

Ispitivanje svojstava prozirne smole na osnovi epoksida korištene za 3D-ispis

Kesić, Tibor Borna

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:149:356072>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-15**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tibor Borna Kesić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 2023.

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

Kandidat Tibor Borna Kesić

Predao je izrađen završni rad dana: 19. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Završni ispit održat će se dana: 22. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tibor Borna Kesić

ISPITIVANJE SVOJSTAVA PROZIRNE SMOLE NA OSNOVI EPOKSIDA
KORIŠTENE ZA 3D-ISPIS
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

doc. dr. sc. Petar Kassal

Zagreb, 2023.

Zahvaljujem svima koji su me podržali tokom mojeg „malo duljeg“ studiranja.

Zahvale profesoru Vrsaljku na profesionalnosti i na tome što mu je prije svega cilj prenošenje korisnog, konkretnog i opipljivog znanja, također i kolegi Cingesaru na istim kvalitetama.

Zahvaljujem svojoj obitelji, djevojci i prijateljima jer bez njih se ništa od ovog ne bi ni dogodilo.

Sažetak

Polimeri su tvari građene od makromolekula koje nastaju povezivanjem velikog broja ponavljanih jedinica koje se nazivaju monomeri. Aditivna proizvodnja je dio proizvodnoga strojarstva koji se bavi izradbom predmeta nanošenjem materijala u tankim slojevima. U CAD programu se dizajnira željeni model te se ispisuje nekom od tehnologija 3D-ispisa. DLP je jedna od tehnologija aditivne proizvodnje koja se temelji na fotopolimerizaciji, prilikom ispisa se, projektorom valne duljine svjetlosti 405 nm, osvjetljava cijela površina sloja koji se očvršćuje. Ploča za ispis se pomiče vertikalno prema gore nakon svakog stvrdnutog sloj te nastaje model.

Cilj ovog završnog rada je ispitati utjecaj kuta ispisa i naknadne obrade u komori za očvršćivanje sa izvorom elektromagnetskog zračenja na primjenska svojstva 3D-ispisanih modela izrađenih od smole Prima™ Creator value STANDARD CLEAR. Ispitat će se utječe li kut ispisa te dodatno očvršćivanje polimernog modela na mehanička, kemijska i toplinska svojstva materijala.

Modeli epruveta za ispitivanje svojstava i pločica za bubrenje dizajnirani su korištenjem programa Fusion 360, te su ispisani na uređaju Anycubic Photon M3. Kut ispisa je bio 0°, 45° i 90° u odnosu na ploču za ispis, a vrijeme provedeno u 405 nm komori je bilo 0, 5 i 15 minuta.

Mehanička svojstva ispitana su korištenjem mehaničke kidalice vlačnim testom. Kemijska svojstva ispitana su testom bubrenja u vodi, acetonu i metanolu te infracrvenom spektroskopijom. Toplinska svojstva ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.

Rezultati provedenih eksperimenata pokazali su da kut ispisa i dodatno očvršćivanje utječu na primjenska svojstva materijala. Naknadnim očvršćivanjem uzorci su postali krući, manje žilavi te su pokazivali niže vrijednosti istezanja pri lomu. Uzorci ispisani pod kutom od 0° pokazali su niže istezanje i veću čvrstoću od ostalih. Aceton i metanol su agresivna otapala koja izazivaju bubrenje kojim dolazi do degradacije uzoraka. Naknadnim očvršćivanjem smanjuje se intenzitet bubrenja. Infracrvena spektrometrija je pokazala promjenu strukture molekula očvršćivanjem koja se pratila intenzitetom signala epoksidnih skupina. Pomoću termograma dobivenih diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom ne može se zaključiti da kut ispisa utječe na toplinska svojstva, a naknadno umrežavanje blago povisuje temperaturu staklastog prijelaza.

Ključne riječi: polimer, aditivna proizvodnja, fotopolimerizacija, epoksidna smola

Summary

Polymers are substances composed of macromolecules that form by linking a large number of repetitive units known as monomers. Additive manufacturing is a part of manufacturing engineering that involves creating objects by depositing materials in thin layers. In a CAD program, the desired model is designed and then printed using one of the 3D printing methods. DLP is one of the additive manufacturing technologies based on photopolymerization. During printing, the entire surface of the intended layer is illuminated by a light projector, causing it to solidify. The printing plate moves after each solidified layer, forming the model.

The aim of this thesis is to investigate the influence of the printing angle and curing, on the functional properties of 3D printed models made from Prima™ Creator Value STANDARD CLEAR resin. Hypotheses are that the angle of printing and curing of the sample after it has been formed affect the mechanical, chemical, and thermal properties of the material.

Models of test specimens and swelling test plates were designed using a program Fusion 360 and printed on an Anycubic Photon M3 device. The printing angle was set at 0°, 45°, and 90° with respect to the printing plate, and the time spent in the 405 nm chamber for curing was 0, 5, and 15 minutes.

Mechanical properties were assessed with a tensile strength test. Chemical properties were examined through tests of swelling in water, acetone, and methanol, as well as with infrared spectroscopy. Thermal properties were investigated using differential scanning calorimetry.

The results of the conducted experiments demonstrated that the printing angle and curing time influence the functional properties of the material. Subsequent curing made the samples stiffer, less tough, and exhibited lower values of elongation at break. Samples printed at a 0° angle displayed lower elongation and higher strength compared to others. Acetone and methanol, aggressive solvents, caused swelling leading to the breakdown of samples. Curing reduced the intensity of swelling. Infrared spectroscopy indicated a change in molecular structure due to curing, observed through the change of intensity of epoxy group signals. Thermal analysis by differential scanning calorimetry did not conclusively indicate an effect of the printing angle on thermal properties, while additional crosslinking slightly raised the glass transition temperature.

Keywords: polymer, additive manufacturing, photopolymerization, epoxy resin

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Polimeri	2
2.1.1. Nomenklatura polimera	2
2.1.2. Vrste polimera	3
2.1.3. Fotopolimerizacija	9
2.1.4. Mehanička svojstva	10
2.1.5. Fizikalna svojstva	16
2.1.6. Kemijska svojstva	19
2.1.7. Toplinska svojstva	29
2.1.8. Primjena sintetskih polimera	37
2.2. Aditivna proizvodnja	38
2.2.1. Proces aditivne proizvodnje	38
2.2.2. Podjela tehnologija aditivne proizvodnje	39
2.2.3. Prednosti i nedostaci aditivne proizvodnje	42
2.3. Epoksidna smola	42
3. EKSPERIMENTALNI DIO	44
3.1. Ispitivani materijal	44
3.2. Modeliranje epruveta i pločica za bubrenje	44
3.3. Metode i uređaji korišteni za ispitivanje svojstava	48
3.3.1. Digitalna obrada svjetlom	48
3.3.2. Očvršćivanje uzoraka	49
3.3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	50
3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	51
3.3.5. Rastezno ispitivanje na kidalici	53
3.3.6. Test bubrenja	53
4. REZULTATI I RASPRAVA	54
4.1. Ispitivanje mehaničkih svojstava	54
4.2. Ispitivanje kemijskih svojstava	57
4.2.1. Test bubrenja	57
4.2.2. Infracrvena spektroskopija	59

4.3. Ispitivanje toplinskih svojstava	63
5. ZAKLJUČAK	66
6. POPIS KRATICA I SIMBOLA	68
7. LITERATURA	71

1. UVOD

Aditivna proizvodnja poznata i pod nazivom 3D-ispis podrazumijeva izradu fizičkih objekata u slojevima. Postoji 7 vrsta aditivnih procesa koji se dijele ovisno o metodi i materijalu koji se koristi za ispis [1]. Digitalni model tijela oblikuje se u nekom od brojnih CAD (engl. *Computer Aided Design*) programa na računalu te se potom ispisuje fizički model pomoću pisača. Postupak se provodi ispisom u 2D slojevima određenih debljina koji nadogradnjom jedan povrh drugoga formiraju 3D model. U svojim počecima se tehnologija koristila za izradu prototipova jer eliminira restrikcije dizajna modela, a danas se sve više koristi za izradu gotovih proizvoda koji su spremni za korištenje jer je razvojem tehnologije došlo do smanjenja troškova proizvodnje [1].

Polimeri su tvari građene od makromolekula vrlo visoke vrijednosti molarne mase, koje se formiraju od manjih ponavljanih jedinica monomera te nastaju u procesu polimerizacije [2].

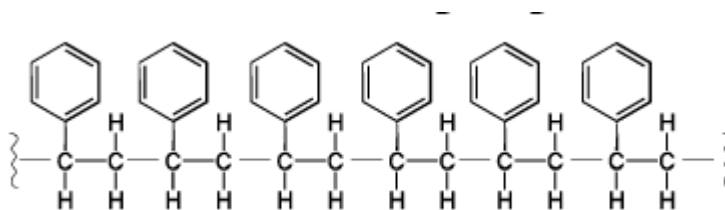
Ovim radom ispitat će se koliko parametri izrade i očvršćivanje nakon 3D-ispisa mijenjaju uporabna svojstva ispitivanih uzoraka izrađenih od smole Prima Creator Value UV. Parametar izrade koji će se ispitati je kut ispisa koji iznosi 0° , 45° i 90° s obzirom na ravninu ploče za ispis, osim toga ispitat će se i utjecaj postobrade tj. vremena dodatnog očvršćivanja u trajanju od 0, 5 i 15 minuta.

Ispitat će se utjecaj kuta ispisa na mehanička svojstva tj. čvrstoću epruveta, kao i utjecaj postobrade na bubrenje u različitim otapalima te na toplinska svojstva DSC analizom. Promjene u molekularnoj strukturi ispisanih uzoraka izazvane naknadnim očvršćivanjem pratit će se spektroskopijski.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimeri

Polimer (grčki poli- "mnogo" + -mer, "dio") je tvar ili materijal koji se sastoji od velikih molekula koje se nazivaju makromolekule, sastavljene od mnogo ponavljajućih podjedinica. Polimeri variraju po svojstvima i pokazuju veoma različita obilježja te su prisutni u svim oblicima života kao građevne jedinice. Makromolekule su visokomolekularni spojevi koji nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekularnih spojeva (monomera) kovalentnim kemijskim vezama. Molarne mase takvih spojeva mogu biti u vrlo širokom rasponu od nekoliko stotina g mol^{-1} do nekoliko milijuna g mol^{-1} [3].



Slika 1 Prikaz strukture polimera polistirena [3]

Polimeri nastaju polimerizacijom – kemijska reakcija u kojoj se niskomolekularni spojevi znani kao monomeri, međusobno povezuju kovalentnim vezama tvoreći polimere.

2.1.1. Nomenklatura polimera

Postoji nekoliko vrsta nazivlja polimera, a svima je zajedničko da uključuju prefiks poli- [4]:

a) Prema nazivima monomera

Koristi se uglavnom za polimere koji su sastavljeni od jedne vrste monomera tj. za homopolimere. Tako se na primjer polimer etilena naziva polietilen (PE), polimer stirena je polistiren (PS), a polimer vinil-klorida je poli(vinil-klorid) (PVC).

b) Prema ponavljanoj jedinici

Koristi se za polimere dobivene stupnjevitim (kondenzacijskim) reakcijama.

Na primjer polimer koji nastaje iz etilen-glikola i tetraftalne kiseline nosi naziv poli(etilen-tetraftalat), poznatiji svima pod kraticom PET.

c) Prema strukturi ponavljane jedinice (IUPAC)

Koristi se prefiks poli- i naziv monomerne jedinice po IUPAC-u.

Na primjer naziv za polistiren je poli(1-feniletilen).

2.1.2. Vrste polimera

Kako su polimeri jedna od najrazličitijih vrsta tvari, nije iznenađujuće da postoji nekoliko podjela polimernih tvari.

1.) Prema podrijetlu:

a) prirodni polimeri

b) sintetski polimeri

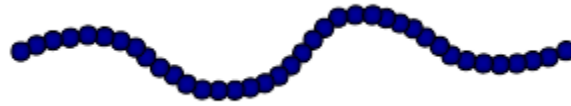
Podjela prema podrijetlu dijeli polimere s obzirom na to gdje i kako nastaju.

Prirodni polimeri pod koje spadaju i biopolimeri nastaju u živim organizmima. Neki od klasičnih polimernih materijala su celuloza, škrob, svila, pamuk, kaučuk itd. Biopolimeri su građevne strukturne jedinice živih bića i omogućuju postanak života. Pod biopolimere spadaju nukleinske kiseline, koje su polimeri nukleotida i sudjeluju u sintezi bjelančevina i kao geni. Bjelančevine su polimeri aminokiselina koje u stanici vrše brojne funkcije (grade i popravljaju tkiva, omogućuju metaboličke reakcije, koordiniraju tjelesne funkcije itd.). Polisaharidi su pak polimeri koji su povezani glikozidnom vezom, a građevne jedinice su im monosaharidi [6].

Sintetski polimeri se bitno razlikuju po svojstvima, najčešće posjeduju glavni lanac izgrađen od kovalentno vezanih ugljikovih atoma. Mogu biti organski ili anorganski koji nemaju nizove ugljikovih atoma. Organski su puno zastupljeniji, proizvode se iz derivata nafte. Najbitniji predstavnici ove skupine su polietilen, polipropilen, polistiren, poli(vinil-klorid), sintetička guma itd.

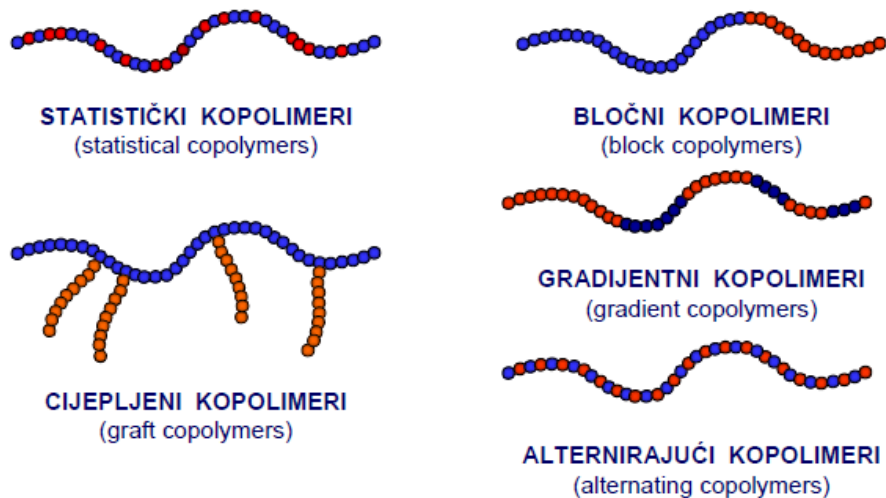
2.) Prema vrsti ponavljanih jedinica:

a) homopolimeri – jedna vrsta ponavljanih jedinica



b) kopolimeri – dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica

Kopolimeri su dalje podijeljeni na nekoliko vrsta s obzirom na to na koji način su povezani različiti monomeri. Dije se na: statističke kopolimere koji imaju nasumično ponavljane jedinice, bločne kopolimere koji se sastoje od blokova različitih homopolimera, cijepljene kopolimere u kojima se jedna vrsta homopolimera „cijepi“ na okosnicu glavnog lanca, gradijentne kopolimere u kojima je sve manji udio neke vrste ponavljanih jedinica i alternirajući kopolimeri u kojima se monomerne jedinice pojavljuju po nekoj šablوني [5].



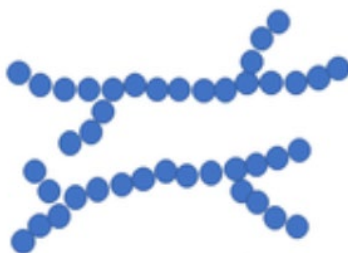
Slika 2 Podjela kopolimera [5]

3.)Prema strukturi se dijele na[5]:

a) Linearne



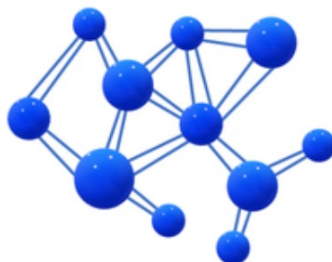
b) Granate



c) Prostorno umrežene



d) Rahlo umrežene – mogu biti fizikalno ili kemijski umreženi



4.) Prema reakcijskom mehanizmu i kinetici dijele se na [5]:

a) Stupnjevite ili postupne (kondenzacijske)

Kondenzacijski polimeri nastaju reakcijom kondenzacije, što podrazumijeva izdvajanje neke druge molekule niske molekulske mase, najčešće vode. Kondenzacijski polimeri se uglavnom sastoje od više vrsta monomera, a glavna kondenzacijska reakcija je esterifikacija u kojoj iz alkohola i karboksilne kiseline nastaju ester i voda [3][7].

b) Lančane (adicijske)

Adicijski polimeri nastaju reakcijom adicije između monomera koji sadržavaju dvostruku (ili trostruku) vezu. U ovakvim lančanim reakcijama polimerni lanac raste vrlo brzo, a reakcija uključuje: inicijaciju – stvaranje slobodnih radikala, propagaciju – rast polimernog lanca adicijom monomera, i terminaciju – prekid rasta lanca [3][7].

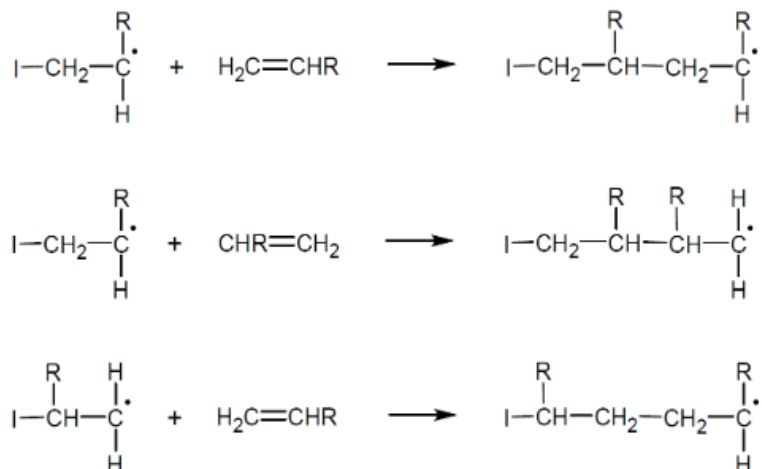
5.) Prema tipu strukturalne izomerizacije:

Konfiguracija polimera se odnosi na prostorni razmještaj skupina oko ugljikovih atoma u molekuli. S obzirom na to kako se monomeri spajaju u reakciji polimerizacije, vinilni polimeri dijele se na [8]:

a) 1,3-struktura (struktura „glava-rep“)

b) 1,2 ili 1,4 struktura (struktura „glava-glava“ ili „rep-rep“)

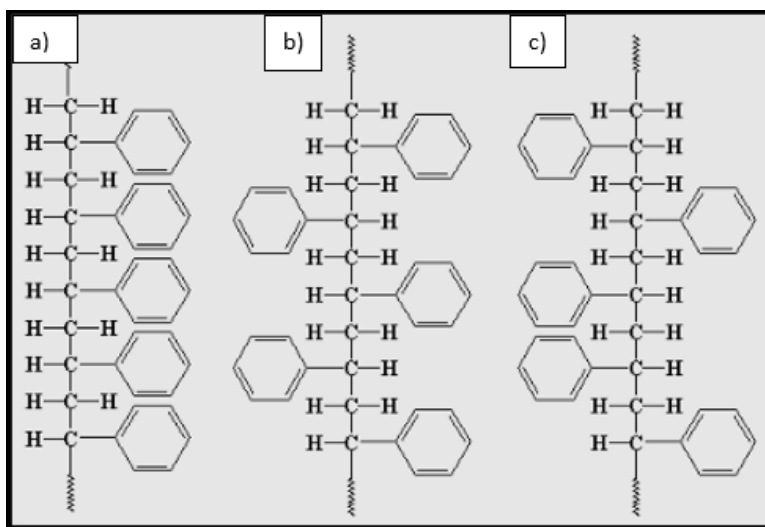
Strukture glava-rep se javljaju češće zato što su im radikali rezonancijski stabilizirani te se ne javljaju steričke smetnje kao pri 1,2 i 1,4 strukturama.



Slika 3 Struktura koja nastaje prvom reakcijom je 1,3 struktura, pa slijedi 1,2 i posljednja je 1,4 struktura [8]

Polimeri konfiguracije 1,3 posjeduju kiralne ugljikove atome na svakom drugom mjestu uzduž lanca, pa se s obzirom na prostorni raspored supstituenata mogu dalje podijeliti na [8]:

- Izotaktni – supstituenti su raspoređeni s jedne strane okosnice
- Sindiotaktni – supstituenti su pravilno raspoređeni s obje strane okosnice
- Ataktni – nasumično raspoređeni supstituenti



Slika 4 Primjeri: a) Izotaktnih polimera, b) Sindiotaktnih polimera, c) Ataktnih polimera [9]

Polimeri s obzirom na prostorni položaj molekula mogu bit amorfne, kristalaste i kristalne strukture, što bi bila podjela po tzv. nadmolekulskoj strukturi ili strukturnom uređenju [10].

Kristalna polimerna struktura je pravilno uređena struktura, visokog reda u kojoj se atomi ili molekule periodički ponavljaju tvoreći geometrijski pravilne oblike.

Amorfna polimerna struktura je upravo suprotna od kristalne. Karakteriziraju je neuređeno stanje, bez pravilnosti u kojem se atomi ili molekule vežu nasumično, bez reda te su polimerni lanci nepravilno isprepleteni.

Kristalasta polimerna struktura je mješovita struktura u kojoj polimer uz pravilnu kristalnu strukturu ima i amorfna područja. Odnos zastupljenosti kristalnih i amorfni struktura u polimeru izražava se stupnjem kristalnosti koji će biti opisan kasnije.

Polimeri mogu posjedovati plastična ili elastična svojstva. Plastičnost je svojstvo koje posjeduju neki materijali, a karakterizira ga da pod djelovanjem dovoljno velike sile materijali mijenjaju svoj oblik, koji ostaje i nakon popuštanja sile tj. nastaju trajne, plastične deformacije. Elastičnost je svojstvo materijala da se pod djelovanjem vanjske sile deformira, te da se nakon prestanka djelovanja sile vraća u svoje početno stanje [11].

Poliplasti su vrsta polimernih materijala koja se prema ponašanju prilikom preradbe i prema svojim uporabnim svojstvima dijele na plastomere, duromere, elastomere i elastoplastomere [12].

Plastomeri ili termoplasti omekšavaju grijanjem i očvršćuju hlađenjem. Ako grijanjem i zagrijavanjem ne dolazi do kemijskih reakcija kojima bi se promijenila struktura, mogu se zagrijavati i potom hladiti beskonačno puta. Polimerni lanci su linearni i međusobno isprepleteni te su relativno slabo umreženi kovalentnim vezama. Osim toga povezani su i sekundarnim vezama: van der Waalsovima i eventualnim vodikovim vezama. Kod makromolekula su sekundarne sile dovoljno jake da su u stanju sniziti pokretljivost i gibljivost molekula zbog visoke molekularne mase i velikog broja ponavljanih jedinica od kojeg se sastoje dugački lanci. Čvrsti su i žilavi [10].

Duromeri ili termoseti za razliku od plastomera ne omekšavaju grijanjem zbog visokog stupnja umreženja tj. broja kovalentnih veza između makromolekularnih lanaca koja im diktiraju svojstva. Kada se jednom umreže, više ne podliježu strukturnim promjenama kao ostali polimeri. Staklište im je zanemarivog utjecaja na svojstva, ne mogu se otopiti niti rastaliti te zagrijavanjem dolazi do

izgaranja polimera. Tvrdi su i imaju izrazito visok iznos modula elastičnosti s čime dolazi i visoka krhkost tj. nemogućnost deformacije bez loma [10].

Elastomere kako i samo ime kaže, odlikuje vrlo visoka elastičnost tj. mogućnost deformacije bez trajne promjene strukture. Makromolekularni lanci nalikuju oprugi i međusobno su povezani sekundarnim vezama što im i omogućuje takva svojstva, iako postoje i kemijske veze u obliku mostova između lanaca, najčešće sulfidnih. Fizikalne veze popuštaju zagrijavanjem, ali zbog kemijskih veza ne mogu se ponovo rastaliti [10].

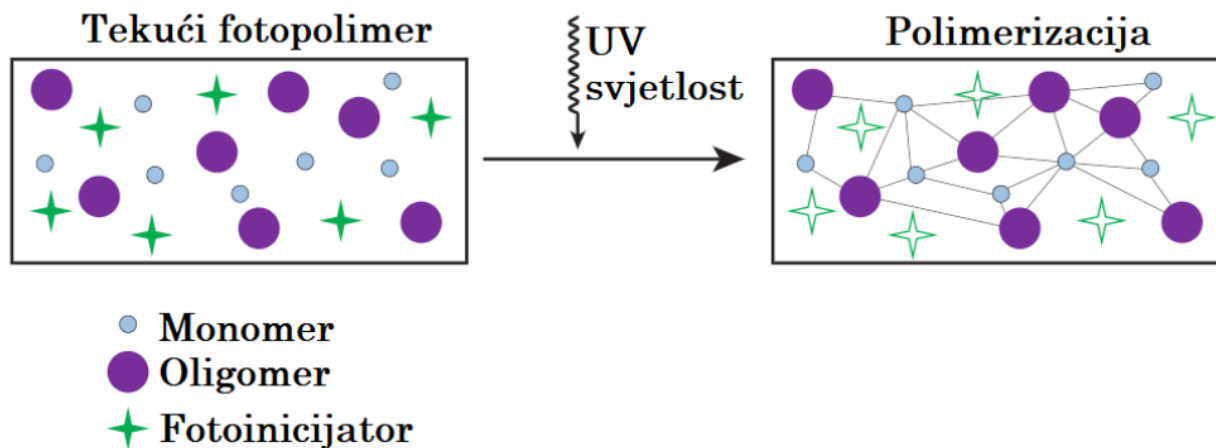
Elastoplastomeri su specifična skupina koja ima svojstva elastomera pri nižim temperaturama, a plastomera pri višim temperaturama. Kod njih se poprečno povezivanje između lanaca vrši jakim elektrostatskim privlačenjima, koja slabe s porastom temperature [10].

2.1.3. Fotopolimerizacija

Fotopolimerizacija je vrsta polimerizacije u kojoj se reakcija potiče elektromagnetskim zračenjem. Fotopolimeri su vrsta polimera koja mijenjaju svojstva kada su izloženi svjetlosti, najčešće vidljivoj ili UV zrakama. Polimerne smjese koje mogu stupati u takve reakcije su uglavnom mješavina monomera, oligomera i fotoinicijatora u procesu koji se naziva umrežavanje. U procesu nastaju duromeri te reakcija nije reverzibilna.

Promjene u strukturnim i kemijskim svojstvima mogu se inicirati kromoforima, tvarima kojima za prijelaz iz LUMO (engl. *Lowest unoccupied molecular orbital*) u HOMO (engl. *Highest occupied molecular orbital*) orbitalu treba malo energije, koje polimerna podjedinica već posjeduje ili dobiva dodavanjem fotoosjetljivih molekula koje se nazivaju fotoinicijatori [13].

Mehanizam reakcije može biti radikalski i ionski, no potonji je mnogo zastupljeniji te može biti anionski i kationski, ovisno o tome da li reakciju potiču Lewisove kiseline ili baze



Slika 5 Prikaz reakcije fotopolimerizacije [14]

2.1.4. Mehanička svojstva

Svojstva materijala ovise o njihovim fizikalno-kemijskim svojstvima koja posjeduju, a definiraju mehanička svojstva materijala. Mehanička svojstva materijala podrazumijevaju neki oblik vanjskog djelovanja na uzorak. U vidu ovog završnog rada mjerena je vlačna čvrstoća u testu statičkog vlačnog ispitivanja koja je i najčešća vrsta ispitivanja. Pod pojmom mehaničkih svojstava uglavnom se misli na: čvrstoću, tvrdoću, elastičnost i žilavost, ali postoji čitav niz svojstava [15]:

Čvrstoća je mehaničko svojstvo koje omogućuje materijalu da se odupre deformacijskom opterećenju. Što je materijal čvršći, to može podnijeti veća naprezanja.

Elastičnost materijala je njegova moć vraćanja u prvobitni oblik nakon deformacije kada se opterećenje ukloni.

Plastičnost materijala je njegova sposobnost da izdrži neku trajnu deformaciju bez pojave loma. Plastična deformacija će se dogoditi tek nakon što se prijeđe elastično područje.

Tvrdoća materijala predstavlja otpornost materijala na silu prodiranja. Sposobnost materijala da se odupre grebanju, habanju, rezanju ili probijanju.

Žilavost je svojstvo materijala koje mu omogućuje da podnese plastičnu deformaciju bez pojave loma. Krtost je pojam suprotan žilavosti. Udarni rad loma određuje otpornost materijala lomu i mjera je za žilavost materijala, predstavlja energiju koja je utrošena da se dođe do loma materijala.

Postoje žilavi i kruti lom, kod žilavog loma cijelo vrijeme se nalazimo u području plastičnih deformacija, a kod krhkog loma one uopće ne postoje.

Krtost opisuje svojstvo materijala da podnese naprezanja bez pojave plastičnih deformacija.

Krutost je otpornost materijala na elastičnu deformaciju ili ugibanje.

Kovkost je sposobnost materijala koja mu omogućuje obradu tlačenjem, a da pri tome ne dođe do loma.

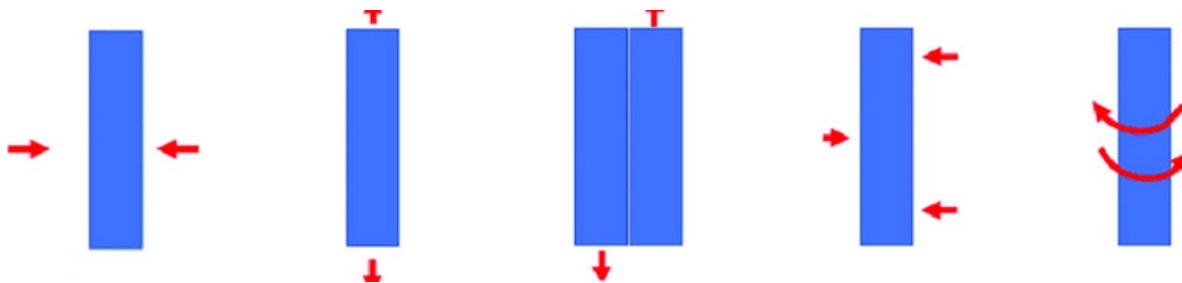
Duktilnost je svojstvo materijala da podnese znatne plastične deformacije prije pojave loma. Ovakvi materijali imaju široko područje plastičnih deformacija.

Deformacija

Deformacija je promjena oblika tijela pod utjecajem vanjskih ili unutarnjih sila. Ovisno o tome kako se tijelo ponaša kada prestane djelovati sila deformacije mogu biti [16]:

- a) Elastične ili povratne – nakon što prestane djelovati vanjska sila, tijelo se vraća nazad u početni oblik koje je imalo prije deformacije
- b) Viskoelastične – nakon što prestane djelovati vanjska sila, tijelo se djelomično vraća u početni oblik uz prisustvo trajnih deformacija
- c) Plastične ili nepovratne – nakon što prestane djelovati vanjska sila, u tijelu su prisutne trajne deformacije.

Opterećenje predstavlja sve sile i momente sila koji djeluju na neko tijelo u promatranome trenutku.

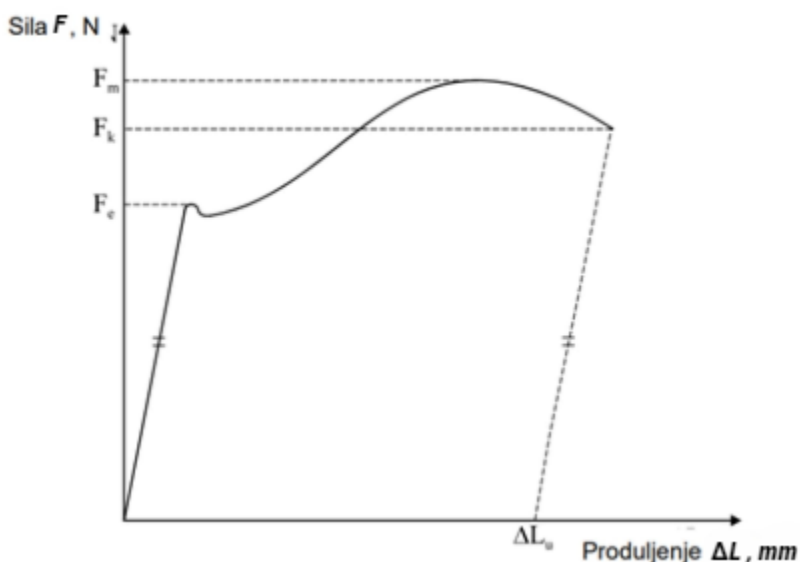


Slika 6 Prikaz različitih vrsta opterećenja [16]

Na slici 6. vidljive su razne vrste opterećenja koje se mogu javljati na tijelima, s lijeva na desno to su: tlačno opterećenje, vlačno opterećenje, smicanje, savijanje i uvijanje. Također se s obzirom na vrijeme trajanja opterećenja dijele na kratkotrajne i dugotrajne, a s obzirom na promjenjivost sila u vremenu na statička i dinamička.

Vlačna čvrstoća

Vlačna čvrstoća ispituje se vlačnim testom u kojem se epruveta izrađena od ispitivanog materijala izradi po točno određenoj ISO (engl. *International Organization for Standardization*) normi te se postavi na kidalicu koja primjenjuje vlačnu silu na epruvetu sve dok ona ne pukne. Mjeri se sila koja je potrebna za produljenje epruvete. Na temelju vlačne čvrstoće se materijali vrednuju prema njihovoj mehaničkoj otpornosti. Dijagram ovisnosti produljenja o primijenjenoj sili je prikazan na slici 7. [17].



Slika 7 Primjer dijagrama sila – produljenje [17]

Kada eksperiment krene, sila i produljenje su u linearnom odnosu sve do dostizanja sile tečenja F_c , sve do ove točke deformacija je elastična i uklanjanjem sile epruveta se vraća u početni oblik. Daljnjim povećanjem sile počinje prijelaz u plastično područje u kojima deformacije postaju stalne te zaostaju nakon uklanjanja sile. Nakon dostizanja maksimalne sile, F_m , dolazi do izražaja smanjenje poprečnog presjeka epruvete koje je izazvano produljenjem epruvete te je uzorak vrlo

blizu loma. Točka u kojoj dolazi do loma je zadnja točka na grafu i predstavlja konačnu silu F_k . Različiti materijali pokazuju različito ponašanje prilikom izvođenja vlačnog testa, neki pucaju pri manjim silama i većim produljenjima, neki mogu podnijeti izrazita produljenja prije pojave loma, dok krhki materijali pucaju pod visokim silama uz niske vrijednosti produljenja [17].

Produljenje se definira kao:

$$\Delta L = L - L_0$$

ΔL – Produljenje, [mm]

L – Duljina epruvete nakon vlačnog testa, [mm]

L_0 – Početna duljina epruvete, [mm]

Za uvid u mehanička svojstva je bitno znati i površinu poprečnog presjeka epruvete, pa se uvodi naprezanje.

Naprezanje se definira kao:

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$

σ – naprezanje, [F mm⁻²]

F – Sila, [N]

S_0 – Površina početnog poprečnog presjeka, [mm²]

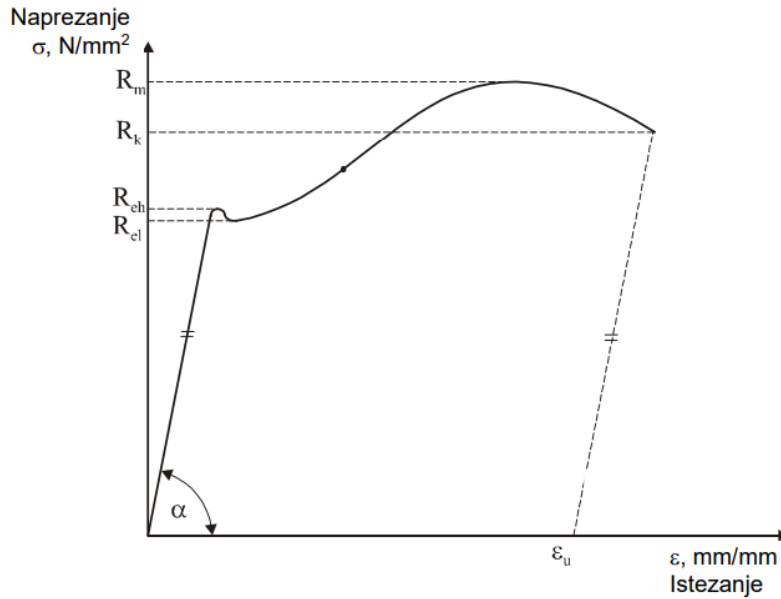
Istezanje se definira kao:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

ε – istezanje, [mm/mm]

ΔL – Produljenje, [mm]

Ovim modifikacijama dijagrama sila – produljenje dobiva se prepoznatljiviji dijagram naprezanje – istezanje prikazan na slici 8.



Slika 8 Primjer dijagrama naprezanje – istezanje u vlačnom testu [17]

U prvom dijelu dijagrama tj. u elastičnom dijelu vrijedi Hookeov zakon koji glasi:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

σ – naprezanje, [F mm⁻²]

ε – istezanje, [mm/mm]

E – Youngov modul elastičnosti

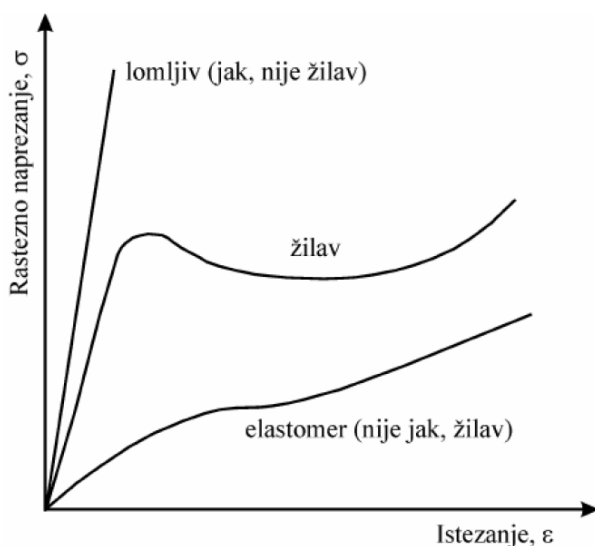
Youngov modul elastičnosti ili skraćeno modul elastičnosti je mjera krutosti materijala i jednak je omjeru vlačnog naprezanja i linijske vlačne deformacije u linearnom tj. elastičnom dijelu dijagrama naprezanje – istezanje, predstavlja ga tangens kuta α . Što je Youngov modul veći za isto istezanje biti će potrebno veće naprezanje, što znači da će nagib Hookeovog pravca biti strmiji. Ovisi o jačini veza između atoma koji tvore kristalnu rešetku ili amorfnu strukturu. Kruti materijali imaju visoku vrijednost modula elastičnosti, a elastični nisku [18][19].

Granica tečenja ili granica razvlačenja, R_e , predstavlja zadnju točku u kojoj još uvijek vrijedi linearni Hookeov zakon. Postoje gornja R_{eh} i donja R_{el} granica razvlačenja, a u području između njih istezanje raste čak i kada se smanji primijenjena sila. Sve deformacije poslije ove točke su plastične tj. trajne. Granica razvlačenja je ono naprezanje kojim se uz odabrani stupanj sigurnosti

utvrđuje dopušteno naprezanje koje za većinu primjena ne bi trebalo ulaziti u područje trajnih deformacija [17][18].

Poprečni presjek epruvete se smanjuje istežanjem, pa naprezanje pada ulaskom u područje trajnih deformacija zato što se naprezanje mjeri s obzirom na početni poprečni presjek. Poprečni presjek se naglo počinje smanjivati na nekom mjestu kada se dostigne maksimalna sila, to je mjesto na kojem će naposljetku doći do loma.

Polimeri se ovisno o molekulskoj strukturi, temperaturi, stupnju umreženosti, brzini i tipu deformacije i naravno obliku uzorka različito ponašaju prilikom deformacije.



Slika 9 Krivulja naprezanje istežanje polimera [10]

Polimerima koji su kruti je tangens kuta na krivulji naprezanje – istežanje visok, što znači da treba uložiti veliku silu za malu deformaciju, a to se odražava visokom vrijednosti modula elastičnosti. Ne podnose velika istežanja i brzo dolazi do loma, duromeri se odlikuju ovim svojstvima. Žilavi polimeri (s izraženom granicom razvlačenja) imaju niži Youngov modul od lomljivih, ali je svejedno visok. Nakon granice razvlačenja vidljivo je istežanje materijala čak i pri nižim opterećenjima do neke granice, a zatim uz povećanje opterećenja dolazi do loma. Polimer je žilav i savitljiv. Termoplasti se odlikuju ovim kvalitetama koje su kombinacija njihovih plastičnih i elastičnih svojstava. Elastomeri su žilavi polimeri bez granice razvlačenja. Modul elastičnosti im je nizak, što znači da se istežu i uz nisko opterećenje, te se mogu istežati više od termoplasta.

Produljenje im je u potpunosti reverzibilno. Ako se istezanjem još nije postigao lom, vratit će se u izvorni oblik [10].

Istezljivost se definira kao:

$$A = \varepsilon_u \cdot 100 = \frac{\Delta L_u}{L_0}$$

A – istezljivost, [%]

ε_u – konačno istezanje, [%]

L_0 – početna duljina uzorka, [mm]

ΔL_u – konačno maksimalno produljenje uzorka, [mm]

Iz iznosa istezljivosti, A , možemo uspoređivati deformabilnost različitih materijala, no treba napomenuti da taj podatak daje samo informaciju o njihovoj deformabilnosti u aksijalnom smjeru epruvete [15].

2.1.5. Fizikalna svojstva

Fizikalna svojstva polimera tiču se ponajprije onih svojstava koja se odnose na broj monomernih jedinica, njihovu međusobnu povezanost i strukturu makromolekule kao što su stupanj polimerizacije, brojčani i maseni prosjek molnih masa, indeks polidisperznosti i kristalnosti [20].

Stupanj polimerizacije, DP (engl. *Degree of polymerisation*) govori od koliko se ponavljanih jedinica sastoji polimer.

$$DP = \frac{M_n}{M_0}$$

M_n – molarna masa polimera

M_0 – molarna masa ponavljane jedinice

U polimerom sustavu nalazi se širok raspon jedinica koje se javljaju u različitim količinama i imaju različite molarne mase. Polimerni sustavi se opisuju prosječnim vrijednostima zato što većina njihovih svojstava ovise o vrijednostima molarnih masa i neuniformnosti polimera [5].

Brojčani prosjek molnih masa računa se kao [5]:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

\bar{M}_n – brojčani prosjek molarnih masa, [kg mol⁻¹]

M_i – molarna masa pojedinih monomera, [kg mol⁻¹]

n_i – broj pojedinih monomera

Maseni prosjek molnih masa računa se kao:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

\bar{M}_w - maseni prosjek molarnih masa, [kg mol⁻¹]

M_i – molarna masa pojedinih monomera, [kg mol⁻¹]

n_i – broj pojedinih monomera

Indeks polidisperznosti ili indeks heterogenosti PDI (engl. *Polydispersity Indeks*) mjeri razliku u veličinama molekula ili čestica u polimernoj smjesi, predstavlja omjer masenog prosjeka molnih masa i brojčanog omjera molnih masa.

Polidisperznost prikazuje heterogenost veličina, oblika ili masa molekula u smjesi. Ako su molekule u smjesi jednakih svojstava, onda se smjesa naziva monodisperznom. S druge strane, ako su molekule različite, tada se smjesa naziva polidisperznom.

Indeks polidisperznosti ima vrijednost koja je jednaka ili veća od 1. Općenito, prirodni polimeri često su monodisperzni i njihova vrijednost PDI je 1, što znači da imaju molekule slične veličine i strukture. Sintetski polimeri često su polidisperzni, iako postoje neke iznimke [20][21].

Računa se kao:

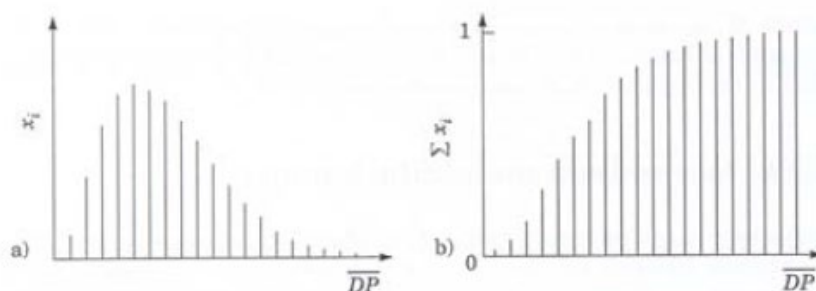
$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

PDI – indeks polidisperznosti

\bar{M}_w - maseni prosjek molarnih masa, [kg mol⁻¹]

\bar{M}_n – brojčani prosjek molarnih masa, [kg mol⁻¹]

PDI se može odrediti kromatografijom isključenja po veličini ili kromatografijom na propusnom gelu, u obje metode temelj razdvajanja je različito vrijeme zadržavanja molekula u koloni [21].



Slika 10 Na slikama su prikazani molarni udjeli polimera sa određenim stupnjem polarizacije pod: a) diskontinuirana diferencijalna raspodjela stupnja polimerizacije b) diskontinuirana integralna raspodjela stupnja polimerizacije [5].

Kristalnost polimera

Kristalnost polimera podrazumijeva stupanj strukturnog reda u krutom tijelu. Ako je uređenost visoka imamo kristalnu uređenost u kojoj su atomi ili molekule povezani na pravilan način i periodički se ponavljaju. U amorfnoj strukturi atomi i molekule povezani su nasumično i bez ikakvog reda. Određuje se prema formuli:

$$\text{kristalnost} = \frac{\rho_k(\rho_u - \rho_a)}{\rho_u(\rho_k - \rho_a)} \times 100 \quad [\%]$$

ρ_u – gustoća ispitivanog uzorka, [g cm⁻³]

ρ_k - gustoća polimera koji je u potpunosti kristalne strukture, [g cm⁻³]

ρ_a - gustoća polimera koji je u potpunosti amorfne strukture, [g cm⁻³]

Kristalnost polimernih materijala može težiti nuli koju imaju u potpunosti amorfni polimeri, a polimeri s kristalnosti većom od 95 % se smatraju u potpunosti kristaliziranim jer su uvijek prisutna amorfna područja[20].

2.1.6. Kemijska svojstva

Kemijska svojstva tvari su karakteristike koje opisuju kako tvar reagira s drugim tvarima i mijenja svoj kemijski sastav. To su svojstva koja se promatraju tijekom kemijskih reakcija i interakcija tvari s drugim tvarima, a posljedica su [15][22]:

- a) kemijskog sastava
- b) strukturne građe molekula
- c) veličine i raspodjele molekulskih masa
- d) morfologije

Postojanost

Postojanost polimernih materijala odnosi se na njihovu sposobnost da izdrže različite utjecaje tijekom proizvodnje i uporabe. Otpornost na toplinske i atmosferske uvjete, UV zračenje, kemikalije, ulja, otapala i mehanička naprezanja su čimbenici koji se najčešće ispituju kako bi se procijenila postojanost materijala. Ti utjecaji mogu uzrokovati kidanje kemijskih veza u molekulama polimera, što rezultira promjenama u veličini i kemijskom sastavu molekula te lošijim primjenskim svojstavima polimera. Prilikom recikliranja polimera potrebno ih je razgraditi, u tom slučaju je poželjna niska postojanost. Razgradnja polimera uglavnom je posljedica dovedene topline (termooksidativna razgradnja) ili apsorpcije UV zračenja (fotokemijska razgradnja). Temelj fotokemijske i termooksidativne razgradnje leži u formiranju slobodnih radikala tijekom inicijacijske faze. Nakon toga, ti nastali radikali reagiraju s kisikom iz zraka, koji djeluje kao katalizator, nastavljajući i ubrzavajući proces degradacije. Degradacijom se dobivaju niskomolekularni spojevi, a može ići sve do monomera [15].

Topljivost

Otapanje polimera je proces u kojem se savladavaju kohezijske sile između makromolekula polimera i njihovih jedinica uz pomoć otapala. Ovo svojstvo ima ključnu ulogu u primjeni i karakterizaciji polimernih materijala.

Topljivost polimera je ovisna o molekularnoj veličini i strukturi. Promjene u strukturi i veličini molekula mogu značajno utjecati na sposobnost polimera da se otope u određenim otapalima, što ima implikacije na njihovu primjenu u različitim industrijama i proizvodima. Otapanje karakteriziraju termodinamičke veličine: hidrodinamičkim volumenom makromolekula, entalpija i slobodna energija [15].

Otapanje polimera složeni je proces koji uključuje 3 faze:

1. polimer ulazi u otapalo koje još nema utjecaja na njega
2. molekule otapala difundiraju između polimernih makromolekula i ulaze u polimer koji počinje bubriti – nastaje gel
3. molekule polimera prelaze u otapalo i nastaje tzv. prava otopina



Slika 11 Shematski prikaz otapanja polimera [15]

Kako polimer bubri nastaje tvorevina koja se naziva gel. Gel karakterizira veći razmak između makromolekularnih lanaca, sa nižim stupnjem umrežavanja, ali se lanci nisu u mogućnosti u potpunosti odvojiti kako bi prešli u pravu otopinu. Mreže ili gelovi mogu apsorbirati i do 100 puta veću masu otapala od svoje vlastite, ali to su ekstremni primjeri, uglavnom je riječ o stupnju bubrenja od 5 do 50%. Riječ je o fenomenu koji se može shvatiti kao ravnoteža između osmotske sile koja ima tendenciju razrjeđivanja polimera i entropijskog otpora proširenju razmaka između vlakana [3].

Uvjet za otapanje je negativna slobodna energija miješanja i tada je proces spontan:

$$\Delta G_{mix} = n_1 \Delta G_1 + n_2 \Delta G_2 < 0$$

ΔG_{mix} – razlika slobodne energije između otapala i polimera, [J mol]

n_1 – broj molova otapala, [mol]

ΔG_1 – promjena slobodne energije otapala, [J]

n_2 – broj molova polimera, [mol]

ΔG_2 – promjena slobodne energije polimera, [J]

Flory-Hugginsova teorija otopina predstavlja rešetkasti model termodinamike polimernih otopina, koji uzima u obzir znatne razlike u veličinama molekula. Ova teorija modificira uobičajeni izraz za entropiju miješanja kako bi ga prilagodila polimernim sustavima. Flory-Hugginsov parametar međudjelovanja χ je kvantitativna mjera stupnja interakcije između polimera i molekula otapala te određuje da li će se polimer otapati u nekom otapalu [15].

Definira se prema:

$$\chi_{1,2} = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT$$

$\chi_{1,2}$ – Flory- Hugginsov parametar međudjelovanja

V_1 – molarni volumen otapala, [m³ mol⁻¹]

δ_1 - Hildebrandov parametar topljivosti otapala, [MPa^{1/2}]

δ_2 - Hildebrandov parametar topljivosti polimera, [MPa^{1/2}]

R – opća plinska konstanta 8,314, [J K⁻¹ mol⁻¹]

T – termodinamička temperatura [K]

Vrijednosti χ i δ se nalaze u priručnicima, a parametar međudjelovanja posjeduje kritičnu vrijednost iznad koje nije topljiv tj. ispod koje je topljiv u određenom otapalu.

Tako je prema Flory-Hugginsovoj teoriji izraz za slobodnu energiju polimernih otopina:

$$\Delta G_{otop} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 \chi)$$

ΔG_{otop} – promjena slobodne energije polimernih otopina, [J]

R – opća plinska konstanta 8,314, [J K⁻¹ mol⁻¹]

T – termodinamička temperatura, [K]

n_1 – broj molova otapala, [mol]

φ_1 – volumni udio otapala

n_2 – broj molova polimera, [mol]

φ_2 – volumni udio polimera

χ – Flory- Hugginsov parametar međudjelovanja

Hildebrandov parametar topljivosti opisuje interakcije između polimera i otapala. On je definiran kao gustoća kohezijske energije CED (engl. *Cohesion energy density*), što predstavlja količinu energije potrebne da se jedinični volumen molekula razdvoji i prevede u idealan plin. Drugim riječima, Hildebrandov parametar topljivosti odražava latentnu toplinu isparavanja neke tvari podijeljenu s molarnim volumenom otapalu [15].

Definira se kao:

$$\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{\Delta E^v}{v}}$$

δ – Hildebrandov parametar topljivosti otapala, [MPa^{1/2}]

$\Delta E^v/V$ – gustoća kohezijskih energija

Ako su vrijednosti δ_1 i δ_2 približno jednakih vrijednosti, polimer se otapa u tom otapalu.

Bubrenje

Bubrenje polimernih materijala opisuje proces prodiranja molekula otapala u polimernu matricu, što uzrokuje promjenu njezina volumena. Prema Flory-Rehnerovoj teoriji, bubrenje se može shvatiti kao ravnoteža između entropije polimernih lanaca i entalpije miješanja ili jednostavnije bubrenje je metoda karakterizacije umreženih polimera [24].

Nabubreni polimer može se opisati kao otopina niskomolekularne kapljevine (otapala) unutar polimera i može postojati zajedno sa slojem čistog otapala tijekom određenog vremenskog razdoblja. Nakon nekog vremena, započinje spora difuzija polimernih molekula u otapalo. Postoje dvije vrste bubrenja: ograničeno bubrenje i neograničeno bubrenje koje je ustvari otapanje. Kod ograničenog bubrenja ne može doći do spontanog otapanja zbog umreženosti polimera. Umreženost polimera je pojam koji se koristi za opisivanje procesa formiranja kovalentnih veza ili kratkih nizova kemijskih veza koje povezuju dva polimerna lanca. Polimeri se ne mogu razdvojiti u potpunosti jer im kovalentne veze to ne dopuštaju, pa prodiranjem otapala nastave bubriti do postizanja ravnotežnog stanja tj. ravnotežnog bubrenja. Neumreženi polimeri se otapaju u potpunosti u prisutnosti termodinamički dobrog otapala jer su sile između otapala i polimera veće od kohezijskih sila koje im se protive. Povišenjem temperature ova pojava još više dolazi do izražaja, dok povišenjem temperature umreženih polimera ne dolazi do odvajanja polimernih lanaca ni na kojoj temperaturi [15][22].

Ravnotežno bubrenje opisano je Flory Rehnerovom jednadžbom:

Stupanj bubrenja α se definira kao:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

α – stupanj bubrenja, [%]

m_t – masa uzorka u vremenu t , [g]

m – početna masa uzorka, [g]

Stupanj bubrenja je količina otapala koju je jedinična masa ili jedinični volumen polimera sposoban apsorbirati. Može se odrediti samo za polimere koji bubre ograničeno, jer se kod neograničenog bubrenja polimer kontinuirano otapa i odlazi u masu tekućine, pa bi ustvari samo promatrali proces otapanja. Umreženja u polimeru smanjuju djelovanja između polimera i otapala

i time sprečavaju odlaženje polimera u otopinu. Stupanj bubrenja može se izravno koristiti kao relativna mjera prosječnog stupnja umreženja. Stupanj bubrenja raste s vremenom jer otapalo postepeno sve više prodire između polimernih lanaca. Princip da “slično otapa slično” može se primijeniti i na polimere, tako da se polarne makromolekule otapaju u polarnim otapalima npr. poliakrilamid u vodi, a nepolarne se otapaju u nepolarnim otapalima kao npr. polistiren u acetonu. Bubrenjem dolazi do raspada polimernih materijala te pada tvrdoće uzorka [15][22].

Gorivost

Izlaganjem polimera izvoru topline, najčešće vatre, polimer se prvo počne raspadati, a kada je temperatura dovoljno visoka se zapali. Kada se polimer zagrijava dolazi do mekšanja, taljenja i toplinske dekompozicije polimera. Razgradnjom se formiraju plinoviti produkti koji kada se pomiješaju s kisikom (zrakom) tvore smjesu gorivih plinova. Smjesa se može zapaliti vanjskim izvorom energije ili ako se akumulira dovoljno topline može doći do samozapaljenja. Polimerni lanci posjeduju veliku količinu energije u svojim vezama koja prelazi u toplinsku, a proces se naziva gorenje. Ovisno o vrsti ponavljanih jedinica i strukturi, polimeri posjeduju različite količine energije [23].

Umreživanje polimera

Svojstva polioplasta kao što su čvrstoća, tvrdoća i žilavosti, uvelike ovise o međusobnom umreživanju polimernih lanaca. Umreživanje je stvaranje kovalentnih veza između makromolekulskih lanaca. Materijale čini krućima, ali i otpornijima na mekšanje pri zagrijavanju [54].

U procesu umreživanja polimerni lanci sudjeluju u kemijskoj reakciji kojom nastaje trodimenzionalna polimerna mreža. Stvaranje dodatnih veza ograničava dugačkim lancima pomicanje u strukturi. Generalno se umreživanje može podijeliti u dvije skupine: na one u kojima je umrežavanje inducirano aditivima i na one u kojima se umrežavanje odvija bez aditiva, a inducirano je toplinom, radijacijom ili tokom elektrona.

Stupanj umreživanja polimera, DOC (engl. *Degree of cure*) govori o umreženosti polimera. Poprima vrijednosti između 0 % kojoj odgovara neumrežena, tekuća, sirova smola i 100 % koju bi imao u potpunosti umrežen polimer. Umreživanje polimera je egzoterman proces koji generira toplinu. Može se mjeriti na DSC uređaju tako da se usporedi toplina razvijena za preostalo umreživanje polimera sa toplinom koja se razvija prilikom umreživanja sirove smole [25][26].

$$x = \frac{\int_{t_0}^{t_1} h dt}{H_R} * 100\%$$

x – stupanj umreživanja, [%]

t – vrijeme, [s]

H_R – Ukupna entalpija umreživanja, [J g⁻¹]

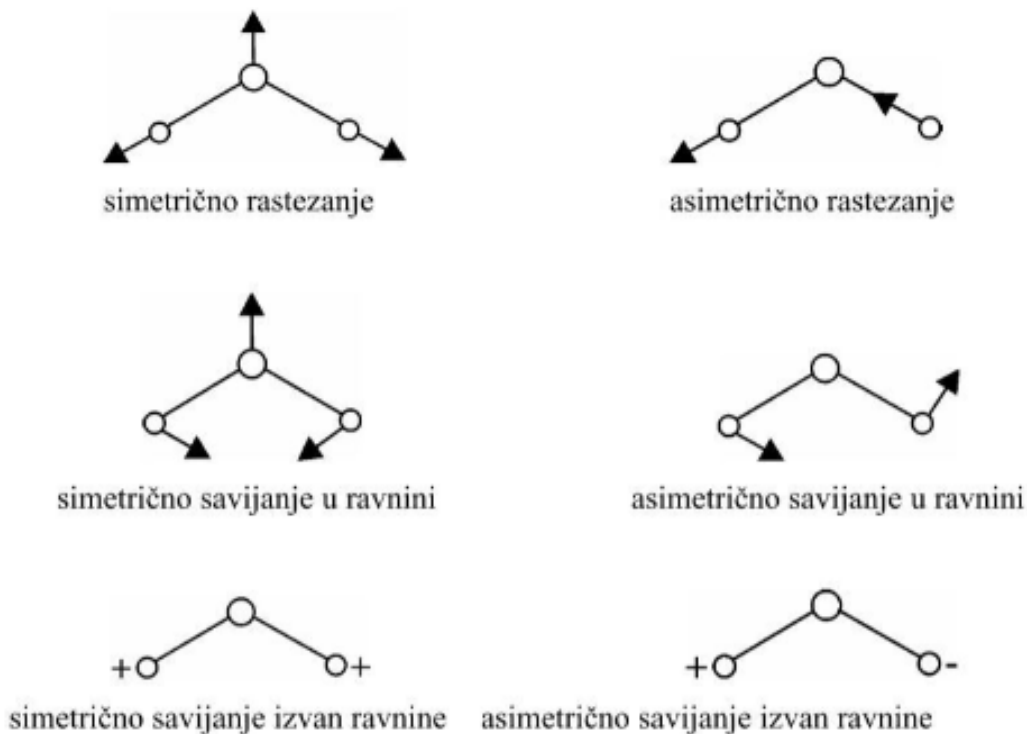
h – specifični toplinski tok, [W g⁻¹]

Staklište uvelike ovisi o umreženosti polimernih lanaca, polimeri koji imaju visok stupanj umreživanja imaju i viši iznos staklišta i obrnuto.

Infracrvena spektroskopija

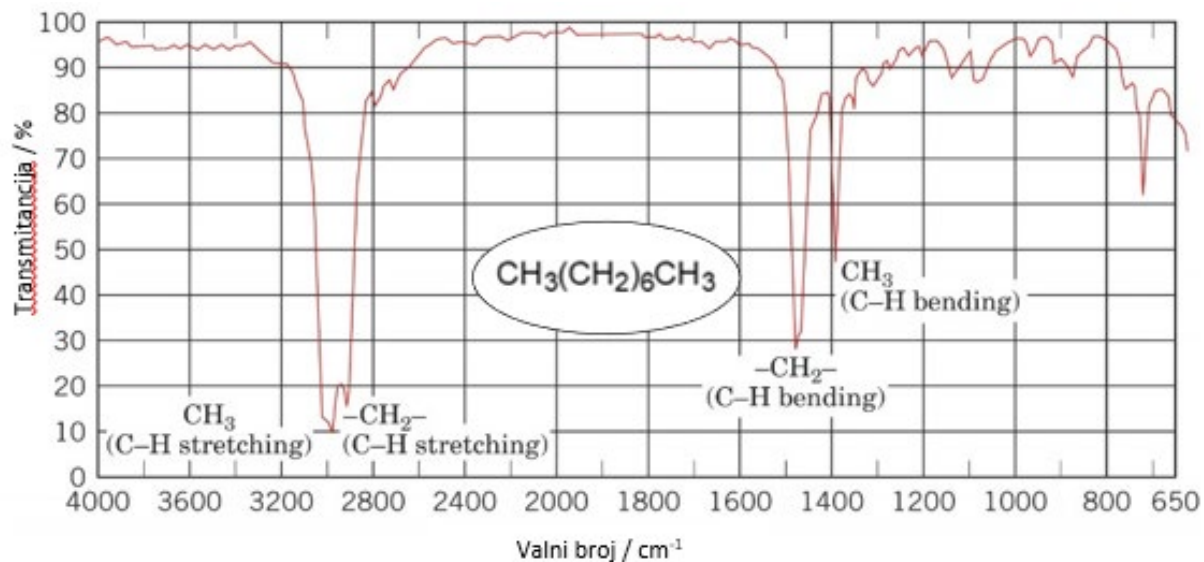
Spektroskopija je grana fizike koja se bavi proučavanjem apsorpcijskih ili emisijskih spektara elektromagnetskog zračenja na karakterističnim valnim duljinama. Omogućuje dobivanje kvalitativnih informacija o uzorku koji je izložen ili potaknut različitim energijama fotona elektromagnetskog zračenja tj. dobivaju se informacije o građi i sastavu tvari i što je najbitnije skupinama se nalaze u molekuli. Elektromagnetsko zračenje sastoji se od širokog spektra valnih duljina, odnosno valnih duljina, a infracrvena spektroskopija analizira područje valnih duljina od 700 nanometara do 1 milimetra. Princip metode se temelji na činjenici da molekule, ovisno o svojoj strukturi, apsorbiraju elektromagnetsko zračenje na točno određenim valnim

duljinama. Veze između atoma nisu fiksne, nego vibriraju vibracijama rastezanja i savijanja oko svih osi i ravnina ovisno o rasporedu atom koje povezuju te koji se nalaze oko njih. Postoje simetrična i asimetrična rastezanja koja se dalje dijele kako je navedeno na Slici 12 [27].



Slika 12 Vrste vibracija između veza. Sa (+) su označene vibracije iznad, a sa (-) vibracije ispod ravnine papira [10].

Kada energija EM zračenja odgovara tj. frekvencija vala odgovara frekvenciji vibracije veze, može se apsorbirati. IR spektrometrijom se prati na kojim frekvencijama će se opaziti promjena u intenzitetu detektiranog zračenja nakon prolaska kroz uzorak. Faktori koji određuju apsorpcijsku poziciju su jačina veze, masa atoma u vezi (uz istu jakost veze) i vrsta vibracija. Na slici 13. prikazan je izgled IR spektra oktana u kojem se na apscisi nalazi valni broj izražen u cm^{-1} , a na ordinati se nalazi transmitancija izražena u postocima. Područje do 1500 cm^{-1} naziva se područje „otiska prsta“ u kojem se nalaze brojni signali koji su posebni za svaku pojedinu molekulu, u njima se nalaze vibracije jednostrukih veza. Karbonilna skupina ima izrazito jak i specifičan signal na $1630 \text{ cm}^{-1} - 1780 \text{ cm}^{-1}$, ovisno o tome nalazi li se u sklopu aldehida, ketona, estera, karboksilnih kiselina, amida itd. Karakteristične vibracije rastezanja između ugljika i vodika nalaze se na $2800 \text{ cm}^{-1} - 3300 \text{ cm}^{-1}$ [27].



Slika 13 Prikaz tipičnog IR spektra s područjima u kojima se javljaju pojedine veze [27].

Postoje transmisijska i refleksijska tehnika analize. Transmitancija odgovara intenzitetu zračenja nakon prolaska kroz uzorak podijeljenom s intenzitetom upadnog zračenja. Apsorbancija je logaritam omjera intenziteta upadnog zračenja i propuštenog zračenja kroz uzorak [28].

Lambert-Beerov zakon matematički definira apsorpciju svjetlosti koja prolazi kroz otopine:

$$A = \epsilon bc = \log \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

A – apsorbancija, [-]

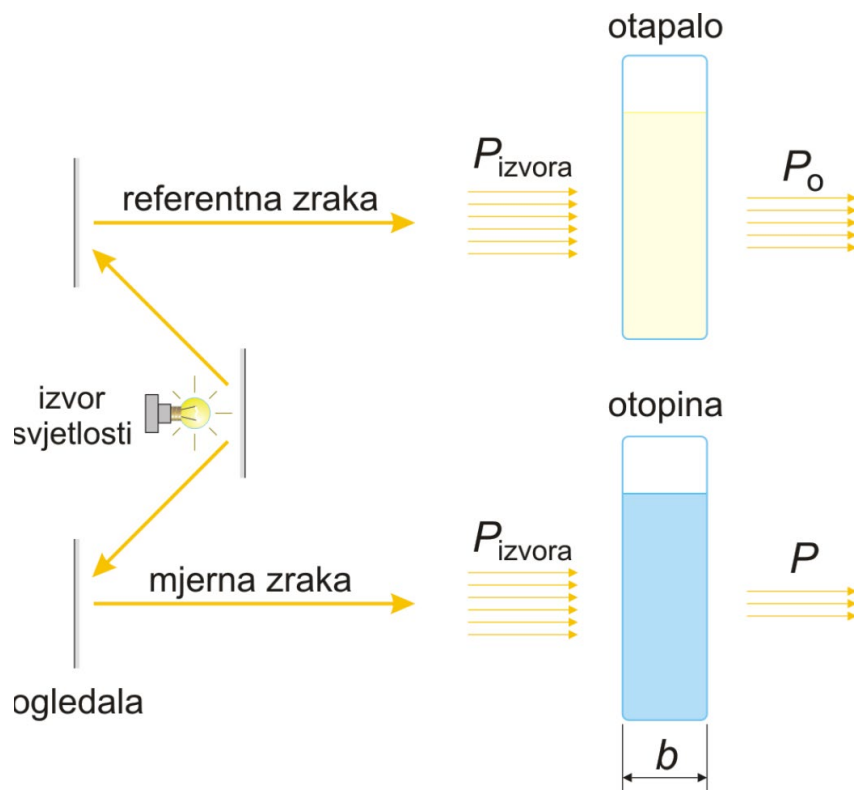
ϵ - molarni apsorpcijski koeficijent [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

b – duljina puta svjetlosti kroz uzorak, [cm]

c – koncentracija tvari, [mol dm^{-3}]

P_0 – intenzitet upadnog zračenja

P – intenzitet zračenja nakon prolaska kroz uzorak

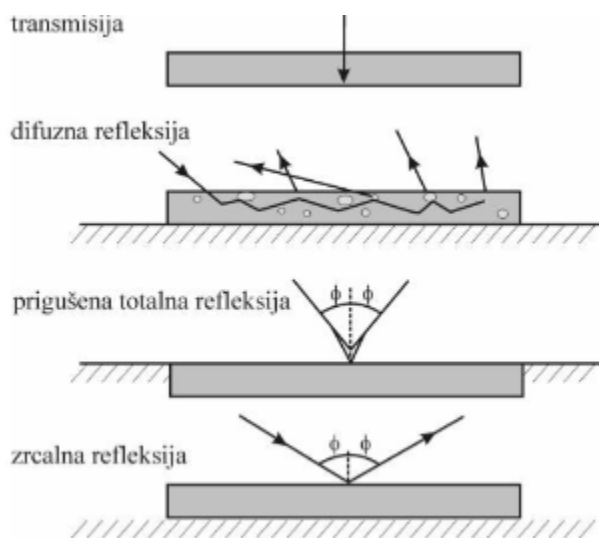


Slika 14 Shema principa rada FTIR spektroskopa [29].

Uzorak se analizira tako da se pušta zraka iz izvora svjetlosti koja se pomoću zrcala lomi na referentnu i mjernu zraku. Referentna zraka se propušta preko rotirajućeg zrcala tzv. čopera kroz otopinu bez uzorka te joj se mjeri intenzitet pomoću detektora. Mjerna zraka prolazi kroz posudicu s uzorkom te se mjeri pad intenziteta ulaznog zračenja koji je jednak energiji koje su molekule aporbirale. Najpopularnija instrumentalna metoda je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, FTIR (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*), koja mjeri intenzitet zračenja kao funkciju pozicije čopera, a ne valne duljine emitiranog zračenja kao u klasičnoj IR spektroskopiji. Pomoću Fourierovih transformacija se dobiva intenzitet zračenja koji jest funkcija valnog broja [30].

Refleksijske tehnike IR analize pojednostavljuju pripremu uzoraka za analizu koja može biti komplicirana kod transmisivskih tehnika. Osnovna razlika u principu rada je da se ne mjeri intenzitet transmitirane zrake, nego intenzitet reflektirane zrake. Materijal mora imati sposobnost refleksije ili se stavlja na reflektivnu podlogu. Ovisno o tipu refleksije koja se prati postoje difuzna, zrcalna i prigušena totalna refleksija [10].

Prigušena totalna refleksija, ATR (engl. *Attenuated total reflectance*) je reflektivna metoda koja daje IR spektar samo površine tvari. Korisna je za uzorke koji su debeli ili koji previše intenzivno apsorbiraju zračenje. Svjetlost je potpuno reflektirana kroz unutrašnjost refleksijskog elementa, do površine koja je u dodiru s uzorkom.



Slika 15 Vrste zraka koje se prate raznim IR tehnikama [10].

2.1.7. Toplinska svojstva

Toplinska svojstva materijala su ona svojstva koja opisuju ponašanje tvari kada je izloženo toplini, to su svojstva koja opažamo kada toplina prolazi kroz materiju [31]. Različiti materijali različitih sastava odlikuju se različitim toplinskim svojstvima koja ih karakteriziraju. U ovom radu karakterizirat će se 4 najbitnija toplinska svojstva tvari.

Toplinski kapacitet

Toplina je fizikalna veličina koja opisuje prijenos energije s toplijeg na hladnije tijelo. Toplinski kapacitet je fizikalna veličina koja predstavlja omjer topline dovedene nekom tijelu i promjene temperature prouzročene dovedenom toplinom, konkretno govori koliko topline treba dovesti kilogramu neke tvari da bi se temperatura povisila za jedan K. Tvari kojima se treba dovesti puno topline da im se temperatura povisi za jedan Kelvin imaju visoki toplinski kapacitet, a niski toplinski kapacitet imaju tvari kojima se temperatura brzo povisuje dovođenjem topline [32].

Specifični toplinski kapacitet se definira pri konstantnom tlaku ili pri konstantnom volumenu:

$$c_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

c_p – specifični toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku, [J K⁻¹]

$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$ - promjena topline s promjenom temperature pri konstantnom tlaku, [J K⁻¹]

$$c_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

c_v – specifični toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu, [J K⁻¹]

$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$ - promjena topline s promjenom temperature pri konstantnom volumenu, [J K⁻¹]

Toplinska ekspanzija

Kada se tijelo grije čestice se počinju kretati većom brzinom s međusobno većim prosječnim razmakom između njih i šire se tj. zauzimaju veći volumen, premda postoje materijali koji se povećanjem temperature skupljaju, ali oni su rijetki i pokazuju ta svojstva u uskim temperaturnim područjima. Koeficijent toplinske ekspanzije opisuje kako se mijenja volumen tijela s promjenom temperature. Može se promatrati kao linijski, površinski i volumni koeficijent toplinskog istezanja. Toplinsko širenje polimera je 10 ili više puta veća od širenja kovina [33].

Linijski koeficijent toplinskog istezanja može sve definirati kao:

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dT} \text{ tj. } \alpha_L = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

α_L – Linijski koeficijent toplinskog istezanja, [K⁻¹]

L – Početna duljina materijala, [mm]

dL – Diferencijal duljine materijala, [mm]

dT – Diferencijal temperature materijala, [K]

ΔL – Promjena duljine materijala, [mm]

ΔT – Promjena temperature materijala, [K]

Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost ili toplinska provodnost je fizikalna veličina koja opisuje kako toplina prolazi kroz tvar, a ovisi o vrsti i strukturi tvari, gustoći, vlažnosti i temperaturi. Toplinska vodljivost je količina topline koja se pri standardnim uvjetima prenese kroz tijelo u smjeru okomitom na površinu, pri razlici temperatura od 1 K. Prijenos topline između tijela različitih temperatura može se odvijati konvekcijom, kondukcijom ili zračenjem [15].

Promatra se u sve tri osi, a za linijsku vodljivost vrijedi:

$$q = -k \cdot \frac{dT}{dx}$$

q – toplinski tok [W m^{-2}]

k – toplinska provodnost, [$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$]

dT – promjena temperature, [K]

dx – promjena položaja u jednoj dimenziji, [m]

Toplinski tok ili gustoća toplinskog toka predstavlja protok energije po jedinici površine i vremena, iskazuje količinu topline koja se provodi kroz zadani presjek s određenim temperaturnim gradijentom.

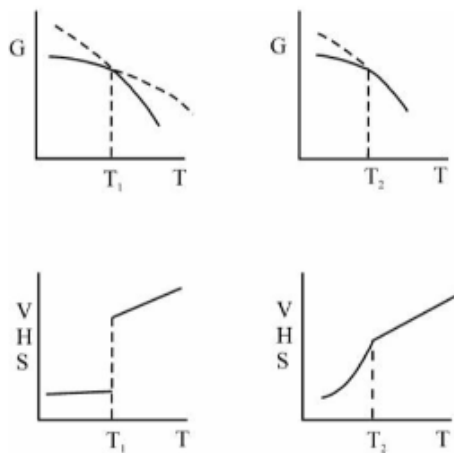
Toplinsko naprezanje

Promjenom temperature tijela dolazi do ekspanzije ili kompresije, čime se javlja mehaničko naprezanje unutar tijela. Toplinsko naprezanje je unutarnja sila raspodijeljena po jedinici površine čvrstoga tijela kao reakcija na promjenu temperature tijela. Toplinska naprezanja mogu dovesti do plastičnih deformacija ili čak loma materijala, a ponajviše ovise o koeficijentu toplinske ekspanzije [33].

Fazna i fizička stanja polimera

Većina tvari postoji u tri fazna stanja: plinovito, kapljevito i kruto. Fazna stanja razlikuje razina pokretljivosti molekula i strukturno uređenje tj. međusobna uređenost molekula. Promjenom strukture molekula, mijenja se i entropija sustava te volumen, što se sve naravno reflektira u promjeni Gibbsove energije sustava [10].

Postoje fazni prijelazi prvog i drugog reda, oni koji su prvog reda karakterizirani su kontinuiranom promjenom Gibbsove energije i naglom skokovitom promjenom entalpije, entropije i volumena zagrijavanjem sustava. To su talište, vrelište i promjena kristalnih struktura. U faznim prijelazima drugog reda vidljiva je kontinuirana promjena entropije, entalpije i volumena pri zagrijavanju, bez skokovitog diskontinuiteta. Diskontinuitet se pokazuje tek u drugoj derivaciji slobodne energije [10].



Slika 16. Promjene Gibbsove energije, entalpije, entropije, i volumena tvari zagrijavanjem za fazne prijelaze 1. i 2. reda [10]

Na slici 16. lijevo su prikazane promijene Gibbsove energije, entalpije, entropije i volumena tvari prilikom zagrijavanja na faznim prijelazima prvog reda, a desno su prikazani fazni prijelazi drugog reda [10].

Polimeri s jakim međumolekulskim silama i isprepletenim lancima ne mogu imati plinovitu fazu jer se razlažu prije nego što temperatura postane dovoljno visoka da nastane plin. S druge strane dužina polimernih molekula otežava formiranje velikih i pravilnih kristalnih struktura.

Kristalasti polimeri imaju pravilne kristalne strukture nepravilno raspršene unutar amorfno, nepravilnog područja. Polimeri ne mogu imati apsolutno kristalnu strukturu, uvijek je barem malen dio strukture nepravilan, kristalnost rijetko prelazi 95 % [35].

Fizička stanja polimera su posljedica gibljivosti i fleksibilnosti te mogućnosti rotacije makromolekularnih lanaca pri djelovanju topline. Ovisno o temperaturi na kojoj se nalaze mogu postojati u staklastom stanju, viskoelastičnom i viskofluidnom ili kapljevitom stanju.

Kristalno stanje podrazumijeva kristalnu strukturu u kojoj nema pokretljivosti čitavih makromolekula niti njihovih segmenata, a staklasto stanje se razlikuje po tome što nema uređenosti većih razmjera. Moguće su samo vibracije oko ravnotežnog položaja. Deformacije su elastične, male te nastaju i nestaju trenutačno.

U viskoelastičnom stanju struktura je amorfna, čitavi lanci još uvijek se ne mogu pomicati, ali su njihovi segmenti pokretljivi. Akumulirana energija u obliku topline dovoljna je da se prevlada energetska barijera interakcije sa drugim segmentima. Prilikom deformacija konformacija se isteže u smjeru djelovanja sile, a kako se mijenja konformacija, tako se je moguće i ostvariti veća elastična istezanja.

U viskofluidnom stanju čitavim lancima omogućenog je gibanje zbog dovoljnog sadržaja topline. Lanci se mogu izvijati u svim smjerovima u stanju nalik kapljevitom. Prilikom deformacija pokretljivost segmenata je iznimno visoka. Polimer se ne deformira kao kruta tvorevina, nego u dijelovima, može se reći da makromolekularni lanci klize jedan između drugog [10].

Staklište ili temperatura staklastog prijelaza T_g je temperatura (točnije temperaturni interval) na kojoj se javlja prelazak iz staklastog u viskoelastično stanje, prijelaz u kojem čvrsta tvar poprima značajke kapljevine bez promjene faze (termodinamičkih svojstava), pri kojem zadržava središnost bliskog poretka. Staklište prema tome nije fazni prijelaz ni prvog ni drugog reda, te se može promatrati jedino kao *quasi-prijelaz* drugog reda. Temperatura daljnjeg prelaska u viskofluidno stanje naziva se tecište, T_t . Tecište je temperatura pri kojoj polimer prolazi kroz ireverzibilnu deformaciju. Talište, T_m je temperatura na kojoj se javlja prijelaz kristala iz uređenosti dalekog u uređenost bliskog poretka, fazni prijelaz prvog reda [10].

Parametri koji utječu na staklište [10]:

Slobodni volumen – Podrazumijeva prazan prostor u masi polimera. Kada se lanci gibaju potreban im je prazan prostor na koji se mogu pomaknuti, te što ga ima više, polimernim se lancima lakše gibati.

Jačina međumolekulskih sila – Polimeri sa većim međumolekulskim silama zahtijevaju i veću količinu toplinske energije za gibanje.

Taktnost – način na koji su supstituenti definira strukturu molekule. Generalno se može reći da izotaktni polimeri imaju niže staklište od sindiotaktnih.

Struktura supstituenata – Veći i polarniji supstituenti otežavaju gibanje polimernih lanaca.

Molekulska masa – što je molekulska masa manja, to su i makromolekulski lanci kraći, što im olakšava gibanje.

Razgranata struktura makromolekula – sputava rotaciju makromolekulskih lanaca.

Omekšavala - nepolarne kapljevine koje se raspoređuju između makromolekulskih lanaca.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija

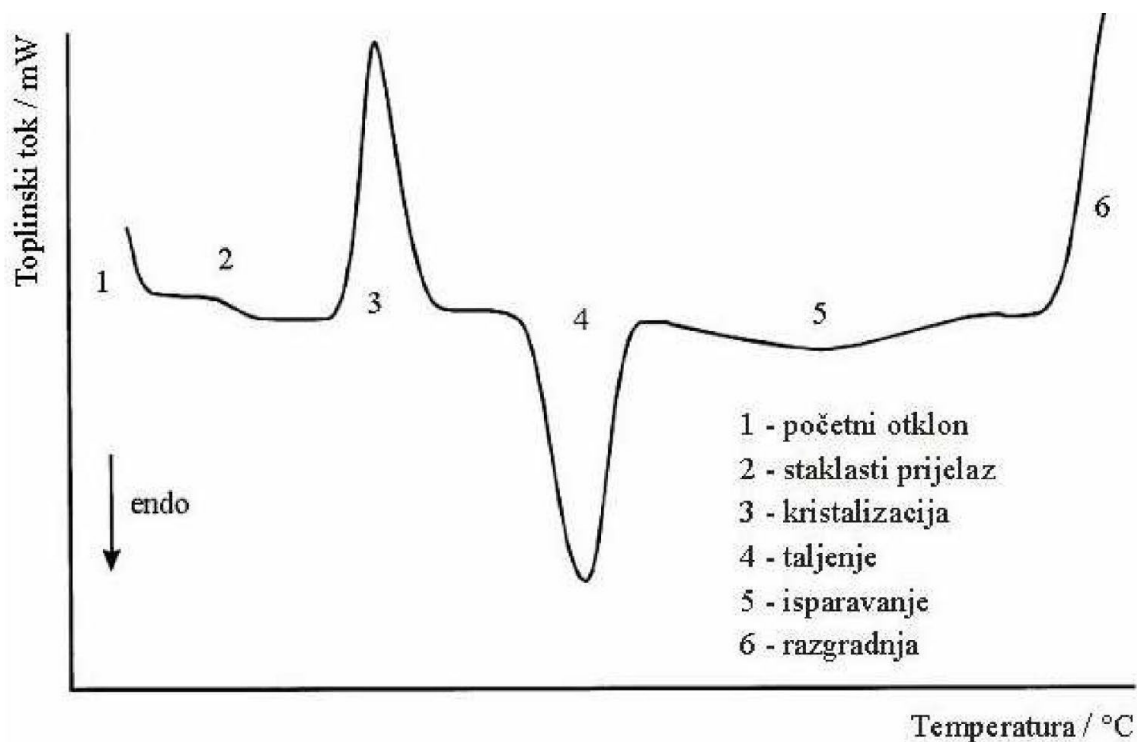
Termoanalitičke metode analize materijala opisuju kako se svojstva materijala mijenjaju se promjenom temperature. Postoji više od deset vrsta toplinske analize koje su dijele s obzirom na to koja svojstva proučavaju sa promjenom temperature. Među popularnijima su: diferencijalna toplinska analiza DTA (engl. *differential thermal analysis*) koja mjeri temperaturnu razliku s obzirom na vrijeme ili temperaturu, diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC (engl. *differential scanning calorimetry*) koja prati promijenu toplinskog toka s promjenom temperature ili vremena i tervogravimetrijska analiza TGA (engl. *thermogravimetric analysis*) koja proučava kako se mijenja masa uzorka s obzirom na temperaturu i vrijeme zagrijavanja [36].

DSC je jedna od najkorištenijih termoanalitičkih tehnika u kojoj se mjeri razlika u količini topline potrebne za zagrijavanje uzorka i referentnog uzorka kao funkcija temperature ili vremena. Ovaj tip toplinske analize koristi se za procjenu temperature staklastog prijelaza, tališta, specifičnog

toplinskog kapaciteta, stupnja očvršćivanja, čistoće tvari te oksidacijskog ponašanja i toplinske stabilnosti.

Može se koristiti za gotovo sve vrste materijala kao što su: sintetski polimeri, plastika, kompozita, adheziva, prehrambenih proizvoda, farmaceutskih proizvoda, naftnih derivata, bioloških uzoraka itd. Analiza se izvodi tako da se izvaže uzorak te se stavi u posudicu koja je najčešće od aluminijske i poznata su joj toplinska svojstva i dimenzije te se stavlja u uređaj koji ih zagrijava i hladi po temperaturnom programu na željeni način [37].

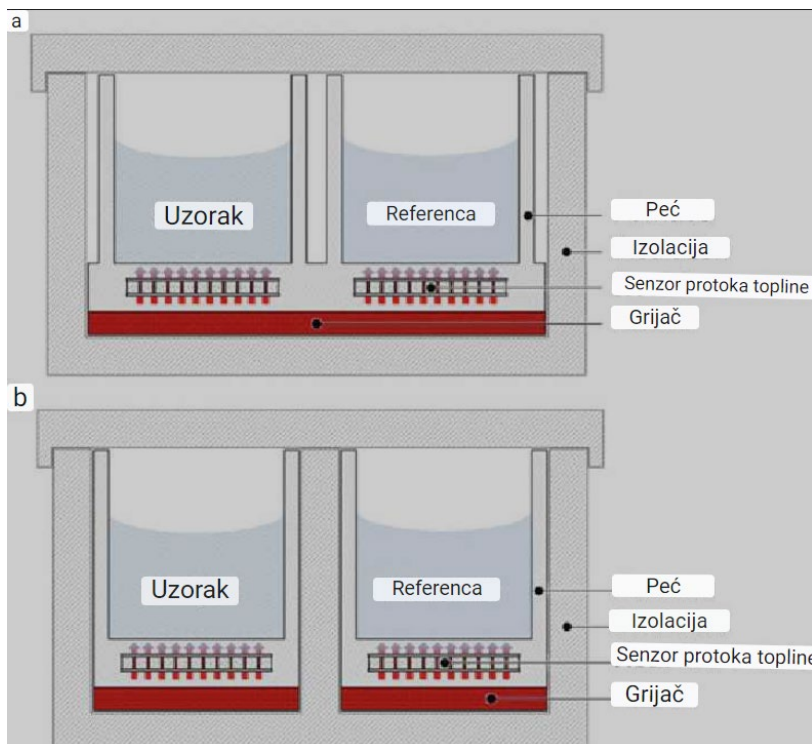
Od interesa je uglavnom samo dio krivulje koji odgovara zagrijavanju materijala, a nekad se korisni podaci mogu dobiti i iz dijela koji odgovara hlađenju. Na slici 17. je prikazan tipičan izgled DSC krivulje polimernog materijala sa navedenim karakterističnim područjima.



Slika 17 DSC termogram sintetskog polimera [10].

Postoje dvije glavne vrste DSC analize, a to su DSC s mogućnošću kompenzacije snage i DSC s toplinskim tokom. U DSC uređaju s toplinskim tokom uzorak i referentni uzorak koji se nalaze u aluminijskim lončićima postavljaju se na držač uzorka koji ima integrirane temperaturne senzore za mjerenje temperature lončića i zagrijavaju se zajedničkim grijačem. Mjere se energetske (endotermne/egzotermne) promjene tvari u ovisnosti o temperaturi. DSC s mogućnošću

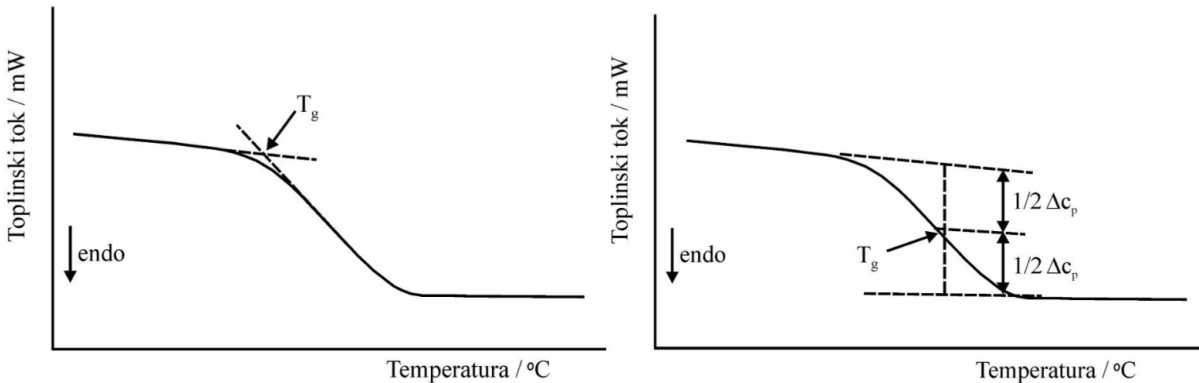
kompenzacije snage ima dva grijača koji zasebno zagrijavaju uzorak i referentni uzorak te prati razliku u snazi koja je potrebna za održavanje jednake temperature u lončića tj. prati se električna energija potrebna za održavanje jednake temperature [37].



Slika 18 Tipovi DSC uređaja [37]

Na slici 18. je pod: a) shematski prikaz uređaja s toplinskim tokom, b) shematski prikaz uređaja s mogućnošću kompenzacije snage .

Staklište, T_g , koje predstavlja prelazak iz staklastog u viskoelastično stanje uočavamo kao diskontinuitet druge derivacije Gibbsove energije. Uz pomoć DSC metode određuje se staklište kao sjecište produžetka pravaca staklastog stanja i prijelaznog područja, a može se odrediti kao temperatura na polovici visine diskontinuirane promjene slobodne energije u prijelaznom području između staklastog i viskoelastičnog kako je prikazano na slici 19.



Slika 19 Određivanje staklišta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom [10].

2.1.8. Primjena sintetskih polimera

Sintetski polimeri imaju širok spektar primjena u različitim industrijama. Jedna od najčešćih primjena je u izradi ambalaža i pakiranja vezanih za transport zbog fleksibilnosti, otpornosti i lakoće. Neki primjeri su: plastične boce, vrećice, kontejneri, folije, tetrapaci i ostalo. U medicini i farmaciji igraju ključnu ulogu u izradi lijekova, uređaja i implantata, u građevinarstvu za izradu materijala za izolaciju i cijevi, u tekstilnoj industriji za proizvodnju materijala i odjeće, u elektronici za izradu električnih izolatora i kablova. Primjenjuju se i u sportu, poljoprivredi, elektrotehnici i energetici, filtraciji, kozmetičkoj industriji itd.



Slika 20 Razni predmeti izrađeni od polimernih materijala [38][39].

Sintetski polimeri su brojni te novi nastaju svakog dana, a neki od najkorištenijih su: polietilen (PE) koji se koristi za proizvodnju plastičnih vrećica, boca, folija, cijevi i igračaka; polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC) ima široku primjenu u mnoštvu industrija i predmeta kao što su građevinski materijali, kozmetičke i prehrambene ambalaže, kućišta u i izolatora u elektroindustriji; polipropilen (PP) ima visoku temperaturu taljenja i ima široku primjenu u

autoindustriji, u izradi laboratorijskog posuđa, armature, kontejnera, cijevi i ostalog; poli(etilen-tereftalat) (PET) se koristi za izradu boca za piće i razne tekućine te tkanina za odjeću [41].

Ovo su samo neki od sintetičkih polimera. Postoje mnoge druge vrste sintetskih polimera, a svaki od njih ima svoje specifične karakteristike i primjene u različitim industrijama [42].

2.2. Aditivna proizvodnja

Proizvodno strojarstvo je stručna i znanstvena disciplina koja se bavi preradom metala, polimera, drva i drugih sirovina ili poluproizvoda u konačne proizvode. Aditivna proizvodnja je dio proizvodnog strojarstva koji se bavi izradbom predmeta nanošenjem čestica u tankim slojevima [55].

2.2.1. Proces aditivne proizvodnje

Iako se specifični koraci mogu razlikovati ovisno o vrsti tehnologije aditivne proizvodnje koja se koristi, osnovni proces obično slijedi ovaj općeniti obrazac [43]:



Slika 21 Faze općenitog postupka aditivne proizvodnje [43].

Prvi korak je stvaranje digitalnog 3D modela predmeta koji se želi proizvesti. Taj model se obično stvara pomoću računalnog dizajna u nekom od CAD programa [50].

CAD model mora se prebaciti u STL datoteku, koja sadrži informacije o geometriji modela, da bi je mogli razumjeti uređaji koji će izraditi modele. STL datoteku (engl. *STereoLithography*) je prvi put uvela tvrtka 3D Systems 1987. godine i ona pokazuje predmet kao mrežu povezanih trokuta, čineći osnovu za rezanje u slojeve [44][45].

Nakon što se digitalni model pretvori u ispravan format, potrebno ga je staviti na stroj za AM postupke i na njemu podesiti parametre (npr. rezolucija, brzina, debljina slojeva itd.) Tijekom procesa ispisa, materijal se nanosi sloj po sloj na podlogu prema digitalnom modelu. Postupak ispisa može koristiti različite tehnologije koje će biti detaljnije obrađene u nastavku. Nakon što se svi slojevi nanesu i objekt se potpuno formira, model se vadi iz uređaja. Nekada može biti potrebno obaviti neku vrstu naknadne obrade, kao što je uklanjanje potpornih struktura, naknadno očvršćivanje, brušenje i nanošenje premaza, ovisno o materijalu i namjeni konačnog proizvoda. Zadnji korak je upotreba proizvoda na željeni način [43][47].

2.2.2. Podjela tehnologija aditivne proizvodnje

Postoji sedam različitih tehnologija aditivne proizvodnje polimernih materijala, a svaka od njih ima svoje jedinstvene karakteristike i primjene [55].

Metode spajanja (fuzije) praha:

Višestruka fuzija, MJF (engl. *Multi Jet Fusion*)

Na radnu podlogu se polaže sloj po sloj praškastog materijala, zatim se mlaznicama precizno nanosi sredstvo za olakšavanje taljenja i sredstvo za onemogućavanje taljenja na granicu budućeg predmeta, potom se cijeli sustav ozrači kako bi se čestice međusobno povezale.

Selektivno lasersko sinteriranje, SLS (engl. *Selective Laser Sintering*)

SLS koristi laserske zrake za povezivanje finih slojeva praha. Podloga je postavljena na visinu potrebnu da se položi sloj praškastog materijala i za dobivanje željene debljine sloja. Čestice praha

se spajaju i stvara se čvrsti sloj materijala. Radna podloga se spušta kako bi se nanio novi sloj praha, sve dok se ne stvori posljednji presjek.

Metode ekstruzije materijala:

Proizvodnja rastaljenim filamentom, FFF (engl. *Fused Filament Fabrication*)

Temelji se na omekšavanju polimernog materijala koji prolazi kroz mlaznicu smještenu na vrhu uređaja. Slojevi se stvaraju postupnim hlađenjem i stvrđnjavanjem pri sobnoj temperaturi, povezujući se s prethodnim slojem.

Arburgovo slobodno oblikovanje plastikom, APF (engl. *Arburg Plastic Freeforming*)

Polimerni materijal koji je u obliku granula se tali u ekstruderu na putu do sapnice koja potom izbacuje kapljice rastaljenog materijala.

Metode očvršćivanja svjetlom:

Mlazno izbacivanje materijala, MJ (engl. *Material Jetting*)

Male kapljice fotopolimera se nanose lokalno, sloj po sloj kroz brojne mlaznice. Nakon što je izložen UV svjetlosti polimer trenutno očvršćuje.

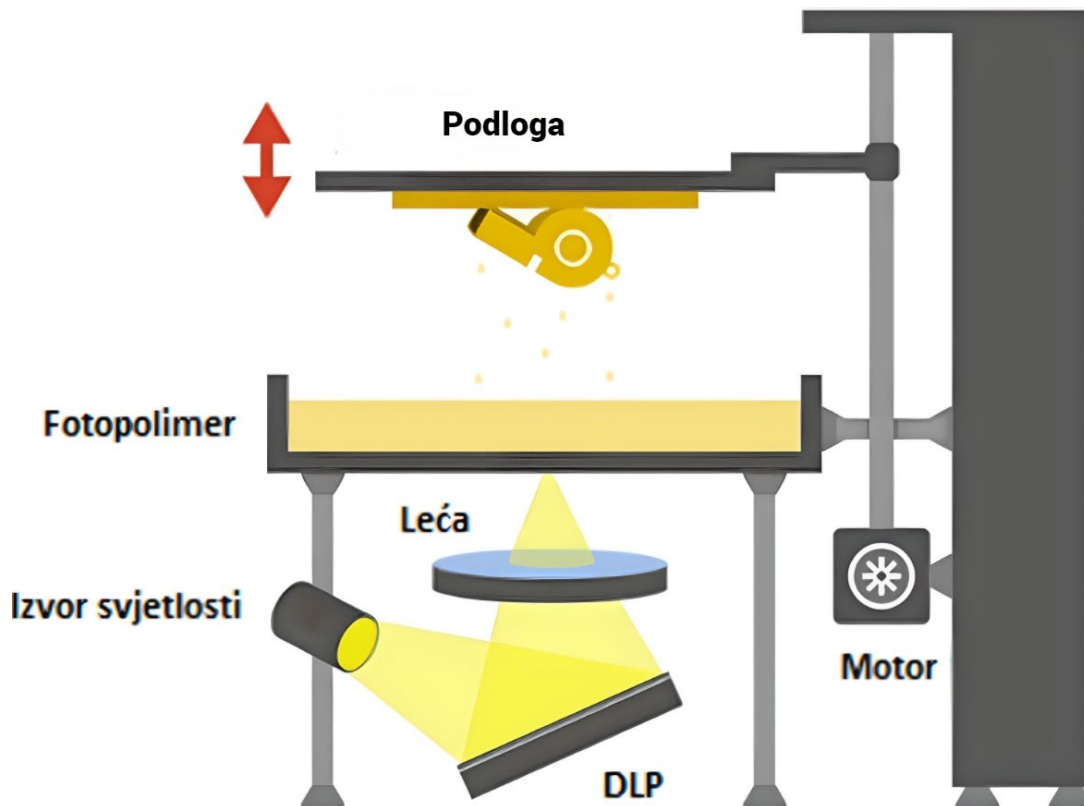
Stereolitografija, SLA (engl. *Stereolithography*)

Stereolitografija je postupak koji se temelji na fotopolimerizaciji pri čemu točkasti izvor zračenja, najčešće laser, emitira UV ili vidljivo svjetlo i osvjetljava sloj tekućeg polimera koji je oblikovan prema određenom presjeku. Taj sloj se stvrđjava ispod podloge. Radna podloga se podiže za debljinu sloja, nakon čega laser ponovno prati presjek objekta koji se stvara i trenutačno ga povezuje s već stvrđnutim dijelom iznad. Gotova tvorevina izlazi iz tekućeg polimera, a višak materijala ispire se uglavnom organskim otapalom. Ovaj postupak često se koristi za izradu preciznih prototipova i visokokvalitetnih dijelova.

Digitalna obrada svjetlom, DLP (engl. *Digital Light Processing*)

Spremnik s tekućim polimerom izložen je UV ili vidljivom svjetlu iz DLP projektor. DLP projektor na sloj tekuće smole projicira 2D sliku svih slojeva 3D modela. Tijekom izlaganja, svjetlosni izvor stvrđjava sloj tekuće smole prema 2D slici, a radna platforma se podiže, te se tekuća smola ponovno izlaže svjetlu. Postupak se ponavlja sve dok 3D model nije dovršen, model

je zatim potrebno odvojiti od ploče i tretirati otapalom kako bi se uklonila tekuća smola i ovisno o potrebama naknadno očvrstiti [48].



Slika 22 Princip DLP postupka [49]

Proces fotopolimerizacije je složen i osjetljiv na niz parametara uključujući korištenu valnu duljinu, temperaturu i vlagu. Homogenost umreženih slojeva i razmak također igraju ulogu. Važno je parametre ispisa podesiti s korištenim materijalom po preporukama proizvođača te ih eventualno prilagoditi prema vlastitim željama.

Prednosti DLP ispisa su brzina i točnost izrade složenih predmeta, sposobnost ispisa objekta veće rezolucije te pristupačnost i za uredsku upotrebu. Ograničenja su uzak izbor materijala koji se mogu koristiti, ali novi materijali su u razvoju te je potencijal metode velik. Veličina modela ograničena je volumenom komore za ispis, javljaju se jaki mirisi pri tiskanju [48][49].

2.2.3. Prednosti i nedostaci aditivne proizvodnje

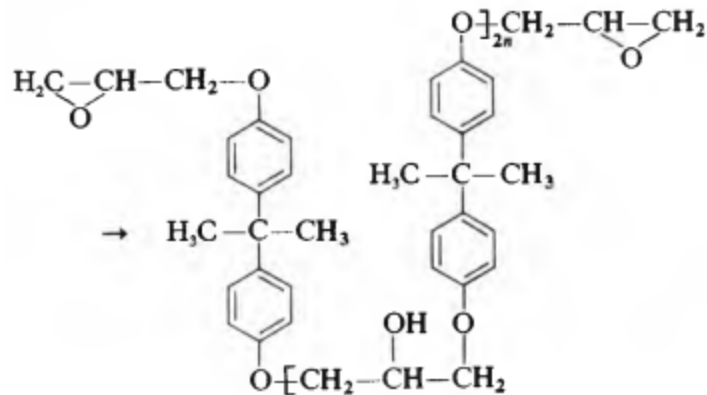
Ova tehnologija ima širok spektar primjena i omogućava precizno prilagođavanje materijala i dizajna kako bi se postigle specifične karakteristike i performanse, što je često teško ili skupo postići konvencionalnim metodama proizvodnje. Uvođenje AM u praksi povećava učinkovitost postojećih tehnologija kemijske obrade, brže izrada prototipova, fleksibilnost u dizajnu, mogućnost izrade složenih geometrijskih oblika, smanjenje otpadnog materijala (time i onečišćenje okoliša) i poboljšanje ekonomičnosti procesa. Aditivna proizvodnja ima velik potencijal za revolucioniranje načina na koji se proizvode predmeti različitih uporabnih svojstava u budućnosti jer su to sve relativno moderne tehnologije [25].

Neki od nedostataka aditivne proizvodnje su niska kvaliteta površine materijala koja zahtijeva post obradu, povremena nepreciznost dimenzija, sporost proizvodnje, ograničenu veličinu izgradnje i slabu povezanost između slojeva. No, važno je napomenuti da se tehnologija brzo razvija, pa se mnogi od ovih nedostataka smanjuju ili eliminiraju kroz daljnje istraživanje i inovacije [25].

2.3. Epoksidna smola

Epoksidne smole su kemijski inertni polimeri s najmanje dvije epoksidne skupine koji se povezivanjem lančastih molekula mogu prevesti u visokomolekulske polimerne materijale [54].

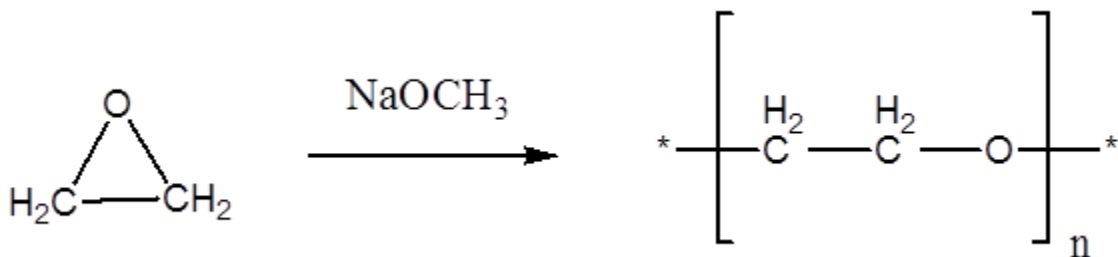
Umrežene epoksidne smole velike su toplinske i kemijske postojanosti, otporne prema vodi i organskim otapalima i velike adhezivnosti za većinu materijala. Zato pretežito služe kao ljepila i sredstva za zaštitu površine, ali im je u zadnjih desetak godina sve veća primjena u aditivnoj proizvodnji. Smola brzo očvršćuje u tankim slojevima kada je izložena UV svjetlu što ju čini idealnom za 3D-ispis.



Slika 23. Primjer epoksidne smole[65]

Epoksidne grupe umrežuju polimer otvaranjem epoksidnog prstena, mogu reagirati s nukleofilnim i elektrofilnim specijama [50], što znači da reakciju mogu potaknuti i Lewisove baze i Lewisove kiseline. Epoksidne reakcije umreživanja su anionske i uključuju otvaranje epoksidnog (oksidanskog) prstena [51].

Naknadno umreživanje epoksidnih smola se provodi se kako bi im se povećala molekulska masa i kako bi postale kruće. Dodatna polimerizacija i umreživanje provodi se uz dodatak reagensa za umreživanje i očvršćivanje, uglavnom su to monomeri i oligomeri s aktivnim vodikovim atomima. Lančani oligomeri neumreženih smola se povezuju otvaranjem epoksidnog prstena koji povezuje makromolekularne lance.



Slika 24 Anionska polimerizacija oksirana u kojoj nastaje polieter [51]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Ispitivani materijal

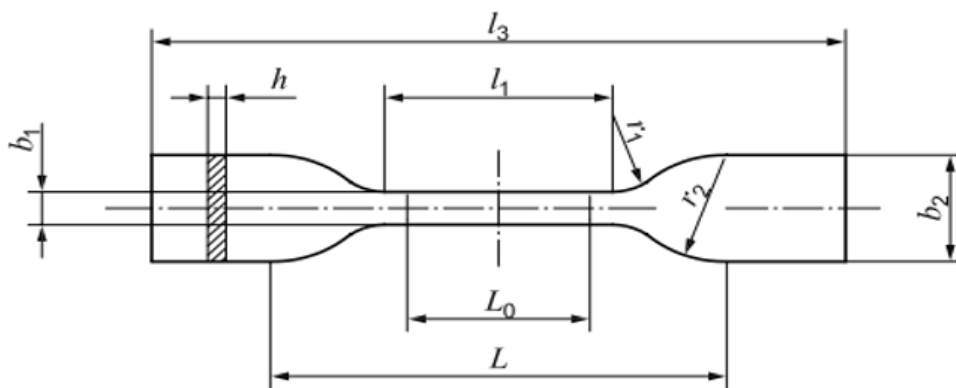
Polimerni materijal kojemu su se ispitivala svojstva je Prima™ Creator value UV resin STANDARD CLEAR. Epoksidna smola koja se sastoji od smjese monomera, oligomera, aditiva (fotoinicijatora) te određenog udjela akrilata. Koristi se specijalno za DLP metodu 3D-ispisa te je optimirana za očvršćivanje na valnoj duljini svjetlosti između 395 i 405 nm. Mora se čuvati na temperaturi između 5 i 40 °C u neprozirnoj boci kako ne bi došlo do umreživanja. Gustoća joj iznosi 1,05-1,13 g cm⁻³, a dinamička viskoznost 0,1-0,15 Pa s ovisno o temperaturi na kojoj se nalazi.

3.2. Modeliranje epruveta i pločica za bubrenje

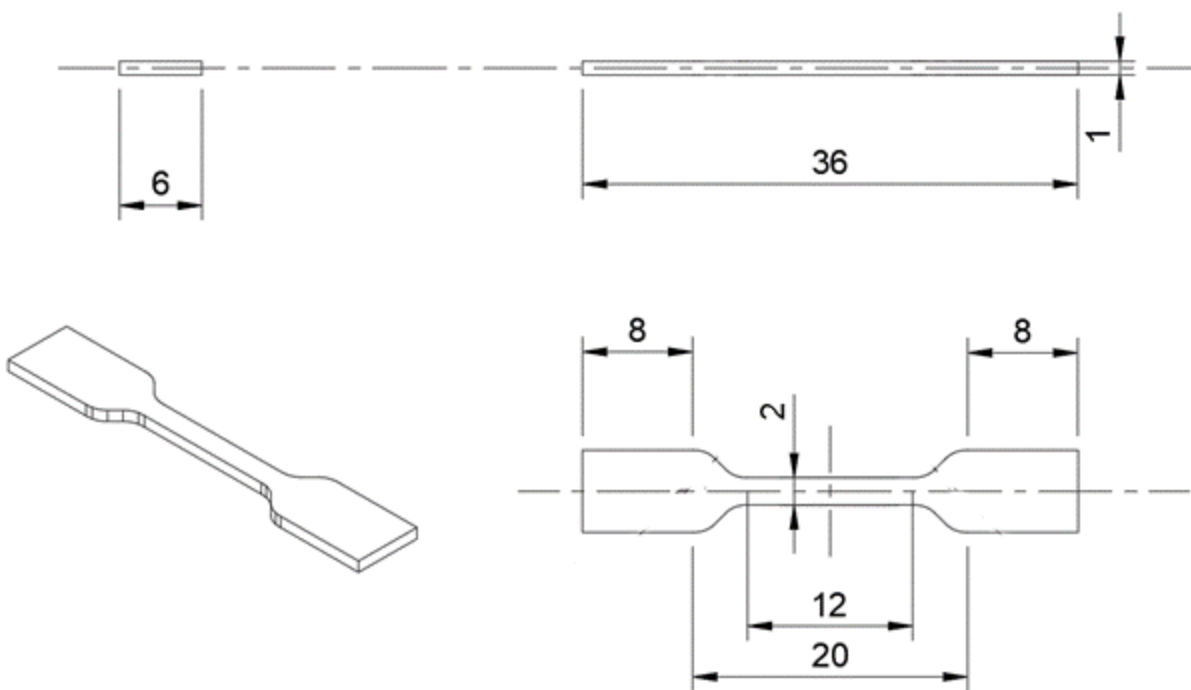
Od navedenog materijala izrađivale su se ispitne epruvete i pločice uz pomoć pisaa, na kojima su se vršila ispitivanja. Epruvete, na kojima su se vršila sva testiranja osim bubrenja, izrađene su u skladu s normom ISO 527-2:2012 [52].

Tablica 1. Parametri za normu ISO 527-2:2012 5B

oznaka	opis oznake	iznos [mm]
l_3	duljina	≥ 35
b_2	širina na krajevima	$6 \pm 0,5$
l_1	duljina uskog dijela	$12,5 \pm 0,5$
b_1	širina uskog dijela	$2 \pm 0,1$
r_1	manji radijus	$3 \pm 0,1$
r_2	veći radijus	$3 \pm 0,1$
L	udaljenost između mjesta prihvata	20 ± 2
L_0	mjerena duljina	$10 \pm 0,2$
h	debljina	$1 \pm 0,1$



Slika 25 Epruveta prema normi ISO 527-2:2012 5B za ispitivanje svojstava plastičnih materijala

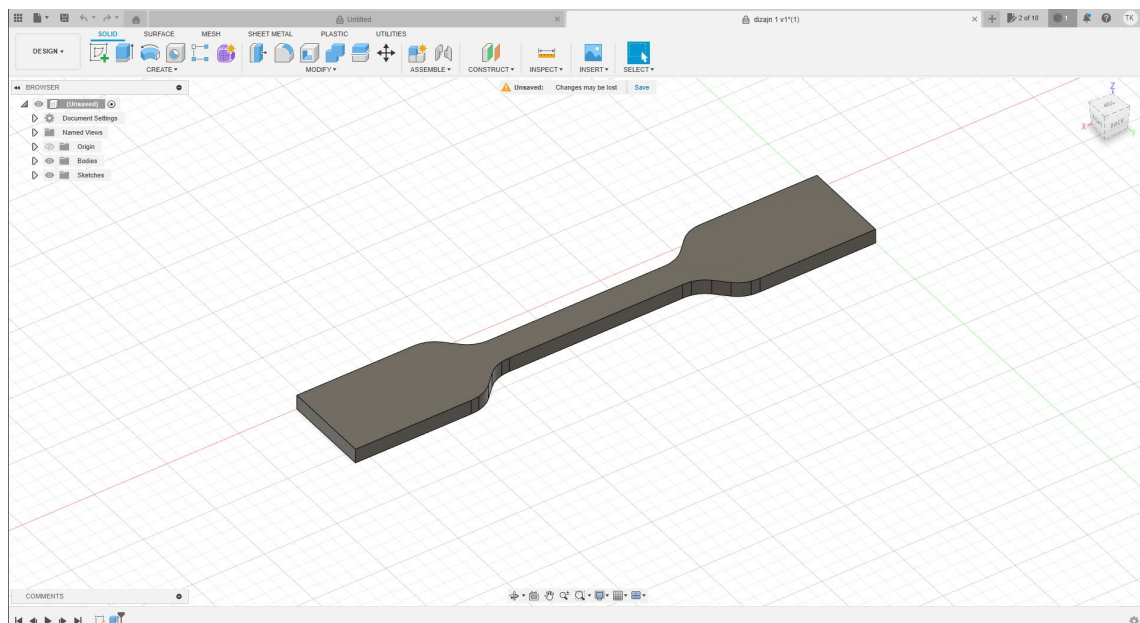


Slika 26. Tehnički crtež epruvete

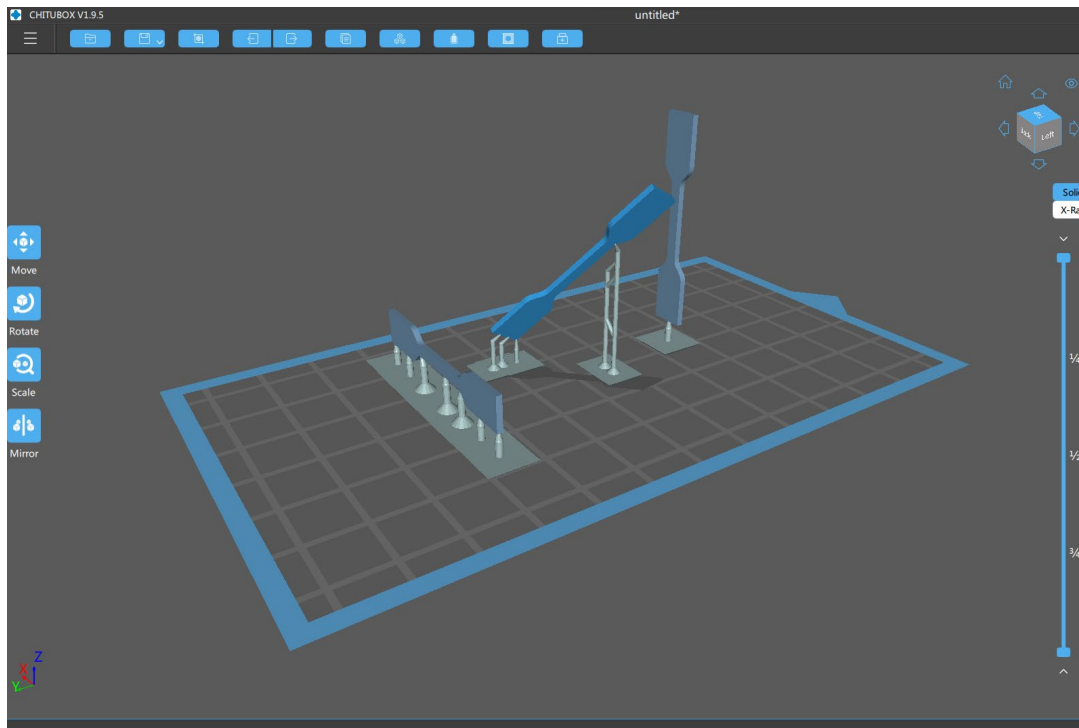
Modeli epruveta izrađeni su u CAD programu Autodesk Fusion 360 prema navedenoj normi. Kako bi 3D-pisač mogao izraditi taj model, potrebno ga je prebaciti u .stl format. Program koji povezuje modelirano tijelo i parametre ispisa prema kojima će ga pisač ispisati je CHITUBOX_V1.9.5 u kojemu je moguće podešavanje parametara kao što su: visina sloja, vrijeme ozračivanja, brzina pomicanja, rezolucija ispisa, automatski formiranje potporne strukture itd. Na isti način su izrađene

i pločice za ispitivanje bubrenja materijala kojima su dimenzije bile 10 mm x 20 mm x 1,5 mm. Sve su ispisane pod kutom od 0°.

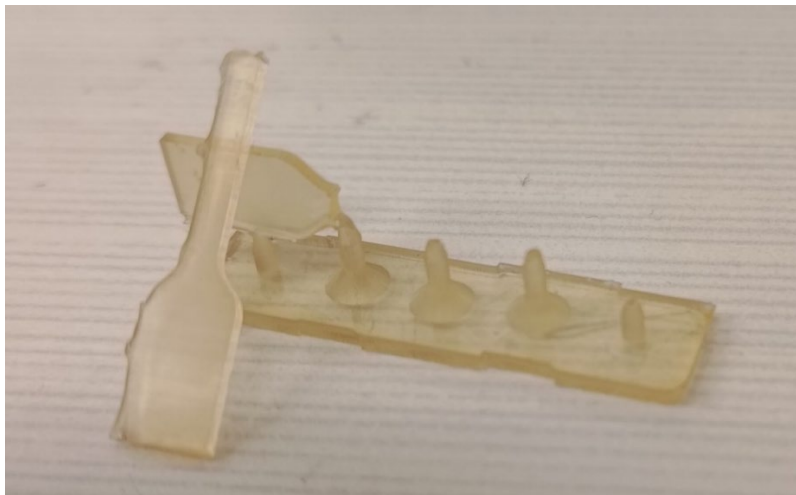
Kako se ispitivao i utjecaj kuta ispisa, ispisane su pod kutovima od 0°, 45° i 90°. Kut ispisa definiran je kao kut između ploče za ispis i glavne osi epruvete. Epruvete pod kutom od 90° imale su najduže vrijeme ispisa zbog svoje orijentacije i broja slojeva koji projektor mora očvrnuti.



Slika 27 Model epruvete izrađen u programu Autodesk Fusion 360.



Slika 28 Program CHITUBOX_V1.9.5, prikazani su modeli epruveta sa potpornim strukturama za kutove ispisa od: 0°, 45° i 90°



Slika 29 Epruveta koja je pukla pri uklanjanju potpornih struktura.

3.3. Metode i uređaji korišteni za ispitivanje svojstava

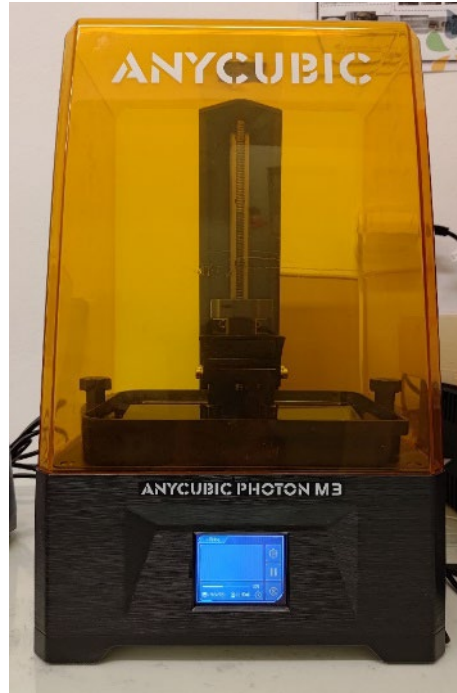
3.3.1. Digitalna obrada svjetlom

3D-pisač kojim su izrađena ispitna tijela je Anycubic Photon M3 koji radi na osnovi DLP metode. Smola očvršćuje sloj po sloj upotrebom svjetlosti valne duljine 405 nm. Tehničke specifikacije dane su u tablici 2 [66].

Tablica 2. Tehničke specifikacije pisača Anycubic Photon M3.

Težina	7 kg
Dimenzije	25 × 25 × 50 cm
Tip pisača:	Sastavljen, zatvoren
Volumen platforme [mm³]:	300 x 298 x 164
Izvor svjetlosti:	UV integrirani matrix LED (valne dužine 405 nm)
XY rezolucija [μm]:	34
Debljina sloja [mm]:	0.01 – 0.15
Brzina 3D ispisa [mm/h]:	max 60
Napajanje:	220 V AC, 50 Hz
Snaga:	120 W
Upravljanje:	4.3" ekran osjetljiv na dodir
Format datoteke za 3D-ispis	STL

Nakon što su modeli ispisani potrebno ih je prvo pažljivo odvojiti s aluminijske podloge i uroniti u otopinu izopropanola kako bi se uklonili ostaci sirove smole i eventualne nečistoće. Nakon što su se epruvete u potpunosti osušile uklonjene su im potporne strukture klijestima pazeći da se ne naruši struktura.



Slika 30 3D-pisač Anycubic Photon M3

3.3.2. Očvršćivanje uzoraka

Nakon što je završen proces 3D-ispisa modeli još nisu dosegli svoje finalno stanje, potrebno ih je post obradom daljnje očvrstiti jer se prilikom ispisa umrežuju samo djelomično. Nakon ispisa u uzorku izrađenom nekim od metoda očvršćivanja svjetlom zaostaje 2 % do 5 % smole u neočvrsnutom stanju zbog kratkog vremena izlaganja zračenju. Očvršćivanje može biti izazvano zračenjem ili primjenom topline. Ispitni uzorci očvršnuti su izlaganjem elektromagnetskom zračenju valne duljine 405 nm u komori Anycubic Cure Machine 2.0. Kako bi se pratio utjecaj izlaganja zračenju, ispitni uzorci su izloženi zračenju 0, 5 i 15 minuta.



Slika 31 Očvršćivanje u komori Anycubic Cure Machine 2.0 na valnoj duljini od 405nm

3.3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FTIR je instrumentalna tehnika koja se koristi za proučavanje molekularnih vibracija i identifikaciju kemijskih spojeva u uzorcima, točnije njihovih funkcionalnih skupina. Temeljni princip rada je interakcija infracrvenog zračenja s molekulama ispitivane tvari, mjeri se koliko energije uzorak apsorbira kroz čitavo mjerno područje uređaja [32].

Mjerenja su provedena na spektrometru PerkinElmer, Spectrum One koji s ATR dodatkom u mjernom području između 4000 cm^{-1} i 650 cm^{-1} . ATR je reflektivna metoda koja daje IR spektar samo površine tvari, te je zato primjenjiva za uzorke koji su zbog debljine ili prejake apsorpcije zračenja nepogodni za mjerenje.



Slika 32. PerkinElmer, Spectrum One

Uzorci se postavljaju na kristal uređaja te se ručkom na njemu vrši konstantan pritisak tokom mjerenja. Ispitana je struktura molekula sirove smole i ispitnih epruveta raznih kombinacija kutova ispisa i vremena naknadnog očvršćivanja. Cilj je usporediti karakteristične signale funkcionalnih skupina i kako im se intenziteti mijenjaju.

3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom ispitana su toplinska svojstva materijala na uređaju Mettler Toledo DSC 823. Ispitni uzorci mase od oko 10 mg izvagani su i postavljeni u aluminijske posudice za analizu. Temperaturni program kojem je izložen uzorak odvijao se na sljedeći način:

1. Hlađenje: od 25,0 °C do 0,0 °C, brzinom od -10 °C/min
2. Stabilizacija: pri 0,0 °C, u trajanju od dvije minute
3. Zagrijavanje: od 0,0 °C do 250,0 °C, brzinom od 10 °C/min
4. Hlađenje: od 250,0 °C do 25,0 °C, brzinom od - 20 °C/min

Tekuća smola ispitana je malo drugačijim ciklusom koji se razlikuje po tome što se zagrijavala do 350 °C. U svim fazama mjerenja kontrolirao se protok dušika koji je iznosio 50 ml/min. Analizirane su temperatura staklastog prijelaza i entalpija umrežavanja sirove smole.



Slika 33 Uređaj Mettler Toledo DSC823e



Slika 34 Uzorak i referentan uzorak postavljeni u ispitnu komoru.

3.3.5. Rastezno ispitivanje na kidalici

Ispitivanje mehaničkih svojstava provedeno je na mehaničkoj kidalici UTM 1445 Zwick Röell. Provodilo se ispitivanje vlačne čvrstoće tako da se jedan kraj epruvete pričvrsti za nepomičnu čeljust kidalice, a drugi za pomičnu čeljust, te se isteže do loma materijala. Početni razmak između čeljusti je 20 mm, a brzina kojom se isteže uzorak iznosi 10 mm/min.



Slika 35 Kidalica UTM 1445 Zwick Röell

3.3.6. Test bubrenja

Kemijska svojstva polimera ispitana su testom bubrenja u raznim otapalima, promatrano je kako na svojstva materijala utječe vrijeme provedeno na naknadnom umrežavanju u komori. Pločice za bubrenje dimenzija 10 mm x 20 mm x 1,5 mm ispisane su na pisaču i podvrgnute procesu očvršćivanja u vremenu od 0, 5 i 15 minuta. Za test bubrenja uzorci su izvagani i postavljeni u vodu, metanol i aceton. Uzorci su izvađeni iz otapala nakon 15, 30, 60, 120, 240 i 1440 minuta te izvagani kako bi im se mogao odrediti stupanj bubrenja.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Popis uzoraka dan je u tablici 3.

Tablica 3. Popis uzoraka.

Popis uzoraka	vrijeme u komori za očvršćivanje, [min]	kut ispisa, [°]
PCS000	0	0
PCS045	0	45
PCS090	0	90
PCS500	5	0
PCS545	5	45
PCS590	5	90
PCS1500	15	0
PCS1545	15	45
PCS1590	15	90

4.1. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva materijala određena su vlačnim testom na kidalici. Pripremljeno je 9 uzoraka s po pet ispisanih epruveta. Dobivene su vrijednosti vlačne čvrstoće (σ_M) i pripadajućeg istežanja (ϵ_M), prekidnog naprežanja (σ_B) i istežanja pri lomu (ϵ_B) i Youngovog modula elastičnosti (E) te rada loma. Rezultati ispitivanja su prikazani u tablici 4. i na slikama 36, 37 i 38. U tablici su navedene srednje vrijednosti svih mjerenja, a na grafovima je prikazan reprezentativni uzorak na temelju rada loma, naprežanja pri lomu i Youngovog modula po padajućem prioritetu.

Tablica 4. Rezultati vlačnog ispitivanja mehaničkih svojstava na kidalici.

kut ispisa, [°]	vrijeme u komori za očvršćivanje, [min]	σ_M , [N mm ⁻²]	ϵ_M , [%]	σ_B , [N mm ⁻²]	ϵ_B , [%]	E-Modul, [N mm ⁻²]	rad loma, [N m]
0	0	27,31	8,7	27,11	9,4	518	0,092
45	0	24,97	9,9	24,80	9,9	520	0,116
90	0	25,48	10,2	25,38	10,9	630	0,112
0	5	42,00	4,6	37,99	5,0	1124	0,062
45	5	41,25	4,5	24,83	4,8	945	0,056
90	5	52,55	5,1	51,95	5,4	1209	0,090
0	15	48,00	5,3	36,38	5,6	1491	0,050
45	15	42,60	4,5	41,60	4,7	1094	0,066
90	15	54,60	4,6	55,46	4,8	1341	0,072

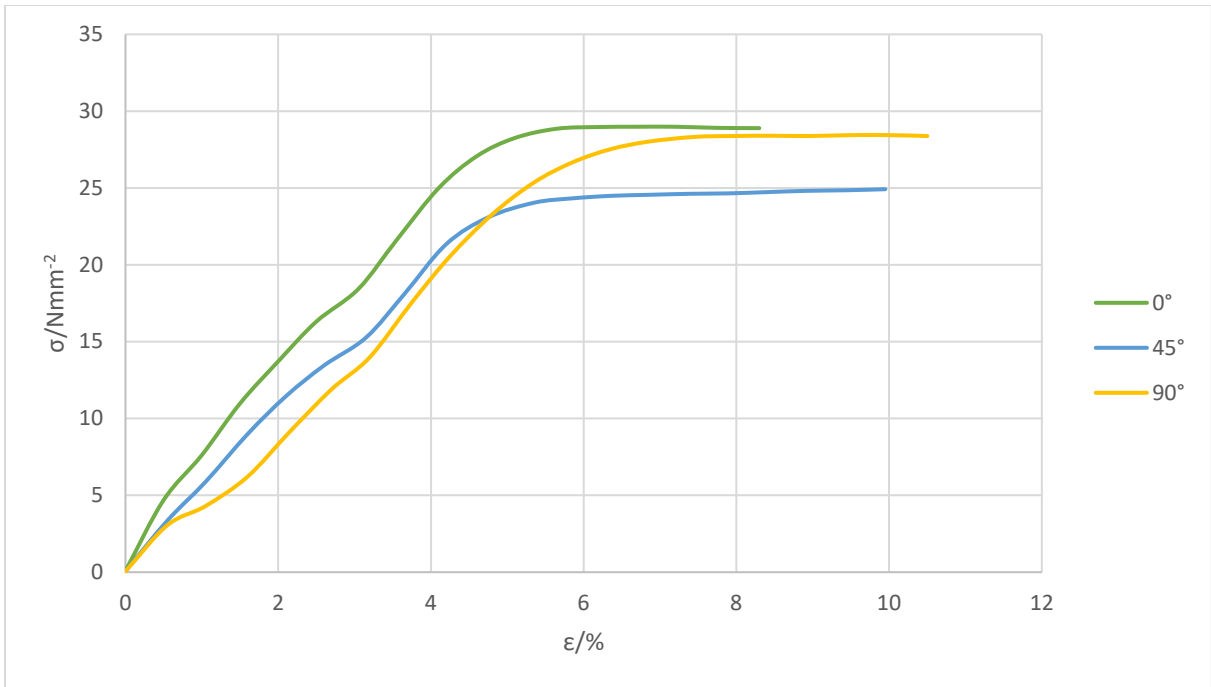
Iz grafičkog prikaza rezultata koji su podijeljeni u 3 skupine po vremenu provedenom u komori jasno je vidljiv utjecaj očvršćivanja na mehanička svojstva. Uzorci koji nakon ispisa nisu podvrgnuti naknadnom očvršćivanju pokazuju najmanju vrijednost modula elastičnosti te su u stanju podnijeti najveća istezanja prije loma. Uzorci pokazuju najveću žilavost što se može zaključiti iz vrijednosti za rad loma.

Uzorci koji su nakon ispisa proveli 5 minuta u komori za očvršćivanje pokazuju u prosjeku čak dvostruko manje istezanje od epruveta koje nisu tretirane zračenjem. Naknadnom obradom uzorci postaju krući te im raste Youngov modul, vlačna čvrstoća i iznos naprezanja pri lomu. Žilavost im pada te je površina ispod krivulje sve manja. Izlaganjem zračenju dolazi do očvršćivanja materijala koji pri ispisu nije u potpunosti polimerizirao, stvaranjem novih kovalentnih veza lanci gube na pokretljivosti i postaju sve krući.

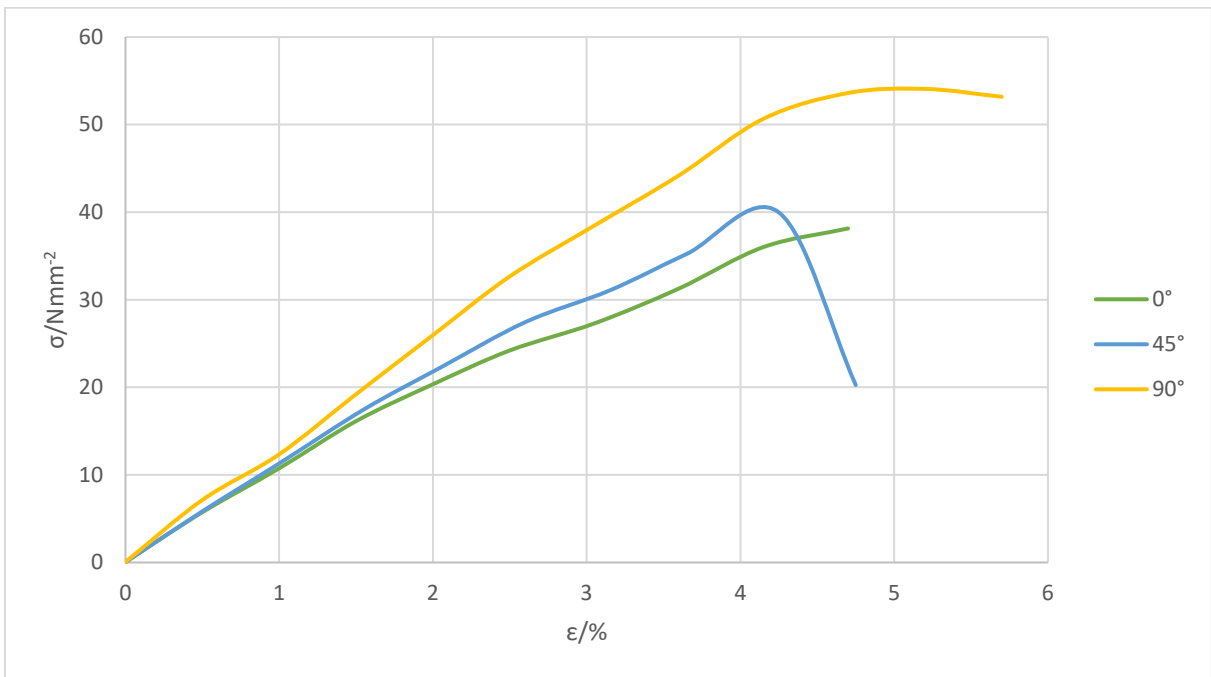
Uzorci koji su proveli 15 minuta u komori pokazuju isti trend promjene svojstava dodatnim očvršćivanjem, ali razlika u ispitanim svojstvima između njih i uzoraka koji su proveli 5 minuta u komori nije više toliko izražena jer se uzorci približavaju maksimalnom stupnju umrežavanja. Dakle, uzorci pokazuju još manju žilavost i istezanje pri lomu te još veći modul elastičnosti.

Kut ispisa ima osjetno manji utjecaj na mehanička svojstva od očvršćivanja. Primjećeno je da uzorci koji su ispisani pod kutom od 90° pokazuju veću vlačnu i prekidnu čvrstoću. Uzorci ispisani pod kutem od 0° pokazuju najmanje istezanje i najveću čvrstoću. Epruveta koja nije naknadno očvršćivana ispisana pod kutom od 90° pokazuje najveće istezanje. Najčvršća epruveta je provela 15 minuta u komori te je isprintana pod kutom od 90° .

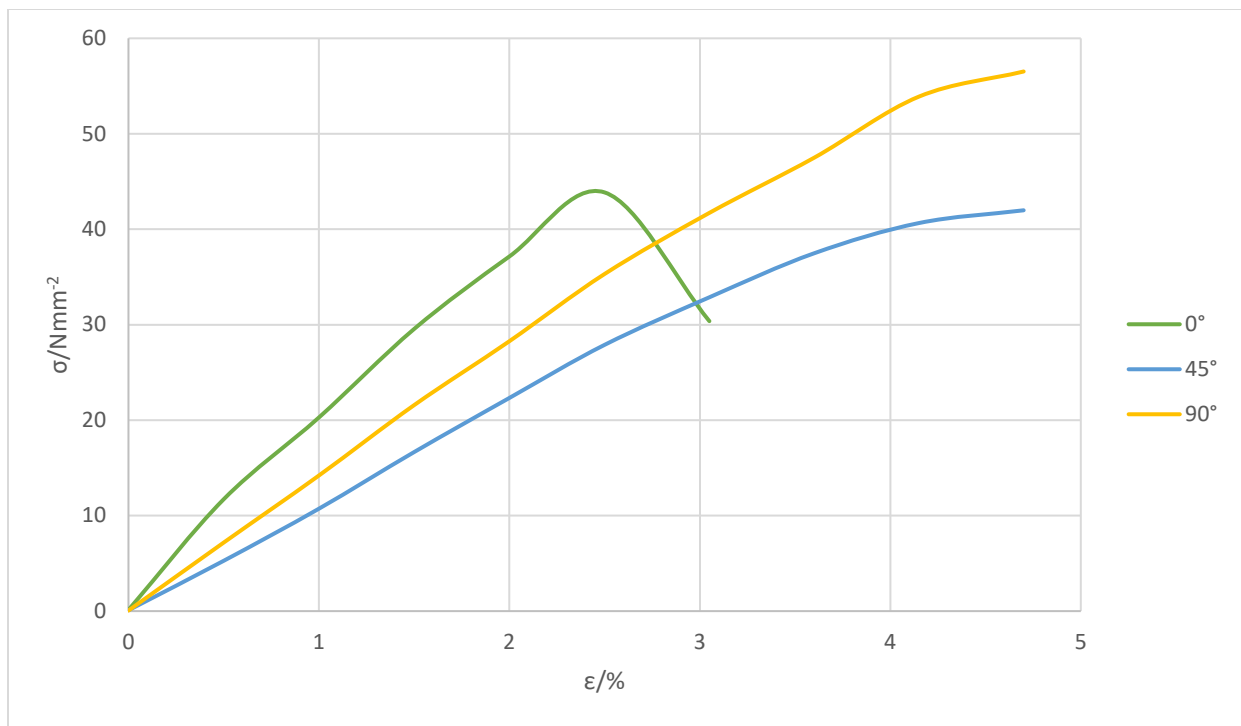
Epruvete koje su izrađene pod kutem od 90° imale su najduže vrijeme ispisa, a one pod kutem od 0° su ispisane najbrže. Vrijeme ispisa uzorka ovisi o kutu ispisa, dulje vrijeme provedeno u komori rezultira većom količinom apsorbiranog zračenja zbog koje se uzorak dodatno umrežuje i postaje krući.



Slika 36. Ovisnost naprežanja o istezanju za epruvete koje nisu podvrgnute post obradi.



Slika 37. Ovisnost naprežanja o istezanju za epruvete koje su podvrgnute post obradi u komori za očvršćivanje u trajanju od 5 minuta.



Slika 38. Ovisnost naprezanja o istezanju za epruvete koje su podvrgnute post obradi u komori za očvršćivanje u trajanju od 15 minuta.

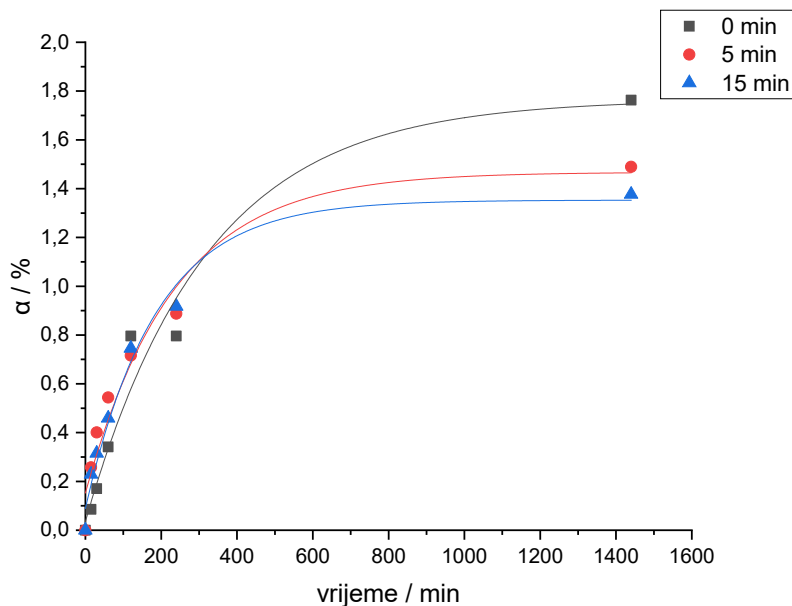
4.2. Ispitivanje kemijskih svojstava

Svojstva su ispitana testom bubrenja i infracrvenom spektroskopijom.

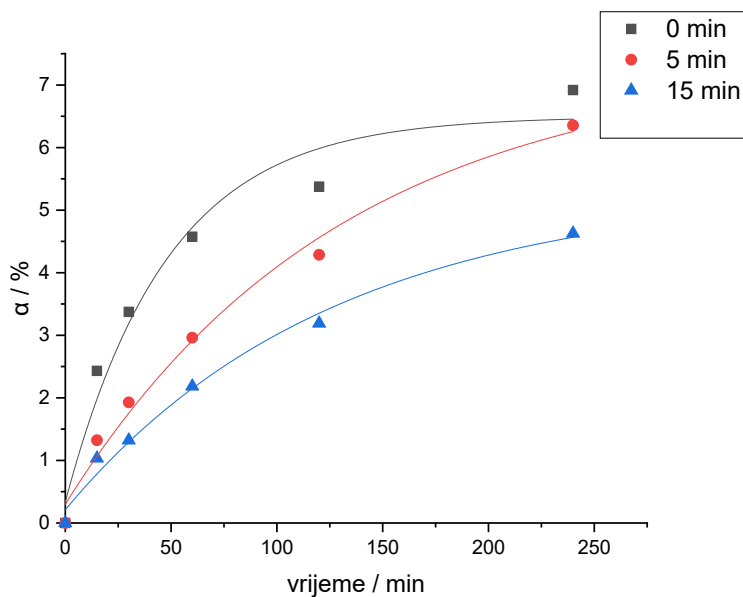
4.2.1 Test bubrenja

U testu bubrenja ispitan je utjecaj količine umreženja na prodiranje otapala u strukturu polimera. Voda se pokazala kao najmanje agresivno otapalo u kojem stupanj bubrenja ne premašuje 2 %. Aceton se pokazao kao najagresivnije otapalo. Prodire u strukturu polimera te su se sve pločice za bubrenje razlomile tj, raspucale u acetonu prije nego što je došlo vrijeme za zadnje vaganje. Pokazuje vrlo visoke interakcije s ispitivanim polimerom. Ako se uspoređi stupanj bubrenja na 240 minuta provedenih u metanolu i acetonu, primjećuje se da metanol po agresivnosti ne zaostaje za acetonom te pokazuje otprilike pet puta veći stupanj bubrenja od vode. Pločice su se također razlomile i u metanolu, zato treba uzeti u obzir da je prilikom vaganja moglo doći do pogrešaka zbog gubljenja mase.

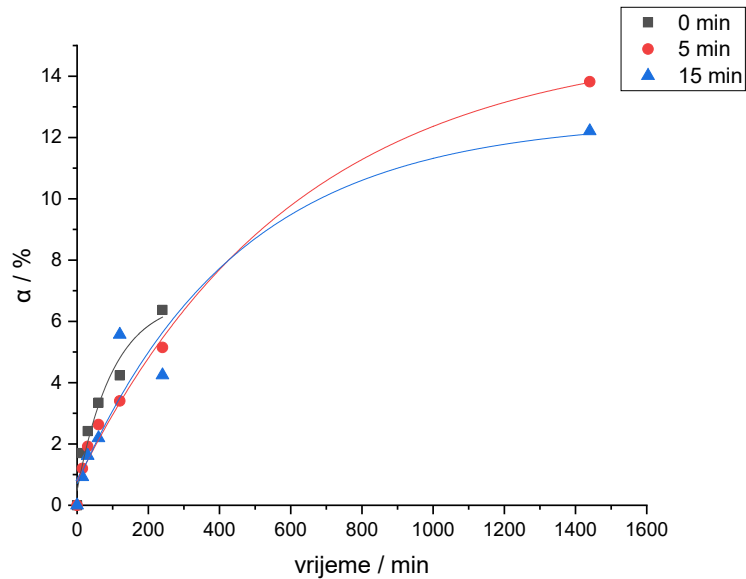
Količina umreženja u uzorku raste s vremenom provedenom u komori za očvršćivanje. Što su uzorci više umreženi, pokazuju manji stupanj bubrenja. Veća umreženost onemogućuje molekulama otapala da difundiraju između polimernih lanaca jer su jače međusobno povezani novonastalim kovalentnim vezama. Pri zadnjem vaganju uzoraka u metanolu došlo je do odlamanja komadića pločice koja nije prošla naknadnu obradu. Također je vidljivo da bubrenjem dolazi do smanjenja čvrstoće materijala jer se uzorci raspadaju.



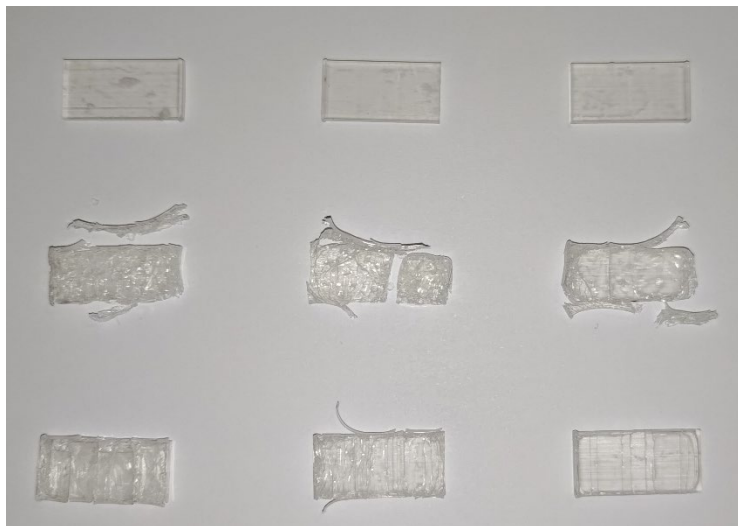
Slika 39 Ovisnost stupnja bubrenja i vremena provedenog u vodi za ispitne uzorke koji su na očvršćivanju u komori proveli 0, 5 i 15 minuta.



Slika 40 Ovisnost stupnja bubrenja i vremena provedenog u acetonu za ispitne uzorke koji su na očvršćivanju u komori proveli 0, 5 i 15 minuta.



Slika 41 Ovisnost stupnja bubrenja i vremena provedenog u metanolu za ispitne uzorke koji su na očvršćivanju u UV komori proveli 0, 5 i 15 minuta.

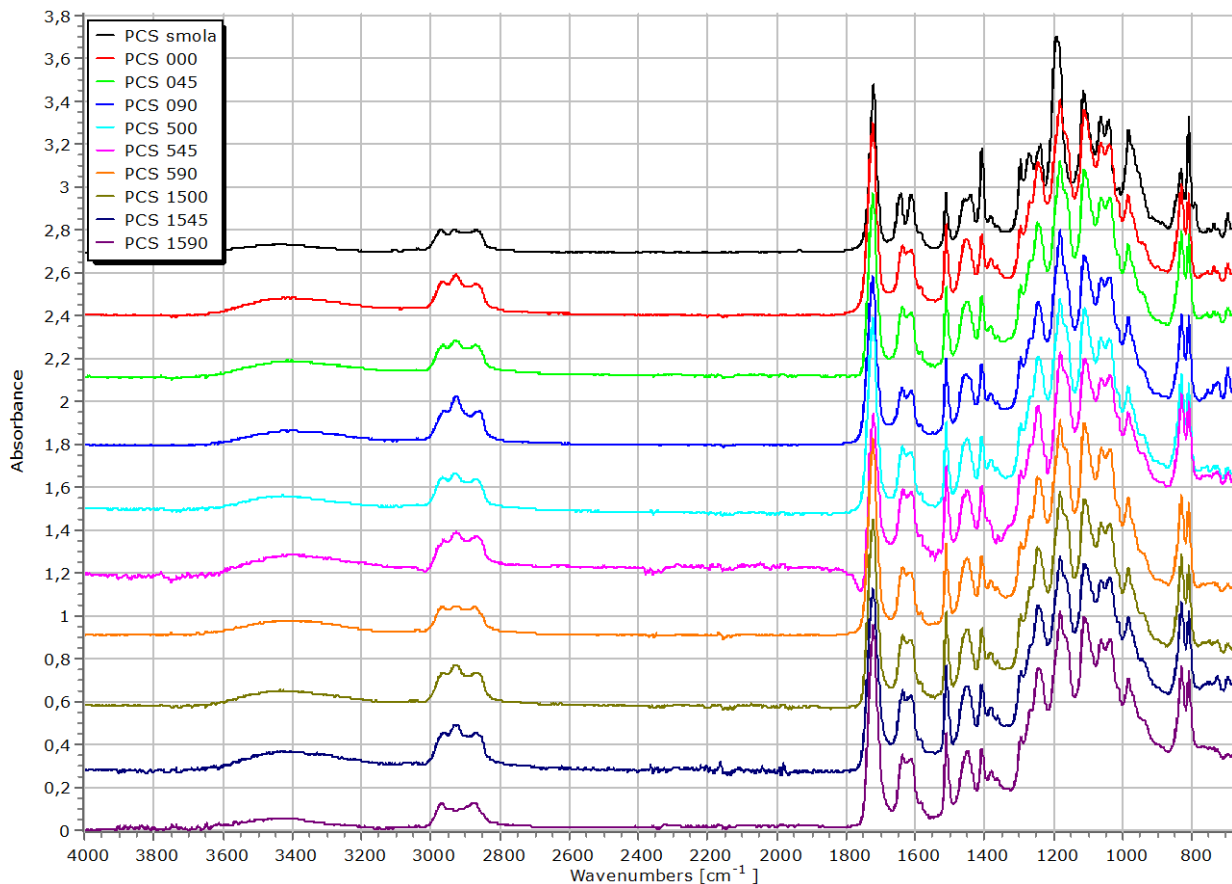


Slika 42. Pločice za bubrenje nakon provedenog ispitivanja bubrenja u trajanju od 1440 minuta. S lijeva na desno vremena provedena na očvršćivanju u 405 nm komori su 0, 5 i 15 minuta. Odozgo prema dolje otapala u kojima su se nalazila su: voda, aceton i metanol.

4.2.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvenom spektroskopijom sa Fourierovim transformacijama mjerena je apsorbancija ispisanih uzoraka i sirove smole na uređaju koji se zasniva na prigušenoj totalnoj refleksiji. Ovom metodom pratila se promjena strukture ispitnih uzoraka ovisno o njihovoj naknadnoj obradi i kutu ispisa. Potrebno je naglasiti da su neki od uzoraka imali jako hrapavu površinu, naročito oni ispisani pod

kutom od 45°, te epruvete koje su 15 minuta dodatno ozračeni. Takvi uzorci daju slab signal loše ponovljivosti jer nisu u stanju ostvariti prislan kontakt sa kristalom na uređaju. Spektrogrami su svedeni na istu baznu liniju i normalizirani.



Slika 43. IR spektrogrami svih ispisanih uzoraka i tekuće smole od koje su načinjeni.

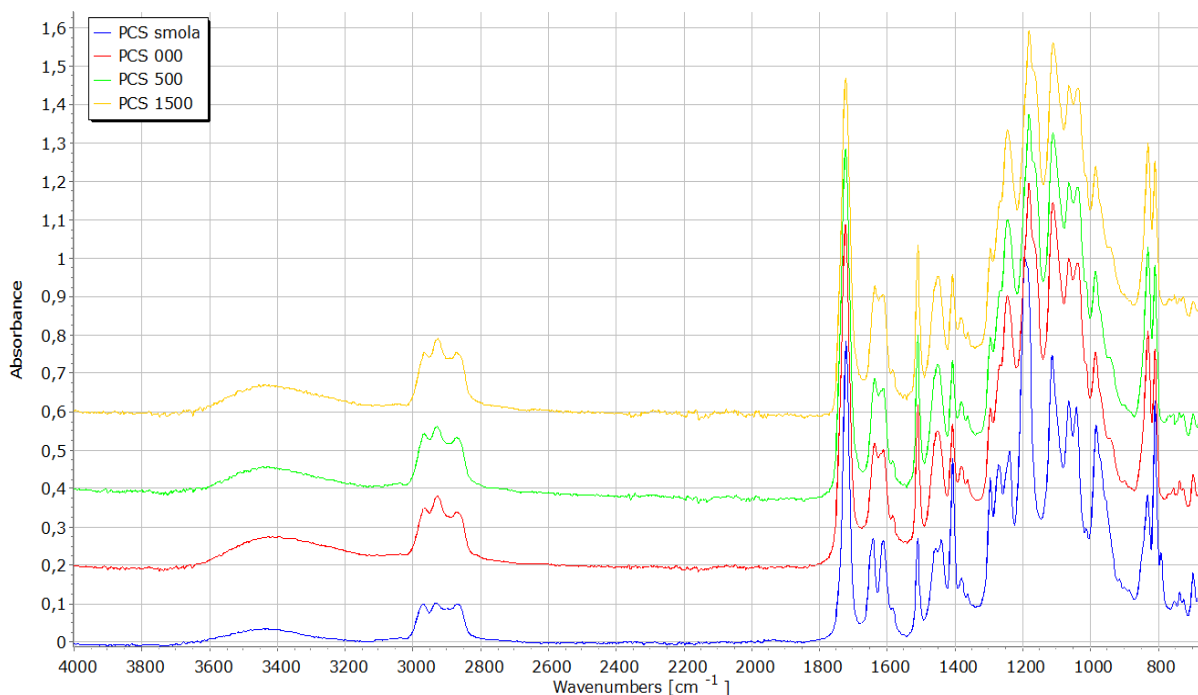
Epoksidni prsten sastoji se od dvije veze ugljik-kisik i jedne veze ugljik-ugljik, u IR spektru daje signale ovisno o vrsti vibracija koje se u njemu javljaju. Signal u vrpci sirove smole na 1280 – 1230 cm^{-1} odgovaraju rasteznim vibracijama svih veza, na 950-810 cm^{-1} se javlja signal od jedne kontrakcijske i jedne rastezne vibracije veza ugljik-kisik, a signal na 880-750 cm^{-1} pripada kontrakciji između dva ugljikova atoma i simultanom rastezanju između ugljikovih i kisikovih atoma [53]. U ovoj vrsti epoksidne smole te se vibracije redom javljaju kao oštar signal na 1198 cm^{-1} koji je malo pomaknut prema nižim valnim brojevima, signal na 982 cm^{-1} i još jedan oštar signal na 809 cm^{-1} . Ova tri signala gube na intenzitetu nakon što smola polimerizira zbog gubitka epoksidnog prstena koji se otvara u procesu ispisa pod utjecajem zračenja. Dodatno umreživanje

pokazuje daljnji gubitak karakterističnih signala epoksidnih skupina, tako da su najveće razlike u intenzitetima između vrpce sirove smole i vrpca uzoraka koji su 15 minuta dodatno ozračeni.

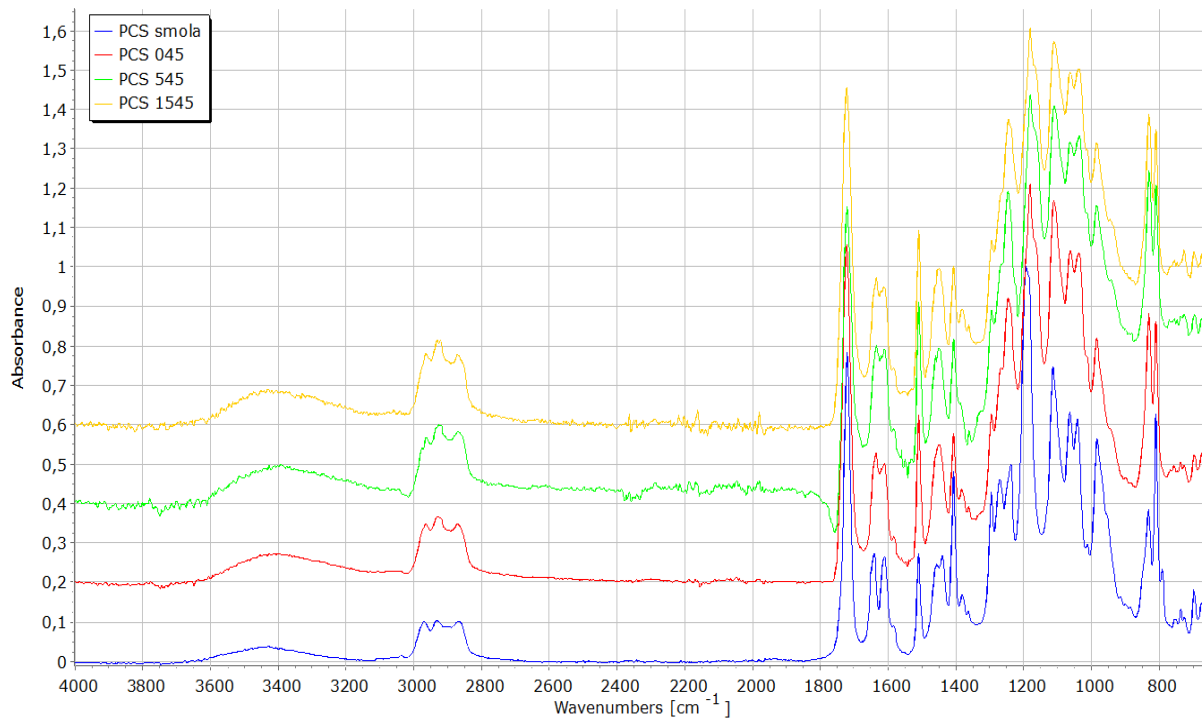
Na 1723 cm^{-1} vidljiv je signal karbonilne skupine koji je jednak u svakom uzorku.

U širokom području od $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ su signali vibracija veze između ugljika i vodika. Intenzitet tih signala ne pokazuje trend promjene vezan za količinu prisutnog umreženja.

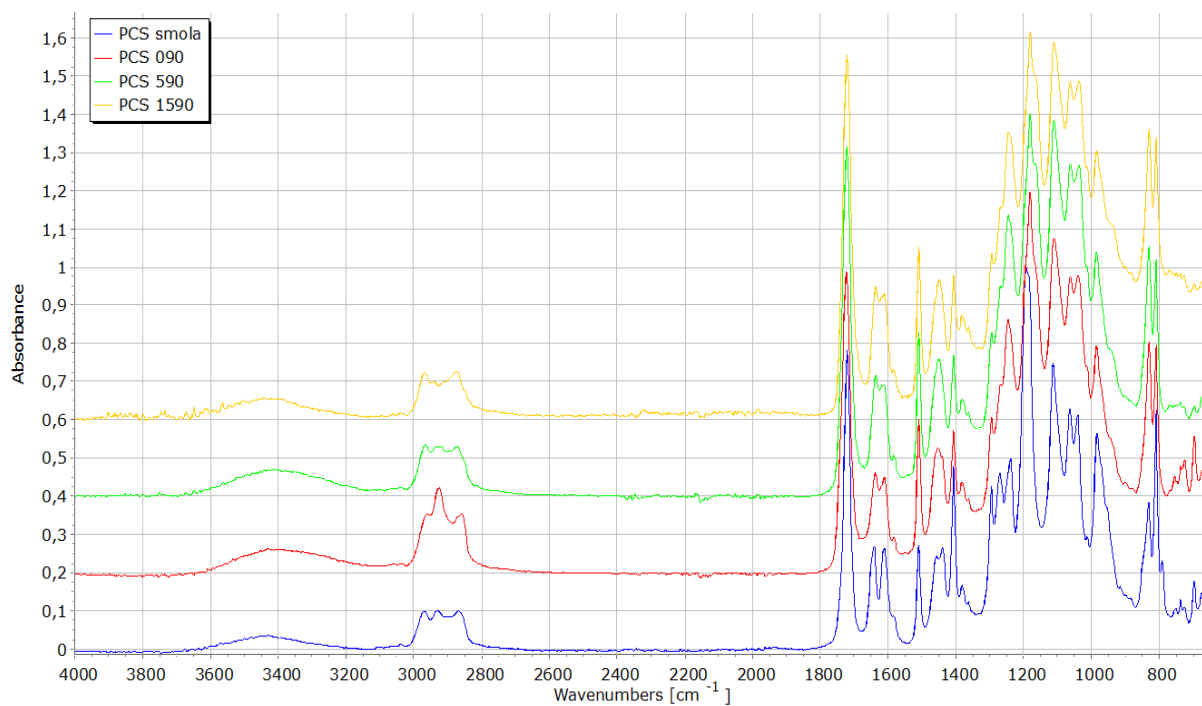
U još širem području od $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ nalazi se karakteristično široka vrpca koja predstavlja hidroksilne skupine za koje se također ne može reći da pokazuju trend promjene intenziteta s promjenom količine umreženja polimera.



Slika 44 IR spektrogrami uzoraka ispisanih pod 0° i sirove smole Prima Creator Standard Clear



Slika 45 IR spektrogrami uzoraka ispisanih pod 45° i sirove smole Prima Creator Standard Clear, u području od 4000 cm⁻¹ do 1800 cm⁻¹ vidljiv je osjetno veći šum signala prisutan zbog nepogodnog oblika epruveta te je upitna ponovljivost mjerenja.



Slika 46 IR spektrogrami uzoraka ispisanih pod 90° i sirove smole Prima Creator Standard Clear

4.3. Ispitivanje toplinskih svojstava

Analizirana je sirova smola na čijem termogramu na slici 47. vidljiva je entalpija polimerizacije koja iznosi $179,19 \text{ J g}^{-1}$ te se odvija u temperaturnom intervalu od $200 \text{ }^\circ\text{C}$ do $347 \text{ }^\circ\text{C}$, s najvećim intenzitetom pri $284,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Sirova smola zagrijavanjem stvara kovalentne veze u egzotermnoj reakciji te nastaju sve veći makromolekulski lanci. Na termogramima ispitivanih uzoraka na slici 48. su prikazani samo dijelovi krivulja koji odgovaraju fazi zagrijavanja.

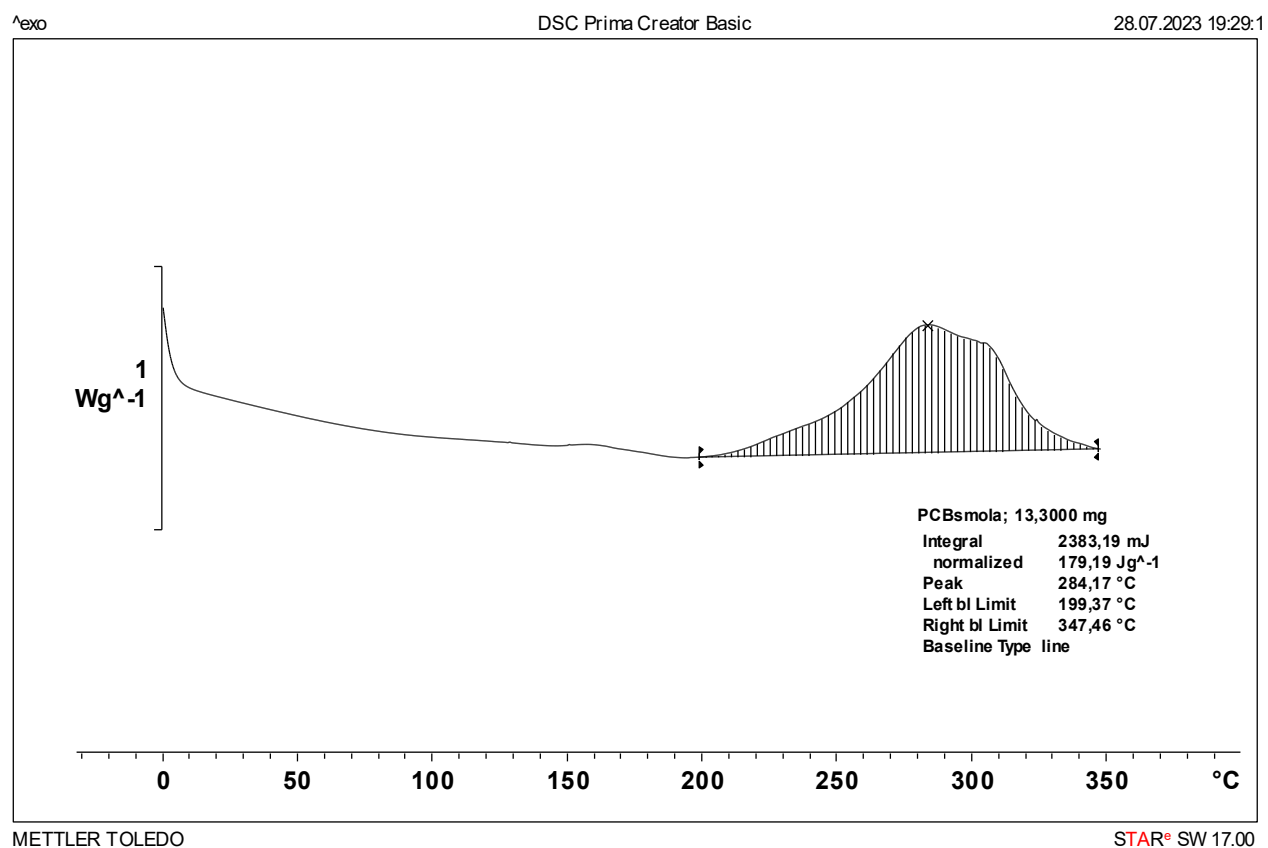
Tablica 5. Rezultati provedenog DSC ispitivanja u kojoj su vidljive vrijednosti toplinskog toka te vrijednosti staklišta određene korištenjem različitih matematičkih metoda.

vrijeme u komori za očvršćivanje, [min]	kut ispisa, [°]	Masa, [mg]	specifični toplinski tok, [$\text{J s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$]	toplinski tok, [J s^{-1}]	T_g (u točki infleksije), [°C]	T_g (određena metodom tangente), [°C]	T_g (određena središnjicom simetrale kuta), [°C]
0	0	12,6	-0,003123	-0,39	48,9	49,8	52,6
0	45	13,5	-0,002035	-0,27	51,7	49,0	49,2
0	90	9	-0,001435	-0,13	51,1	50,7	49,7
5	0	9,3	-0,003767	-0,35	53,4	49,2	49,8
5	45	11,4	-0,002630	-0,30	50,9	45,1	47,8
5	90	8,8	-0,004312	-0,38	52,8	50,8	51,4
15	0	11,1	-0,002421	-0,27	54,4	49,6	50,5
15	45	10,3	-0,003624	-0,37	55,4	51,8	52,3
15	90	11,1	-0,004161	-0,46	55,0	50,4	51,9

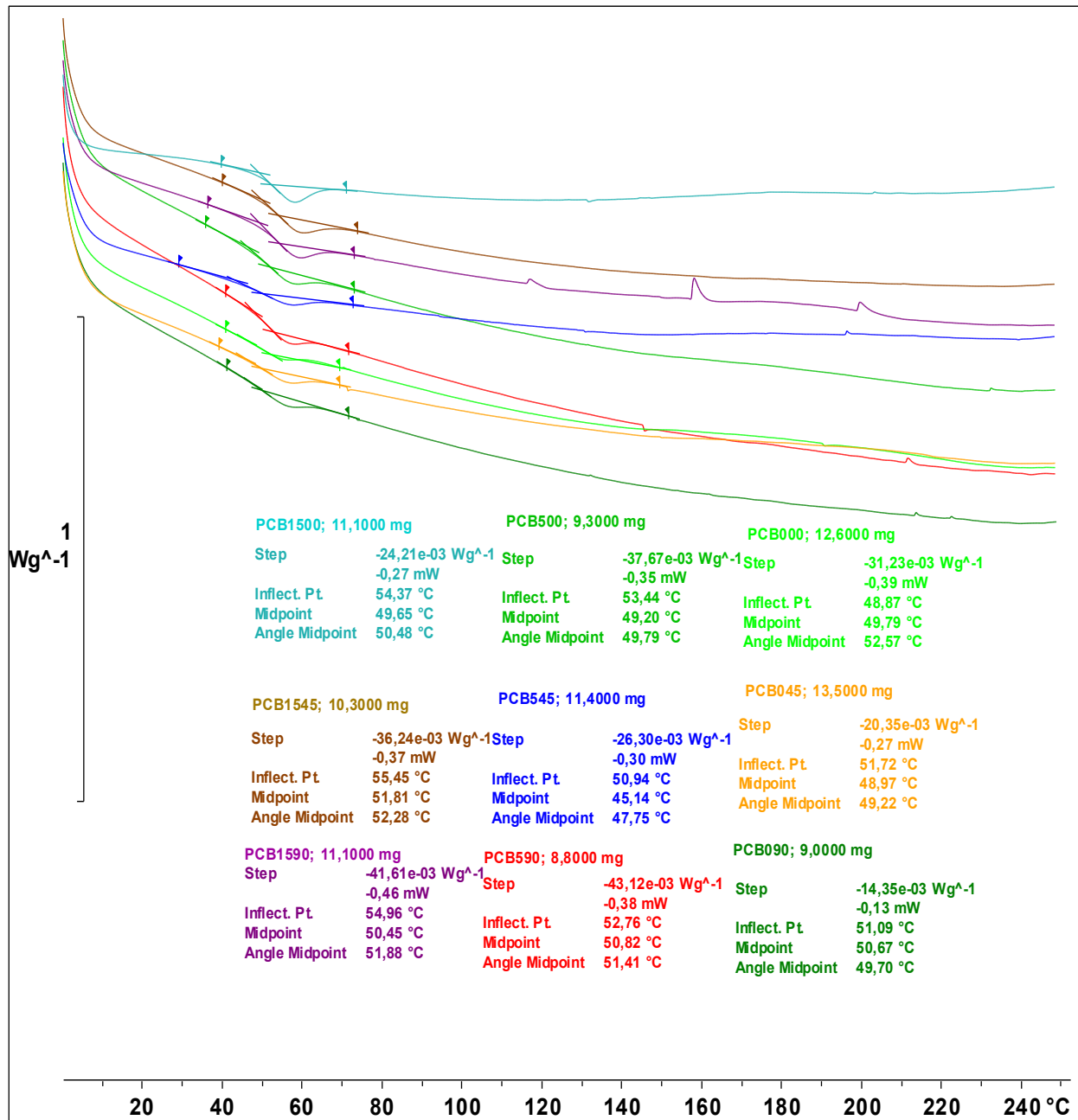
Temperatura staklastog prijelaza određena je pomoću tri različite matematičke metode, koje daju različite iznose staklišta. Za analizu podataka potrebno je uzeti jednu metodu određivanja temperature staklastog prijelaza te ih usporediti. Najjednostavnija metoda se koristi točkom infleksije, a rezultati ispitivanja po njoj pokazuju slaganje s teorijskom pretpostavkom. Dodatnim očvršćivanjem temperature staklastog prijelaza rastu. Naime što je polimer umreženiji, to bi mu temperatura staklastog prijelaza trebala biti viša zato što je prisutan veći broj kovalentnih veza koje polimernim lancima onemogućuju gibanje i smanjuju pokretljivost koja im je potrebna za prelazak u viskoelastično stanje.

Kut ispisa određuje ukupno vrijeme potrebno za ispis uzorka što rezultira većom količinom apsorbiranog zračenja koja dovodi do veće mjere umreženosti uzorka. To znači da bi epruvete

ispisane pod 90° trebale imati najviše vrijednosti staklišta. Rezultati DSC analize se za neke matematičke metode slažu, a za neke ne slažu s teorijom.



Slika 47. Termogram dobiven DSC analizom sirove smole.



METTLER TOLEDO

STAR® SW 17.00

Slika 48. Termogrami dobiveni DSC analizom na kojima su prikazani staklasti prijelazi polimera i entalpija umreživanja tekuće smole. Prikazani su samo dijelovi krivulja koji odgovaraju zagrijavanju.

5. ZAKLJUČAK

Ovom završnom radu bio je cilj ispitati utjecaj parametara ispisa i naknadnog očvršćivanja na svojstva polimernih materijala izrađenih od epoksidne smole Prima Creator Standard Clear ispisanih 3D-pisačem koji radi na osnovi DLP tehnologije. Parametar ispisa bili su kutovi pod kojim su epruvete ispisane s obzirom na ravninu ploče pisača, a iznosili su 0° , 45° i 90° . Uzorci su dodatno očvrstnuti u komori ozračivanjem sa svjetlosti valne duljine 405 nm u iznosu od 0, 5 i 15 minuta. Mehanička svojstva ispitana su na kidalici, toplinska DSC analizom, a kemijska testom bubrenja u raznim otapalima i IR spektroskopijom.

Ispitivanjem mehaničkih svojstava pokazuje da se utjecaj naknadnog očvršćivanja odražava na naprezanja i rad loma koje epruvete mogu podnijeti prije loma. Uzorci koji nisu naknadno umrežavani imaju nižu vrijednost modula elastičnosti, po vrijednosti rada loma su žilaviji i nisu krhki. Epruvete koje su dodatno očvrstnute 15 minuta pokazuju osjetno nižu vrijednost istezanja pri lomu i rada loma, te višu čvrstoću i Youngov modul elastičnosti zato što se dodatnim umreživanjem stvaraju dodatne kovalentne veze koje smanjuju pokretljivost polimernih lanaca. Vrijeme potrebno za ispis uzorka ovisi o kutu ispisa, dulje vrijeme provedeno u komori rezultira većom količinom apsorbiranog zračenja zbog koje se uzorak dodatno umrežuje i postaje krući. Najduže su se ispisivale epruvete pod kutom od 90° .

Toplinska svojstva materijala ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Sirova smola zagrijavana je od 0°C do 350°C te je vidljiva egzotermna reakcija polimerizacije u intervalu od 200°C do 347°C . Za sve uzorke određena je temperatura staklastog prijelaza koja pokazuje blagi trend pomaka prema višim temperaturama kao posljedica dodatnog umreživanja polimernih lanaca. Što polimer ima veći stupanj umreženja to mu je teže preći u viskoelastično stanje. Kut ispisa nije imao utjecaj na toplinska svojstva ispitivane smole.

Kemijska svojstva ispitana su testom bubrenja u ukupnom trajanju od 24 sata. Voda se pokazala kao najmanje agresivno otapalo koje ne prodire duboko u polimer. Osjetno veći stupanj bubrenja pokazuje etanol, a pogotovo aceton u kojem su se sve pločice raspale u roku od 24 sata. Primijećeno je da veća umreženost uzoraka dovodi do nižeg stupnja bubrenja. Veća umreženost onemogućuje molekulama otapala da difundiraju između polimernih lanaca jer su jače međusobno povezani u odnosu na lance u uzorcima koji su kraće vrijeme proveli u komori za očvršćivanje.

Rezultati FTIR analize pokazuju smanjenje intenziteta svih triju vrsta signala karakterističnih za epoksidne skupine što upućuje na smanjenje broja epoksidnih grupa koje su otvaranjem prstena zaslužne za polimerizaciju i umreživanje. Duljim vremenom u komori za očvršćivanje intenzitet signala pada, dok kut ispisa nije pokazao vidljiv utjecaj na spektrograme.

6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

Kratika	Opis
2D	Dvodimenzionalno
3D	Trodimenzionalno
APF	Arburgovo slobodno oblikovanje plastikom (engl. <i>Arburg Plastic Freeforming</i>)
ATR	Prigušena totalna refleksija (engl. <i>Attenuated total reflectance</i>)
CAD	Računalom potpomognut dizajn (engl. <i>Computer Aided Design</i>)
CED	Gustoća kohezijske energije (engl. <i>Cohession energy density</i>)
DLP	Digitalna obrada svjetlom (engl. <i>Digital Light Processing</i>)
DOC	Stupanj umreživanja (engl. <i>Degree of cure</i>)
DP	Stupanj polimerizacije (engl. <i>Degree of polymerisation</i>)
DSC	Diferencijala pretražna kalorimetrija (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
DTA	Diferencijalna toplinska analiza (engl. <i>differential thermal analysis</i>)
FFF	Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. <i>Fused Filament Fabrication</i>)
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
HOMO	Najviša popunjena molekulska orbitala (engl. <i>Highest occupied molecular orbital</i>)
IR	Infracrveno (engl. <i>InfraRed</i>)
ISO	Internacionalna organizacija za standardizaciju(engl. <i>International Organization for Standardization</i>)
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LUMO	Najniža nepopunjena molekulska orbitala (engl. <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MJ	Mlazno izbacivanje materijala (engl. <i>Material Jetting</i>)
MJF	Višemlazna fuzija (engl. <i>Multi Jet Fusion</i>)
PDI	Indeks polidisperznosti (engl. <i>Polydispersity Indeks</i>)
SLA	Stereolitografija (engl. <i>Stereolithography</i>)
SLS	Selektivno lasersko sinteriranje (engl. <i>Selective Laser Sintering</i>)
UV	Ultraljubičasto (engl. <i>UltraViolet</i>)
TGA	Termogravimetrijska analiza (engl. <i>thermogravimetric analysis</i>)

Simbol	Opis
A	Apsorbancija, [%]
A	Istezljivost, [%]
c_p	Toplinski kapacitet pri stalnom tlaku, [J K ⁻¹]
c_v	Toplinski kapacitet pri stalnom volumenu, [J K ⁻¹]
D	Koeficijent difuzije, [cm ² s ⁻¹]
E	Youngov modul, [N mm ⁻²]
F	Sila, [N]
F_e	Sila tečenja, [N]
F_m	Maksimalna postignuta sila, [N]
ΔG	Promjena slobodne energije, [J]
H	Entalpija, [J]
H_R	Ukupna entalpija umreživanja, [J g ⁻¹]
h	Specifični toplinski tok, [W g ⁻¹]
k	Toplinska provodnost, [W m ⁻¹ K ⁻¹]
L_0	Početna duljina uzorka, [mm]
L	Konačna duljina uzorka, [mm]
ΔL	Promjena duljine uzorka, [mm]
m	Masa polimera nakon bubrenja, [g]
m_0	Početna masa polimera, [g]
\bar{M}_n	Brojčani prosjek molarnih masa, [kg mol ⁻¹]
\bar{M}_w	Maseni prosjek molarnih masa, [kg mol ⁻¹]
n	Broj molova, [mol]
P	Intenzitet zračenja nakon prolaska kroz uzorak
P_0	Intenzitet upadnog zračenja
R	Opća plinska konstanta koja iznosi 8,314, [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
S	Entropija, [J K ⁻¹]
S_0	Početna površina poprečnog presjeka, [mm ²]
t	Vrijeme, [s]

T	Temperatura, [$^{\circ}\text{C}$, K]
T_g	Temperatura staklastog prijelaza/staklište, [$^{\circ}\text{C}$]
T_m	Temperatura taljenja/talište, [$^{\circ}\text{C}$]
T_f	Temperatura tečenja/tecište, [$^{\circ}\text{C}$]
T_c	Temperatura kristalizacije, [$^{\circ}\text{C}$]
q	Toplinski tok, [J s^{-1}]
x	Stupanj umreživanja, [%]
α	Stupanj bubrenja, [%]
α	Linearni koeficijent toplinskog širenja (ekspanzije), [K^{-1}]
ε	Istezanje, [%]
ε	Molarni apsorpcijski koeficijent [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
ε_B	Prekidno istezanje, [%]
ε_M	Istezanje u točki popuštanja, [%]
φ	Volumni udio
λ	Put koji molekula prijeđe, [cm]
σ_B	Prekidno naprezanje, [MPa]
σ_M	Vlačna čvrstoća, [MPa]
ρ_a	Gustoća polimera koji je u potpunosti amorfne strukture, [g cm^{-3}]
ρ_k	Gustoća polimera koji je u potpunosti kristalne strukture, [g cm^{-3}]
χ	Flory-Hugginsov interakcijski parametar
δ	Hildebrandov parametar topljivosti [$\text{M Pa}^{1/2}$]

7. LITERATURA

1. A. Bandyopadhyay, S. Bose, Additive Manufacturing. CRC Press, Boca Raton, 2016.
2. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49180> (pristup 5.8.2023.)
3. P. C. Hiemenz, T. P. Lodge, Polymer Chemistry. CRC Press, Boca Raton, 2007.
4. I. Šmit, Nomenklatura i terminologija iz područja polimera i polimernih materijala. HDKI / Kemija u industriji, Zagreb, 2013.
5. A. Jukić, Nastavni materijali za kolegij Kemija prirodnih i sintetskih polimera. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.
6. T. G. Kraljević, Nastavni materijali iz kolegija Biokemija. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
7. Kratofil Krehula Lj., Nastavni materijali iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
8. Y. Zhang, J. Li, X. Li, J. He, Macromolecules, ACS Publications 47, 18 (2014) 6260-6269.
9. URL: <https://pslc.ws/macrog/crystal.htm> (pristup 5.8.2023.)
10. T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera. Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, 2010.
11. D. Jelaska, Elementi strojeva. Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje Split, 2011.
12. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=68583> (pristup 20.7.2023.)
13. J. Crivello, E. Reichmanis, Photopolymer Materials and Processes for Advanced Technologies, Chemistry of Materials 26 (2013) 533–548.
14. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Photo-polymer_scheme1.svg (pristup 6.8.2023.)
15. Z. Katančić, Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021.
16. A. Lavakumar, Mechanical Properties of Materials. Morgan & Claypool Publ., San Rafael, 2017.
17. H. C. Wu, Continuum Mechanics and Plasticity. Crc Press, 2004.

18. D. Ćorić, Ž. Alar, Odabrana poglavlja iz mehaničkih svojstva materijala. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
19. I. Alfirević, Nauka o čvrstoći II. Golden marketing, Zagreb, 1999.
20. K. Balani, V. Verma, A. Agarwal, R. Narayan, Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective. Wiley & Sons, Hoboken, 2015.
21. S. Seiffert, Physical Chemistry of Polymers: A Conceptual Introduction. De Gruyter, Berlin, 2020.
22. F. K. Metze, S. Sant, Z. Meng, Swelling-Activated, Soft Mechanochemistry in Polymer Materials, *Langmuir* 39 (2023).
23. M. Ivanković, Nastavni materijali iz kolegija Fizikalna kemija polimera. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
24. Đ. Španiček, Brzo određivanje umreživosti i stupnja umreženja polimera, *Polimeri : časopis za plastiku i gumu*, Vol. 36 No. 1-2, 2015.
25. S. K. Bhargava, S. Ramakrishna, M. Brandt, P. R. Selvakannan, Additive Manufacturing for Chemical Sciences and Engineering. Springer, Singapore, 2022.
26. URL: <https://compositeskn.org/KPC/A104> (pristup 7.8.2023.)
27. I. Škorić, Nastavni materijali iz kolegija Molekulska spektroskopija. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
28. E. Generalić, Apsorbancija, Englesko-hrvatski kemijski rječnik i glosar. Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2022.
29. URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=spektrofotometar> (pristup 1.8.2023.)
30. P. R. Griffiths, P., J. A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, Wiley & Sons, Hoboken, 2007.
31. K. R. Hall, G. A. Iglesias-Silva, Thermodynamics for Chemical Engineers. Wiley-VCH, Weinheim, 2022.
32. M. Ivanković, Nastavni materijali iz kolegija Fizikalna kemija I. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
33. P. A. Tipler, G. Mosca, Physics for Scientists and Engineers. Worth Publ., New York, 2008.
34. J. M. G. Cowie, V. Arrighi, Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials. CRC Press, Boca Raton, 2007.

35. D. Ašperger, Nastavni materijali iz kolegija Instrumentalna analitička kemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb, 2020.
36. G. Höhne, K. H. Breuer, W. Eysel, Differential Scanning Calorimetry: Comparison of Power Compensated and Heat Flux Instruments, *Thermochimica Acta* 69 (1983) 145-151.
37. O. Cañadas, C. Casals, Differential Scanning Calorimetry of Protein–Lipid Interactions. Humana, New York, 2003.
38. URL: <https://www.shutterstock.com/image-photo/set-water-plastic-bottle-isolated-on-1033364095> (pristup 12.8.2023.)
39. URL: <https://www.shutterstock.com/image-photo/fashion-clothes-on-clothing-rack-bright-551997880> (pristup 12.8.2023.)
40. Lj. Kratofil Krehula, Nastavni materijali za kolegij Polimeri i polimerizacijski procesi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
41. Z. Jakobović, Tehnički leksikon. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 2007.
42. URL: <https://www.undp.org/blog/step-towards-ending-plastic-pollution-2040> (pristup 10.8.2023.)
43. R. Noorani, Rapid Prototyping: Principles and Applications. Wiley & Sons, SAD, 2006.
44. L. Kunwoo, Principles of CAD/CAM/CAE Systems. Addison-Wesley Longman, Reading, 1999.
45. A. Pilipović, Aditivna proizvodnja, *Polimeri* 33 (2012) 3-4.
46. URL: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-astm:52900:ed-1:v1:en> (pristup 19.8.2023.)
47. URL: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=69979> (pristup 19.8.2023.)
48. URL: <https://www.3dprinting.lighting/3d-printing-technologies/digital-light-processing/> (pristup 20.8.2023.)
49. J. Pascault, R. Williams, Epoxy Polymers: New Materials and Innovations. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
50. E. Sahmetlioglu, H. Mart, H. Yuruk & Y. Surme, Synthesis and Characterization of Oligosalicylaldehyde-based Epoxy Resins, *Chemical Papers* 60 (2006) 65-68.
51. URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_\(Smith\)/24%3A_Synthetic_Polymers/24.03%3A_Anionic_Polymerization_of_Epoxides](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Smith)/24%3A_Synthetic_Polymers/24.03%3A_Anionic_Polymerization_of_Epoxides) (pristup 19.8.2023.)

52. URL: <https://www.iso.org/standard/56046.html> (pristup 19.8.2023.)
53. B. C. Smith, The Infrared Spectra of Polymers V: Epoxies, *Spectroscopy*, 37, 3 (2022) 17-19.
54. Z. Jakobović Z., Polimerizacija i polimerni materijali. Tehnička enciklopedija, 10. svezak, Oru-Polj, Zagreb, 1986.
55. D. Vrsaljko, Nastavni materijali iz kolegija Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.