg-2h(I₂). S druge strane, najmanja količina glavnog fotoprodukta dobivena je u praznom reaktoru, odnosno kod uzoraka 3-praz-1h(I₂) i 3-praz-2h(I₂). Što se tiče sporednih fotoprodukata, najveća količina istih dobivena je provođenjem fotokemijskih reakcija u reaktorima s otopinom KKB 8 i elektrolitom NaClO₄ x H₂O, dakle kod uzoraka 3-senz-e-1h i 3-senz-e-2h.

5. ZAKLJUČAK

Na početku istraživanja provelo se ispitivanje kemijskih svojstava materijala, odnosno test bubrenja, u svrhu donošenja odluke koji će se materijal koristiti za izradu reaktora u kojima će se provoditi fotokemijske reakcije. Kako bi materijal bio pogodan za izradu reaktora u kojem će se provoditi fotokemijske reakcije, stupanj bubrenja u acetonitrilu trebao bi biti ispod 5 %. Isto tako, kako će fotokemijske reakcije trajati 2 sata, tijekom provođenja testa bubrenja najznačajniji je stupanj bubrenja, α , u periodu do 4 sata, odnosno 240 minuta. Nakon provedenog ispitivanja i s obzirom na stupanj bubrenja, zaključuje se da je High Temp (Formlabs) smola pogodna za ispis reaktora jer ima najmanji stupanj bubrenja nakon 4 sata (3,2 %). Isto tako, zaključujemo da se stupanj bubrenja kod svakog materijala smanjuje povećanjem vremena naknadnog očvršćivanja.

CAD programom Autodesk Fusion 360 izrađeni su modeli reaktora sa statičkim miješalicama i bez statičkih miješalica. Tri modela reaktora jednakih su dimenzija i reakcijskog volumena, dok je četvrti model reaktora smanjenog volumena. Uz to, kod prva tri modela reaktora dizajnom je definirano da ploha kroz koju se osvjetljava reakcija bude staklena pločica kroz koju prolazi UV svjetlo, dok kod četvrtog modela reaktora UV svjetlo prolazi kroz materijal od kojeg je izrađen reaktor, tj. smolu High Temp.

U 3D-ispisanim reaktorima provedene su fotokemijske reakcije korištenjem 8 UV lampi koje zrače svjetlo valne duljine 313 nm, pri 25 °C i protok 2 ml/h. Kao polazni reaktanti za fotokemijske reakcije korištene su smjese *cis*- i *trans*-izomera heterostilbena u različitim omjerima, nastalih reakcijom triazolnih aldehida i tiofenske fosfonijeve soli. Dobiveni produkti korišteni su kao polazni reaktanti za fotokemijske reakcije koje su se provodile u svrhu izrade ovog rada. Za utvrđivanje prisutnosti fotoprodukata nakon provedenih reakcija korištene su tankoslojna kromatografija i tekućinska kromatografija vrlo visoke učinkovitosti.

Na kromatogramu dobivenom UHPLC analizom određeno je da fotoprodukti, dobiveni fotokemijskim reakcijama, imaju retencijsko vrijeme na oko 11 minuta, *cis*- i *trans*- izomeri, odnosno komponente početne smjese, imaju retencijsko vrijeme na oko 12-13 minuta, dok sporedni produkti imaju retencijska vremena na 5 i 14 minuta.

Na temelju dobivenih rezultata, uočavamo da korištenjem otopine KKB 6 za provedbu fotokemijske reakcije ne dolazi do nastanka sporednih produkata, dok kod otopine KKB 8 to nije uvijek slučaj. Najveća količina glavnog fotoprodukta dobivena je provođenjem fotokemijske reakcije u reaktorima s pregradama i u prisustvu joda kao katalizatora, odnosno

kod uzoraka 3-preg-1h(I₂) i 3-preg-2h(I₂), dok je najmanja količina glavnog fotoprodukta dobivena u praznim reaktorima, odnosno kod uzoraka 3-praz-1h(I₂) i 3-praz-2h(I₂). Provođenjem fotokemijskih reakcija s otopinom KKB 8 u reaktorima 3-praz-1h(I₂), 3-praz-2h(I₂), 3-stup-1h(I₂) i 3-stup-2h(I₂), ciljani produkt **4** nastaje u relativno niskom iskorištenju, dok u reaktorima senz-e-1h i senz-e-2h nastaje nešto više sporednih produkata u odnosu na glavni produkt **4**, a isto tako i u odnosu na eksperimente 3-b.

Konačno, izračunato je pseudoiskorištenje pojedine reakcije na temelju omjera signala produkta i reaktanata dobivenih UHPLC analizom. Na temelju dobivenih vrijednosti pseudoiskorištenja, zaključujemo da je najveći stupanj konverzije postignut u reaktorima s pregradama, odnosno za uzorke 3-preg-1h(I₂) i 3-preg-2h(I₂) i pseudoiskorištenje iznosi 16,06 % nakon 2 sata provođenja reakcije. S druge strane, najmanji stupanj konverzije postignut je u praznim reaktorima, odnosno za uzorke 3-praz-1h(I₂) i 3-praz-2h(I₂) i iznosi tek 6,69 % nakon 2 sata provođenja reakcije.

Ovi rezultati upućuju na činjenicu da je miješanje vjerojatno najintenzivnije u reaktoru s pregradama. Osim toga, veća iskorištenja u slučaju reaktora smanjenog volumena upućuju na činjenicu da tanji sloj kroz koji svjetlost prolazi tijekom reakcije ima značajan utjecaj na iskorištenje, ali isto tako da i materijal kroz koji svjetlost prolazi, što je kod ovog reaktora polimer, može imati značajan utjecaj na iskorištenje.

LITERATURA

1. Pilipović A., Aditivna proizvodnja, Iz svijeta plastike i gume, Vol. 33, No. 3-4, Zagreb, 2012
2. Halicioglu F. H., Koralay S., Analiza primjenjivosti metoda aditivne proizvodnje u građevinskim projektima, Građevinar 72 (2020) 335-349.
3. Gibson I., Rosen D., Stucker B., Additive Manufacturing Technologies, 2nd edition, 2015
4. Joshi S. C., Sheikh A. A., 3D printing in aerospace and its long-term sustainability, Virtual and Physical Prototyping, 10(4), 2015, 175-185
5. Vrsaljko D., Nastavni materijali iz kolegija Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2023.
6. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/aditivna-proizvodnja> (28.5.2024.)
7. Salonitis K., Stereolithography, Comprehensive Materials Processing, Cranfield University, Cranfield, Bedfordshire, Ujedinjeno kraljevstvo, 2012
8. Godec D., Katalenić M., Pilipović A., Šercer M., Nastavni materijali iz kolegija Aditivna proizvodnja s polimerima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
9. Mohamed O. A., Analytical Modeling and Experimental Investigation of Product Quality and Mechanical Properties in FDM Additive Manufacturing, Deakin University, 2017
10. Tae Huh J., Yoo J., Atala A., Jin Lee S., Three-dimensional bioprinting for tissue engineering, Emerging Technologies
11. <https://www.3dlobe.net/fdmfff> (7. 6. 2024.)
12. Janović Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI- Kemija u industriji, Zagreb, 1997., str. 1-8., 116.-119.
13. Kovačić T., Struktura i svojstva polimera, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2010., str. 1.-15.
14. Govorčin Bajsić E., Nastavni materijali iz kolegija Struktura i svojstva polimernih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021.
15. Hrnjak-Murgić Z., Nastavni materijali iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021.
16. Bowman C. N., Peiffer R. W., Scraton A. B., Photopolymerization, Fundamentals and Applications, American Chemical Society, New Orleans, Louisiana, 1996
17. https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf (30.5.2024.)
18. Klarić I., Karakterizacija polimera, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2007

19. Ivanković, M., Nastavni materijali iz kolegija Fizikalna kemija polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022
20. Hrnjak-Murgić Z., Jelenčić J., Kratofil Krehula Lj., Nastavni materijal iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022./2023.
21. Allegretti Živčić V., Nastavni materijal iz kolegija Analitička kemija II, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2012./2013.
22. Satinder A., Chromatography and Separation Science, Separation Science and Technology, Volume 4, Calabash, North Carolina, 2003
23. Bolanča T., Ukić Š., Ionska kromatografija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013
24. Kirkland J. J., Snyder L. R., Introduction to Modern Liquid Chromatography, Second Edition, Canada, 1979
25. Wall P. E., Thin-layer Chromatography, A Modern Practical Approach, UK, 2005
26. https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Propis_odredjivanje_fenola.pdf (3. 6. 2024.)
27. Kurajica S., Matijašić G., Rogošić M., Tomašić V., Katalog opreme, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007
28. Gumustas M., Kurbanoglu S., Ozkan S. A., Uslu B., UPLC versus HPLC on Drug Analysis: Advantageous, Applications and Their Validation Parameters, Chromatographia (2013) 76:1365–1427
29. https://www.agilent.com/en/product/liquid-chromatography/hplc-systems/analytical-hplc-systems/1290-infinity-ii-lc-system#zoomELIBRARY_973067 (13.6.2024.)