

Dizajn i 3D-ispis generatora kapljica

Nosić, Anđela

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:219749>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Andela Nosić

DIZAJN I 3D-ISPIS GENERATORA KAPLJICA

Završni rad

Zagreb, rujan 2022.

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

Kandidatkinja _____ Anđela Nosić _____

Predala je izrađen završni rad dana: 14. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
prof. dr. sc. Elvira Vidović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
doc. dr. sc. Anita Šalić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 19. rujna 2022.

SAŽETAK

Generatori kapljica su mikroreaktori koji omogućavaju dobivanje emulzija u obliku kapljica iz nemješljivih kapljevina. Cilj rada bio je istražiti mogućnost 3D-ispisa generatora kapljica za dobivanje kapljica jednakog oblika i veličine. Osim toga, svrha je bila istražiti kako će oblik spoja generatora i modifikacija površine utjecati na formirane kapljice.

Generatori kapljica su ispisani aditivnom tehnologijom, stereolitografijom, na 3D-pisaču Form 2. Kao materijal korištena je smola High Temp. Ispisana su dva oblika generatora kapljica, a to su dvostruki T spoj i Y 45° spoj sa promjerima kanala od 1,00 mm, 1,50 mm, i 3,00 mm. Površina je modificirana komercijalnim sredstvima Bama All Protect i Erdal Protect koja služe za hidrofobizaciju površine. Za karakterizaciju površine mjeren je kontaktni kut neobrađene i obrađene površine generatora kapljica sa trima kapljevinama: vodom, dijodometanom i formamidom. Pomoću rezultata mjerenja izračunata je i slobodna površinska energija. Također, snimljen je FTIR spektar za karakterizaciju neobrađenih površina i površina obrađenih sredstvima za hidrofobizaciju površine. Prilikom ispitivanja generatora kapljica, pratio se utjecaj spoja generatora kapljica te utjecaj modificiranih površina na oblik i veličinu formiranih kapljica. Za ispitivanje su korišteni ulje i voda. Ispitivanje se vršilo pri različitim protocima.

Rezultati pokazuju da spoj generatora kapljica i primjenjeni protok utječu na oblik formiranih kapljica i njihovu veličinu, a sredstva za modifikaciju površine su samo u nekim slučajevima utjecala na oblik i veličinu formiranih kapljica.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, generatori kapljica, modifikacija površine, kontaktni kut, slobodna energija površine

Design and 3D printing of droplet generators

SUMMARY

Droplet generators are microreactors that produce droplet emulsions from immiscible fluids. The aim of the study was to investigate the possibility of 3D printing droplet generators to produce droplets of the same shape and size. It also aimed to determine the influence of the generators' shape and surface modification on the droplets formed.

The droplet generators were printed using the Form 2 3D printer, which uses stereolithography as an additive technology. The material used was High Temp Resin. Two types of droplet generators were printed: a double T junction and a Y 45° junction. The diameter of the channels was 1,00 mm, 1,50 mm and 3,00 mm. The surface was modified with commercial agents used to hydrophobize surfaces: Bama All Protect and Erdal Protect. For surface characterization, the contact angle of the treated and untreated surfaces was measured using water, diiodomethane and formamide. From these results, the surface free energy was calculated. For surface characterization, the spectra of the treated and untreated surfaces were also recorded using FTIR spectroscopy. During the experiment, it was observed how the shape of the generators and the surface modification affected the shape and size of the droplets formed. Two fluids were used for this experiment, oil and water. The experiment was performed with different flows of these liquids.

The results show that the shape of the droplet generators and the flow affects the shape and size of the droplets formed while the modification of the surface influenced the shape and size of the formed droplets only in some cases.

Keywords: *additive technology, droplet generators, surface modification, contact angle, free surface energy*

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Polimeri.....	2
2.1.1. Podjela polimera	2
2.2. Površinske karakteristike polimera	4
2.2.1. Kontaktni kut	4
2.2.2. Slobodna površinska energija	8
2.3. Aditivna proizvodnja	11
2.3.1. Stereolitografija (SLA)	11
2.4. Mikroreaktori	12
2.4.1. Generatori kapljica.....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. Materijali.....	14
3.1.1. Nanošenje sredstava za hidrofobizaciju	15
3.2. Karakterizacija	16
3.2.1. Mjerenje kontaktnog kuta	16
3.2.2. Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (FTIR)	17
3.3. 3D-ispis generatora kapljica.....	18
3.4. Provođenje eksperimenta	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	24
4.1. Mjerenje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije.....	24
4.2. FTIR analiza.....	26
4.3. Rezultati ispitivanja u generatorima kapljica.....	28
4.3.1. Rezultati ispitivanja u generatoru kapljica dvostrukog T spoja	28
4.3.2. Rezultati ispitivanja u generatoru kapljica Y 45° spoja	37
5. ZAKLJUČAK.....	49
6. POPIS SIMBOLA.....	50
7. LITERATURA	51

1.UVOD

Posljednjih godina sve veći interes za istraživanje predstavljaju generatori kapljica. Generatori kapljica su mikroreaktori koji omogućavaju dobivanje emulzija u obliku kapljica iz nemješljivih kapljevina. Prednost ovakvih generatora je dobra kontrola veličine i oblika kapljica kao i korištenje malih količina kapljevina za dobivanje kapljica. Ovakva vrsta emulzija sve se više proučava i primjenjuje na području kozmetike, proizvodnje hrane, industriji boja te farmaceutskoj industriji [1, 2].

Aditivna proizvodnja omogućila je vrlo brzu i preciznu proizvodnju generatora kapljica različitim aditivnim tehnologijama. Postoji tako više oblika generatora kapljica koji se razlikuju po načinu na koji u kontakt dovode nemješljive kapljevine što može značajno utjecati na formiranje kapljica [1].

Najčešći materijali koji se koriste za izradu generatora kapljica su polimerni materijali. Površina polimera može se modificirati pa se to svojstvo koristi za kontrolu oblika i veličine kapljica koje se formiraju u generatorima kapljica [1].

U ovom radu se ispituje utjecaj oblika spoja generatora kapljica i modifikacije površine na volumen i stabilnost volumena kapljica.

2. OPĆI DIO

2.1. Polimeri

Polimeri su molekule velike molekulske mase. Građeni su od manjih jedinica koje se ponavljaju i koje su međusobno povezane kemijskim vezama čemu svjedoči i sam naziv polimer koji potječe od dviju grčkih riječi, a to su *poli* što znači mnogo i *meros* što znači dio [3].

2.1.1. Podjela polimera

Postoji više načina na koji se polimeri mogu podijeliti.

Jedna od podjela je prema porijeklu prema kojoj se polimeri dijele na prirodne i sintetske polimere. Kod prirodnih polimera se podrazumijeva da nastaju u prirodi putem biosinteze dok sintetski ne nastaju u prirodi [4].

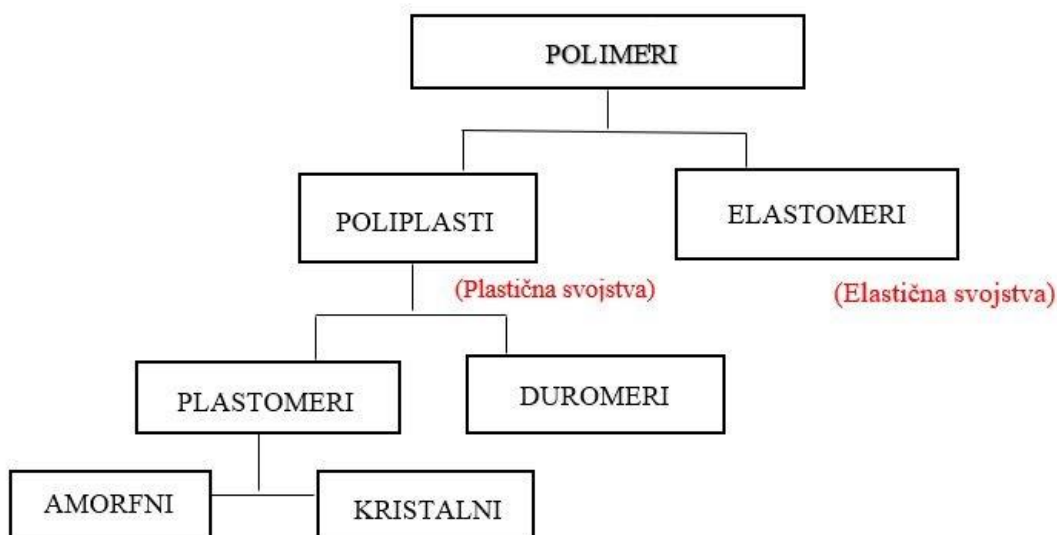
Polimerizacija je postupak povezivanja monomera u polimere kemijskim vezama. Mogu se podijeliti s obzirom na mehanizam rasta lanca na lančanu (radikalisku) polimerizaciju i stupnjevitu (kondenzacijsku) polimerizaciju. Upravo se prema načinu rasta razlikuju i polimeri [4].

Lančana (radikaliska) polimerizacija podrazumijeva rast lanca spajanjem monomera u lančaste molekule. Odvija se radikaliskim mehanizmom koji obuhvaća tri stupnja. To su inicijacija, propagacija i terminacija. Primjeri polimera koji nastaju ovim mehanizmom rasta lanca su: polietilen, polistiren i polipropilen [4].

Stupnjevita (kondenzacijska) polimerizacija se odvija postupno uz izdvajanje tzv. malih molekula kao što su H_2O , NH_3 , CO_2 , HCl , CH_4 , N_2 . Monomeri koji se kemijski vežu mogu biti dva polifunkcionalna monomera koja su različita i koja imaju po jedan tip funkcionalne skupine, a mogu se kemijski vezati i monomeri istog tipa koji imaju oba tipa funkcionalnih grupa. Uglavnom reagiraju monomeri koji imaju amino, alkoholne, karboksilne, izocijanatne skupine. Primjer polimera koji nastaje je poli(etilen-tereftalat) [4].

Budući da ponavljane jedinice od kojih su polimeri građeni ne moraju biti iste, polimeri se dijele na homopolimere i kopolimere. Homopolimer grade monomeri iste vrste dok kopolimer grade monomeri različitih vrsta [4].

Prema strukturi polimerne molekule mogu biti lančane, razgranate i umrežene. Svojstva polimera su odraz strukture molekule tako da se polimeri mogu podijeliti i prema svojstvima. Najčešća podjela je s obzirom na mehanička i toplinska svojstva [4]. (slika 1)



Slika 1. Podjela polimera prema mehaničkim i toplinskim svojstvima

Prema mehaničkim svojstvima polimeri se dijele na poliplaste i elastomere. Poliplasti pokazuju plastična svojstva pa se ova skupina polimera naziva plastikom dok elastomeri pokazuju elastična svojstva i čine skupinu guma [5].

Poliplasti se dalje mogu podijeliti prema toplinskim svojstvima na plastomere (termoplaste) i duromere (termosete). Plastomeri imaju linearnu ili razgranatu strukturu te nastaju procesom radikalne polimerizacije. Topljivi su i tale se bez promjene kemijskog sastava i strukture pa je moguća njihova prerada odnosno oblikovanje nakon sinteze. Prerada podrazumijeva zagrijavanje prilikom čega polimer omekša, pa zatim hlađenje u kalupu prilikom čega polimer očvrstne. Postupak zagrijavanja i hlađenja je moguće ponoviti više puta. U plastomere se ubrajaju polietilen, polipropilen, polistiren, poli(vinilklorid), poli(etilen-tereftalat) itd. [5,6].

Duromeri imaju umreženu strukturu koja nastaje povezivanjem polimernih lanaca kovalentnim vezama. Najčešće nastaju procesom kondenzacijske polimerizacije. Kondenzacijska polimerizacija se odvija u kalupu što znači da se polimerizacija i oblikovanje odvijaju u isto vrijeme. Rezultat istovremene polimerizacije i oblikovanja je spomenuta umrežena struktura. Kao i ostali umreženi polimeri, duromeri

isto tako nemaju mogućnost taljenja, otapanja pa ni naknadne prerade. U duromere se ubrajaju poliesterske, poliakrilne, poliuretanske, polialkilne, epoksi i fenolne smole [5,6].

Suprotno mehaničko svojstvo od poliplasta imaju elastomeri, a to je svojstvo elastičnosti. Prilikom djelovanja vanjske, mehaničke sile elastično se deformiraju. Nakon prestanka djelovanja sile, vraćaju se u svoj početni oblik. U slučaju djelovanja jače sile dolazi do kidanja atomskih veza u materijalu. Ovo svojstvo posljedica je procesa vulkanizacije (umrežavanja). Prilikom umrežavanja se dobije trodimenzionalna mreža u kojoj su lanci međusobno povezani međumolekulskim silama. Međumolekulske sile omogućavaju omekšavanje. U elastomere se ubrajaju poliizopren, polibutadien, polikloropren, stiren-butadien, poliizobutilen, poliuretanski i silikonski kaučuk, etilen(propilen)dienski kaučuk itd. [5,6].

2.2. Površinske karakteristike polimera

Površina predstavlja područje između kondenzirane i plinovite faze, a međupovršina područje između dvije kondenzirane faze. Vrste međupovršina vidljive su u tablici 1. Dakle postoji granica faza na kojoj se javljaju različiti fenomeni [7].

Tablica 1. Vrste međupovršina [7]

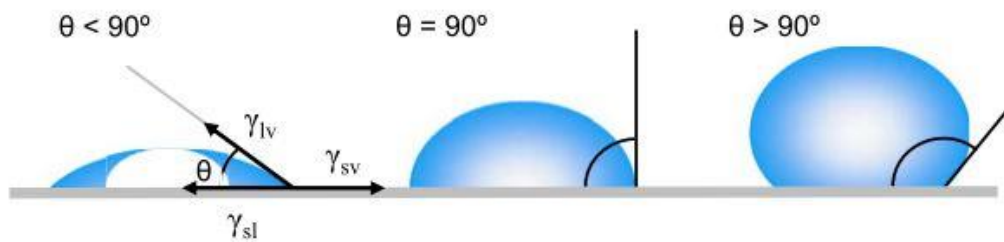
Faze u kontaktu	Primjer uobičajene primjene	Praktična primjena
para – para	nema mogućih međupovršina	-
para – kapljevina	čaša sa sokom	pjene, aerosol
para – kruto	površina stola	tablete, kapsule
kapljevina- kapljevina	dressing za salatu – ulje i ocat	mješanje kapljevina – emulzije, kreme
kapljevina – kruto	voda prolivena po podu	adhezija – adheziv – supstrat suspenzije – krute čestice u kapljevini
kruto – kruto	šalica na stolu	adhezija – kompoziti polimer – polimer polimer – punilo

2.2.1. Kontaktni kut

Ako se zamisli kapljica na ravnoj površini, mogu se primjetiti tri granice faza. To su granice faza kapljevina – kruto, kruto – para te kapljevina – para. Kontaktni kut je kut koji zatvara tangenta povučena

na rub kapljice iz točke u kojoj su u kontaktu tri faze (kruto, kapljevina, para) sa površinom na kojoj se kapljica nalazi [8].

Tri su načina kako će se kapljica ponašati na čvrstoj površini odnosno koji kontakti kut će zatvarati. Slika 2. pokazuje koje kontaktne kutove može formirati kapljica na čvrstoj površini [8].



Slika 2. Ilustracija kontaktnih kutova koji nastaju kada kapljica padne na glatku, homogenu čvrstu površinu [8]

U slučaju da je kontakti kut manji od 90° , kapljevina se nastoji proširiti na što veću površinu pa se za kvašenje kaže da je dobro. Ako je u pitanju voda, ovakve površine se nazivaju hidrofilnim. Kada je kontakti kut veći od 90° , kapljevina nastoji ostvariti što manji kontakt sa podlogom i stvara oblik kapljice. Kvašenje površine je loše. U slučaju da je kapljevina voda, ovakva površina se naziva hidrofobnom. Krajnji slučajevi bi bili kontakti kutovi od 0° i kontakti kutovi veći od 150° . Ako je kontakti kut 0° , onda kapljevina u potpunosti kvasi površinu na kojoj se nalazi. Kada je kontakti kut veći od 150° , onda kvašenja nema. Između kapljevine i površine gotovo nema kontakta i kapljevina stvara tipični sferični oblik kapljice. Ova pojava superhidrofobnosti naziva se lotosovim efektom [8].

Spomenuto kvašenje predstavlja kontakt između krute i kapljevite faze, a kontakti kut je onda kvantitativna mjera kvašenja [9].

Oblik kapljice posljedica je sile koja se naziva površinska napetost. U masi kapljevine, svaka molekula je okružena istim susjednim molekulama čije sile djeluju jednako u svim smjerovima i pri tome se poništavaju. Molekule koje se nalaze uz površinu kapljevine nisu sa svih strana okružene susjednim molekulama pa je i ukupna sila različita od nule. Molekule iz mase kapljevine privlače molekule sa površine prema unutrašnjosti. Ova pojava dovodi do povećanja unutrašnjeg tlaka zbog čega kapljevina nastoji zauzeti što manju površinu. Najmanju specifičnu površinu ima sfera pa je to oblik koji kapljevina nastoji zauzeti [8]. (Slika 3.)



Slika 3. Napetost površine uzrokovana neujednačenošću sila koje djeluju na molekule na površini kapljevine [8]

Young kaže da su kontaktni kut i sile koje djeluju na kapljicu u mehaničkoj ravnoteži. Matematički je opisao jednadžbu kao:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta_Y \quad (1)$$

gdje je γ_{sv} napetost površine između krute i plinovite faze, γ_{sl} napetost površine između krute i tekuće faze, γ_{lv} napetost površine između tekuće i plinovite faze, a θ_Y predstavlja Youngov kontaktni kut [9].

Jednadžba (1) odnosno Youngova jednadžba se u ovakvom zapisu koristi samo kad su u pitanju krute, glatke površine koje su homogene. Međutim u stvarnim uvjetima površine su rijetko takve. U stvarnosti se više susreću površine koje su hrapave i nehomogene. Kako bi mogla opisivati stvarne uvjete jednadžba je morala biti korigirana. Postoje dvije korekcije. To su Wenzelova i Cassie-Baxterova (slika 4.) [8].

Wenzelova korekcija se temelji na pretpostavci da kapljevinu ispunjava šupljine na neravnoj, hrapavoj površini. On uvodi faktor hrapavosti r koji je jednak omjeru stvarne i geometrijske površine. Korigirana Youngova jednadžba prikazana je jednadžbom (2) [10].

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_Y \quad (2)$$

θ_Y je kontaktni kut prema Youngu, a θ_w kontaktni kut prema Wenzelu dok je r spomenuti faktor hrapavosti.

Cassie-Baxterova korekcija se temelji na pretpostavci da kapljevinu ne ispunjava šupljive na neravnoj, hrapavoj površini. Korigirana Youngova jednadžba prikazana je jednadžbom (3) [11]:

$$\cos \theta_c = \varphi_1 \cos \theta_{Y,1} + \varphi_2 \cos \theta_{Y,2} \quad (3)$$

gdje je:

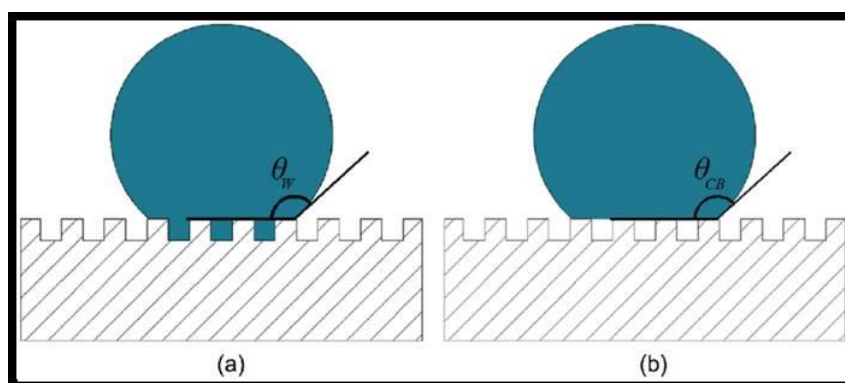
φ_1 – udio površine 1 (površina krutine),

φ_2 – udio površine 2 (udio površine ispunjen zrakom),

$\theta_{Y,1}$ – kontaktni kut površine 1, °,

$\theta_{Y,2}$ – kontaktni kut površine 2, °,

θ_c – Cassie-Baxterov kontaktni kut, °.



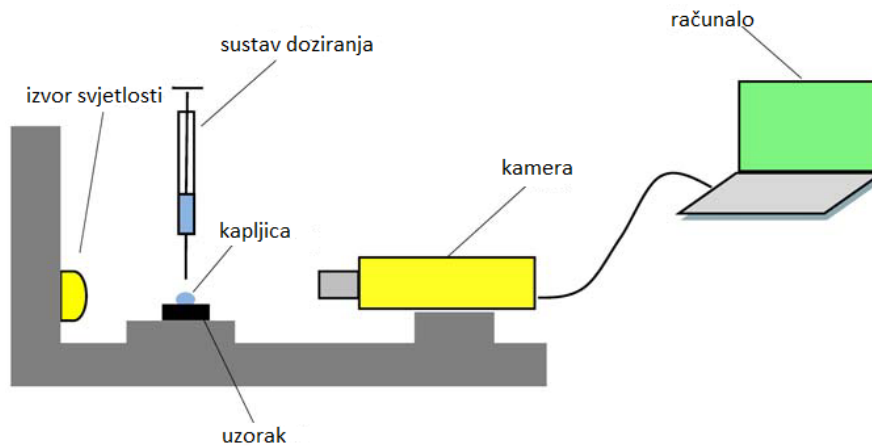
Slika 4. a) Wenzelov i b) Cassie-Baxterov kontaktni kut [12]

2.2.1.1. Metode mjerenja kontaktnog kuta

Dvije najčešće skupine u koje spadaju metode za mjerenje kontaktnog kuta su optičke metode te metode koje se temelje na mjerenju sile.

Najčešća optička metoda za mjerenje kontaktnog kuta je metoda direktnog mjerenja kontaktnog kuta koja se vrši goniometrom. (slika 5.) Goniometri se sastoje od izvora svjetlosti, nosača uzorka koji može biti kruti ili tekući, precizne injekcije kojom se ispušta kapljica i kamere koja je spojena na računalo na kojem se, uz pomoć softvera, određuje kontaktni kut. Shematski prikaz goniometra prikazan je na slici 6. [13].

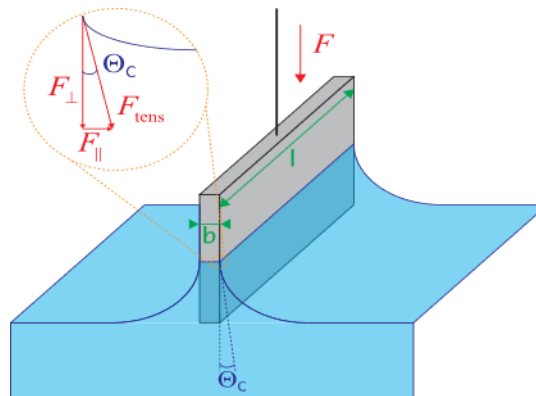
Dvije glavne prednosti ove metode su njezina jednostavnost i mala količina uzorka potrebnog za mjerenje. Glavni nedostaci su veća mogućnost onečišćenja uzorka kao i ovisnost ponovljivosti rezultata o mjeritelju [13, 14].



Slika 5. Pojednostavljeni shematski prikaz goniometra [15]

Jedna od metoda koja se temelji na mjerenju sile je metoda Wilhelmy pločice. (slika 6.) Metoda se temelji na uranjanju ploče između dvije kapljevine. Kada ploča dotakne površinu kapljevine javlja se sila koja je okomita na ploču i koja je u odnosu sa napetosti površine te kontaktnim kutom preko jednadžbe (4). [16].

$$\sigma = \frac{F}{l \cdot \cos\theta} \quad (4)$$



Slika 6. Prikaz metode Wilhelmy pločice [17]

2.2.2. Slobodna površinska energija

Slobodna površinska energija je fenomen koji je posljedica postojanja međumolekulskih interakcija na granici faza. To mogu biti Londonove sile, vodikove veze, Lewisove kiselo-bazne interakcije, Keesomove i Debayeove sile. Na temelju njih razvijeni su različiti matematički modeli računanja slobodne površinske energije [7,18].

2.2.2.1. Matematički modeli računanja slobodne površinske energije

Modeli za računanje slobodne površinske energije su: Zismanov model, Owens-Wendtov model, Wuov i kiselo-bazni model. U ovom radu korišteni su Owens-Wendtov, Wuov i kiselo-bazni model.

Owens-Wendtov model se još naziva i modelom geometrijske sredine. Temelji se na dvjema pretpostavkama. Prva pretpostavka je da se komponente slobodne energije površine mogu zbrajati. Slobodna površina energije je jednaka zbroju disperzijske γ^d i polarne komponente γ^p .

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (4)$$

Disperzijske sile predstavljaju doprinos van der Waalsovih i Londonovih sila, a polarne sile predstavljaju doprinos Keesomovih i Debayeovih sila.

Druga pretpostavka je da je slobodna energija međupovršine između faza kruto i tekuće jednaka geometrijskoj sredini slobodnih energija površine krute i tekuće faze.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (5)$$

Jednadžba (5) se uvodi u Youngovu jednadžbu čime se dobije jednadžba modela koja glasi:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (6)$$

Ako su za dvije kapljevine poznatih vrijednosti slobodnih površinskih energija izmjereni kontakti kutovi, mogu se definiranjem sustava dviju jednadžbi odrediti vrijednosti polarne i disperzijske komponente. Dakle, za izračunavanje slobodne površinske energije koriste se dvije kapljevine od kojih jedna ima izraženiju polarnu, a jedna izraženiju disperzijsku komponentu. Upravo zbog toga se najčešće koriste voda i dijodometan. Ovaj model se koristi kod sustava visokih energija [7, 19].

Drugi model je Wuov model koji se još naziva modelom harmonijske sredine. Temelj predstavljaju dvije pretpostavke. Prva pretpostavka je jednaka Owens-Wendtovom modelu. Vrijedi da je slobodna površinska energija jednaka zbroju disperzijske i polarne komponente. Druga pretpostavka kaže da je slobodna međupovršinska energija između krute i kapljevite faze jednaka harmonijskoj sredini slobodnih površinskih energija krute i kapljevite faze [7,19].

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 4 \left[\frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p} \right] \quad (7)$$

Uvrštavanjem u Youngovu jednadžbu dobije se jednadžba modela:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = 4 \left[\frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p} \right] \quad (8)$$

Jednako kao kod Owens-Wendtova modela, za izračunavanje slobodne površinske energije, koriste se dvije kapljevine od kojih jedna ima izraženiju polarnu, a druga izraženiju disperzijsku komponentu. Opet se najčešće koriste voda i dijodometan. Ovaj model se koristi kod sustava niskih energija [7,19].

Treći model koji je korišten u ovom radu je kiselo-bazni model. Ovaj model temelji se na pretpostavci da je ukupna međupovršinska energija jednaka sumi Lifshitz-van der Waalsovih sila (LW) u koje spadaju Keesom i Debayeove sile i kiselo-baznih sila koje djeluju kao posljedica kiselo-baznih interakcija [7,19].

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (9)$$

Kiselo-bazne interakcije se prikazuju kao produkt elektron akceptorskih, γ^+ i elektron donorskih, γ^- komponenti.

$$\gamma_{sl}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} \quad (10)$$

Lifshitz-van der Waalsove interakcije se prikazuju kao:

$$\gamma_{sl}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} \quad (11)$$

Iz toga slijedi da je slobodna međupovršinska energija jednaka:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}\right) \quad (12)$$

Kada se ta jednadžba uvrsti u Youngovu jednadžbu dobije se jednadžba modela:

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}\right) \quad (13)$$

Za razliku od prethodna dva modela, kod kiselo-baznog modela, definiran je sustav sa tri jednadžbe (13) odnosno potrebne su najmanje tri kapljevine za izračunavanje slobodne površinske energije. To su najčešće voda, formamid i dijodometan. Voda i formamid su polarne kapljevine, a dijodometan nepolarna kapljevina [7,19].

2.3. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing* – AM) je u početku bila poznata pod nazivom brza izrada prototipova. Naziv je korišten u brojnim granama industrije i koji je podrazumijevao brzu izradu prototipova ili modela iz kojih bi kasnije bili dobiveni konačni objekti. Međutim u suvremenijim primjenama tehnologije su se određeni dijelovi objekta pa i neki objekti mogli izraditi direktno na uređajima pa se taj naziv pokazao nedostatnim. Međunarodna komisija *ASTM International Committee F42* koristi naziv aditivna proizvodnja koji predstavlja procese povezivanja materijala pri pravljenju objekata iz 3D računalnih modela, najčešće sloj po sloj.

Aditivna proizvodnja započinje izradom 3D modela u CAD programu. Model se u odgovarajućem formatu učita na pisač. Pisač zatim izrađuje trodimenzionalni objekt.

Trodimenzionalni objekt se dobiva povezivanjem materijala sloj po sloj, a tehnologije aditivne proizvodnje se razlikuju po vrsti materijala, nastalim slojevima te načinu povezivanja slojeva. Tako su se razvile različite tehnologije od kojih su najčešće stereolitografija (SLA), tehnologija selektivnog laserskog sinteriranja (SLS) i tehnologija rastaljenim filamentom (FFF) [20, 21].

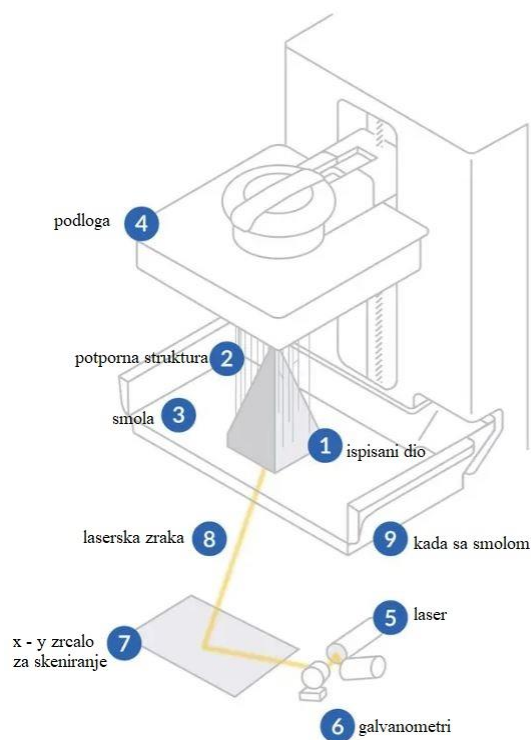
2.3.1. Stereolitografija (SLA)

Stereolitografija je postupak aditivne proizvodnje koji se temelji na postupku fotopolimerizacije. Kao materijali se koriste smole, fotopolimeri koji djelovanjem svjetlosti određene valne duljine očvrstu [20].

Danas se proizvode fotopolimerni materijali koji u svom završnom obliku imaju različita mehanička, optička i toplinska svojstva [22].

SLA 3D-pisač (slika 7.) sastoji se od kade sa smolom u kojoj se nalaze metakrilatni oligomeri, akrilatni monomeri i fotoincijator koji započinje proces fotopolimerizacije. Izvor svjetlosti je laser koji emitira vidljivu svjetlost. U ovom radu valna duljina laserske svjetlosti je 405 nm. Kada svjetlost obasja sloj smole, sloj očvrstne. Prije svakog sljedećeg sloja miješa se smola u kadi kako bi se osigurala jednaka raspodjela fotoincijatora, metakrilatnih oligomera i akrilatnih monomera. Svaki sljedeći sloj smole se obasja laserskom zrakom prilikom čega očvrstne i poveže se sa prethodnim slojem [21, 23].

Dobiveni trodimenzionalni proizvod nalazi se na potpornoj strukturi koju je potrebno ukloniti. Također se prikladnim otapalom uklanja višak smole. Prednosti ove tehnologije su mogućnost cjelodnevnog rada pisača i visoka razlučivost, a glavni nedostaci su potreba za korištenjem potpornih struktura i cijena fotopolimera [21].



Slika 7. Način postupka stereolitografije [24]

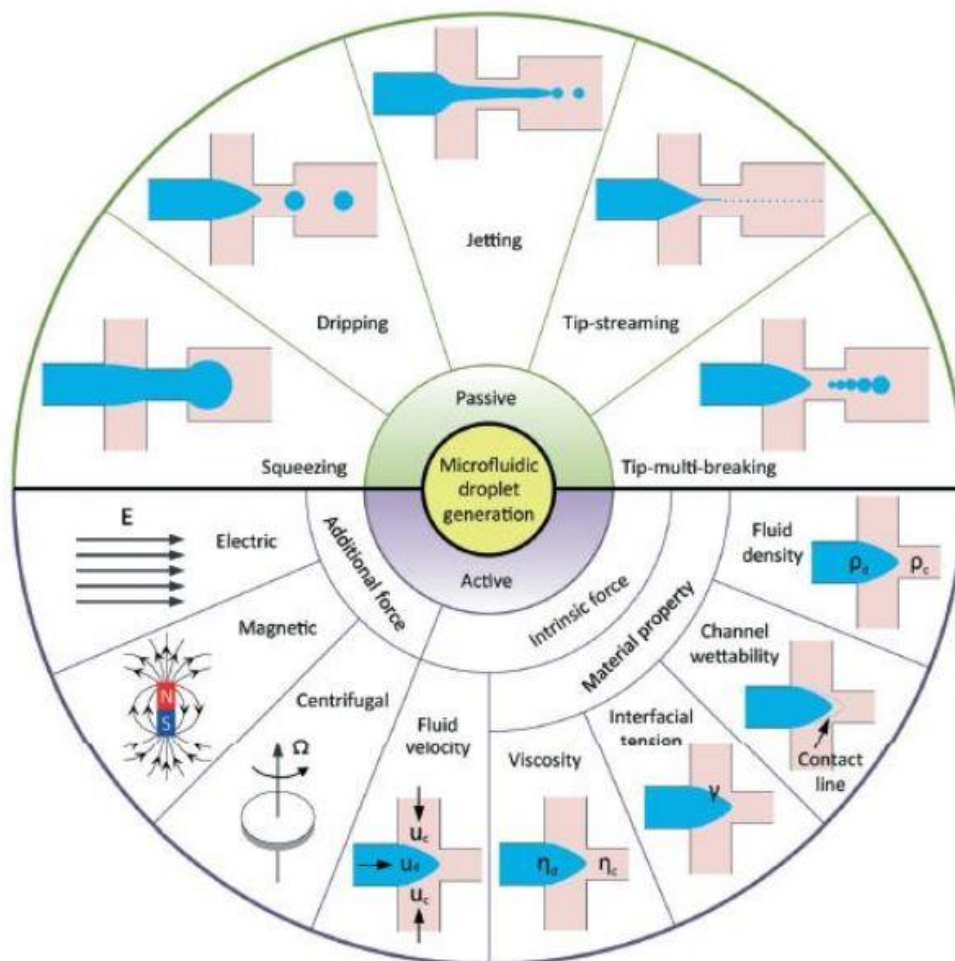
2.4. Mikroreaktori

Mikroreaktori su reakcijski sustavi mikrometarskih dimenzija izrađeni u potpunosti ili djelomično nekom od metoda mikrotehnologije i preciznog inženjerstva. Općenito manji uređaji znače nižu cijenu zbog manje količine materijala. Također, zauzimaju manje prostora. Mikroreaktori uz to poboljšavaju prijenos mase i topline kao i obrasce tokova. To je glavni razlog proučavanja mikroreaktora u području kemijskog inženjerstva [25].

2.4.1. Generatori kapljica

Jednu vrstu mikroreaktora predstavljaju generatori kapljica (engl. *Droplet Generator*). Danas se uvelike istražuju zbog sve većeg zanimanja za reakcije koje se odvijaju unutar kapljica. Kako bi se reakcija kontrolirala i rezultati bili ponovljivi, potrebno je dobiti kapljice jednake veličine i oblika [1].

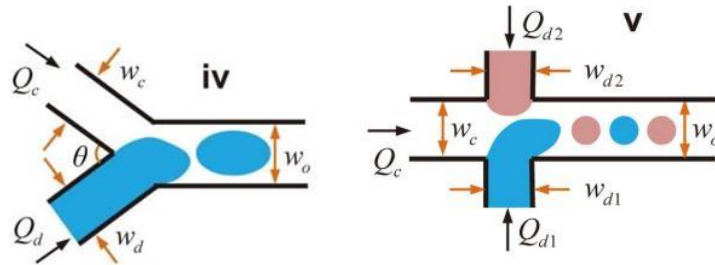
Generatori kapljica se dijele u dvije velike skupine. Mogu biti aktivni i pasivni. Kod aktivnih generatora kapljica potrebno je dovesti vanjsku silu kojom će se omogućiti manipulacija kapljicama. U pasivnim generatorima kapljica dvije nemješljive faze, od kojih je jedna dispergirana, a druga kontinuirana, dolaze u kontakt pri čemu nastaju kapljice. Tok je laminaran i karakteriziran malim Reynoldsovim brojem ($Re < 1$). Postoji više načina nastanka kapljica, a to su: istiskivanje (engl. *squeezing*), kapanje (engl. *dripping*), izbijanjem (engl. *jetting*) i strujanje (engl. *streaming*). (slika 8.) Kao posljedica kapilarne nestabilnosti nastaju kapljice na sve navedene načine osim istiskivanjem. Kapilarna nestabilnost se očituje kao nastojanje kapljevine da što više umanja međupovršinsku napetost smanjenjem međupovršine. Viskoznost i inercijske sile su u suprotnosti sa napetosti površine. Prve nastoje deformirati međupovršinu, a druge se tome opiru. Način nastanka kapljice te oblik kapljice ovisit će o tome koje od ovih sila prevladaju [1, 26].



Slika 8. Načini stvaranja kapljica u pasivnim i aktivnim generatorima kapljica [26]

Na nastajanje, odnosno volumen i stabilnost volumena kapljica te učestalost nastajanja kapljica može se utjecati i geometrijom generatora kapljica, promjerom kanala te spojem kanala, a utječe i omjer protoka ispitivanih kapljevina [26].

Na slici 9. prikazana su dvije vrste spoja kanala u generatoru kapljica koja su primjenjena u ovom radu.



Slika 9. Prikaz različitih spojeva kanala u generatorima kapljica.

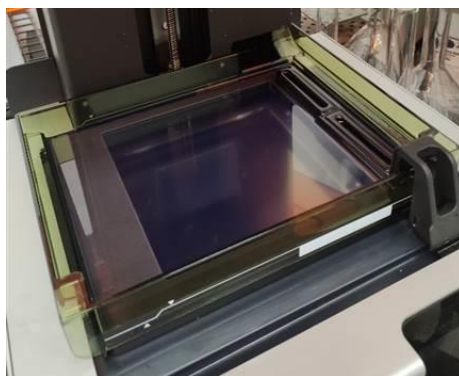
a) Y spoj b) dvostruki T spoj [26]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu je ispitan utjecaj spoja kanala u generatorima kapljica i hidrofobnost površine kanala na volumen i stabilnost volumena kapljica.

3.1. Materijali

Za ispitivanje je korištena smola pod trgovačkim nazivom High Temp, proizvođača Formlabs. (slika 10.). High Temp je fotoreaktivna smola koju čini mješavina metakrilatnih oligomera, akrilatnih monomera i fotoinicijatora. Smola je blago žute boje koju karakterizira miris akrilata. Temperatura vrenja je iznad $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a viskoznost oko 2,550 cps. U vodi je jako slabo topljiva, ali je topljiva u organskim otapalima. Temperatura postojanosti oblika je $238\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri 0,45 MPa tako da je ova smola pogodna za proizvode visoke toplinske stabilnosti. Potrebna je naknadna obrada kojom se modificiraju mehanička i toplinska svojstva. Pri izlasku iz pisača predmeti su djelomično prozirni. Veća prozirnost se postiže premazivanjem predmeta slojem smole koja očvrstne pod djelovanjem sunčeve ili laserske svjetlosti. Materijal je tako pogodan za uporabu u uvjetima gdje je potrebna dobra propusnost za svjetlost [27, 28].



Slika 10. Smola High Temp u 3D-pisaču

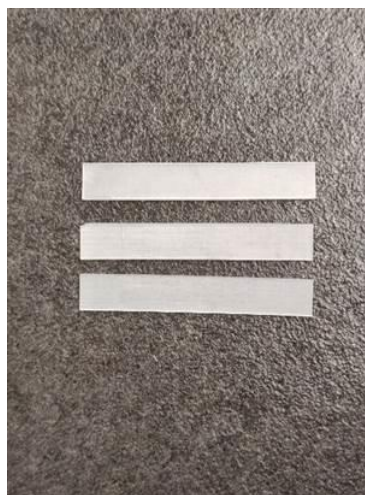
Za hidrofobizaciju površine korištena su dva komercijalna spreja za impregnaciju. To su: Erdal Protect i Bama All Protector. (slika 11.)



Slika 11. Sredstva za hidrofobizaciju površine

3.1.1. Nanošenje sredstava za hidrofobizaciju

Preliminarna ispitivanja vršena su na pločicama dimenzija $60 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$. (slika 12.) Pločice su ispisane na 3D-pisaču Form 2 SLA aditivnom tehnologijom. Dvije pločice su obrađene po jednim od dva korištena sredstva za hidrofobizaciju. Sredstva za hidrofobizaciju su nanosena metodom raspršivanja po površini ~ 5 s sa udaljenosti od nekoliko centimetara.



Slika 12. Pločice za preliminarna ispitivanja

Karakterizacija pločica je izvedena mjerenjem kontaktnog kuta te snimanjem FTIR spektra.

3.2. Karakterizacija

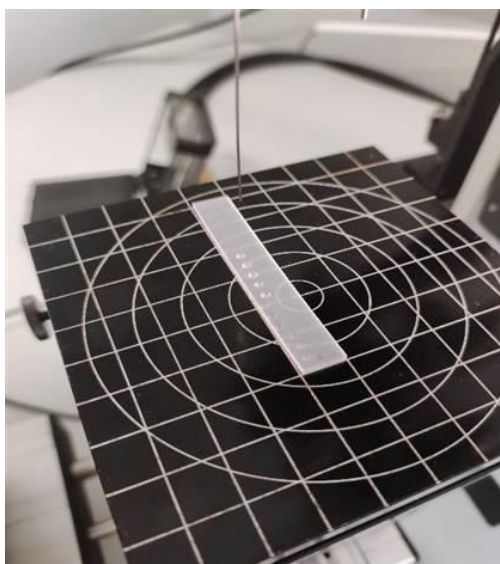
3.2.1. Mjerenje kontaktnog kuta

Kontaktni kut izmjeren je za referentnu pločicu na kojoj nisu bila nanesa sredstva za hidrofobizaciju i za dvije pločice koje su bile obrađene sredstvima za hidrofobizaciju. Mjerenje kontaktnog kuta pokazuje hidrofobnost odnosno hidrofilnost površine te promjene u hidrofobnosti ili hidrofilnosti uslijed korištenja različitih sredstava za hidrofobizaciju. Mjerenje kontaktnog kuta je provedeno na laboratorijskom goniometru DataPhysics OCA20. (slika 13.)



Slika 13. Laboratorijski goniometar DataPhysics OCA20

Kapljevine koje su se koristile za mjerenje su deionizirana voda, dijodometan i formamid. Volumen kapi vode i formamida bila je $2 \mu\text{l}$, a dijodometana $1,8 \mu\text{l}$. Brzina doziranja svake tekućine je bila $2 \mu\text{l/s}$. Mjerenja su izvedena pri laboratorijskim uvjetima pri čemu je temperatura bila $24 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Kontakti kut je mjereno nekoliko trenutaka nakon što je kap dotaknula površinu pločice. (slika 14.) Kod svakog uzorka je mjereno kontaktni kut sa tri do pet kapi svake kapljevine iz čega se onda računala srednja vrijednost. Iz srednje vrijednosti kontaktnog kuta je zatim izračunata srednja energija površine po Owens-Wendtovom, Wuovom i kiselo-baznom modelu.



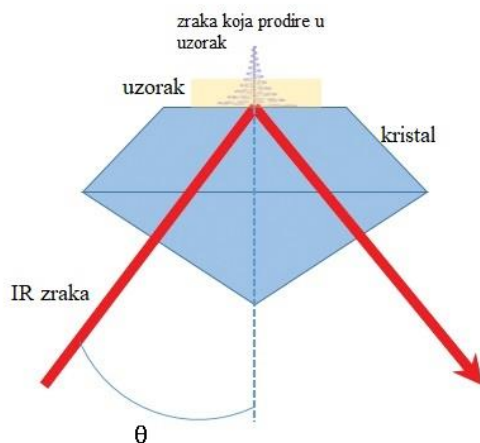
Slika 14. Mjerenje kontaktnog kuta

3.2.2. Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (FTIR)

Referentna pločica te dvije pločice obrađene hidrofobizirajućim sredstvom karakterizirane su infracrvenom spektroskopijom sa Fourierovom transformacijom. Za karakterizaciju je korišten FTIR spektrometar PerkinElmer, Spectrum One (slika 15.) uz korištenje dodatka za prigušenu totalnu refleksiju, ATR (engl. *attenuated total reflection*) čije je načelo rada prikazano na slici 16. Taj dodatak omogućuje brzu provedbu mjerenja jer ne zahtjeva posebnu pripremu uzorka. Kod ovakve karakterizacije je najvažnije ostvariti dobar kontakt između uzorka i kristala koji se nalazi u ATR dodatku.



Slika 15. FTIR spektrometar PerkinElmer, Spectrum One



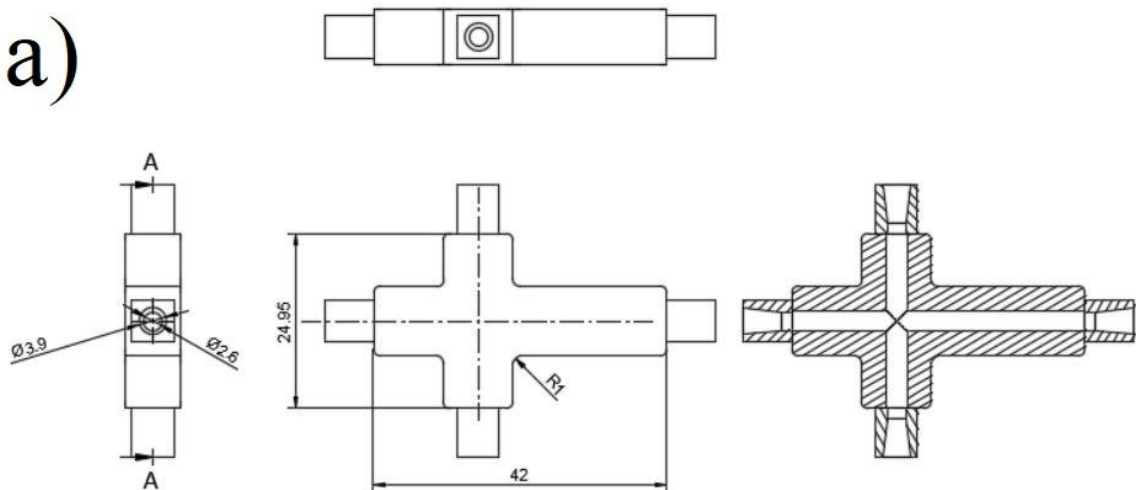
Slika 16. Načelo rada ATR dodatka [29]

3.3. 3D-ispis generatora kapljica

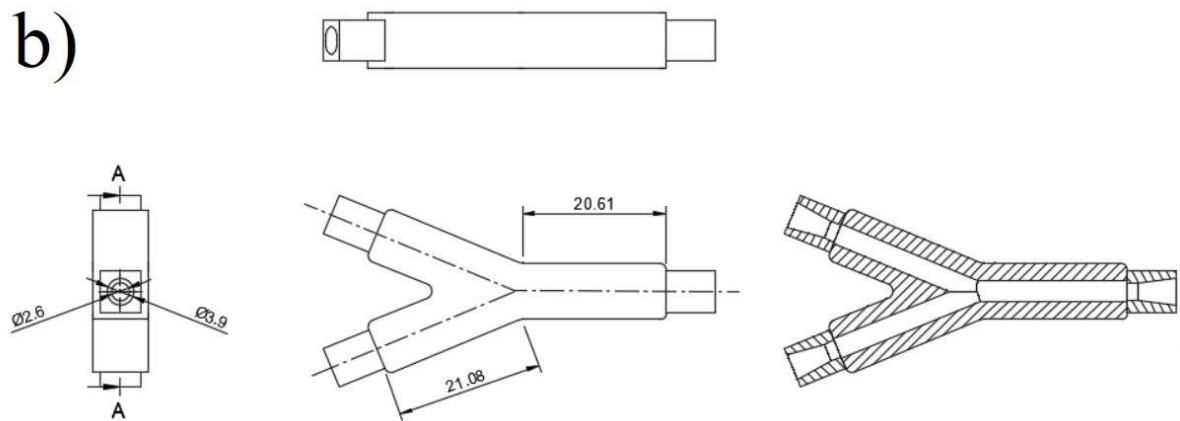
Kako bi se ispitaio utjecaj geometrije generatora kapljica na volumen i stabilnost volumena kapljica, ispisani su generatori kapljica sa dvostrukim T spojem i sa Y 45° spojem i konektorima. Promjeri kanala su 1,00 mm, 1,50 mm i 3,00 mm. Svaki od generatora kapljica ispisan je u tri primjerka, jedan je neobrađen, a kod druga dva primjerka površina kanalića je obrađena sredstvima za hidrofobizaciju.

3D modeli generatora kapljica napravljeni su u CAD programu Autodesk Fusion 360. Skice modela i 3D modeli su prikazani na slikama 17. do 19.

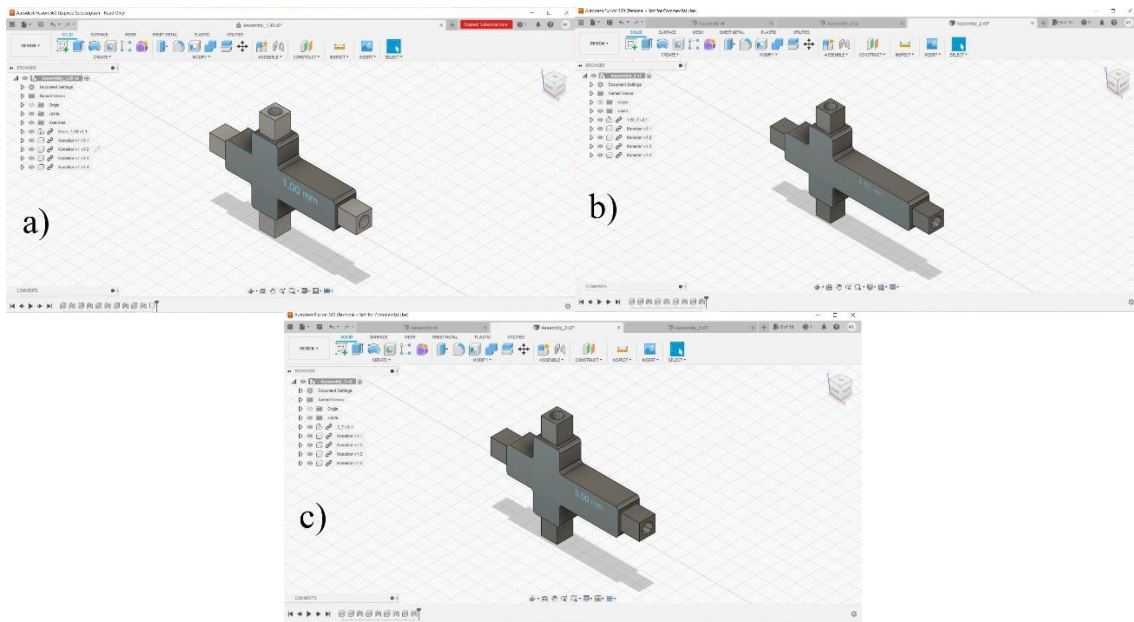
a)



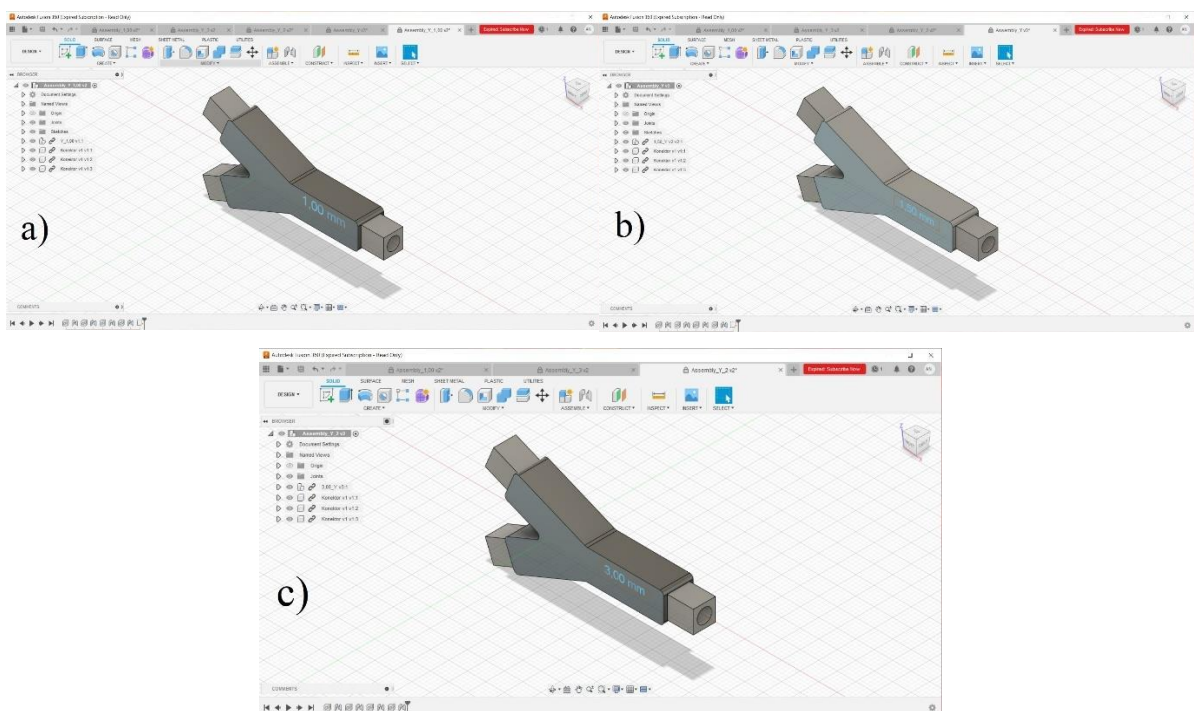
b)



Slika 17. Skice generatora kapljica a) dvostrukog T spoja i b) Y 45° spoja

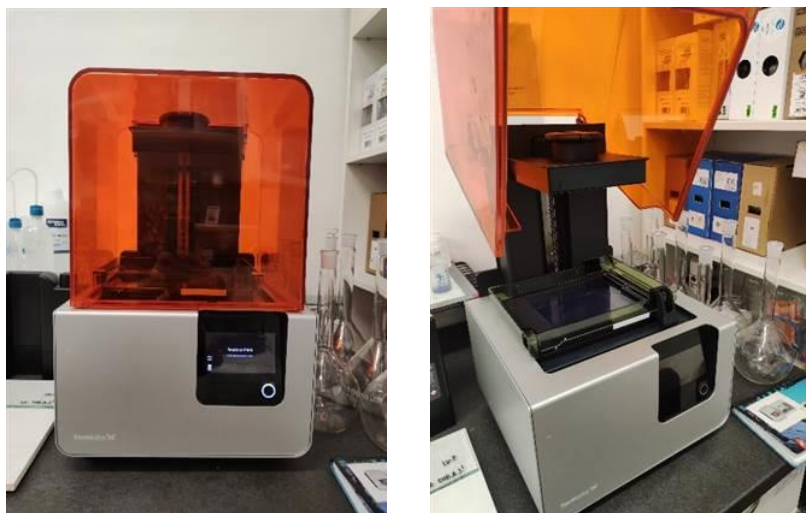


Slika 18. 3D modeli dvostrukog T spoja sa promjerom kanala: a) 1,00 mm, b) 1,50 mm i c) 3,00 mm



Slika 19. 3D modeli generatora kapljica Y 45° spoja sa promjerima kanala: a) 1,00 mm, b) 1,50 mm i c) 3,00 mm

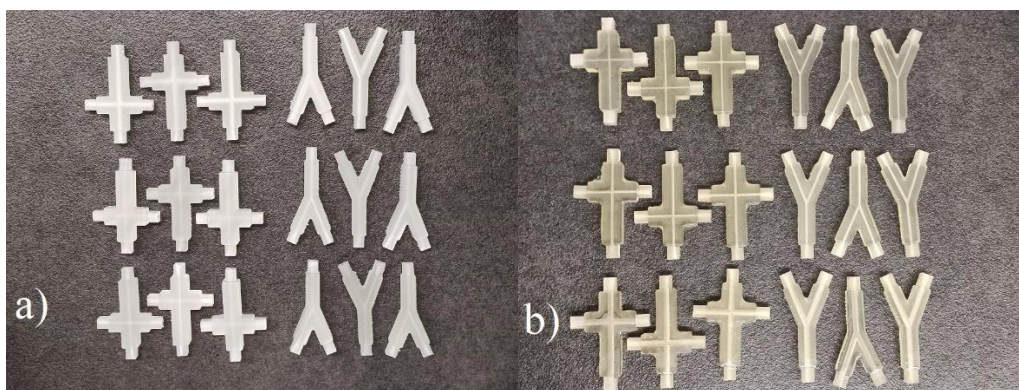
Za 3D-ispis je korišten 3D-pisač Form 2, proizvađača Formlabs. (slika 20.) Korištena aditivna tehnologija je sterolitografija.



Slika 20. 3D-pisač Form 2, proizvođača Formlabs

Nakon što su generatori kapljica ispisani, uronjeni su na nekoliko minuta u kadu sa izopropanolom kako bi se uklonila zaostala smola. Još su dodatno kanali isprani izopropanolom. Nakon toga su uklonjene potporne strukture sa generatora kapljica.

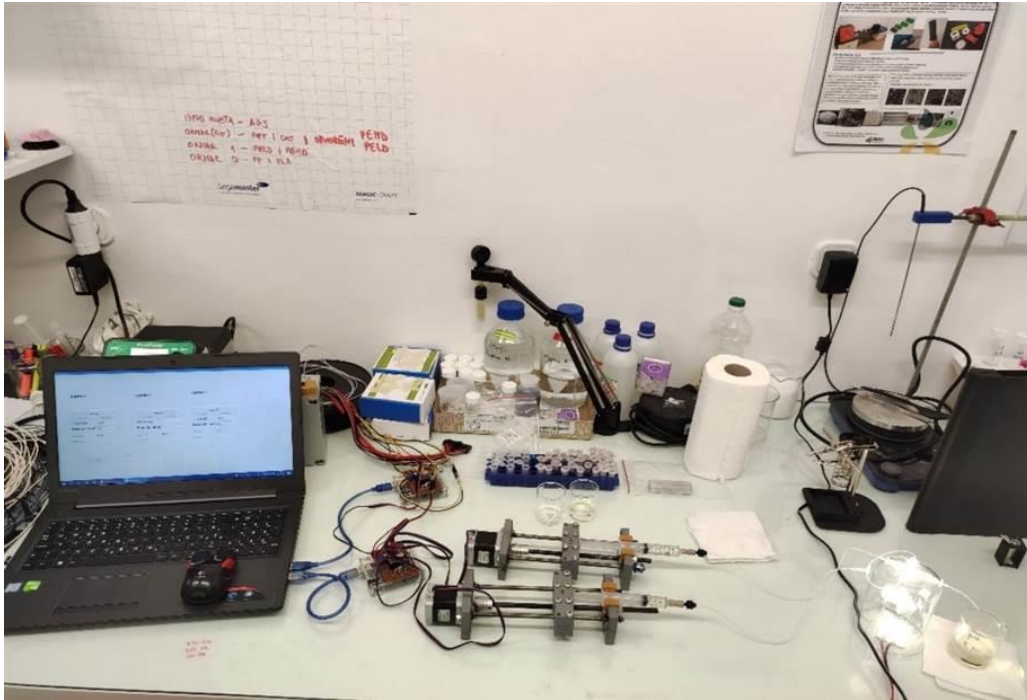
Vanjska površina generatora je dodatno premazana smolom i stavljena na sunčevu svjetlost kako bi očvrstnula. Ovim postupkom postiže se bolja prozirnost generatora kapljica kako bi se mogli pratiti protoci kapljevina kroz njih. Na slici 20. prikazani su generatori kapljica prije naknadne obrade i nakon naknadne obrade.



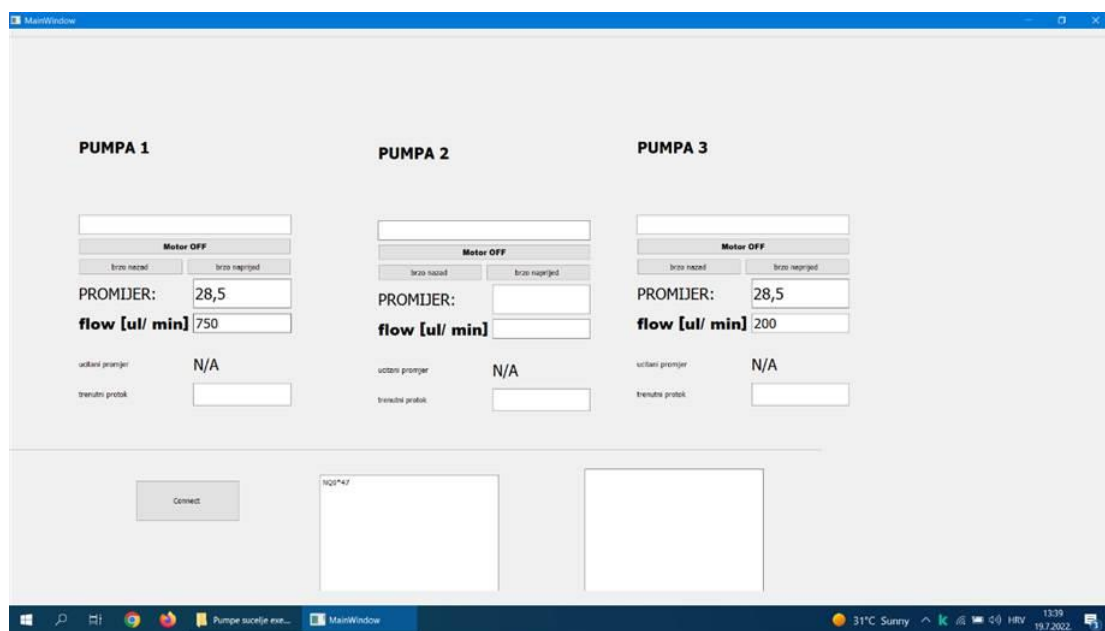
Slika 21. Generatori kapljica a) prije naknadne obrade b) nakon naknadne obrade

3.4. Provođenje eksperimenta

Za provođenje eksperimenta korištene su injekcijske pumpe kojima se upravljalo preko računala. (slike 22. i 23.) Dvije šprice su preko cjevčice i konektora spojene na generatore kapljica. Jedna šprica bila je napunjena vodom, a druga uljem. Kod dvostrukog T spoja, voda je pumpom dovodena centralno, a ulje je dovodeno na gornji i donji konektor. Kod Y spoja je pretpostavljeno da je svejedno na koji ulaz se dovodi koja kapljevita faza.



Slika 22. Aparatura za izvođenje eksperimenta



Slika 23. Sučelje programa za regulaciju protoka pumpe

Prilikom izvedbe eksperimenta, praćeno je kako oblik spoja generatora pri različitim protocima utječe na oblik i veličinu kapljica. Također, kako modifikatori površine utječu na oblik i veličinu kapljica. Korišteni protoci prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Protoci ulja i vode korišteni u eksperimentu

Ulje / $\mu\text{l}/\text{min}$	Voda / $\mu\text{l}/\text{min}$
500	100
750	200
750	500

Za usporedbu volumena i stabilnosti volumena formiranih kapljica računao se volumen kapljica prema formulama za volumen kugle i valjka:

$$V_k = \frac{4}{3}r^3\pi \quad (14)$$

$$V_v = r^2\pi \times h \quad (15)$$

V_k je volumen kugle, V_v je volumen valjka, h je visina valjka, a r polumjer kugle odnosno valjka. Polumjeri i visina kapljica su mjereni na slikama generatora kapljica koje su uslikane tijekom provođenja eksperimenta.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Mjerenje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije

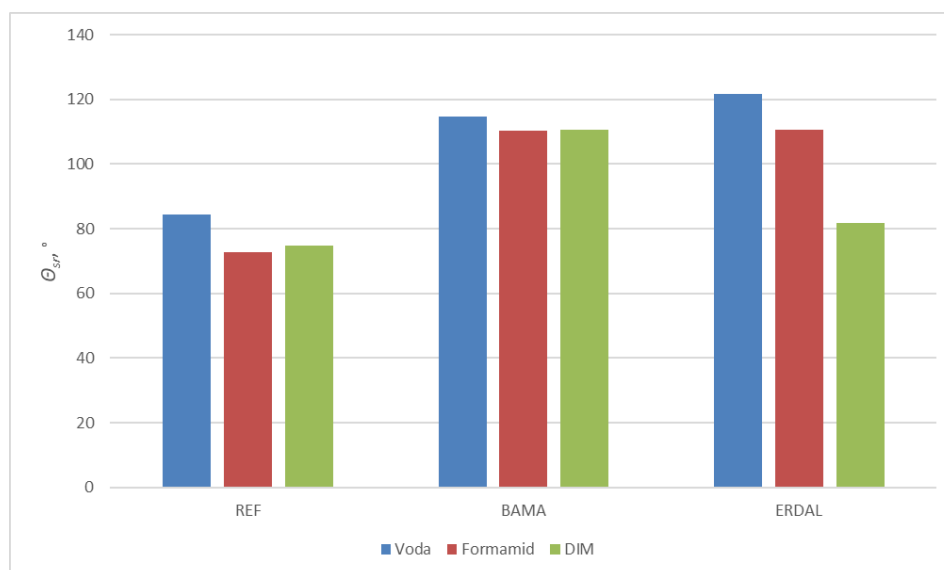
Rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta ispitivanog uzorka smole High Temp neobrađene i obrađene površine hidrofobizirajućim sredstvima te slobodne površinske energije izračunate prema tri modela (Owens-Wendt, Wu i kiselo-bazni) prikazani su tablici 3. i slikama 24. i 25. Mjerenje je izvedeno sa tri kapljevine: voda, formamid i dijodometan.

Tablica 3. Prikaz srednjih vrijednosti kontaktnog kuta, θ , i izračunatih slobodnih površinskih energija prema Owens-Wendtovom (OW), Wuovom (Wu) i kiselo-baznom modelu (AB) za materijal High Temp

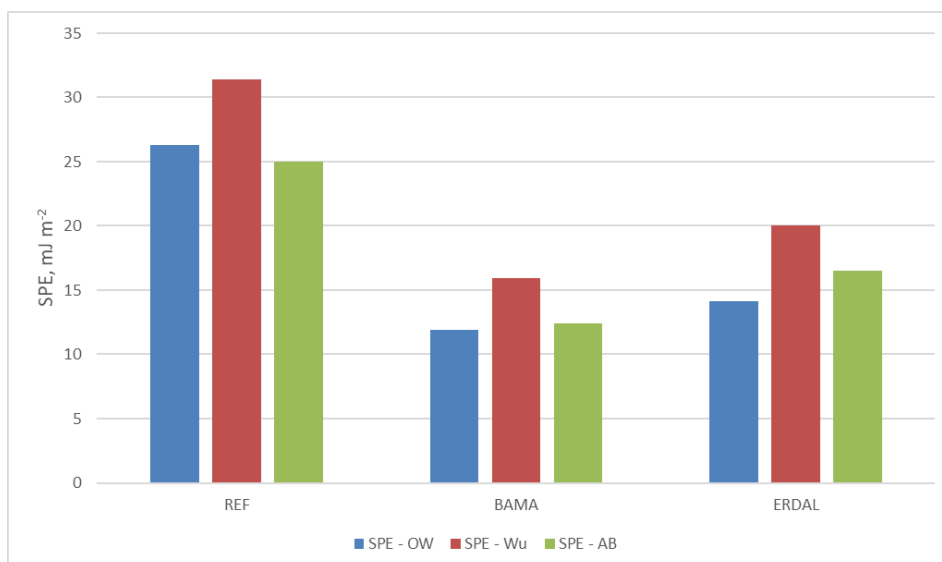
	θ_{sr} (°)			γ^{OW} (mJ m ⁻²)			γ^{Wu} (mJ m ⁻²)			γ^{AB} (mJ m ⁻²)			
	Voda	Formamid	DIM	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^{LW}	γ^A	γ^B
1	84,5 ± 13,9	72,8 ± 2,8	74,7 ± 10,4	26.3	19.2	7.0	31.4	21.8	9.6	25.0	20.3	0.6	8.7
2	114,8 ± 2,5	110,3 ± 1,2	90,6 ± 5,8	11.9	11.7	0.2	15.9	15.9	0.0	12.4	12.4	0.0	3.4
3	121,6 ± 3,2	110,6 ± 1,5	81,8 ± 6,9	14.1	14.1	0.0	20.0	20.0	0.0	16.5	16.5	0.0	0.9

* 1-referentni, neobrađeni uzorak; 2-sprej Bama All Protect; 3-sprej Erdal Protect

** γ -ukupna slobodna energija površine; γ^d -disperzijska komponenta; γ^p -polarna komponenta; γ^{LW} -doprinos Lifshitz-van der Waalsovih interakcija; γ^A , γ^B -doprinos kiselo-baznih interakcija



Slika 24. Grafički prikaz ovisnosti kontaktnog kuta tri kapljevine sa referentnim uzorkom i uzorcima obrađenim pojedinim sredstvima



Slika 25. Grafički prikaz promjene slobodne površinske energije ispitivanih uzoraka izračunatih prema tri modela

Kao što je moguće primjetiti u tablici 3. i na slici 24. vrijednosti kontaktnog kuta uzoraka sa površinom koja je obrađena nekim od hidrofobizirajućih sredstava su veće u odnosu na neobrađeni uzorak. Dakle, sredstva su pogodna za hidrofobizaciju površine i jednako su dobra.

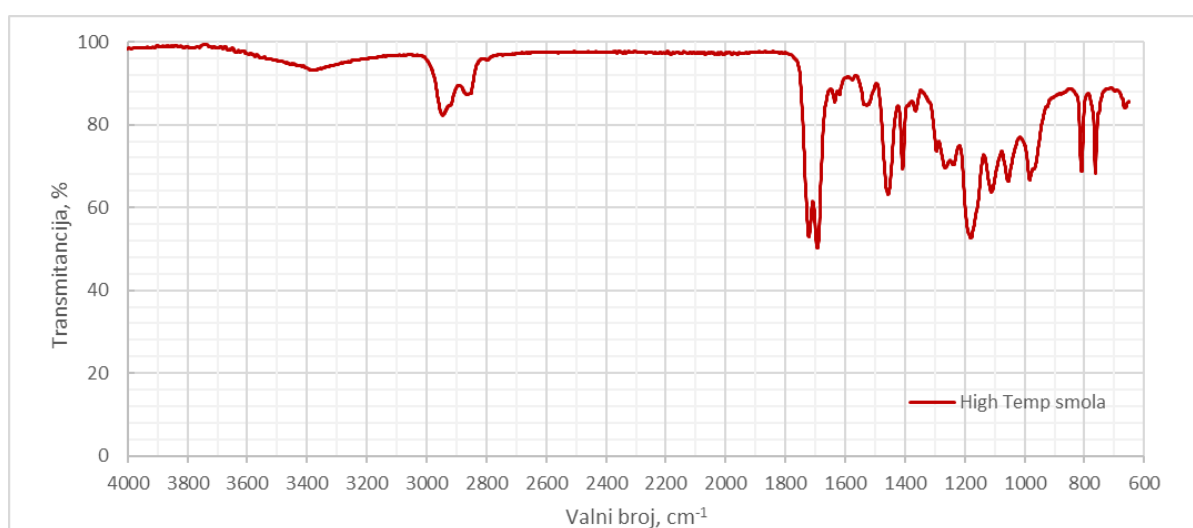
U tablici 3. i na slici 25. se može uočiti da vrijednosti slobodnih površinskih energija prema svim modelima opadaju kod uzoraka čija je površina obrađena hidrofobizirajućim sredstvom u odnosu na referentni, neobrađeni uzorak.

U tablici 3. se može vidjeti da bazna komponenta opada kod uzoraka obrađenih nekim od sredstava za hidrofobizaciju. Kisela komponenta iznosi 0 mJ m⁻² kod uzoraka čija je površina obrađena sredstvima za hidrofobizaciju.

4.2. FTIR analiza

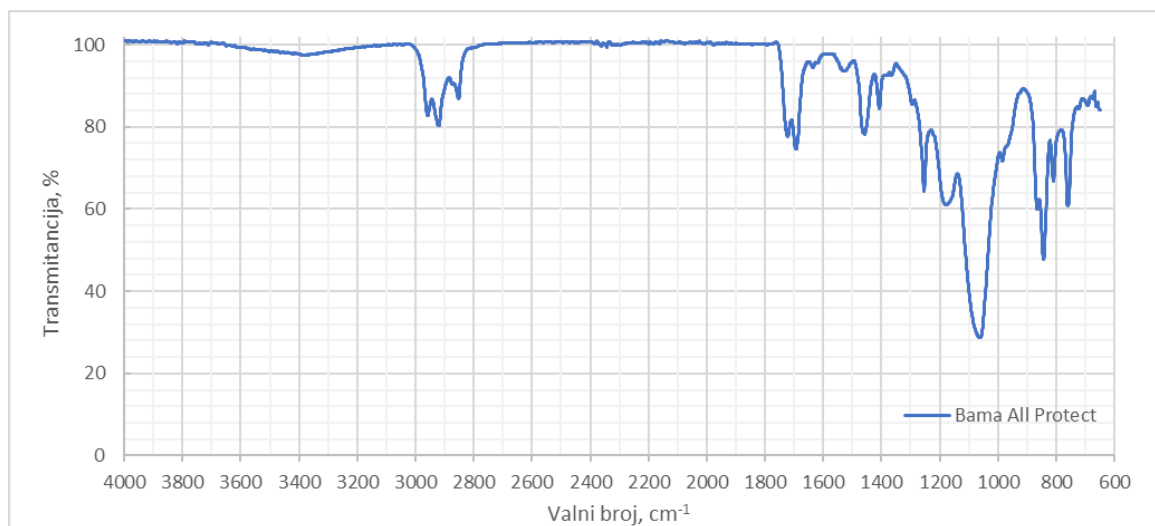
Površina polimera High Temp kao i površina obrađena sredstvima Bama All Protect i Erdal Protect analizirana je pomoću infracrvene spektrometrije sa Fourierovom transformacijom. Za identifikaciju vrpci koje su prisutne na dobivenim spektrima korišteni su podatci dostupni u literaturi [30,31,32].

Na slici 26. prikazan je snimljeni spektar za neobrađeni uzorak smole High Temp. Dva maksimuma koja se javljaju pri valnim brojevima 2862 cm^{-1} i 2946 cm^{-1} odgovaraju istezanju C – H veze (CH_2). Maksimumi koji se javljaju pri 1721 cm^{-1} i 1693 cm^{-1} odgovaraju istezanju C = O veze. Maksimumi pri valnim brojevima 762 cm^{-1} i 810 cm^{-1} odgovaraju savijanju C – H veze te maksimumi pri 1407 cm^{-1} i 1457 cm^{-1} odgovaraju savijanju C – H veze. Maksimum pri valnom broju 1179 cm^{-1} odgovara C – O istezanju.



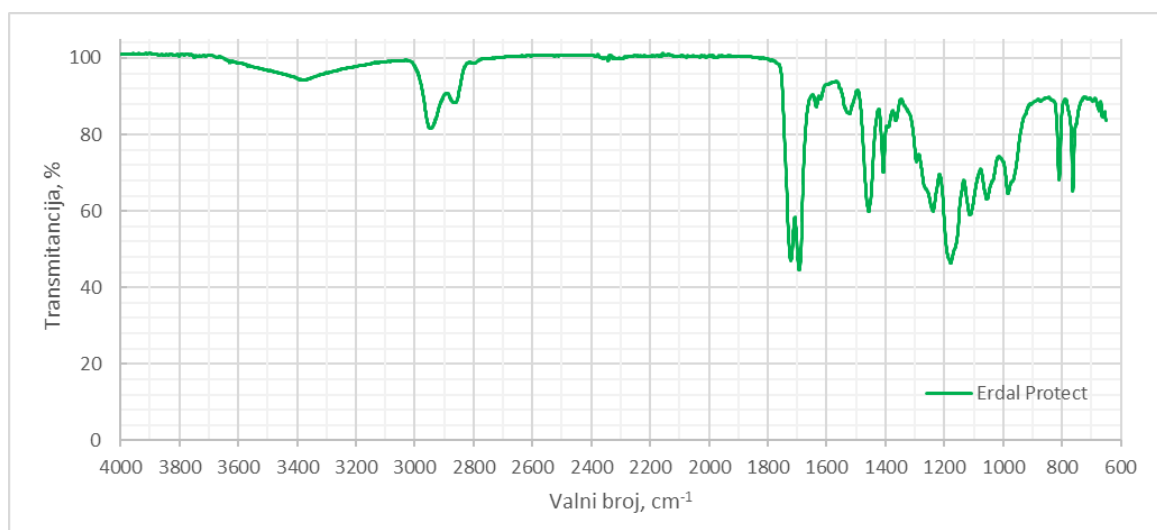
Slika 26. FTIR spektar za smolu High Temp

Na slici 27. Prikazan je FTIR spektar površine High Temp smole obrađene sredstvom Bama All Protect. Maksimum koji se nalazi na valnom broju 1060 cm^{-1} odgovaraju Si – O interakcijama. Maksimum na valnom broju 843 cm^{-1} odgovara Si – C interakcijama, a na valnom broju 1253 cm^{-1} maksimum odgovara istezanju C – O veze. Ostali maksimumi se poklapaju sa onima kod referentnog uzorka samo su smanjenog inteziteta što je posljedica drugačije okoline veze. Dakle, može se zaključiti da primjenjeno sredstvo pripada skupini silana.



Slika 27. FTIR spektar za High Temp smolu čija je površina obrađena sredstvom Bama All Protect

Na slici 28. prikazan je FTIR spektar uzorka smole High Temp obrađene sredstvom za hidrofobizaciju Erdal Protect. Za maksimume koji se pojavljuju u području od 1000 cm^{-1} do 1400 cm^{-1} se može pretpostaviti da odgovaraju istezanju C – F veza jer je na ambalaži spreja Erdal Protect označeno da sredstvo pripada skupini perfluoriranih ugljikovodika. Ostali maksimumi su jednaki kao kod referentnog uzorka samo promijenjenog inteziteta što upućuje na drugačiji okolinu veze.



Slika 28. FTIR spektar za High Temp smolu čija je površina obrađena sredstvom Erdal Protect

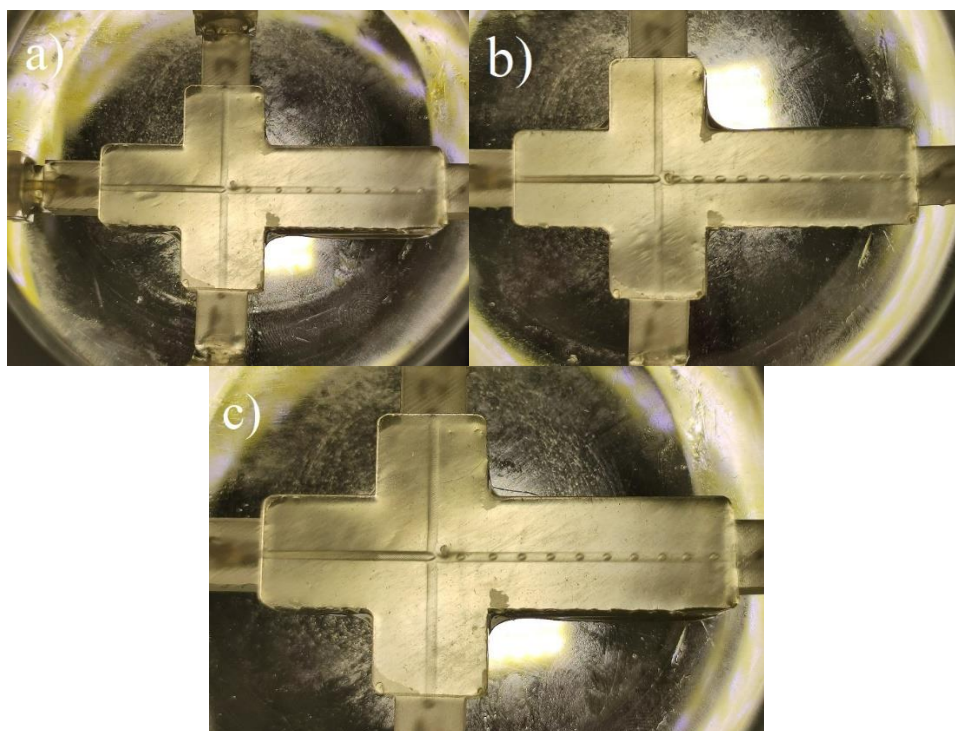
4.3. Rezultati ispitivanja u generatorima kapljica

Za provedbu eksperimenta korištene su dvije ulazne struje: ulje i voda. Kod dvostrukog T spoja voda je pumpom dovedena na centralni konektor, a ulje na gornji i donji konektor. Kod Y spoja je pretpostavljeno da je svejedno na koji način se uvode korištene kapljevine. Korišteni protoci su prikazani u tablici 2.

4.3.1. Rezultati ispitivanja u generatoru kapljica dvostrukog T spoja

4.3.1.1. Generatori kapljica promjera kanala 1,00 mm

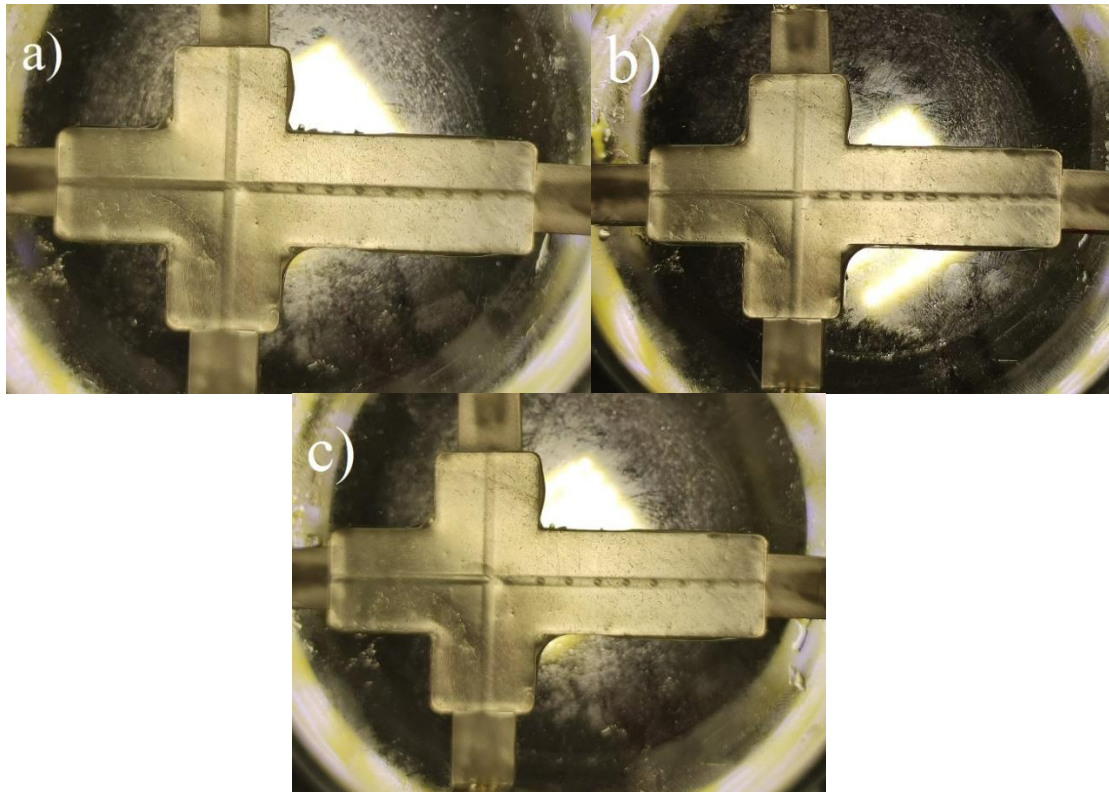
Na slici 29. prikazana je usporedba veličina i oblika kapljica formiranih u generatoru kapljica promjera kanala 1,00 mm pri različitim protocima. Pri svakom protoku kapljice se formiraju na spoju kanala kapanjem. Pri protoku 750:500 nastaju kapljice valjkastog oblika, a pri protoku 500:100 sferične kapljice. Pri protoku 750:200 nastaju kapljice i sferičnog i valjkastog oblika. Kod protoka 500:100 u izlaznom kanaliću može se primjetiti šest do osam kapljica. Razmaci između kapljica su promjenjivi. Kod protoka 750:500 u izlaznom kanalu može se primjetiti 12 kapljica, a kod protoka 750:200 deset kapljica. Razmaci između kapljica su kod ova dva protoka stabilni.



Slika 29. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u neobrađenim generatorima kapljica promjera kanala 1,00 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

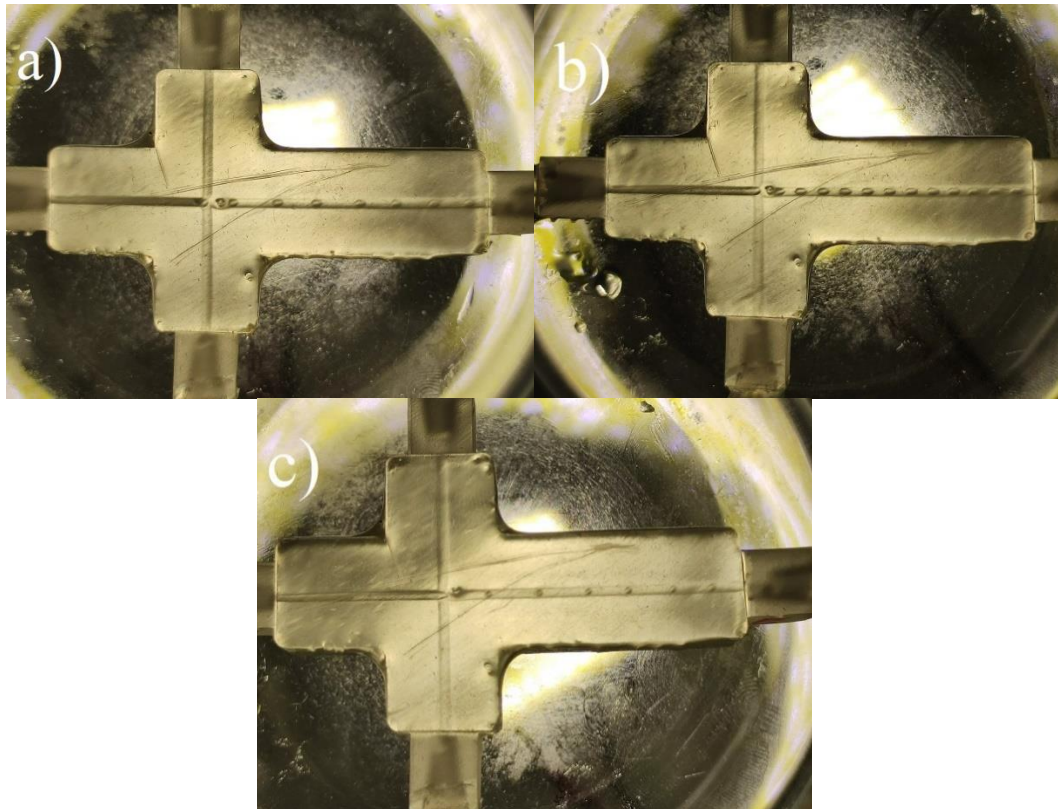
Na slici 30. je prikazana usporedba veličine i oblika kapljica u generatoru kapljica promjera kanala 1,00 mm čija je površina obrađena sredstvom Bama All Protect pri različitim protocima. Kod svih generatora kapljice se formiraju na spoju kanala kapanjem. Kod protoka 750:500 nastaju kapljice valjkastog oblika, a kod ostala dva protoka sferične kapljice. U sva tri slučaja razmak između kapljica je bio stabilan. Broj kapi u izlaznom kanalu kod protoka 500:100 je 10, kod protoka 750:500 je 12, a kod protoka 750:200 je 9.



Slika 30. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica obrađenog sredstvom Bama All Protect promjera kanala 1,00 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

Na slici 31. prikazana je usporedba veličine i oblika kapljica formiranih u generatoru kapljica promjera kanala 1,00 mm čija je površina kanalića obrađena sredstvom Erdal Protect. Pri sva tri protoka kapljice su se formirale na spoju kanala kapanjem. Kod protoka 750:200 nastaju sferične kapljice dok kod druga dva protoka nastaju kapljice valjkastog oblika. Promjenjiv razmak između nastalih kapljica prisutan je kod protoka 500:100 i 750:200. Broj kapljica u izlaznom kanalu kod protoka 500:100 je između pet i sedam, a kod protoka 750:200 je između šest i devet. Kod protoka 750:500 u izlaznom kanalu se nalazi 12 kapljica.

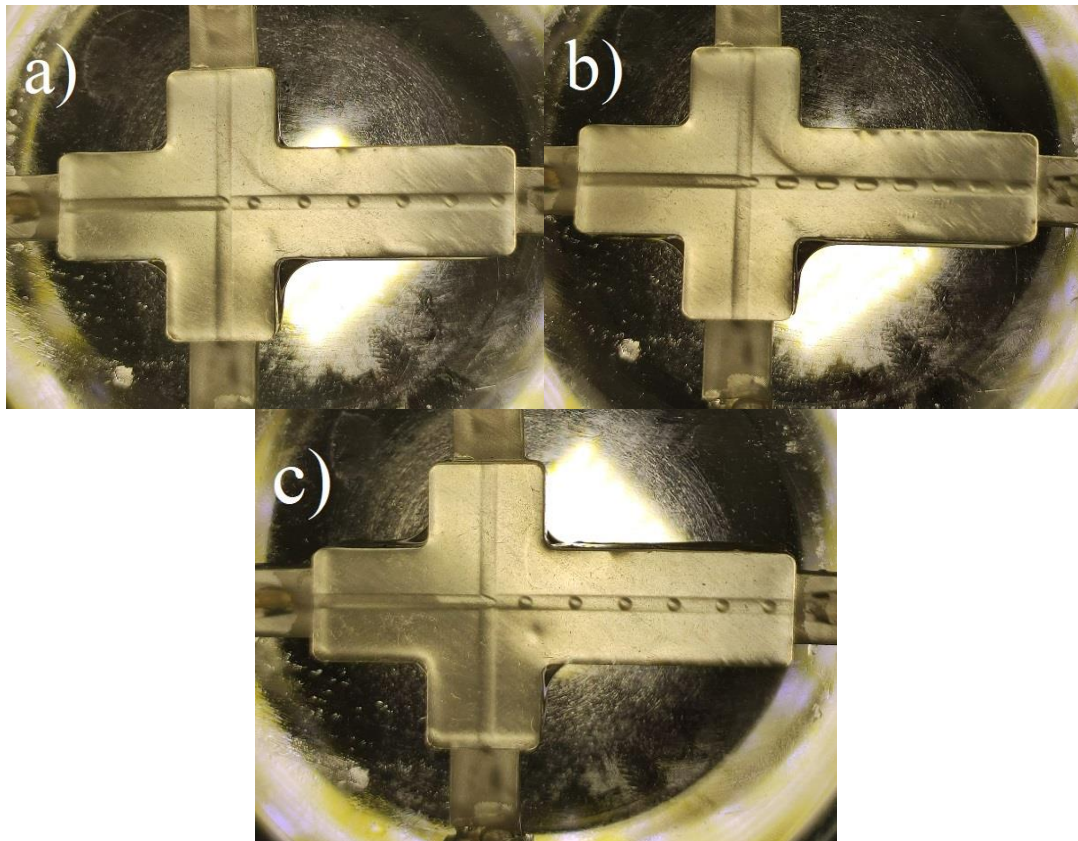


Slika 30. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica obrađenog sredstvom Erdal Protect promjera kanala 1,00 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

4.3.1.2. Generatori kapljica promjera kanala 1,50 mm

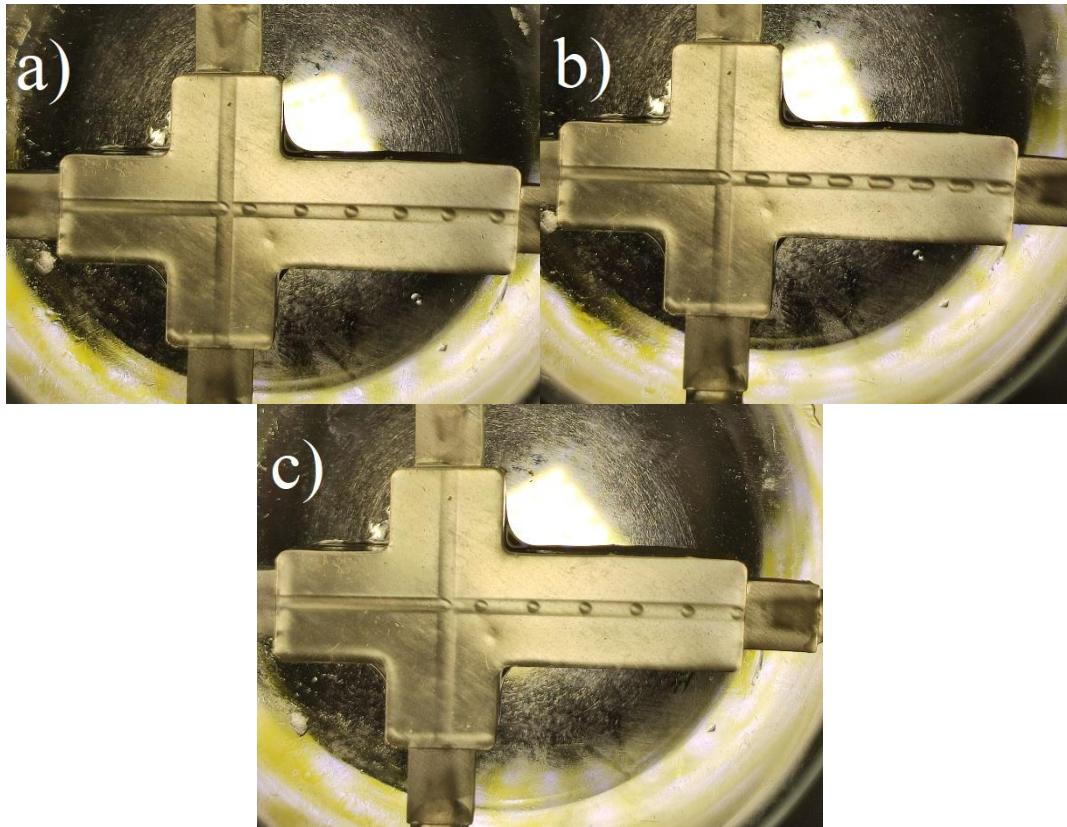
Na slici 32. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u neobrađenom generatoru kapljica promjera kanala 1,50 mm pri različitim protocima. Kod sva tri protoka kapljice se formiraju na spoju kanala generatora kapanjem. Sferične kapljice nastaju kod protoka 500:100 i 750:200 dok kapljice valjkastog oblika nastaju kod protoka 750:500. Razmaci između kapljica kod protoka 500:100 i 750:200 su ujednačeni i u izlaznom kanalu se može vidjeti po šest kapljica jednakih veličina. Razmak kapljica kod protoka 750:500 je neujednačen sa šest do devet kapljica u izlaznom kanalu.



Slika 32. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u neobrađenim generatorima kapljica promjera kanala 1,50 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

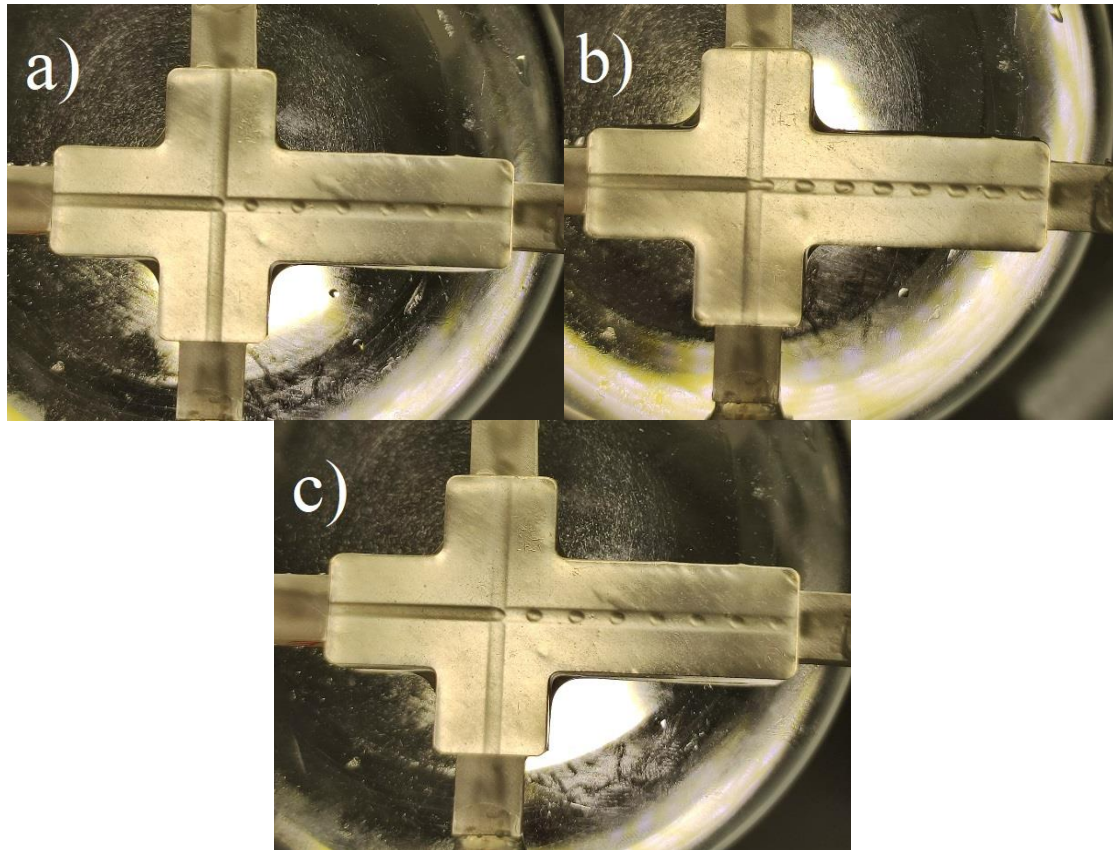
Na slici 33. prikazana je usporedba veličina i oblika formiranih kapljica u generatorima kapljica promjera kanala 1,50 mm čija je površina obrađena sredstvom Bama All Protect. U sva tri slučaja kapljice nastaju na spoju kanala kapanjem. Pri protoku 500:100 nastaju i sferične i valjkaste kapljice dok je kod protoka 750:500 oblik kapljica valjkast, a kod protoka 750:200 sferičan. Razmak između kapljica je u sva tri slučaja ujednačen.



Slika 33. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica obrađenog sredstvom Bama All Protect promjera kanala 1,50 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

Na slici 34. je prikazana usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica promjera kanala 1,50 mm čija je površina obrađena sredstvom Erdal Protect. Pri sva tri protoka kapljice se formiraju na spoju kanala kapanjem. Kod protoka 500:100 nastaju sferične kapljice dok se kod druga dva protoka formiraju kapljice valjkastog oblika. Kod protoka 500:100 u izlaznom kanalu vidljivo je pet do šest kapljica, a u ostalim protocima po sedam kapljica.

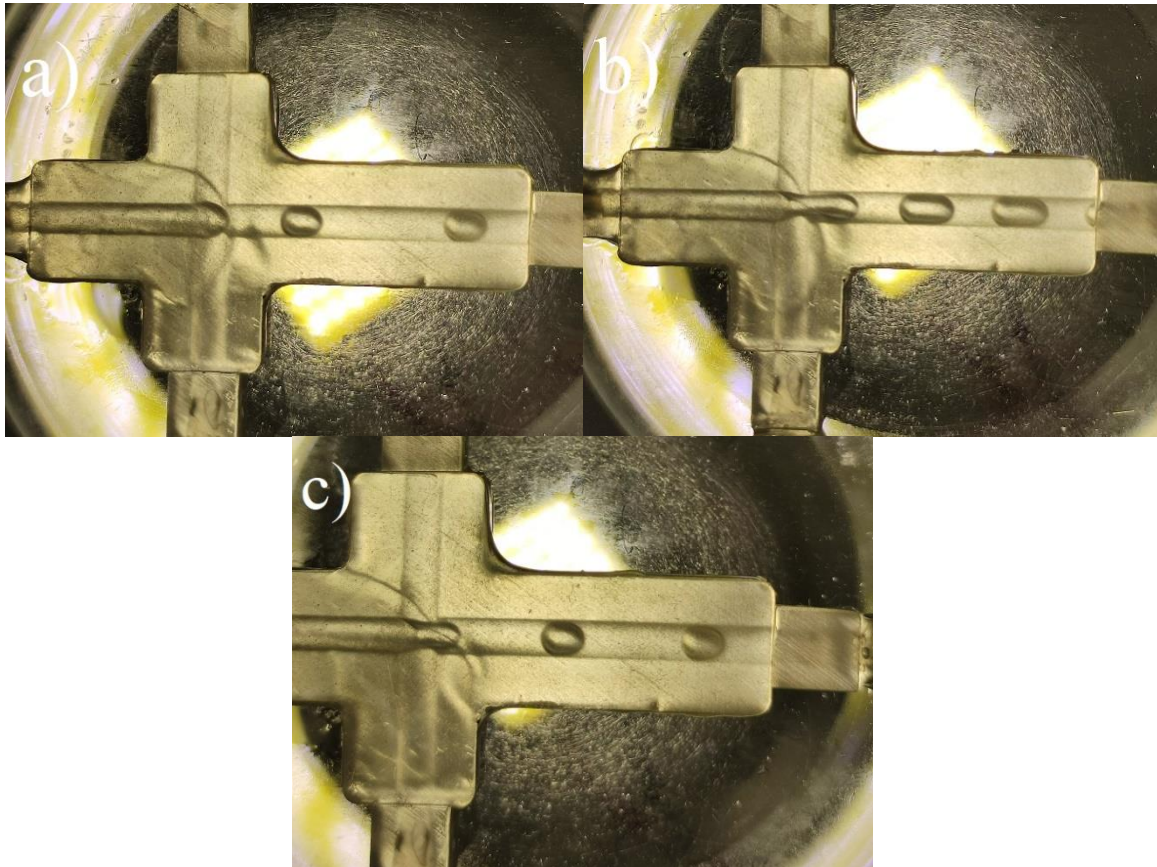


Slika 34. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica obrađenog sredstvom Erdal Protect promjera kanala 1,50 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

4.3.1.3. Generatori kapljica promjera kanala 3,00 mm

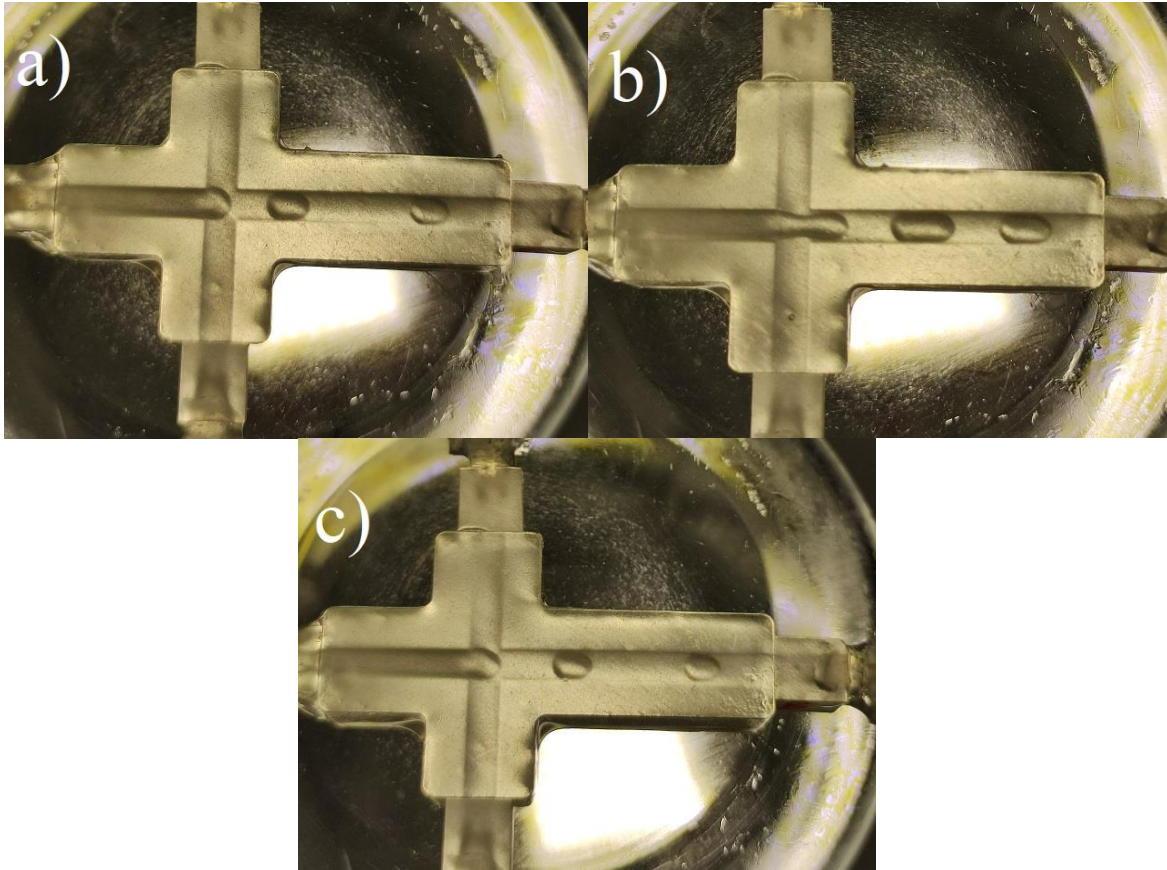
Na slici 35. prikazana je usporedba veličine i oblika kapljica formiranih u neobrađenom generatoru kapljica promjera kanala 3,00 mm. Pri sva tri protoka kapljice se formiraju na spoju kanala istiskivanjem i imaju valjkasti oblik. Najujednačeniji razmak između kapljica je kod protoka 500:100 pri kojem su u izlaznom kanalu uvijek dvije kapljice. Razmaci između kapljica kod protoka 750:500 i 750:200 su neujednačeni i nastaju po dvije do tri kapljice u izlaznom kanalu.



Slika 35. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u neobrađenim generatorima kapljica promjera kanala 3,00 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

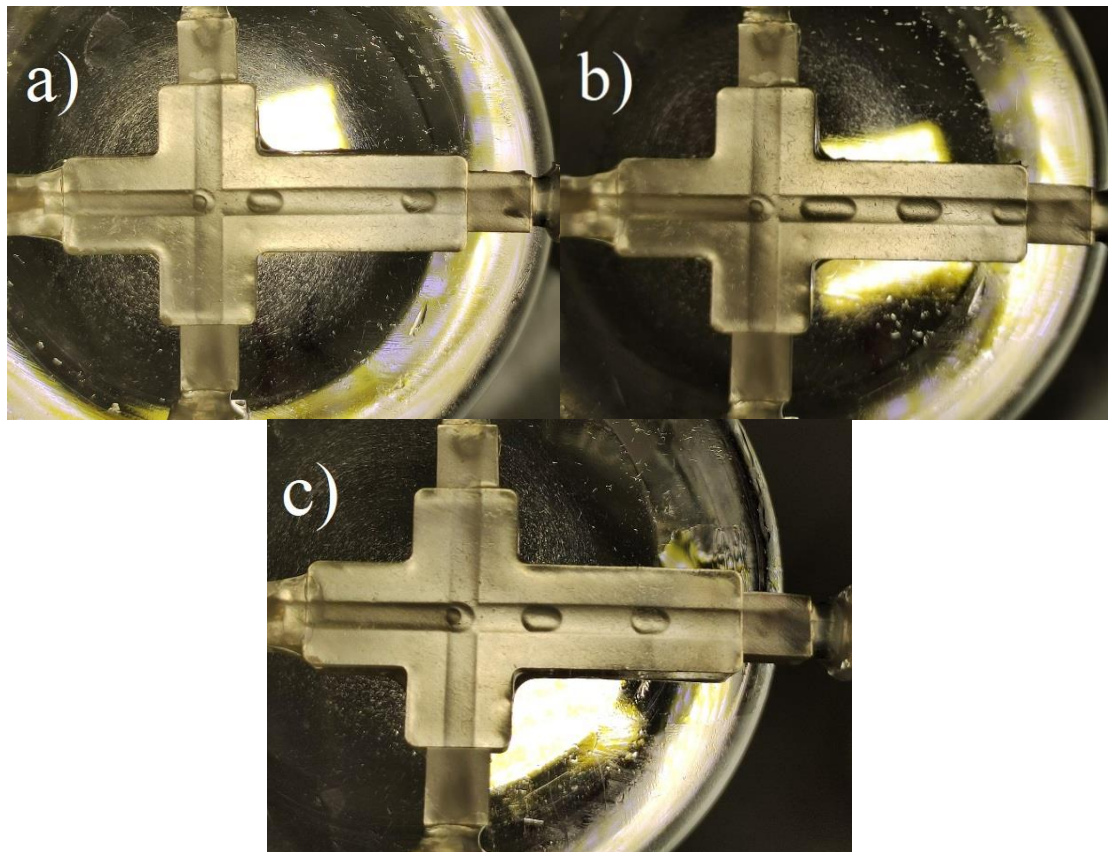
Na slici 36. je prikazana usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica promjera kanala 3,00 mm čija je površina obrađena sredstvom Bama All Protect. U sva tri slučaja kapljice se formiraju na spoju kanala istiskivanjem i valjkastog su oblika. Najnestabilniji razmak između kapljica je kod protoka 750:500. Međutim i pri ostalim protocima je razmak između kapljica promjenjiv pa broj kapi u izlaznom kanalu varira od dvije do tri kapi.



Slika 36. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica obrađenog sredstvom Bama All Protect promjera kanala 3,00 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

Na slici 37. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica promjera kanala 3,00 mm čija je površina kanalića obrađena sredstvom Erdal Protect. Pri sva tri protoka kapljice se formiraju na spoju kanala istiskivanjem i valjkastog su oblika. Najnestabilniji razmak između kapljica je pri protoku 750:500. Kod protoka 500:100 u izlaznom kanalu mogu se zapaziti jedna do dvije kapljice, a kod protoka 750:200 jedna do tri kapljice. Kod protoka 750:500 razmak između kapljica i veličina kapljica se stalno mijenjaju pa je teško odrediti koliko je kapljica u izlaznom kanalu.



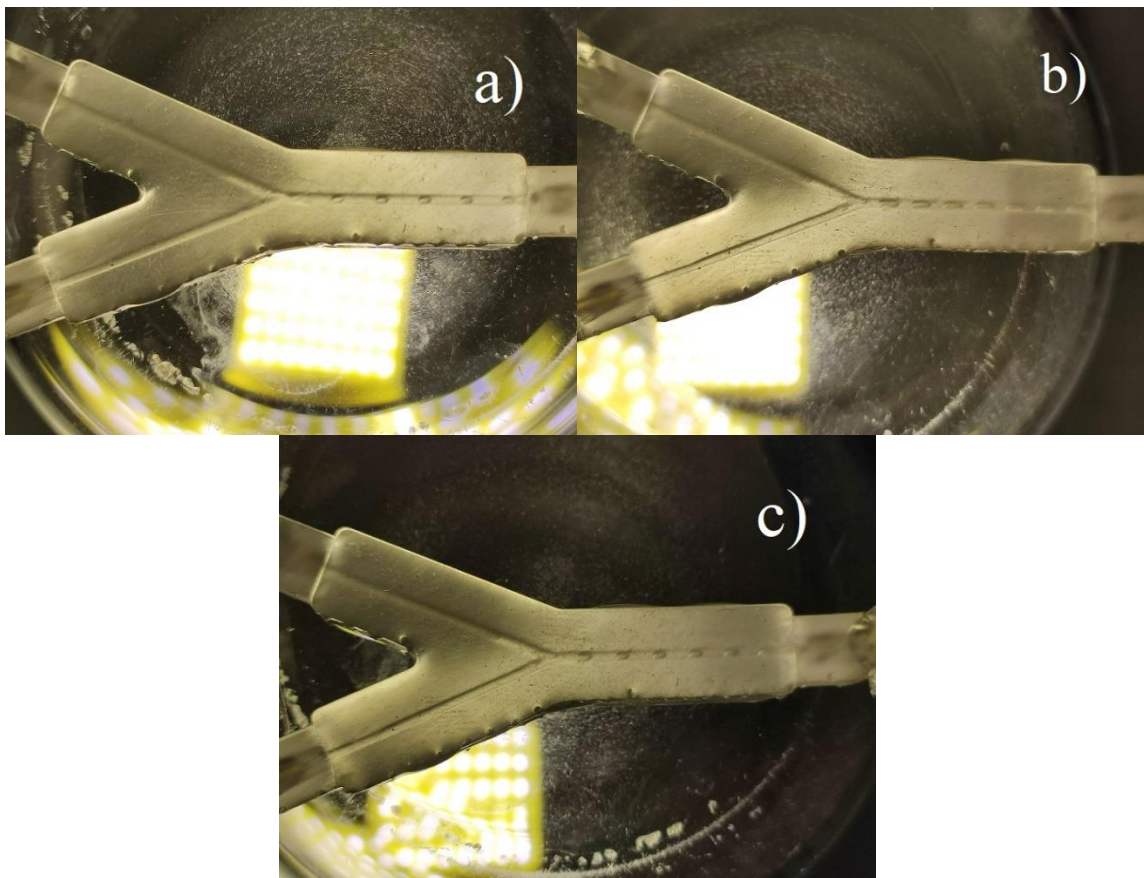
Slika 37. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica obrađenog sredstvom Erdal Protect promjera kanala 3,00 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

4.3.2. Rezultati ispitivanja u generatoru kapljica Y 45° spoja

4.3.2.1. Generatori kapljica promjera kanala 1,00 mm

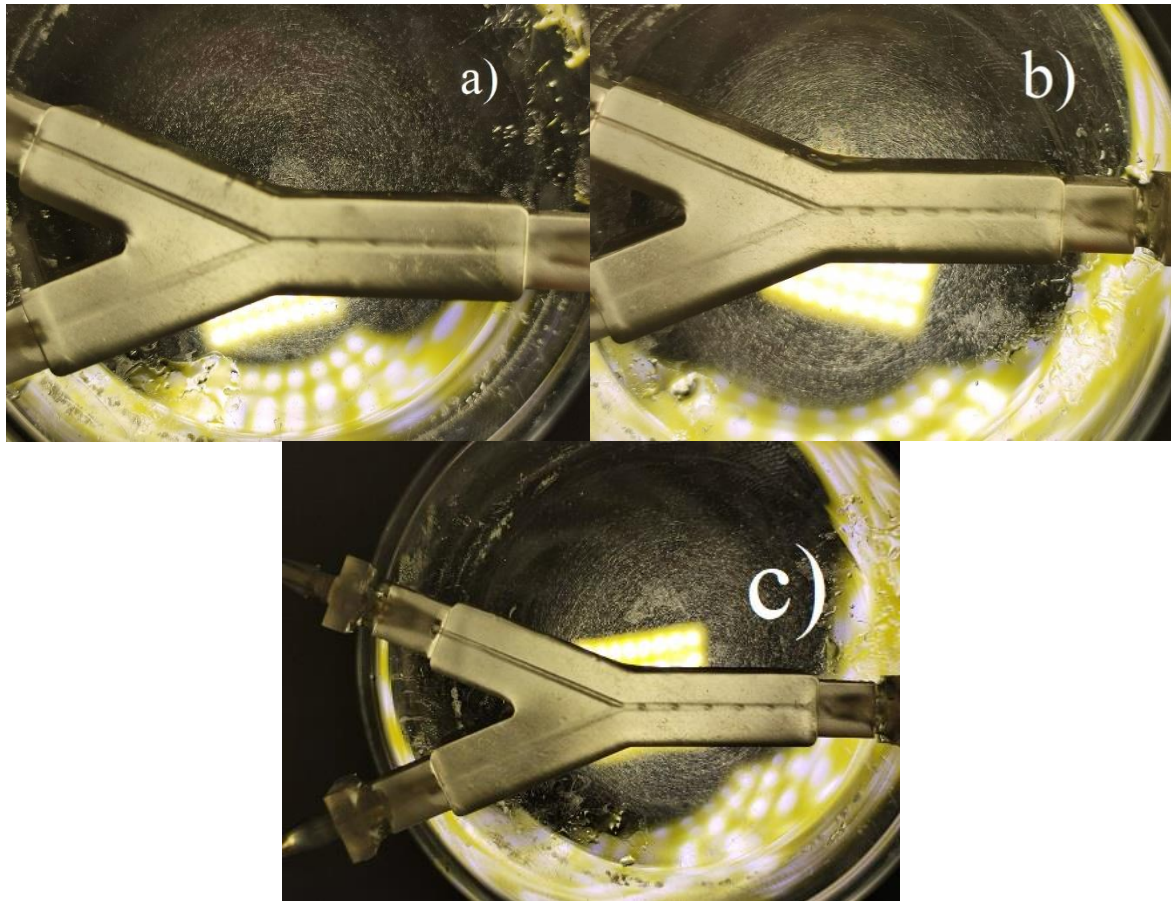
Na slici 38. prikazana je usporedba veličine i oblika kapljica formiranih u neobrađenom generatoru kapljica sa promjerom kanala 1,00 mm. Pri svakom protoku se kapljice formiraju na spoju kanala kapanjem. Formiraju se kapljice valjkastog oblika bez obzira na primjenjeni protok. Kod protoka 750:500 formiraju se najveće kapljice. Kod druga dva protoka razmak između kapljica je stabilan. U izlaznom kanaliću se kod protoka 500:100 može uvijek vidjeti pet kapi, a kod protoka 750:200 pet do šest kapi.



Slika 38. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u neobrađenim generatorima kapljica promjera kanala 1,00 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

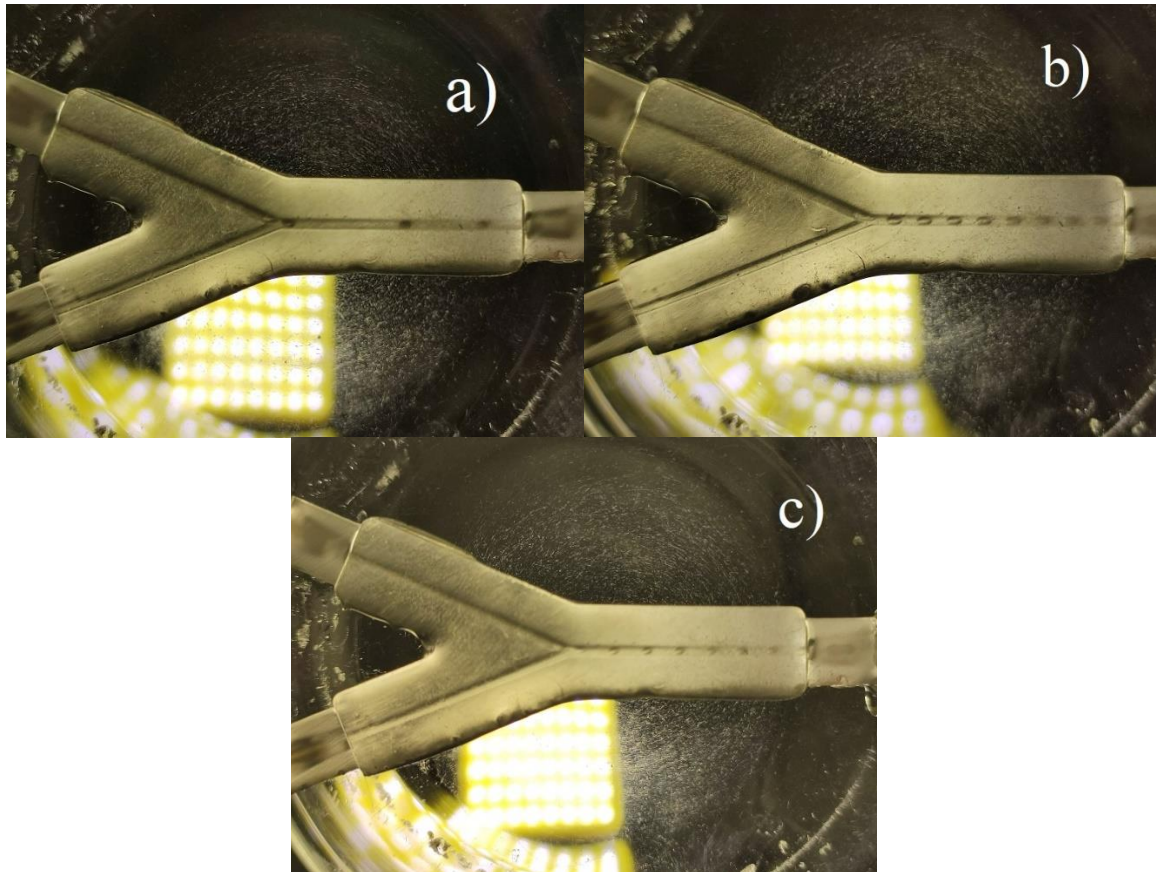
Na slici 39. vidljiva je usporedba veličine i oblika kapljica nastalih u generatoru kapljica promjera kanala 1,00 mm čija je površina obrađena sredstvom Bama All Protect. Pri sva tri protoka kapljice se formiraju na spoju kanala kapanjem. Formiraju se kapljice valjkastog oblika osim kod protoka 750:200 kod kojeg se djelomično formiraju i sferične kapljice. Razmak između kapljica kod protoka 750:500 je stabilan i u izlaznom kanalu je vidljivo sedam kapi. Pri protoku 750:200 razmak između kapljica je nestabilan i u izlaznom kanalu može se vidjeti pet do sedam kapljica. Kod protoka 500:100 je ista situacija s tim da se u izlaznom kanalu može vidjeti četiri do pet kapljica.



Slika 39. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica obrađenog sredstvom Bama All Protect promjera kanala 1,00 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

Na slici 40. vidljiva je usporedba veličine i oblika kapljica formiranih u generatoru kapljica promjera kanala 1,00 mm čija je površina obrađena sredstvom Erdal Protect. U sva tri slučaja kapljice nastaju na spoju kanala kapanjem. Formirane kapljice su valjkastog oblika osim kod protoka 750:200 kod kojeg djelomično nastaju i sferične kapljice. Pri protoku 500:100 interval formiranja kapljica je jako nestabilan. Ponekad se u izlaznom kanaliću mogu vidjeti dvije, a ponekad tri kapljice. Razmaci između kapljica su stabilni pri druga dva protoka. Kod protoka 750:500 u izlaznom kanalu nalazi se uvijek osam kapljica, a kod protoka 750:200 sedam kapljica.

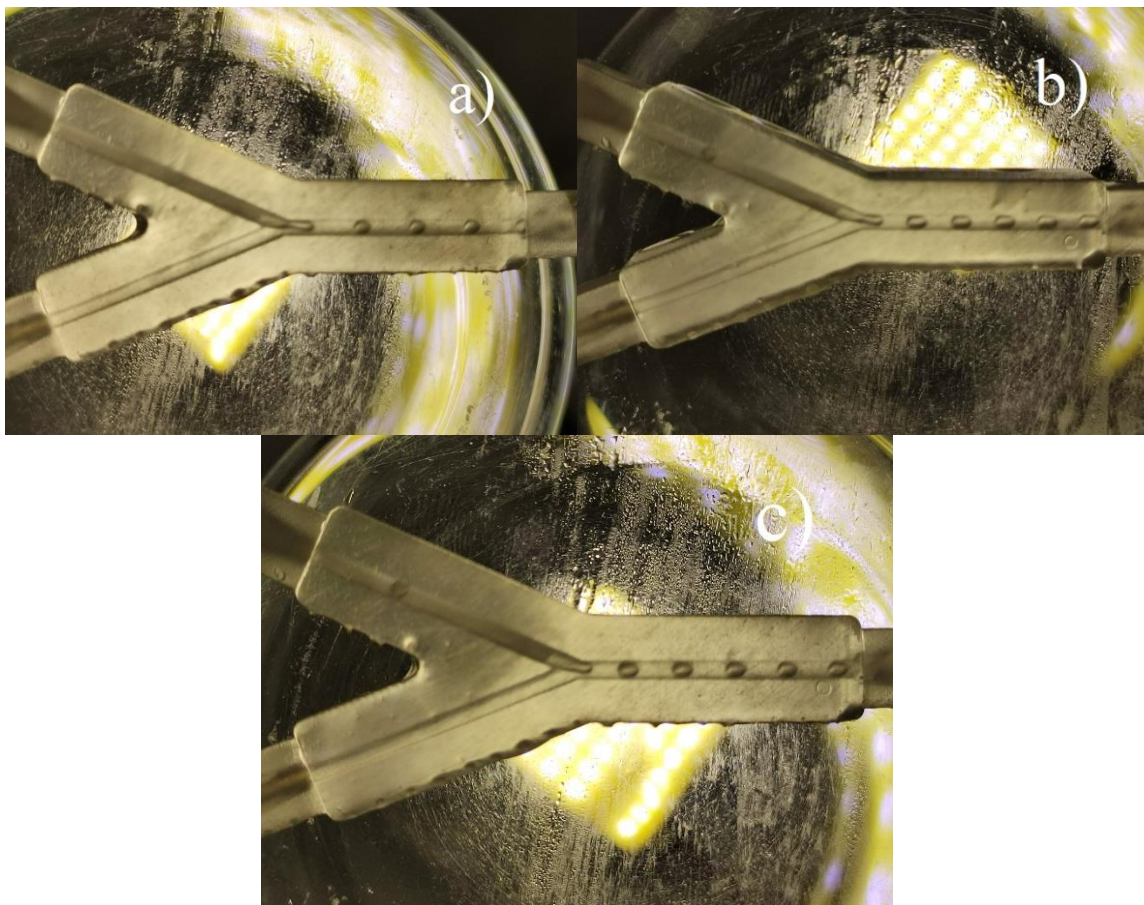


Slika 40. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica obrađenog sredstvom Erdal Protect promjera kanala 1,00 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:20

4.3.2.2. Generatori kapljica promjera kanala 1,50 mm

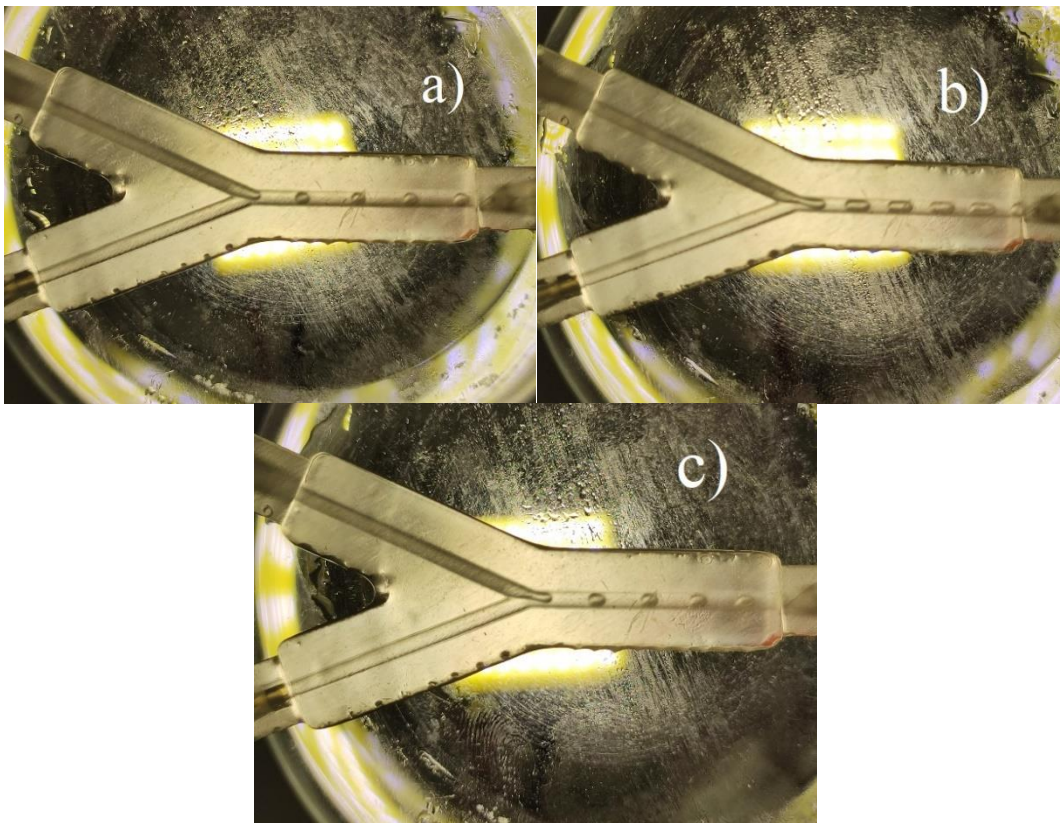
Na slici 41. prikazana je usporedba veličine i oblika kapljica formiranih u neobrađenom generatoru kapljica promjera kanala 1,50 mm. Kod sva tri protoka kapljice se formiraju na spoju kanala istiskivanjem. Formirane kapljice su valjkastog oblika kod protoka 750:500 i 750:200 dok su kod protoka 500:100 djelomično nastale kapljice sferičnog i valjkastog oblika. Kod protoka 500:100 veličina kapljica se mijenja sa promjenom oblika i u izlaznom kanalu su prisutne dvije do tri kapi. Kod protoka 750:500 razmak između kapljica je stabilan. Kod protoka 750:200 razmak između kapljica je ujednačen, a u izlaznom kanalu prisutno je četiri do pet kapljica.



Slika 41. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u neobrađenim generatorima kapljica promjera kanala 1,50 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

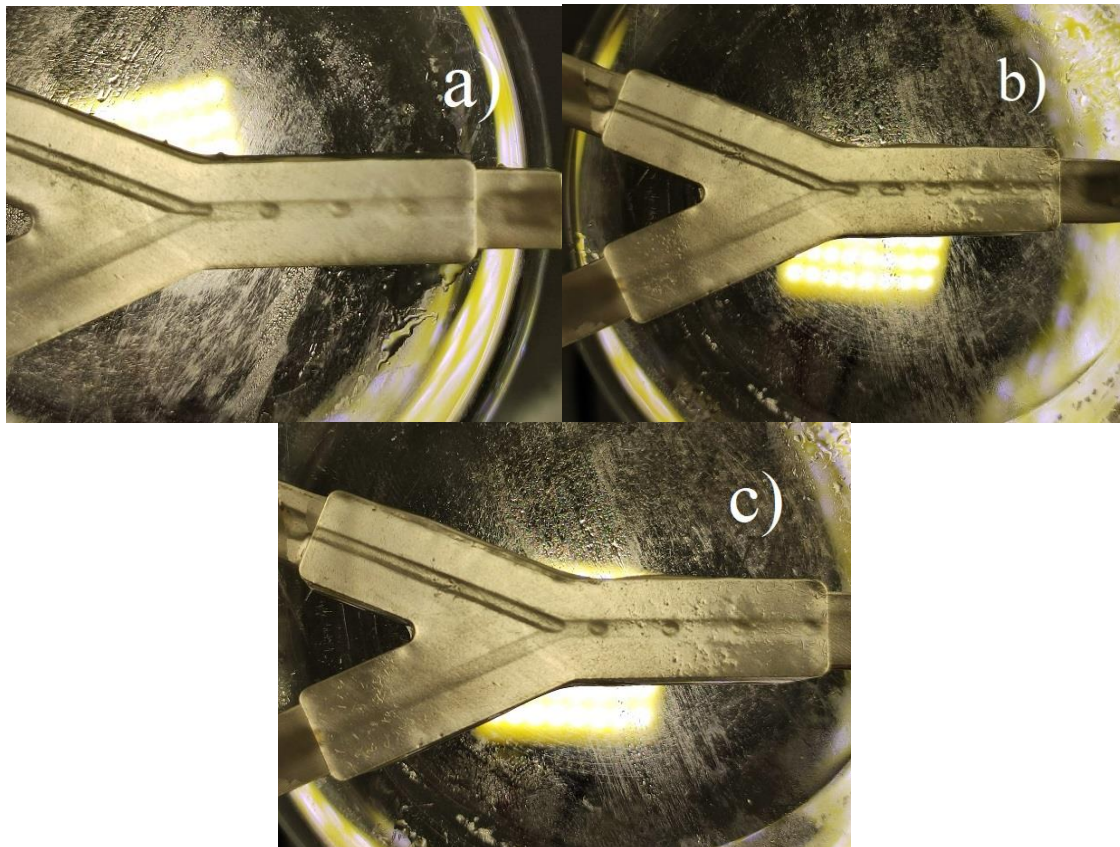
Na slici 42. prikazana je usporedba veličine i oblika kapljica formiranih u generatoru kapljica promjera kanala 1,50 mm čija je površina obrađena sredstvom Bama All Protect. U sva tri slučaja se kapljice formiraju na spoju kanala istiskivanjem. Kao i kod neobrađenog generatora kapljica i ovdje je valjkasti oblik formiran kod protoka 750:500 i 750:200, a kod protoka 500:100 se formiraju kapljice i valjkastog i sferičnog oblika. Najnestabilniji razmak između kapljica ima generator kod kojeg je postavljen protok 750:500. U izlaznom kanalu su vidljive tri do četiri kapljice kod protoka 500:100. Kod protoka 750:500 je prisutno pet do šest kapljica ovisno o veličini kapljica koje nastanu, a kod protoka 750:200 je prisutno četiri do pet kapljica.



Slika 42. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica obrađenog sredstvom Bama All Protect promjera kanala 1,50 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

Na slici 43. može se vidjeti usporedba veličine i oblika kapljica kod generatora kapljica sa promjerom kanala 1,50 mm čija je površina obrađena sredstvom Erdal Protect. Kod sva tri protoka kapljice se formiraju na spoju kanala. Formirane kapljice su u obliku valjka osim kod protoka 750:200 kod kojeg djelomično nastaju i sferične kapljice. Kod protoka 500:100 u izlaznom kanalu se mogu primjetiti tri do četiri kapljice. Razmak između kapljica je promjenjiv. Kod protoka 750:500 veličina kapljica se stalno mijenja i u izlaznom kanalu je prisutno četiri do pet kapljica. Veličina kapljica kod protoka 750:200 je isto promjenjiva i u izlaznom kanalu su prisutne tri do četiri kapljice.

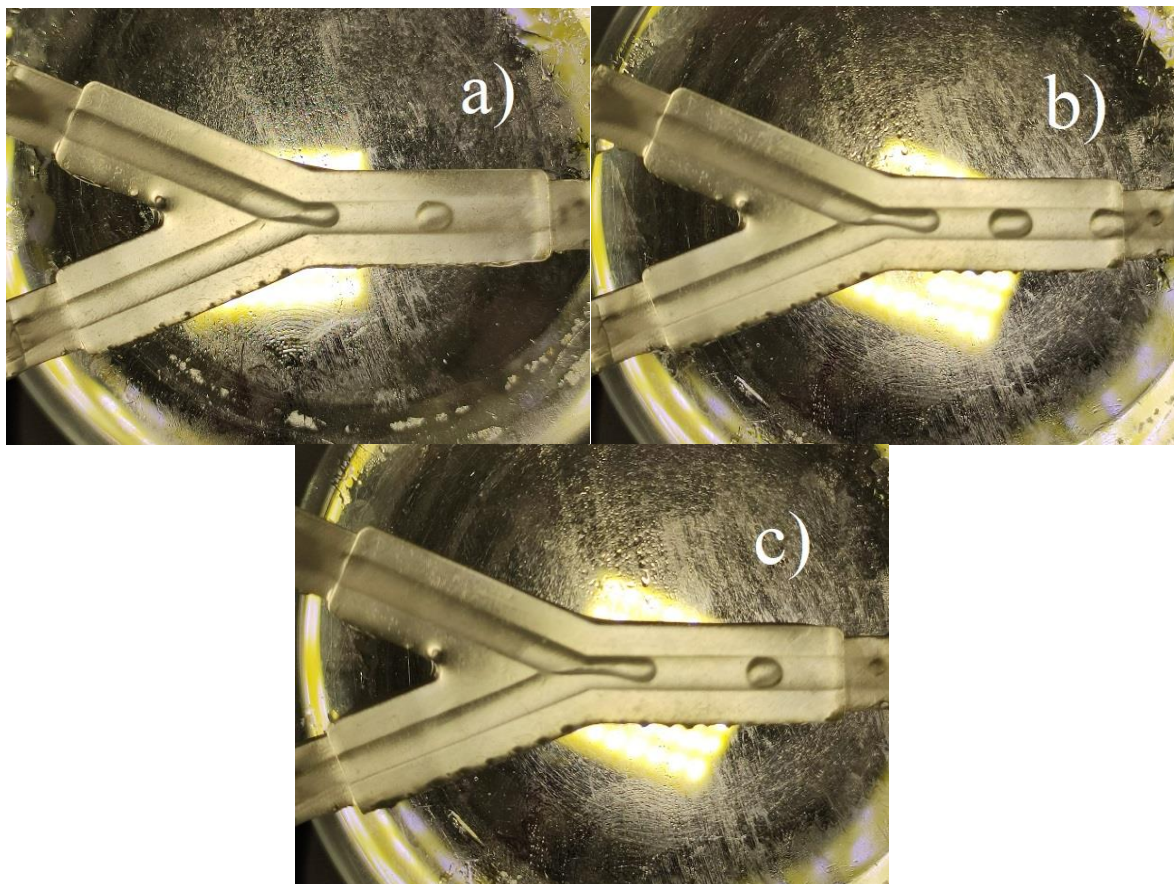


Slika 43. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica obrađenog sredstvom Erdal Protect promjera kanala 1,50 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:20

4.3.2.3. Generatori kapljica promjera kanala 3,00 mm

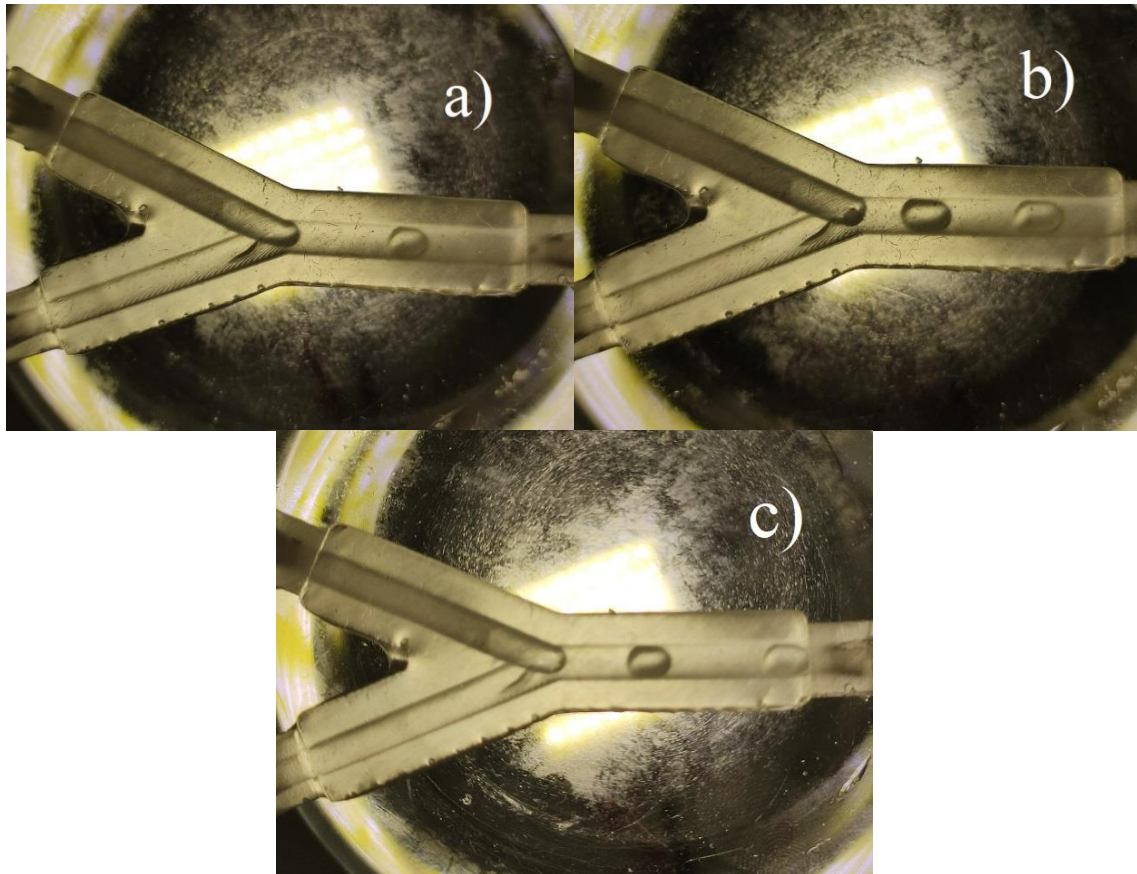
Na slici 44. prikazana je usporedba veličine i oblika kapljica formiranih u neobrađenom generatoru kapljica promjera kanala 3,00 mm. U sva tri slučaja kapljice se formiraju na početnom dijelu izlaznog kanala istiskivanjem. Formirane kapljice su valjkastog oblika. Kod protoka 500:100 u izlaznom kanalu uvijek je prisutna jedna formirana kapljica. Kod protoka 750:500 prisutne su dvije kapljice u izlaznom kanalu. Kod protoka 750:200 je isti slučaj kao kod protoka 750:500.



Slika 44. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u neobrađenim generatorima kapljica promjera kanala 3,00 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

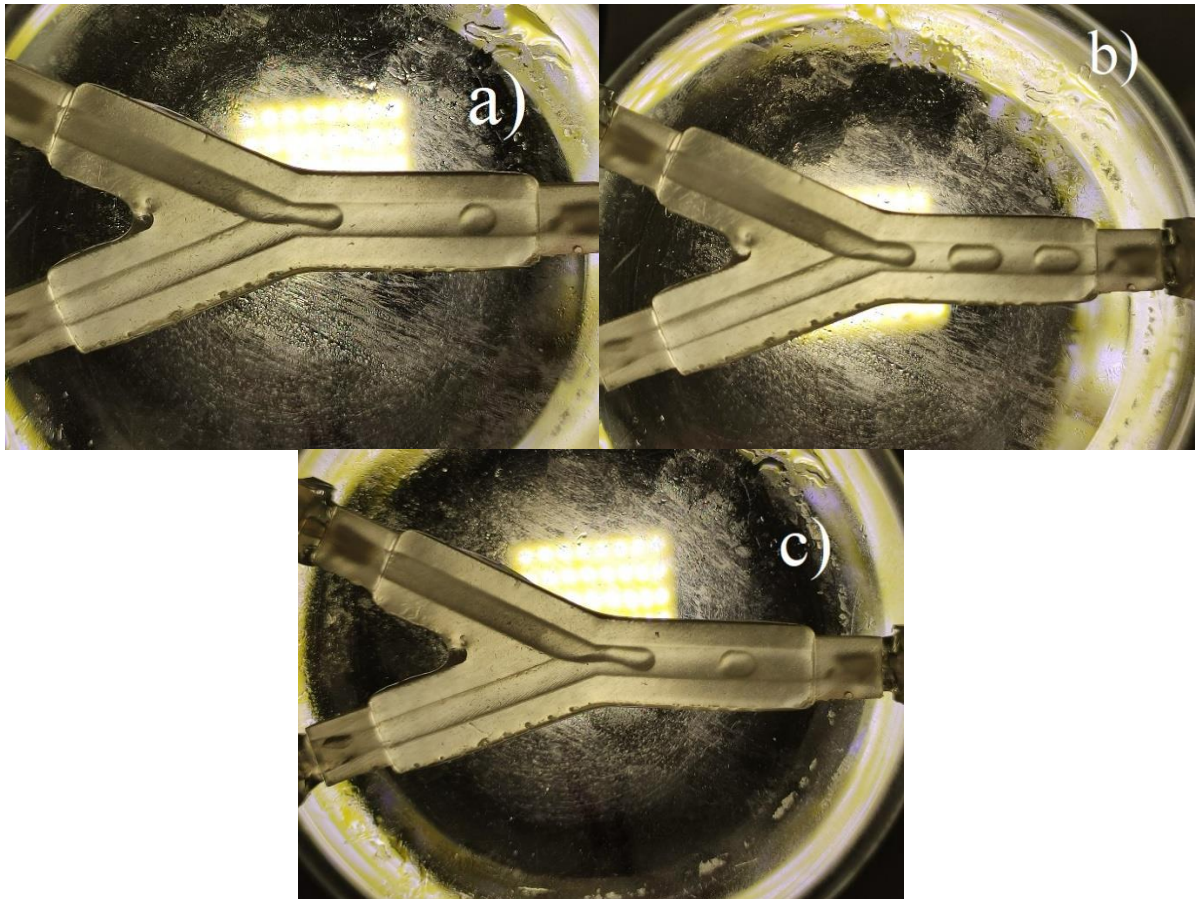
Na slici 45. prikazana je usporedba veličine i oblika kapljica formiranih u generatoru kapljica promjera kanala 3,00 mm čija je površina obrađena sredstvom Bama All Protect. Kod svih protoka kapljice se stvaraju na početnom dijelu izlaznog kanala istiskivanjem. Formirane kapljice su valjkastog oblika u sva tri slučaja. Kapljice nastaju u istom intervalu kod svih protoka. Kod protoka 500:100 u izlaznom kanalu je prisutna jedna kapljica, a kod ostala dva protoka prisutne su dvije formirane kapljice.



Slika 45. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica obrađenog sredstvom Bama All Protect promjera kanala 3,00 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

Na slici 46. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica promjera kanala 3,00 mm čija je površina obrađena sredstvom Erdal Protect. Kod svih protoka kapljice nastaju na početnom dijelu izlaznog kanala istiskivanjem. Sve kapljice su valjkastog oblika. Kod protoka 750:500 interval formiranja kapljica je vrlo neujednačen. U izlaznom kanalu prisutne su dvije do tri kapljice. Razmak između formiranih kapljica je neujednačen kod protoka 750:200. U izlaznom kanalu su jedna do dvije kapi. Pri protoku 500:100 u izlaznom kanalu su po dvije kapljice. Razmak među njima je ujednačen.



Slika 46. Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u generatoru kapljica obrađenog sredstvom Erdal Protect promjera kanala 3,00 mm pri protoku ulje:voda

a) 500:100 b) 750:500 c) 750:200

U tablici 4. i 5. prikazana je usporedba volumena kapljica i stabilnosti volumena kapljica za dvostruki T spoj i Y 45° spoj. Oblik kapljica je ovisan o volumenu. Općenito vrijedi da što je veći volumen, kapljice su više valjkastog oblika. Na veličinu kapljica utječe i izgled spoja. U generatoru kapljica Y 45° spoja formiraju se kapljice valjkastog oblika. Jedino u nekoliko slučajeva nastaje uz valjkaste kapljice i nekoliko sferičnih kapljica. Kod generatora kapljica dvostrukog T spoja u više slučajeva nastaju isključivo sferične kapljice. Stabilnost volumena kapljica isto ovisi o spoju generatora. Može se zaključiti da se bolja stabilnost volumena kapljica može postići korištenjem generatora kapljica dvostrukog T spoja.

Za primjenjene protoke se može reći da što su protoci veći tj. što je omjer protoka manji nastaju veće kapljice oblika valjka. Ako se sferične kapljice i stvaraju, onda se stvaraju pri protocima 750:200 i 500:100. Na stabilnost volumena protoci utječu bez pravila.

Sredstva za modifikaciju ne utječu značajno na volumen i stabilnost volumena kapljica. Kao što je vidljivo u tablicama 4. i 5. u nekim slučajevima smanjuju kapljice i povećavaju stabilnost volumena, a u nekim povećavaju kapljice i smanjuju stabilnost volumena.

Kombinacijom određenog spoja generatora, protoka i sredstva za modifikaciju može se kontrolirati volumen kapljica i stabilnost volumena kapljica. Kao najbolji generator kapljica od ispitanih pokazao se neobrađeni generator kapljica dvostrukog T spoja sa promjerom kanala 1,50 mm. Pri protocima 500:100 i 750:200 nastaju sferične kapljice jednakog volumena i ujednačenog razmaka. Kod protoka 750:500 nastaju malo veće kapljice valjkastog oblika i manje ujednačenog razmaka među kapljicama, ali u sva tri slučaja je stabilan volumen kapljica.

Tablica 4. Usporedba volumena kapljica i stabilnosti volumena kapljica formiranih u generatoru kapljica dvostrukog T spoja

Uzorci	V_d / mm^3	S
Neobrađen; 1,00 mm; 500:100	0,52	0
Neobrađen; 1,00 mm; 750:500	0,74	2
Neobrađen; 1,00 mm; 750:200	0,55	2
Bama All Protect; 1,00 mm; 500:100	0,52	0
Bama All Protect; 1,00 mm; 750:500	0,66	2
Bama All Protect; 1,00 mm; 750:200	0,52	0
Erdal Protect; 1,00 mm; 500:100	0,70	0
Erdal Protect; 1,00 mm; 750:500	0,77	2
Erdal Protect; 1,00 mm; 750:200	0,52	0
Neobrađen; 1,50 mm; 500:100	1,77	0
Neobrađen; 1,50 mm; 750:500	1,94	0
Neobrađen; 1,50 mm; 750:200	1,77	0
Bama All Protect; 1,50 mm; 500:100	1,41	2
Bama All Protect; 1,50 mm; 750:500	2,65	0
Bama All Protect; 1,50 mm; 750:200	1,77	0
Erdal Protect; 1,50 mm; 500:100	1,77	0
Erdal Protect; 1,50 mm; 750:500	1,92	2
Erdal Protect; 1,50 mm; 750:200	1,50	1
Neobrađen; 3,00 mm; 500:100	10,60	0
Neobrađen; 3,00 mm; 750:500	14,84	2
Neobrađen; 3,00 mm; 750:200	10,60	0
Bama All Protect; 3,00 mm; 500:100	9,90	2
Bama All Protect; 3,00 mm; 750:500	11,66	2
Bama All Protect; 3,00 mm; 750:200	9,54	2
Erdal Protect; 3,00 mm; 500:100	7,07	2
Erdal Protect; 3,00 mm; 750:500	11,31	2
Erdal Protect; 3,00 mm; 750:200	10,60	1

* V_d -srednji volumen kapljica, mm^3

**S-stabilnost volumena kapljica; 0-stabilan volumen kapljica; 1-djelomično stabilan volumen kapljica; 2-nestabilan volumen kapljica

Tablica 5. Usporedba volumena kapljica i stabilnosti volumena kapljica formiranih u generatoru kapljica Y 45° spoja

Uzorci	V_d / mm^3	S
Neobrađen; 1,00 mm; 500:100	0,55	0
Neobrađen; 1,00 mm; 750:500	1,09	0
Neobrađen; 1,00 mm; 750:200	0,61	2
Bama All Protect; 1,00 mm; 500:100	0,74	2
Bama All Protect; 1,00 mm; 750:500	0,76	2
Bama All Protect; 1,00 mm; 750:200	0,54	2
Erdal Protect; 1,00 mm; 500:100	0,79	2
Erdal Protect; 1,00 mm; 750:500	0,90	1
Erdal Protect; 1,00 mm; 750:200	0,56	2
Neobrađen; 1,50 mm; 500:100	2,08	2
Neobrađen; 1,50 mm; 750:500	1,65	0
Neobrađen; 1,50 mm; 750:200	1,98	1
Bama All Protect; 1,50 mm; 500:100	1,63	1
Bama All Protect; 1,50 mm; 750:500	2,74	2
Bama All Protect; 1,50 mm; 750:200	2,12	0
Erdal Protect; 1,50 mm; 500:100	1,88	1
Erdal Protect; 1,50 mm; 750:500	2,47	2
Erdal Protect; 1,50 mm; 750:200	1,94	2
Neobrađen; 3,00 mm; 500:100	11,31	1
Neobrađen; 3,00 mm; 750:500	12,72	1
Neobrađen; 3,00 mm; 750:200	12,01	0
Bama All Protect; 3,00 mm; 500:100	10,60	0
Bama All Protect; 3,00 mm; 750:500	10,96	2
Bama All Protect; 3,00 mm; 750:200	10,25	0
Erdal Protect; 3,00 mm; 500:100	7,03	0
Erdal Protect; 3,00 mm; 750:500	13,43	2
Erdal Protect; 3,00 mm; 750:200	11,66	0

* V_d -srednji volumen kapljica, mm^3

**S-stabilnost volumena kapljica; 0-stabilan volumen kapljica; 1-djelomično stabilan volumen kapljica; 2-nestabilan volumen kapljica

5. ZAKLJUČAK

Provedenim eksperimentom je dokazan utjecaj spoja generatora kapljica i modifikacije površine na volumen i stabilnost volumena nastalih kapljica.

Korištena sredstva za modifikaciju bila su Bama All Protect i Erdal Protect. Oba sredstva su dobra za hidrofobizaciju što je utvrđeno mjerenjem kontaktnog kuta i računanjem slobodne površinske energije. Korištenjem sredstava za hidrofobizaciju kontaktni kut se povećavao, a slobodna površinska energija se smanjivala. Usporedbom FTIR spektara utvrđeno je da je sredstvo Bama All Protect na bazi silana, a sredstvo Erdal Protect na bazi perfluoriranih ugljikovodika.

Kod generatora dvostrukog T spoja nastaju u nekim slučajevima sferične, a u nekim valjkaste kapljice što ukazuje na veći volumen spoja. Kod $Y 45^\circ$ nastaju valjkaste kapljice. Također, općenito se u više slučajeva bolja stabilnost volumena kapljica postiže u generatorima dvostrukog T spoja. Sredstva za hidrofobizaciju nemaju značajan utjecaj na volumen i stabilnost volumena kapljica, a za protoke se moglo zaključiti da veći protoci ulja i vode stvaraju i veće kapljice.

Među ispitanim generatorima kapljica istakao se neobrađeni generator dvostrukog T spoja, promjera kanala 1,50 mm. Pri svakom protoku su volumeni kapljica bili stabilni. Pri protocima 500:100 i 750:200 nastale su sferične kapljice jednake veličine i ujednačenog razmaka među kapljicama. Pri protoku 750:500 su nastale valjkaste kapljice manje ujednačenog razmaka među kapljicama.

Dakle, kontrola volumena i stabilnosti volumena kapljica moguća je odabirom vrste spoja generatora, protoka i korištenjem sredstava za hidrofobizaciju odnosno kombinacijom ovih parametara mogu se dobiti kapljice željenog volumena i stabilnosti volumena.

6. POPIS SIMBOLA

γ_{sv} – napetost površine na granici faza čvrsto – plinovito [N m^{-1} ili J m^{-2}]

γ_{sl} – napetost površine na granici faza čvrsto – tekuće [N m^{-1} ili J m^{-2}]

γ_{lv} – napetost površine na granici faza kapljevitost - plinovito [N m^{-1} ili J m^{-2}]

Θ_Y -Youngov kontaktni kut [$^\circ$]

Θ_W -Wenzelov kontaktni kut [$^\circ$]

r - faktor hrapavosti

Θ_C - Cassie - Baxterov kontaktni kut [$^\circ$]

φ_1 - udio površine 1 (površina krutine)

φ_2 - udio površine 2 (dio površine ispunjen zrakom)

$\theta_{Y,1}$ - kontaktni kut površine 1 [$^\circ$]

$\theta_{Y,2}$ - kontaktni kut površine 2 [$^\circ$]

γ - napetost površine [N m^{-1} ili J m^{-2}]

γ^d - disperzijska komponenta [N m^{-1} ili J m^{-2}]

γ^p - polarna komponenta [N m^{-1} ili J m^{-2}]

γ^{LW} - doprinos Lifshitz – van der Waalsovih sila [N m^{-1} ili J m^{-2}]

γ^{AB} - doprinos kiselo – baznih interakcija [N m^{-1} ili J m^{-2}]

γ^+ - elektron akceptorska komponenta [N m^{-1} ili J m^{-2}]

γ^- - elektron donorska komponenta [N m^{-1} ili J m^{-2}]

7. LITERATURA

[1] Sohrabi, S., Kassir, N., & Keshavarz Moraveji, M., Droplet microfluidics: fundamentals and its advanced applications. RSC Advances, 2020., 10(46), 27560 – 27574.

[2] <https://www.wearecellix.com/droplet-generation> (Pristup: 27.8.2022.)

[3] Govorčin Bajsić, E., Struktura i svojstva polimernih materijala, studij: Kemija i inženjerstvo materijala, Nastavni materijali, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021.

[4] Kratofil Krehula, Lj., Polimeri i polimerizacijski procesi, studij: Kemija i inženjerstvo materijala, Nastavni materijali, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021.

[5] Katančić, Z., Karakterizacija materijala, studij: Kemija i inženjerstvo materijala, Nastavni materijali, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.

[6] Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010. , 3-6

[7] Leskovic, M., Karakterizacija materijala, studij: Kemija i inženjerstvo materijala, Nastavni materijali, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.

[8] Yuan, Y., Randall Lee, T., Contact Angle and Wetting Properties, u: Bracco, G., Holst, B. (Eds.), Surface Science Techniques, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 (2013) 3-34

[9] Schrader, M. E., Young – Dupre Revisited, Langmuir 1995, 11, 3585–3589

[10] Wenzel, R.N., Resistance of solid surfaces to wetting by water, Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 988-994

[11] Baxter, S., Cassie, J., The Water Repellency of Fabrics and a New Water Repellency Test, Textile Inst. 36 (1945) 67-68

[12] https://www.researchgate.net/figure/a-Wenzel-model-and-b-Cassie-Baxter-model_fig2_321857706 (Pristup: 25.8.2022.)

- [13] Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & Ras, R. H. A., Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, 2018., 13(7), 1521 – 1538.
- [14] Volpe, C. D., Brugnara, M., Maniglio, D., Siboni, S., Wangdu, T., About the possibility of experimentally measuring an equilibrium contact angle and its theoretical and practical consequences, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. 4: 2006., 79–100
- [15] https://www.researchgate.net/figure/Scheme-system-to-measurement-of-contact-angle_fig4_294872639 (Pristup: 25.8.2022.)
- [16] <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/wilhelmy-plate-method> (Pristup: 25.8.2022.)
- [17] <https://www.dataphysics-instruments.com/us/knowledge/understanding-interfaces/wilhelmy-plate-method/> (Pristup: 25.8.2022)
- [18] Park, J., Pasaogullari, U., Bonville, L., Wettability measurements of irregular shapes with Wilhelmy plate method, *Article in Applied Surface Science*·427, 2018., 273– 280
- [19] Vrsaljko, D., Studij fenomena međupovršina u kompozitima i polimernim mješavinama, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2008.
- [20] Gibson, D., Rosen, B., Stucker, *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing*, 2nd ed., Springer, New York, USA, 2015.
- [21] Godec D., Šercer M., Aditivne tehnologije – 4. industrijska revolucija?, *Glasnik akademije tehničkih znanosti Hrvatske*, Vol. 19 (1), 2015.
- [22] <https://formlabs.com/blog/ultimate-guide-to-stereolithography-sla-3d-printing/> (Pristup: 26.8.2022.)
- [23] <https://formlabs.com/blog/form-3-form-2-3d-printer-comparison/> (Pristup: 8.9.2022.)
- [24] <https://formlabs.com/blog/ultimate-guide-to-stereolithography-sla-3d-printing/> (Pristup: 8.9.2022.)
- [25] Ehrfeld, W., Hassel, V., Löwe, H., *Microreactors, New Technology for Modern Chemistry*, Weinheim, 2000.
- [26] Zhu, P., Wang, L., Passive and active droplet generation with microfluidics: a review, *Lab Chip*, 2017, 17, 34-75
- [27] <https://archive-media.formlabs.com/upload/HighTemp-SDS.pdf> (Pristup: 27.8.2022.)
- [28] https://formlabs-media.formlabs.com/datasheets/High_Temp_Technical.pdf (Pristup: 27.8.2022.)

[29] <https://www.labcompare.com/10-Featured-Articles/352695-Pathlength-Considerations-With-ATR-Sampling-in-FTIR/> (Pristup 27.8.2022.)

[30] Silverstein, R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., Spectrometric Indetification of Organic Compounds, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA 71-111

[31] <https://ejournal.upi.edu/index.php/ijost/article/view/15806> (Pristup: 27.8.2022.)

[32] <https://www.sigmaaldrich.com/BA/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (Pristup: 27.8.2022.)