

Utjecaj uvjeta očvršćivanja na svojstva visokotemperaturne poliakrilatne smole za stereolitografiju

Drmić, Katarina Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:149:782262>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Marija Drmić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

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

Kandidatkinja Katarina Marija Drmić

Predala je izrađen završni rad dana: 11. rujna 2020.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

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

Završni ispit održat će se dana: 15. rujna 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Marija Drmić

UTJECAJ UVJETA OČVRŠĆIVANJA NA SVOJSTVA
VISOKOTEMPERATURNE POLIAKRILATNE SMOLE ZA
STEREOLITOGRAFIJU

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Zagreb, rujan 2020.

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na ukazanom povjerenju, prenijetom znanju i svim konstruktivnim savjetima, također hvala i na poticanju poboljšanja logičkog razmišljanja.

Hvala roditeljima i sestrama na velikoj podršci i što ste mi omogućili najljepši period u životu, studentski život.

Hvala i prijateljima koji su sa mnom prolazili sve čari studiranja i dijelili sa mnom dobre strane, a i one stresne trenutke prije polaganja kolokvija i ispita.

Utjecaj uvjeta očvršćivanja na svojstva visokotemperaturne poliakrilatne smole za stereolitografiju

Sažetak

Aditivna proizvodnja, odnosno 3D-ispis je skup proizvodnih tehnologija koje se temelje na proizvodnji modela dodavanjem materijala sloj po sloj. Model se dizajnira u CAD programu te se izravno izrađuje iz virtualnog oblika u fizički oblik 3D-ispisom. Ovakav način proizvodnje omogućava izradu modela kompleksnih geometrija u kratkom vremenskom periodu.

Cilj ovog rada je istraživanje utjecaja uvjeta očvršćivanja na svojstva visokotemperaturne poliakrilatne smole korištene za stereolitografiju. U radu su ispitana toplinska, kemijska i mehanička svojstva ispitnih tijela s obzirom na kut ispisa u odnosu na podlogu od 0°, 45° i 90° i s obzirom na uvjete očvršćivanja smole.

Rezultati dobiveni ispitivanjem toplinskih svojstava pokazali su da se entalpija umrežavanja i temperatura pri maksimalnom toplinskom toku smanjuju povećanjem vremena naknadnog očvršćivanja. Udio očvrsnute smole povećava se s povećanjem vremena naknadnog očvršćivanja. Rezultati dobiveni ispitivanjem mehaničkih svojstava na kidalici pokazali su da ispitivani uzorci postaju čvršći i krtiji s porastom vremena naknadnog očvršćivanja. Rezultati su također pokazali utjecaj različitog načina izvođenja naknadnog očvršćivanja na svojstva visokotemperaturne poliakrilatne smole. Primjenom SunTest komore kao načina naknadnog očvršćivanja dolazi do potpunijeg očvršćivanja smole, no time ispisane epruvete postaju krtije. Povećanjem vremena naknadnog očvršćivanja dolazi do smanjenja bubrenja uzoraka ispitivanih epruveta.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, visokotemperaturna poliakrilatna smola, stereolitografija, naknadno očvršćivanje.

Influence of curing conditions on the properties of high temperature polyacrylate resin for stereolithography

Summary

Additive manufacturing or 3D-printing is a set of production technologies based on the production of models by adding materials layer by layer. The model is design in CAD program. It is manufactured directly from virtual form to physical form by 3D-printing. This method of production allows the creation of models of complex geometries in a short period of time.

The aim of this study is to investigate the influence of curing conditions on the properties of high temperature polyacrylate resin for stereolithography. Thermal, chemical and mechanical properties were tested with regard to the angle of printing the test samples in relation to the print surface of 0°, 45° and 90°, and with regard to curing conditions of the resin.

The results obtained by testing the thermal properties showed that enthalpy of crosslinking and temperature at maximum heat flow are decreasing with increasing the time of post-curing. Amount of crosslinked resin increases with increasing of post-curing time. The results obtained by testing the mechanical properties by tensile tests showed that the tested samples become stronger and more brittle with the increase of post-curing time. The results also showed that post-curing influences the properties of high-temperature polyacrylate resin. Using the SunTest chamber as a method of post-curing leads to more complete curing of the resin, but the printed samples become brittle. Increasing the time of post-curing leads to a decrease in swelling of the samples.

Key words: additive manufacturing, high temperature polyacrylate resin, stereolithography, post-curing.

Sadržaj

1.	UVOD.....	1
2.	TEORIJSKI DIO	3
2.1	Polimeri	3
2.2	Poliakrilati	7
2.2.1	Karakteristike poliakrilatne smole High Temperature	7
2.2.2	Upotreba poliakrilatne smole High Temperature	8
2.3	Svojstva polimera	8
2.3.1	Mehanička svojstva	9
2.3.2	Nemehanička svojstva	15
2.4	Aditivna proizvodnja.....	23
2.4.1	Podjela aditivnih tehnologija.....	26
2.4.2	Naknadne obrade	30
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	35
3.1	Polimerni materijal	35
3.2	Modeli ispitnih tijela.....	35
3.3	Računalni programi	36
3.4	Uređaji i ispitivanja svojstava	38
3.4.1	SLA pisac	39
3.4.2	405 nm komora.....	40
3.4.3	Sušionik	41
3.4.4	Komora za starenje.....	41
3.4.5	Kidalica	41
3.4.6	DSC (ispitivanje toplinskih svojstava)	42
3.4.7	Ispitivanje kemijskih svojstava.....	43
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	44
4.1	Nemehaničkih svojstava.....	44
4.1.1	Toplinska svojstva.....	44
4.1.2	Kemijska svojstva.....	46
4.2	Mehanička svojstva	50
5.	ZAKLJUČAK.....	54
6.	POPIS KRATICA I SIMBOLA	56
7.	LITERATURA	58

1. UVOD

Aditivna proizvodnja je formalni pojam koji se odnosi na 3D-ispis. Prednost aditivne proizvodnje je u brzini kreiranja proizvoda. Predmet se dizajnira u CAD programu koji služi za izradu 3D modela. Dijelovi modela koji se izrađuju aditivnom proizvodnjom nastaju dodavanjem materijala sloj po sloj. Svaki sloj je tanki poprečni presjek dijela modela iz CAD datoteke u kojoj je taj model dizajniran. Svaki uređaj za aditivnu proizvodnju danas koristi metodu dodavanja slojeva. Glavna razlika između uređaja je u vrsti materijala koji koriste, kako će slojevi biti dizajnirani te kako će se slojevi zajedno povezati [1].

Aditivna proizvodnja, tj. 3D-ispis, koristi se gotovo u svim industrijskim granama [2].

Primjeri korištenja aditivne proizvodnje: [2]

- izrada proizvoda za široku proizvodnju (naočale, obuća, namještaj)
- industrijski proizvodi (alati za proizvodnju, prototipovi, funkcionalni krajnji dijelovi)
- dentalni proizvodi
- protetika
- arhitektura: makete i modeli
- forenzička patologija: za rekonstrukciju dokaza
- automobilska industrija (alati i rezervni dijelovi)
- ostale primjene.

Aditivne tehnologije izrade predmeta dijele se s obzirom na agregatno stanje materijala, koji može biti u čvrstom ili u tekućem stanju. Neke od tehnologija su stereolitografija (SLA), koja će biti opširnije obrađena, selektivno lasersko sinteriranje (SLS), očvršćivanje digitalno obrađenim svjetlosnim signalom (PolyJet), proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF) [3].

SLA je tehnologija aditivne proizvodnje kojom se izrađuje predmet s visokom preciznošću. Osvjetljivanjem tekuće smole usmjerenim snopom svjetlosti očvršćuje se sloj po sloj smole, prethodni očvršnuti sloj lijepi se na slijedeći sloj, proces se ponavlja do izrade potpunog predmeta. Za SLA tehnologiju većinom se primjenjuju poliakrilatne ili epoksidne smole kao materijali [2].

U završnome radu kao materijal za postupak stereolitografije će se koristiti smola High Temperature izrazito visoke temperature postojanosti oblika (HDT, engl. *Heat Deflection Temperature*).

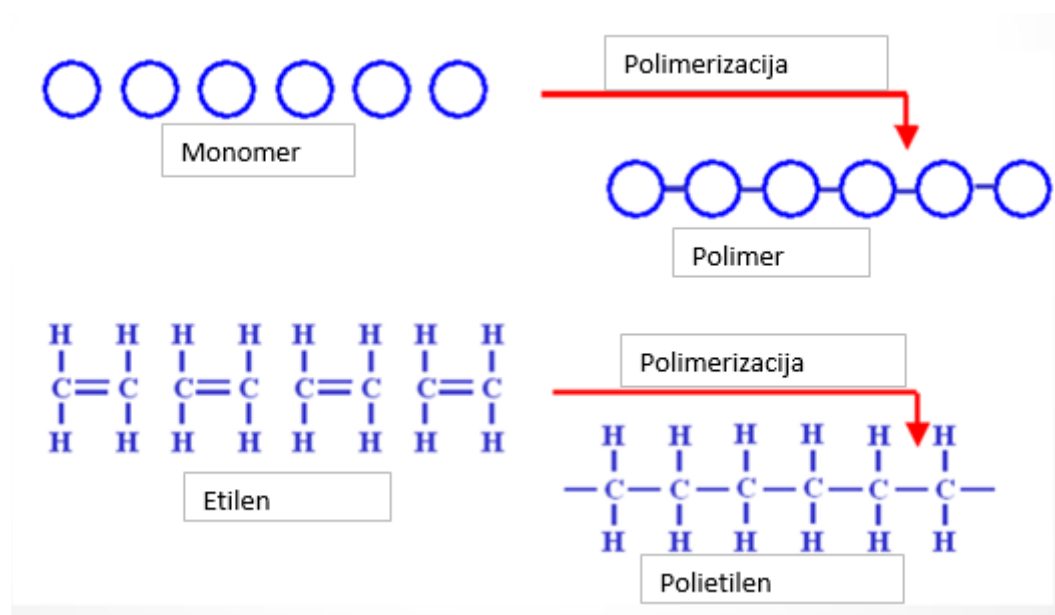
Modeli će biti ispisani na Formlabsovom Form2 pisaču koji koristi tehnologiju stereolitografije. Na kidalici će se analizirati mehanička svojstva, na DSC-u toplinska te otpornost na otapala kemijska svojstva različito očvršnutih uzoraka smola. Modeli će se izrađivati s različitim nagibima ispisa (0° ,

45° i 90°) te s nekoliko različitih vremena naknadnog očvršćivanja. Modificirat će se parametri post-tretmana (temperatura i osvjetljenje) s ciljem dobivanja spektra svojstava jednog materijala. Cilj završnoga rada je istraživanje utjecaja uvjeta očvršćivanja na primjenska svojstva prozirne poliakrilatne smole High Temperature korištene za stereolitografiji.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Polimeri

Polimeri su kemijski spojevi visokih molekulskih masa, koji se sastoje od velikog broja ponavljajućih jedinica, mera. Kemijskom reakcijom polimerizacije, spajanjem monomera nastaju dugolančane molekule ugljikovodika, polimerne molekule. Stupanj polimerizacije predstavlja broj ponavljajućih jedinica [4]. Naziv polimer grčkog je podrijetla, a njegovo značenje se može prevesti kao poli - mnogo, te meros – dio [5]. Svi polimeri sastavljeni su od različitog broja mera, drugačije su veličine i molekulske mase, prema tome se razlikuju i od organskih i anorganskih spojeva koji imaju točno definiranu molekulsku masu. Točna molekulska masa je karakteristika niskomolekulskih spojeva. Svojstvo polimera koje je posljedica različitog stupnja polimerizacije naziva se polidisperznost ili neuniformnost. Polidisperznost podrazumijeva: različitu duljinu polimernog lanca, različit stupanj razgranatosti, različit broj konformacija, različitu raspodjelu ponavljanih jedinica u kopolimerima [6].



Slika 1. Kemijska reakcija polimerizacije i primjer kemijske reakcije polimerizacije polietilena iz monomera etilena [5]

Polimeri se mogu podijeliti u skupine: [5]

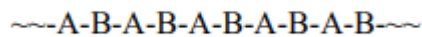
i. Prema porijeklu na prirodne i sintetske

Prirodni polimeri nastaju u prirodi biosintezom, prikupljaju se u prirodi i zatim prerađuju u polimerni materijal, također mogu nastati i polimerizacijom iz monomera koji je prirodnog porijekla. Neki od prirodnih polimera su: celuloza, škrob i koža. Sintetski polimeri mogu biti anorganskog porijekla i organskog porijekla, njihova polazna sirovina, monomer, je nafta. Zbog toga se organski sintetski polimeri još nazivaju i petrokemijskim polimerima.

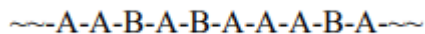
ii. Prema strukturnoj građi molekula polimera

Polimeri mogu biti homopolimeri, sastoje se od jedne vrste polimernih jedinica, te kopolimeri koji se sastoje od dvije vrste polimernih jedinica. Kopolimerni se dodatno mogu podijeliti na:

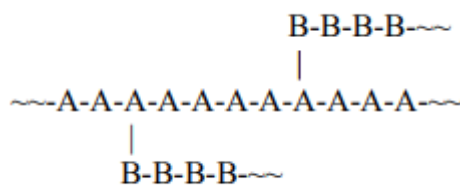
a) alternirajuće kopolimere – pravilne izmjene dvije vrste monomernih jedinica.



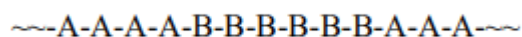
b) statističke kopolimere – nepravilne izmjene dvije vrste monomernih jedinica.



c) cijepljene kopolimere ili graft kopolimere – sastoje se od glavnog lanca sastavljenog od jedne vrste monomernih jedinica, na koji se nadovezuju cijepljeni lanci s drugom vrstom monomernih jedinica.



d) blok kopolimere – sastoje se od većih ili manjih dijelova polimera s jednom vrstom monomernih jedinica te od većih ili manjih dijelova polimera s drugom vrstom monomernih jedinica.



Mogu se podijeliti još na:

- linearne



- razgranate



- umrežene



iii. Prema prostornom položaju molekula (morfologiji)

Dijele se na amorfne, kristalne i semikristalne ili kristalaste. Amorfni polimeri sadrže amorfnu fazu. U amorfnoj fazi dugi polimerni lanci su međusobno isprepleteni, gibaju se Brown-ovim gibanjem uz uvjet da ne sadrže međusobne steričke smetnje. Temperatura staklastog prijelaza, staklište (T_g), karakterizira pokretljivost lanaca. Što je staklište više, pokretljivost polimernih lanaca je manja. Kristalni polimeri sastavljeni su od kristalične faze, imaju sklonost međusobnog pakiranja u snopove paralelnih molekula i takve makromolekule su linearne. Lanci makromolekula su povezani sekundarnim vezama. Semikristalasti polimeri sadrže kristaličnu fazu koja nije u potpunosti pravilne kristalične strukture. Njihova

kristaličnost je na nadmolekularnoj razini, ali nije na atomskoj razini. Temperaturom taljenja, T_m , karakterizira se stupanj kristaličnosti polimera.

iv. Prema mehaničkim svojstvima

Dijele se na poliplaste, koji sadrže plastična svojstva, i elastomere, koji sadrže elastična svojstva.

Poliplasti se dodatno dijele na: [6, 7]

a) Termoplaste ili plastomere – polimeri koji se sintetiziraju radikalnom polimerizacijom. Takvom polimerizacijom mogu nastati linearne ili razgranate makromolekule. Mogu se višestruko taliti i topljivi su u odgovarajućem otapalu, pri tim procesima ne mijenjaju svoja bazna svojstva. Oblikuju se zagrijavanjem u kalupu, mekšaju i tale se, a hlađenjem zatim poprimaju oblik kalupa.

b) Termosete ili duromere – polimeri koji se sintetiziraju kondenzacijskom polimerizacijom, stupnjevitim mehanizmom rasta lanca. Takva vrsta polimerizacije događa se tijekom prerade u kalupu. Oblikovanje termoseta može se postići primjenom kemijske reakcije. Takva reakcija može biti egzotermna, odnosno može doći do otpuštanja toplinske energije. Zbog tog razloga potrebno je hlađenje kalupa. Umrežene makromolekule nastaju istovremenom polimerizacijom i pregrađivanjem. Termoseti se ne mogu taliti niti otapati, a da tijekom takvih procesa ne promijene svoju kemijsku strukturu i sastav.

Elastomeri su materijali koji u neopterećenu stanju imaju definirani oblik, a prestankom djelovanja vanjske sile i jakog izobličenja vraćaju se u prvobitni oblik. Osnovno svojstvo elastomera je elastičnost.

v. Prema reakcijskom mehanizmu polimerizacije

Dijele se na polimere nastale:

a) Lančanom polimerizacijom (radikalnom polimerizacijom). Takve reakcije polimerizacije se sastoje od reakcija inicijacije, propagacije i terminacije. Dolazi do lančastog rasta polimernog lanca.

b) Stupnjevitom polimerizacijom. Takvom polimerizacijom dolazi do stupnjevitog rasta polimernog lanca.

Nomenklatura polimera može se podijeliti u dvije kategorije. U prvoj kategoriji polimeri se imenuju s obzirom na izvor nastajanja, odnosno prema osnovnoj monomernoj jedinici uz dodatak prefiksa poli-. Npr. polietilen, prema monomernoj jedinici etilena. Prema drugoj kategoriji polimer dobiva ime

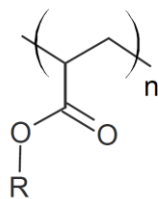
prema karakterističnoj skupini u monomernoj jedinici. Iz različitih polaznih tvari se tvori osnovna monomerna jedinica. Npr. poliesteri, njihova esterska skupina nastaje iz dialkohola i dikiselina [5].

2.2 Poliakrilati

Poliakrilati koji se koriste kao materijal za SLA tehnologiju 3D-ispisa pripadaju u polimernu skupinu duromera, čija su svojstva: visoka prozirnost, dobra žilavost i elastičnost i prilično dobra otpornost na toplinu do temperature koja iznosi 450 K u uvjetima suhog zraka [8].

Duromeri su viskozni polimeri građeni od gusto umreženih makromolekula. Dobivaju se u dva stupnja: u prvom stupnju formira se reaktivna duromerna smola (koja je viskozna) i u drugom stupnju zagrijavanjem prelazi u svoj konačni oblik, odnosno u trodimenzijski makromolekulski sustav. Duromer je netopljiv, netaljiv i ne može bubriti. Takva struktura nastaje ireverzibilnim umrežavanjem linearnih makromolekula kovalentnim kemijskim vezama. Zagrijavanjem na visoke temperature kemijski se razgrađuju pucanjem primarnih veza. Temperatura staklastog prijelaza, staklište, im je značajno ispod sobne temperature [6, 8].

Poliakrilati se sintetiziraju polimerizacijom akrilnih estera. Formirajući plastične materijale značajne prozirnosti i fleksibilnosti. Primjenjuju se prvenstveno u bojama i drugim površinskim premazima, u ljepilima i tekstilu. Najčešći poliakrilati koji se koriste su metilni poliakrilati i etilni poliakrilati. Obje vrste metilni poliakrilati i etilni poliakrilati su zapaljive tekućine koje su sklone spontanoj polimerizaciji, što znači da dolazi do reakcije spajanja monomera akrilatnih molekula u dugački polimerni lanac [8].



Slika 2. Struktura poliakrilata [8]

2.2.1 Karakteristike poliakrilatne smole High Temperature

Poliakrilatna smola koja se koristi za stereolitografiju je fotopolimer koji prelazi iz kapljevito u čvrsto stanje pri izlaganju svjetlu, valne duljine 405 nm. Fotopolimer se mora sastojati od tri bazne komponente: fotoinicijatora, poliakrilatnih monomera, te poliakrilatnih oligomera. Fotoinicijator apsorbira svjetlo zatim započinje stvaranje radikala ili iona koji potiču polimerizaciju. Monomeri se ponašaju kao reaktivno otapalo, te su ukomponirani u polimernu mrežu. Oligomeri služe kao

polimerno vezivo koje će polimerizacijom graditi kostur 3D mreže modela. Karakteristike koje sadrži poliakrilatna smola High Temperature su: izuzetna trajnost, vodena bijela boja, izvrsna bistrina, otpornost na promjenu boje pri visokim temperaturama, izvrsna fleksibilnost i žilavost, otpornost na kemijske pare, lužine i kiseline, kao i visoki sjaj. Pruža odličnu kontrolu izrade 3D modela i brzu izradu prototipova. Pravilan izbor komponenata fotopolimera su ključni za što bolju izvedbu svojstava i primjene predmeta ili modela koji se izrađuje. Fotoinicijator određuje brzinu kemijske reakcije inicijacije i prodiranje upadnog svjetla u uzorak. Brzina polimerizacije ovisi o reaktivnosti funkcionalnih skupina, akrilatnih monomera i oligomera, o njihovoj koncentraciji i viskoznosti, koji će utjecati na reakciju propagacije i terminacije. Kemijska struktura monomera i oligomera su također važni. Bitni su za konačni stupanj očvršćivanja, kao i kemijske i fizikalne karakteristike očvršnutog polimera [9].

HDT, odnosno temperatura pri kojoj dolazi do deformacije pri određenom opterećenju, za poliakrilatnu smolu High Temperature iznosi 289 °C pod djelovanjem opterećenja 0,45 MPa. Naziva se još i "*Heat Distortion Temperature*", temperatura pri kojoj će se određeni polimerni materijal (u ovom slučaju poliakrilatna smola High Temperature) saviti 0,25 mm pod točno određenim opterećenjem [10, 11].

2.2.2 Upotreba poliakrilatne smole High Temperature

Poliakrilatne smole upotrebljavaju se u proizvodnji premaza, boja, lakova, tekstila, dorade kože, za proizvodnju automobilskih proizvoda, te za elastomere otporne na ulja i otporne na visoke temperature. Upotrebljavaju se još kao komonomer kako bi povećali plastičnost krhke i krute plastike. Komonomeri koji se uvedu u polimerni lanac smanjuju krutost polimera kao posljedica smanjenja kristalnosti. Polimeri različitih modificiranih svojstava dobivaju se ovisno o udjelu komonomera [9].

2.3 Svojstva polimera

Svojstva polimera se dijele na mehanička i na nemehanička svojstva, posljedica su kemijskog sastava, raspodjele i veličine molekulskih masa, strukturne građe lanca makromolekula, morfologiji polimera, odnosno prostornom položaju molekula (kristalna, semikristalna i amorfnog građa). Definiranje uvjeta prerade omogućuje utvrđivanje različitih svojstava polimera, njihovog staklišta, topljivosti, stabilnosti, propusnosti, tališta, kristališta te ostalih svojstava s obzirom na kemijski sastav i strukturu polimera. Mijenjanjem jednog ili više svojstava dodavanjem aditiva ili dodavanjem novog polimera, dolazi do promjene svojstava materijala, što je uzrok mijenjanja područja primjene materijala [6].

2.3.1 Mehanička svojstva

Određivanje mehaničkih svojstava je početni korak pri određivanju primjenskih svojstava polimernih materijala. Mehanička svojstva su čvrstoća, tvrdoća, žilavost, duktilnost, elastičnost i krhkost. Čvrstoća je sposobnost tijela da podnese opterećenje bez pojave oštećenja. Tvrdoća je otpornost tijela prema lokalnom prodiranju drugog tijela. Duktilnost se opisuje kao svojstvo materijala da se značajnije deformira prije nego što se pojavi lom. Elastičnost je sposobnost tijela da se nakon prestanka djelovanja sile vrati u svoj početni oblik. Krhkost materijala opisuje njegovu sklonost pojavi loma bez plastične deformacije [12, 13].

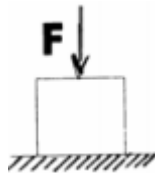
Opća podjela mehaničkih svojstava je s obzirom na: [14]

a) način djelovanja opterećenja:

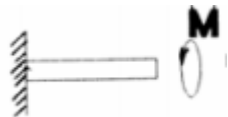
1. tlak



2. vlak



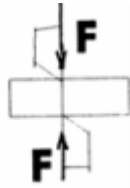
3. torziju (uvijanje)



4. savijanje



5. smicanje



b) način djelovanja opterećenja:

1. statičko
2. dinamičko

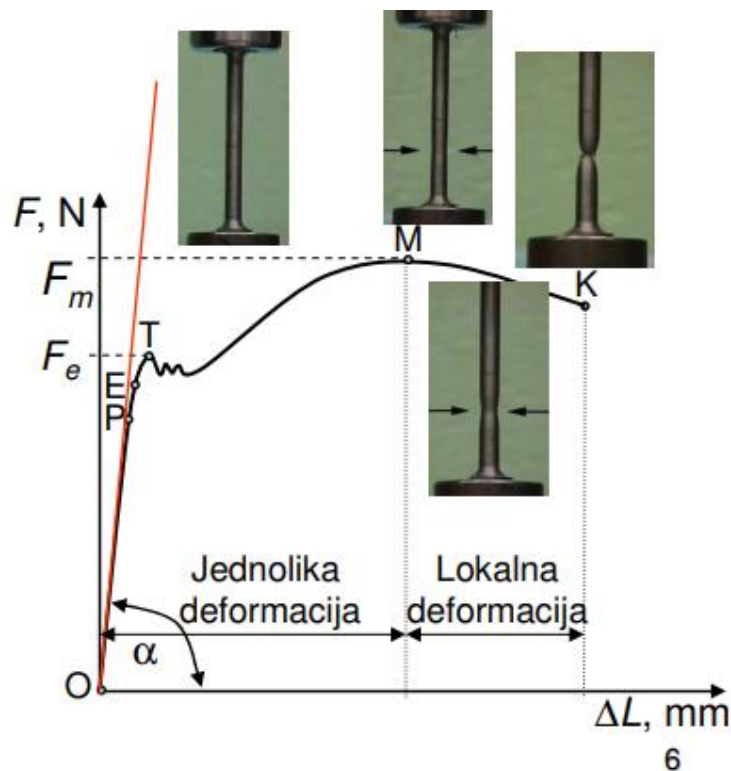
c) primjenu temperature ispitivanja na:

1. sobnoj ($23 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$)
2. povišenoj temperaturi
3. sniženoj temperaturi

d) trajanje djelovanja opterećenja na :

1. kratkotrajna
2. dugotrajna

Statičkim vlačnim eksperimentom identificiraju se osnovna mehanička svojstva: granica razvlačenja, modul elastičnosti (Youngov modul), vlačna čvrstoća, istezljivost, suženje i dr. Provodi se na uređaju kidalici, na kojoj se ispitivani uzorak izlaže kontinuiranom vlačnom opterećenju do loma. Kao rezultat ispitivanja dobije se odnos sile i produljenja [14].



Slika 3. Dijagram ovisnosti sile o produljenju [14]

Na dijagramu se mogu očitati različite faze opterećenja ispitivanog uzorka. U području od ishodišta O do točke P uzorak se produljuje proporcionalno s opterećenjem. Ovisnost vanjske sile o istežanju u tom području je linearna i opisuje se Hookeovim zakonom. Točka P do koje vrijedi linearna funkcija naziva se granicom proporcionalnosti. Nagib Hookeovog pravca, α , opisuje modul elastičnosti (Youngov modul). Slijedeća točka E na dijagramu predstavlja granicu elastičnosti, do koje se događaju samo elastične deformacije. Nakon prijelaza točke E javljaju se plastične deformacije, te se materijal više ne vraća u prvotni oblik nakon prestanka djelovanja sile. Granica razvlačenja, R_e , definira naprezanje koje odvaja područja elastičnih od plastičnih deformacija. Formula za R_e glasi [14]:

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

Opis formule za granicu razvlačenja:

R_e – granica razvlačenja (tečenja), [MPa]

F_e – sila na kojoj je došlo do tečenja materijala, [N]

S_0 – početni presjek, [mm²]

Granice razvlačenja karakteriziraju dvije vrijednosti: gornja granica razvlačenja, R_{eH} i donja granica razvlačenja, R_{eL} . Propisane su tehničkim uvjetima isporuke materijala. Rastezna čvrstoća R_m (vlačna čvrstoća) je bazno mehaničko svojstvo prema kojem se materijali ocjenjuju prema njihovoj mehaničkoj otpornosti. Formula za izračun vlačne čvrstoće glasi:

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

Opis jednadžbe za vlačnu čvrstoću:

R_m – vlačna ili rastezna čvrstoća, [MPa]

F_m – maksimalno postignuta sila, [N]

S_0 – početni presjek, [mm²]

Istezljivost materijala opisuje se izrazom:

$$A = \frac{L_u - L_0}{L_0} * 100, [\%]$$

Opis izraza za istezljivost:

A – istezljivost, [%]

L_u – duljina nakon primjene sile, [mm]

L_0 – početna duljina uzorka, [mm]

Kontrakcija ili suženje materijala opisuje se izrazom:

$$Z = \frac{S_0 - S_u}{S_0} * 100, [\%]$$

Opis izraza za kontrakciju ili suženje materijala:

Z – kontrakcija (suženje) materijala, [%]

S_u – presjek nakon primjene sile, [mm²]

S_0 – početni presjek, [mm²]

Zatim se veličine iz dijagrama ovisnosti sile o produljenju preračunavaju u naprezanje (σ) i jedinično istežanje (ε).

Formula za naprezanje je:

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

Opis formule za naprezanje:

σ – naprezanje, [MPa]

F – sila, [N]

S_0 – početni presjek, [mm²]

Jedinično istezanje opisuje se formulom:

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

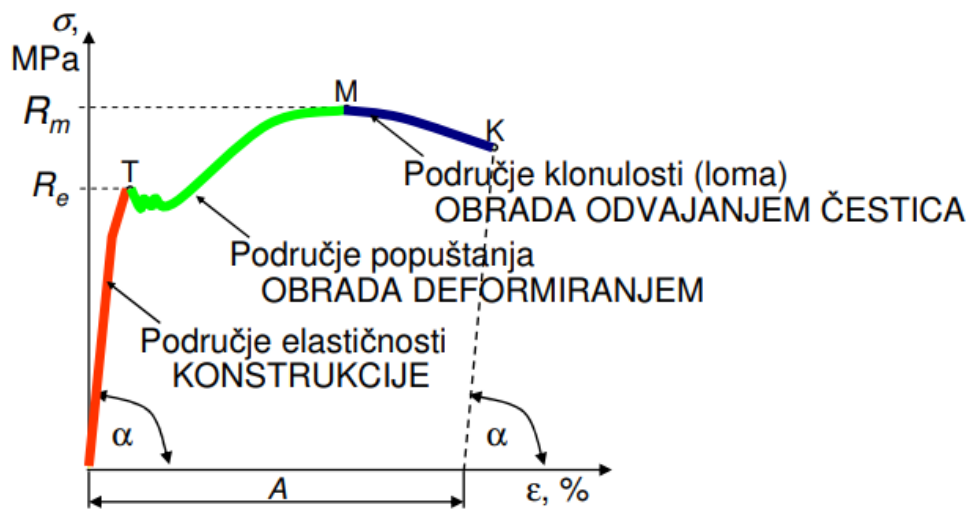
Opis formule za jedinično istezanje:

ε – istezanje, [%]

L_0 – početna duljina uzorka, [mm]

ΔL – promjena duljine, [mm]

Nakon ucrtavanja izračunatih vrijednosti naprezanja i istezanja u koordinativni sustav dobije se dijagram ovisnosti naprezanja o istezanju [14].



Slika 4. Grafički prikaz ovisnosti naprezanja o istezanju [14]

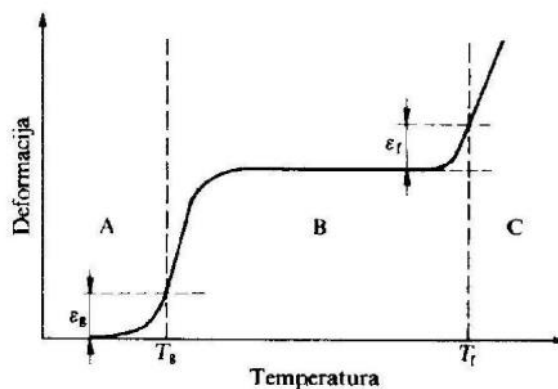
Ispitivanjem različitih materijala utvrđeno je da se s obzirom na dijagram ovisnosti naprezanja o istezanju materijali mogu podijeliti u četiri grupe [14]:

1. materijali sa značajnom granicom razvlačenja
2. materijali s kontinuiranim prijelazom iz elastičnog u viskoelastično područje deformacija
3. materijali bez područja elastičnih i plastičnih deformacija
4. materijali s elastičnom deformacijom.

Ispitivanja je potrebno provoditi u skladu s važećim standardima zbog potrebe međusobnog uspoređivanja dobivenih rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava. Standardi definiraju oblik i mjere ispitivanog uzorka, brzinu opterećivanja, temperaturu pri kojoj se ispitivanje izvodi, načinu provođenja ispitivanja, te izračunavanja rezultata [13].

Termomehanička svojstva

Termomehanička svojstva polimernih materijala opisuju se primjenom sile i temperature. Rezultat ispitivanja je grafički prikaz ovisnosti deformacije o temperaturi, odnosno termomehanička krivulja. Prema odnosu deformacije i temperature postoje tri različita deformacijska stanja: staklasto, viskoelastično te fluidno stanje. Deformacijska stanja opisuju pokretljivost makromolekula u toplinskom gibanju. Prijelaz iz jednog stanja u drugo događa se pri temperaturi na kojoj se značajno mijenja prosječna energija toplinskog gibanja dijelova makromolekule. U staklastom stanju energija toplinskog gibanja dijelova makromolekula nije dovoljna da se prijeđe potencijalna barijera interakcija s drugim dijelovima vlastitih ili okolnih makromolekula, te se elastična deformacija događa promjenom valentnih veza i kutova. U viskoelastičnom stanju, energija toplinskog gibanja segmenata makromolekula dovoljna je za prijelaz potencijalne barijere i makromolekula prelazi u konformaciju istegnutu u smjeru vanjske sile. Takvo područje je prikazano kao plato na termodinamičkoj krivulji. U kapljevitom stanju je visoka pokretljivost dijelova makromolekule, te se oni dinamički gibaju u smjeru djelovanja vanjske sile. Prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje određeno je staklištem, T_g , a prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje je određeno talištem, T_f . Eksperimentalna metoda kojom se određuje staklište, talište te kristalište je diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) [15].



Slika 5. Termomehanička krivulja za linearni amorfni polimerni materijal. A-staklasto stanje, B- viskoelastično stanje, C- viskofludino stanje [15]

2.3.2 Nemehanička svojstva

Otapanje

Kemijska svojstva polimernih materijala su nemehanička svojstva koja se opisuju njihovom topljivosti, postojanošću s obzirom na vanjski utjecaj i utjecajem kemikalija, kao i otpornost na gorivost polimernih materijala. Prvenstveno će se u ovom radu nemehanička svojstva ispitivati putem topljivosti polimernih materijala, odnosno bubrenjem i toplinskom analizom diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.

Otapanje je slučaj raspodjele jedne komponente u drugoj, ali komponente ne reagiraju jedna sa drugom. Dolazi do nastajanja disperznih sustava koji se prema stupnju disperznosti dijele na suspenzije, koloidne te prave otopine. Prave otopine su molekularno disperzni sustavi, gdje se nalaze komponente dispergirane do iona, atoma ili molekula. Karakteristike pravih otopina su afinitet između komponenata, kao i spontano nastajanje otopine. Stvaraju se kada postoje interakcije među komponentama. Do dispergiranja komponenata dolazi spontano. Komponente koje se miješaju mogu biti djelomično topljive, u slučaju ograničenog miješanja, ili potpuno topljive. Miješanjem se dolazi do određene koncentracije otopine, koja je konstantna pri konstantnoj temperaturi i tlaku. Do procesa otapanja polimera dolazi savladavanjem kohezijskih sila između makromolekula polimera i njihovih dijelova uz djelovanje otapala. Proces otapanja polimera kao i svojstva polimernih otopina opisuju se termodinamičkim veličinama: hidrodinamičkim volumenom makromolekula, entalpijom, unutarnjom energijom i slobodnom energijom. Pri negativnoj razlici slobodnih energija otapala i polimera dolazi do otapanja polimernog uzorka [15]:

$$\Delta G = n_1 \Delta G_1 + n_2 \Delta G_2 < 0$$

odnosno uz uvjet da je: $G_{\text{otopine}} < \sum G_{\text{sastojaka}}$.

Opis jednadžbe:

ΔG – razlika slobodne energije 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]

Promjena slobodne energije miješanja koja nastaje otapanjem opisuje se teorijom polimernih otopina. Razlika slobodnih energija je procesa otapanja polimera homogenih, linearnih molekula prema Hugginsu je [15]:

$$\Delta G_{\text{otap}} = RT(n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2 + n_1 V_2 \chi^0)$$

Opis jednadžbe:

ΔG_{otap} – promjena slobodne energije miješanja, [J]

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

T – temperatura, [K]

n_1 – broj molova otapala, [mol]

V_1 – volumni udio otapala

n_2 – broj molova polimera, [mol]

V_2 – volumni udio polimera

χ^0 – Flory-Hugginsov interakcijski parametar

„Flory-Hugginsov interakcijski parametar, χ , je termodinamičko svojstvo polimerne otopine, a određuje veličinu međudjelovanja polimer-otapalo.“ [15]. χ je veličina kojom se opisuje intenzitet interakcija između otapala i polimera. Vrijednosti veće od χ_{krit} karakteriziraju termodinamički slabo otapalo, dok vrijednosti manje od χ_{krit} karakteriziraju termodinamički dobro otapalo [15].

Svojstva realnih otopina opisuju se parcijalnim funkcijama jer nisu aditivna, svojstva pojedinih komponenata razlikuju od onih u otopini. Kemijski potencijal, μ , opisuje ponašanje svake komponente otopine [15]:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i}$$

Opis formule za kemijski potencijal:

μ – kemijski potencijal, [J mol⁻¹]

∂G – promjena slobodne energije otapanja, [J]

∂n_i – promjena broja molova komponente i, [mol]

Kemijski potencijal određuje se promjenom slobodne energije otapanja kada se količina i-te komponente u otopini promijeni za jedan mol uz konstantne veličine drugih komponenata te pri stalnoj temperaturi tlaku. Može se izraziti i u ovisnosti o temperaturi, koncentraciji i volumenu. Za jedan mol otopine vrijedi [15]:

$$\mu_1 = \mu_{1,0} + RT \ln X_1$$

Opis izraza:

μ_1 – kemijski potencijal pri jednom molu otopine, [J mol⁻¹]

$\mu_{1,0}$ – kemijski potencijal otapanja 1 mola čiste komponente, [J mol⁻¹]

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

T – temperatura, [K]

X_1 – molni udio i-te komponente u smjesi

Kemijski potencijal u otopini je niže vrijednosti od kemijskog potencijala prije otapanja, pa je $\Delta\mu_i$ vrijednost negativna, odnosno razlika kemijskih potencijala. „Loša“ otapala su definirana malom vrijednosti ΔG_i , dok su „dobra“ otapala definirana velikim vrijednostima. Parametar topljivosti, δ je veličina koja definira mjeru intenziteta interakcija istovrsnih molekula, odnosno mjera intenziteta interakcija molekula u samom polimeru ili u samom otapalu. Opisuje međudjelovanje polimera i otapala, definira se jednadžbom [15]:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E^V}{V} \right)^{1/2} .$$

Opis jednadžbe:

δ – parametar topljivosti

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

Topljivost dviju tvari raste smanjenjem razlika njihovih gustoća kohezijskih energija. Polimeri su topljivi samo u onim otapalima koja imaju približnu ili istu vrijednost parametara topljivosti. Visoke vrijednosti se većinom odnose na polarne tvari dok se niske vrijednosti većinom odnose na nepolarne tvari [15].

Otapanje polimera je kompliciran proces koji se sastoji od tri stupnja. Prvo se polimer stavi u otapalo pri tome nema nikakvih vidljivih međusobnih interakcija između polimera i otapala. Nakon toga započinje difundiranje molekula otapala u polimer, polimer apsorbira molekule otapala i nastane gel. Polimer povećava volumen kao i masu, mijenja se polimerna struktura. Taj stupanj određuje cjelokupnu brzinu procesa otapanja polimera. Zatim se stvara homogena faza, kada se čestice polimera razmaknu i difundiraju odvojeno te se stvori prava otopina. Bubljenje polimera se može podijeliti na ograničeno i neograničeno. Neograničeno bubrenje polimera je ono kod kojeg dolazi do spontanog prijelaza u otapanje [15].

Za ispitivanje kemijskih svojstava, u ovom slučaju topljivosti polimera, važno je znati je li polimer podložan bubrenju u različitim kapljevinama. Stupanj bubrenja se opisuje kao količina tekućine apsorbirane jedinicom mase. Može se odrediti volumetrijski i gravimetrijski. Gravimetrijskom metodom se mjeri masa uzorka prije i nakon bubrenja, te se stupanj bubrenja, α računa prema formuli [15]:

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

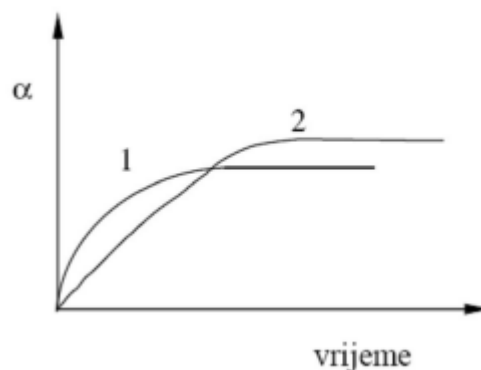
Opis formule bubrenja:

α – stupanj bubrenja

m – masa uzorka polimera nakon bubrenja, [g]

m_0 – masa nabubrenog polimernog uzorka, [g].

Određuje se za polimere ograničenog bubrenja jer se kod neograničenog bubrenja polimer počinje otapati, a posljedica je smanjenje mase uzorka. Stupanj bubrenja mijenja se u ovisnosti s vremenom, dok nakon određenog vremena postaje konstantan [15].

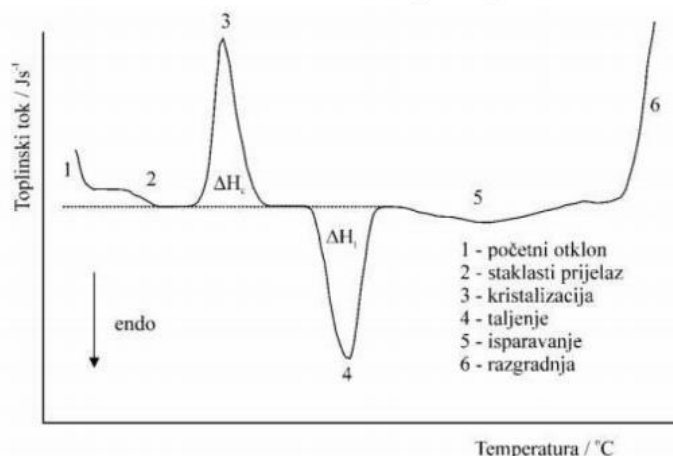


Slika 6. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu za dva različita polimerna materijala [15]

Kod umreženih polimera dolazi do ograničenog bubrenja, proces se sastoji od dvije faze. Prva faza u kojoj nema vidljivih interakcija između polimera i otapala. Kod druge faze dolazi do vidljivih interakcija, molekule otapala difundiraju između polimernih makromolekula koje bubre i nastaje gel. Kod ograničenog bubrenja ne dolazi do spontanog otapanja zbog umreženja u polimeru u kojem su polimerni lanci povezani kemijskim vezama [15].

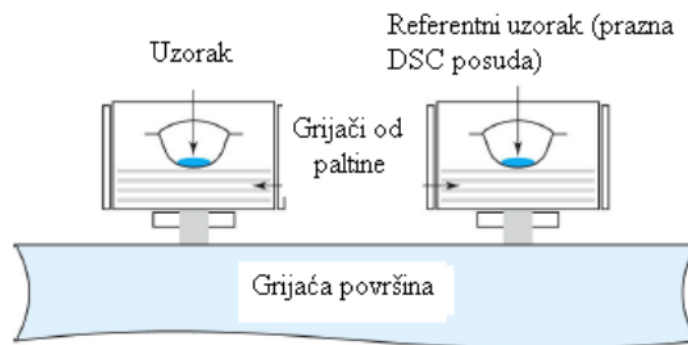
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna ili razlikovna kalorimetrija jedna je od najčešćih toplinskih analiza. Primjenjuje se za karakterizaciju anorganskih materijala, keramike, metala, organskih i polimernih materijala. Materijal se izlaže kontroliranom temperaturnom programu pri kontroliranoj atmosferi. DSC analizom određuje se temperatura staklastog prijelaza, odnosno staklište (T_g), temperatura taljenja, talište (T_m), temperatura kristalizacije, kristalište (T_c), entalpija zagrijavanja i entalpija hlađenja (ΔH), moguće je još odrediti kinetiku toplinske i termooksidativne razgradnje kao i kinetiku kristalizacije. Porastom temperature dolazi do promjena u materijalu, odnosno prvo nastupa zagrijavanje materijala, zatim taljenje, te oksidacija i na kraju razgradnja [16, 17].



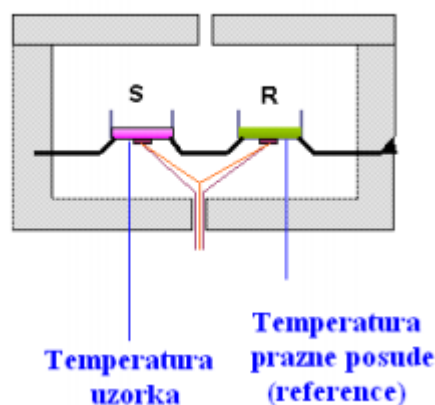
Slika 7. Prikaz DSC termograma [17]

Postoje dva tipa DSC instrumenta: DSC s mogućnošću kompenzacije snage i DSC s toplinskim tokom. DSC s mogućnošću kompenzacije snage mjeri razliku u snazi koja je potrebna za održavanje uzorka i referentnog materijala na istoj temperaturi pri kontroliranom temperaturnom programu. Čelije se zagrijavaju odvojeno prema temperaturnom programu i uz pomoć odvojenih senzora im se mjere temperature [16, 17].



Slika 8. DSC instrument s mogućnošću kompenzacije snage [17]

DSC s toplinskim tokom sadrži jedan grijač pomoću kojeg se povisuje temperatura obiju ćelija. Temperaturne razlike nastale egzotermnim/endotermnim utjecajima u ispitivanom uzorku bilježe se u funkciji temperature [17].



Slika 9. DSC instrument s toplinskim tokom [17]

Toplinski tok se izračunava prema izrazu:

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

$\frac{dH}{dt}$ – toplinski tok, [J s⁻¹]

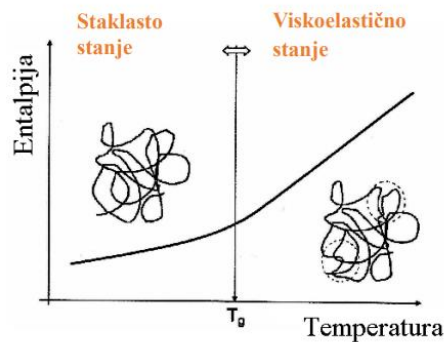
C_p – toplinski kapacitet pri stalnom tlaku, [J K⁻¹]

$\frac{dT}{dt}$ – brzina zagrijavanja, [K s⁻¹]

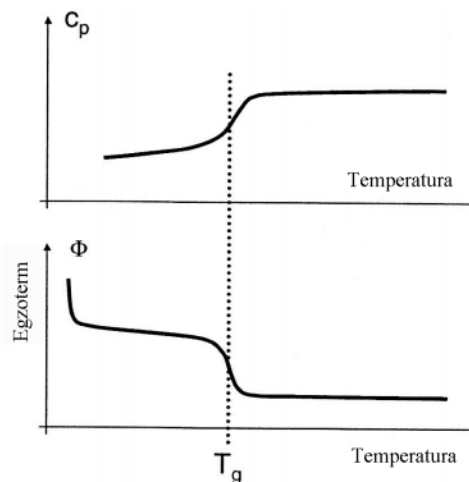
Princip rada se opisuje prvo sa stavljanjem ravnog uzorka u posudicu s ciljem da se postigne što bolji toplinski kontakt između uzorka, posudice i metala koji prenosi toplinu. Zatim dolazi do simetričnog grijanja ispitivanog uzorka i referentnog materijala. Simetrično zagrijavanje postignuto je konstrukcijom peći od materijala s visokom toplinskom provodnošću. Mjeri se temperaturna razlika

između ispitivanog uzorka i referentnog materijala. Mjerni signal odgovara razlici toplinskog toka, za obradu dobivenih mjernih podataka koristi se računalo [17].

Temperatura staklastog prijelaza (staklište, T_g) svojstvo je amorfni polimerni materijala, mjera promjene toplinskog kapaciteta. Predstavlja prijelaz između dva stanja, staklastog u viskoelastično stanje. U staklastoj fazi molekule su statičnom stanju, mogu samo neznatno vibrirati ali nisu pokretljive i vrijedi kod temperature $T < T_g$. Kod viskoelastičnog stanja dolazi do pokretanja molekula, pri temperaturi $T > T_g$ [17].



Slika 10. Grafički prikaz odnosa entalpije i temperature za amorfni polimerni materijal [17]



Slika 11. Prikaz određivanja temperature staklastog prijelaza DSC tehnikom [17]

Izraz prema kojem se određuje specifični toplinski kapacitet:

$$c_p = \frac{1}{m} * \frac{dH}{dT}$$

Opis izraza za specifični toplinski kapacitet:

c_p – specifični toplinski kapacitet, [J g⁻¹ K⁻¹]

m – masa polimernog materijala, [g]

$\frac{dH}{dT}$ – diferencijalna ovisnost entalpije o temperaturi, [J K⁻¹]

Jednadžba za rezoluciju:

$$\phi = m * c_p * \beta$$

Pojašnjenje jednadžbe za rezoluciju:

ϕ – rezolucija, [J min⁻¹]

m – masa polimernog materijala, [g]

c_p – specifični toplinski kapacitet, [J g⁻¹ K⁻¹]

β – brzina zagrijavanja, [K min⁻¹]

Kod temperature taljenja (tališta, T_m) čvrsta i tekuća faza su u termodinamičkoj ravnoteži. Njihove Gibbsove energije jednake su:

$$G_1 = G_2$$

Izraz za Gibbsove energije se može napisati u obliku:

$$H_1 - TS_1 = H_2 - TS_1,$$

te se iz izraza dobiva talište:

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

Pojašnjenje izraza za talište:

T_m – temperatura taljenja, [K]

ΔH – razlika entalpija kristalne i krute faze (toplina taljenja), [J mol⁻¹]

ΔS – razlika entropije kristalne i krute faze (povećanje nereda pri taljenju kristalne faze), [J mol⁻¹ K⁻¹]

Na razliku entropije utječe fleksibilnost lanaca makromolekula u polimernom materijalu. Pri većoj fleksibilnosti i većoj pokretljivosti lanaca dolazi do povišenja tališta. Orijentacije lanca također utječu na talište, u slučaju istegnuća polimernog lanca u gumastoj fazi dolazi do smanjenja razlike entropije i povišenja tališta. Nepravilnosti u polimernim lancima dovode do smanjenja tališta jer nesavršeni

kristali imaju malu razliku entalpije. Talište ovisi i o veličini kristala, mali kristali imaju za posljedicu manje talište [17].

2.4 Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja, engl. *Additive Manufacturing* (AM), je skup tehnologija koje služe za brzo formiranje modela koji se stvara iz virtualnih podataka, pojam AM odnosi se na 3D-ispis modela. Naglasak aditivne proizvodnje je na brzini stvaranja i na ishodu prototipova ili osnovnih modela iz kojih se mogu dalje razvijati modeli i u konačnici stvoriti proizvodi. Osnova ovakve tehnologije je model koji se dizajnira računalno potpomognutim trodimenzionalnim softverskim dizajnom, 3D CAD. Model se izravno izrađuje iz virtualnog u fizički oblik. Aditivnom proizvodnjom pojednostavljuje se proces proizvodnje kompleksnih 3D modela direktno iz CAD podataka [1].

Značajke aditivne proizvodnje

Dijelovi predmeta, modela, proizvode se dodavanjem materijala u slojevima. Svaki sloj je tanki poprečni presjek dijela modela izvedenog iz CAD podataka. Što je sloj tanji to je model bliži izvornom projektiranom virtualnom modelu. Uređaji koji koriste aditivnu tehnologiju razlikuju se po upotrebi materijala za izradu trodimenzionalnog modela, po izradi slojeva i po spajanju slojeva zajedno u model, odnosno predmet. Takve razlike između uređaja određivat će faktori poput preciznosti izrade predmeta i njegovih mehaničkih i kemijskih svojstava. Također će određivat faktori kao što je brzina izrade predmeta, koliko je vremena potrebno za naknadnu obradu predmeta, veličini uređaja te ukupna cijena uređaja i proizvodnje predmeta [1].

Princip rada aditivne proizvodnje

Aditivna proizvodnja sastoji se od izrade virtualnog CAD modela do fizičke izrade predmeta, proces se sastoji od nekoliko koraka [1].

1. korak: Projektiranje modela u CAD programskom paketu

Prvi korak u svakom procesu razvoja modela je osmišljavanje kako bi model trebao izgledati i funkcionirati. Ako se pri izradi modela koristi tehnologija aditivne proizvodnje, opis modela mora biti u digitalnom obliku koji zatim omogućava stvaranje fizičkog predmeta ispisom. Stvaranje dijelova modela započinje softverskim modelom koji potpuno opisuje vanjsku geometriju modela [1].

CAD je skraćenica za engl. naziv *Computer Aided Design* za koji bi hrvatski prijevod bio računalno potpomognuti dizajn. Odnosi se na programe koji se koriste za pomoć u dizajniranju raznih modela za sve vrste industrija. Pomoću CAD programa moguće je izraditi kompletni model u imaginarnom

prostoru, omogućavajući lakšu vizualizaciju svojstava modela kao što su visina, širina, duljina, materijal i boja prije izrade. Za potrebe ovog završnog rada koristio se Autodesk Fusion 360 CAD program [1].



Slika 12. Primjer modela žiga u Fusion 360 programu

2. korak: Prevođenje u STL

Skoro svaka aditivna proizvodnja koristi STL format datoteke. Termin STL izveden je iz riječi stereolitografija (STL, engl. *STereoLithography*), koja je bila prva komercijalna tehnologija aditivne proizvodnje 3D sustava u 1990.-ima. STL je jednostavan način opisa CAD modela s obzirom na njegovu geometriju [1].

3. korak: Prijenos STL datoteke na uređaj za aditivnu proizvodnju

STL datoteka koja opisuje model mora se prenesti na uređaj koji koristi aditivnu proizvodnju. No sam ispis nije jednak kao i na 2D-pisaču gdje se pritisne samo odgovarajući zahtjev za ispis, već softver za sustav aditivne proizvodnje ima poseban vizualizacijski program koji dozvoljava korisniku da manipulira sa modelom ili modelima koji se ispisuju. Korisnik može pozicionirati model ili modele po želji i promijeniti im orijentaciju i njihov položaj tijekom ispisa u uređaju. Uobičajeno je da se ispisuju više modela za vrijeme jednog ispisa na uređaju. To mogu biti isti predmeti ili različiti STL predmeti koji se ispisuju. Neki programi mogu zahtijevati AM dio da bude malo veći ili nešto manji od originala zbog određenih zahtjeva ispisa koji svaki predmet mora ispuniti, pa se može izgraditi skaliranje prije izrade predmeta [1].

4. korak: Podešavanje uređaja za ispis

Svi uređaji koji se osnivaju na principu aditivne proizvodnje imat će neke parametre podešavanja koji su karakteristični za proces ili uređaj. Neki uređaji su dizajnirani samo za upotrebu nekoliko specifičnih materijala te će imati zadane parametre kod postavki za ispis modela kao što je debljina

sloja ili neki drugi parametar. Drugi uređaji koriste će razne materijale ali će i dalje imati određene parametre kod ispisa kojih se treba pridržavati kako bi model koji će se ispisivati mogao biti što kvalitetniji. Takvi uređaji imaju brojne mogućnosti postavljanja parametara. Česti slučaj je da kompleksniji modeli imaju zadane postavke ili opciju spremanja datoteka iz prethodno definiranih postavki kako bi se ubrzao postupak postavljanja uređaja i u svrhu sprječavanja nastajanja pogrešaka. Operater koji upravlja uređajem mora provjeriti ima li dovoljno materijala za izradu modela (predmeta). Karakteristično je za uređaje koji koriste prah da se prah često prosijava i naknadno unosi što predstavlja dio postupka podešavanja uređaja. Za procese kod kojih se koristi ploča, ona mora biti postavljena i izravnata s obzirom na apscisu i ordinatu, s obzirom na platformu pisaača, odnosno na x i y osi, ali neki od takvih postupaka su automatizirani, no na većini uređaja ovakve operacije mora obavljati obučeni operater [1].

5. korak: Izrada modela u slojevima

Prvih nekoliko faza aditivne proizvodnje su na pola automatizirani procesi koji mogu zahtijevati ručnu kontrolu operatera, interakciju i donošenje odluka, bez obzira što se koriste računala. Kada su ovi koraci gotovi, proces se prebacuje na računalnu kontrolu. Svi uređaji koji se baziraju na aditivnoj proizvodnji će imati sličan slijed postavljanja slojeva, uključujući visinu platforme koja je podesiva, mehanizme nanošenja odnosno rasipavanja materijala i naposljetku formiranje poprečnog presjeka sloja. Neki od uređaja će kombinirati faze taloženja i formiranja sloja dok će ih neki uređaji zasebno odrađivati. Ako se u međuvremenu ne pojavi pogreška kod ispisa, uređaj će ponavljati procese spajanja slojeva do potpune izrade predmeta. Najčešća pogreška u ovom koraku procesa izrade modela je nestanak materijala koji bi trebao biti dovoljan za ispis predmeta [1].

6. korak: Uklanjanje i čišćenje nepotrebnih dijelova modela

Idealni slučaj bi bio da se nakon ispisa predmet odmah može koristiti. U nekim rijetkim situacijama to može biti slučaj no u većini nije, te će predmeti trebati naknadnu obradu prije njihova korištenja. U svim slučajevima predmet mora biti odstranjen od platforme na kojoj je izrađen ili uklonjen od viška materijala iz kojeg je izrađen i koji okružuje predmet. Kod nekih procesa izrade predmeta koriste se sekundarni potporni materijali, dodatni materijal koji se koristi uz onaj za izradu samog predmeta. Kod ovog koraka potrebna je ručna obrada predmeta kako bi se uklonio višak materijala koji je služio kao potpora pri ispisu [1].

7.korak: Naknadna obrada

Naknadne obrade odnose se na procese usavršavanja predmeta za korištenje. Ovaj korak može uključivati abrazivnu završnu obradu, kao što je poliranje, nanošenje premaza i dr. Neke naknadne

obrade mogu uključivati kemijske ili termičke tretmane radi postizanja konačnih potrebnih svojstava predmeta [1].

8. korak: Primjena

Nakon naknadne obrade predmet je spreman za upotrebu. Neki od uređaja aditivne proizvodnje stvaraju predmete ili dijelove predmeta koji sadrže malene šupljine unutar njih, što može uzrokovati oštećenje predmeta pod mehaničkim naporom. Može se dogoditi i da neki procesi aditivne proizvodnje uzrokuju degradaciju, povezivanje i kristalizaciju materijala do koji ne smije dolaziti tijekom ispisa. U gotovo svim slučajevima nakon ispisa predmet sadrži anizotropna svojstva, različita svojstva u ovisnosti o smjeru promatranja predmeta. Proces i materijali aditivne proizvodnje se ubrzano poboljšavaju te inženjeri i operateri koji se bave aditivnom proizvodnjom moraju biti u korak s napredovanjem kako bi lakše zadovoljili potrebe potrošača i održavali kvalitetu proizvoda nastalih ovakvom vrstom tehnologije [1].

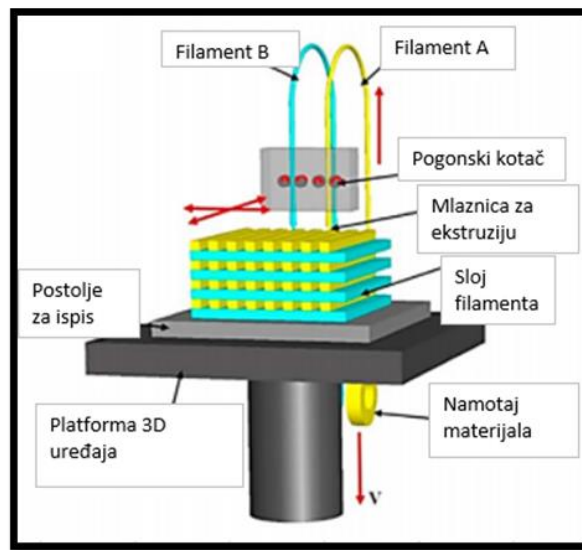
2.4.1 Podjela aditivnih tehnologija

Metode aditivne proizvodnje služe u svrsi izrade kompleksnih struktura visoke rezolucije. Pružaju mogućnost ispisa velikih struktura sa smanjenim udjelom sadržanih defekata unutar struktura i poboljšanim mehaničkim svojstvima, to su ključni čimbenici koji su potaknuli veliki razvoj aditivnih tehnologija. Najčešća aditivna tehnologija koja se koristi za ispis 3D modela ili predmeta koja koristi polimerni filament je FFF (engl. *Fused Filament Fabrication*), proizvodnja rastaljenim filamentom. Ostale tehnologije koje se koriste su: selektivno lasersko sinteriranje, SLS (engl. *Selective Laser Sintering*), raspršivanje materijala (engl. *PolyJet*), selektivno lasersko taljenje, SLM (engl. *Selective Laser Melting*), trodimenzionalno tiskanje, 3DP (engl. *Three-Dimensional Printing*), fotopolimerizacija, SLA (engl. *StereoLithography*) [1, 18].

FFF (engl. Fused Filament Fabrication)

Proizvodnja rastaljenim filamentom jedna je od najčešćih tehnologija aditivne proizvodnje, a kao materijal se koristi plastomerni polimer za 3D-ispis slojeva predmeta koji se ispisuje. Materijal se zagrijava na mlaznici dok ne dosegne viskoelastično stanje te se zatim istiskuje na platformu ili na prethodno otisnut sloj. Svojstva termoplastičnih polimera vrlo su bitna za ovu metodu jer omogućuju da se lanci polimera međusobno povežu tijekom ispisa, odnosno slojevi polimera, a zatim zajedno očvrstnu na sobnoj temperaturi nakon ispisa. Parametri koji utječu na mehanička svojstva predmeta nakon ispisa su debljina i orijentacija sloja, kao i prazan prostor između slojeva. Pokazalo se nizom ispitivanja da iskrivljenja unutar slojeva dovode do mehaničke slabosti ispisa. Glavne prednosti FFF tehnologije su niska cijena, brzina i jednostavnost postupka, dok su s druge strane velike mane metode

loša mehanička svojstva, loša površinska kvaliteta i limitirani izbor termoplastičnih polimera koji bi se mogli koristiti za FFF metodu [1, 18].

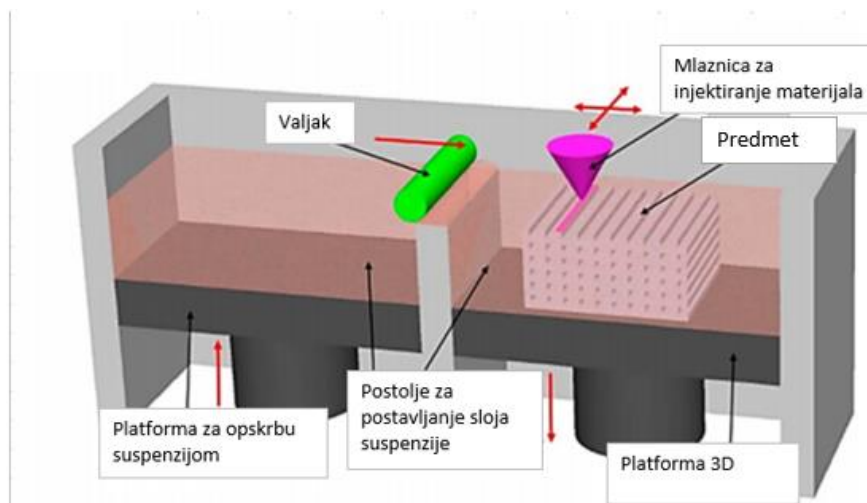


Slika 13. Shematski dijagram FFF metode aditivne proizvodnje [1]

PBF (engl. Powder Bed Fusion)

Powder Bed Fusion, obuhvaća tehnologije aditivne proizvodnje koji se odnose na skrutnjivanje čestica praha u određeni model koji je kreiran CAD programom. Tehnologije rade na principu izrade tankih slojeva praha koji je raspoređen jednako po platformi 3D-pisača, svaki sloj je s drugim povezan djelovanjem lasera ili vezivnim sredstvom. Slojevi koji su iznad prethodno izrađenih slojeva pudera zajedno se spajaju do konačnog 3D predmeta. Višak praha uklanja se djelovanjem vakuuma te se po potrebi provodi daljnja obrada predmeta i dodatni posttretmani kao što je sinteriranje, infiltracija ili prevlačenje. Najvažniji čimbenici ovakvog procesa aditivne proizvodnje su raspodjela i pakiranje čestica praha koje određuju gustoću ispisanog predmeta. Laser se koristi samo za praške s niskom temperaturom taljenja, a u protivnom se koristi tekuće vezivo. SLS (engl. *Selective Laser Sintering*), selektivno lasersko sinteriranje je tehnologija koja se koristi za razne polimere, metale i legure u obliku praha, dok se tehnologija SLM (engl. *Selective Laser Melting*), odnosno selektivno lasersko taljenje koristi samo za određene metale poput čelika ili aluminija. Djelovanjem lasera kod tehnologije SLS ne dolazi do potpunog taljenja praha materijala, nego se djelovanjem povišene lokalne temperature na površini zrna spajaju čestice praha na molekularnoj razini. S druge strane metodom SLS dolazi do potpunog taljenja čestica praha i stapanja nakon laserskog djelovanja, što rezultira visokom kvalitetom mehaničkih svojstava [1, 18].

mlaznice na podlogu. Kapljice tvore kontinuiran uzorak koji se zatim očvrstne do određene razine kako bi mogao podnijeti slijedeći sloj tiskanog materijala. Ova metoda je brza i učinkovita, pomoću nje se mogu izraditi komplekse i fleksibilne strukture. Materijali koji se koriste mogu biti na bazi voska ili tekućih suspenzija. Filamenti na bazi voska tope se i talože na hladnoj podlozi koja dovodi do očvršćivanja sloja materijala zbog procesa hlađenja. S druge strane tekuće suspenzije očvršćuju se isparavanjem tekućine. Čimbenici koji određuju kvalitetu predmeta izrađenog ispisom injektiranjem su: distribucija i veličina čestica, viskoznost materijala, brzina injektiranja, veličina mlaznice i brzina ispisa. Glavni nedostaci metode su: održavanje obradivosti, adhezija između slojeva koja dovodi do nedovoljnog sljepljivanja između slojeva [1, 18].



Slika 15. Shematski prikaz metode ispisivanja injektiranjem [1]

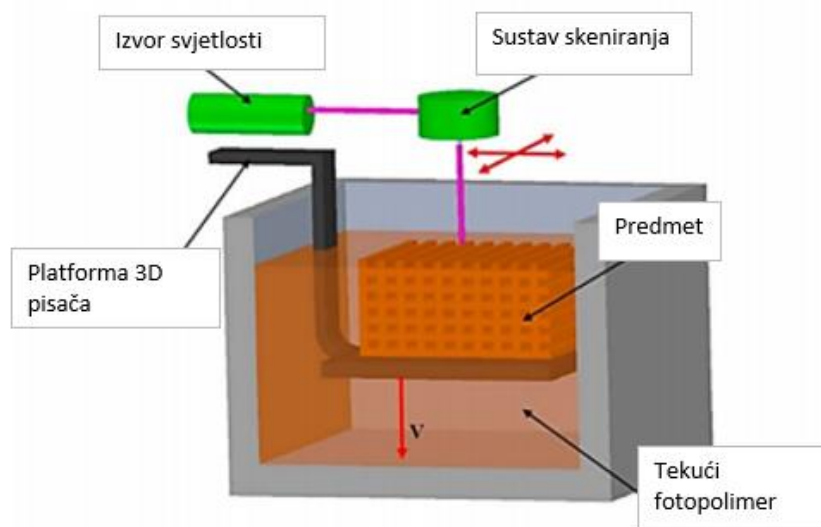
Raspršivanje materijala (engl. PolyJet)

PolyJet je tehnologija aditivne proizvodnje koja se koristi za 3D-ispis glatkih, precizno izrađenih modela, prototipova ili alata. Prednost je visoka točnost izrade i razlučivost sloja, ispis kompleksnih geometrijskih struktura te najširi raspon upotrebe materijala. Proces izrade modela započinje dizajniranjem CAD modela i odabirom te pripremom materijala za izradu, kao i pripadajućih potpornih struktura. Zatim započinje izrada modela, na ravnu podlogu nanosi se tanak sloj fotopolimernog materijala koji se očvršćuje djelovanjem UV svjetla. Radna podloga se spušta i proces se ponavlja do kraja izrade modela. Nakon izrade modela, uklanjaju se potporne strukture mehaničkim ili kemijskim postupcima (upotrebom selektivnih otapala) [18, 19].

Stereolitografija (SLA)

Stereolitografija jedna je od najranije razvijenih tehnologija aditivne proizvodnje, razvijena je 1986. UV svjetlost ili elektronska zraka koriste se kao inicijatori za lančanu reakciju na sloju smole ili otopine monomera. Monomeri (na bazi akrila ili epoksi spojeva) su UV aktivni i odmah se

konvertiraju u polimerne lance nakon inicijalizacije odnosno reakcije radikalizacije. Nakon polimerizacije sloj smole je očvrstnut kako bi mogao izdržati slijedeće ispisane slojeve koji tvore na kraju predmet. Neizreagirana smola uklanja se nakon završetka ispisivanja. Za postizanje poboljšanja mehaničkih svojstava ispisanog modela ili predmeta koriste se posttretmani (naknadne obrade), kao što je zagrijavanje na određene temperature ili foto-očvršćivanje. SLA tehnologijom izrađuju se predmeti s finom rezolucijom od 10 μm . S druge strane postupak je dosta skup i spor, s ograničenim brojem materijala za upotrebu. Kinetika reakcija koje se odvijaju je kompleksna kao i postupak očvršćivanja. Faktori koji utječu na kvalitetu ispisa su debljina sloja, energija UV svjetlosti ili elektronske zrake. SLA se koristi za aditivnu proizvodnju složenih nanokompozita [1, 18].



Slika 16. Shematski prikaz SLA metode [1]

2.4.2 Naknadne obrade

Većina procesa aditivne proizvodnje zahtijeva naknadnu obradu predmeta nakon proizvodnje, zbog točno predviđenog oblika, prikladnosti i/ili funkcije. Ovisno o metodi koja se koristi kod AM razlozi za naknadnu obradu variraju [1].

Naknadne obrade obuhvaćaju: [1]

1. uklanjanje potporne strukture
2. poboljšanje kvalitete teksture površine predmeta
3. poboljšanje preciznosti
4. estetska poboljšanja
5. poboljšanja svojstava koristeći netermičke metode
6. poboljšanja svojstava koristeći termičke metode.

1. Uklanjanje materijala

Najčešći postupak naknadne obrade je uklanjanje potpornih struktura ili materijala koji okružuju predmet nakon ispisa. Potporni materijali mogu biti klasificirani u dvije kategorije: a) materijale koji okružuju predmet kao prirodni nusprodukt procesa ispisa predmeta (prirodne potpore) i b) krute strukturne materijale koji su dizajnirani tako da služe za podršku, obuzdavanje ili učvršćivanje predmeta na platformi za ispis (sintetičke potpore) [1].



Slika 17. Uzorci epruveta ispisanе pod kutom od 45°, položene na potpornom materijalu

U postupcima gdje je predmet ispisan unutar potpornog materijala, takav predmet se mora ukloniti prije uporabe iz okolnog potpornog materijala. Postupci koji imaju uporabu okolne prirodne potpore najčešće su na bazi praha, odnosno PBF tehnologija. Kada je ispisan predmet PBF tehnologijom, potrebno je omogućiti fazu hlađenja. Predmet mora ostati neko vrijeme unutar prirodne potpore kako bi se umanjila mogućnost izobličenja uzrokovanoг nejednolikim hlađenjem. Vrijeme hlađenja ovisi o vrsti korištenog materijala i veličini predmeta. Nakon što je faza hlađenja gotova, postoji nekoliko metoda pomoću kojih se predmet uklanja iz okolnog rastresitog praha. Cijeli se ispisan sustav uklanja iz uređaja i postavlja na odgovarajuću površinu na kojoj se vrši ručno odstranjivanje okolnog potpornog materijala. Za ručnu obradu obično se koriste četke, komprimirani zrak i lagano pjeskarenje za uklanjanje praha koji nije čvrsto zadržan na predmet, dok se s alatima za obradu drveta ili nekog drugog tvrdog materijala koriste za dijelove okolne potpore koji su sinterirani na površini predmeta ili zarobljeni u unutarnjim šupljinama predmeta [1].

U postupcima gdje nije dovoljna samo prirodna okolna potpora koristi se sintetička potpora. Sintetička potpora može biti od primarno korištenog materijala za izradu predmeta ili može biti od sekundarnog materijala. Razvoj sekundarnih materijala bio je ključan za pojednostavljivanje uklanjanja sintetičke potpore jer su takvi materijali dizajnirani tako da budu slabiji, topivi u odgovarajućem otapalu ili da se tope pri nižoj temperaturi od materijala od kojeg je izrađen predmet.

Orijentacija predmeta s obzirom na primarnu os platforme pisaača značajno utječe na stvaranje i uklanjanje sintetičke potpore [1].

2. Poboljšanje kvalitete teksture površine predmeta

Predmeti nastali AM tehnologijom, odnosno aditivnom proizvodnjom imaju uobičajene značajke teksture površine koje će možda trebati prilagoditi ili izmijeniti zbog estetskih i izvedbenih razloga. Česte nepoželjne teksture površina uključuju ostatke potpornog sustava, hrapave površine nastale ispisivanjem predmeta (osim u slučaju kada je to zadano CAD modelom). Vrsta naknadne obrade ovisi o željenom završnom rezultatu. Kada je poželjna matirana površina jednostavno brušenje će pomoći u izjednačavanju teksture površine predmeta. Upotreba mokrog ili suhog pjeskarenja i ručnog poliranja koristi se u slučaju kada se želi postići glatka i polirana površina predmeta. U mnogim slučajevima poželjno je bojenje površine npr. cijanoakrilatom prije brušenja i poliranja. Bojanje ima dvojakom korist od umanjivanja poroznosti površine i zaglađivanja neravnina, čineći brušenje i poliranje jednostavnijima i učinkovitijima [1].

3. Poboljšanje preciznosti

Postoji široki interval značenja preciznosti kod AM tehnologija. Neke tehnologije mogu podnijeti toleranciju manju od mikrona, dok neke mogu podnijeti preciznost samo oko 1 milimetra. Pravilo je da ako se želi izgraditi predmet velikog volumena, velikom brzinom, da će točnost sastavljanja slojeva biti lošija [1].

a) Izvori netočnosti

Pogreške koje ovise o metodi korištenja utječu na točnost x-y ravnine drugačije nego na točnost u odnosu na z-os. Ovakve pogreške nastupaju iz ograničenja pozicioniranja i indeksiranja specifične arhitekture uređaja, praćenja procesa i volumetrijske veličine sloja koja se dodaju za izgradnju predmeta. Na točnost utječe i vještina operatera koji upravlja uređajem. U budućem će se poboljšanje točnosti ispisa predmeta AM tehnologijom oslanjati na razvoj automatiziranih procesa kontrole za nadziranje procesa ispisivanja predmeta, dok će se sve manje oslanjati na stručne operatere koji imaju ulogu povratnog mehanizma. Materijali koji se koriste imaju veliku ulogu u određivanju točnosti ispisa predmeta, njihova otpornost na izobličenja koje je uzrokovano zaostalim stresom unutar materijala i otpornost na skupljanje materijala. Kvantitativno određivanje parametara, orijentacije predmeta na platformi za ispis, metode izrade, dimenzioniranje predmeta, dimenzioniranje potpornih struktura utječu na negativne efekte kao što je skupljanje materijala, količinu zaostalog napreznja unutar materijala i nastajanja izobličenja [1].

b) Predobrada predmeta za veću točnost

Za mnoge AM procese položaj predmeta unutar uređaja i orijentacija utjecat će na točnost ispisa predmeta, površinsku obradu i vrijeme izrade. Procesi kao translacija i rotacija primjenjuju se na izvorni model predmeta kako bi se optimizirali položaj i orijentacija dijela. Suženje ili skupljanje predmeta se često događa tijekom aditivne proizvodnje. Predprocesna manipulacija STL modela omogućit će kompenziranje stupnja skupljanja modela predmeta [1].

c) Naknadna obrada

Naknadna obrada vrlo je važna za doradu AM predmeta. Uzimajući u obzir točnost i učinkovitost uređaja, glodanje obrade, bušenje rupa i obrada oštih rubova mogu ispuniti potrebe korištenja predmeta [1].

4. Estetska poboljšanja

AM se često koristi za izradu predmeta zbog estetskih ili umjetničkih razloga, a koristi se i u marketinške svrhe. U tim slučajevima estetski izgled predmeta je od presudne važnosti za njegovu krajnju primjenu. Često se željeno estetsko poboljšanje odnosi na površinsku obradu predmeta. U nekim slučajevima poželjna je razlika tekstura između pojedinih regija na predmetu, kod ovakvih situacija poželjna je obrada samo odabranih površina [1].

U nekim slučajevima boja AM predmeta nema prihvatljivu kvalitetu, te se mora poboljšati određenim metodama. Neka vrsta predmeta može biti učinkovito obojena jednostavnim uranjanjem predmeta u odgovarajuću boju, ovakva metoda efektivna je kod predmeta koji su izrađeni skrtnjivanjem čestica praha [1].

Drugo estetsko poboljšanje je kromiranjem koje poboljšava otpornost predmeta na habanje. Predmet se osim kromiranjem može premazivati niklom, bakrom te drugim prevlakama [1].



Slika 18. Predmet izrađen stereolitografijom a) prije kromiranja b) nakon postupka kromiranja [1]

5. Poboljšanja svojstava koristeći netermičke metode

Postupci na bazi praha i ekstruzije kao rezultat daju porozne strukture. Kod mnogih slučajeva poroznost može biti umanjena korištenjem materijala sa većom čvrstoćom, kao što je npr. cijanoakrilat. Također su razvijene razne metode za poboljšanje čvrstoće, duktilnosti, toplinskog otklona, otpornosti na zapaljivost ili drugih svojstava kod predmeta koristeći razne vrste nanokompozitnih armatura i punila. Najčešća naknadna obrada kod fotopolimernih materijala je očvršćivanje. Tijekom procesa aditivne proizvodnje, mnogi fotopolimeri ne mogu postići potpunu polimerizaciju. Takvi predmeti koji su građeni od fotopolimera stavljeni su u razne uređaje za naknadno očvršćivanje, kao što su uređaji koji koriste UV svjetlost koja osvjetljava površinu predmeta i prodire i ispod površine, kako bi fotopolimer postigao što veću razinu polimerizacije. Predmet može biti naknadno stavljen i na zagrijavanje na nižim temperaturama, kako bi se fotopolimer kompletno polimerizirao i kako bi se predmetu poboljšala mehanička svojstva [1].

6. Poboljšanja svojstava koristeći toplinske metode

Nakon aditivne proizvodnje predmet se naknadno obrađuje toplinskim metodama kako bi mu se poboljšala svojstva. U slučaju PBF tehnologije koja koristi metale, toplinska obrada podrazumijeva toplinski tretman kojem je cilj stvaranje željene mikrostrukture i smanjenje zaostalog naprezanja unutar predmeta [1].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Polimerni materijal

Za potrebe ovog završnog rada korišten je sljedeći materijal:

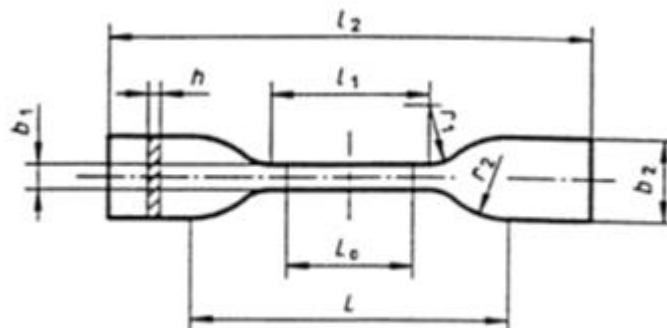
- Formlabs Photopolymer High Temp Resin, SAD

Materijal se nalazi u spremniku koji je crne boje, kako ne bi prodiralo svjetlo do materijala te pritom došlo do kemijske reakcije polimerizacije. Materijal se mora čuvati na hladnom i suhom mjestu, ne smije biti na temperaturi višoj od 25 °C i ne smije se smrzavati. Materijal sadrži mješavinu metakrilatnih monomera, metakrilatnih oligomera i fotoinicijatora. Opasnosti do kojih može doći zbog lošeg načina korištenja materijala su: kontakt s kožom može uzrokovati iritaciju kože ili alergijske reakcije, ako dođe u kontakt s očima može doći do oštećenja vida, udisanjem materijala može doći do respiratornih oštećenja, alergijske reakcije i poteškoća s disanjem. Materijal je štetan za prirodne vode i život u vodama, ne smije se otpuštati u okoliš jer dolazi do zagađenja. Potrebno ga je ispravno zbrinuti nakon korištenja u za to predviđena mjesta.

3.2 Modeli ispitnih tijela

U ovom završnom radu kao ispitivano tijelo koristila se epruveta 5B izrađena prema normi ISO 527-3. Izrađeno je ukupno četrdeset i tri epruvete, ispisane pod kutovima od 0°, 45° i 90°. Ispisano je po šest epruveta pod svakim kutom, koje se nisu naknadno očvršćivale, te po 5 epruveta pod kutom od 0° koje su se naknadno očvršćivale. Naknadne obrade kojima su bile podvrgnute epruvete su:

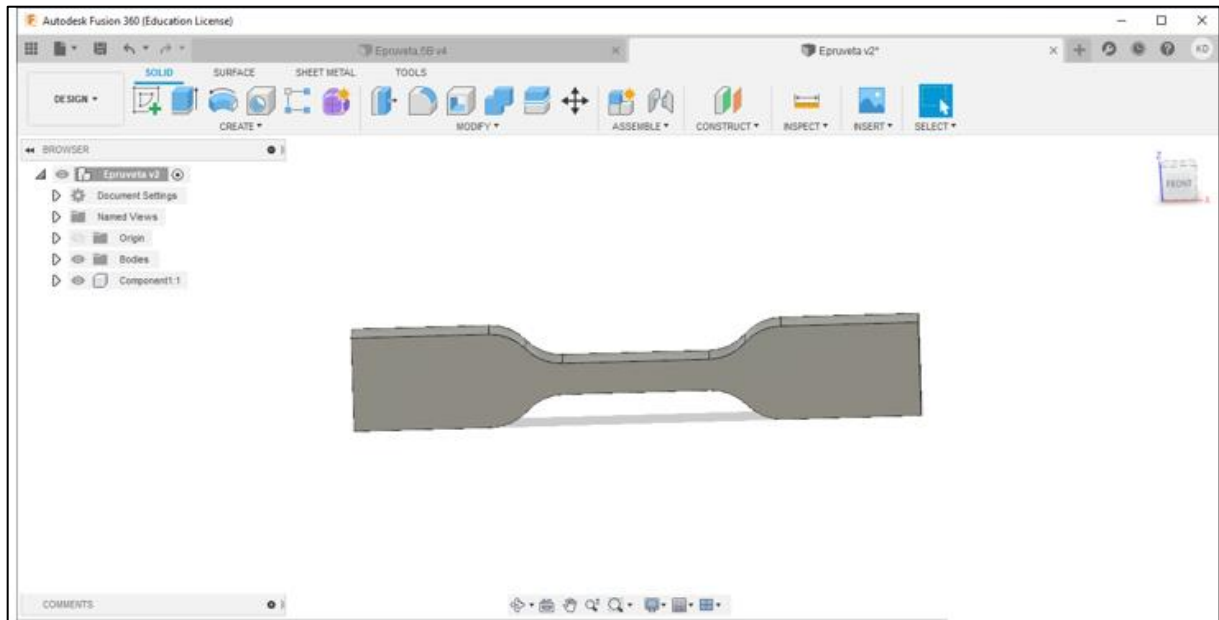
- svjetlost, valne duljine 405 nm na 30 minuta
- sušionik na temperaturi 100 °C na 30 minuta
- komora za starenje (engl. naziv *SunTest Chamber*) na vremenske periode od 5, 15 i 30 minuta.



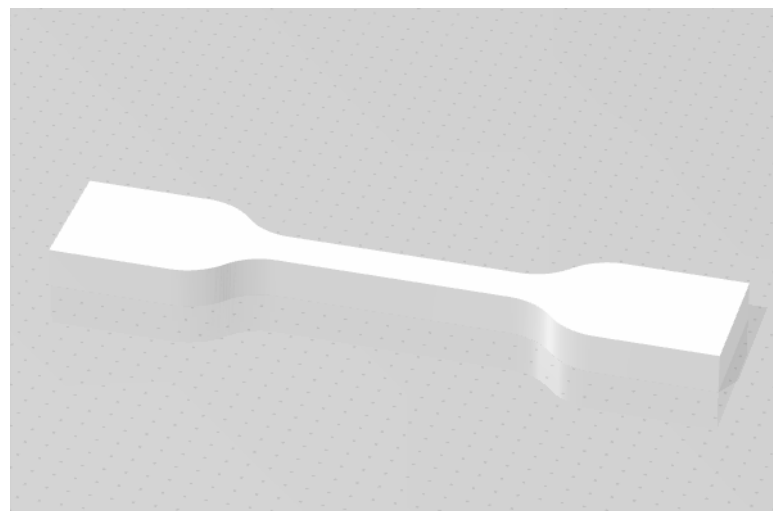
Slika 19. Dimenzije modela 5B prema normi ISO 527-3

3.3 Računalni programi

Za 3D modeliranje ispitnog tijela (eprovete) na računalu koristi se Fusion 360, CAD program (engl. *Computer Aided Design*). Nakon modeliranja epruvete, datoteka se sprema u STL formatu koji sadržava sve potrebne informacije o dimenzijama i izgledu modela.



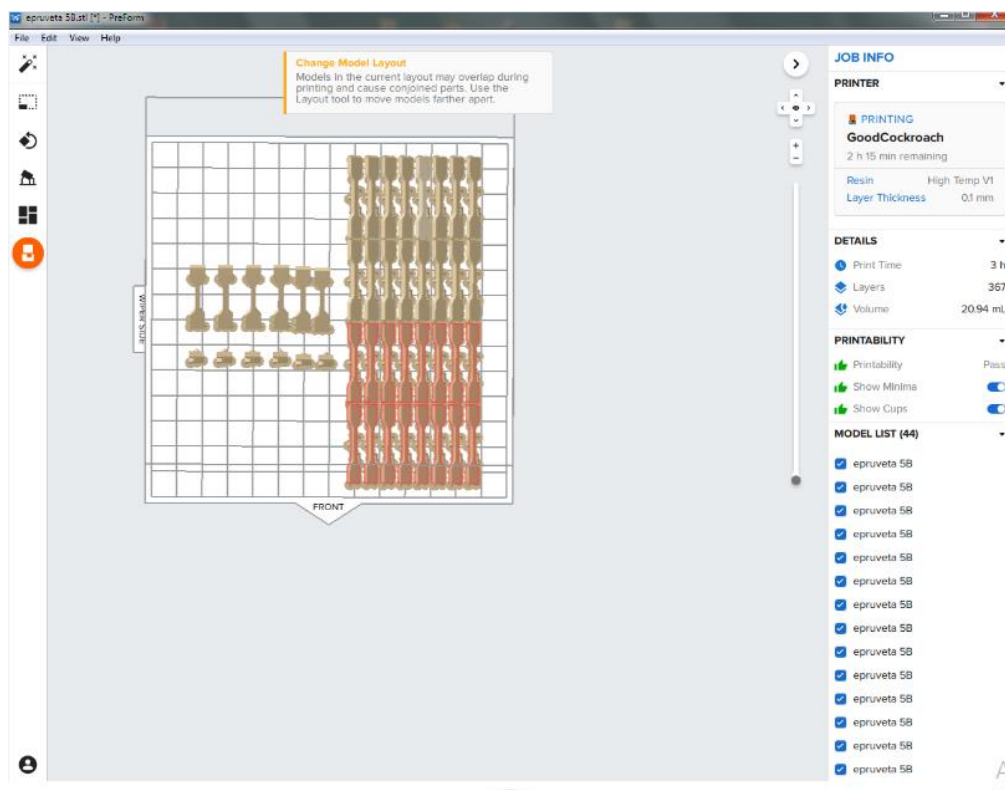
Slika 20. Epruveta modelirana u programu Fusion 360



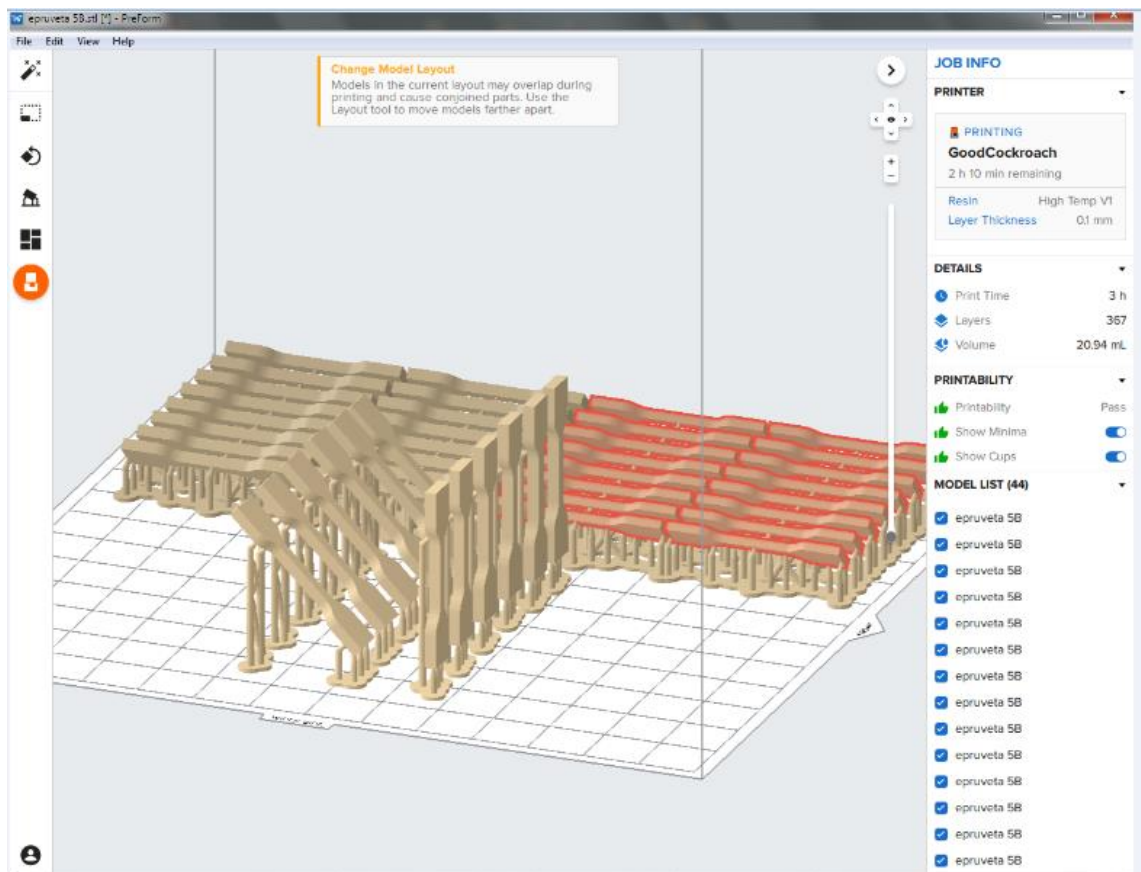
Slika 21. Model ispitne epruvete dizajniran u programu Fusion 360, STL format

PreForm je računalni program koji se još naziva i *slicer*, koristi se sa 3D-pisačem Form 2 koji koristi tehnologiju stereolitografije. Podaci koji se dobivaju korištenjem ovog programa spremaju se u FORM vrsti datoteke. Datoteka sadrži informacije o rezoluciji ispisa, pozicioniranju strukturnih potpornih struktura, gustoći potpornih struktura, broju slojeva koji su potrebni za izradu modela, vrsti

smole koja se koristi za ispis te ostalim informacijama koje su bitne za 3D-ispis modela na pisaču Form 2. Može se pozicionirati istovremeno više modela za 3D-ispis.



Slika 22. Modeli epruveta u programu PreForm



Slika 23. Modeli epruveta u programu PreForm

Epruvete od 0° bile su dodatno nagnute pod kut od 45° zbog lakšeg ispisa i sadržavale su potpurnu strukturu. Uz epruvete od 0° pozicionirane su epruvete od 45° i epruvete od 90° koje su također sadržavale minimalan udio potpurne strukture.

3.4 Uređaji i ispitivanja svojstava

Pisač i ostali upotrebljavani uređaji:

- 3D-pisač Form 2, proizvođač: Formlabs
- UV komora
- sušionik
- SunTest Chamber
- kidalica, Zwick 1445
- pretražni diferencijalni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823.

3.4.1 SLA pislač

Form 2 je vrsta 3D-pislaća proizvođaća Formlabs, koji se temelji na tehnologiji stereolitografije.



Slika 24. Form 2 3D-pislać proizvođaća Formlabs

Svaka Formlabs-ova smola kombinira napredne, fotoosjetljive polimere s drugim aktivnim kemijskim komponentama za postizanje različitih funkcionalnih svojstava. Za potrebe ovog rada korištena je poliakrilatna smola "High Temp". Formlabs SLA pislaći koriste lasere valne duljine 405 nm za očvršćivanje tekuće smole, stvarajući vrlo precizan čvrsti sloj smole. Postavke ispisa svakog materijala dizajnirane su i usavršene za uspješno ispisivanje modela optimalnim brzinama. Naknadno očvršćivanje dodatno poboljšava mehanička svojstva ispisanih modela [20].

Kod nekih dijelova modela ne dolazi do potpune polimerizacije, pa se naknadnim očvršćivanjem toplinom i osvjetljivanjem dolazi do jaćanja polimerne strukture, poboljšavanja ćvrstoće, tvrdoće i otpornosti na temperaturu [20].

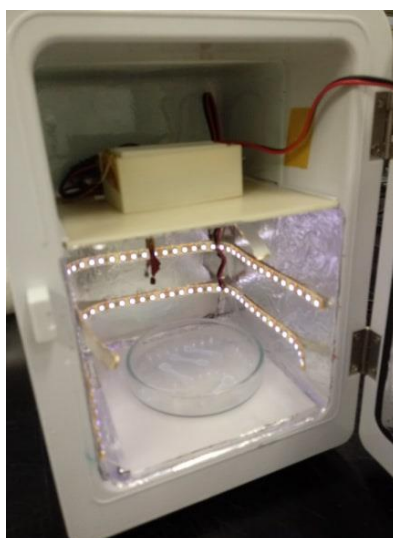
Nakon ispisa epruvete su tretirane izopropanolom, organskim otapalom, zbog otklanjanja nećistoća i sitnih dijelova potpornih struktura.



Slika 25. Form 2 3D-pisač proizvođača Formlabs sa ispisanim modelima epruveta

3.4.2 405 nm komora

Nakon izrade epruveta i uklanjanja potpornih struktura, epruvete se naknadno očvršćuju u 405 nm komori. 405 nm komora je opremljena LED trakama koje emitiraju svjetlost valne duljine u iznosu od 405 nm i grijačem koji grije UV komoru do 60 °C. Vrijeme naknadnog očvršćivanja epruveta iznosilo je 30 minuta.



Slika 26. Naknadno očvršćivanje epruveta primjenom 405 nm komore

3.4.3 Sušionik

Primjenom sušionika koji se koristi za uklanjanje vlage nakon čišćenja kemijskog posuđa, epruvete su se naknadno očvršćivale primjenom topline, na temperaturi u iznosu od 100 °C. Vrijeme naknadnog očvršćivanja epruveta toplinom iznosilo je 30 minuta.

3.4.4 Komora za starenje

Komora za starenje, engl. *SunTest Chamber*, koja simulira vanjske uvjete temperature, vlage i svjetlosti služila je za naknadno očvršćivanje epruveta ispisanе pod kutom od 0° u vremenskim periodima od 5, 15 i 30 minuta.



Slika 27. Komora za starenje za naknadno očvršćivanje epruveta

3.4.5 Kidalica

Za ispitivanje mehaničkih svojstava upotrebljavana je univerzalna mehanička kidalica proizvođača Zwick Röell, Njemačka, marke UTM 1445, koristi se za određivanje mehaničkih svojstava uzoraka. Na kidalici se mogu provoditi mehanička ispitivanja rastezne čvrstoće, relaksacije, histereze, odvajanja i smika. Pomoću računala se zadaju odgovarajući parametri pri ispitivanju uzorka, odnosno kidalicom se upravlja preko odgovarajućeg programa kojim je opremljeno računalo.

Pomoću kidalice napravljena su rastezna ispitivanja 5B epruveta ispisanih Form 2 3D-pisačem. Brzina istezanja epruveta iznosila je 5 mm/min, a razmak između čeljusti iznosio je 20 mm. Nakon provedenog ispitivanja računalo obrađuje podatke, a kao rezultat ispitivanja dobije se grafička ovisnost vlačne sile o produljenu epruvete. Naprezanje se određuje preračunavanjem sile na površinu poprečnog presjeka, a istezanje se dobije dijeljenjem produljenja sa početnom duljinom epruvete. Iz tih podataka prikazuje se ovisnost naprezanja o istezanju.



Slika 28. Univerzalna mehanička kidalica 1445, proizvođača Zwick Röell

Iz krivulje ovisnosti naprezanja o istezanju mogu se dobiti vrijednosti rasteznog (Young-ovog modula), Poissonovog omjera iz područja malih istezanja, odnosno elastičnih deformacija. Iz područja velikih istezanja mogu se dobiti vrijednosti granice razvlačenja, prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja, u tom području dolazi do plastičnih deformacija materijala (uzorka). Rad se određuje računanjem površine ispod krivulje odnosno izračunavanjem integrala sile po derivaciji duljine [21].

Mehanička svojstva određivala su se rasteznim ispitivanjem epruveta na univerzalnoj mehaničkoj kidalici. Razmak između čeljusti kidalice iznosio je 20 mm, a brzina istezanja iznosila je 5 mm/min. Prije ispitivanja bilo je potrebno izmjeriti pomičnim digitalnim mjerilom širinu i debljinu ispisanih epruveta.

3.4.6 DSC (ispitivanje toplinskih svojstava)

Toplinska svojstva ispitana su uređajem Mettler Toledo DSC 823. Ispitivao se stupanj umreženja nakon ispisa epruveta Forms 2 3D-pisačem. Uzorci epruveta izlagali su se kontroliranom temperaturnom programu i kontroliranoj atmosferi. Uređaj Mettler Toledo DSC 823 je tip DSC s toplinskim tokom, dok postoji još i tip DSC-a s mogućnošću kompenzacije snage. DSC s toplinskim tokom sadrži jedan grijač kojim se temperatura obiju ćelija povisuje. Razlike temperatura nastale egzotermnim/endotermnim utjecajima u ispitivanom uzorku bilježe se u funkciji temperature.



Slika 29. Uređaj Mettler Toledo DSC 823

Toplinska svojstva su se ispitivala pretražnim diferencijalnim kalorimetrom. Uzorci su ispitivani u jednom ciklusu zagrijavanja, od 25 °C do 250 °C sa brzinom zagrijavanja od 10 °C/min i hlađenjem do 25 °C sa brzinom hlađenja u iznosu od 30 °C/min.

3.4.7 Ispitivanje kemijskih svojstava

Kemijska svojstva ispitivala su se bubrenjem epruveta u odgovarajućem otapalu. Otapala koja su se koristila su: voda, aceton i etanol. Uzorci epruveta bili su vagani prije i nakon stavljanja u odgovarajuća otapala. Uzorci su bili vagani nakon 15, 30 i 1440 minuta provedenih u otapalu. Stupanj bubrenja uzoraka računa se prema sljedećoj jednadžbi:

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

Opis formule:

α - stupanj bubrenja, [%]

m_0 - masa uzorka prije početka mjerenja, [g]

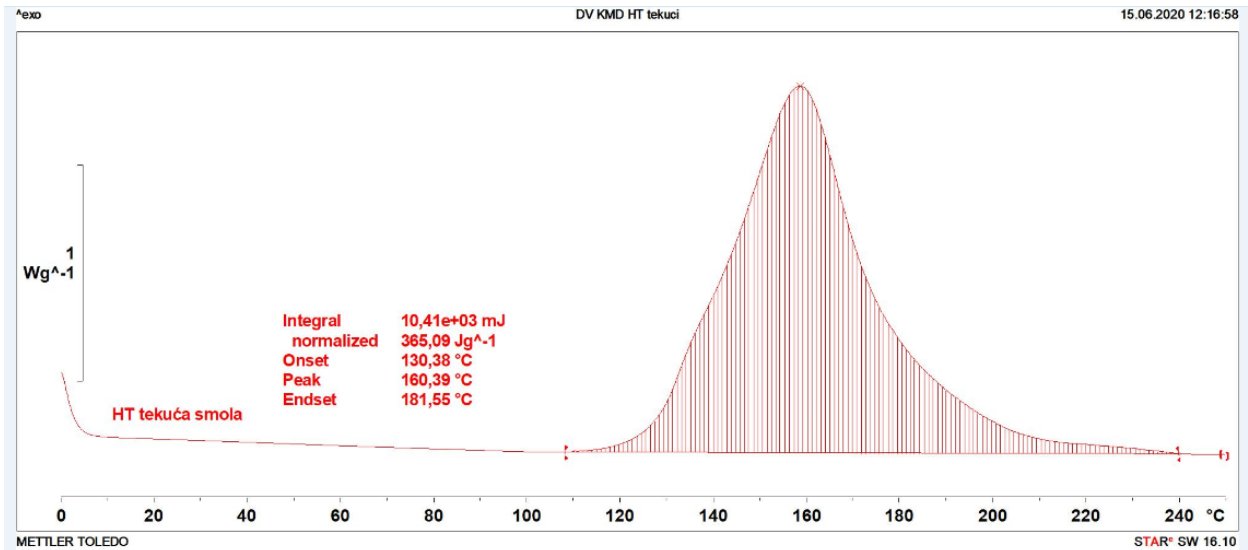
m_t - masa uzorka u vremenu t, [g]

4. REZULTATI I RASPRAVA

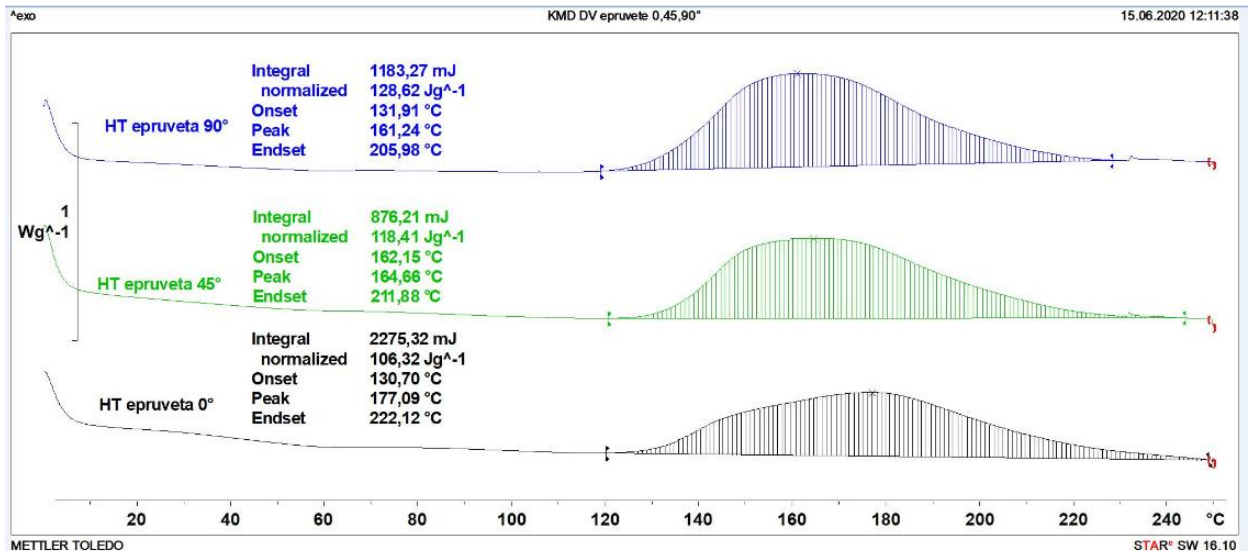
4.1 Nemehaničkih svojstava

4.1.1 Toplinska svojstva

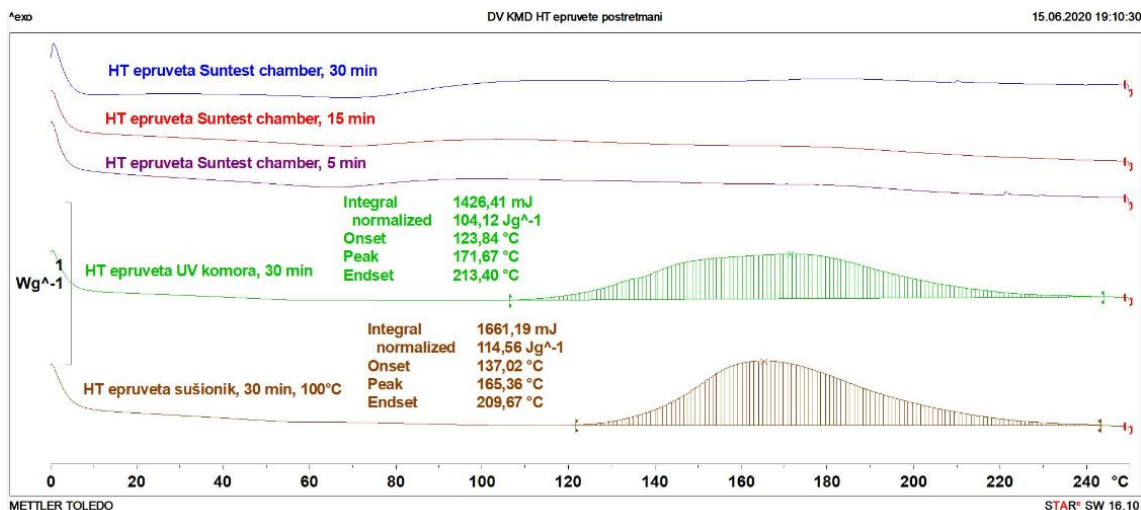
Na slikama 30, 31 i 32 prikazani su DSC termogrami tekuće poliakrilatne smole i uzoraka epruveta ispisanih pod različitim kutovima te nakon raznih tretmana. Ordinata koja predstavlja toplinski tok normalizirana je po masi.



Slika 30. Termogram zagrijavanja uzorka tekuće poliakrilatne smole "High Temp"



Slika 31. Termogram zagrijavanja uzoraka epruveta ispisanih pod kutovima 0°, 45° i 90° (bez naknadnog očvršćivanja)



Slika 32. Termogram uzorka epruveta ispisanih pod kutom od 0° s različitim načinima naknadnog očvršćivanja

Tablice 1. i 2. sadrže vrijednosti entalpije umrežavanja i temperature pri maksimalnom toplinskom toku očitane na DSC termogramima. Temperatura pri maksimalnom toplinskom toku definirana je kao vrh na krivuljama termograma, dok je površina ispod krivulja, odnosno integral u zadanom intervalu temperatura, entalpija potpunog umrežavanja.

Tablica 1. Vrijednosti entalpija umrežavanja i temperatura pri maksimalnom toplinskom toku dobivenih DSC analizom uzoraka epruveta ispisanih pod različitim kutovima bez naknadnog očvršćivanja

	ΔH_c , [J g ⁻¹]	T_{max} , [°C]
HT epruveta 90°	128,6	161,2
HT epruveta 45°	118,4	164,7
HT epruveta 0°	106,3	177,1

Tablica 2. Vrijednosti entalpija umrežavanja i temperatura pri maksimalnom toplinskom toku dobivenih DSC analizom uzoraka epruveta ispisanih pod 0° s naknadnim očvršćivanjem 405 nm svjetlom i temperaturom od 100 °C

	ΔH_c , [J g ⁻¹]	T_{max} , [°C]
HT epruveta 405 nm komora, 30 min, 60 °C	104,1	171,7
HT epruveta sušionik, 30 min, 100 °C	114,6	165,4

Podaci dobiveni toplinskom analizom pokazuju da je najviše topline za umrežavanje potrebno tekućoj poliakrilatnoj smoli "High Temp". Tekuća poliakrilatna smola ima najvišu entalpiju umrežavanja. (Slika 30). Temperatura pri maksimalnom toplinskom toku, T_{\max} iznosila je 160,4 °C, a entalpija umrežavanja, ΔH_c iznosila je 365,1 J g⁻¹. Tekuća smola sadrži najviše zaostalog neizreagiranih dijelova monomera i oligomera

Rezultati dobiveni toplinskom analizom uzoraka epruveta ispisanih pod kutovima 0°, 45° i 90°, pokazuju da je epruveti ispisanoj pod kutom od 0° potrebno manje topline za umrežavanje od epruvete ispisane pod kutom od 45°, dok je najviše topline potrebno dovesti epruveti ispisanoj pod kutom od 90° (Slika 31).

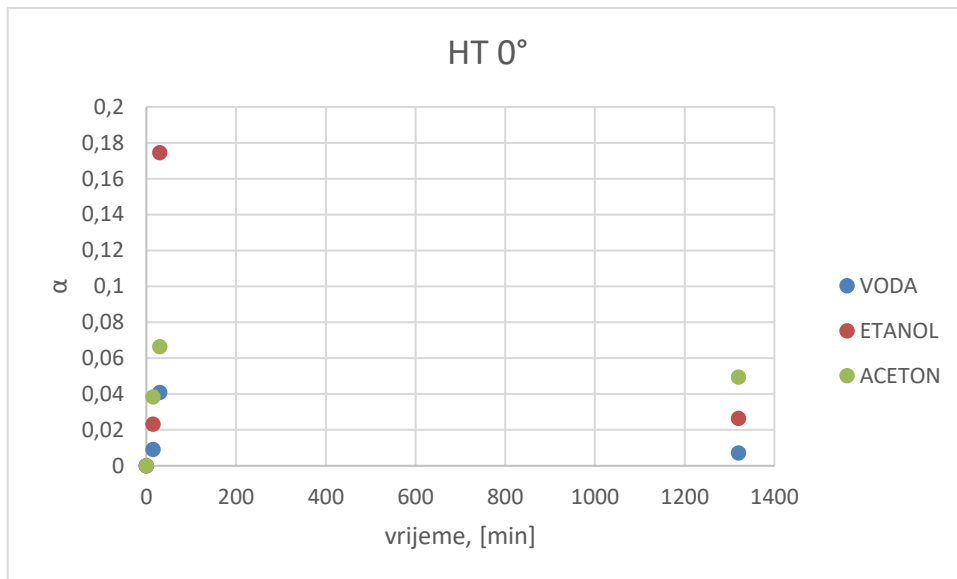
Rezultati dobiveni toplinskom analizom epruveta koje su naknadno očvršćivane ukazuju na to da je najviše topline da bi došlo do umrežavanja potrebno epruvetama s naknadnom toplinskom obradom u sušioniku, a manje topline epruvetama s naknadnim očvršćivanjem upotrebom 405 nm komore, u vremenskim periodima od 30 minuta (slika 32).

U slučaju epruveta s naknadnom obradom u komori za starenje s vremenskim periodima od 5, 15 i 30 minuta dolazi do potpunijeg očvršćivanja poliakrilatne smole. Uzorci epruveta sadržavali su manju količinu neizreagiranih dijelova monomera i oligomera za razliku od ostalih ispitivanih uzoraka epruveta koje su naknadno očvršćivane drugim vrstama naknadnog očvršćivanja, 405 nm komorom i sušionikom.

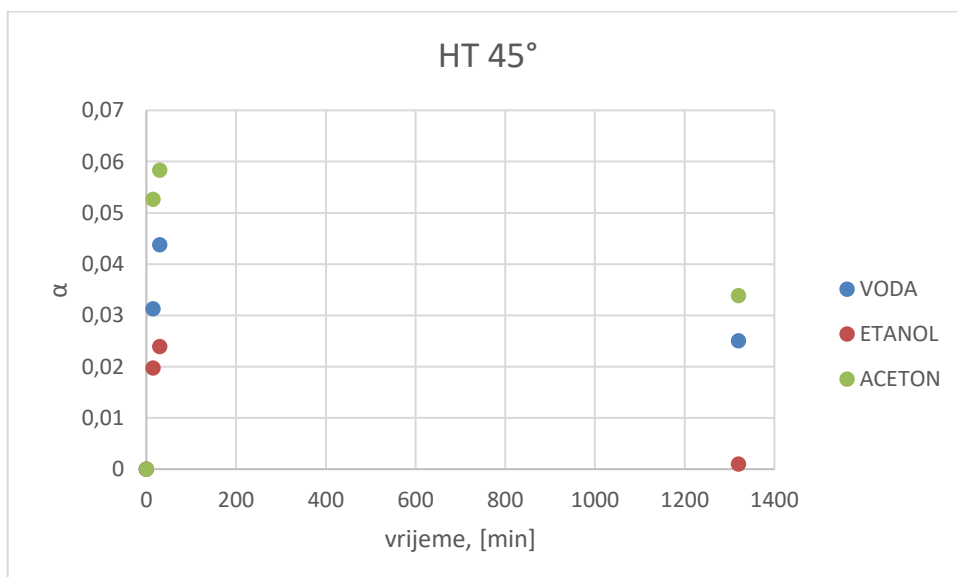
Povećanjem vremena naknadne obrade raste broj veza u polimeru (poliakrilatnoj smoli), čime dolazi do poboljšavanja mehaničkih svojstava kao što su čvrstoća i krutost.

4.1.2 Kemijska svojstva

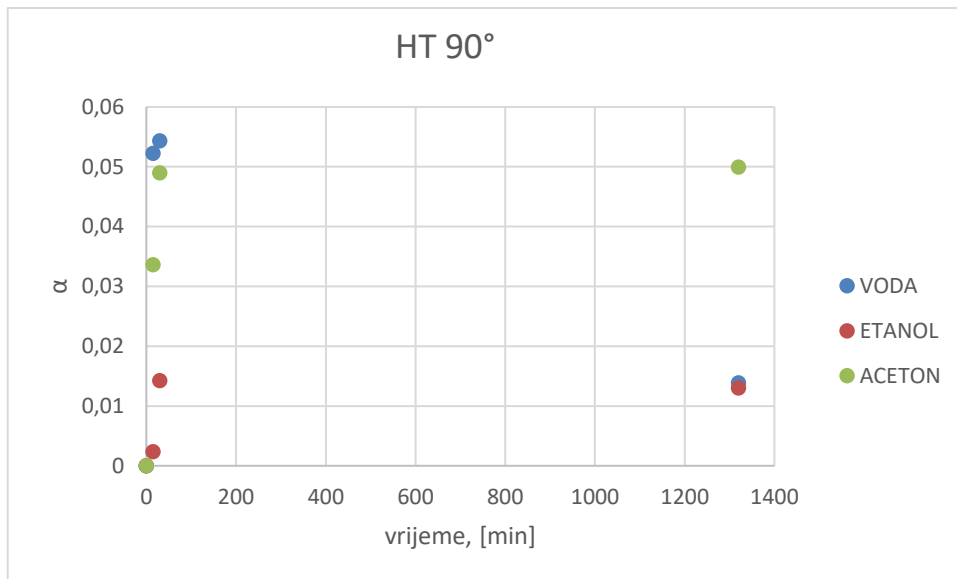
Rezultati dobiveni ispitivanjem kemijskih svojstava procesom bubrenja prikazani su slikama 33 do 39. Rezultati su prikazani grafičkom ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu u kojem je uzorak bio smješten u određenom otapalu. Rezultati su prikazani zasebno na svakom grafikonu zbog neočekivane oscilacije vrijednosti dobivenih rezultata koji se ne mogu prikazati kao rast mase bubrenjem uzoraka.



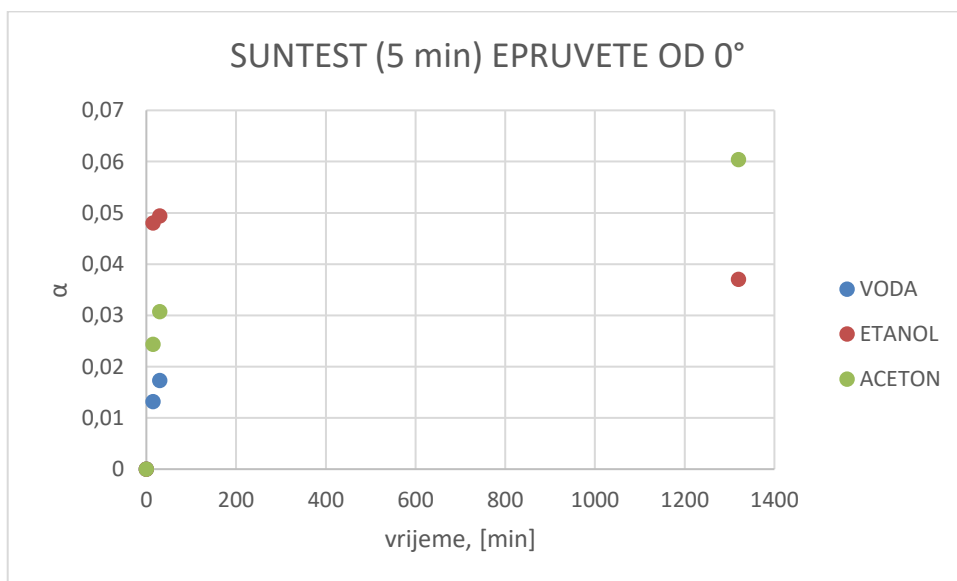
Slika 33. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu i acetonu) o vremenu za epruvetu ispisanu pod 0° (bez naknadnog očvršćivanja)



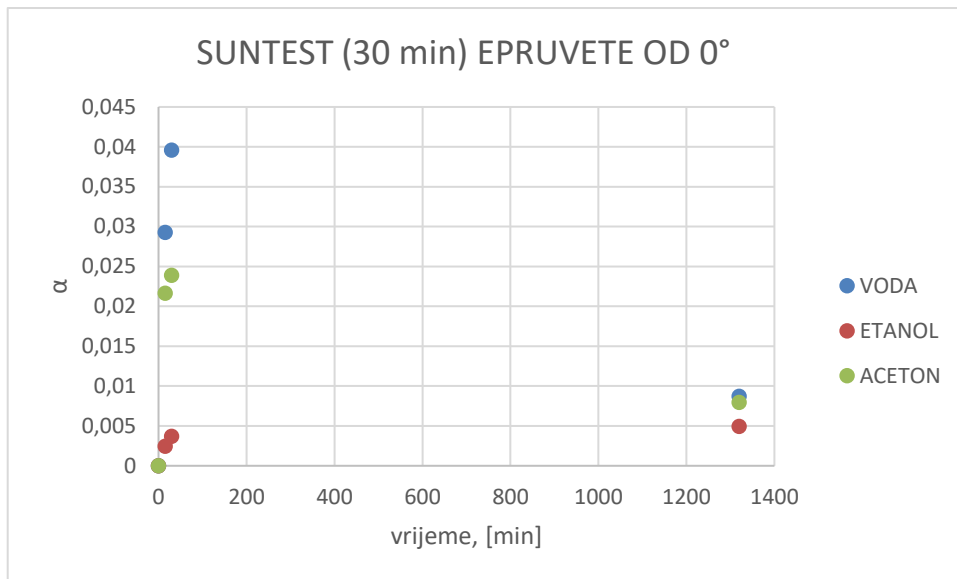
Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu i acetonu) o vremenu za epruvetu ispisanu pod 45° (bez naknadnog očvršćivanja)



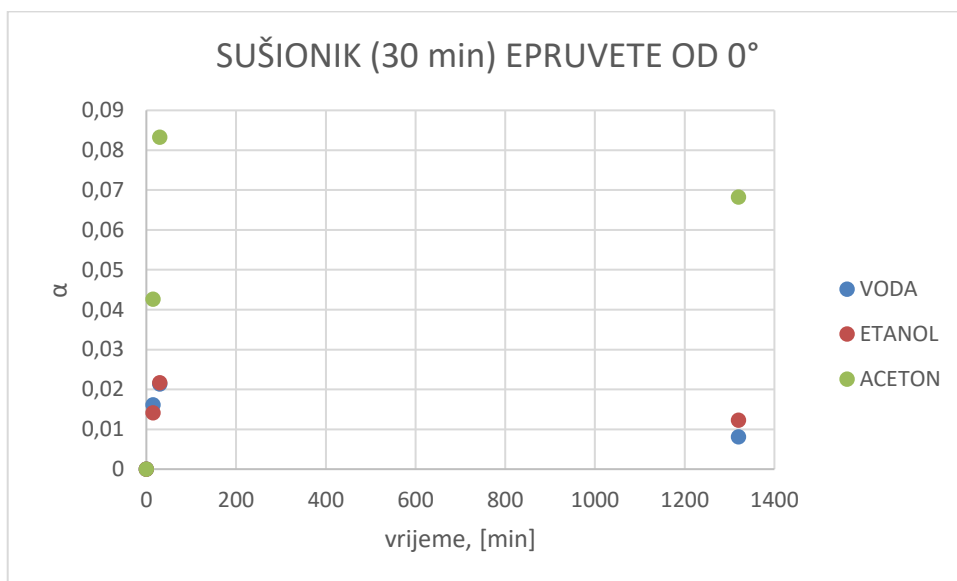
Slika 35. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu i acetonu) o vremenu za epruvetu ispisanu pod 90° (bez naknadnog očvršćivanja)



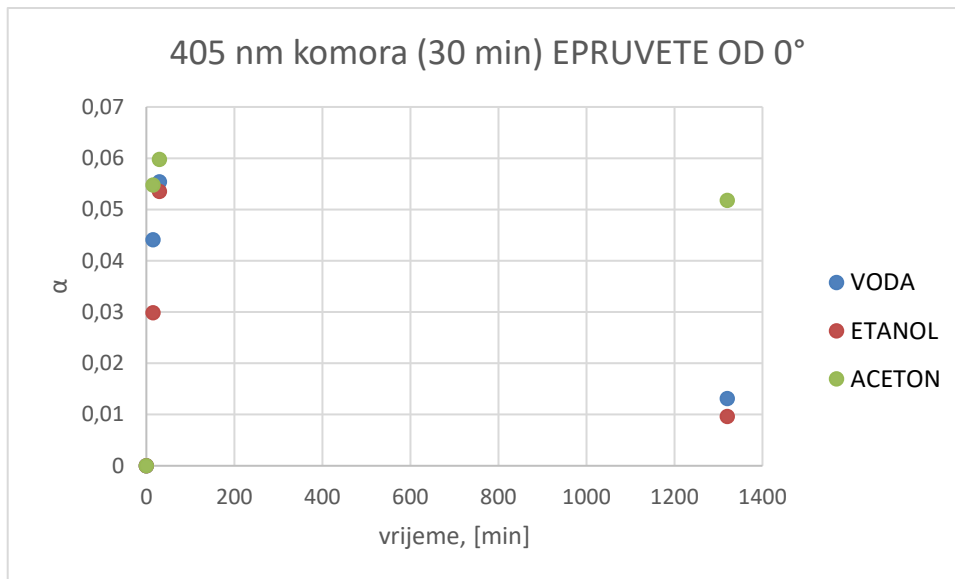
Slika 36. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu i acetonu) o vremenu za epruvetu ispisanu pod 0°, 5 minuta naknadno očvrštnutu u komori za starenje



Slika 37. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu i acetonu) o vremenu za epruvetu ispisanu pod 0°, 30 minuta naknadno očvrtnutu u komori za starenje



Slika 38. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu i acetonu) o vremenu za epruvetu ispisanu pod 0°, 30 minuta naknadno očvrtnutu u sušioniku

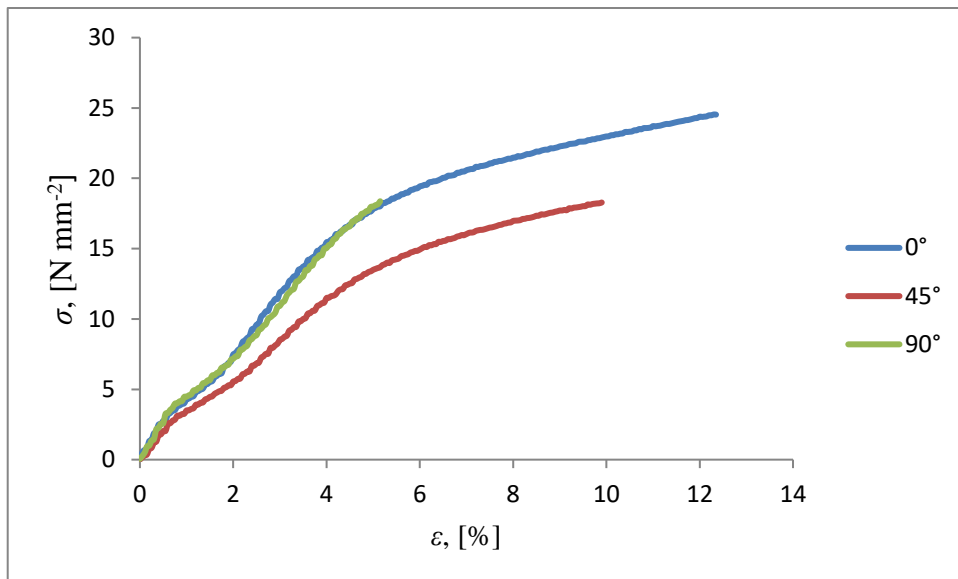


Slika 39. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja (u otapalima vodi, etanolu i acetonu) o vremenu za epruvetu ispisanu pod 0°, 30 minuta naknadno očvršnutu u 405 nm komori

Prema dobivenim podacima primjećuje se da je kod uzoraka epruveta došlo do minimalnog upijanja otapala vode, etanola i acetona. Prema prijašnjim istraživanjima [22] uzorci koji su se nalazili u otapalu vode trebali su imati minimalno upijanje, dok je najviše upijanje trebalo biti u slučaju korištenja otapala acetona. Do pada mase nakon 1440 minuta dolazi zbog moguće neispravnosti vage, zbog mogućeg zaostalog izopropanola koji se koristio za obradu modela nakon ispisa ili zaostalog monomera u uzorcima epruveta. Uzorci epruveta zadržali su oblik.

4.2 Mehanička svojstva

Rezultati dobiveni vlačnim testom prikazani su grafičkom ovisnosti naprezanja o istezanju. Rezultati prikazani slikom 36 i tablicom 3 dobiveni su ispitivanjem epruveta ispisanih pod kutovima od 0°, 45° i 90°, koje nisu podvrgnute naknadnom očvršćivanju.

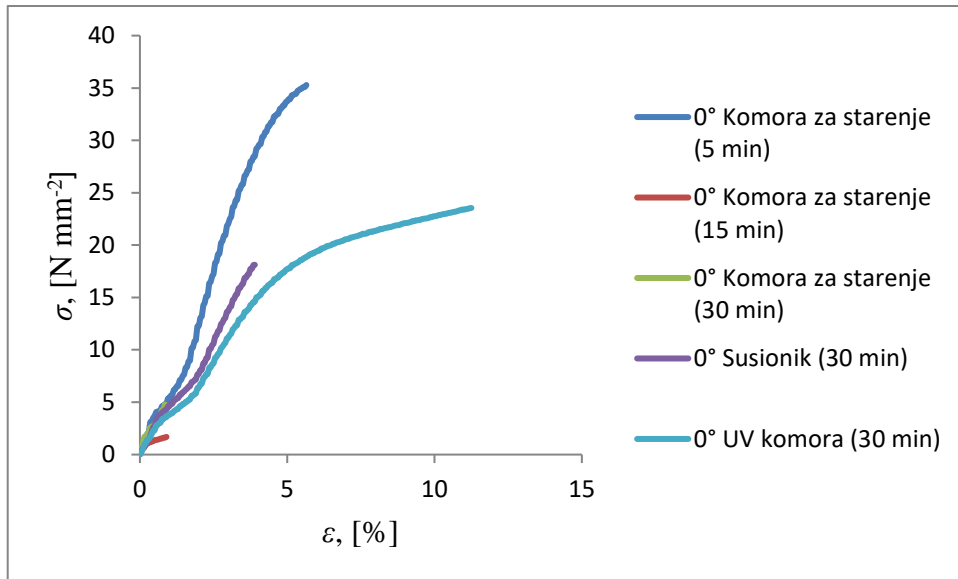


Slika 40. Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istezanju za epruvete ispisane pod kutovima od 0°, 45° i 90°, bez naknadnog očvršćivanja

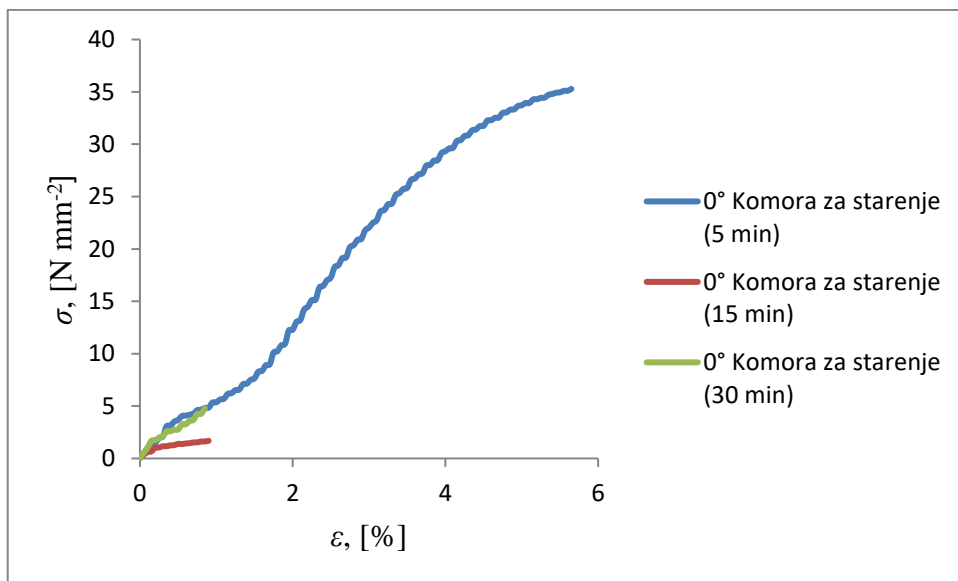
Tablica 3. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava svih kutova ispisa ispitnih tijela bez naknadnog očvršćivanja

Kut ispisa / °	S_o / mm ²	E mod. / N mm ⁻²	Sec.mod. / N mm ⁻²	σ_s / N mm ⁻²	ϵ_s / %	σ_R / N mm ⁻²	ϵ_R / %	Rad loma / N m
0	4.18	373.95	316.69	0.00	0.00	24.52	12.42	0.17
45	3.72	389.31	205.11	0.00	0.00	18.26	9.90	0.09
90	3.48	547.95	270.25	0.00	0.00	18.38	5.15	0.04

Slike 41. i 42 prikazuju rezultate dobivene provedbom vlačnog testa na epruvetama ispisanih pod kutom od 0° koje su podvrgnute naknadnom očvršćivanju.



Slika 41. Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istezanju za epruvete ispisane pod kutom od 0°, nakon svih vrsta naknadnog očvršćivanja



Slika 42. Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istezanju za epruvete ispisane pod kutom od 0° nakon naknadnog očvršćivanja u komori za starenje

Tablica 4. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava ispitnih tijela ispisanih pod kutom od 0° s naknadnim očvršćivanjem

Naknadno očvršćivanje	Kut ispisa /°	S_o / mm ²	E mod. / N mm ⁻²	Sec.mod. / N mm ⁻²	σ_s / N mm ⁻²	ε_s / %	σ_R / N mm ⁻²	ε_R / %	Rad loma / N m
Komora za starenje (5 min)	0	4.41	561.50	692.06	0.00	0.00	35.28	5.66	0.10
Komora za starenje (15 min)	0	6.17	627.55	0.00	0.00	0.00	1.68	0.96	0.00
Komora za starenje (30 min)	0	4.93	1099.70	0.00	0.00	0.00	4.78	0.88	0.00
Sušionik (30 min)	0	4.67	540.66	309.53	0.00	0.00	18.13	3.91	0.03
UV komora (30 min)	0	4.62	499.68	260.52	0.00	0.00	23.53	11.25	0.17

Iz dobivenih rezultata (tablica 3 i slika 40) za uzorke koje nisu podvrgnuti naknadnom očvršćivanju primjećuje se slijedeće, da uzorak ispisan pod kutom od 0° ima najveću granicu razvlačenja i najveće prekidno naprezanje, dok uzorak ispisan pod 90° ima najmanju granicu istezanja i najmanje prekidno istezanje. Iz rada loma vidi se značajna razlika u žilavosti uzoraka. Najveći rad loma ima uzorak pod kutom od 0°, što znači da ima i najveću žilavost jer je rad loma mjera žilavosti. Najmanju žilavost prema rezultatima ima uzorak ispisan pod 90°. Vrijednosti Youngovog modula za epruvete pod kutovima od 0° i 45° su približno jednake, dok najvišu vrijednost Youngovog modula ima uzorka ispisan pod kutom od 90°. Uzorci pokazuju malu plastičnu deformaciju.

Iz dobivenih rezultata (tablica 4, slike 41 i 42) za uzorke koji su podvrgnuti naknadnom očvršćivanju na različite načine može se primijetiti slijedeće. Uzorci koji su proveli od 15 do 30 minuta u komori za starenje imaju krti lom. Najveće prekidno istezanje ima uzorak koji je u komori za starenje proveo 5 minuta, dok najmanje prekidno istezanje ima uzorak koji je u komori za starenje proveo 30 minuta. Najnepotpunije očvršćivanje uzoraka je u slučaju korištenja 405 nm komore, uzorak je ostao žilav i ima najveće prekidno istezanje s obzirom na ostale načine naknadnog očvršćivanja. U slučaju korištenja sušionika kao toplinskog tretmana koji se koristi za očvršćivanje, uzorak ima vrlo malu žilavost, odnosno iznos rada loma, te ima manje prekidno istezanje nego u slučaju korištenja komore za starenje s vremenskim periodom od 5 minuta.

5. ZAKLJUČAK

Provedenim istraživanjem potvrđene su polazne pretpostavke. Povišena temperatura omogućava brže očvršćivanje visokotemperaturne poliakrilatne smole, a udio očvršćene smole može se pratiti DSC-om.

Rezultati dobiveni ispitivanjem toplinskih svojstava diferencijalnom razlikovnom kalorimetrijom, pokazuju da je epruveti ispisanoj pod 0° potrebno najmanje topline za umreženje dok je najviše topline potrebno epruveti ispisanoj pod 90° , bez naknadnog očvršćivanja. Povećanjem vremena naknadnog očvršćivanja smanjuje se entalpija umrežavanja i temperatura pri maksimalnom toplinskom toku. Do potpunog očvršćivanja je došlo u slučaju epruveta s naknadnom obradom u komori za starenje. Stupanj umreženja, odnosno udio očvršćene smole povećava se s povećanjem vremena naknadnog očvršćivanja. Udio zaostalih dijelova monomera i oligomera smanjuje se s povećanjem vremena naknadnog očvršćivanja, a minimalan je u slučaju korištenja komore za starenje kao metode naknadnog očvršćivanja.

Rezultati dobiveni mehaničkim ispitivanjem na kidalici pokazuju da je epruveta koja pokazuje najveće prekidno istezanje i najveću žilavost ispisana pod kutom od 0° bez naknadnog očvršćivanja, dok epruveta ispisana pod kutom od 90° pokazuje najmanju žilavost i najmanje prekidno istezanje. Epruveta koja je ispisana pod kutom od 0° i koja je podvrgnuta naknadnom očvršćivanju u trajanju od 30 minuta u komori za starenje pokazuje najmanje prekidno istezanje i najkrtija je. Prekidno istezanje epruveta smanjuje se povećanjem vremenskog perioda provedenog u komori za starenje, a krtost se povećava. Naknadno očvršćivanje epruvete u 405 nm komori ne pokazuje poboljšanje čvrstoće, zbog velikog prekidnog istezanja i žilavosti. Naknadno očvršćivanje djelovanjem temperature od 100°C u sušioniku pokazuje poboljšanje čvrstoće, epruveta ima manje prekidno istezanje od epruvete ispisane pod 0° bez naknadnog očvršćivanja.

Rezultati ispitivanja bubrenja indiciraju da je došlo do određene pogreške tijekom izvođenja ispitivanja kemijskih svojstava jer dobiveni rezultati neočekivano osciliraju, ne dolazi do očekivanog rasta stupnja bubrenja o vremenu. Do neočekivanog pada mase nakon 1440 minuta dolazi zbog moguće neispravnosti vage koja se koristila za mjerenje mase uzoraka, zbog mogućeg zaostalog izopropanola koji se koristio za obradu modela nakon ispisa ili zaostalog monomera u uzorcima epruveta. Uzorci epruveta koji su bili ispitivani zadržali su početni oblik nakon uklanjanja iz otapala. Epruvete bez naknadnog očvršćivanja ispisane pod kutom od 0° pokazuju veliko prekidno istezanje i žilavost, dok su epruvete ispisane pod kutom od 90° krte i s malim prekidnim istezanjem. Kao

najbolji način naknadnog očvršćivanja epruveta nakon ispisa pokazao se način s korištenjem komore za starenje SunTest. U tom slučaju dolazi do očvršćivanja poliakrilatne smole i povećanja čvrstoće. Ovaj postupak ima i nedostatke, kao što su promjena boje epruveta iz prozirne u žutu boju te povećanje krтости smole. Korištenjem 405 nm komore dolazi do najmanje promjene tijekom naknadnog očvršćivanja epruveta.

6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

KRATICA	OPIS
3D	Trodimenzionalno
3DP	Trodimenzionalni ispis (engl. <i>Three-Dimensional Printing</i>)
A	Istezljivost, [%]
CAD	Računalno potpomognuti dizajn (engl. <i>Computer-aided design</i>)
C_p	Toplini kapacitet pri stalnom tlaku, [J K ⁻¹]
DSC	Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
e	Istezanje, [%]
E	Youngov modul, [N mm ⁻²]
e_R	Prekidno istezanje, [%]
e_S	Istezanje u točki popuštanja, [%]
F	Sila, [N]
F_e	Sila na kojoj je došlo do tečenja materijala, [N]
FFF	Proizvodnja rastaljenim filamentom
F_m	Maksimalno postignuta sila, [N]
G	Gibbsova energija, [J]
H	Entalpija, [J]
HDT	Temperatura postojanosti oblika (engl. <i>Heat Deflection Temperature</i>)
L_0	Početa duljina uzorka, [mm]
L_u	Duljina nakon primjene sile, [mm]
m	Masa uzorka polimera nakon bubrenja, [g]
m_0	Masa nabubrenog polimernog uzorka, [g].
N	Broj molova, [mol]
R	Plinska konstanta koja iznosi 8,314, [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
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	Naprezanje, [MPa]
S	Entropija, [J K ⁻¹]

Sec.mod	Sekantni modu, [N mm ⁻²]
S_0	Početni presjek, [mm ²]
S_u	Presjek nakon primjene sile, [mm ²]
SLA	Stereolitografija (engl. <i>Stereolithography</i>)
SLM	Selektivno lasersko taljenje (engl. <i>Selective Laser Melting</i>)
SLS	Selektivno lasersko sinteriranje (engl. <i>Selective Laser Sintering</i>)
sR	Prekidno naprezanje, [N mm ⁻²]
sS	Granica tečenja, [Nmm ⁻²]
STL	Vrsta računalne datoteke (engl. <i>Standard Tessellation Language</i>)
T	Temperatura, [K ili °C]
T_c	Temperatura kristalizacije, [°C]
T_g	Temperatura staklastog prijelaza, [°C]
T_m	Temperatura taljenja, [°C]
UV	Ultraljubičasta svjetlost (engl. <i>Ultraviolet</i>)
V	Volumni udio
Z	Kontrakcija (suženje) materijala, [%]
X_i	Molni udio i-te komponente u smjesi
ΔG	Razlika slobodne energije otapala i polimera, [J mol]
ΔG_{otap}	Promjena slobodne energije miješanja, [J]
∂G	Promjena slobodne energije otapanja, [J]
∂n_i	Promjena broja molova komponente, [mol]
ΔH_c	Entalpija kristalizacije, [J g ⁻¹]
ΔL	Promjena duljine, [mm]
α	Stupanj bubrenja
β	Brzina zagrijavanja, [K min ⁻¹]
ε	Istezanje, [%]
σ	Naprezanje, [MPa]
χ^0	Flory-Huggins-ov interakcijski parametar
μ	Kemijski potencijal, [Jmol ⁻¹]
δ	Parametar topljivosti
ϕ	Rezolucija, [J min ⁻¹]
$\Delta E^V/V$	Gustoća kohezijskih energija

7. LITERATURA

- [1] Gibson, I., Rosen, D., & Stucker, B. (2015). Additive Manufacturing Technologies. doi:10.1007/978-1-4939-2113-3
- [2] URL: <https://3dprinting.com/what-is-3d-printing/>
- [3] Nguyen, L. H., Straub, M., & Gu, M. (2005). Acrylate-Based Photopolymer for Two-Photon Microfabrication and Photonic Applications. *Advanced Functional Materials*, 15(2), 209–216. doi:10.1002/adfm.200400212
- [4] Holjevac Grgurić, T., Nastavni materijali iz kolegija Struktura i svojstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb.
- [5] Krehula, Lj., Nastavni materijali iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019.
- [6] Katančić, Z., Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [7] URL: https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf
- [8] URL: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyacrylate%20type.html>
- [9] URL: <https://www.britannica.com/science/polyacrylate>
- [10] URL: https://www.toray.jp/plastics/en/torelina/technical/tec_014.html
- [11] URL: <http://www.matweb.com/reference/deflection-temperature.aspx>
- [12] URL: <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/1-9%20Mehanicka%20svojstva.pdf>
- [13] URL: <https://www.ffri.hr/~mdundjer/Elementi%20strojeva%20I/02-CvrstocaMaterijala.pdf>
- [14] URL: <http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Vlacni%20pokus.pdf>
- [15] [Hrnjak-Murgić, Z. i Ptiček A., Interna skripta iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.](#)
- [16] Holjevac Grgurić, T., Nastavni materijali iz kolegija Struktura i svojstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb.
- [17] Govorčin Bajsić, E., Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [18] Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T. Q., & Hui, D., Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B*, 2018.
- [19] URL: <https://www.stratasys.com/polyjet-technology>
- [20] URL: https://support.formlabs.com/s/?language=en_US

- [21] Leskovic, M., Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [22] Cingesar, I. K.; Sušec, I.; Šoić, L.; Vrsaljko, D., Utjecaj dodatnog očvršćivanja na svojstva smole za stereolitografiju, 2019.