

# Istraživanje utjecaja uvjeta očvršćivanja na primjenska svojstva prozirne poliakrilatne smole korištene u stereolitografiji

---

Sarunović, Šejla

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:728031>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



zir.nsk.hr



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Šejla Sarunović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Šejla Sarunović

ISTRAŽIVANJE UTJECAJA UVJETA OČVRŠĆIVANJA NA PRIMJENSKA SVOJSTVA  
PROZIRNE POLIAKRILATNE SMOLE KORIŠTENE U STEREOLITOGRAFIJI

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr.sc. Domagoj Vrsaljko

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Zagreb, rujan 2020.

*Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku, mojem mentoru, na svim korisnim informacijama, savjetima i pomoći tijekom izrade ovog završnog rada.*

*Hvala svim mojim kolegama i prijateljima uz čije savjete, konstruktivne i manje konstruktivne rasprave bi ovaj period studiranja bio puno teži.*

*Veliko hvala mojoj obitelji, a posebno mojem dečku za strpljenje, podršku, motivaciju i vjeru tijekom preddiplomskog studija. Trebate izdržati još samo dvije godine.*

## SAŽETAK

U ovom radu ispisane su epruvete od poliakrilatne *Clear* smole pod različitim kutom ispisa, 0°, 45°, 90°. Za 3D-ispis se koristio Formlabsov Form2 pisač koji koristi tehnologiju stereolitografije. Stereolitografija je vrsta aditivne tehnologije koja koristi tekuću smolu kao materijal koji reagira pod utjecajem zračenja te tako prelazi u čvrsto stanje. Kod aditivne tehnologije poznati način proizvodnje je sloj po sloj materijala prema modelu zadanom u elektroničkom obliku.

Analizirana su mehanička, toplinska i kemijska svojstva na temelju različitog nagiba ispisa epruveta te nekoliko različitih vremena naknadnog očvršćivanja. Modificirani su parametri post-tretmana s ciljem dobivanja različitih svojstava jednog materijala. Cilj je bio istražiti utjecaj uvjeta očvršćivanja na primjenska svojstva prozirne poliakrilatne smole korištene u stereolitografiji.

Na temelju rezultata zaključeno je da se udio očvrsnute smole može pratiti DSC-om. Izmjerena entalpija umrežavanja se smanjuje naknadnim očvršćivanjem te dolazimo do „potpunog“ umreženja kod određenog vremenskog perioda dodatnog izlaganja materijala UV zračenju. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava su pokazali veću krtost i čvrstoću kod uzoraka koji su podvrgnuti post-tretmanima. Veću istežljivost pokazali su uzorci bez naknadnog očvršćivanja.

Kemijsko svojstvo, točnije otpornost na otapala analizirali smo u 3 vrste otapala: vodi, etanolu, acetonu. Voda se pokazala kao najblaže otapalo s najnižim vrijednostima stupnja bubrenja. Za razliku od vode, aceton se pokazao kao najagresivnije otapalo koje se zamutilo tijekom prodiranja u masu uzorka, a stvorilo je i pukotine na površini uzorka unutar 24 sata.

**Ključne riječi:** stereolitografija, aditivna proizvodnja, poliakrilatna smola, UV zračenje, mehanička, toplinska, kemijska svojstva.

## SUMMARY

In this study, samples are made of polyacrylate *Clear* resin at different angles, 0°, 45°, 90°. To manufacture samples we used Formlabs Form2 3D pisač which uses technology called stereolithography. Stereolithography is a type of additive technology which uses liquid resin as a material which reacts with UV laser radiation that leads to curing. Additive technology is known as a mode of manufacturing, which uses applies materials, to the platform layer by layer based on a model in electronic form.

Mechanical, thermal and chemical properties with regard to the angle of printing and with regard of several various post-curing times were analysed. Post-treatment parameters with the aim of obtaining different properties of the material were tested. The goal was to study the effect of curing conditions on the application properties of transparent polyacrylate resin used in stereolithography.

Based on the results it is concluded that it is possible to measure quantity of uncured resin by differential scanning calorimetry. Enthalpy of curing decreases with post-curing and eventually we have fully cured material. Results on a static tensile test show that by increasing the post-curing time samples become stiffer and their strength increases. Higher stretching values showed samples without post-curing.

Chemical property, chemical swelling was analysed in three different solvents: water, ethanol and acetone. Water was the mildest solvent with the lowest values of degree of swelling, unlike acetone, that was the most aggressive solvent and caused blurring and small cracks on the surface of samples within 24 hours.

**Key words:** stereolithography, additive manufacturing, polyacrylate resin, UV radiation, mechanical, thermal, chemical properties.

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	<b>3</b>
2.1. Polimeri.....	3
2.2. Podjela polimera.....	3
2.3. Poliakrilati.....	5
2.4. Svojstva.....	6
2.4.1. Mehanička svojstva .....	7
2.4.2. Kemijska svojstva .....	9
2.4.3. Toplinska svojstva.....	10
2.5. Aditivna proizvodnja .....	12
2.5.1. Stereolitografija.....	12
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>14</b>
3.1. Korišteni materijali.....	14
3.1.1. Model epruvete .....	15
3.2. Računalni programi .....	16
3.3. Pisač.....	17
3.4. Naknadno očvršćivanje.....	18
3.4.1. 405 nm komora .....	19
3.4.2. Sušionik .....	19
3.4.3. SunTest komora .....	20
3.5. DSC .....	21
3.6. Kidalica.....	22
3.7. Bubrenje.....	23
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>24</b>
4.1. Ispitivanje toplinskih svojstava DSC-om .....	24
4.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava na kidalici .....	25
4.3. Ispitivanje kemijskih svojstava .....	27
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>32</b>
<b>LITERATURA</b> .....	<b>33</b>

## 1. UVOD

Riječ polimer grčkog je podrijetla, nastala od dvije riječi, grč. *poli* - mnogo i grč. *meros* - dio. Polimeri nastaju spajanjem velikog broja monomernih jedinica čime je i definirana njihova struktura. Polimeri nisu ograničeni na monomere istog kemijskog sastava, molarne mase i strukture. To je posljedica tijeka procesa polimerizacije i naziva se svojstvom polidisperznosti.

Najveći dio prirodnih i sintetskih polimera izgrađeni su od više vrsta monomernih jedinica, takvi polimeri su poznati kao kopolimeri [1]. Smatraju se najčešćim materijalima u 3D-ispisu zbog njihove raznolikosti i jednostavnosti u prilagođavanju uvjetima procesa 3D-ispisa. Za potrebu aditivne proizvodnje nalaze se u obliku termoplastičnih filamenata, reaktivnih monomera, smola ili praha [2].

Poliakrilat, sintetička smola proizvedena polimerizacijom akrilnih estera, koja formira plastične materijale značajne prozirnosti i fleksibilnosti, no prvenstveno se koriste u premazima, ljepilima i bojama [3]. Pripadaju skupini fotoosjetljivih polimera/smola koji reagiraju na zračenje u UV rasponu valnih duljina koje uzrokuje kemijsku reakciju koja očvršćuje smolu i ona prelazi iz tekućeg u čvrsto stanje, ta reakcija se naziva fotopolimerizacija. U novije vrijeme poliakrilatne smole koriste se sve češće u stereolitografiji [4].

Aditivna proizvodnja je formalizirani pojam za ono što se popularno naziva 3D-ispis. Naglasak je na stvaranju nečega brzo i da je izlaz prototip ili osnovni model iz kojeg će se razviti budući modeli ili finalni proizvod. Osnovno načelo ovog procesa je da model, koji se u početku kreira pomoću CAD-a (engl. *Computer-aided design*), može izraditi izravno bez potrebe dugotrajnog planiranja proizvodnog procesa.

Aditivna proizvodnja funkcionira na način da se materijal dodaje u slojevima, svaki sloj predstavlja tanki presjek dijela modela kreiranog u CAD-u. Razlikuje se u materijalima koji mogu biti korišteni, kako su slojevi napravljeni i kako su slojevi međusobno povezani.



Proces ima sedam osnovnih koraka :

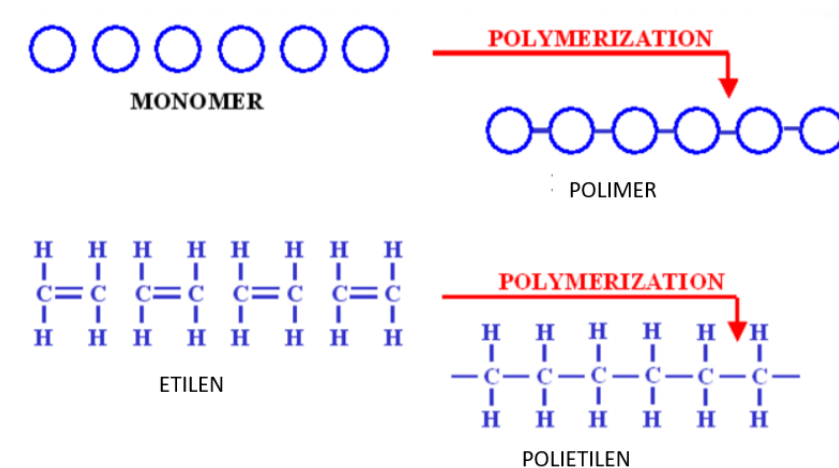
- Razrada modela u CAD-u
- Konverzija u STL
- Postava parametara u PreFormu-u i slanje parametara 3D-pisaču
- Izrada predmeta
- Uklanjanje potpornog sustava i čišćenje
- Post-tretmani
- Upotreba [4]

Jedna od tehnika aditivne proizvodnje je stereolitografija (engl. *Stereolithography*) koja radi na principu očvršćivanja fotoosjetljive smole u slojevima [4].

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Polimeri

Polimeri su kemijski spojevi, velike molekule sastavljene od velikog broja ponavljajućih jedinica (mera) međusobno povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama u dugački lanac vrlo velikih molekulskih masa (Slika 1.) [5]. Uz dodatak aditiva kao što su punila, stabilizatori, ojačala, antioksidansi itd. iz polimera nastaju polimerni materijali. Polimerni materijali doživljavaju snažan razvoj i primjenu tijekom 20. stoljeća. Primjenjuju se u tekstilnoj, farmaceutskoj, građevinskoj, automobilskoj industriji, za ambalažu, premaze i ljepila [6]. Između ostalog polimeri su i puno tvari u živim organizmima kao što su proteini i nukleinske kiseline. Svakim danom se istražuju i nalaze sve veću primjenu u svakodnevnom životu. Karakterizira ih niska cijena, široka primjena, jednostavna prerada i sinteza, niska gustoća, niska električna vodljivost [1].



Slika 1. Prikaz polimerizacije etilena u polietilen [6]

### 2.2. Podjela polimera

Postoji nekoliko podjela polimera s obzirom na njihova brojna svojstva [5]:

1. Prema podrijetlu polimeri se dijele na:

a) prirodni polimeri

Nastaju biosintezom u živim organizmima i/ili se kemijski sintetiziraju iz bioloških sirovina kao što su šećer, škrob, prirodne masti i ulja. Tu spadaju celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk itd.

b) sintetski polimeri

Dobivaju se iz nafte, te se nazivaju još i petrokemijski polimeri. Mogu biti organskog podrijetla (polietilen, propilen, poli(vinil-klorid)) i anorganskog podrijetla (poliesteri, poliamidi, poliuretani).

c) biopolimeri

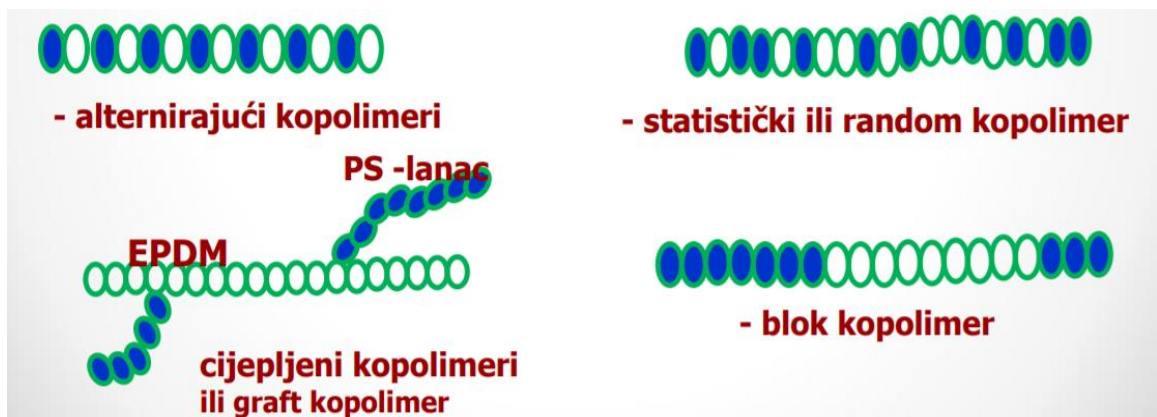
Polimeri koji nastaju u prirodi ili iz prirodnih sirovina te oni petrokemijski koji su biorazgradivi.

2. Podjela prema strukturalnoj građi:

a) homopolimeri koji se sastoje od jedne vrste monomera

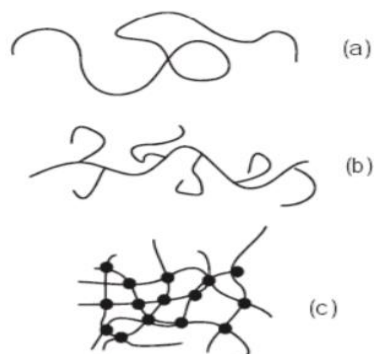
b) kopolimeri koji se sastoje od dvije vrste monomera i dijele se na (Slika 2.):

- statistički
- alternirajući
- blok kopolimer
- graft kopolimer [6]



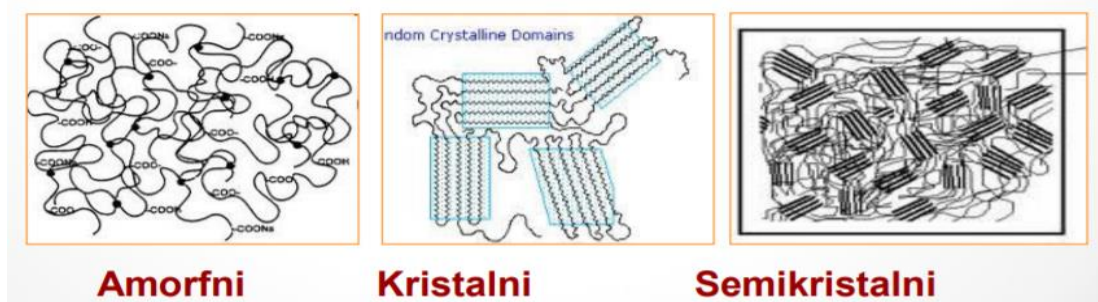
Slika 2. Prikaz strukture alternirajućeg, statističkog, blok i graft kopolimera [6]

3. Prema makroskopskoj strukturi razlikujemo linearne, razgranate i umrežene polimere. (Slika 3.)



Slika 3. Prikaz strukture a) linearnog, b) razgranatog i c) umreženog polimera [5]

4. S obzirom na nadmolekulsku strukturu polimeri su podijeljeni na: amorfne (nemaju uređenu strukturu), semikristalne (kristalne domene sa neuređenim amornim strukturama) i kristalne (pravilna, uređena struktura) (Slika 4.) [5].



Slika 4. Podjela polimera na amorfne, kristalne i semikristalne [6]

5. Podjela polimera prema mehaničkim svojstvima:
- a) poliplasti
  - b) elastomeri

Imaju svojstvo elastičnosti koje im omogućava vraćanje u prvobitni položaj nakon prestanka djelovanja sile koja uzrokuje deformaciju.

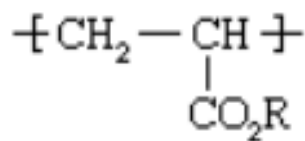
6. Podjela prema toplinskim svojstvima:

Poliplasti se dijele na termoplaste (plastomeri) i termosete (duromeri). Plastomeri mogu biti kristalni i amorfni. Plastomeri nastaju radikalnom polimerizacijom kojom nastaju linearne i razgranate makromolekule. Mogu se taliti i otapati. Duromeri nastaju kondenzacijskom polimerizacijom kojom nastaju umrežene makromolekule koje se ne mogu ni taliti ni otapati nego imaju svojstvo bubrenja [6].

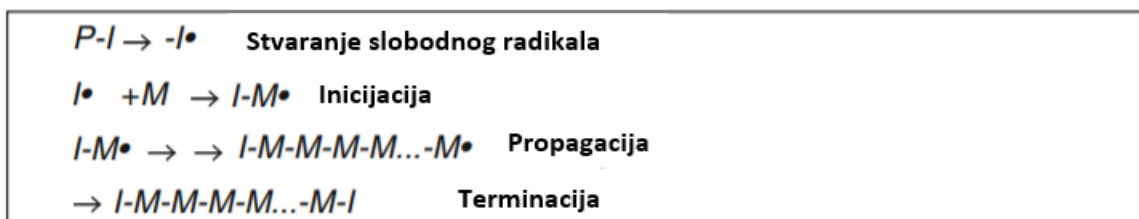
### 2.3. Poliakrilati

Fotopolimerne smole zahtijevaju lasersku energiju određene frekvencije koja će pretvoriti tekuću smolu u kruto stanje. Zračenje UV dijela spektra se najčešće primjenjuje za tu reakciju očvršćivanja. Jedan od primjera gdje se može primijeniti fotopolimerna smola je i u stomatologiji za npr. punjenje udubljenja u zubima kako bi se površina izravnala i ne bi došlo do upale i pojave karijesa. Prve smole korištene u stereolitografiji bile su od akrilata (Slika 5.), koji su imali visoku reaktivnost, ali su proizvodili slabe dijelove što je bilo uzorkovano skupljanjem, savijanjem i uvijanjem do kojih je dolazilo zbog brzog procesa očvršćivanja djelovanjem UV zračenja. Kao rezultat rijetko su danas upotrebljavani čisti akrilati bez dodatka

epoksidnih smola ili nekih drugih fotopolimera [4]. Akrilne smole sastoje se od polimera i kopolimera, tj. estera metakrilnih i akrilnih kiselina. Otopljeni ili raspršeni polimer može se dalje obrađivati za uporabu kao vlaknasti modifikator u proizvodnji tekstila, kao vezivo u ljepilima, površinskim zaštitnim premazima [3]. Spada u skupinu duromera koji nastaju kondenzacijskom polimerizacijom. Nakon sinteze ih u pravilu nije moguće oblikovati u taljevini ili otopini jer su nastale umrežene strukture te daljnjim povišenjem temperature dolazi do degradacije samog polimera [7]. Djelovanjem samog zračenja na poliakrilatne smole, koje su mješavina različitih monomera, oligomera i inicijatora, dolazi do fotodegradacije inicijatora koji stvara radikale, kation, karbene; spojeve koji aktiviraju sam proces polimerizacije i umrežavanja (Slika 6.) [8]. Duromeri najčešće dolaze u obliku tekućine ili smole, a oblikuju se i polimeriziraju u kalupu. Pritom, tijekom tog procesa, često nastaju umreženi materijali. Duromeri se često nazivaju još i smole [6]. Njihova umrežena struktura nastaje stvaranjem kovalentnih veza između lanaca makromolekula. Tijekom zagrijavanja duromeri ne omekšavaju.



Slika 5. Struktura poliakrilata [3]



Slika 6. Slobodna-radikalna polimerizacija [4]

#### 2.4. Svojstva

Svojstva materijala određuju odnos struktura-svojstva, te su posljedica kemijskog sastava i strukture. Struktura obuhvaća raspodjelu molekulskih masa, veličinu molekulskih masa, neumreženost i umreženost. Područje primjene, točnije upotreba proizvoda je određena svojstvima materijala. Imamo fizička, mehanička, toplinska, kemijska, električka svojstva, itd. [9].

### 2.4.1. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva nekog materijala su ponašanje tog materijala pod utjecajem određenog napreznja te su to mjerljive veličine koje se mogu brojčano odrediti.

Čimbenici o kojima ovise:

- a) struktura polimera koja može biti molekulska i nadmolekulska
- b) vanjski čimbenici: temperatura, tlak, vrsta opterećenja (statičko, dinamičko, promjenjivo), trajanje opterećenja itd.

Najznačajnija mehanička svojstva su čvrstoća, žilavost, tvrdoća, istezljivost, granica razvlačenja [10,11].

Čvrstoća je mehaničko svojstvo materijala koje pruža otpor djelovanju sile. Razlikujemo vlačnu ili rasteznu čvrstoću, tlačnu i smičnu od kojih se najčešće određuje vlačna čvrstoća statičkim vlačnim pokusom [12].

Žilavost je sposobnost materijala da se plastično deformira bez pucanja. Predstavlja površinu ispod krivulje ovisnosti napreznja o istezanju [13].

Tvrdoća je otpornost materijala prema prodiranju drugog tijela. Mjeri se veličina i dubina nastalog otiska. Ispitivanje tvrdoće zarezom klasificira se prema Mohsovoj skali tvrdoće kod koje prvo mjesto kao najtvrđi materijal zauzima dijamant [12].

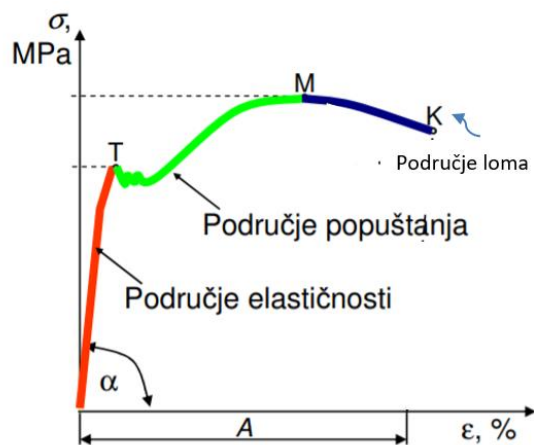
Istezljivost predstavlja relativno produljenje materijala u odnosu na početnu duljinu  $L_0$ .

Na osnovi istezljivosti se materijali međusobno uspoređuju po pitanju deformacija,

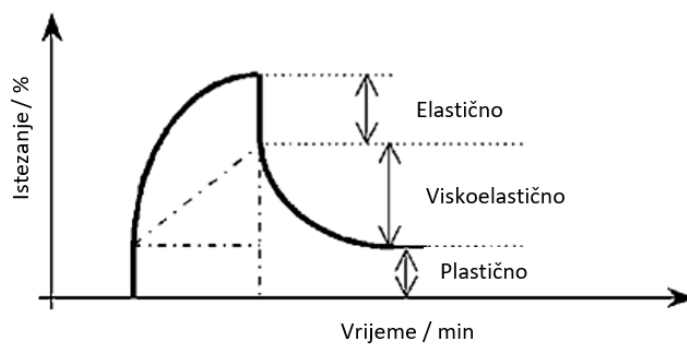
$$\left(\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} * 100 \%\right)$$

Granica razvlačenja predstavlja napreznje u točki popuštanja gdje se materijal nastavlja deformirati a sila napreznja opada. Ta točka ujedno i odvaja područje elastične deformacije od plastične. Već spomenutim statičkim vlačnim pokusom utvrđuju se osnovna mehanička svojstva. Kao krajnji rezultat dobijemo grafički prikaz ovisnosti napreznja o istezanju (Slika 7.). Vlačni pokus se provodi kidalicom koja vlačno deformira uzorak do puknuća [11].

Kada govorimo o deformacijama možemo nabrojati 3 vrste deformacija: elastičnu ( $\mathcal{E}_{el}$ ) koja slijedi Hooke-ov zakon ( $\sigma = E * \varepsilon$ ) na linearnom, početnom dijelu krivulje, viskoelastičnu ( $\mathcal{E}_r$ ) i plastičnu ( $\mathcal{E}_p$ ). Elastična predstavlja povratnu deformaciju, viskoelastična djelomično povratnu i plastična nepovratnu deformaciju (Slika 8.) [13].



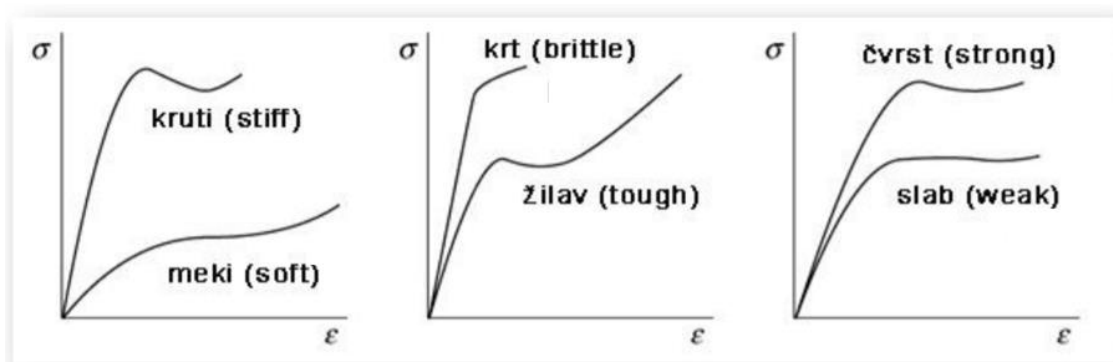
Slika 7. Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istezanju [11]



Slika 8. Prikaz sve tri vrste deformacija [14]

Polimere ovisno o svojstvima možemo podijeliti i na:

- a) krute ili meke
- b) žilave ili krte
- c) čvrste ili slabe (Slika 9.) [11]



Slika 9. Prikaz podjele polimera ovisno o svojstvima [10]

#### 2.4.2. Kemijska svojstva

Kemijsko ponašanje polimernih materijala opisuju: postojanost, topljivost, gorivost, propusnost.

##### a) Postojanost

Definira se kao otpornost materijala na različite utjecaje tijekom proizvodnje i primjene. Najčešće se ispituje postojanost na vanjske uvjete kao što su toplinski i atmosferski utjecaji, na kemikalije, ulja, otapala, UV-zračenje itd.

##### b) Propusnost

Značajna je za premaze i ambalažni materijal kod hrane i tekućine. Proces kojim molekule plina difundiraju, iz područja više u područje niže koncentracije, kroz propusnu membranu polimera naziva se permeabilnost. Propusnost raste povišenjem temperature uslijed širenja materijala, a smanjuje se povećanjem kristalnosti polimera.

##### c) Gorivost

Kemijsko svojstvo koje ovisi o strukturi polimera koja utječe na količinu oslobođene toplinske energije. Pri gorenju dolazi do mekšanja i taljenja polimera, toplinske dekompozicije, oslobađanja plinovitih produkata i zapaljenja. Testovi gorivosti koji se primjenjuju su:

- granični indeks kisika materijala koji mjeri minimalnu koncentraciju kisika koja podržava gorenje
- UL 94 test gorenja koji mjeri zapaljivost i širenje samog plamena polimernih materijala izloženih slabom plamenu
- stožasti kalorimetar mjeri potrošnju kisika pri gorenju polimera koji je izložen konstantnom toplinskom toku iz izvora stožastog oblika

##### d) Topljivost

Topljivost je funkcija molekulske strukture, sastava i veličine molekulske mase. Pri otapanju polimera dolazi do svladavanja kohezijskih sila između makromolekula polimera uz djelovanje otapala, pritom se otapanje odvija u 3 stupnja. U prvom stupnju je polimer u otapalu, ali u početku nema nekih vidljivih znakova interakcije, drugi stupanj karakterizira bubrenje polimera tako što otapalo difundira u polimer koji ga apsorbira i nastaje gel. U trećoj fazi nabubreni polimer prelazi u otapalo te nastaje homogena otopina. Taj proces nazivamo neograničeno bubrenje kod kojeg dolazi do nastanka homogene otopine jer dolazi do otapanja polimera. U slučaju kada su prisutni neumreženi polimeri situacija je malo drugačija jer nema trećeg



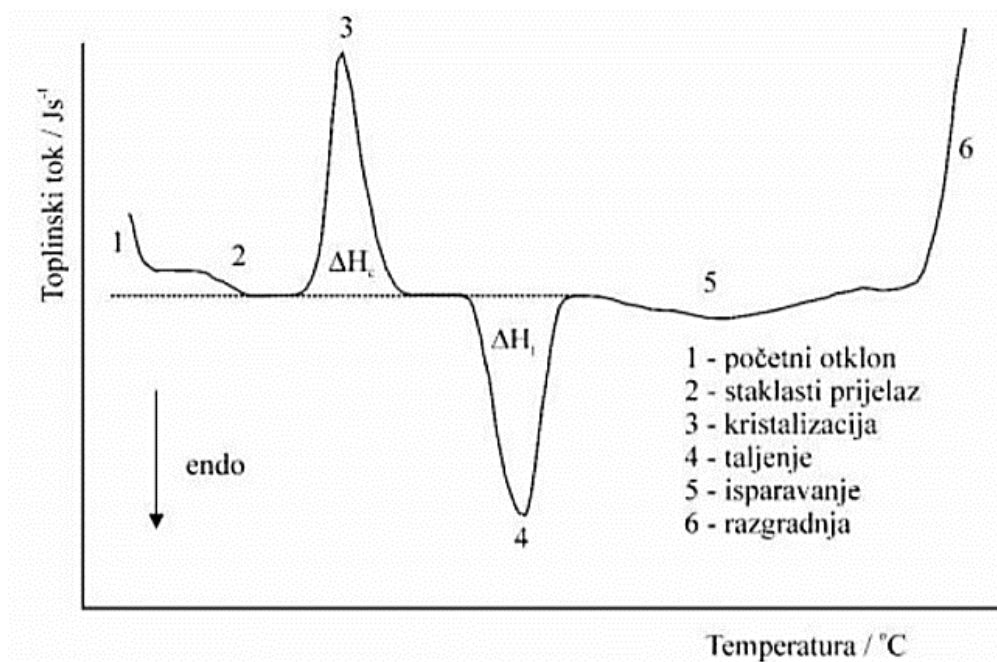
stupnja procesa u kojem dolazi do otapanja polimera. Sile lanaca umreženih polimera ne može svladati otapalo tako da ne dolazi do stvaranja homogene otopine nego dolazi do ograničenog bubrenja. Stupanj bubrenja ( $\alpha$ ) ovisit će o stupnju umreženja polimera i interakcijama otapala i polimera [15].

$$\alpha = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100 \%$$

$\alpha$  = stupanj bubrenja,  $m_1$  = masa nakon nekog vremena bubrenja,  $m_0$  = početna masa prije bubrenja

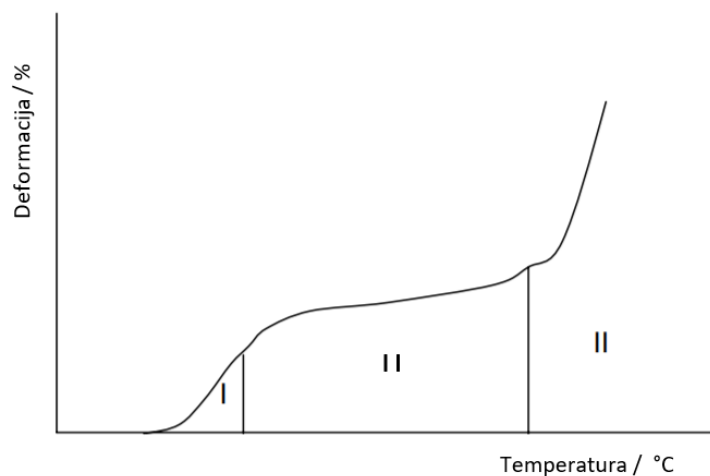
#### 2.4.3. Toplinska svojstva

Svojstva koja daju odgovor materijala na primijenjenu toplinu. Važnija toplinska svojstva materijala su toplinski kapacitet ( $c_p$ ), toplinska ekspanzija ( $\alpha$ ), toplinska provodnost ( $k$ ). Porastom temperature u materijalu dolazi do različitih procesa kao što su zagrijavanje, taljenje, oksidacija, razgradnja. Ovisno o svojstvu materijala koje se mjeri u ovisnosti o temperaturi postoje različite toplinske tehnike. Neke od najčešćih su diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrija (TGA), dinamičko-mehanička analiza (DMA), te diferencijalno toplinska analiza (DTA). Toplinska tehnika, DSC, primjenjuje se za analizu organskih, anorganskih materijala, polimera, keramike, metala. Prilikom izlaganja materijala kontroliranim uvjetima i određenom temperaturnom programu može se jednostavno odrediti temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperatura taljenja ( $T_m$ ) i kristalizacije ( $T_c$ ), entalpija zagrijavanja i hlađenja ( $\Delta H$ ), kinetika toplinske i termooksidativne razgradnje, te kinetika kristalizacije. Pri zagrijavanju mjernog i referentnog uzorka mjeri se temperaturna razlika te kao signal dobiva se razlika toplinskog toka između ta dva uzorka pri kontroliranim temperaturnim programom (Slika 10.) [16].



Slika 10. DSC termogram [16]

Tijekom zagrijavanja polimerni materijali prolaze kroz tri stanja: staklasto, viskoelastično i viskofluidno stanje (Slika 11.). U staklastom stanju nema pokretljivosti lanaca makromolekula, već samo postoje vibracije pojedinih atoma oko ravnotežnog položaja. Zagrijavanjem polimera dolazi do gibanja segmenata makromolekule i lanci makromolekula postaju fleksibilni. Temperatura kod koje dolazi do prijelaza iz staklastog u viskoelastično područje naziva se temperatura staklastog prijelaza (staklište) polimera ( $T_g$ ). Daljnjim zagrijavanjem polimernih materijala iznad temperature taljenja, odnosno iznad tecišta dolazi do prijelaza iz viskoelastično u viskofluidno stanje polimera [5].



Slika 11. Termomehanička krivulja linearnog amornog polimera, I - staklasto, II - viskoelastično, III - viskofluidno stanje [5]

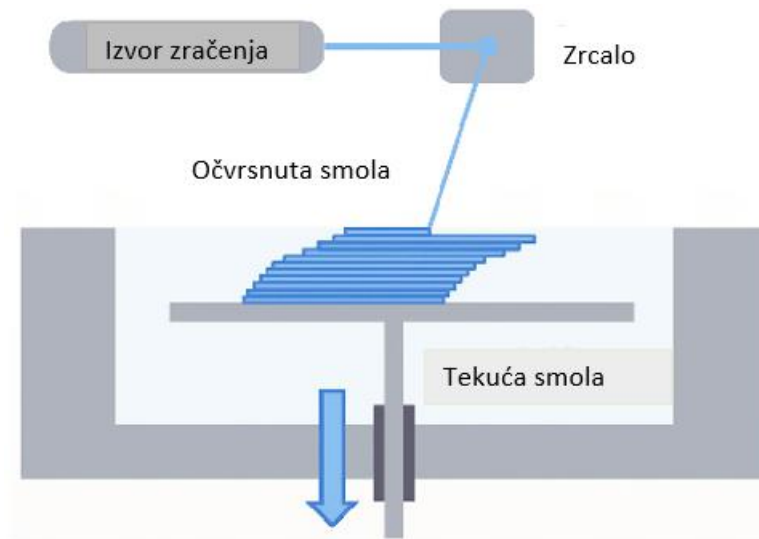
## 2.5. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja je definirana rasponom tehnologija koje su u mogućnosti prenijeti podatke virtualnih modela u fizičke, brzim i jednostavnim procesom. Podaci su rascjepkani na niz 2D presjeka određene debljine. Ti presjeci određene debljine se dodaju jedan po jedan u slojevima tvoreći fizički dio modela. Ovi osnovni principi se primjenjuju u skoro svim tehnologijama aditivne proizvodnje s različitostima kod tehnika za stvaranje slojeva i spajanje istih. Ostale različitosti uključuju brzinu, debljine samih slojeva, raspon materijala koji se koriste, preciznost i naravno cijenu. Razlike kao što su način stvaranja slojeva i njihovog povezivanja u jednu cjelinu određuje faktore kao što su točnost izrade krajnjeg produkta i njegova svojstva. Između ostalog utjecat će i na to koliko brzo će se 3D-ispisati predmet, koliko će post-tretmana biti potrebno, a to sve utječe na krajnju cijenu cijelog procesa. Sistem aditivne proizvodnje bazira se na tehnologiji laserom zato jer laser osigurava paralelni snop zraka visokog intenziteta i energije koji se kreće jako brzo, kontroliranim načinom, pomoću zrcala koja usmjeravaju to zračenje. S obzirom da aditivna proizvodnja zahtjeva da se svaki sloj materijala posebno očvrsti i međusobno sjedini na selektivan način, laseri su idealni u tu svrhu, pod uvjetom da je energija lasera kompatibilna s mehanizmima transformacije materijala. Dvije su vrste procesa kojima laser djeluje; očvršćivanje i zagrijavanje. Kada je u pitanju fotopolimerna smola bitno je da energija zračenja određene frekvencije uzrokuje očvršćivanje tekuće smole.

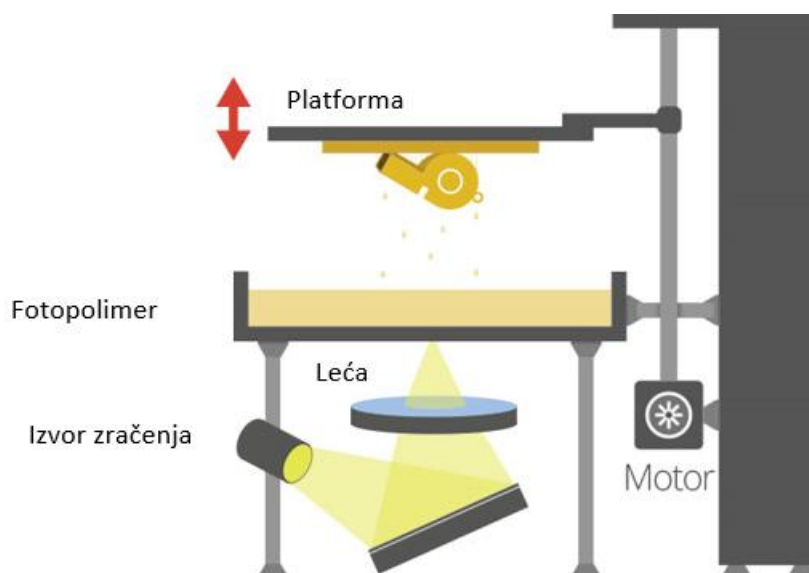
### 2.5.1. Stereolitografija

Proces stereolitografije bazira se na fotopolimernim tekućim smolama [4]. U ovom radu koristi se SLA tehnika, no postoje i ostale slične tehnike kao što je SLS tehnika (engl. *Selective laser sintering*) kod koje se također koristi laser za sinteriranje čestica praškastog polimernog materijala (najčešće poliamida) ili metala sloj po sloj, FFF je tehnika (engl. *Fused Filament Fabrication*) proizvodnje rastaljenim filamentom plastomernog materijala koji se tali i nanosi na podlogu sloj po sloj te se pri sobnoj temperaturi hladi i skrućuje [17]. Kod stereolitografije postoje dva načina za izradu predmeta. Prvi je kretanje platforme, koja služi kao baza za konstrukciju, od vrha prema dnu uranjajući postepeno u kadicu sa smolom (Slika 12.). Drugi način je kretanje platforme od dna prema vrhu, kako se platforma diže postepeno tako se radi sloj po sloj predmeta (Slika 13.). Upravo taj način donosi puno prednosti kao što su: manja debljina sloja, bolja kvaliteta površine, moguće je raditi sa manjom količinom materijala, manje otpada. Nakon faze 3D-ispisa kod stereolitografije je uglavnom potrebno napraviti post-tretmane da bi se dodatno očvrstio predmet, točnije došlo do boljeg umreženja u strukturi

predmeta. Neki od post-tretmana za dodatno očvršćivanje su UV lampa, termalni proces očvršćivanja itd. A osim dodatnog očvršćivanja nakon što se makne predmet iz pisača uranja se u otopinu izopropanola kako bi se očistio sam predmet, i maknuo višak ne-izreagirane smole. Polimer koji se koristi za SLA sadržava monomer/oligomer ili mješavinu istih, te najbitnije inicijator koji se fotodegradira utjecajem zračenja jer degradacija tog fotoinicijatora stvara radikale koji imaju mogućnost aktivacije procesa polimerizacije. U ovome radu za ispis se koristi Formlabsov Form2 3D-pisač koji koristi zračenje valne duljine  $\lambda = 405 \text{ nm}$  [18].



Slika 12. Proces stereolitografije uranjanjem platforme postepeno u fotopolimernu smolu [19]



Slika 13. Proces stereolitografije pomicanjem platforme prema gore [20]

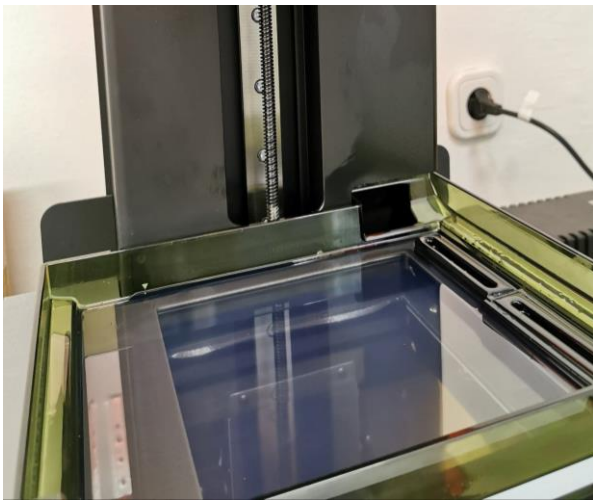
### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Korišteni materijali

Koristila se fotopolimerna smola, poliakrilat, za izradu epruveta. Vrsta poliakrilatne smole je Clear. Točan sastav je nepoznat, ali se zna da je smjesa monomera, oligomera i fotoinicijatora. Fotoinicijator u smoli pokreće proces polimerizacije pri kontaktu 405 nm zračenja i polimera. (Slika 14., 15.)

Tablica 1.

Materijal	Kratica	Vrsta	Proizvođač
Poliakrilat	PAK	Clear	Formlabs Inc., SAD



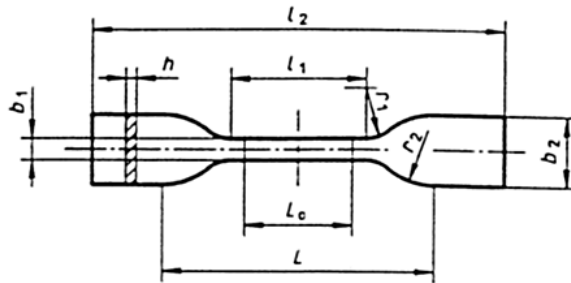
Slika 13. Tekuća fotopolimerna smola u kadici



Slika 14. Spremnik fotopolimerne smole

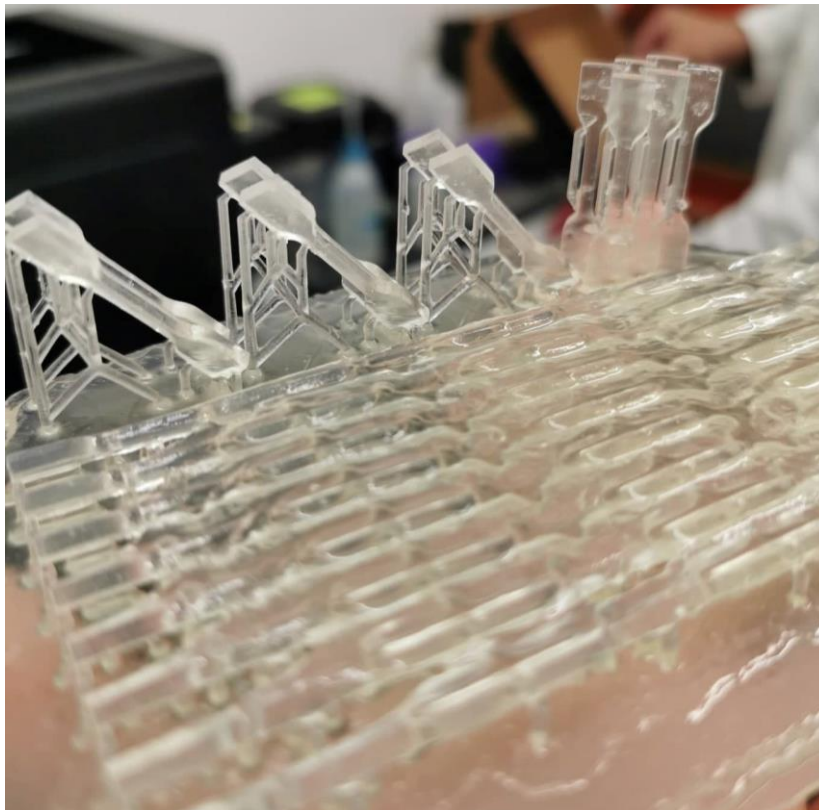
### 3.1.1. Model epruvete

Izrađen je jedan model epruvete prema normi ISO 527-2-2012 model 5B (Slika 15.).  
Modeli su izrađeni pod kutovima od 0°, 45°, 90° u odnosu na podlogu (Slika 16.).



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

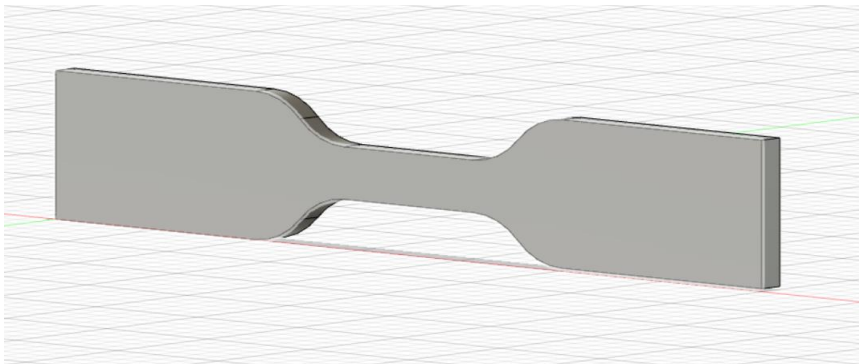
Slika 15. Dimenzije modela 5B prema ISO 527-2-2012 normi ( 21 )



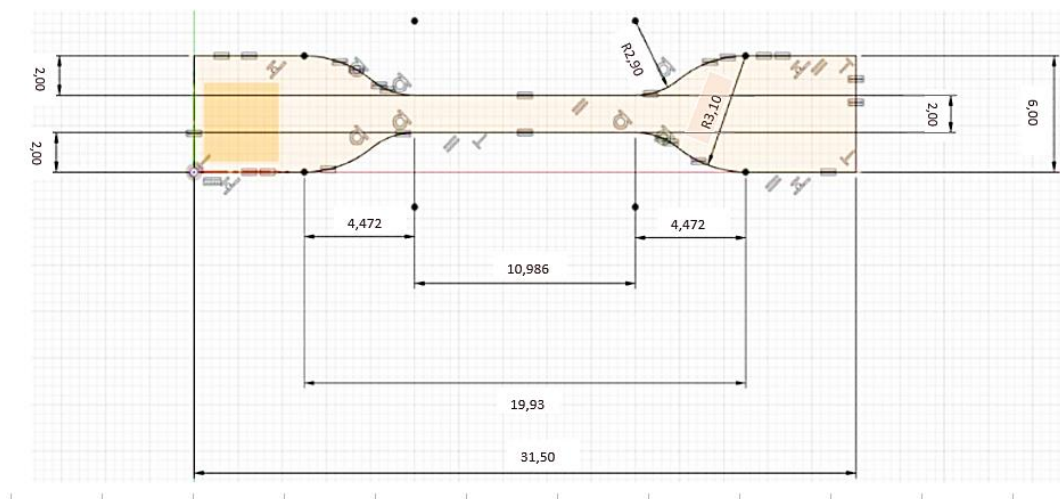
Slika 16. Isprintane epruvete pod kutovima od 45° i 90° te neuspjele epruvete pod 0°

### 3.2. Računalni programi

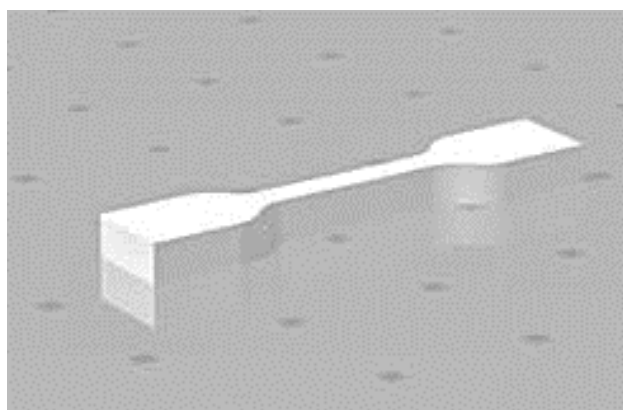
Prvi program koji se upotrebljava za modeliranje 5B epruveta je Autodeskov Fusion360 (Slika 17.). Tu se po definiranim dimenzijama nacрта visina, dužina, debljina modela, nakon čega se gotovi virtualni modeli spremaju u STL formatu (Slika 18.). Drugi korak je otvaranje STL datoteke u programu PreForm (Slika 19.). Ovim programom definira se debljina slojeva koji će se, jedan po jedan, očvršćivati, tokom ispisa, djelovanjem 405 nm lasera. Odabir debljine slojeva ovisi o materijalu koji se koristi, no što je sloj tanji to je kvaliteta ispisa modela bolja i vremenski duže traje. Osim debljine sloja definira se i rezolucija ispisa, vrsta smole koja se koristi, pozicija modela, potporne strukture i ostalo. Treći korak je slanje informacija tih modela pisacu Form2 proizvođača Formlabs.



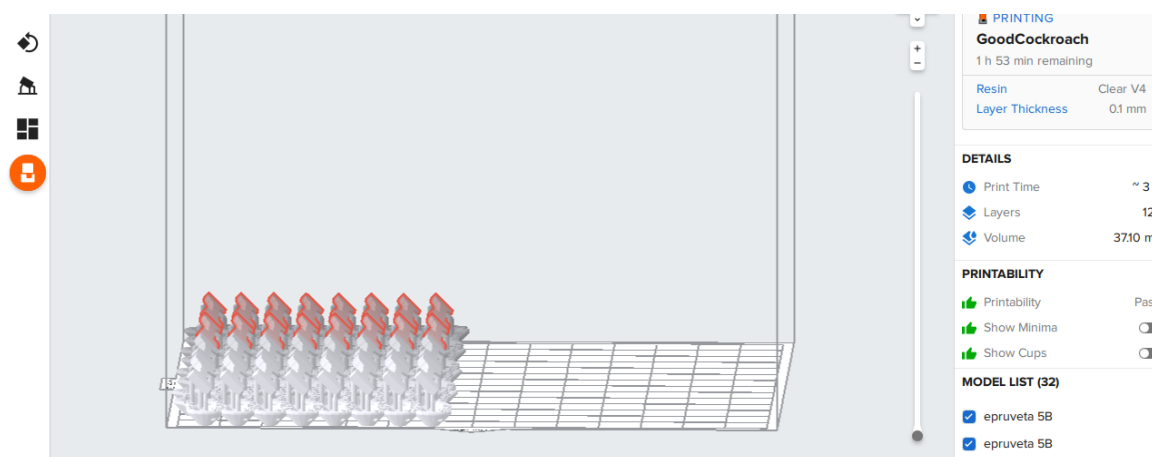
Slika 17. Model epruvete 5B u programu Fusion360



Slika 18. Prikaz dimenzija modela epruvete 5B



Slika 19. Model epruvete u STL formatu



Slika 20. Prikaz programa PreForm i epruveta te potpornih struktura

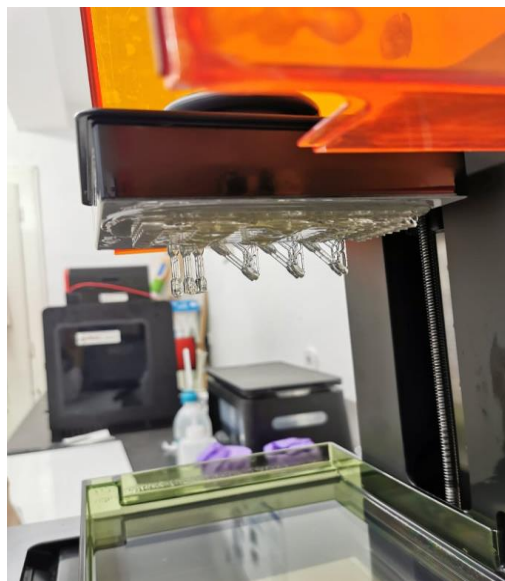
### 3.3. Pisač

Ispis uzoraka odvija se na 3D-pisaču Form2, koji koristi tehnologiju stereolitografije (Slika 21., 22., 23.). Postupak same izrade modela, kao što je već navedeno, temelji se na očvršćivanju fotopolimerne smole reakcijom polimera sa 405 nm zračenjem. Proces započinje tako što se platforma na kojoj će biti zalijepljen model uroni u kadnicu s tekućom smolom. Kako zrake očvrstnu sloj tako se platforma pomiče za zadanu debljinu sloja sve do kraja procesa ispisa. Narančasti poklopac na samom pisaču sprječava prodiranje svjetla iz okoline i time utjecaj na proces i kvalitetu ispisa [22].





Slika 21. Formlabsov Form2 3D-pisač



Slika 22. Prikaz ispisanih uzoraka na platformi



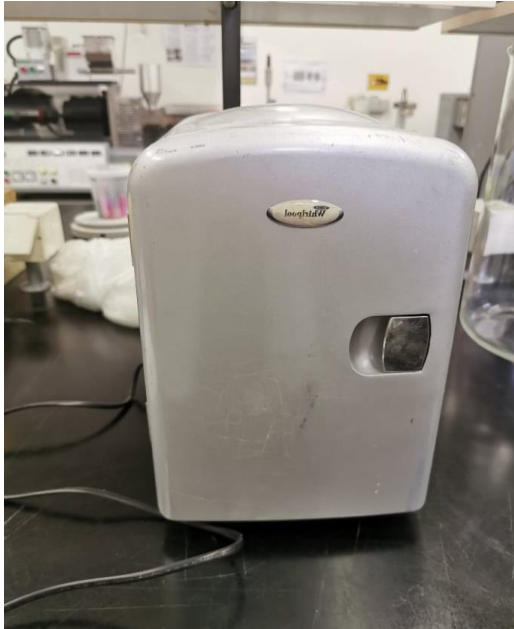
Slika 23. Kadica sa tekućom smolom

#### 3.4. Naknadno očvršćivanje (engl. *Postcuring*)

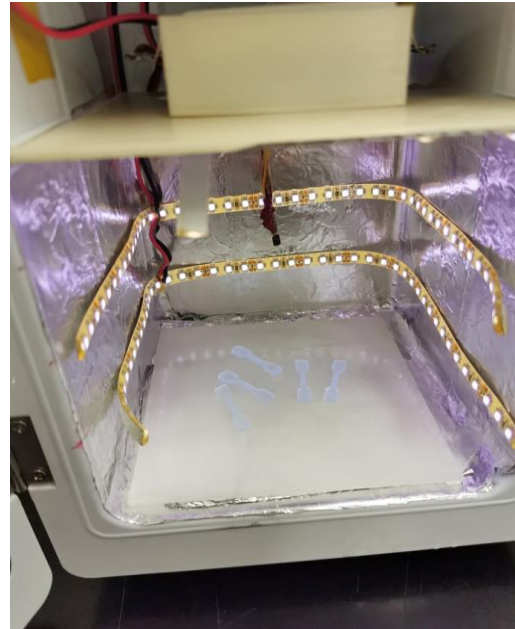
Već je spomenuto da su nakon ispisa modela većinom potrebni post-tretmani kojima se dodatno umreži, točnije očvršćuje polimer, s razlogom dobivanja boljih mehaničkih svojstava. Za te procese, kojima su se podvrgnule epruvete ispisane pod kutom od  $0^\circ$ , koristila se 405 nm komora, sušionik i SunTest komora za starenje.

### 3.4.1. 405 nm komora

Modeli su se dodatno očvrtnuli u komori na temperaturi od 60 °C i u vremenskom periodu od 30 minuta (Slika 24., 25.). Komora iznutra sadrži LED trake koje emitiraju svjetlost valne duljine 405 nm.



Slika 24. Vanjski izgled 405 nm komore



Slika 25. Unutrašnjost 405 nm komora s epruvetama

### 3.4.2. Sušionik

U sušioniku (Slika 26.) su se dodatno obradile epruvete na temperaturi od 100 °C.



Slika 26. Sušionik [23]

### 3.4.3. SunTest komora

SunTest Chamber komora (Slika 27., 28.) simulira vanjske uvjete na način da ubrzaju starenje materijala. Epruvete su bile izložene u komori vremenski period od 5, 15 i 30 minuta.



Slika 27. Vanjski izgled SunTest komore



Slika 28. Unutrašnjost SunTest komore sa postavljenim epruvtama

### 3.5. DSC

Analiza toplinskih svojstava na uređaju Mettler Toledo, DSC823<sup>e</sup> (Slika 29., 30.).

Pripremljeni uzorci zagrijavani su u jednom ciklusu:

1. Hlađenje od 25,0 °C do 0,0 °C, pri 10 °C/min
2. Zagrijavanje od 0,0 °C do 250 °C, pri 10 °C/min
3. Hlađenje od 250 °C do 25,0 °C, pri 20 °C/min

Mjerio se stupanj umreženja uzoraka ispisanih na 3D-pisaču Form2, prije i poslije post-tretmana naknadnog očvršćivanja.



Slika 29. Uređaj Mettler Toledo, DSC823<sup>e</sup>



Slika 30. Dio uređaja za DSC gdje se postavlja mjerni uzorak

### 3.6. Kidalica

Na univerzalnoj mehaničkoj kidalici proizvođača Zwick Röell, Njemačka, ispitivala su se mehanička svojstva epruveta bez post-tretmana i naknadno očvrnutih epruveta ispisanih pod kutom od 0°, 45° i 90° (Slika 31.). Epruveta modela 5B postavlja se između čeljusti kidalice čiji je razmak 20 mm, a brzina istezanja je 10 mm/min. Jedna čeljust je statična a druga se pomiče, isteže epruvetu dok ne dođe do loma. Nakon ispitivanja računalo obradi podatke i kao rezultat prikaže grafičku ovisnost vlačne sile o produljenju epruvete. Naprezanje se dobije preračunavanjem sile na površinu poprečnog presjeka, a istezanje dijeljenjem produljenja sa početnom duljinom epruvete formulama [10]:

$$\sigma = \frac{F}{S_0}, Nmm^{-2}$$

Gdje je  $\sigma / N \text{ mm}^{-2}$  naprezanje,  $F / N$  sila a  $S_0 / \text{mm}^2$  površina poprečnog presjeka.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} * 100 \%$$

Gdje je  $\varepsilon$  istezanje,  $\Delta L$  promjena duljine epruvete,  $L_0$  početna duljina epruvete.

Iz grafičke ovisnosti naprezanja o istezanju, kao što je već navedeno, može se odrediti Youngov modul (modul elastičnosti,  $E / N \text{ mm}^{-2}$ ), naprezanje i istezanje kod popuštanja ( $\sigma_Y$ ,  $\varepsilon_Y$ ), te naprezanje i istezanje kod prekidne čvrstoće ( $\sigma_B$ ,  $\varepsilon_B$ ).



Slika 31. Prikaz mehaničke kidalice proizvođača Zwick Röell [24]

### 3.7. Bubrenje

Ispitivanje otpornosti na otapala radi se testom bubrenja (Slika 32.). Uzorci sličnih veličina i masa stavljeni su u tri različita otapala: vodu, etanol i aceton. Praćena je promjena mase uzoraka tokom 24 sata. Prije stavljanja u otapala, uzorci su se izvagali na analitičkoj vagi i zapisala se početna masa ( $m_0$ ). Zatim su se uzorci vagali u vremenskim intervalima od 15 min, 30 min, 60 min, 1440 min. Bubrenje polimera opisuje se stupnjem bubrenja ( $\alpha$ ) koji se definira promjenom mase uzorka u odnosu na početnu i računa se prema već navedenoj formuli [15]:

$$\alpha = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100 \%$$



Slika 32. Uzorci stavljeni u vodu, etanol i aceton

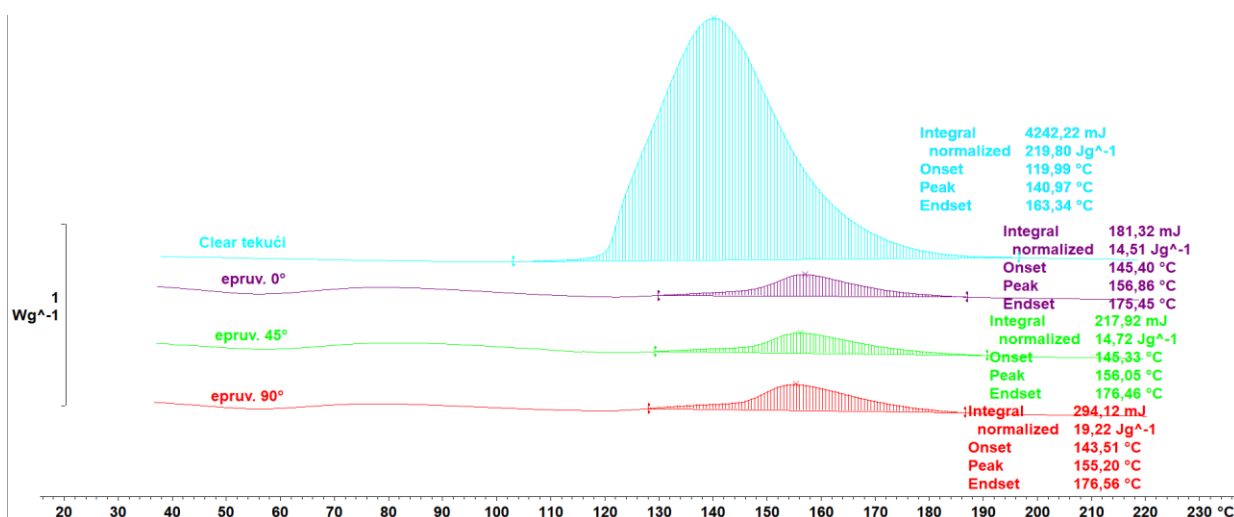
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Ispitivanje toplinskih svojstava DSC-om

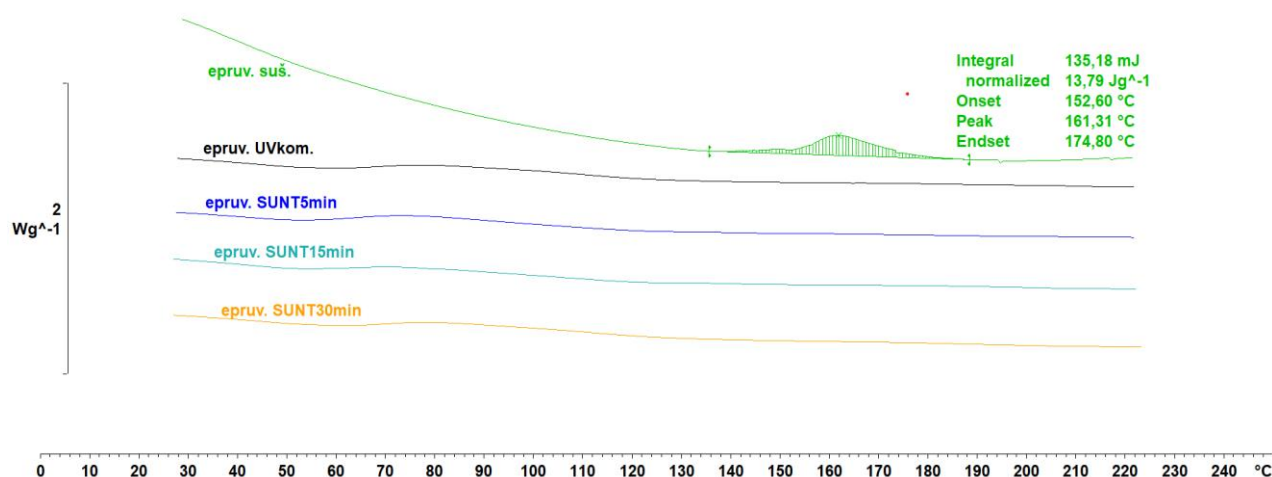
Na termogramu (Slika 33.) prikazane su entalpije očvršćivanja i njihova promjena uzrokovana očvršćivanjem smole 405 nm zračenjem i različitim kutom ispisa s obzirom na podlogu. Mjerenjem primjećujemo najveću entalpiju očvršćivanja kod tekuće smole kod koje još nije došlo do polimerizacije i umrežavanja. Djelovanjem zračenjem dolazi do očvršćivanja te vidimo da se izmjerena entalpija dosta smanjila te su vrijednosti približno jednake kod sva tri kuta ispisa. Na termogramu (Slika 34.) vidimo epruvete koje su dodatno očvršćivane i njihove entalpije. U usporedbi s epruvetama koje nisu podvrgnute post-tretmanima možemo uočiti smanjenje entalpije umrežavanja a kod djelovanja 405 nm komore, SunTesta 5, 15, 30 minuta je došlo do potpunog očvršćivanja što je prikazano na termogramu ravnim linijama. Potpuno očvršćivanje uzrokuje veću čvrstoću materijala zbog više stvorenih kemijskih veza unutar same strukture polimera.

Tablica 2. Prikaz promjene entalpije umrežavanja uzoraka

UZORAK	ENTALPIJA ( $\Delta H$ ) / J g <sup>-1</sup>
Clear tekući	219,80
Epruv. 0°	14,51
Epruv. 45°	14,72
Epruv. 90°	19,22
Epruv. 0° suš.	13,79
Epruv. 0° 405 nm kom.	/
Epruv. 0° SUNT 5 min	/
Epruv. 0° SUNT 15 min	/
Epruv. 0° SUNT 30 min	/



Slika 33. Termogram koji prikazuje entalpije umrežavanja tekuće smole i epruveta ispisanih pod 0°, 45° i 90°



Slika 34. Termogram entalpije umrežavanja epruvete dodatno očvršćivane u sušioniku, 405 nm komori i SunTest Chamber komori u vremenskom periodu od 5, 15 i 30 minuta

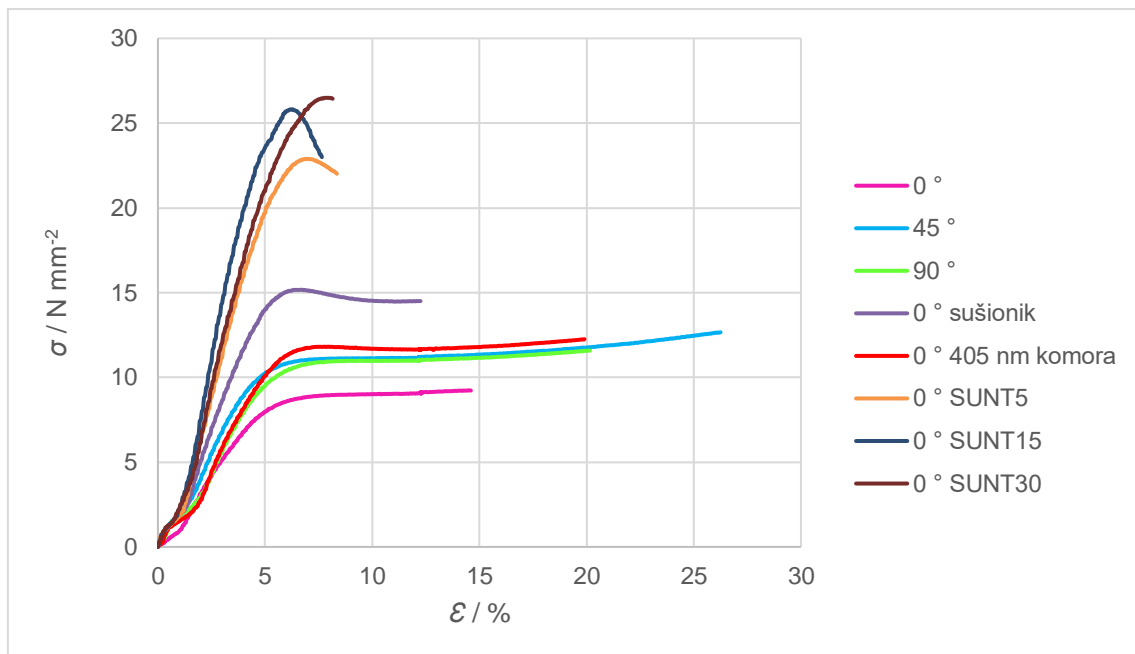
#### 4.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava na kidalici

Statičkim vlačnim pokusom ispitani su uzorci prije i poslije post-tretmana epruvete izrađene pod različitim kutom u odnosu na podlogu. Rezultati (Tablica 3.) prikazuju povećanje vlačne ( $\sigma_R$ ) i prekidne ( $\sigma_B$ ) čvrstoće očvršćivanjem materijala. Najveće vrijednosti čvrstoće izmjerene su uzorcima koji su bili dodatno očvršćivani u SunTest komori u vremenskom periodu od 30 minuta. Kod vlačnog ( $\epsilon_R$ ) i prekidnog ( $\epsilon_B$ ) istezanja imamo pad vrijednosti sve većim očvršćivanjem polimera, te suprotan efekt u usporedbi s čvrstoćom materijala. Vrijednosti Youngovog modula (E) povećavaju se izlaganjem materijala 405 nm zračenju, a to znači da materijal postaje sve krući.



Tablica 3. Rezultati statičkog vlačnog pokusa

Uzorak	$S_0 / \text{mm}^2$	$\sigma_R / \text{N mm}^{-2}$	$\varepsilon_R / \%$	$\sigma_B / \text{N mm}^{-2}$	$\varepsilon_B / \%$	$E / \text{N mm}^{-2}$	$W / \text{N m}$
0° (bez post.)	11,59	9,22	14,62	9,23	14,52	167,0	0,25
45° (bez post.)	9,87	12,65	26,24	12,67	26,19	214,8	0,54
90°(bez post.)	10,31	11,59	20,16	11,59	20,11	175,8	0,39
0° sušionik	11,95	14,50	12,40	14,58	12,35	275,0	0,34
0° 405 nm kom.	11,40	12,26	19,97	12,26	19,92	196,8	0,45
0° SUNT5min	14,05	22,01	8,53	22,90	7,18	349,2	0,34
0° SUNT15min	12,72	23,00	7,65	25,82	6,20	417,2	0,31
0° SUNT30min	14,87	26,44	8,20	26,49	7,85	357,1	0,38



Slika 35. Grafički prikaz ovisnosti napreznja ( $\sigma$ ) o istezanju ( $\varepsilon$ ) Clear epruveta prije i poslije post-tretmana

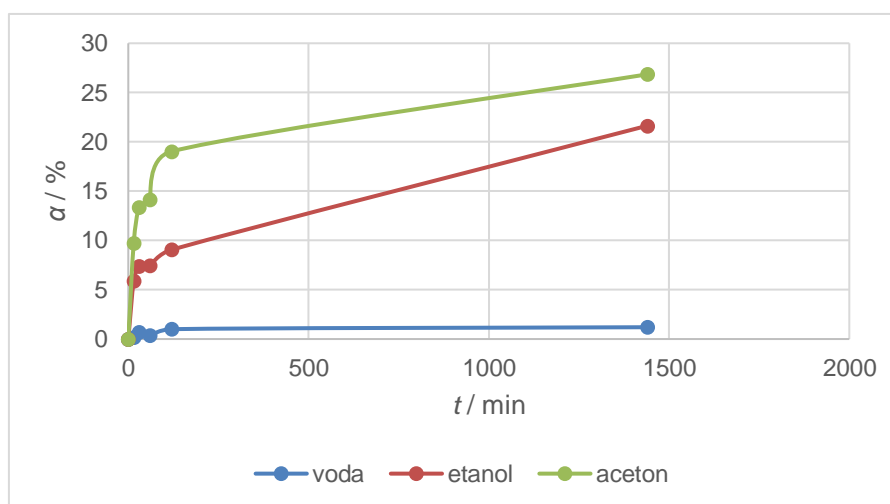
Iz grafičkog prikaza ovisnosti napreznja o istezanju vidljivo je da su najkrtiji uzorci dodatno očvršćivani u SunTest komori, a najveću žilavost ima uzorak ispisan pod kutom od 45° bez post-tretmana. Najmanje čvrsti uzorci su uzorci bez procesa naknadnog očvršćivanja. Primjećujemo da kut ispisa utječe na mehanička svojstva materijala. Uzorci ispisani pod kutom od 0° u odnosu na podlogu su najmanje čvrsti, dok pod 45° i 90° pokazuju veću čvrstoću. Uzorci ispisani pod kutom od 45° imaju najveće prekidno istezanje.

### 4.3. Ispitivanje kemijskih svojstava

Tijekom ispitivanja kemijskog svojstva bubrenja, uzorci su držani u vodi, etanolu i acetonu 24 sata. Vaganjem uzoraka u određenim vremenskim razmacima izračunat je stupanj bubrenja za svaki uzorak što je prikazano u tablicama 4 – 10.

Tablica 4. Vrijednosti stupnja bubrenja za epruvetu pod 0°

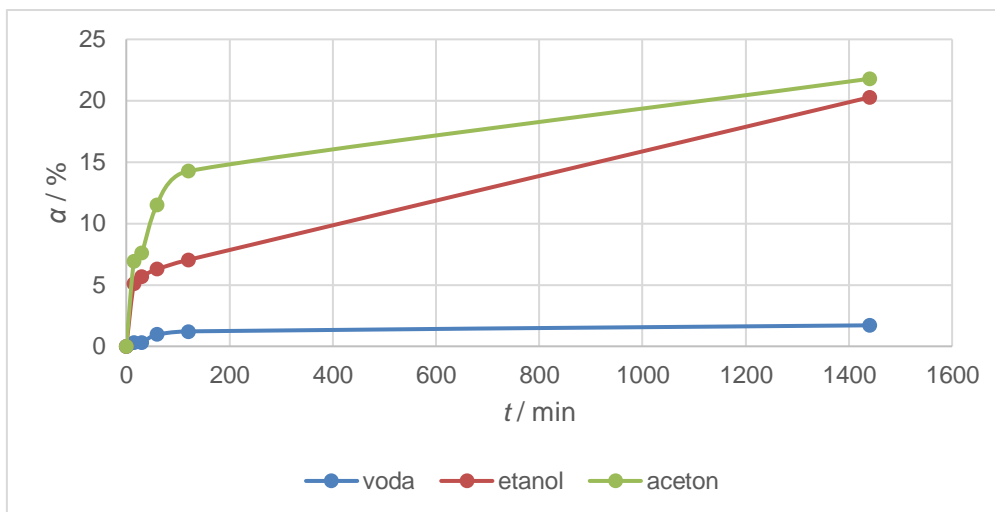
	VODA	ETANOL	ACETON
$t / \text{min}$	$\alpha / \%$	$\alpha / \%$	$\alpha / \%$
0	0,00	0,00	0,00
15	0,16	5,87	9,72
30	0,70	7,38	13,34
60	0,39	7,47	14,17
120	1,00	9,06	19,03
1440	1,20	21,64	26,85



Slika 36. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja ( $\alpha$ ) o vremenu ( $t$ ) epruvete ispisanu pod 0° prije post- tretmana

Tablica 5. Vrijednosti stupnja bubrenja za epruvetu pod 45°

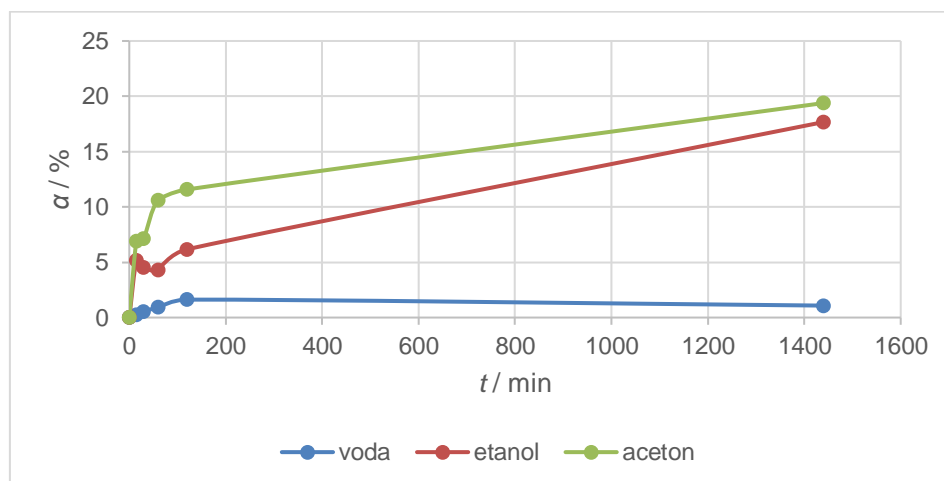
	VODA	ETANOL	ACETON
$t / \text{min}$	$\alpha / \%$	$\alpha / \%$	$\alpha / \%$
0	0,00	0,00	0,00
15	0,32	5,11	6,93
30	0,32	5,69	7,60
60	0,97	6,29	11,52
120	1,22	7,04	14,27
1440	1,71	20,28	21,79



Slika 37. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja ( $\alpha$ ) o vremenu ( $t$ ) epruvete pod  $45^\circ$  prije post-tretmana

Tablica 6. Vrijednosti stupnja bubrenja za epruvetu pod  $90^\circ$

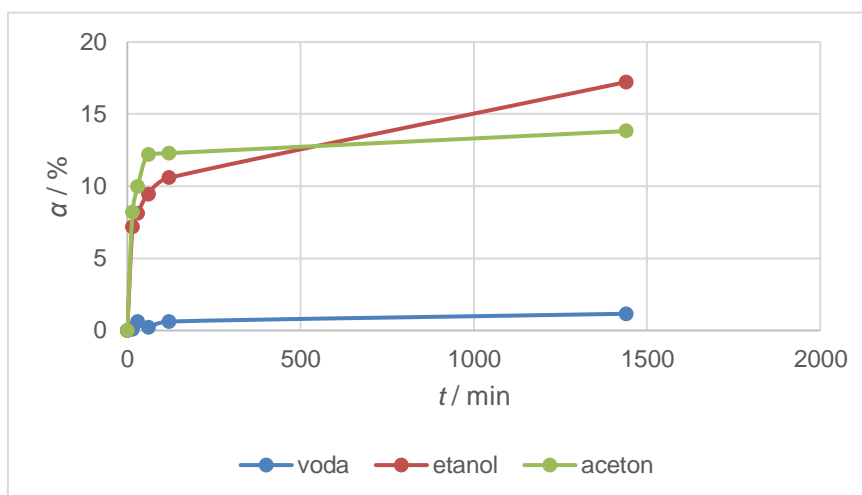
	VODA	ETANOL	ACETON
<b>t / min</b>	<b>α / %</b>	<b>α / %</b>	<b>α / %</b>
<b>0</b>	0,00	0,00	0,00
<b>15</b>	0,23	5,17	6,93
<b>30</b>	0,54	4,55	7,17
<b>60</b>	0,93	4,32	10,64
<b>120</b>	1,62	6,17	11,58
<b>1440</b>	1,08	17,67	19,39



Slika 38. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja ( $\alpha$ ) o vremenu ( $t$ ) epruvete pod  $90^\circ$  prije post-tretmana

Tablica 7. Vrijednosti stupnja bubrenja za epruvetu iz sušionika

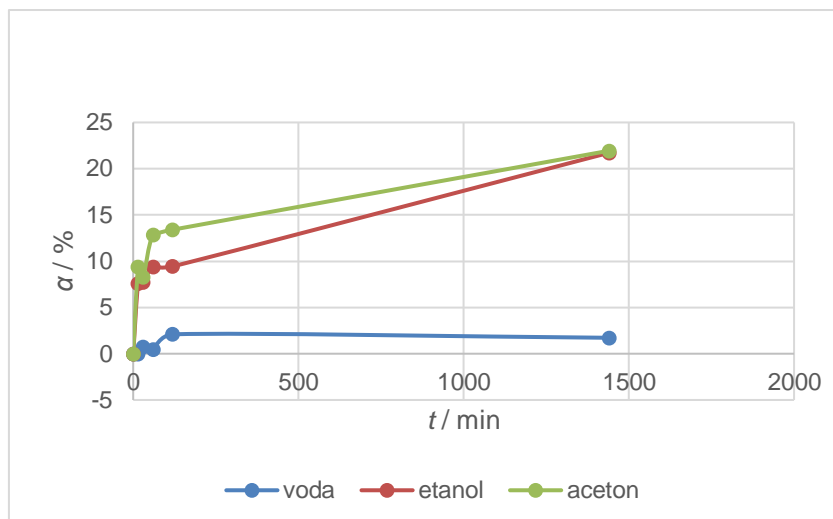
	<b>VODA</b>	<b>ETANOL</b>	<b>ACETON</b>
<b><math>t / \text{min}</math></b>	<b><math>\alpha / \%</math></b>	<b><math>\alpha / \%</math></b>	<b><math>\alpha / \%</math></b>
<b>0</b>	0,00	0,00	0,00
<b>15</b>	0,08	7,17	8,19
<b>30</b>	0,62	8,13	9,96
<b>60</b>	0,23	9,44	12,21
<b>120</b>	0,62	10,58	12,29
<b>1440</b>	1,16	17,22	13,82



Slika 39. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja ( $\alpha$ ) o vremenu ( $t$ ) epruvete pod  $0^\circ$  dodatno očvršćivane u sušioniku 30 minuta

Tablica 8. Vrijednosti stupnja bubrenja za epruvetu iz 405 nm komore

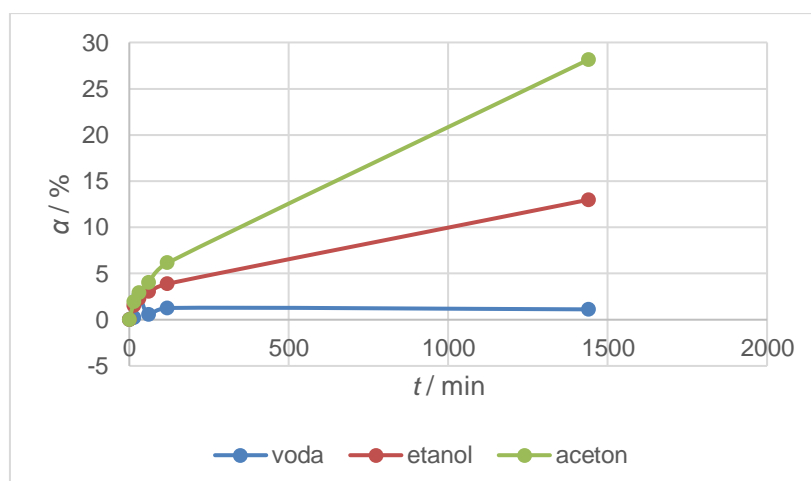
	<b>VODA</b>	<b>ETANOL</b>	<b>ACETON</b>
<b><math>t / \text{min}</math></b>	<b><math>\alpha / \%</math></b>	<b><math>\alpha / \%</math></b>	<b><math>\alpha / \%</math></b>
<b>0</b>	0,00	0,00	0,00
<b>15</b>	0,00	7,60	9,35
<b>30</b>	0,70	7,69	8,28
<b>60</b>	0,44	9,36	12,83
<b>120</b>	2,10	9,44	13,41
<b>1440</b>	1,72	21,72	21,94



Slika 40. Grafička ovisnost stupnja bubrenja ( $\alpha$ ) o vremenu ( $t$ ) epruvete pod  $0^\circ$  naknadno očvršćivane u 405 nm komori

Tablica 9. Vrijednosti stupnja bubrenja za epruvetu iz SunTest Chamber komore (5 minuta)

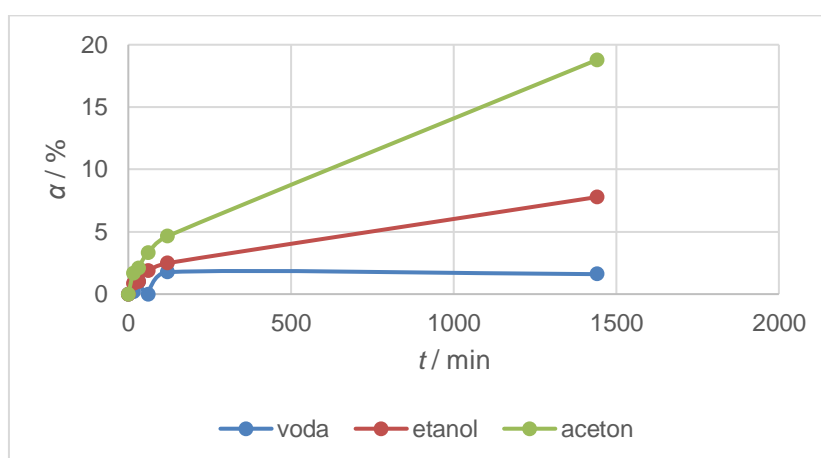
	VODA	ETANOL	ACETON
$t / \text{min}$	$\alpha / \%$	$\alpha / \%$	$\alpha / \%$
<b>0</b>	0,00	0,00	0,00
<b>15</b>	0,22	1,54	1,94
<b>30</b>	2,61	2,27	2,87
<b>60</b>	0,52	3,01	4,01
<b>120</b>	1,27	3,89	6,15
<b>1440</b>	1,12	12,98	28,14



Slika 41. Grafička ovisnost stupnja bubrenja ( $\alpha$ ) o vremenu ( $t$ ) epruvete pod  $0^\circ$  naknadno očvršćivane 5 minuta u SunTest Chamber komori

Tablica 10. Vrijednosti stupnja bubrenja za epruvetu iz SunTest Chamber komore (30 minuta)

	VODA	ETANOL	ACETON
$t / \text{min}$	$\alpha / \%$	$\alpha / \%$	$\alpha / \%$
0	0,00	0,00	0,00
15	0,17	0,85	1,66
30	1,01	1,03	2,10
60	0,00	1,88	3,31
120	1,76	2,48	4,64
1440	1,60	7,78	18,78



Slika 42. Grafička ovisnost stupnja bubrenja ( $\alpha$ ) o vremenu ( $t$ ) epruvete pod  $0^\circ$  naknadno očvršćivane 30 minuta u SunTest Chamber komori

Na temelju prikazanih rezultata i grafičkih prikaza uspoređujemo stupanj bubrenja u ovisnosti o kutu ispisa epruvete i u ovisnosti o primijenjenim post-tretmanima te dužini tih tretmana. Uzorak ispisan pod kutom od  $0^\circ$  (Slika 36.) ima najveći maksimalan stupanj bubrenja koji doseže do iznad 25 %. Aceton je otapalo koje je uzorak najviše apsorbirao kod sva tri uzorka različitih kutova ispisa. Uzorak pod  $90^\circ$  (Slika 38.) ima najmanji maksimalan stupanj bubrenja. Kod niti jednog uzorka, u vremenskom periodu od 24 sata, nije došlo do raspada u nekom od otapala. Primijećeno je zamućenje otapala acetona i stvaranje pukotine na uzorku u tom istom otapalu kao početak raspadanja. Usporedbom epruveta prije i nakon naknadnog nije uočena razlika u maksimalnom stupnju bubrenja koji je između 20 % i 30 %. Specifičan rezultat se može primijetiti kod uzoraka podvrgnutih naknadnom očvršćivanju u sušioniku, 30 minuta (Slika 39.). Najveća apsorpcija se događa u etanolu, što je vjerojatno pogreška uzrokovana nepreciznim vaganjem ili odlamanjem komadića uzorka u acetonu.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana su mehanička, toplinska i kemijska svojstva poliakrilatne smole *Clear*, od koje su ispisane, 3D-pisačem, epruvete koje su služile kao uzorci. Promatrala se razlika u svojstvima s obzirom na kut ispisa ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ) i s obzirom na primjenjivanje post-tretmana dodatnog očvršćivanja u različitim vremenskim intervalima i na različitim temperaturama.

Toplinsko svojstvo, entalpija očvršćivanja ( $\Delta H$ ), ispitivalo se diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Dobiveni rezultati ukazuju na smanjivanje entalpije očvršćivanja izlaganjem 405 nm zračenju i dodatnom očvršćivanju. Dodatnim izlaganjem svjetlosnom zračenju stvaraju se kemijske veze, koje nisu nastale procesom 3D-ispisa, te se smanjuje mogućnost gibanja umreženih lanaca i postiže kruća struktura materijala.

Dobiveni rezultati na mehaničkoj kidalici, statičkim vlačnim testom, pokazuju da se vlačna i prekidna čvrstoća povećavaju dodatnim očvršćivanjem poliakrilata, a suprotno tome vrijednosti vlačnog i prekidnog istezanja se smanjuju. Najkratiji uzorci su uzorci podvrgnuti dodatnom izvoru UV zračenja u SunTest komori koja uzrokuje ubrzano starenje. Najmanje čvrsti uzorci i uzorci s najvećom istezljivošću su oni bez post-tretmana. Ako promatramo uzorke s različitim kutovima ispisa u odnosu na podlogu prije post-tretmana, uzorak ispisan pod kutom od  $45^\circ$  bez post-tretmana pokazuje najveće produljenje što znači da se može najviše deformirati pod utjecajem sile. Najveću čvrstoću ima uzorak očvršćivan 30 minuta u SunTest Chamber komori što znači da može podnijeti najveće opterećenje. Odabir idealne vrste post-tretmana i vremenskog intervala dodatnog očvršćivanja ovisi o mjestu i načinu upotrebe tog materijala sukladno traženim svojstvima.

Kemijsko svojstvo bubrenja, otpornost polimera na otapala, ispitano je u 3 vrste otapala: vodi, etanolu i acetonu. Rezultati nam ukazuju na to da stupanj bubrenja raste, kod svih uzoraka i otapala, proporcionalno povećanju vremena izloženosti tih uzoraka otapalima. Usporedbom nakon 24 sata primijećeno je zamućenje otapala acetona koji se pokazao kao najagresivnije otapalo, ali nije došlo do vidljivoga raspada uzoraka u acetonu, već do nastajanja pukotina. Kod ostalih otapala nema vidljivih oštećenja osim promjene mase uzoraka. Voda je najmanje agresivno otapalo kod kojega je došlo do najmanjeg bubrenja. Etanol kao srednje agresivno otapalo također nije uzrokovalo nikakvo oštećenje na uzorcima, a i kod određenih uzoraka stupanj bubrenja je približan kao i u acetonu. Zaključno, rezultati nisu pokazali da dodatnim očvršćivanjem dolazi do manje ili veće otpornosti na otapala i obrnuto.

## LITERATURA

1. URL: <https://www.britannica.com/search?query=polymer> (pristup 19.4.2020.)
2. 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: Engineering*, 2018., str. 177, 178.
3. URL: <https://www.britannica.com/search?query=polyacrylate> (pristup 19.4.2020.)
4. Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing*, Second Edition, Springer, New York, USA, 2015.
5. Holjevac Grgurić, T., *Struktura i svojstva materijala; Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju*, Interna skripta, FKIT, Zagreb.
6. Kratofil-Krehula, Lj., *Nastavni materijali kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi*, FKIT, Zagreb, 2019. / 2020.
7. Hrnjak- Murgić, Z., *Nastavni materijali kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi (3. predavanje)*, FKIT, Zagreb 2019. / 2020.
8. Taormina, G., Sciancalepore, C., Messori, M., & Bondioli, F., 3D printing processes for photocurable polymeric materials: technologies, materials, and future trends. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2018., str. 151–160.
9. Katančić, Z., *Nastavni materijali kolegija Karakterizacija materijala (1. predavanje)*, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, FKIT, Zagreb 2019. / 2020.
10. Leskovac, M., *Nastavni materijal Mehanička svojstva kolegija Karakterizacija materijala*, FKIT, Zagreb 2019. / 2020.
11. URL: [http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Vlacni%20pokus.pdf?fbclid=IwAR1EGblewpy9YFn-eCV\\_8KK4Io6lb0ylkSDWTbQOtMbxGD4yehoWCTa1bzig](http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Vlacni%20pokus.pdf?fbclid=IwAR1EGblewpy9YFn-eCV_8KK4Io6lb0ylkSDWTbQOtMbxGD4yehoWCTa1bzig) (pristup 5.7.2020.)
12. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=13558> (pristup 5.7.2020.)
13. Govorčin Bajsić, E., *Nastavni materijal Deformacije u polimernim sustavima djelovanjem mehaničke sile kolegija Struktura i svojstva polimernih materijala*, FKIT, Zagreb 2019. / 2020.
14. da Silva, L. F. M., Öchsner, A., Adams, R. D., *Handbook of Adhesion Technology*, Verlag Berlin Heidelberg, Springer, 2011. (preuzeta slika 23.7.2020.)
15. Katančić, Z., *Nastavni materijali kolegija Karakterizacija materijala (3. predavanje)*, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, FKIT, Zagreb 2019. / 2020.



16. Govorčin Bajsić, E., Nastavni materijali kolegija Karakterizacija materijala (1. predavanje) , Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, FKIT, Zagreb 2019. / 2020.
17. URL: <https://www.britannica.com/search?query=3D+printing> (pristup 4.7.2020.)
18. Voet, V. S. D., Strating, T., Schnelting, G. H. M., Dijkstra, P., Tietema, M., Xu, J., Folkersma, R., Biobased Acrylate Photocurable Resin Formulation for Stereolithography 3D Printing. ACS Omega, 2018, str. 1403–1408.
19. URL: [https://www.Fresearchgate.net/figure/Basic-principle-of-stereolithography-apparatus-method\\_fig3\\_297605485](https://www.Fresearchgate.net/figure/Basic-principle-of-stereolithography-apparatus-method_fig3_297605485) (pristup 25.7.2020.)
20. URL: <http://www.3dprinting.lighting/3d-printing-technologies/stereolithography/> (pristup 25.7.2020.)
21. ISO 527-2-2012. Plastic-Determination of tensile properties
22. URL: <https://filament2print.com/gb/3d-pisačs/867-form-2-formlabs-3d-pisač.html> (pristup 5.7.2020.)
23. URL: <https://images.app.goo.gl/3n6eXF86nxekbmN5A> (pristup 25.7.2020.)
24. URL: <https://www.zwickroell.com/en/products> (pristup 25.7.2020.)