

# Utjecaj parametara ispisa na svojstva poliakrilatne smole korištene u 3D-ispisu

---

**Vuković, Dora**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

*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:149:322193>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Dora Vuković**

# **ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Vuković

UTJECAJ PARAMETARA ISPISA NA SVOJSTVA POLIAKRILATNE SMOLE  
KORIŠTENE U 3D-ISPISU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, rujan 2021.

*Prvenstveno želim zahvaliti mentoru, izv. prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na ukazanom povjerenju i prilici za izradu rada. Hvala Vam na razumijevanju, strpljenju i pomoći te svim savjetima kako bi ovaj rad bio što bolji i kvalitetniji.*

*Veliko hvala i asistentu, mag. ing. oecoiing. Ivanu Karlu Cingesaru, za svu pruženu pomoć prilikom provedbe eksperimentalnog dijela rada i za sve savjete prilikom pisanja rada.*

*Mojoj obitelji, roditeljima i bratu, bez čije ljubavi i podrške ne bi bila tu gdje jesam. Hvala vam za sve što ste učinili za mene proteklih godina i bili ogromna podrška. Znam da nije bilo lako, ali smo preživjeli.*

*Didi i baka, Vama neizmjereno hvala. Bili ste moja snaga i motivacija, moj oslonac. Bako, pred kraj ovog puta si nas napustila i nisi više s nama, a ovaj rad posvećujem tebi. Hvala na svemu.*

*Dragi moji kolege s faksa, zajedno smo preživjeli ove četiri godine. Od kolega smo postali prijatelji, bili jedni drugima podrška i motivacija i pomagali si i dogurali do tu gdje smo danas. Mojim prijateljima hvala na svemu što su učinili za mene proteklih godina. Kada sam i sama mislila da ne mogu dalje, vjerovali ste u mene. Bili ste uvijek tu i skupa smo prošli zaista sve i svašta. Hvala vam na svemu, idemo dalje!*

## **Utjecaj parametara ispisa na svojstva poliakrilatne smole korištene u 3D-ispisu**

### **Sažetak:**

Aditivna proizvodnja je dio proizvodnog strojarstva koja se bavi izradom predmeta nanošenjem materijala u tankim slojevima. Proces započinje konstruiranjem modela u CAD programu te se zatim pomoću neke od tehnologija 3D-ispisa direktno ispisa iz digitalnog u fizički oblik. U svijetu se iz godine u godinu koristi sve veći broj tehnologija aditivne proizvodnje od kojih se za izradu polimera najčešće koriste stereolitografija (SLA), proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF), selektivno lasersko sinteriranje (SLS) i PolyJet postupak (PJM). Stereolitografija se temelji na fotokemijskim procesima u kojima pod utjecajem svjetlosti dolazi do povezivanja monomera u polimere.

Cilj ovog rada je istražiti utjecaj različitog kuta ispisa i utjecaj debljine sloja tijekom ispisa na primjenska svojstva smola Clear i High Temp tvrtke Formlabs. Polazi se od hipoteze kako različiti kutovi ispisa i različita debljina sloja ispisa utječu na kemijska, mehanička i toplinska svojstva materijala.

U radu su ispitana kemijska, mehanička i toplinska svojstva ispitnih tijela s obzirom na kut ispisa u odnosu na podlogu od 0°, 45° i 90° i s obzirom na debljinu sloja ispisa od 25 μm, 50 μm i 100 μm. Za izradu ispitnih tijela korišten je program Fusion 360 CAD. Za ispitivanje mehaničkih svojstava ispitna tijela su bila podvrgnuta statičkom vlačnom testu na kidalici, za ispitivanje toplinskih svojstava koristila se diferencijalna pretražna kalorimetrija, a za ispitivanje kemijskih svojstava uzorci su bubreni u etanolu, izopropanolu, acetonu i redestiliranoj vodi.

Rezultati dobiveni provedenim ispitivanjima pokazali su da kut i debljina ispisa utječu na mehanička, toplinska i kemijska svojstva oba materijala. Povećanjem debljine sloja ispisa dolazi do smanjenja čvrstoće i krutosti uzoraka, ali i povećanja istezanja. Kod toplinskih svojstava, debljina sloja ispisa utječe na temperaturu staklastog prijelaza i entalpiju potpunog očvršćivanja. Povećanjem debljine sloja ispisa povećava se i potrebna toplina za postizanje potpunog umreženja. Ispitivanjem kemijskih svojstava zaključuje se kako sva otapala prodiru u masu oba materijala. Najagresivnije otapalo je aceton, a slijede ga etanol, izopropanol te redestilirana voda kao najmanje agresivno otapalo.

**Ključne riječi:** aditivna proizvodnja, stereolitografija, akrilatne smole

## **Influence of printing parameters on the properties of polyacrylate resins used in 3D-printing**

### **Summary:**

Additive manufacturing is a part of production engineering that deals with the production of objects by applying particles in thin layers. Every year, an increasing number of additive production technologies are used in the world, of which stereolithography (SLA), fused filament fabrication (FFF), selective laser sintering (SLS) and PolyJet process (PJM) are most commonly used for polymer production. Stereolithography is based on photochemical processes in which monomers join together to form polymers under the influence of light.

The aim of this study is to investigate the influence of different printing angles and the influence of layer thickness during printing on the application properties of Clear and High Temperature resins made by Formlabs. The starting point is the hypothesis that different printing angles and different print layer thicknesses affect the chemical, mechanical and thermal properties of the material.

This study examines the chemical, mechanical and thermal properties of the test bodies with respect to the print angle in relation to the print surface of 0°, 45° and 90° and with respect to the print layer thickness of 25 µm, 50 µm and 100 µm. The Fusion 360 CAD program was used to make the test bodies. To test the mechanical properties, the test bodies were subjected to a static tensile test on a UTM, to test the thermal properties a differential scanning calorimeter (DSC) was used, and to test the chemical properties, the samples were swollen in ethanol, isopropanol, acetone and redistilled water.

The results obtained by the tests show that print angle and print layer thickness affect the mechanical, thermal and chemical properties of both materials. By increasing the print layer thickness, the strength and stiffness of the samples decrease and the elongation is increased. For thermal properties, the print layer thickness has an impact on the glass transition temperature and the enthalpy of complete curing. Increasing the thickness of the print layer also increases the heat required for achieving the complete crosslinking. For chemical properties it can be concluded that all solvents penetrate in the mass of both materials. The most aggressive solvent is acetone, followed by ethanol, isopropanol and redistilled water as the least aggressive solvent.

**Key words: additive manufacturing, stereolithography, acrylate resins**

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Polimeri .....	2
2.2. Podjela polimera.....	3
2.3. Svojstva polimera.....	6
2.3.1. Mehanička svojstva .....	6
2.3.2. Termomehanička svojstva.....	11
2.3.3. Toplinska svojstva.....	13
2.3.4. Kemijska svojstva.....	19
2.4. Poliakrilati .....	24
2.5 Aditivna proizvodnja .....	25
2.5.1 Stereolitografija.....	28
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	30
3.1. Polimerni materijal .....	30
3.2. Modeli ispitnih tijela .....	30
3.3 Računalni programi .....	31
3.4. Pisač i ostali upotrebljavani uređaji.....	34
3.4.1. SLA pisač .....	34
3.4.2 Kidalica .....	35
3.4.3 DSC .....	36
3.4.4 Ispitivanje kemijskih svojstava.....	37
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	38
4.1. Mehanička svojstva .....	38
4.2 Toplinska svojstva.....	45
4.3 Kemijska svojstva.....	48
5. ZAKLJUČAK .....	52
6. POPIS KRATICA I SIMBOLA .....	54
7. LITERATURA.....	56

## 1.UVOD

Aditivna proizvodnja je formalni naziv za brzu izradu prototipova, a danas se popularno naziva 3D-ispis. Osnovno načelo je da se u CAD (engl. *Computer Aided Design*) programu za računalno oblikovanje predmeta, izradi trodimenzionalan model koji se zatim ispisuje na pisaču. Omogućuje pojednostavljenje procesa proizvodnje predmeta kompleksnih geometrija izravno iz CAD programa. Koristi se u brojnim industrijama za izradu prototipova, a u novije vrijeme svoju primjenu je pronašla i za proizvodnju gotovih proizvoda spremnih za korištenje. U kombinaciji s drugim tehnologijama tvori procesni lanac koji može značajno smanjiti vrijeme potrebno za razvoj proizvoda i troškove proizvodnje. Prednosti aditivne proizvodnje su razmjerno kratko vrijeme izrade i dimenzijska točnost koji proizvode čine isplativijima za upotrebu [1].

Postupke aditivne proizvodnje moguće je podijeliti s obzirom na vrstu materijala, izvor energije, postupak oblikovanja sloja i oblik gotove tvorevine. Najčešće korištene tehnologije aditivne proizvodnje su stereolitografija (SLA), proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF) i selektivno lasersko sinteriranje (SLS) [2].

Stereolitografija se temelji na procesu fotopolimerizacije materijala. Ovim postupkom proizvodi nastaju polimerizacijom kapljevine sloj po sloj. Kao izvor svjetlosti koristi se UV ili vidljivo zračenje. Laser fokusira svjetlost na sloj kapljevito fotopolimera, pri čemu dolazi do očvršćivanja molekula fotopolimera i njegovog prijanjanja na prethodni sloj. Materijali koji se koriste za stereolitografiju se temelje na akrilnim, vinilnim ili epoksidnim smolama [3].

U ovome radu za postupak stereolitografije koristit će se smole Clear i High Temperature proizvođača Formlabs. Modeli će se izraditi s različitim debljinama ispisa (25  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  i 100  $\mu\text{m}$ ) pod različitim kutovima ispisa u odnosu na smjer djelovanja sile na kidalici (0°, 45° i 90°). Bit će ispisani na pisaču Form 2 tvrtke Formlabs koji se temelji na stereolitografiji. Ispitat će se mehanička, toplinska i kemijska svojstva uzoraka smola. Mehanička svojstva ispitat će se na kidalici, toplinska na diferencijalnom pretražnom kalorimetru (DSC uređaju) i kemijska svojstva otpornošću na različita otapala.

Cilj završnog rada je ispitati utjecaj parametara ispisa (debljina i kut ispisa) na primjenska svojstva poliakrilatnih smola Clear i High Temperature korištenih u stereolitografiji.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Polimeri

Polimeri su velike molekule sastavljene od velikog broja ponavljajućih jedinica (mera) međusobno povezanih kemijskim odnosno kovalentnim vezama u dugački lanac. Kada se govori o polimerima, misli se na materijale izrazito velikih molekulskih masa. Riječ polimer grčkog je podrijetla nastala od riječi poli, koja znači mnogo, i meros, koja znači dio. Male molekule koje se međusobno kombiniraju su monomeri, a reakcija kojom se oni povezuju je reakcija polimerizacije [4, 5].

#### *Nomenklatura polimera*

Polimer može dobiti ime prema izvoru nastanka i prema karakterističnoj strukturnoj skupini. Prema izvoru nastanka dodjeljujemo ime polimeru kada možemo identificirati njegovu osnovnu gradivnu jedinicu – monomer, a imenovanje na temelju strukture se koristi kada je struktura polimera dokazana. Ukoliko ne dolazi do zabuna, mogu se koristiti tradicionalna imena. Bez obzira na način imenovanja polimera potreban je dodatak prefiksa poli- [6].

#### *Reakcije polimerizacije*

Reakcije polimerizacije dijele se s obzirom na mehanizam rasta lanca i na medij polimerizacije. S obzirom na mehanizam rasta lanca razlikuju se:

1. Lančana polimerizacija
2. Stupnjevita polimerizacija

Lančana i stupnjevita polimerizacija razlikuju se zbog nekoliko faktora, ali najvažnija razlika je identitet vrsta koje mogu reagirati međusobno. Osim toga, važan čimbenik je i stupanj konverzije o kojem ovisi veličina molekule polimera [5].

S obzirom na medij polimerizacije, reakcije polimerizacije dijele se na:

1. Homogene polimerizacije
2. Heterogene polimerizacije

Homogene polimerizacije odvijaju se u otopini ili masi, dok se heterogene također mogu odvijati u otopini ili masi, mogu biti suspenzijske ili emulzijske, mogu se odvijati u plinskoj fazi ili mogu biti međupovršinske polikondenzacije [7].

## 2.2. Podjela polimera

Polimeri se mogu podijeliti u skupine:

i. Prema podrijetlu polimeri se dijele na prirodne i sintetske polimere

Prirodni polimeri i/ili biopolimeri nastaju biosintezom u živim organizmima i prirodi gdje se prikupljaju i prerađuju u polimerni materijal ili se sintetiziraju iz monomera prirodnog porijekla. Kao materijali upotrebljavaju se svila, škrob, prirodna koža, celuloza i celulozni derivati, hitin i prirodni kaučuk. Sintetski polimeri mogu biti organskog ili anorganskog porijekla te se bitno razlikuju po svojstvima. Polazne sirovine za dobivanje polimera organskog porijekla (ugljikovodici) dobivaju se iz nafte te se zbog toga koristi i naziv petrokemijski polimeri [7].

ii. Prema vrsti ponavljajućih jedinica dijele se na homopolimere i kopolimere [4].

Homopolimeri su polimeri čije su molekule izgrađene od kemijski samo jedne vrste mera.



Kopolimeri mogu biti izgrađeni od dvije ili više vrsta različitih ponavljanih jedinica.

S obzirom na redoslijed pojavljivanja ponavljanih jedinica u polimeru, kopolimeri mogu biti:

a) statistički kopolimeri – nasumično pojavljivanje ponavljajućih jedinica u makromolekuli



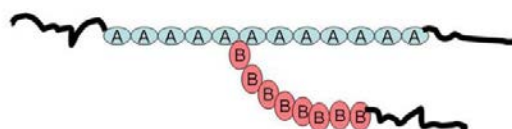
b) alternirajući kopolimeri – ponavljajuće jedinice u makromolekuli se pojavljuju pravilnim redoslijedom



c) blok kopolimeri – naizmjenično smjenjivanje bloka jednog monomera s blokom drugog monomera različitih dužina



d) cijepljeni (graft) kopolimeri – na glavni dugački lanac jednog monomera kemijski povezani kraći lanci drugog monomera



iii. Prema strukturi polimeri mogu biti: [4]

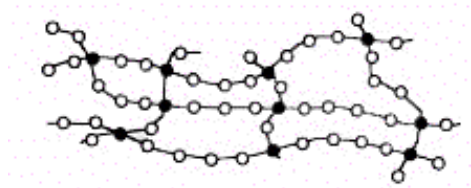
○ linearni



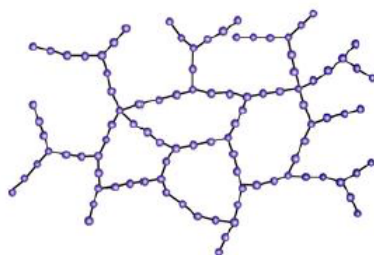
○ razgranati



○ umreženi



○ polimerne mreže



iv. S obzirom na prostorni položaj molekula (morfologiju) polimeri mogu biti amorfni, kristalni i semikristalni.

Morfologija podrazumijeva strukturu polimera na mikrorazini. Morfologija makromolekula je određena rasporedom gradivnih jedinica i njihovom konfiguracijom te svojstvima koja pokazuju kada se izlože vanjskim utjecajima [8].

Kod *amorfne* polimerne strukture ne postoji uređenost sustava već je takav sustav uvijek u stanju nereda. U amorfnom stanju, makromolekule se opisuju modelom statističkog klupka, odnosno kao skup manje ili više isprepletenih makromolekula.

*Kristalna* polimerna struktura podrazumijeva veliku geometrijsku pravilnost jer se pojedini makromolekulni segmenti mogu međusobno pravilno poredati. Osim zahtjeva velike pravilnosti, kristalna struktura zahtjeva i jake sekundarne veze između linearnih makromolekula jer je samim time i veća sklonost prema nastajanju uređenih kristalnih struktura.

*Kristalasta* polimerna struktura je sastavljena od kristalnih i amorfnih područja. Amorfnna područja predstavljaju defekte u kristalnoj fazi [9].

v. Prema mehaničkim svojstvima polimeri se mogu podijeliti na poliplaste (plastika) i elastomere (guma) [10].

*Poliplasti* posjeduju plastična svojstva, a elastomeri elastična svojstva. S obzirom na ponašanje u uvjetima prerade i primjene poliplasti se mogu podijeliti u dvije grupe: termoplaste i termosete. Termoplasti (plastomeri) su linearne ili razgranate makromolekule koje nastaju radikalskom polimerizacijom prilikom koje ne dolazi do kemijske promjene sastava i strukture, odnosno ne dolazi do promjene njihovih primarnih svojstava. Prerađuju se zagrijavanjem u kalupu u kojem dolazi do njihovog mekšanja i taljenja, a hlađenjem poprimaju oblik kalupa. Neki od primjera termoplasta su polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) itd. Termoseti (duromeri) su umrežene makromolekule koje nastaju kondenzacijskom polimerizacijom koja se odvija tijekom prerade u kalupu. Kod ovog oblika polimerizacije istovremeno dolazi do polimerizacije i prerade polimera. Prilikom otapanja i taljenja dolazi do promjene kemijskog sastava i strukture. Predstavnici ove skupine polimera su poliesterske, poliakrilne, poliuretanske, polialkilne, eposki i fenolne smole.

*Elastomeri* ili gume su materijali koji pod utjecajem djelovanja sile mogu podnijeti velike deformacije, a da pri tome ne dolazi do pucanja materijala. Materijal se nakon prestanka djelovanja sile vraća u svoj prvobitni oblik, a njihovo glavno obilježje je svojstvo elastičnosti.

vi. S obzirom na reakcijski mehanizam polimerizacije, polimeri mogu biti: [7]

a) lančani (adicijski) – lančasti rast polimernog lanca. Monomeri se adicijom vežu jedan na drugi tvoreći dugi lanac. Monomer mora imati jednu ili više dvostrukih, odnosno trostrukih veza, a da bi proces polimerizacije započeo, monomer se mora aktivirati reaktivnom vrstom – radikalom ili ionom.

b) stupnjeviti (kondenzacijski) – stupnjeviti rast polimernog lanca. Sastoji se od niza elementarnih i postupnih reakcija u kojima su zastupljene sve molekulske vrste.

### 2.3. Svojstva polimera

Svojstva nekog materijala karakteristike su kojima se on opisuje u odnosu na svoj okoliš, kojima se razlikuje od njega. Svojstva se definiraju kao reakcije, promjene stanja ili druge pojave u materijalu koje su uzrokovane djelovanjem različitih unutarnjih i vanjskih čimbenika [4].

Svojstva polimera posljedica su sastava i strukture polimerne molekule. Određivanjem svojstava polimernog materijala određuje se kvaliteta i područje primjene polimera. Razlikujemo kemijska, mehanička, toplinska, fizička, optička i električna svojstva [7].

#### 2.3.1. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva su posljedica strukturnog stanja materijala. Strukturno stanje materijala dobiva se obradom materijala točno definiranog kemijskog sastava određenim tehnološkim postupkom. Izborom materijala i odgovarajućeg tehnološkog procesa postiže se ciljano (mikro)strukturno stanje koje će dati željena mehanička, ali i ostala, svojstva materijala [11].

Mehanička svojstva predstavljaju ponašanje materijala pod utjecajem nekog od oblika naprezanja ili deformacije kao posljedice djelovanja sile. Osim vanjskog djelovanja sile, uzroci deformiranja mogu biti promjena temperature, vlažnosti ili promjene u samoj strukturi materijala. Deformacija može biti:

- Elastična ili povratna, kod koje se materijal nakon prestanka djelovanja vanjskog opterećenja vraća u prvobitni oblik i veličinu.

- Plastična ili nepovratna kod koje nakon prestanka djelovanja opterećenja u materijalu zaostaju trajne ili plastične deformacije.
- Viskoelastična ili djelomično povratna kod koje nakon prestanka djelovanja opterećenja u materijalu djelomično zaostaje trajna deformacija. Takav materijal pokazuje obilježja i elastične krutine i viskozne kapljevine što znači da se svojstva materijala mijenjaju ovisno o promjenama koje nastaju kod elastičnog i kod viskoznog naprezanja. Karakterizirana je pojavama puzanja i relaksacije materijala [4,12].

Podjela mehaničkih svojstava može biti s obzirom na:

i. vrstu opterećenja gdje razlikujemo:

- vlačno
- tlačno
- smično
- uvijanje (torzija)
- savijanje (fleksija)

ii. trajanje djelovanja opterećenja:

- kratkotrajno
- dugotrajno

iii. promjenjivost u vremenu:

- statičko (mirno)
- dinamičko

iv. način loma:

- žilava
- krta (krhka)

Najvažnija mehanička svojstva su: čvrstoća, elastičnost, duktilnost, krhkost, žilavost i tvrdoća.

*Čvrstoća* je mehaničko svojstvo čvrstog tijela da pruža otpor razdvajanju svojih dijelova. To je otpornost prema pojavi loma, trajnih plastičnih deformacija ili oštećenja.

*Elastičnost* opisuje sposobnost tijela da se po prestanku djelovanja vrati u svoj prvobitni oblik.

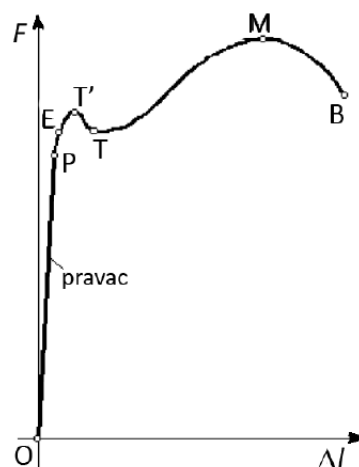
*Žilavost* govori o radu koji je uložen u izazivanje loma. To je sposobnost materijala da plastičnom deformacijom razgradi naprezanja i tako povisi otpornost materijala na krhki lom. Mjera za žilavost je udarni rad loma. Udarni rad loma je energija utrošena za lom prilikom provođenja ispitivanja na ispitnom uzorku. Izražava se u džulima (J). Razlikujemo žilavi i krhki lom. Kod žilavog loma prisutna je snažna plastična deformacija u svim koracima loma materijala i ona nastaje kod malih brzina djelovanja naprezanja i pri naprezanju koje je znatno iznad granice razvlačenja materijala. Kod krhkog loma, pod utjecajem naprezanja ne postoji plastična deformacija, već se početna mikropukotina širi duž kristalne ravnine. Može se javiti pri niskim temperaturama, kod velikih brzina naprezanja ili kod materijala koji su skloni krhkom lomu.

*Duktilnost* je sposobnost materijala da se prije pojave loma značajnije deformira. Žilavost je mjera za duktilnost.

*Krhkost* opisuje sklonost materijala pojavi loma bez značajnih plastičnih deformacija.

*Tvrdoća* opisuje otpornost lokalnom prodiranju tijela [12].

Ispitivanje mehaničkih svojstava materijala najčešće se provodi statičkim vlačnim testom na mehaničkoj kidalici gdje se uzorak izlaže kontinuiranom vlačnom opterećenju do pojave loma. Kao rezultat dobije se ovisnost vlačne sile o produljenju, na temelju koje se preračunavanjem dolazi do ovisnosti naprezanja o deformaciji [4].



Slika 1. Grafički prikaz ovisnosti sile o produljenju [12].

Na grafičkom prikazu ovisnosti produljenja epruvete,  $\Delta l$ , o vlačnoj sili  $F$  razlikuje se nekoliko područja. Od ishodišta do točke P ovisnost sile o produljenju je linearna. Za opis te ovisnosti koristi se Hookeov zakon, a točka P naziva se granicom proporcionalnosti. Nagib pravca opisuje modul elastičnosti, odnosno Youngov modul. Do točke E deformacija je elastična i epruveta ima sposobnost vratiti se u svoj početni oblik nakon prestanka djelovanja sile, a točka E predstavlja granicu elastičnosti. Nakon točke E nastupa trajna ili plastična deformacija i epruveta se više ne može vratiti u svoj početni oblik. U točki T' javlja se karakteristični "vrat" na epruveti, a nakon točke T' deformacija se događa bez povećanja opterećenja sve do točke T. Od točke T porastom produljenja raste i sila do točke M. Točka M predstavlja vlačnu (rasteznu) čvrstoću materijala. Nakon točke M sila opada, produljenje raste i u točki B nastupa lom epruvete. Točka B predstavlja prekidno naprezanje [12].

Granica razvlačenja (tečenja),  $R_e$  odvaja područje elastične od područja plastične deformacije. Predstavlja naprezanje kod kojeg se epruveta produljuje uz konstantno ili privremeno smanjenje naprezanja, a opisuju je dvije vrijednosti: gornja granica razvlačenja,  $R_{eh}$ , i donja granica razvlačenja,  $R_{el}$  [11].

Računa se prema izrazu:

$$R_e = \frac{F_e}{S_0}, [\text{MPa}]$$

Pojašnjenje izraza za granicu razvlačenja:

$R_e$  – granica razvlačenja (tečenja), [MPa]

$F_e$  – sila tečenja, [N]

$S_0$  – početna površina poprečnog presjeka uzorka, [mm<sup>2</sup>]

Vlačna ili rastezna čvrstoća,  $R_m$  predstavlja naprezanje pri maksimalnoj sili [11]. Računa se prema izrazu:

$$R_m = \frac{F_m}{S_0}, [\text{MPa}]$$

Pojašnjenje izraza za vlačnu čvrstoću:

$R_m$  – vlačna (rastezna) čvrstoća, [MPa]

$F_m$  – maksimalna postignuta sila, [N]

$S_0$  – početna površina poprečnog presjeka uzorka, [mm<sup>2</sup>]



Istezljivost se računa prema izrazu:

$$A = \varepsilon_u * 100, [\%] \longrightarrow A = \frac{\Delta L_u}{L_0} * 100, [\%]$$

$A$  – istezljivost, [%]

$\varepsilon_u$  – konačno istezanje, [%]

$L_0$  – početna duljina uzorka, [mm]

$\Delta L_u$  – konačno maksimalno produljenje uzorka, [mm]

Za konstruiranje dijagrama ovisnosti naprezanje – istezanje potrebno je dobivene vrijednosti ovisnosti vlačne sile o produljenju preračunati u naprezanje,  $\sigma$  i istezanje,  $\varepsilon$  [7].

Formula za naprezanje glasi:

$$\sigma = \frac{F}{S_0}, [\text{MPa}]$$

Opis formule:

$\sigma$  – naprezanje, [MPa]

$F$  – sila, [N]

$S_0$  – početni presjek uzorka, [mm<sup>2</sup>]

Formula za relativno produljenje ili istezanje:

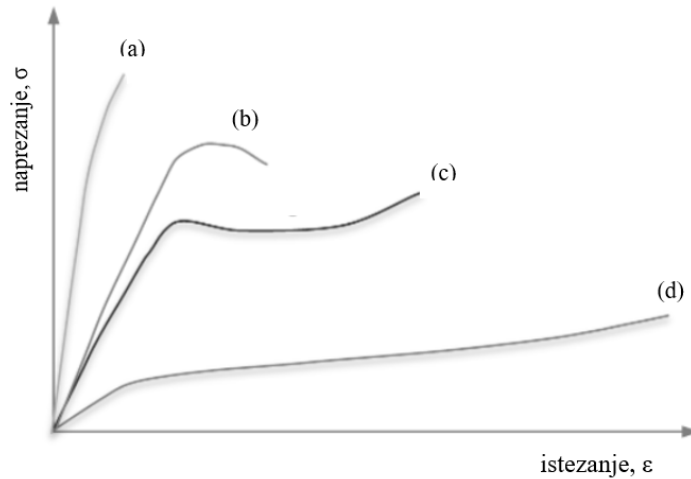
$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}, [\%]$$

Opis formule:

$\varepsilon$  – relativno produljenje/istezanje, [%]

$L_0$  – početna duljina uzorka, [mm]

$\Delta L$  – promjena duljine uzorka, [mm]



Slika 2. Podjela materijala s obzirom na krivulju naprezanje – istežanje [13].

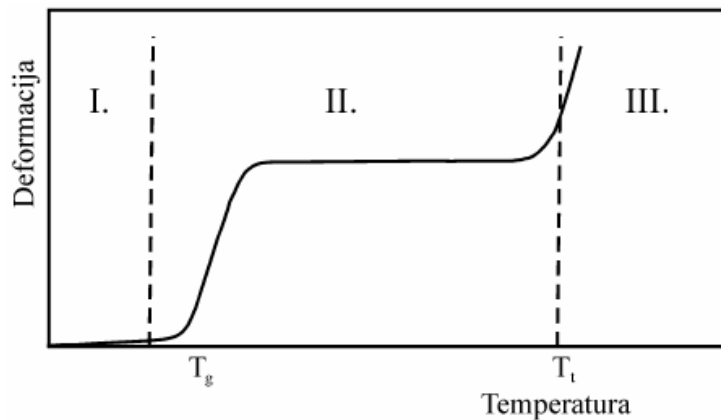
Na slici 2. prikazane su krivulje koje prikazuju karakteristične polimerne materijale u odnosu na krivulju naprezanje – istežanje.

Krivulja (a) predstavlja krute i krte polimere. Za njih su karakteristične velike vrijednosti modula elastičnosti i velika prekidna čvrstoća, ali pucaju pri maloj deformaciji i nemaju granicu razvlačenja. Lomljive, odnosno krte materijale, prikazuje krivulja (b). Oni se odlikuju velikom vrijednosti modula elastičnosti, velikom vrijednosti prekidne čvrstoće, ali vrlo malim prekidnim istežanjem. Krivulja (c) opisuje ponašanje žilavih materijala koji imaju izraženu granicu razvlačenja nakon koje dolazi do velikog istežanja pri gotovo konstantnoj vrijednosti naprezanja. To je područje plastičnog tečenja koje se još i naziva "hladno tečenje". Ovakvi materijali odolijevaju deformaciji neko vrijeme, no kada se izlože dovoljno velikom naprezanju dolazi do njihove deformacije i u konačnici loma materijala. Krivulja (d) opisuje žilave polimere bez granice razvlačenja, odnosno elastomere. Vrijednosti modula elastičnosti su male, prekidna čvrstoća je mala, a prekidno istežanje izrazito veliko [9,13].

### 2.3.2. Termomehanička svojstva

Termomehanička svojstva opisuju svojstva materijala izloženog utjecaju topline i mehaničke sile. Dovodjenjem topline ili mehaničke sile polimeru dolazi do promjene njegove strukture iz statičke u dinamičku. Gibanjem monomernih jedinica unutar makromolekularnog lanca dolazi do promjene oblika i pokretljivosti makromolekularnog lanca. Kao rezultat ispitivanja dobiva se grafički prikaz ovisnosti deformacije o temperaturi, odnosno *termomehanička krivulja*.

Na krivulji razlikujemo tri deformacijska područja: staklasto, viskoelastično i viskofluidno stanje [4,9].



Slika 3. Termomehanička krivulja lineararnog, amorfno polimera [9].

Područje I. predstavlja staklasto stanje u kojem je makromolekula u obliku statističkog klupka, a gibanje je ograničeno na odgovarajuće vibracije oko ravnotežnog položaja. Energija toplinskog gibanja nije dovoljno velika da dijelovi makromolekule mogu svladati potencijalnu barijeru interakcije s drugim segmentima. Deformacija je elastična i slijedi Hookeov zakon. II. područje predstavlja viskoelastično stanje u kojem makromolekula ima dovoljnu energiju toplinskog gibanja za svladavanje potencijalne barijere te dolazi do istežanja makromolekule u smjeru djelovanja vanjske sile. Za razvijanje i nestajanje viskoelastične deformacije makromolekule potrebno je tzv. relaksacijsko vrijeme, odnosno konačno vrijeme. Maksimalna viskoelastična deformacija ostvaruje se pri temperaturi pri kojoj su svi segmenti uključeni u promjene konformacija što je vidljivo kao plato termomehaničke krivulje gdje deformacija postiže konstantne vrijednosti, a povećanjem temperature dolazi se u područje III. Ono predstavlja viskofluidno stanje u kojem je pokretljivost segmenata izrazito velika i dolazi do premještanja centra mase makromolekularnog lanca u smjeru vanjske sile, odnosno dolazi do ireverzibilne deformacije (viskozno tečenje). Pri tome makromolekulni lanci klize jedan preko drugoga [4,9].

Karakteristična temperatura prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje je temperatura staklastog prijelaza ili staklišta,  $T_g$ . Prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje određen je temperaturom taljenja ili talištem,  $T_m$  za kristalni polimer, odnosno tecištem  $T_f$  za amorfni polimer [4,9].

### 2.3.3. Toplinska svojstva

Toplinska svojstva materijala opisuju ponašanje materijala izloženog primijenjenoj toplini. Govore nam o promjeni strukture materijala uslijed zagrijavanja, promjene njihove temperature zagrijavanjem i pri kojim temperaturama se smiju koristiti. U najvažnija toplinska svojstva materijala ubrajaju se toplinski kapacitet,  $c_p$ , toplinsko širenje (ekspanzija),  $\alpha$  i toplinska provodnost,  $k$  [14].

*Toplinski kapacitet*,  $c_p$ , predstavlja sposobnost materijala da apsorbira toplinu iz okoline. Razlikuje se toplinski kapacitet pri stalnom tlaku ( $c_p$ ) i toplinski kapacitet pri stalnom volumenu ( $c_v$ ). Ukoliko se radi o jednom molu tvari govori se o molarnom toplinskom kapacitetu pri stalnom tlaku ( $c_{p,m}$ ) i molarnom toplinskom kapacitetu pri stalnom volumenu ( $c_{p,v}$ ). Računa se prema formuli:

$$c_p = \frac{dQ}{dT}$$

Opis jednadžbe:

$c_p$  – toplinski kapacitet, [J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>]

$dQ$  – promjena topline, [J]

$dT$  – promjena temperature, [K]

*Toplinsko širenje (ekspanzija)*,  $\alpha$  predstavlja promjenu dužine materijala uzrokovanu promjenom temperature. Računa se prema formuli:

$$\frac{l_k - l_0}{l_0} = \alpha(T_K - T_0) \quad \longrightarrow \quad \frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \Delta T$$

Opis formule:

$l_0$  – početna dužina materijala pri početnoj temperaturi  $T_0$ , [mm]

$l_k$  – konačna dužina materijala pri konačnoj temperaturi  $T_k$ , [mm]

$\alpha$  – linearni koeficijent toplinskog širenja (ekspanzije), [(°C)<sup>-1</sup>]

Toplinska provodnost,  $k$  predstavlja količinu topline koja se prenese pri standardnim uvjetima u smjeru okomitom na površinu, pri razlici temperatura od 1 K. Računa se prema formuli:

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial x}$$

Opis izraza:

$q$  – toplinski tok

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

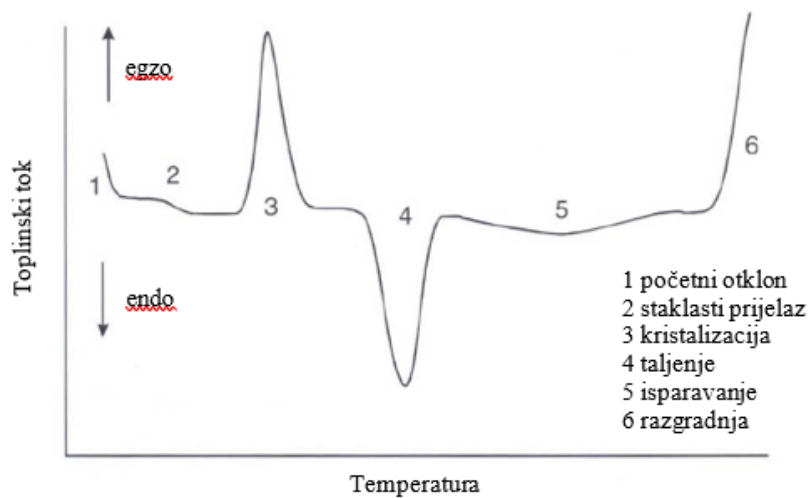
$\frac{\partial T}{\partial x}$  – temperaturni gradijent kroz vodljivi medij

Promjene fizikalnih i kemijskih svojstava u ovisnosti o vremenu ili temperaturi prate se tehnikama toplinske analize. Prilikom toplinske analize materijal je izložen programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi, a mjerenja se mogu provoditi izotermno gdje se prati ponašanje ispitivanog materijala ovisno o vremenu izlaganja stalnoj temperaturi, ili dinamički, gdje se stalnom brzinom do konačne temperature zagrijava ili hladi ispitivani materijal [14].

Ovisno o fizikalnom svojstvu koje se mjeri u funkciji temperature najčešće korištene tehnike toplinske analize su diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), dinamička mehanička analiza (DMA), diferencijalna toplinska analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA) [14].

#### *Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)*

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) je najčešće korištena tehnika toplinske analize. Ovom tehnikom mjeri se razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju. Diferencijalna pretražna kalorimetrija koristi se za karakterizaciju polimernih, organskih i anorganskih materijala, metala i keramike. Primjenom ove tehnike moguće je na brz i jednostavan način odrediti temperaturu staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperaturu taljenja ( $T_t$ ) i kristalizacije ( $T_c$ ), entalpiju zagrijavanja i hlađenja ( $\Delta H$ ), kinetiku toplinske i termooksidativne razgradnje te kinetiku kristalizacije [14,15].



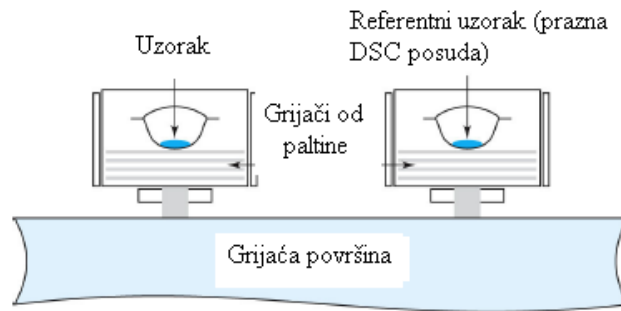
Slika 4. DSC termogram [16].

#### *Princip rada*

Uzorak se stavi u plitku aluminijsku posudicu kako bi se postigao što bolji toplinski kontakt između uzorka, posude i metala za prijenos topline. Simetrično grijanje nosača ispitivanog uzorka i referentnog materijala postiže se konstrukcijom grijaćeg bloka (peć) od materijala s visokom toplinskom provodnošću. Prilikom zagrijavanja prema zadanom programu mjeri se razlika temperatura između referentnog i ispitivanog uzorka. Računalo se koristi za kontrolu grijaćeg bloka, dobivanje signala, pohranu podataka i analizu. Mjerni signal odgovara razlici toplinskog toka [14].

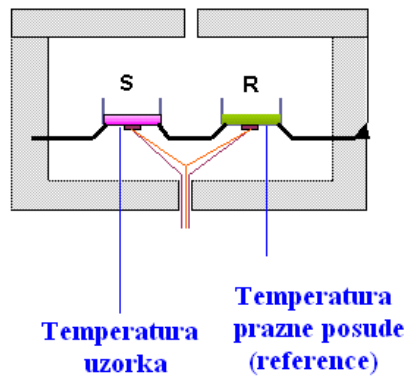
Razlikuju se DSC s mogućnošću kompenzacije snage i DSC s toplinskim tokom.

*DSC s mogućnošću kompenzacije snage* mjeri razliku u snazi koja je potrebna za održavanje ispitivanog i referentnog uzorka na istoj temperaturi pri zadanom temperaturnom programu. Obje ćelije zagrijavaju se odvojeno, a njihove temperature mjere se odvojenim sensorima [14].



Slika 5. DSC uređaj s mogućnošću kompenzacije snage [14].

DSC s toplinskim tokom ima jedan grijač koji služi za povećanje temperatura obje ćelije. Razlike temperature koje nastanu zbog egzotermnih ili endotermnih utjecaja u ispitivanom uzorku bilježe se u funkciji temperature [14].



Slika 6. DSC uređaj s toplinskim tokom [14].

Izraz za računanje toplinskog toka:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

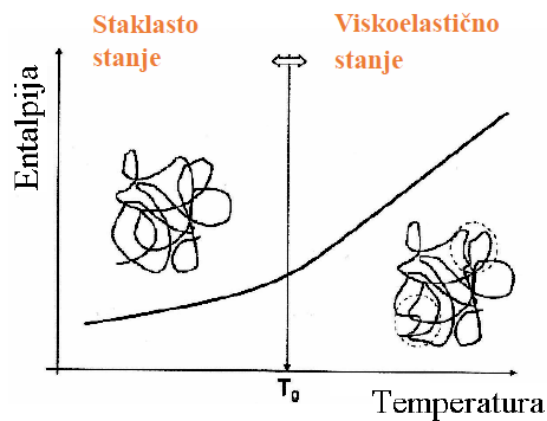
Opis formule:

$\frac{dH}{dt}$  – toplinski tok, [J s<sup>-1</sup>]

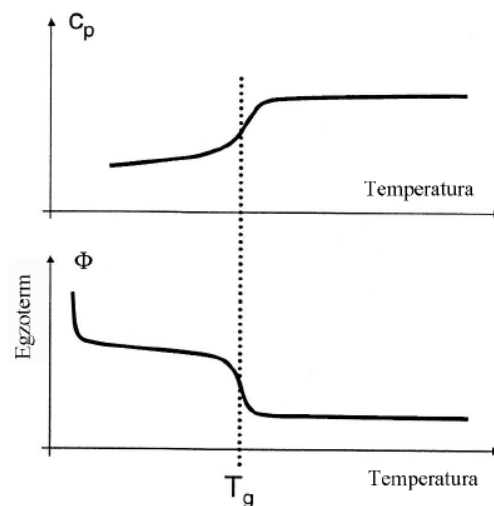
$C_p$  – toplinski kapacitet pri stalnom tlaku, [J K<sup>-1</sup>]

$\frac{dT}{dt}$  – brzina zagrijavanja, [J s<sup>-1</sup>]

Temperatura staklastog prijelaza (staklišta) ,  $T_g$  je svojstvo amornih polimera i mjera je promjene toplinskog kapaciteta. Predstavlja prijelaz materijala iz staklastog u viskoelastično stanje. U staklastom stanju molekule mogu samo neznatno vibrirati i ne pokreću se te vrijedi  $T < T_g$ . U viskoelastičnom stanju dolazi do veće pokretljivosti molekula i vrijedi  $T_g > T$ . Vrijednosti staklišta nisu jedinstvene jer staklasto stanje nije ravnotežno stanje već staklišta ovisi o nekoliko čimbenika među kojima su molekulska masa, stupanj zagrijavanja i hlađenja, korištenje omekšavala, toplinsko gibanje, pokretljivost i fleksibilnost polimernog lanca [14,17].



Slika 7. Grafički prikaz ovisnosti entalpije i temperature za amorfni polimerni materijal [14].



Slika 8 . Određivanje staklišta DSC tehnikom [14].



Izraz za računanje specifičnog toplinskog kapaciteta [14]:

$$C_p = \frac{1}{m} \frac{dH}{dT}$$

Opis izraza za računanje specifičnog toplinskog kapaciteta:

$c_p$  – specifični toplinski kapacitet, [ J g<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>]

$m$  – masa polimernog materijala, [g]

$\frac{dH}{dT}$  – promjena entalpije s temperaturom, [J K<sup>-1</sup>]

Izraz za računanje rezolucije:

$$\Phi = m * C_p * \beta$$

Opis jednadžbe za računanje rezolucije [14]:

$\Phi$  – rezolucija, [ J min<sup>-1</sup>]

$m$  – masa polimernog materijala, [g]

$c_p$  – specifični toplinski kapacitet, [ J g<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>]

$\beta$  – brzina zagrijavanja, [K min<sup>-1</sup>]

*Temperatura taljenja*,  $T_m$  predstavlja prijelaz polimernih materijala iz staklastog u viskoelastično stanje. Pri temperaturi taljenja čvrsta i tekuća faza su u termodinamičkoj ravnoteži [14].

Njihove slobodne entalpije su jednake pa vrijedi:

$$G_2 = G_1 \text{ odnosno } H_2 - TS_2 = H_1 - TS_1$$

Izraz za izračunavanje temperature taljenja :

$$T_m = \frac{H_2 - H_1}{S_2 - S_1} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Pojašnjenje izraza za izračunavanje temperature taljenja:

$\Delta H$  – razlika entalpije između kristalne i tekuće faze, toplina taljenja

$\Delta S$  – razlika entropije između kristalne i tekuće faze

#### 2.3.4. Kemijska svojstva

Kemijska svojstva polimernih materijala opisuju njihovu postojanost, topljivost, propusnost te gorivost. Postojanost podrazumijeva stabilnost materijala izloženih različitim utjecajima, a tu se najčešće radi o toplinskim i atmosferskim utjecajima, utjecajima raznih kemikalija i otapala. Navedeni čimbenici uzrokuju kidanje kemijskih veza u polimernim molekulama što dovodi do slabljenja svojstava polimera. Propusnost se odnosi na propuštanje molekula plina ili pare kroz polimer. One kroz polimer mogu difundirati na dva načina, a sam proces naziva se permeabilnost i definiran je procesom difuzije. Gorivost podrazumijeva izlaganje polimera struji topline čime dolazi do degradacije polimera i oslobađanja topline [10, 18].

*Topljivost* je funkcija molekulske strukture, sastava i veličine molekulskih masa. Do otapanja polimera dolazi svladavanjem kohezijskih sila između makromolekula polimera i njihovih dijelova uz djelovanje otapala. Sustavi polimer – kapljevina dijele se na prave otopine, koloidne disperzije i gelove. Obilježja pravih otopina su afinitet među komponentama, spontanost nastajanja, homogenost sustava, konstantnost koncentracije tijekom vremena i termodinamička stabilnost. Kapljevina za određeni polimer može biti dobro otapalo, loše otapalo ili neotapalo. Na početku procesa otapanja polimera u otapalu nema vidljivih znakova interakcije nakon čega molekule otapala difundiraju između polimernih makromolekula koje bubre i nastaje gel. Nakon nastajanja gela molekule polimera prelaze u otapala pri čemu se dobiva prava otopina [10].

Do otapanja dolazi pri negativnoj razlici slobodnih energija ( $\Delta G$ ):

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

Pojašnjenje izraza:

$\Delta G_{mix}$  – razlika slobodne energije otapala i polimera, [J mol]

$n_1$  – broj molova otapala, [mol]

$\Delta G_1$  – promjena slobodne energije otapala, [J]

$n_2$  – broj molova polimera, [mol]

$\Delta G_2$  – promjena slobodne energije polimera, [J]

Proces otapanja polimera i svojstva polimernih otopina karakterizirana su sljedećim termodinamičkim veličinama: hidrodinamički volumen makromolekula, entalpija, unutarnja energija i slobodna energija (G) [10].

*Flory–Hugginsova teorija polimernih otopina* matematičkim modelom opisuje termodinamiku polimernih otopina i u obzir uzima razlike u veličini molekule [10].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Slobodna energija polimernih otopina definirana je izrazom:

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

Pojašnjenje izraza za slobodnu energiju polimernih otopina:

$\Delta G_{otop}$  – promjena slobodne energije polimernih otopina, [J]

$R$  – opća plinska konstanta čija je vrijednost 8,314, [J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>]

$T$  – temperatura, [K]

$n_1$  – broj molova otapala, [mol]

$\varphi_1$  – volumni udio otapala

$n_2$  – broj molova polimera, [mol]

$\varphi_2$  – volumni udio polimera

$\chi$  – Flory- Hugginsov interakcijski parametar

*Flory-Hugginsov parametar*,  $\chi$  opisuje interakcije, odnosno međudjelovanja polimera i otapala. Ukoliko je vrijednost parametra za određeni polimer manja ili jednaka kritičnoj vrijednosti  $\chi_{krit}$  tada je polimer topljiv u danom otapalu, a za otapalo se kaže da je ono termodinamički dobro otapalo za određeni polimer.

*Hildebrandov parametar topljivosti*,  $\delta$  opisuje međudjelovanje polimera i otapala. Definira se kao gustoća kohezijske energije (CED) koja predstavlja količinu energije potrebne da se jedinični volumen molekula razdvoji i prevede u plinovito stanje.

Opisuje se izrazom:

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

Pojašnjenje izraza:

$\delta$  – parametar topljivosti

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

Ukoliko su parametri topljivosti otapala i polimera bliskih vrijednosti dolazi do otapanja polimera u danom otapalu. Polimeri koji imaju slične vrijednosti parametra topljivosti su mješljivi, a ovaj način omogućava predviđanje topljivosti i mješljivosti dva polimera [10,18].

Razlikuju se ograničeno i neograničeno bubrenje.

Kod *ograničenog bubrenja* ne dolazi do spontanog otapanja nabubrenog polimera zbog prisutnih umreženja u polimeru gdje su polimerni lanci povezani kemijskih vezama. Zbog prisutnosti kemijskih veza oni se ne mogu odvojiti jedan od drugog već nastaje dvofazni sustav – gel. Koegzistiraju dvije faze: "otopina" otapala u polimeru i čisto otapalo (polimer potpuno netopljiv) ili razrijeđena otopina polimera u otapalu. Povišenjem temperature ne dolazi do razdvajanja polimernih lanaca i takvi polimeri su netopljivi. Oni mogu samo bubriti tvoreći gelove [10,18].

Kod neumreženih polimera interakcije polimernih lanaca veće su nego sile između polimera i otapala, a povišenjem temperature moguće je postići *neograničeno bubrenje – otapanje*. Kod ove vrste bubrenja, odnosno otapanja dolazi do smanjenja mase uzorka.

U termodinamički dobrom otapalu umreženi polimeri maksimalno bubre. Ako se neumreženi polimer otapa u određenom otapalu to je otapalo termodinamički dobro otapalo za taj polimer, a neumreženi polimer u njemu bubri do postignuća ravnoteže. Ravnotežno bubrenje služi kao metoda za određivanje stupnja (gustoće) umreženja u polimeru [10,18].

Flory Rehnerova jednadžba za stanje ravnotežnog bubrenja:

$$v = - \frac{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2}{\rho_2 V_1 (\varphi_2^{1/3} - 0,5\varphi_2)}$$

Pojašnjenje izraza:

$v$  – gustoća umreženja u polimeru, iskazana kao  $1/Mc$

$\varphi_2$  – volumni udio umreženog polimera u nabubrenom gelu

$V_1$  – molarni volumen otapala

$\chi$  – Flory – Hugginsov parametar interakcije za sustav polimer – otapalo

Stupanj bubrenja,  $\alpha$ , predstavlja količinu kapljevine koju apsorbira jedinična masa ili jedinični volumen polimera. Ovisi o stupnju umreženja polimera i interakcijama otapalo – polimer. Što su interakcije otapalo – polimer veće to je veći i stupanj bubrenja, a što je stupanj umreženja polimera veći to je bubrenje slabije. Određuje se za polimere koji ograničeno bubre, dok kod neograničenog bubrenja dolazi do otapanja polimera i smanjenja mase. Stupanj bubrenja ovisi o vremenu [10,18].

Može se odrediti gravimetrijskom ili volumetrijskom metodom:

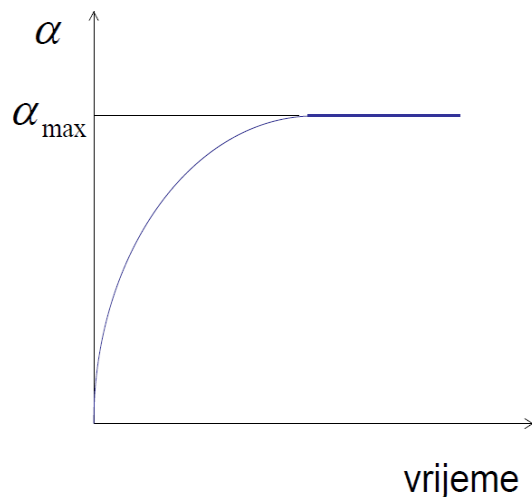
$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad \text{ili} \quad \alpha = \frac{V_t - V_0}{V_0}$$

Opisi jednadžbi za računanje stupnja bubrenja:

$\alpha$  – stupanj bubrenja, [%]

$m_0, V_0$  – početna masa/volumen uzorka, [g]

$m_t, V_t$  – masa/volumen uzorka u vremenu  $t$ , [g]



Slika 9. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu [18].

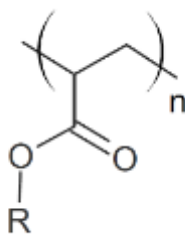
Bubrenje i topljivost polimera ovise o kemijskoj prirodi polimera i otapala, molekularnoj masi polimera, fleksibilnosti polimernog lanca, gustoći pakiranja makromolekula, kristalnosti polimera, gustoći umreženja, temperaturi i homogenosti kemijskog sastava lanca. Na primjer: porastom molekularne mase polimera smanjuje se topljivost polimera, manja gustoća pakiranja dovodi do slabijih interakcija između polimernih lanaca i bolje topljivosti polimera, kemijska umreženja usporavaju interakciju polimer – otapalo i sprječavaju transport polimera u otopinu [18].

## 2.4. Poliakrilati

Poliakrilati su posebno značajna grupa polimera koja se odlikuje visokom prozirnošću, dobrom žilavosti i elastičnosti, mekoćom te izrazito dobrom postojanošću na vanjskim uvjetima. Osim navedenog posjeduju i dobru otpornost prema toplini za temperature do 450 K u uvjetima suhog zraka. Temperatura staklastog prijelaza poliakrilata nalazi se ispod sobne temperature. S obzirom da u svojoj strukturi ne posjeduju dvostruke veze otporni su na djelovanje ozona [19].

Poliakrilati pripadaju skupini duromera, no pojedini predstavnici skupine poliakrilata pripadaju skupini plastomera (npr. poliakrilonitril, PAN; poli(metil-metakrilat), PMMA itd.). Duromeri su skupina polimera umrežene strukture koja nastaje kovalentnim povezivanjem funkcionalnih skupina dva odvojena polimerna lanca. Posjeduju amorfnu nadmolekulsku strukturu. Zagrijavanjem ne omekšavaju, ne mogu se otopiti, taliti niti preoblikovati. Kod prvog preoblikovanja podliježu kemijskim reakcijama tijekom kojih nastaju izrazito umrežene trodimenzijske strukture, postanu netopljivi i netaljivi te očvrstnu. Zbog kemijski umreženih makromolekula imaju ograničenu gibljivost makromolekule. Ukoliko su umreženja izrazito gusta, zagrijavanjem dolazi do toplinske razgradnje polimera prije postizanja staklišta koje nestaje kod jako intenzivnih umreženja. Njihova žilavost se neznatno mijenja s temperaturom unutar širokog temperaturnog intervala. Duromeri su tipično "tvrđi" polimeri, a zbog tog svojstva se često koriste kao konstrukcijski materijali [9].

Poliakrilati su polimeri estera akrilne kiseline. Primjenjuju se u premazima, bojama, ljepilima, tekstilnoj industriji, a područje njihove primjene povećava se kopolimerizacijom akrilata s drugim monomerima poput metakrilata, stirenom, akrilonitrilom, vinil-acetatom i slično. Ugradnjom manjih količina pomoćnih komonomera dolazi do poboljšanja određenih svojstava, a posebna svojstva se postižu ugradnjom prikladnih supstituenata [20].



Slika 10. Osnovna građevna jedinica poliakrilata [19].

## 2.5 Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing* - AM) je formalni termin za nekadašnju brzu izradu prototipova, a danas se popularno naziva 3D-ispis. Brza izrada prototipova (engl. *Rapid Prototyping*, RP) koristi se u brojnim industrijama za opis procesa brze izrade dijelova sustava ili sustava u cjelini prije njegove komercijalizacije. U novije vrijeme, osim za izradu prototipova koristi se i za proizvodnju gotovih proizvoda. Predstavlja tehnologije kojima fizički objekt nastaje direktno iz digitalnih podataka. U kombinaciji s drugim tehnologijama tvori procesni lanac koji može značajno smanjiti vrijeme potrebno za razvoj proizvoda i troškove [1]. Glavna značajka postupaka aditivne proizvodnje je dodavanje materijala sloj po sloj dok se ne dobije cjeloviti proizvod. Takvo načelo proizvodnje omogućava izradu proizvoda vrlo zahtjevne geometrije koja se klasičnim postupcima ne bi mogla izraditi. Dodatna značajka aditivnih postupaka je proizvodnja izravno na opremi za aditivne postupke na osnovi 3D računalnog modela proizvoda. Aditivnu proizvodnju moguće je ostvariti kao postupke brze proizvodnje prototipova (engl. *Rapid Prototyping* - RP), brze proizvodnje alata i kalupa (engl. *Rapid Tooling* - RT) i postupke brze (izravne) proizvodnje (engl. *Rapid Manufacturing* - RM) [3].

### *Princip rada aditivne proizvodnje*

Kao i svaki proces, proces aditivne proizvodnje obuhvaća nekoliko koraka.

#### **1. korak: Izrada digitalnog modela predmeta u CAD programskom paketu**

Na početku procesa razvoja modela potrebno je osmisliti njegov izgled i funkciju. Opis modela mora biti u digitalnom obliku koji omogućava stvaranje fizičkog predmeta ispisom. Za dizajn i izradu digitalnog modela koristi se programski paket za oblikovanje s pomoću računala (engl. *Computer Aided Design*, CAD) [1].

CAD program se koristi za izradu modela u virtualnom svijetu i omogućava lakšu vizualizaciju njegovih svojstava. Za potrebe ovog završnog rada koristio se CAD program Autodesk Fusion 360.

#### **2. korak: Prevođenje u STL format**

STL format datoteke je naziv dobio od riječi stereolitografija (engl. *STereoLithography*), a koristi se u gotovo svakoj tehnologiji aditivne proizvodnje. On opisuje samu geometriju CAD modela i ne sadrži informacije o ostalim svojstvima modela. Zbog ograničenja STL formata, u



novije vrijeme koristi se AMF format. AMF format uključuje i informacije o dimenzijama, boji, materijalu i ostalim važnim podacima [1].

### **3. korak: Prijenos na uređaj i postavke STL dokumenta**

U procesima aditivne proizvodnje prije samog slanja modela na uređaj za ispis, softver ima poseban program koji omogućava manipuliranje modelom koji se ispisuje. Moguće je promijeniti orijentaciju modela, pozicionirati ga na željeno mjesto, a moguće je za vrijeme jednog ispisa više modela koji mogu biti identični ili različiti. Moguće je skaliranje modela, identificiranje modela prilikom ispisa dodavanjem reljefnog oblika na sam model [1].

### **4. korak: Postavke uređaja za ispis**

Svaki uređaj koji se koristi za aditivnu proizvodnju zahtijeva postavljanje parametara ispisa koji su specifični za taj uređaj ili proces. Neki uređaji mogu koristiti samo nekoliko materijala i korisniku daju nekoliko mogućnosti za podešavanje parametara ispisa. Drugi uređaji su dizajnirani za korištenje različitih materijala te oni imaju brojne mogućnosti za podešavanje parametara ispisa. Ukoliko dođe do pogreške prilikom podešavanja parametara ispisa, model će se ispisati, ali neće biti željene kvalitete. Osim postavljanja parametara ispisa, većina uređaja zahtijeva i fizičku pripremu za ispisivanje. Osoba koja upravlja uređajem mora provjeriti ima li u uređaju dovoljno materijala za izradu modela. Kod procesa koji koriste prah potrebno je prethodno prosijavanje i naknadno nadopunjavanje spremnika kao dio pripreme uređaja za ispis. U procesima koji koriste ploču, potrebno ju je postaviti u skladu s osima uređaja, u odnosu na platformu i slično. Ovi postupci su većinom automatizirani, no u većini slučajeva mora ih obavljati obučeni operater [1].

### **5. korak: Izrada modela**

Prvih nekoliko razina procesa aditivne proizvodnje, iako su djelomično automatizirani, zahtijevaju manualnu kontrolu operatera. Nakon toga, uređaj se prebacuje na računalnu kontrolu faze izgradnje modela. Model se izrađuje slojevito. Svi uređaji koji se koriste u aditivnoj proizvodnji imaju sličan slijed stvaranja slojeva. Proces slojevite izrade modela podrazumijeva prilagodbu visine platforme, mehanizme nanošenja materijala i formiranja poprečnog presjeka sloja. Neki uređaji kombiniraju taloženje materijala i stvaranje slojeva, dok će ih drugi razdvajati. Sve dok se tijekom izrade modela ne dođe do pogreške, uređaji ponavljaju postupak nanošenja slojeva sve dok model ne bude dovršen [1].

## **6. korak: Uklanjanje nepotrebnih dijelova modela**

Ispisani modeli zahtijevaju uklanjanje nečistoća i zaostalog materijala prije nego što su spremni za korištenje. Model je potrebno odvojiti od platforme na kojoj se ispisao, ukloniti zaostali materijal i potporne strukture koje ga okružuju. Neki procesi aditivne proizvodnje, uz materijal koji se koristi za izradu modela, koriste sekundarni materijal za izradu potpornih struktura, dok drugi koriste isti materijal. Uklanjanje potpornih struktura zahtijeva ručnu obradu modela [1].

## **7. korak: Naknadna obrada**

Naknadna obrada podrazumijeva završnu obradu predmeta prije njihove uporabe. Uključuju završnu abrazivnu obradu poput poliranja, nanošenja premaza i slično. Primjena specifične naknadne obrade ovisi o samoj primjeni predmeta. Neke primjene zahtijevaju minimalnu naknadnu obradu, dok druge mogu zahtijevati jako kompleksnu naknadnu obradu. Različiti procesi aditivne proizvodnje daju rezultate različitih točnosti pa shodno tome zahtijevaju i različite procese naknadne obrade.

Naknadne obrade uključuju uklanjanje potpornih struktura, poboljšanje teksture površine predmeta, poboljšanje preciznosti, estetska poboljšanja, pripremu za korištenje kao uzorka, poboljšanje svojstava koristeći netermičke tehnike i poboljšanje svojstava koristeći termičke tehnike [1].

## **8. korak: Primjena**

Nakon provedenog postupka naknadne obrade predmet je spreman za korištenje. Neki procesi mogu uzrokovati degradaciju materijala tijekom ispisa, povezivanje materijala ili njihovu kristalizaciju do kojih ne smije doći. Nakon ispisa predmet sadrži anizotropna svojstva, odnosno različita svojstva u ovisnosti o smjeru promatranja predmeta. Predmeti proizvedeni postupcima aditivne proizvodnje ponašaju se drugačije nego predmeti dobiveni konvencionalnijim pristupom [1].

## *Podjela aditivnih tehnologija*

Postupci AM mogu se podijeliti s obzirom na četiri glavna čimbenika: vrsti materijala za potrebnu tvorevinu, izvoru energije, postupku oblikovanja sloja i obliku gotove tvorevine. Ovi čimbenici utječu na kvalitetu završne površine, dimenzijsku preciznost, mehanička svojstva te vrijeme i cijenu samog proizvoda. Postupci izrade tvorevina mogu se podijeliti na postupke koji upotrebljavaju materijale u čvrstom stanju, kapljevину ili prah. Kao polazni materijal, kod tehnologije taložnog očvršćivanja (engl. *Fused Deposition Modeling*, FDM) se koristi čvrsti materijal, kapljevit materijal se koriste u tehnologijama stereolitografija (SLA) i PolyJet, a prah se koristi kod selektivnog laserskog srašćivanja (engl. *Selective Laser Sintering*, SLS) i 3D tiskanje (*3DPrinting*, 3DP) [2].

Prema primijenjenoj tehnologiji postupci aditivne proizvodnje dijele se na [21]:

1. fotopolimerizacija (stereolitografija)
2. raspršivanje veziva (trodimenzionalni ispis)
3. rasprišivanje materijala (PolyJet postupak)
4. ekstrudiranje materijala (taložno srašćivanje)
5. laminiranje (proizvodnja laminiranih objekata)
6. stapanje praha (selektivno lasersko srašćivanje)
7. izravno taloženje materijala

Najčešće korištene tehnologije su stereolitografija (SLA), proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF) i selektivno lasersko srašćivanje (SLS).

### 2.5.1 Stereolitografija

Stereolitografija jedan je od najčešće upotrebljivanih tehnika aditivne proizvodnje. Temelji se na procesu fotopolimerizacije materijala. Ovim postupkom proizvodi nastaju polimerizacijom kapljevine sloj po sloj. Kao materijali koriste se fotopolimeri koji se temelje na akrilnim, vinilnim ili epoksidnim smolama. Kao izvor svjetlosti koristi se UV ili vidljivo zračenje. Laser fokusira svjetlost na sloj kapljevito fotopolimera, pri čemu dolazi do očvršćivanja molekula fotopolimera. Osim očvršćivanja trenutačnog sloja, postiže se i njegovo prianjanje na prethodni sloj. Početni sloj proizvoda nanosi se na metalnu radnu podlogu koja se nakon očvršćivanja

jednog sloja spušta za debljinu idućeg sloja. S obzirom da se proizvodi grade u kapljevitom okruženju, potrebno je osigurati njihov konstantan položaj prilikom izrade uz pomoć potpornih struktura. Potporna struktura je fizički proizvod koji je potrebno načiniti tijekom pravljenja proizvoda te ga naknadno ukloniti. Potporne strukture automatski se zadaju prilikom pripreme računalnog modela. Kada je ispisan i zadnji sloj proizvoda, on se vadi iz kapljevito polimera, a višak polimera se uklanja ispiranjem u otapalu. Ova faza opisuje se kao "zelena faza" ("*green part*"), a reakcija polimerizacije se nije odvila do kraja. Dobiveni proizvod potrebno je naknadno izložiti svjetlosnom zračenju kako bi se reakcija polimerizacije dovršila i kako bi predmet potpuno očvrsnuo [3].

Prednosti postupka stereolitografije su u njegovoj visokoj razlučivosti i preciznosti, glatkom završnom obradom površine i mogućnost i izrade modela vrlo kompleksnih geometrija [22]. Nedostaci SLA postupka su: upotreba potpornih struktura, naknadna obrada predmeta (dodatno UV očvršćivanje), fotopolimeri su otrovni u kapljevitom stanju, ograničen broj uporabljivih materijala [3].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Polimerni materijal

Za potrebe ovog završnog rada korišteni su sljedeći materijali:

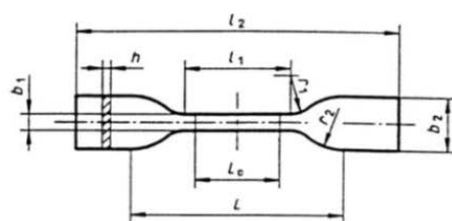
- FormLabs Photopolymer Clear Resin, SAD
- FormLabs Photopolymer High Temp Resin, SAD

Kao materijali koristile su se akrilatne smole (PAK) Clear i High Temp. One su smjese akrilatnih monomera, oligomera i fotoinicijatora.

Materijali se nalaze u spremnicima crne boje, kako svjetlost ne bi prodirala do materijala jer pritom može doći do kemijske reakcije polimerizacije. Materijali se čuvaju na hladnom i suhom mjestu pri temperaturama do 25 °C. Zahtijevaju oprezno rukovanje jer u kontaktu s očima mogu uzorkovati iritacije, a u kontaktu s kožom može doći do alergijske reakcije.

#### 3.2. Modeli ispitnih tijela

U ovom završnom radu kao ispitno tijelo koristila se epruveta izrađena prema normi ISO 527-3, model 5B. Izrađeno je ukupno stotinu i osam epruveta – pedeset i četiri za svaki materijal. Ispisane su pod kutovima od 0°, 45° i 90° debljine ispisa 25 μm, 50 μm i 100 μm. Za svaki kut i debljinu ispisa ispisano je po šest epruveta. Epruvete nisu bile podvrgnute naknadnoj obradi.

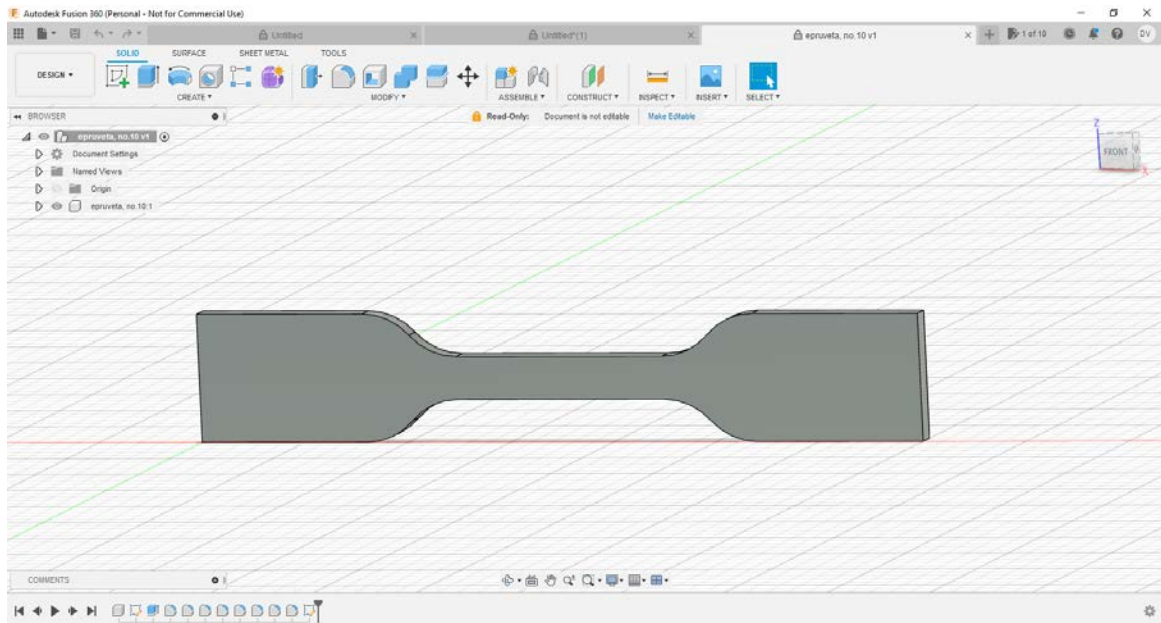


Type of specimen	Dimensions in millimetres	
	5A	5B
$l_2$ Overall length, minimum	$\geq 75$	$\geq 35$
$b_2$ Width at ends	$12,5 \pm 1$	$6 \pm 0,5$
$l_1$ Length of narrow parallel-sided portion	$25 \pm 1$	$12 \pm 0,5$
$b_1$ Width of narrow parallel-sided portion	$4 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$
$r_1$ Small radius	$8 \pm 0,5$	$3 \pm 0,1$
$r_2$ Large radius	$12,5 \pm 1$	$3 \pm 0,1$
$L$ Initial distance between grips	$50 \pm 2$	$20 \pm 2$
$L_0$ Gauge Length	$20 \pm 0,5$	$10 \pm 0,2$
$h$ Thickness	$\geq 2$	$\geq 1$

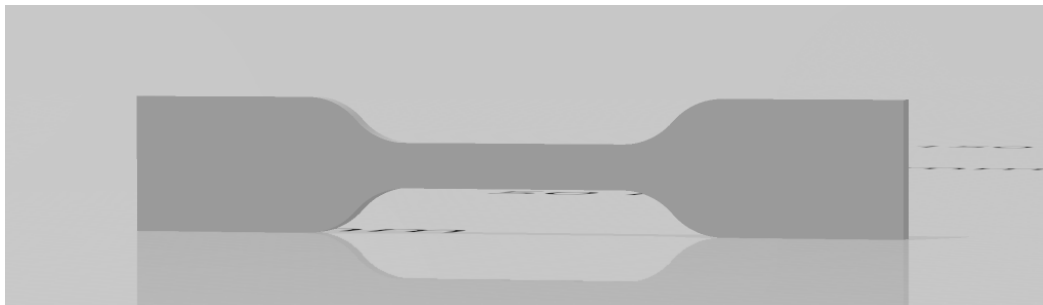
Slika 11 . Dimenzije epruvete modela 5B prema normi ISO 527-3

### 3.3 Računalni programi

Za izradu 3D modela ispitnog tijela na računalu koristi se CAD program Fusion 360. Nakon izrade 3D modela epruvete datoteka se sprema u STL format. STL format sadrži sve potrebne podatke za ispis.

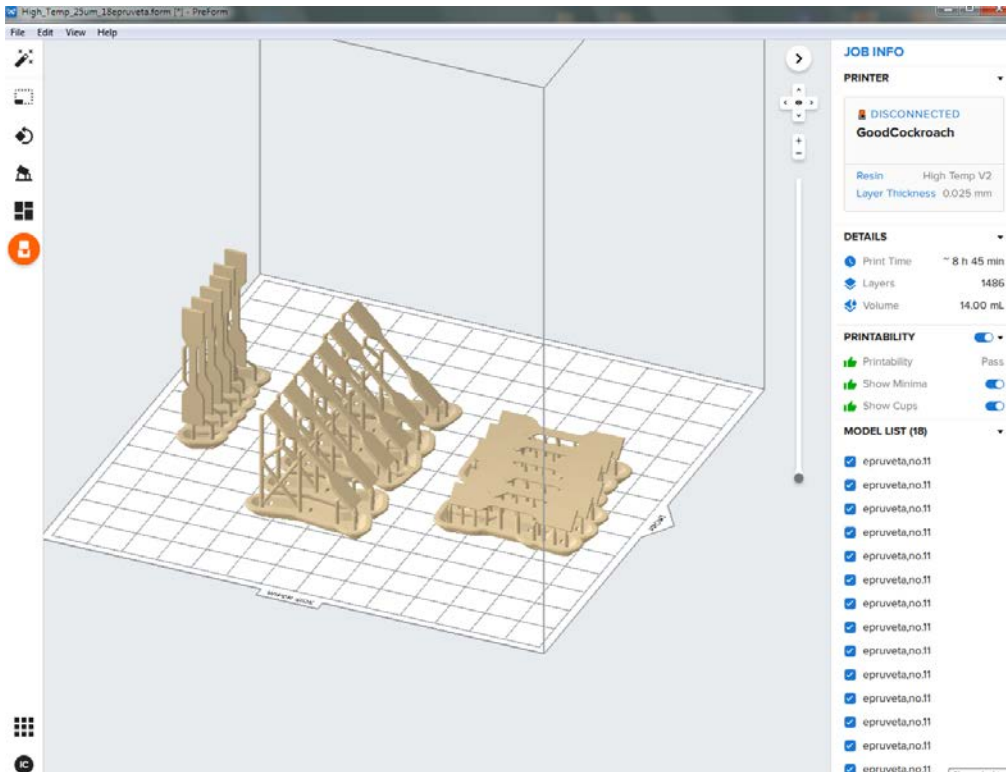


Slika 12 . Model epruvete u programu Fusion 360.

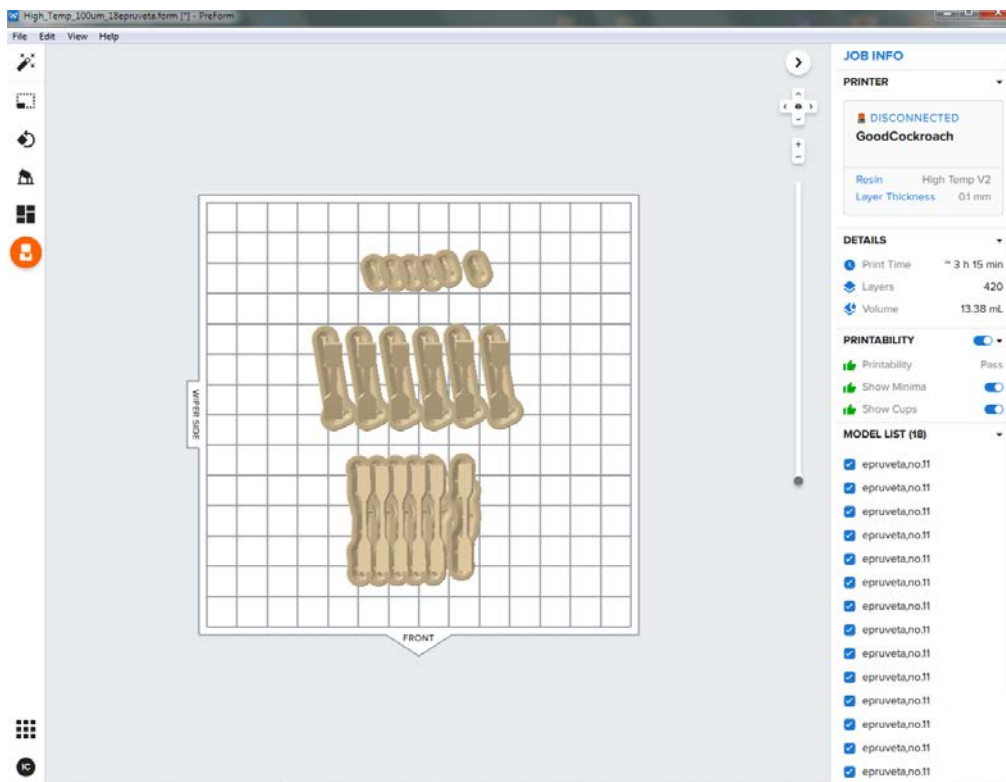


Slika 13 . Model epruvete u STL formatu.

*PreForm* je softverski program koji se koristi za postupke stereolitografije i ispis predmeta Form 2 3D-pisačem. U njemu se zadaju željena rezolucija ispisa, pozicioniranje modela, daje podatke o vremenu ispisa, količini slojeva koje će ispisati, materijalu koji se koristi, potpornim strukturama i svim bitnim informacijama za 3D-ispis.



Slika 14. Modeli epruveta u programu PreForm.



Slika 15. Modeli epruveta u programu PreForm.

Slika 16. Ispisane epruvete pod kutevima  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  i  $90^\circ$  u odnosu na smjer djelovanja sile na kidalici.



### 3.4. Pisač i ostali upotrebljavani uređaji

- Form 2 3D–pisač proizvođača Formlabs
- Kidalica, Zwick 1445
- Diferencijalni pretražni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823

#### 3.4.1. SLA pisač

U ovom radu koristio se 3D-pisač Form 2 tvrtke Formlabs. Njegova primjena se temelji na tehnologiji stereolitografije (SLA). SLA 3D-pisači koriste fotoosjetljive smole. U radu su se koristile smole Clear i High Temp. Kao izvor svjetlosti koristi se laser valne duljine 405 nm. Izlaganjem smole utjecaju lasera dolazi do očvršćivanja tekuće smole i stvaranja čvrstog sloja. Kada se smola izloži utjecaju određene valne duljine svjetlosti, molekularni lanci se spajaju, dolazi do polimerizacije monomera i oligomera u očvršnute materijale [22].

Nakon završetka ispisa, ispisani predmeti ostaju na platformi u "*green state*". To znači da su dijelovi postigli svoj konačni oblik, ali da reakcija polimerizacije nije završila i odgovarajuća svojstva materijala nisu postignuta. Izlaganjem procesima naknadne obrade postiže se potpuna polimerizacija i poboljšanje svojstava materijala [23].

Nakon ispisa epruvete su tretirane organskim otapalom, izopropanolom, kako bi se uklonila onečišćenja i zaostali dijelovi potporne strukture.



Slika 17. 3D–pisač Form 2 proizvođača Formlabs.

### 3.4.2 Kidalica

Za ispitivanje mehaničkih svojstava ispitnih uzoraka koristila se kidalica UTM 1445 proizvođača Zwick Röell, Njemačka. Kidalica ima dvije čeljusti od kojih je jedna pokretna, a druga nepokretna. Pokretna čeljust isteže epruvetu sve dok ne nastupi lom materijala. Razmak između čeljusti iznosi 20 mm, a brzina kojom se ispitni uzorak isteže je 10 mm/min. Brzina istezanja materijala zadaje se na računalo koje nakon ispitivanja obradi podatke i kao rezultat dobije se grafički prikaz ovisnosti vlačne sile o produljenju epruvete. Preračunavanjem vlačne sile po površini poprečnog presjeka dobije se naprezanje, a istezanje se određuje u odnosu na početnu dužinu. Na temelju dobivenih podataka konstruira se grafički prikaz ovisnosti naprezanja o istezanju.



Slika 18. Kidalica UTM 1445 Zwick Röell, Njemačka.

### 3.4.3 DSC

Toplinska svojstva smola Clear i High Temp ispitana su na uređaju Mettler Toledo DSC 823 koji je tip DSC uređaja s toplinskim tokom. Ispitivao se stupanj umreženja nakon ispisa ispitnih modela (eproveta) na 3D-pisaču Form 2. Ispitna tijela izlagala su se kontroliranom temperaturnom programu i kontroliranoj atmosferi. Kod ovog tipa DSC uređaja je jedan grijač kojim se temperatura obje ćelije povisuje. Razlike temperature do kojih dolazi zbog egzotermnih, odnosno endotermnih utjecaja u ispitivanom uzorku bilježe se u funkciji temperature.

Toplinska svojstva ispitivala su se diferencijalnim pretražnim kalorimetrom. Uzorci su ispitivani u jednom ciklusu zagrijavanja:

- Hlađenje: 25,0 °C do 0,0 °C, pri -10 °C/min,  $N_2 = 50$  ml/min
- Stabilizacija: 0,0 °C, 2 min, struja  $N_2 = 50$  ml/min
- Zagrijavanje: 0,0 °C do 250,0 °C, pri 10 °C/min, struja  $N_2 = 50$  ml/min
- Hlađenje: 250,0 °C do 25,0 °C, pri - 20 °C/min, struja  $N_2 = 50$  ml/min



Slika 19. Uređaj Mettler Toledo DSC 823.

#### 3.4.4 Ispitivanje kemijskih svojstava

Kemijska svojstva smola Clear i High Temp ispitala su se bubrenjem epruveta u odgovarajućem otapalu. Koristila su se slijedeća otapala: voda, etanol, izopropanol i aceton. Uzorci epruveta vagali su se prije i nakon stavljanja u odgovarajuća otapala. Vaganje uzoraka provodilo se nakon 15, 30, 60 i 1440 min provedenih u otapalu. Stupanj bubrenja ispitnih uzoraka računa se prema jednadžbi:

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

Opis jednadžbe:

$\alpha$  – stupanj bubrenja, [%]

$m_0$  – početna masa uzorka, [g]

$m_t$  – masa uzorka u vremenu t, [g]

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva svih pripremljenih uzoraka određena su rasteznim ispitivanjem na kidalici. Rasteznim ispitivanjem poliakrilatnih smola Clear i High Temp ispisanih pod kutovima  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  i  $90^\circ$  u odnosu na smjer djelovanja sile na kidalici dobivene su vrijednosti za Youngov modul ( $E$ ), rasteznu čvrstoću ( $\sigma_M$ ), prekidno istezanje ( $\varepsilon_R$ ) te za rad loma ( $W$ ). Dobiveni rezultati nalaze se u tablicama 1 i 2.

Tablica 1. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava epruveta izrađenih od smole Clear za kut ispisa 0°, 45° i 90° te sve debljine sloja (H sloja)

Kut isp / °	H sloja / μm	$E$ / N mm <sup>-2</sup>	$\sigma_y$ / N mm <sup>-2</sup>	$\varepsilon_y$ / %	$\sigma_M$ / N mm <sup>-2</sup>	$\varepsilon_M$ / %	$\sigma_R$ / N mm <sup>-2</sup>	$\varepsilon_R$ / %	$W$ / N m
0	25	1200,5	-	-	33,7	3,71	$\sigma_M$	$\varepsilon_M$	0,03
0	50	1089,5	35,8	5,40	$\sigma_y$	$\varepsilon_y$	32,17	11,0	0,14
0	100	783,5	25,2	5,99	$\sigma_y$	$\varepsilon_y$	20,87	5,2	0,04
45	25	1399,0	-	-	39,9	3,72	$\sigma_M$	$\varepsilon_M$	0,03
45	50	1193,5	-	-	33,6	3,91	$\sigma_M$	$\varepsilon_M$	0,03
45	100	804,2	-	-	27,4	5,11	27,3	5,15	0,03
90	25	1438,2	-	-	48,4	5,28	46,7	6,26	0,08
90	50	1052,7	-	-	33,1	5,14	32,7	5,37	0,05
90	100	871,9	-	-	23,3	3,24	$\sigma_M$	$\varepsilon_M$	0,01

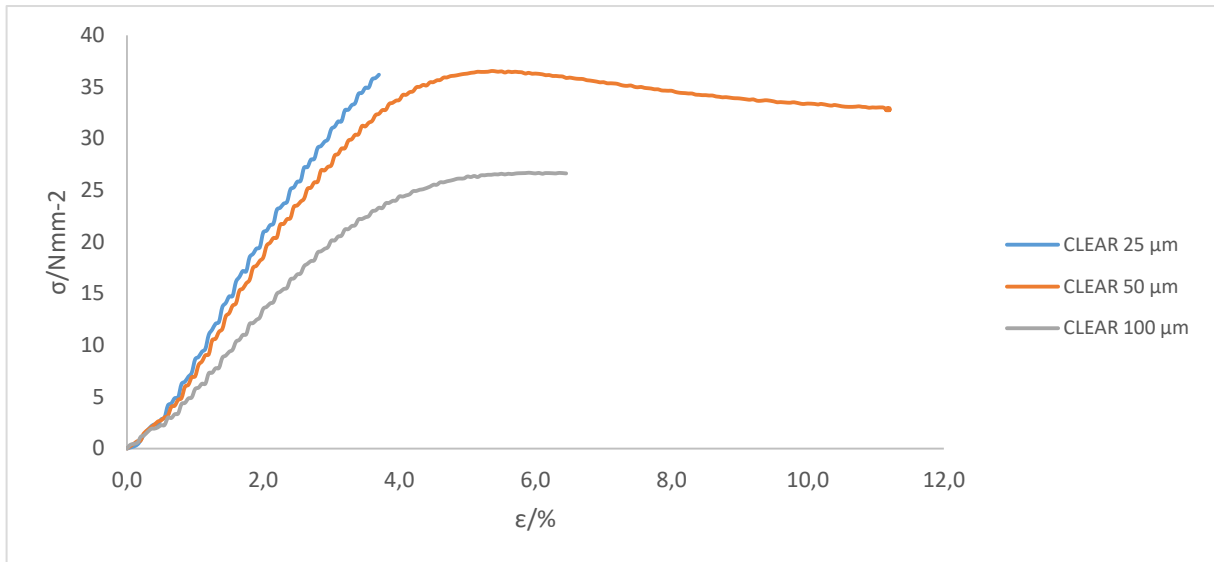
Tablica 2. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava epruveta izrađenih od smole High Temp za kut ispisa 0°, 45° i 90° te sve debljine sloja (H sloja)

Kut isp / °	H sloja / μm	$E$ / N mm <sup>-2</sup>	$\sigma_y$ / N mm <sup>-2</sup>	$\varepsilon_y$ / %	$\sigma_M$ / N mm <sup>-2</sup>	$\varepsilon_M$ / %	$\sigma_R$ / N mm <sup>-2</sup>	$\varepsilon_R$ / %	$W$ / N m
0	25	693,0	-	-	25,8	9,30	25,64	9,31	0,08
0	50	738,9	-	-	26,2	9,31	25,8	9,34	0,07
0	100	489,1	-	-	21,7	9,99	21,4	10,00	0,05
45	25	766,1	-	-	28,9	10,43	28,9	10,44	0,09
45	50	666,9	-	-	28,0	11,43	27,3	11,45	0,08
45	100	437,1	-	-	19,8	10,63	19,5	10,64	0,05
90	25	876,0	-	-	30,8	7,82	30,7	8,50	0,07
90	50	763,3	-	-	27,7	7,96	27,5	7,97	0,05
90	100	609,8	-	-	25,7	11,26	25,6	11,27	0,07

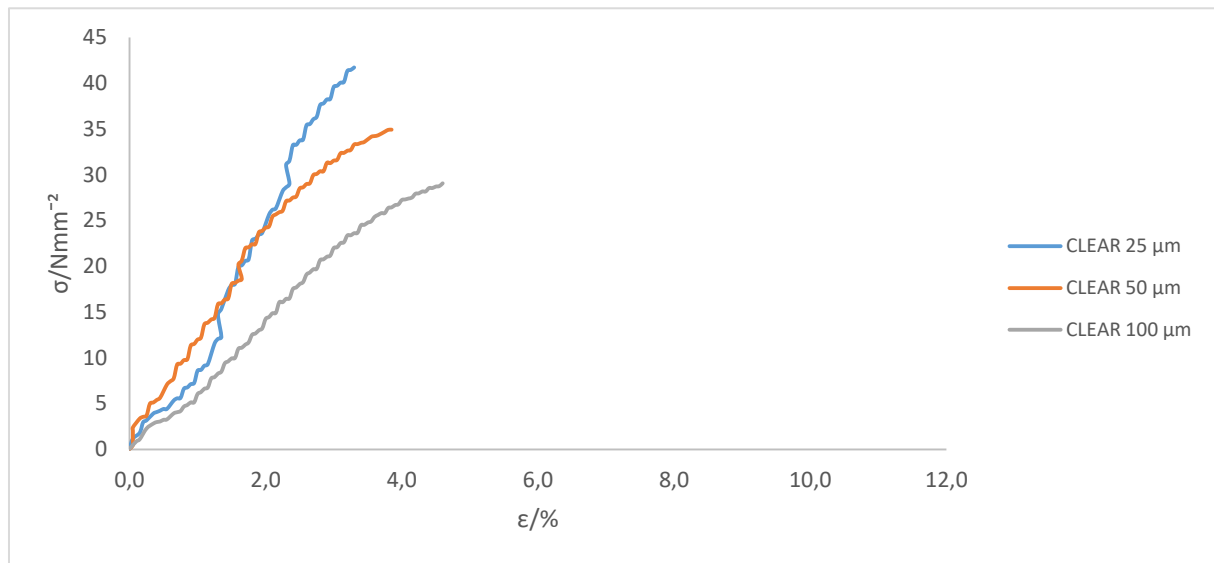
Slike 20, 21 i 22 prikazuju grafove dobivene za smolu Clear za kutove ispisa  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  i  $90^\circ$  u odnosu na smjer djelovanja sile na kidalici i debljine sloja ispisa  $25\ \mu\text{m}$ ,  $50\ \mu\text{m}$  i  $100\ \mu\text{m}$ .

Iz dobivenih rezultata vidi se da epruvete ispisane smolom Clear u najvećoj rezoluciji, dakle debljine sloja  $25\ \mu\text{m}$ , imaju najveći Youngov modul i rasteznu čvrstoću, ali u pravilu najmanje prekidno istezanje. Smanjenjem rezolucije ispisa, tj. povećanjem debljine sloja tijekom 3D-ispisa čvrstoća i krutost se smanjuju, a istezanje najčešće povećava.

Osim utjecaja debljine sloja, ispitan je i utjecaj smjera 3D-ispisanih slojeva na mehanička svojstva. Najveću čvrstoću od svih epruveta ispisanih smolom Clear imala je epruveta najveće rezolucije ( $25\ \mu\text{m}$ ) ispisana pod kutom od  $90^\circ$  u odnosu na smjer rastezanja na kidalici. Osim najveće čvrstoće ovaj uzorak je imao i najveću krutost, tj. vrijednost Youngovog modula. Ovo povećanje krutosti i čvrstoće uzoraka ispisanih debljinom sloja  $25\ \mu\text{m}$  se može objasniti dugotrajnijim postupkom izrade tih uzoraka tijekom čega su one podvrgnute dugotrajnijem ozračivanju tijela epruvete difraktiranom zračenju lasera za očvršćivanje. Uzorci ispisani u većoj rezoluciji se proizvode kroz dva ili četiri puta veći broj ciklusa pa se zbog toga i postupak produžuje. Isto objašnjenje vrijedi i za uzorak ispisani pod kutom od  $90^\circ$  u odnosu na smjer rastezanja na kidalici jer tijekom ispisa zračenje lasera prolazi kroz najdonje slojeve epruvete prema gornjima. Rad loma kao mjera žilavosti ovisi o čvrstoći materijala i o istezljivosti materijala, a kako povećanjem jednog svojstva opada drugo, u ovoj seriji je rad loma otprilike jednak za cijelu seriju.

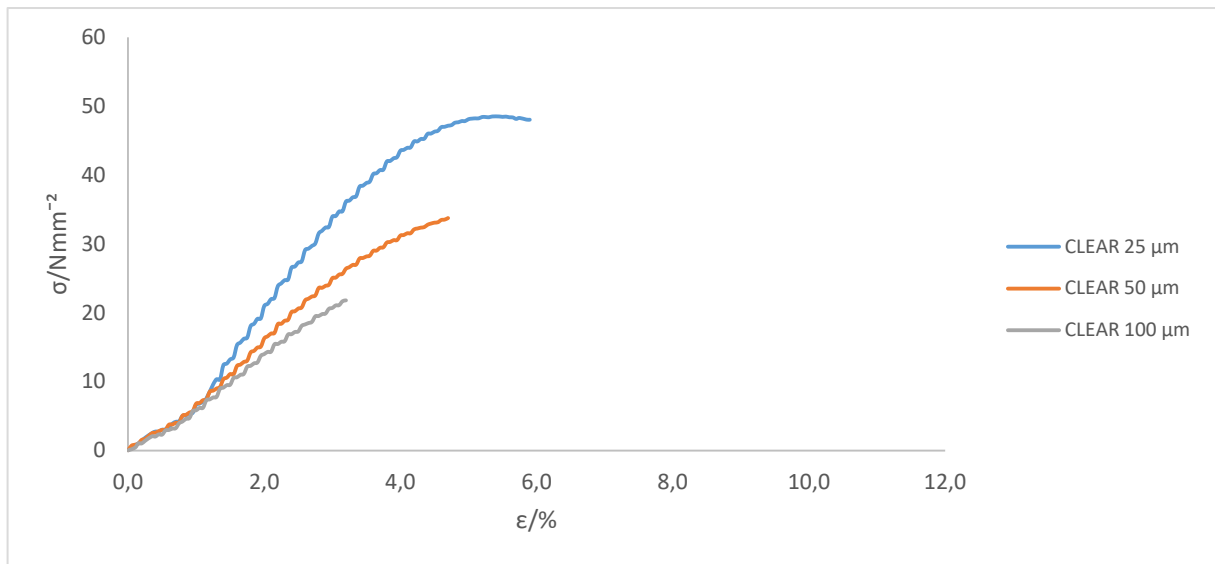


Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istezanju za epruvete ispise pod kutom od 0°, za sve debljine sloja ispisa (25 μm, 50 μm i 100 μm) za materijal Clear.



Slika 21. Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istezanju za epruvete ispise pod kutom od 45°, za sve debljine sloja ispisa (25 μm, 50 μm i 100 μm) za materijal Clear.

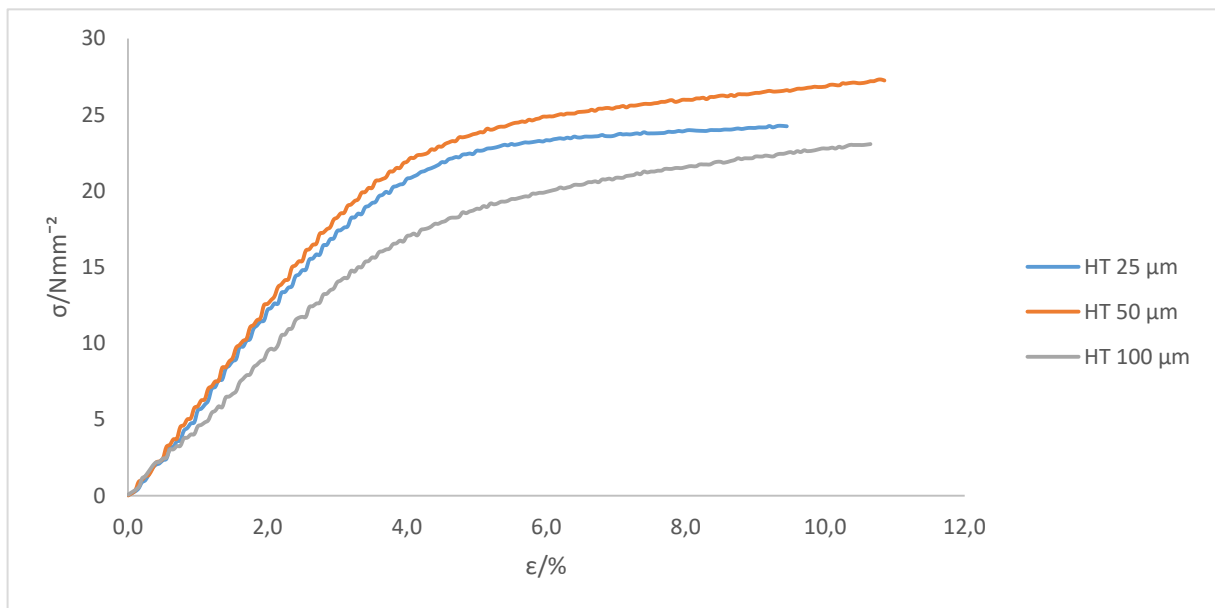




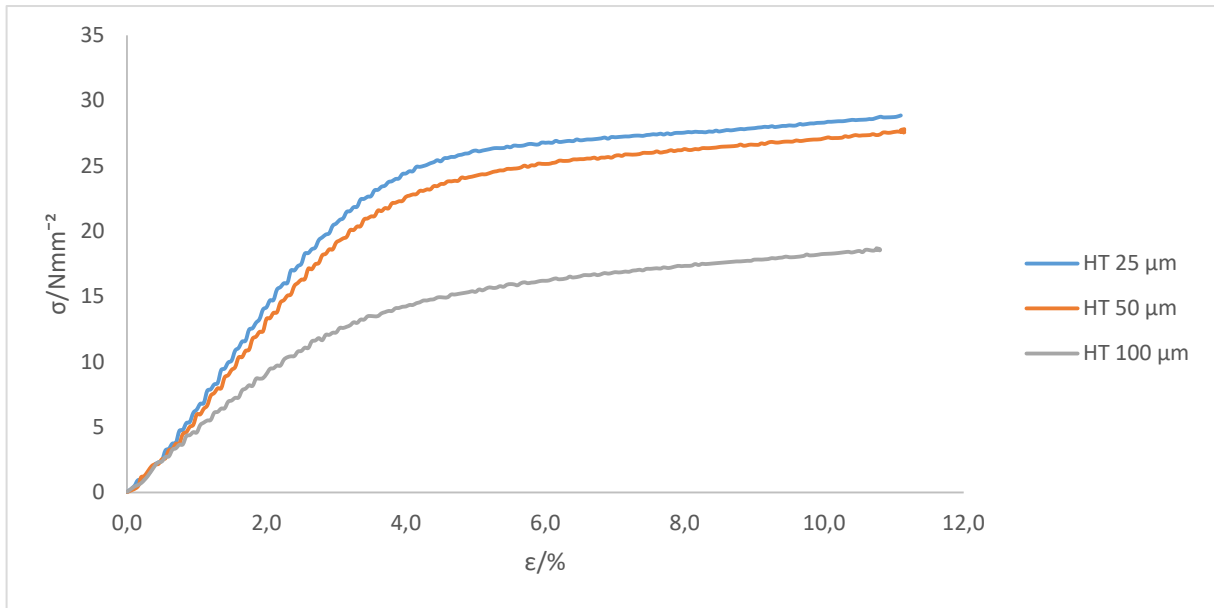
Slika 22. Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istezanju za epruvete ispisane pod kutom od 90°, za sve debljine ispisa (25 μm, 50 μm i 100 μm) za materijal Clear.

Slike 23, 24 i 25 prikazuju grafove dobivene za smolu High Temp za kutove ispisa  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  i  $90^\circ$  u odnosu na smjer djelovanja sile na kidalici i debljine sloja ispisa  $25\ \mu\text{m}$ ,  $50\ \mu\text{m}$  i  $100\ \mu\text{m}$ .

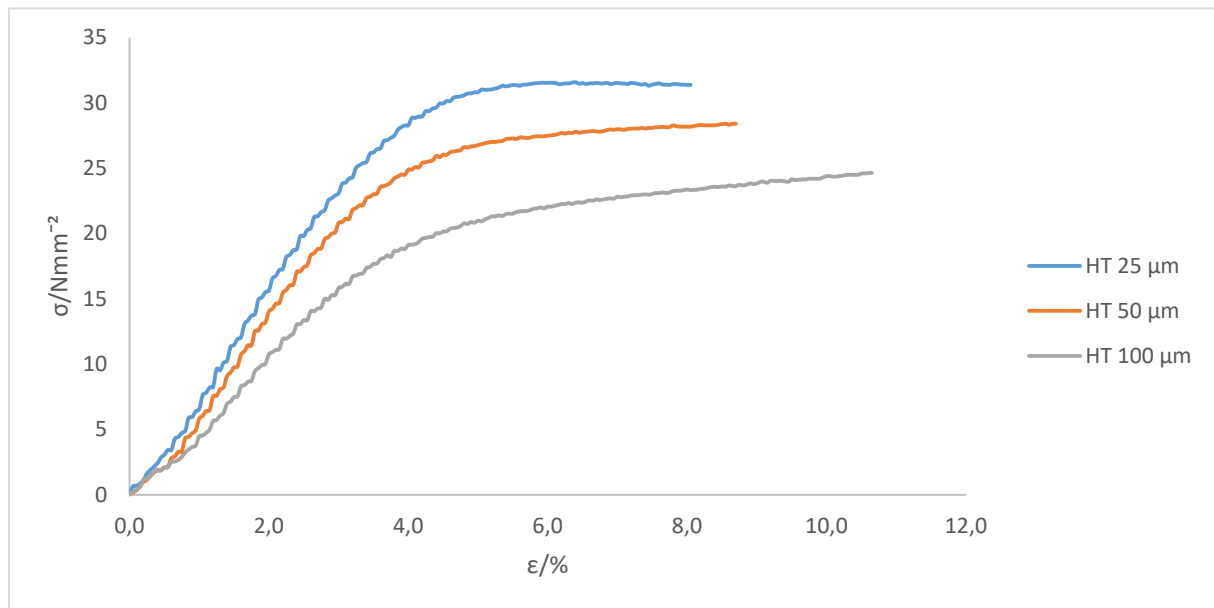
Epruvete ispisane smolom High Temp ispisane pod kutovima  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  i  $90^\circ$  u odnosu na smjer djelovanja sile na kidalici pokazuju vrlo slično ponašanje smoli Clear. Epruvete ispisane smolom High Temp u najvećoj rezoluciji, debljina sloja  $25\ \mu\text{m}$ , imaju najveći Youngov modul i rasteznu čvrstoću, ali kod ovog materijala nema naglašenog smanjenja istezanja koje je bilo prisutno kod smole Clear, uzorci imaju podjednaku istezljivost osim kod uzorka ispisano pod  $90^\circ$  gdje je ponovo prisutno smanjenje prekidnog istezanja. Povećanje krutosti i čvrstoće uzoraka ispisanih debljinom sloja  $25\ \mu\text{m}$  se ponovo može objasniti dugotrajnijim postupkom izrade tih uzoraka tijekom čega su one podvrgnute dugotrajnijem ozračivanju tijela epruvete difraktiranom zračenju lasera za očvršćivanje. Zanimljivo je da u ovom slučaju dodatno očvršćivanje manje utječe na istezljivost što je posljedica drugačijeg sastava ove poliakrilatne smole.



Slika 23. Grafički prikaz ovisnosti naprezanja o istezanju za epruvete ispisane pod kutom od  $0^\circ$ , za sve debljine sloja ispisa ( $25\ \mu\text{m}$ ,  $50\ \mu\text{m}$  i  $100\ \mu\text{m}$ ) za materijal High Temp.



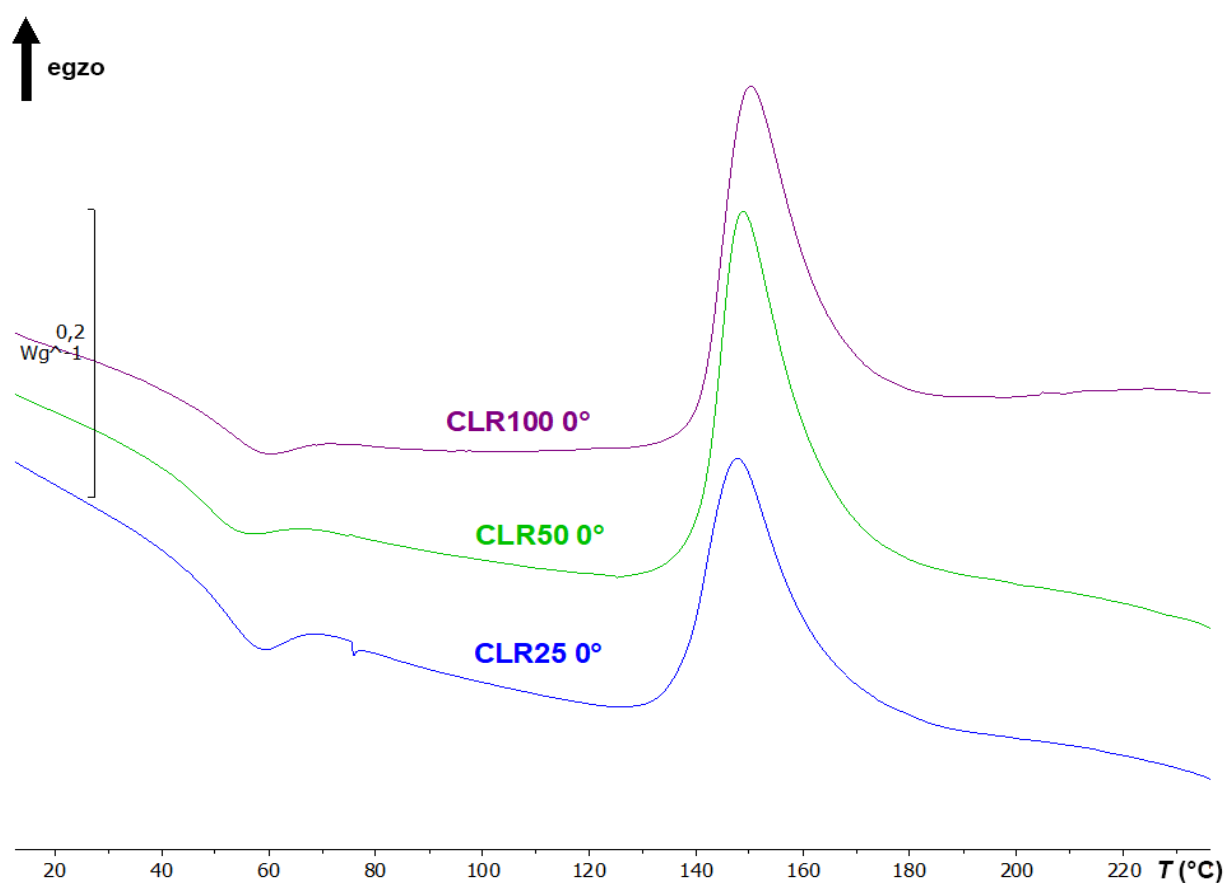
Slika 24. Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istežanju za epruvete ispisanе pod kutom od 45°, za sve debljine sloja ispisa (25 μm, 50 μm i 100 μm) za materijal High Temp.



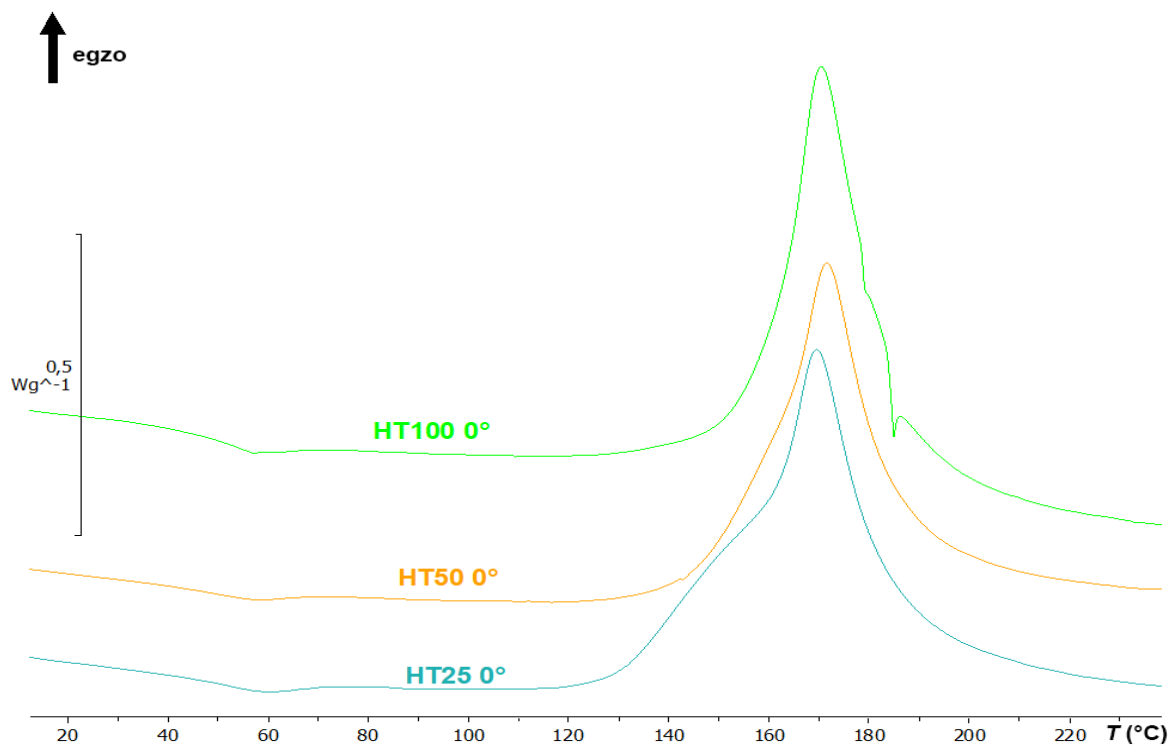
Slika 25. Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istežanju za epruvete ispisanе pod kutom od 90°, za sve debljine sloja ispisa (25 μm, 50 μm i 100 μm) za materijal High Temp.

## 4.2 Toplinska svojstva

Slike 26 i 27 prikazuju rezultate ispitivanja toplinskih svojstava provedenih diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. DSC termogrami za smolu Clear, za kut ispisa  $0^\circ$  i sve debljine sloja ispisa prikazani su na slici 26, a za smolu High Temp, kut ispisa  $0^\circ$  i sve debljine sloja ispisa prikazani su na slici 27. Analizirani su termogrami prvog zagrijavanja iz kojih su dobivene vrijednosti za temperaturu staklastog prijelaza ( $T_g$ ) te su određene vrijednosti za entalpije očvršćivanja ( $\Delta H$ ).



Slika 26. Termogrami zagrijavanja uzoraka od smole Clear kuta ispisa  $0^\circ$ , svih debljina sloja ispisa.



Slika 27. Termogrami zagrijavanja uzoraka od smole *High Temp* kuta ispisa  $0^\circ$ , svih debljina sloja ispisa.

Tablice 3 i 4 prikazuju vrijednosti temperatura staklastog prijelaza i entalpije očvršćivanja očitane na DSC termogramima.

Tablica 3. Vrijednosti temperatura staklastog prijelaza i entalpija očvršćivanja izmjerenih DSC analizom uzoraka od smole Clear, epruveta ispisanih pod kutom  $0^\circ$ , debljine ispisa slojeva  $25\ \mu\text{m}$ ,  $50\ \mu\text{m}$  i  $100\ \mu\text{m}$

Uzorak	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J g}^{-1}$
Clear, $25\ \mu\text{m}$ , $0^\circ$	49,4	20,48
Clear, $50\ \mu\text{m}$ , $0^\circ$	44,7	25,69
Clear, $100\ \mu\text{m}$ , $0^\circ$	46,9	26,13

Tablica 4. Vrijednosti temperatura staklastog prijelaza i entalpija očvršćivanja izmjerenih DSC analizom uzoraka od smole High Temp, epruveta ispisanih pod kutom 0°, debljine ispisa slojeva 25 μm, 50 μm i 100 μm

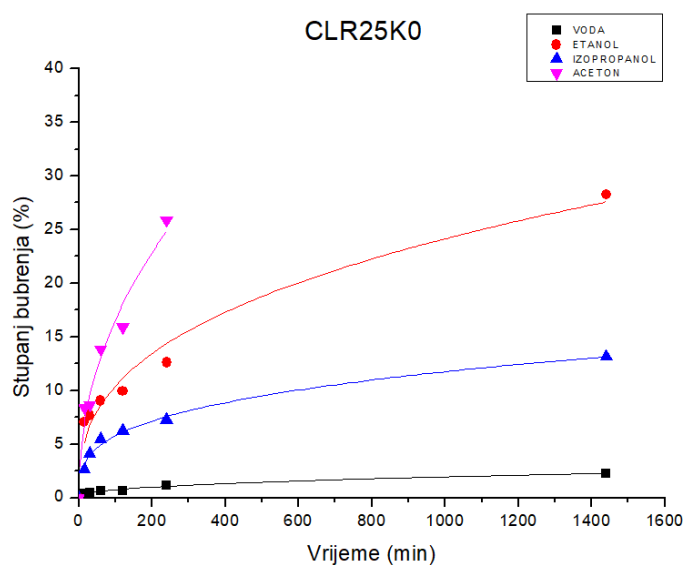
Uzorak	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J g}^{-1}$
High Temp, 25 μm, 0°	47,6	99,55
High Temp, 50 μm, 0°	46,3	83,67
High Temp, 100 μm, 0°	47,3	91,51

Iz dobivenih rezultata za smolu Clear vidljivo je kako temperatura staklastog prijelaza i entalpija potpunog očvršćivanja ovise o debljini sloja tijekom ispisa. Uzorku debljine sloja ispisa 25 μm potrebno je najmanje topline za postizanje potpunog umreženja, a uzorku debljine sloja ispisa 100 μm najviše. Adekvatno tome, u odnosu na ostale debljine ispisa, ovaj uzorak ima i najveću vrijednost temperature staklastog prijelaza. Objašnjenje ovog trenda povezano je s istim trendom kao kod mehaničkih svojstava, tj. u odnosu na debljine ispisa 50 μm i 100 μm, uzorak debljine ispisa 25 μm ima najveću krutost i čvrstoću kao posljedica najumreženije strukture. Povećanjem stupnja umreženja u materijalu raste i temperatura staklastog prijelaza jer je polimeru potrebna viša temperatura za prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje.

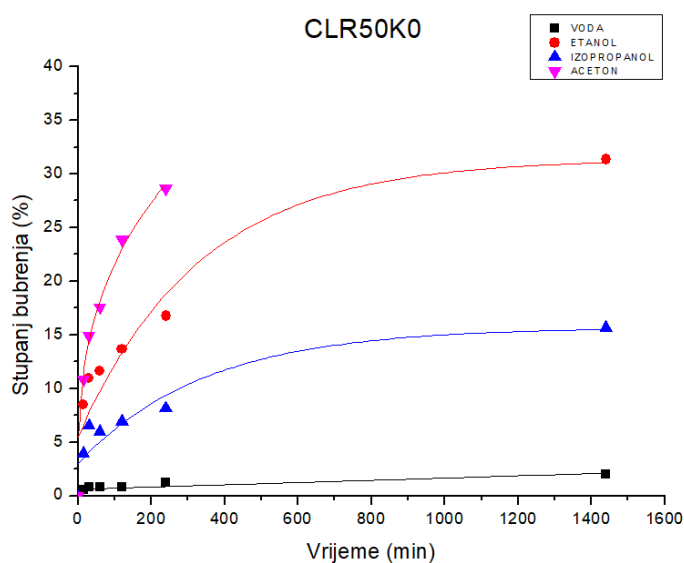
Kod uzoraka smole High Temp dobiveni rezultati ukazuju na vrlo slična toplinska svojstva uzoraka ispisanih različitim rezolucijama što nam ponovo ukazuje na značajne razlike u sastavu ove dvije smole.

### 4.3 Kemijska svojstva

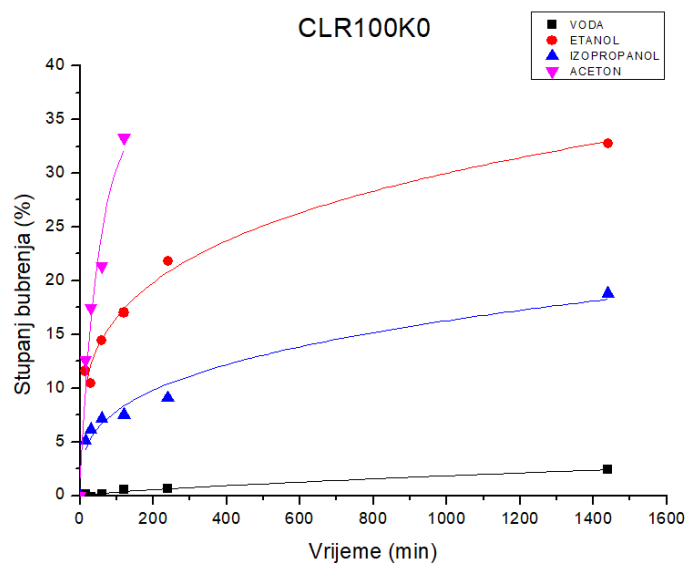
Ovisnosti stupnja bubrenja u vodi, etanolu, izopropanolu i acetonu o vremenu, za epruvete od materijala Clear prikazane su na slikama 28, 29 i 30, a za materijal High Temp na slikama 31, 32 i 33. Na temelju izmjerenih rezultata zapaža se da sva otapala prodiru u masu oba materijala te da ta sposobnost prodiranja raste u nizu: voda, izopropanol, etanol, aceton.



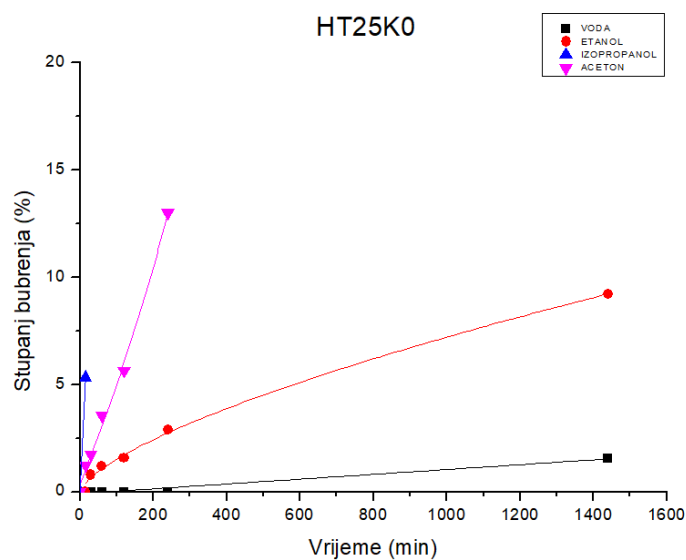
Slika 28. Ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu, izopropanolu i acetonu) o vremenu za epruvete od materijala Clear (CLR), debljine ispisa 25  $\mu\text{m}$ , ispisane pod 0° (K0).



Slika 29. Ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu, izopropanolu i acetonu) o vremenu za epruvete od materijala Clear (CLR), debljine ispisa 50  $\mu\text{m}$ , ispisane pod  $0^\circ$  (K0).

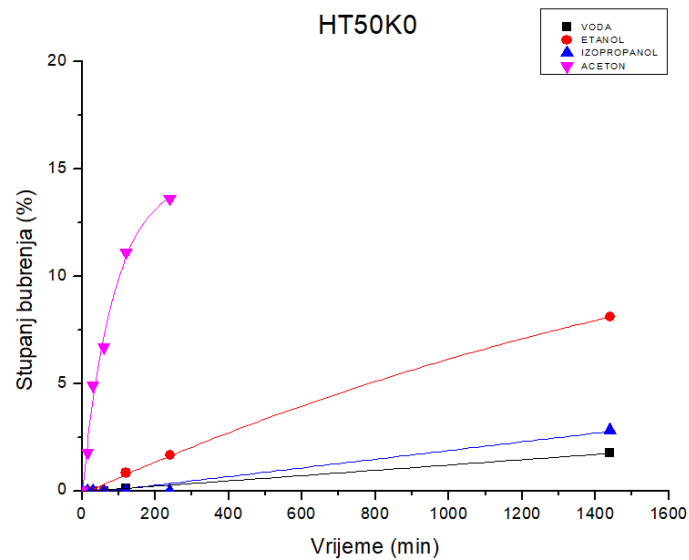


Slika 30. Ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu, izopropanolu i acetonu) o vremenu za epruvete od materijala Clear (CLR), debljine ispisa 100  $\mu\text{m}$ , ispisane pod  $0^\circ$  (K0).

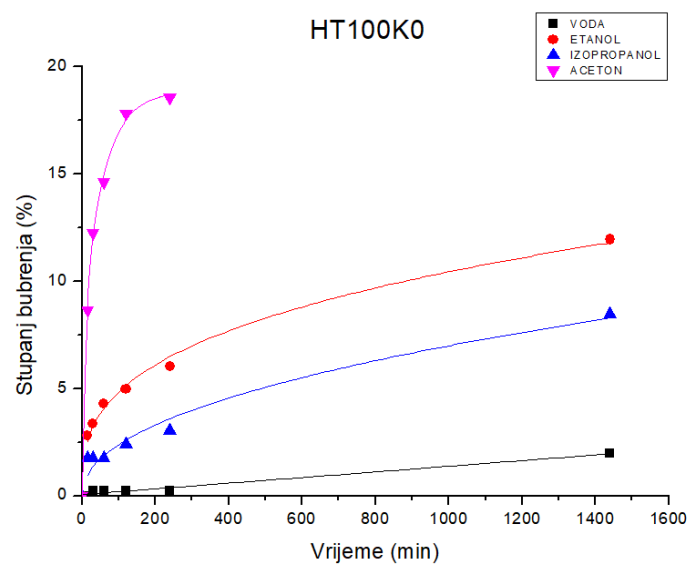


Slika 31. Ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu, izopropanolu i acetonu) o vremenu za epruvete od materijala High Temp (HT), debljine ispisa 25  $\mu\text{m}$ , ispisane pod  $0^\circ$  (K0).





Slika 32. Ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu, izopropanolu i acetonu) o vremenu za epruvete od materijala High Temp (HT), debljine ispisa 50  $\mu\text{m}$ , ispisane pod 0° (K0).



Slika 33. Ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu, izopropanolu i acetonu) o vremenu za epruvete od materijala High Temp (HT), debljine ispisa 100  $\mu\text{m}$ , ispisane pod 0° (K0).

Uzorci smole Clear općenito brže apsorbiraju otapala od smole High Temp. Svi uzorci smola su uglavnom dosta otporni na prodiranje vode pa se ona kod smole Clear tijekom 24 h apsorbira manje od 2,5 %, dok kod uzoraka High Temp stupanj bubrenja ne dostiže ni 2,0 %. Organska otapala puno brže prodiru u obje smole pa aceton već u roku od nekoliko sati u tolikoj mjeri bubri strukturu da dolazi do odlamanja dijelova nabubrene pločice. Otapala kojima se djelovalo na uzorke su sve potencijalna otapala s kojima bi se predmeti izrađeni za rad u kemijskom laboratoriju mogli susresti. Najveća brzina prodiranja acetona u strukturu se pripisuje njegovoj polarno aprotičnoj naravi, dok su oba alkohola puno manje agresivna prema ovoj vrsti polimera. Voda u pravilu slabo bubri sve polimere pa tako i ova dva poliakrilata. Rezultati dobiveni mjerenjem stupnja bubrenja u potpunosti su u korelaciji s rezultatima mehaničkih i toplinskih svojstava pa se uočava da uzorak izrađen u najvećoj rezoluciji, za koji smo vidjeli da je najumreženiji, najsporije bubri od svih uzoraka. Isti trend se zapaža kod obje smole.

## 5. ZAKLJUČAK

U radu su ispitana mehanička, toplinska i kemijska svojstva poliakrilatnih smola Clear i High Temp korištenih u stereolitografiji. Svojstva su ispitana na kidalici, diferencijalnom pretražnom kalorimetru i ispitano je bubrenje materijala u četiri različita otapala. Ispitna tijela su izrađena pod kutovima od  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  i  $90^\circ$  u odnosu na smjer djelovanja sile na kidalici i debljine ispisa 25  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  i 100  $\mu\text{m}$ . Provedenim istraživanjem potvrđene su polazne postavke. Parametri ispisa, odnosno debljina ispisa i kut ispisa utječu na mehanička, toplinska i kemijska svojstva poliakrilatnih smola Clear i High Temperature.

Rezultati dobiveni ispitivanjem mehaničkih svojstava na kidalici pokazuju da povećanjem debljine sloja ispisa opada naprezanje. Najveća naprezanja mogu podnijeti uzorci debljine sloja ispisa 25  $\mu\text{m}$ , a najmanja uzorci debljine sloja ispisa 100  $\mu\text{m}$ . Smola Clear pokazuje puno veće vrijednosti istežanja nego smola High Temp. Što se tiče kuta ispisa, kod smole Clear za istu debljinu ispisa vrijednost modula elastičnosti najveća je za epruvete ispisane pod kutom od  $45^\circ$ , zatim ga slijedi kut  $0^\circ$  i najmanje vrijednosti modula elastičnosti imaju epruvete ispisane pod kutom od  $90^\circ$ . Vrijednosti rada loma za uzorke smole Clear se nalaze u većem rasponu vrijednosti, dok su one za smolu High Temp približno jednake za sve uzorke. Odabir kuta i debljine ispisa ovisi o području primjene materijala.

Rezultati dobiveni ispitivanjem toplinskih svojstava diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom pokazuju da je za uzorak debljine sloja ispisa 25  $\mu\text{m}$  ispisan pod kutom od  $0^\circ$  za smolu Clear potrebno dovesti najmanje topline za postizanje potpunog umreženja. Ovaj uzorak posjeduje i najveću vrijednost temperature staklastog prijelaza. Za smolu High Temp i uzorak debljine sloja ispisa 25  $\mu\text{m}$  ispisan pod kutom od  $0^\circ$  potrebno je dovesti najviše topline kako bi se postiglo potpuno umreženje. Uzorku debljine sloja ispisa 50  $\mu\text{m}$  potrebno je dovesti najmanje topline za postizanje potpunog umreženja. Uzorak ove debljine sloja ispisa ima najveće staklište. Povećanjem stupnja umreženja u materijalu smanjuje se udio neizreagiranih monomera i oligomera te raste temperatura staklastog prijelaza jer je polimeru potrebna veća temperatura za prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje.

Ispitivanjem kemijskih svojstava zaključuje se kako su za smolu Clear stupnjevi bubrenja znatno veći nego za smolu High Temp. Najveći stupanj bubrenja za oba materijala imaju uzorci ispisani debljinom sloja ispisa od 100  $\mu\text{m}$ , a najmanji debljine sloja ispisa 25  $\mu\text{m}$ . Epruvete ispisane debljinom sloja ispisa od 25  $\mu\text{m}$  najmanje bubre u odnosu na ostale debljine sloja ispisa jer su one bile duže izložene djelovanju lasera pisaača te su postigle veći stupanj umreženja,

odnosno došlo je njihovog očvršćivanja. Epruvete debljine sloja ispisa 25  $\mu\text{m}$  pokazuju najveći stupanj umreženja i u skladu s time imaju najmanji stupanj bubrenja. Povećanjem debljine sloja ispisa smanjuje se i stupanj umreženja materijala te su stupnjevi bubrenja znatno veći. Umreženja inhibiraju interakciju polimer – otapalo i smanjuju topljivost polimera. Smola High Temp pokazuje anomalije prilikom otapanja u otapalima što može biti uzrokovano nepravilnostima na površini ili oštećenjem pločice uzorka. Može se zaključiti kako smole najviše bubre u acetonu, koji u pojedinim slučajevima dovodi do odlamanja dijelova uzorka. Najagresivnije otapalo je aceton, a drugo najagresivnije otapalo je etanol koji pokazuje značajne stupnjeve bubrenja. Slijede ga izopropanol i voda kao najmanje agresivna otapala. High Temp je otpornija na vodu nego smola Clear.

## 6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

KRATICA	OPIS
3D	Trodimenzionalno
3DP	Trodimenzionalni ispis (engl. <i>Three-Dimensional Printing</i> )
AM	Aditivna proizvodnja (engl. <i>Additive Manufacturing</i> )
CAD	Oblikovanje s pomoću računala (engl. <i>Computer Aided Design</i> )
DSC	Diferencijalno pretražna kalorimetrija (engl. <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
FFF	Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. <i>Fused Filament Fabrication</i> )
FDM	Tehnologija taložnog očvršćivanja (engl. <i>Fused Deposition Modeling</i> )
SLA	Stereolitografija (engl. <i>Stereolithography</i> )
SLS	Selektivno lasersko sinteriranje (engl. <i>Selective Laser Sintering</i> )
RP	Brza izrada prototipova (engl. <i>Rapid Prototyping</i> )
STL	Vrsta računalne datoteke
UV	Ultraljubičasto zračenje (engl. <i>Ultraviolet</i> )
$A$	Istezljivost, [%]
$E$	Youngov modul, [N mm <sup>-2</sup> ]
$F$	Sila, [N]
$F_e$	Sila tečenja, [N]
$F_m$	Maksimalna postignuta sila, [N]
$\Delta G$	Promjena slobodne energije, [J]
$H$	Entalpija, [J]
$L_0$	Početna duljina uzorka, [mm]
$L$	Konačna duljina uzorka, [mm]
$\Delta L$	Promjena duljine uzorka, [mm]
$m$	Masa polimera nakon bubrenja, [g]
$m_0$	Početna masa polimera, [g]
$n$	Broj molova, [mol]
$R$	Opća plinska konstanta koja iznosi 8,314, [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]

$R_e$	Granica razvlačenja, [MPa]
$R_{eh}$	Gornja granica razvlačenja, [MPa]
$R_{el}$	Donja granica razvlačenja, [MPa]
$R_m$	Vlačna ili rastezna čvrstoća, [MPa]
$S$	Entropija, [J K <sup>-1</sup> ]
Sec. mod	Sekantni modul, [N mm <sup>-2</sup> ]
$S_0$	Početna površina poprečnog presjeka, [mm <sup>2</sup> ]
$T$	Temperatura, [°C, K]
$T_g$	Temperatura staklastog prijelaza/staklište, [°C]
$T_m$	Temperatura taljenja/talište, [°C]
$T_f$	Temperatura tečenja/tecište, [°C]
$T_c$	Temperatura kristalizacije, [°C]
$c_p$	Toplinski kapacitet pri stalnom tlaku, [J K <sup>-1</sup> ]
$q$	Toplinski tok, [J s <sup>-1</sup> ]
$k$	Toplinska provodnost, [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\alpha$	Stupanj bubrenja, [%]
$\alpha$	Linearni koeficijent toplinskog širenja (ekspanzije), [K <sup>-1</sup> ]
$\beta$	Brzina zagrijavanja, [K min <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon$	Istezanje, [%]
$\varepsilon_R$	Prekidno istezanje, [%]
$\varepsilon_S$	Istezanje u točki popuštanja, [%]
$\varphi$	Volumni udio
$\sigma$	Naprezanje, [MPa]
$\Phi$	Rezolucija, [J min <sup>-1</sup> ]
$\chi$	Flory- Hugginsov interakcijski parametar
$\delta$	Hildebrandov parametar topljivosti
$\nu$	Gustoća umreženja u polimeru
$\Delta E^v/V$	Gustoća kohezijskih energija

## 7. LITERATURA

- [1] Gibson I., Rosen D., Stucker B., Additive Manufacturing Technologies, 2nd edition, 2015
- [2] Pilipović A., Aditivna proizvodnja, Polimeri: časopis za plastiku i gumu, Vol. 33 No. 3-4, Zagreb, 2012.
- [3] Godec D., Šercer M., Aditivna proizvodnja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [4] Govorčin Bajsić E., Nastavni materijali iz kolegija Struktura i svojstva polimernih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [5] Odian G., Principles of Polymerization, J. Wiley&Sons, Inc. New York, 4th edition, 28, 2004.
- [6] Hiorns R. C., Boucher R. J., Duhlev R., A Brief Guide to Polymer Nomenclature, IUPAC. Pure Appl. Chem. 84, 2167-2169, 2012.
- [7] Krehula Lj., Nastavni materijali iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [8] Gnanou Y., Fontanille M., Organic and Physical Chemistry of Polymers, J. Wiley&Sons, Inc., New Jersey, 2008.
- [9] Kovačić T., Sveučilišni udžbenik Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
- [10] Katančić Z., Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021.
- [11] Ćorić D., Alar Ž., Odabrana poglavlja iz mehaničkih svojstva materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [12] Vrsaljko D. Nastavni materijali iz kolegija Mehanika materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [13] Wu S., Secondary relaxation, brittle – ductile transition temperature and chain structure, Journal of Applied Polymer Science, Vol 46, 619-624, 1992.  
URL:<https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Stress-Strain%20Behavior.html>  
(pristup 6.7.2021.)
- [14] Govorčin Bajsić E., Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021.

- [15] Schick C., Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers, University of Rostock, Njemačka, 2009.
- [16] Mettler Toledo, Collected Applications, Thermal Analysis, Thermoplastics, 2nd edition, SAD, 2002.
- [17] Balani K., Verma V., Agarwal A., Narayan R., Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective, SAD, 2015.
- [18] Ivanković M., Nastavni materijali iz kolegija Fizikalna kemija polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [19] URL: <http://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyacrylate%20type.html>  
(pristup 6.7.2021.)
- [20] URL: [https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni\\_materijali\\_sve.pdf](https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf)  
(pristup 6.7.2021.)
- [21] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021.  
URL: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica> (pristup 6.7.2021.)
- [22] URL: <https://formlabs.com/blog/ultimate-guide-to-stereolithography-sla-3d-printing/>  
(pristup 6.7.2021.)
- [23] URL: <https://formlabs.com/blog/introduction-post-curing-sla-3d-prints/>  
(pristup 6.7.2021.)