

3D-ispis reaktora za provedbu fotokemijskih reakcija

Vuković, Dora

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:954142>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dora Vuković

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2023.

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

Kandidatkinja **Dora Vuković**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 11. srpnja 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Irena Škorić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Doc. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 14. srpnja 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dora Vuković

3D-ISPIS REAKTORA ZA PROVEDBU FOTOKEMIJSKIH REAKCIJA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Prof. dr. sc. Irena Škorić

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, srpanj 2023.

Na početku se želim zahvaliti mentoru, prof.dr.sc Domagoju Vrsaljku, na trudu, strpljenju, razumijevanju, pomoći, na svim savjetima i podršci. Hvala na svim prilikama koje ste mi pružili, na svim iskustvima koja ste mi omogućili. Hvala Vam što ste bili moj mentor!

Asistentima, Marijanu Pere Markoviuć, mag.ing.cheming. i Ivanu Karlu Cingesaru, mag.ing.oecoing., hvala vam na svoj pruženoj pomoći i savjetima prilikom svih istraživanja i radova što sam radila kod vas na Zavodu.

Htjela bih zahvaliti i prof.dr.sc. Ireni Škorić te asistentici Mileni Mlakić, mag.appl.chem. na pomoći i savjetima prilikom izrade ovog rada.

Najveće hvala mojim roditeljima, bratu, didi i baki. Moja ste sigurna luka, moj mir, moja podrška. Mama i tata, hvala što ste mi omogućili ovo sve, što ste me izveli na pravi put. Dide, hvala ti za svaki trenutak, hvala što si tu. Ovaj rad posvećujem vama, baki i tebi, mami i tati i bratu.

Mojim prijateljima i kolegama, hvala što ste bili uz mene u svim dobrim i lošim trenucima. Hvala na svakom druženju, na svemu što smo skupa prošli.

FSB Racing Team, tim koji mi je pružio najbolje iskustvo tijekom studiranja. Tim koji će uvijek imati posebno mjesto u mom srcu. Najviše hvala ljudima i prijateljstvima proizašlima iz toga. S vama je sve bilo lakše i zabavnije (pogotovo pisanje ovog rada).

Bez svih vas ne bih bila osoba koja sam danas.

Ljudi moji, jedno veliko hvala.

3D-ispis reaktora za provedbu fotokemijskih reakcija

Sažetak:

Aditivna proizvodnja, koja se obično naziva 3D-ispisom, revolucionirala je proizvodnu industriju omogućivši stvaranje kompleksnih trodimenzionalnih objekata procesom dodavanja materijala sloj po sloj. Za razliku od konvencionalnih proizvodnih tehnika koje uključuju uklanjanje materijala za postizanje željenog oblika, aditivna proizvodnja stvara predmete preciznim polaganjem ili skrućivanjem materijala na kontroliran i precizan način. Tehnologije aditivne proizvodnje korištene u ovom radu su stereolitografija (SLA) i digitalna obrada svjetlom (DLP).

Jedan od ciljeva ovog rada je istražiti prikladnost različitih materijala koji se koriste u aditivnoj proizvodnji za provođenje fotokemijskih reakcija. Kako bi se to utvrdilo, ispitala su se kemijska svojstva materijala, a materijali su se podvrgnuli testu bubrenja u toluenu. Osim toga, cilj rada bio je i proučiti interakciju reaktanata i produkata fotokemijskih reakcija s različitim materijalima koji se koriste u stereolitografiji (SLA) i digitalnoj obradi svjetlom (DLP). Temeljna hipoteza ovog istraživanja je da se ovi materijali i tehnologije proizvodnje mogu primijeniti za proizvodnju reaktora za provođenje fotokemijskih reakcija.

Za izradu modela reaktora korišten je CAD program Fusion 360. Fotokemijske reakcije su provedene u fotokemijskim reaktorima s definiranim vremenom zadržavanja. Za utvrđivanje prisutnosti produkata u konačnim uzorcima nakon reakcije korištena je tankoslojna kromatografija. Tekućinska kromatografija s ultra visokom učinkovitosi je provedena kako bi se potvrdila prisutnost produkata, dok je analiza infracrvenom spektroskopijom provedena kako bi se ispitala mogućnost promjena u molekularnoj strukturi produkata.

Rezultati ispitivanja kemijskih svojstava pokazuju da su smole korištene u SLA i DLP tehnologiji najprikladniji materijali za provođenje ove fotokemijske reakcije. Nadalje, potvrđeno je da su fotokemijske reakcije uspješno provedene unutar 3D-ispisanih reaktora s različitim iskorištenjima u različitim varijantama reaktora.

Ključne riječi: stereolitografija, digitalna obrada svjetlom, fotokemijske reakcije

3D printing of reactors for photochemical reactions

Summary:

Additive manufacturing, commonly referred to as 3D printing, has revolutionized the manufacturing industry by enabling the creation of intricate three-dimensional objects through a layer-by-layer material addition process. In contrast to conventional subtractive manufacturing techniques that involve removing material to achieve the desired shape, additive manufacturing constructs objects by precisely depositing or solidifying material in a controlled and precise manner. The technologies used in this study are stereolithography (SLA) and digital light processing (DLP).

One of the objectives is to explore the suitability of various materials used in additive manufacturing for conducting photochemical reactions. To determine this, the focus was on the chemical properties, and the materials were subjected to a swelling process using toluene. This study aims to explore photochemical reactions and their interaction with different materials utilized in stereolithography (SLA) and digital light processing (DLP). The core hypothesis of this research is that these materials have the potential to serve as reactors for conducting photochemical reactions.

For the creation of reactors, the Fusion 360 CAD program was used. The photochemical reactions were conducted in a photochemical reactor with a predefined retention time. To assess the presence of products in the post-reaction samples, thin-layer chromatography was used. UHPLC analysis was performed to confirm the presence of products, while IR analysis was conducted to observe any potential changes in the molecular structure of the products.

The test results show that resins used for SLA and DLP technologies are the most suitable materials for conducting photochemical reactions. Furthermore, the study determined that photochemical reactions were successfully conducted within 3D printed reactors, but with different yields in different reactor variants.

Key words: stereolithography, digital light processing, photochemical reactions

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI UVOD	3
2.2. Reakcije polimerizacije.....	4
2.2.1. Fotopolimerizacija	4
2.3. Poliakrilati.....	6
2.4. Kemijska svojstva	7
2.5. Aditivna proizvodnja	9
2.5.1. Stereolitografija, SLA	12
2.5.2. Digitalna obrada svjetlom, DLP.....	14
2.6. Infracrvena spektroskopija.....	16
2.7. Kromatografija.....	19
2.7.1. Tankoslojna kromatografija	21
2.7.2. Tekućinska kromatografija ultra visoke učinkovitosti	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1. Ispitivanje kemijske otpornosti – test bubrenja.....	24
3.2. Materijali.....	26
3.3. Modeli ispitnih tijela	26
3.4. Računalni programi.....	30
3.4.1. Izrada 3D-modela reaktora.....	30
3.4.2. PreForm/Chitubox.....	33
3.5. Pisači i ostali upotrebljavani uređaji	34
3.5.1. SLA pisač.....	34
3.5.2. DLP pisač.....	36
3.5.3. Komora za procese naknadne obrade.....	38
3.5.4. Fotokemijski reaktor	41
3.5.5. FTIR analiza.....	42
3.5.6. UHPLC analiza	43
3.5.7. Tankoslojna kromatografija	44
3.6. Provedba fotokemijske reakcije	45
4. REZULTATI I RASPRAVA	49
4.1. Ispitivanje kemijskih svojstava – test bubrenja.....	49
4.2. Fotokemijska reakcija – sinteza fotoprodukata 3 i 4.....	50
4.3. UHPLC i TLC analiza fotokemijskih reakcija.....	53
4.4. FTIR analiza.....	63

5. ZAKLJUČAK	71
6. LITERATURA.....	73

1. UVOD

Aditivna proizvodnja, popularnog naziva 3D-ispis, u odnosu na komercijalne proizvodne procese nudi značajne prednosti kao što su brza izrada prototipova, skraćeno vrijeme proizvodnje te optimizaciju resursa i troškova. Područje aditivne proizvodnje neprestano napreduje te su aditivne tehnologije predmet brojnih istraživanja koja pridonose razvoju i poboljšanju ovih tehnologija kao i širenju njihovih primjena.

Postupke aditivne proizvodnje moguće je podijeliti s obzirom na vrstu materijala, izvor energije, postupak oblikovanja sloja i oblik gotove tvorevine. Za potrebe ovog rada korištene su stereolitografija (SLA) i digitalna obrada svjetlom (DLP). Obje tehnologije temelje se na procesu fotopolimerizacije materijala, a proizvodi nastaju polimerizacijom materijala sloj po sloj. Kao izvor svjetlosti koristi se UV ili vidljivo zračenje. Materijali korišteni za ove tehnologije temelje se na akrilnim, vinilnim ili epoksidnim smolama, a u svom sastavu sadrže fotoinicijatore te monomere i oligomere [1].

U ovome radu za postupak stereolitografije koristit će se smola High Temperature proizvođača Formlabs, a za postupak digitalne obrade svjetlom smola Value UV/DLP Resin Clear proizvođača PrimaCreator. Modeli reaktora će se izraditi s različitim dimenzijama površine koja će biti izložena djelovanju ultraljubičastog zračenja. Napraviti će se dvije vrste reaktora koje će se ispisati s obje tehnologije – jedna vrsta reaktora će umjesto plohe koja će biti osvijetljavana imati staklo. Modeli će se ispisati na pisaču Form 2 tvrtke Formlabs za postupak stereolitografije i na Photon M3 3D-pisaču proizvođača Anycubic koji se temelji na tehnologiji digitalne obrade svjetlom.

Ispitat će se kemijska svojstva materijala koji se koriste za različite tehnologije aditivne proizvodnje kako bi se odredilo koji je najprikladniji za izradu reaktora za provedbu fotokemijskih reakcija. Fotokemijske reakcije će se provesti u fotokemijskom reaktoru pri zračenju od 313 i 365 nm. Pomoću tankoslojne kromatografije i tekućinske kromatografije ultra visoke učinkovitosti ispitat će se prisutnost produkata u dobivenom uzorku, odnosno saznati da li su korišteni materijali pogodni za provedbu fotokemijskih reakcija. Za utvrđivanje mogućih promjena u molekularnoj strukturi koristit će se FTIR analiza.

Cilj diplomskog rada je ispitati prikladnost materijala korištenih u aditivnoj proizvodnji za provedbu fotokemijskih reakcija te protočnost reaktora za ovu vrstu reakcije.

2. TEORIJSKI UVOD

Polimeri su makromolekule sastavljene od velikog broja ponavljajućih jedinica (mera) koji su međusobno povezani kemijskim, odnosno kovalentnim vezama u dugački lanac te su oni izrazito velikih molekulskih masa. Nastaju kombiniranjem manjih gradivnih jedinica – monomera, a polimere dobivamo reakcijom polimerizacije. Pojam polimer grčkog je podrijetla, a nastala je od riječi *poli*, koja znači mnogo, i *meros*, koja znači dio. U današnje vrijeme pojam polimer se odnosi na sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule [2].

Polimere je moguće podijeliti na nekoliko načina [2, 3]:

1. Prema podrijetlu se dijele na prirodne i sintetske polimere:
 - Prirodni: celuloza, svila, vuna, škrob, kaučuk te biopolimeri
 - Sintetski: nastaju sintezom monomera procesom polimerizacije.
2. Prema vrsti ponavljajućih jedinica se dijele na homopolimere i kopolimere:
 - Homopolimeri: sastoje se od jedne vrste ponavljajućih jedinica, odnosno monomera
 - Kopolimeri: načinjeni od dvije ili više vrsta monomera, a razlikuju se:
 - statistički – monomerne jedinice se ponavljaju nasumično
 - alternirajući – monomerne jedinice se ponavljaju pravilno
 - blok – monomerne jedinice se ponavljaju pravilnim redoslijedom u blokovima
 - graft (cijepljeni) – na lanac jedne vrste monomera vezani su lanci druge vrste monomera.
3. Prema oblicima makromolekula razlikuju se:
 - Linearne – monomeri povezani u pravilan lanac
 - Granate – na glavni polimerni lanac vezani bočni lanci
 - Umrežene – polimerni lanci povezani poprečnim vezama
 - Polimerne mreže – povezani umreženi polimerni lanci.
4. Prema primjenskim svojstvima dijele se na:
 - Poliplaste u koje se ubrajaju plastomeri i duromeri
 - Elastomere
 - Vlakna
 - Skupinu premaza, veziva, ljepila i funkcionalnih polimera.
5. Prema mehanizmu polimerizacije:

- Stupnjeviti (postupni, kondenzacijski) – stupnjeviti rast polimernog lanca, niz elementarnih i postupnih reakcija u kojima su zastupljene sve molekulske vrste
- Lančani (adicijski) – lančani rast polimernog lanca, a monomeri se adicijom vežu jedan na drugi.

6. Prema uređenosti strukture:

- Amorfni – nije prisutna uređenost sustava, makromolekule opisane modelom statističkog klupka
- Kristalni – velika geometrijska pravilnost i uređenost strukture
- Kristalasti – sadrže i kristalna i amorfna područja, a amorfna područja predstavljaju defekte u kristalnoj fazi.

2.2. Reakcije polimerizacije

Reakcije polimerizacije predstavljaju kemijsku reakciju međusobnog povezivanja monomera kovalentnim vezama preko funkcionalnih skupina čime nastaju makromolekule, odnosno polimeri. Dijele se s obzirom na mehanizam rasta lanca i na medij u kojem se odvija polimerizacija. S obzirom na mehanizam rasta lanca razlikuju se lančana i stupnjevita polimerizacija, a s obzirom na medij polimerizacije razlikuju se homogena i heterogena. Homogene polimerizacije zbivaju se u otopini ili masi, a heterogene se osim u otopini ili masi mogu biti emulzijske ili suspenzijske, mogu se odvijati u plinskoj fazi ili biti međupovršinske polikondenzacije [2, 4].

2.2.1. Fotopolimerizacija

Fotopolimerizacija predstavlja proces očvršćivanja materijala pod utjecajem zračenja od kojih su najzastupljeniji ultraljubičasto i dio spektra vidljivog zračenja. U posljednje vrijeme izrazito se povećala primjena ovog postupka u brojnim industrijama i granama znanosti poput stomatologije, industrije premaza, industrije električnih i optičkih materijala [5, 6].

Kao prednosti ovog postupka izdvajaju se [6]:

- upotreba svjetla, a ne topline za pretvorbu monomera u polimer
- upotreba formulacija bez otapala
- velike brzine reakcije na sobnoj temperaturi
- manji utrošak energije potrebne za reakciju
- brojne vrste monomera koje se mogu polimerizirati ovim putem

Za postupke fotopolimerizacije koriste se tekuće smole koje očvršćuju pod utjecajem zračenja, odnosno fotopolimeri. Većina fotopolimernih materijala reagira na zračenje u ultraljubičastom

rasponu valnih duljina, no koriste se i pojedini sustavi vidljive svjetlosti te se ovi sustavi najviše primjenjuju u komercijalne svrhe. Ova vrsta fotopolimera je umrežene molekulske strukture, a materijali koji se najčešće koriste su nezasićeni akrilati niske molekulske mase ili metakrilatni monomeri koji se mogu umrežiti upotrebom fotoinicijatora koji stvaraju radikale [4, 5, 6].

U svome sastavu fotopolimeri sadrže fotoinicijatore, monomere i oligomere te aditive za modificiranje fizikalnih svojstava polazne sirovine ili konačna svojstva očvrnutog fotopolimera. Kada svjetlost ultraljubičastog zračenja djeluje na smolu, fotoinicijatori se podvrgavaju kemijskoj transformaciji te postaju reaktivni i stupaju u reakciju s monomerima. Na taj način započinje reakcija polimerizacije i nastajanje polimernog lanca koji se zatim umrežavaju povezivanjem kovalentnim vezama [5, 6].

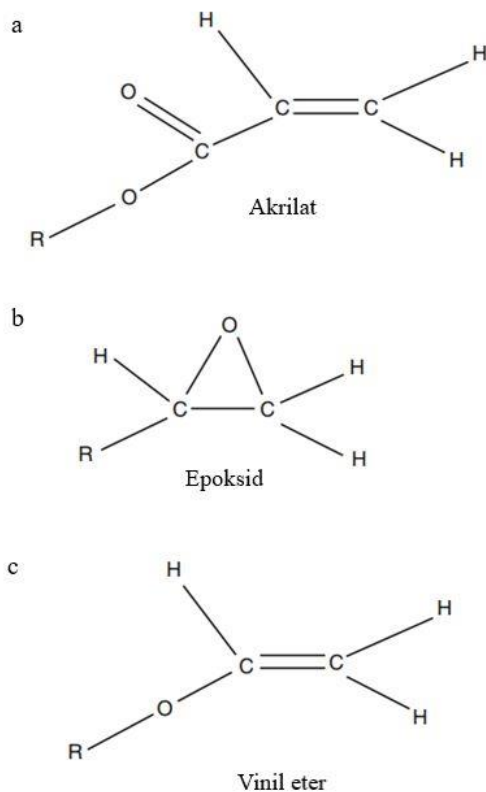
Razlikuju se dvije vrste fotopolimera koji podliježu različitim reakcijama fotopolimerizacije:

1. Slobodna radikalska fotopolimerizacija kojoj podliježu akrilatne i metakrilatne smole
2. Kationska fotopolimerizacija kojoj podliježu epoksidi i vinil eteri.

Akrilati i metakrilati brzo reagiraju kada su izloženi UV zračenju, no unatoč tome imaju neke nedostatke koji uključuju značajno skupljanje kao sklonost uvijanju i savijanju te se zbog toga rijetko koriste samostalno, već ih se primjenjuje u kombinaciji s epoksidima ili drugim fotopolimernim elementima. U trenutku kada dođe do vezanja slobodnog radikala iz fotoinicijatora na monomer, započinje reakcija polimerizacije u kojoj se radikal prenosi s jednog na drugi monomer [5, 7].

Za kationsku fotopolimerizaciju najčešće korišteni materijali su epoksidi i vinil eteri uz prisustvo kationskih fotoinicijatora za početak fotopolimerizacije. U svojoj strukturi epoksidi sadrže prsten koji se prilikom reakcije otvara i stvara mjesta za druge kemijske veze. Otvaranje prstena predstavlja minimalnu promjenu volumena pri reakciji jer su broj i vrsta kemijskih veza prije i poslije reakcije jednaki. Pod utjecajem zračenja fotoinicijator stvara kation koji reagira s monomerom, a zatim slijedi reakcija propagacije kao i terminacije. Kao katalizatori za ovu vrstu polimerizacije koriste se kiseline koje nastaju od kationskih fotoinicijatora, a mehanizam reakcije otvaranja prstena kod epoksida je sličan širenju radikala u akrilatima [5].

Strukturne formule polimera koji se koriste za procese fotopolimerizacije prikazani su na Slici 1.

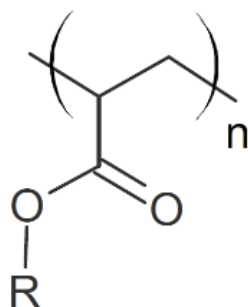


Slika 1. Molekulske strukture polimera korištenih za procese fotopolimerizacije [5].

2.3. Poliakrilati

Poliakrilati su spojevi koji nastaju polimerizacijom estera, amida i nitrila akrilatne kiseline. Odlikuju se dobrom žilavosti, elastičnosti, visokom prozirnošću te izrazito dobrom otpornosti na djelovanje kiselina, lužina i kisika [8, 9].

Primjenjuju se u premazima, bojama, ljepilima, tekstilnoj industriji i medicini, a sve veću primjenu imaju u području aditivnih tehnologija za 3D-ispis predmeta složene geometrije s izuzetno dobrom prozirnošću te visokim stupnjem razlučivosti. Neki od najčešće korištenih poliakrilata su poliakrilonitril, PAN; poli(metil-metakrilat), PMMA i slični. Strukturna formula poliakrilata prikazana je na Slici 2. [8, 9].

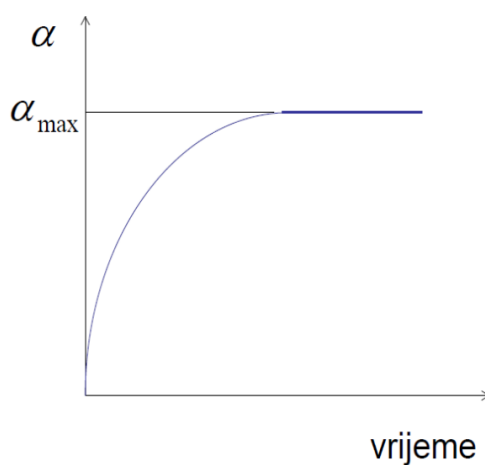


Slika 2. Strukturna formula poliakrilata [8].

2.4. Kemijska svojstva

Topljivost polimernih materijala funkcija je polimerne strukture, sastava i veličine molekulskih masa. Do otapanja dolazi svladavanjem kohezijskih sila između makromolekula u polimernom materijalu pomoću otapala. Otapanje polimera odvija se u dva stupnja. U prvom stupnju molekule otapala prodiru među molekule polimera te nastaje nabubrena, gelasta masa koja se u drugom stupnju reakcije u potpunosti razdvaja i postaje polimerna otopina. U prvom dijelu reakcije bubrenja stupanj bubrenja, α raste do uspostavljanja ravnotežnog stanja kada on postiže svoju maksimalnu vrijednost [2, 10].

Stupanj bubrenja, α predstavlja količinu tekućine apsorbirane jedinicom mase ili volumena polimera. Moguće ga je odrediti za polimere ograničenog bubrenja, a ovisnost stupnja bubrenja o vremenu prikazana je na Slici 3. Određuje se gravimetrijskom ili volumetrijskom metodom [10].

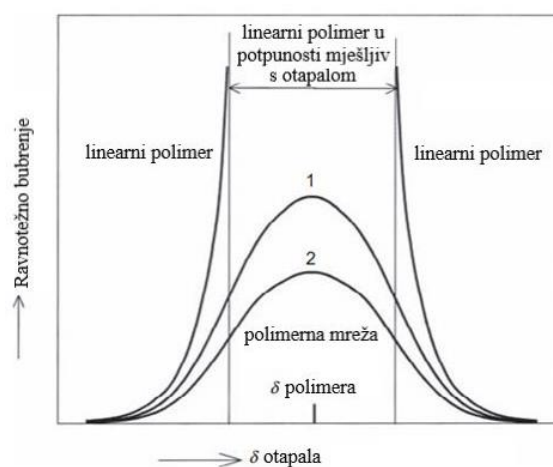


Slika 3. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu [11].

Bubrenje i topljivost polimera ovise o kemijskoj prirodi polimera i otapala, molekulskoj masi polimera i fleksibilnosti njegovog lanca, temperaturi, gustoći umreženja, kristalnosti i brojnim drugim čimbenicima, a topljivost pojedinog polimera u danom otapalu je bolja ukoliko su njihovi parametri topljivosti sličnih ili jednakih vrijednosti. Općenito vrijedi da se topljivost smanjuje porastom molekulske mase polimera. Osim navedenog, manja gustoća pakiranja dovodi do slabijih interakcija između polimernih lanaca te je topljivost polimera bolja, dok kemijska umreženja sprječavaju interakciju polimera i otapala, a samim time i prijenos polimera u otopinu [2, 12]. Ravnotežno bubrenje u ovisnosti o parametru topljivosti prikazano je na Slici 4. [12].

Razlikuju se dvije vrste bubrenja: ograničeno i neograničeno bubrenje. Kod ograničenog bubrenja ne dolazi do spontanog otapanja nabubrenog polimera zbog prisutnih umreženja u polimernom lancu što uzrokuje nastajanje dvofaznog sustava te koegzistiraju dvije faze: "otopina" otapala u polimeru i čisto otapalo. Ovakva vrsta polimernih materijala ima sposobnost bubrenja i stvaranja gelova. Za razliku od ograničenog bubrenja, kod neograničenog bubrenja dolazi do otapanja nabubrenog polimera [10].

Kvantitativna mjera kohezivnih svojstava tvari je kohezijska energija koja, ako je izražena po jedinici volumena predstavlja gustoću kohezijske energije. Gustoća kohezijske energije predstavlja količinu energije potrebne da se jedinični volumen molekula razdvoji i prevede u plinovito stanje. Kvadratni korijen gustoće kohezijske energije u amorfnom stanju polimera i pri sobnoj temperaturi naziva se parametar topljivosti, δ koji se odnosi na ponašanje pojedinog polimera u danom otapalu [10, 12, 13].



Slika 4. Ravnotežno bubrenje u ovisnosti o parametru topljivosti za linearne i umrežene polimere [12].

2.5. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja (eng. *Additive Manufacturing* - AM) je formalni termin za nekadašnju brzu izradu prototipova, a danas se popularno naziva 3D-ispis. Postupci brze izrade prototipova koriste se u brojnim industrijama za opis procesa brze izrade dijelova sustava ili sustava u cjelini prije njegove komercijalizacije. Osnovno načelo tehnologija aditivne proizvodnje je da se model dizajniran pomoću računalno potpomognutog programa može proizvesti izravno bez potrebe za planiranjem procesa. Ostali procesi proizvodnje zahtijevaju dublju analizu geometrije dijelova za određivanje stvari poput redoslijeda kojim različite značajke mogu biti izrađene, koji se alati i procesi smiju koristiti te koja je dodatna oprema potrebna za dovršetak proizvoda. Kod postupaka aditivne proizvodnje proizvodi nastaju dodavanjem materijala sloj po sloj, a svaki sloj predstavlja presjek dijela proizašao iz izvornih podataka koji se nalaze u programskom paketu za oblikovanje pomoću računala (eng. *Computer Aided Design*, CAD). Ovi postupci se razlikuju po materijalima koji se koriste te načinu povezivanja slojeva, a sve to utječe na čimbenike poput točnosti izgleda konačnog proizvoda kao i na njegova mehanička svojstva, koliko brzo se određeni dio može izraditi, postoji li potreba za naknadnom obradom te u konačnici sveukupni trošak strojeva i procesa [1, 5].

Tradicionalna proizvodnja vs. Aditivna proizvodnja

U usporedbi s tradicionalnim postupcima proizvodnje, postupci aditivne proizvodnje su prikladniji za proizvodnje koje zahtijevaju veću prilagodbu i koje su složenije, a u slučaju potrebe za većim količinama, tradicionalni pristup proizvodnje je u prednosti. Postupci aditivne proizvodnje pružaju sposobnost prilagodljivosti u odnosu na tradicionalne procese što proizvođačima pruža mogućnost optimiranja dizajna te vrlo mali vremenski period potreban za primjenu promjena. Govoreći o financijskoj isplativosti, postupci aditivne proizvodnje su isplativiji kod malih serija proizvodnje, a osim toga prednost ovih postupaka iz aspekta zaštite okoliša je značajna jer korištenjem ove vrste tehnologija smanjuje se utrošak i rasipanje materijala te sama učinkovitost raspoloživih resursa [14].

Aditivnu proizvodnju moguće je ostvariti kao postupke [1]:

1. Brze proizvodnje prototipova (eng. *Rapid Prototyping*, RP)
2. Brze proizvodnje alata i kalupa (eng. *Rapid Tooling*, RT)
3. Brze (izravne) proizvodnje (eng. *Rapid Manufacturing*, RM)

Ovi postupci omogućavaju proizvodnju proizvoda kompliciranih oblika izravno iz računalnih podataka u vrlo kratkom vremenskom periodu s pomoću najčešće automatiziranih procesa [1].

Postupci brze izrade prototipova predstavljaju skupinu postupaka aditivne proizvodnje koji se koriste za proizvodnju modela i prototipova koji mogu oponašati oblik, materijal i funkciju budućih proizvoda [1].

Postupci brze proizvodnje alata i kalupa se primjenjuju za proizvodnju alata i kalupa ili njihovih kompliciranijih dijelova za proizvodnju prototipnih ili probnih serija proizvoda koristeći proces proizvodnje kojim će se proizvoditi konačni proizvod. Također, tijekom cijelog procesa moguće je kombinirati postupke aditivne proizvodnje kao i klasične postupke izrade alata i kalupa [1].

Brza (izravna) proizvodnja podrazumijeva primjenu postupaka aditivne proizvodnje za proizvod koji će se primijeniti kao i proizvod načinjen u serijskoj proizvodnji [1].

Princip rada aditivne proizvodnje

Početak procesa razvoja modela predstavlja izrada digitalnog modela koji omogućava stvaranje fizičkog predmeta ispisom te se u ovom koraku osmišljava izgled i funkcija samog proizvoda. Za tu svrhu koristi se programski paket za oblikovanje s pomoću računala (eng. *Computer Aided Design*, CAD). Prednost korištenja CAD modela je brza i jednostavna implementacija promjena u dizajnu proizvoda. Za potrebe izrade ovog diplomskog rada koristio se CAD program Autodesk Fusion 360. Nakon izrade CAD modela, on se prevodi u STL format. STL format datoteke potječe od riječi stereolitografija (engl. *STereoLithography*), a opisuje samu geometriju CAD modela, no ne sadrži podatke o ostalim svojstvima modela poput boje, materijala ili sličnih značajki. Osim ovog formata, postoji i AMF te 3MF formati datoteka koji uključuju dimenzije, boju, materijal te druge korisne značajke. Prije samog slanja modela na uređaj za ispis koristi se program koji omogućava manipuliranje modelom koji se ispisuje. U njemu je moguće promijeniti orijentaciju modela, pozicionirati ga na željeno mjesto, a moguće je ispisati nekoliko identičnih ili različitih modela istovremeno [5].

Svaki uređaj koji se koristi za aditivnu proizvodnju zahtijeva postavljanje parametara ispisa koji su specifični za taj uređaj ili proces. Neki uređaji mogu koristiti samo nekoliko materijala i korisniku daju nekoliko mogućnosti za podešavanje parametara ispisa. Drugi uređaji su dizajnirani za korištenje različitih materijala te oni imaju brojne mogućnosti za podešavanje parametara ispisa. Ukoliko dođe do pogreške prilikom podešavanja parametara ispisa, model će se ispisati, ali neće biti željene kvalitete. Osim postavljanja parametara ispisa, većina uređaja zahtijeva i fizičku pripremu za ispisivanje [5].

Prvih nekoliko razina procesa aditivne proizvodnje, iako su djelomično automatizirani, zahtijevaju manualnu kontrolu operatera. Nakon toga, uređaj se prebacuje na računalnu kontrolu faze izgradnje modela. Model se izrađuje slojevito. Proces slojevite izrade modela podrazumijeva prilagodbu visine platforme, mehanizme nanošenja materijala i formiranja poprečnog presjeka sloja. Neki uređaji kombiniraju taloženje materijala i stvaranje slojeva, dok će ih drugi razdvajati. Sve dok se tijekom izrade modela ne dođe do pogreške, uređaji ponavljaju postupak nanošenja slojeva sve dok model ne bude dovršen [5].

Ispisani modeli zahtijevaju uklanjanje nečistoća i zaostalog materijala prije nego što su spremni za korištenje. Model je potrebno odvojiti od platforme na kojoj se ispisao, ukloniti zaostali materijal i potporne strukture koje ga okružuju. Neki procesi aditivne proizvodnje, uz materijal koji se koristi za izradu modela, koriste sekundarni materijal za izradu potpornih struktura, dok drugi koriste isti materijal. Uklanjanje potpornih struktura zahtijeva ručnu obradu modela [5].

Naknadna obrada podrazumijeva završnu obradu predmeta prije njihove uporabe. Različiti procesi aditivne proizvodnje daju rezultate različitih točnosti pa shodno tome zahtijevaju i različite procese naknadne obrade. Naknadne obrade uključuju uklanjanje potpornih struktura, poboljšanje teksture površine predmeta, poboljšanje preciznosti, estetska poboljšanja, pripremu za korištenje kao uzorka, poboljšanje svojstava koristeći netermičke tehnike i poboljšanje svojstava koristeći termičke tehnike [5].

Nakon provedenog postupka naknadne obrade predmet je spreman za korištenje. Predmeti proizvedeni postupcima aditivne proizvodnje ponašaju se drugačije nego predmeti dobiveni konvencionalnijim pristupom [5].

Podjela aditivnih tehnologija

Prema korištenim materijalima aditivna proizvodnja se može podijeliti na aditivnu proizvodnju za polimere, za metale te za ostale materijale (npr. pijesak, keramika, papir) [15].

Postupci AM mogu se podijeliti s obzirom na četiri glavna čimbenika: vrsti materijala za potrebnu tvorevinu, izvoru energije, postupku oblikovanja sloja i obliku gotove tvorevine. Ovi čimbenici utječu na kvalitetu završne površine, dimenzijsku preciznost, mehanička svojstva te vrijeme i cijenu samog proizvoda. Postupci izrade tvorevina mogu se podijeliti na postupke koji upotrebljavaju materijale u čvrstom stanju, kapljevinu ili prah [16].

S obzirom na primijenjenu tehnologiju izrade, aditivna proizvodnja za polimere se dijeli na [15]:

1. Metode sa spajanjem praha:
 - a) Selektivno lasersko sinteriranje (eng. *Selective laser sintering*), SLS
 - b) Raspršivanje veziva (eng. *Multi jet fusion*), MJF
2. Metode sa ekstruzijom materijala:
 - a) Proizvodnja rastaljenim filamentom (eng. *Fused filament fabrication, Fused deposition modeling*), FFF, FDM
 - b) *Arburg plastic freeforming* (eng.), APF
3. Metode očvršćivanja svjetlom:
 - a) Raspršivanje materijala (eng. *Material jetting*), MJ
 - b) Stereolitografija (eng. *Stereolithography*), SLA
 - c) Digitalna obrada svjetlom (eng. *Digital light processing*), DLP [15].

2.5.1. Stereolitografija, SLA

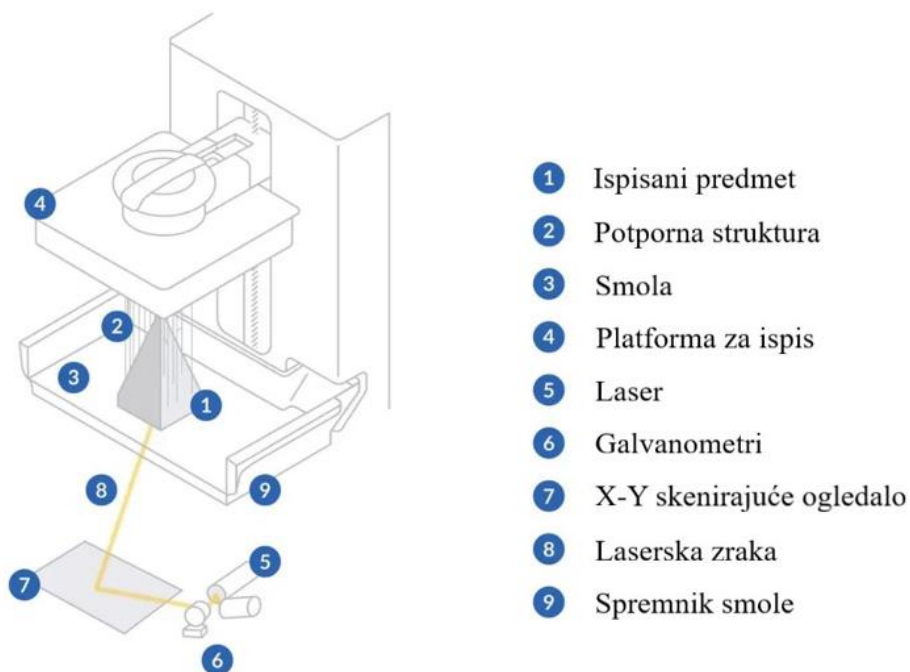
Stereolitografija je najranija i jedna od najčešće upotrebljivanih tehnika aditivne proizvodnje. Procese stereolitografije moguće je podijeliti na četiri generacije: skenirajuća, projektirajuća, kontinuirana i volumetrijska. Procesi stereolitografije se temelje na procesu fotopolimerizacije materijala. Reakcija fotopolimerizacije je egzotermna reakcija polimerizacije, a započinje dovodenjem energije ultraljubičastog ili vidljivog zračenja u sustav. Tijekom reakcije razlikuju se dva prijelaza tijekom same reakcije: geliranje i vitrifikacija. Geliranje predstavlja prijelaz tekućine u gumasto stanje s znatnim porastom viskoznosti, a tijekom ovog prijelaza i sol i gel faza koegzistiraju u sustavu. Vitrifikacija je postupan, termoreverzibilan proces koji dovodi do prijelaza iz tekućeg ili gumastog stanja u staklastu čvrstu smolu [1, 5, 17].

Postupkom stereolitografije proizvodi nastaju polimerizacijom kapljevine sloj po sloj, a kao materijali se koriste fotopolimeri koji se temelje na akrilnim, vinilnim ili epoksidnim smolama, dok se kao izvor svjetlosti koristi UV ili vidljivo zračenje. Laser fokusira svjetlost na sloj kapljevito fotopolimera pri čemu dolazi do očvršćivanja njegovih molekula. Prilikom očvršćivanja trenutnog sloja odvija se i njegovo prijanjanje na prethodni sloj. Početni sloj proizvoda nanosi se na metalnu radnu podlogu koja se nakon očvršćivanja jednog sloja spušta za debljinu idućeg sloja. Konstantan položaj proizvoda prilikom izrade osigurava se korištenjem potpornih struktura. One su fizički proizvod kojeg je potrebno načiniti tijekom ispisa proizvoda te ga naknadno ukloniti, a automatski se zadaju prilikom pripreme računalnog modela. Nakon što se ispiše i zadnji sloj proizvoda, on se vadi iz kapljevito polimera, a višak polimera se uklanja ispiranjem u otapalu. Ova faza opisuje se kao "zelena faza" (eng. "*green*").

part"), a reakcija polimerizacije se nije odvila do kraja. Dobiveni proizvod potrebno je naknadno izložiti svjetlosnom zračenju kako bi se reakcija polimerizacije dovršila i kako bi predmet potpuno očvrstnuo [1].

Prednosti postupka stereolitografije su u njegovoj visokoj razlučivosti i preciznosti, glatkom završnom obradom površine te mogućnost izrade modela vrlo kompleksnih geometrija [17].

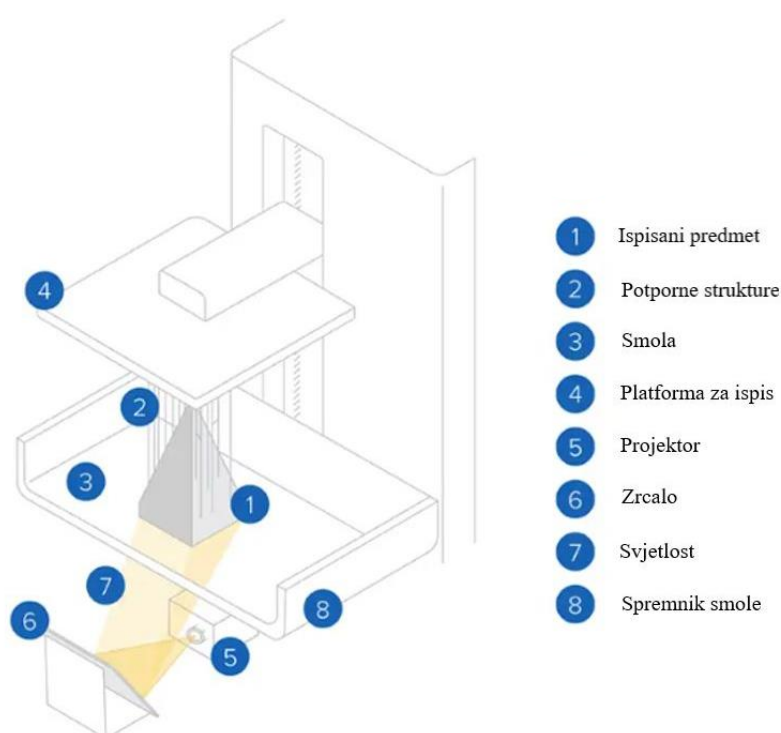
Nedostaci SLA postupka su: upotreba potpornih struktura, naknadna obrada predmeta (dodatno UV očvršćivanje), fotopolimeri su otrovni u kapljevitom stanju, ograničen broj uporabljivih materijala te relativno dugo vrijeme ispisa [1]. Glavni dijelovi 3D-pisača koji se temelji na tehnologiji stereolitografije prikazani su na Slici 5.



Slika 5. Glavni dijelovi 3D-pisača za tehnologiju stereolitografije [18].

2.5.2. Digitalna obrada svjetlom, DLP

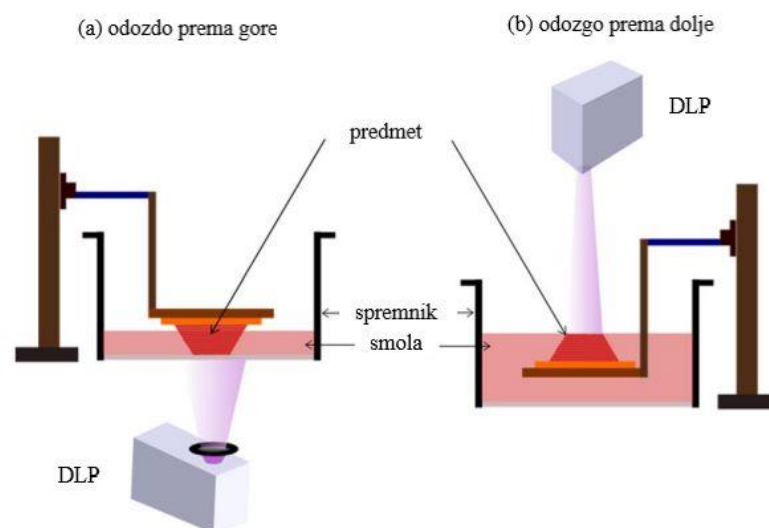
Ovaj postupak aditivne tehnologije naziv je dobio prema digitalnom svjetlosnom projektoru čiji se rad zasniva na tehnologiji digitalnog mikrozrcalnog uređaja (eng. *Digital micro-mirror device*, DMD). Fotoosjetljiva smola polimerizira lokalno, a uzastopnom projekcijom slika na slojeve smole iz izvora zračenja dolazi do nastajanja slojevite strukture koja dovodi do nastajanja konačnog proizvoda. Te slike predstavljaju skup svjetlosti i tamnih piksela kreiranih na zrcalima mikronske veličine na DMD-u koji određuju rezoluciju polimeriziranog sloja [19]. Glavni dijelovi 3D-pisača koji se temelje na DLP tehnologiji prikazan je na Slici 6.



Slika 6. Glavni dijelovi 3D-pisača za tehnologiju digitalne obrade svjetlom [18].

Kod ove vrste tehnologije razlikuju se dvije geometrijske konfiguracije odnosno usmjerenja ispisa: odozdo prema gore (eng. *bottom-up*) i odozgo prema dolje (eng. *bottom-down*). Za prvu spomenutu konfiguraciju – odozdo prema gore glava pisača se nalazi ispod spremnika smole. Visina uranjanja glave pisača predstavlja željenu debljinu sloja ispisa. Prozirno dno spremnika smole dozvoljava propuštanje svjetlosti UV zračenja koje projicira sliku na sloj smole. Prilikom djelovanja zračenja na smolu ona polimerizira te taj sloj ostaje pričvršćen na platformu za ispis. Svakim naknadnim uranjanjem na sloj polimerizirane smole dolazi sloj

nepolimerizirane smole koji se polimerizira pod utjecajem zračenja. Za razliku od ove konfiguracije, kod konfiguracije ispisa odozgo prema dolje, DLP izvor je postavljen iznad kadice sa smolom, a prilikom ispisa glava pisača je uronjena u smolu. Dubina uranjanja glave pisača predstavlja debljinu sloja ispisa. Sloj smole na glavi pisača očvršćuje pod utjecajem zračenja čiji se izvor nalazi iznad spremnika. Nakon očvršćivanja prvog sloja, glava pisača se uranja u kadicu sa smolom te se na njega prijanja sljedeći sloj smole. U katici sa smolom nalazi se i dio za ponovno nanošenje premaza koji se koristi za popunjavanje praznog prostora sa svježim slojem smole. Obje konfiguracije DLP ispisa prikazane su na Slici 7. Svaka od ovih konfiguracija ima svoje prednosti i nedostatke, no potrebno je naglasiti da konfiguracija ispisa odozdo prema gore zahtjeva manje svježih smole u spremniku te ispisuje manje predmete s manje smole [19].



Slika 7. Geometrijske konfiguracije koje se koriste u DLP tehnologiji [19].

Usporedba SLA i DLP tehnologije

Tehnologije stereolitografije i digitalne obrade svjetlosti imaju nekoliko zajedničkih značajki [17, 19]:

1. Temelje se na procesu fotopolimerizacije uz prisutnost svjetlosti
2. Za ispis koriste kapljevite fotopolimerne materijale
3. Najtočnije i najpreciznije tehnologije aditivne proizvodnje
4. Nakon ispisa, potrebno je ukloniti zaostatak materijala pomoću odgovarajućeg otapala.

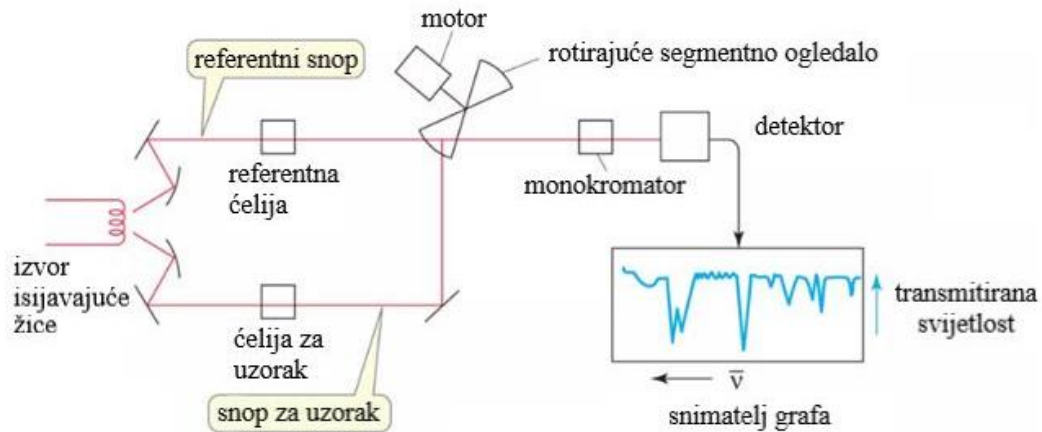
Najznačajnije razlike između ovih tehnologija su [17, 20]:

1. Mehanizam očvršćivanja – kod stereolitografije koristi se ultraljubičasti izvor zračenja i materijal očvršćuje dio po dio (eng. *point by point*) dok se kod DLP tehnologije za očvršćivanje koristi zaslon digitalnog projektora koji projicira sliku sloja preko cijele platforme za ispis te dolazi do istovremenog očvršćivanja cijelog sloja smole.
2. DLP pisaci su znatno povoljniji, nego SLA pisaci u većini slučajeva.
3. Brzina ispisa kod DLP pisaca je znatno veća budući da se odjednom očvršćuje cijeli sloj smole, što nije slučaj kod stereolitografije.

2.6 Infracrvena spektroskopija

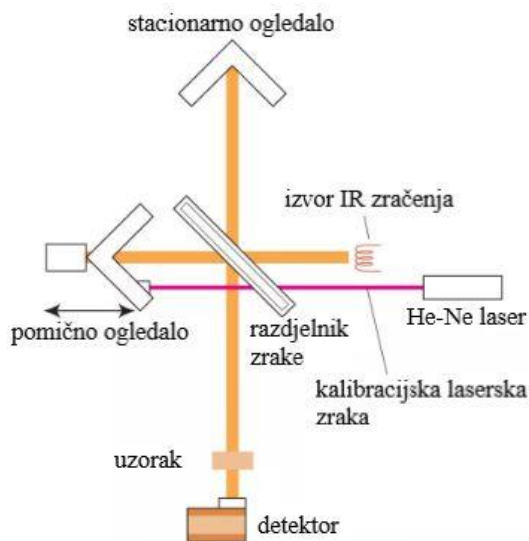
Infracrvena spektroskopija je instrumentalna metoda koja se primjenjuje za identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekulama, a temelji se na činjenici da molekule vibriraju na određenim frekvencijama. Za provedbu ove metode koristi se područje elektromagnetskog zračenja koje odgovara rasponu od 2,5 do 15,0 μm . Dolazi do apsorpcije svjetla čija frekvencija odgovara frekvenciji vibracije veze u molekulama, odnosno da bi došlo do apsorpcije frekvencija radijacije i frekvencija vibracije moraju biti identične. To znači da se vibracijsko gibanje manjeg dijela molekule povećava dok ostatak molekule ostaje nepromijenjen, a sama pojava određene vibracije ovisi o jačini veze između atoma te o masi atoma prisutnih u molekulama. Što su atomi teži, oni manje vibriraju, dok lakši atomi znatno jače vibriraju. Također, što su veze jače to one vibriraju na višim frekvencijama. Polazeći od najvećih prema najnižim frekvencijama na kojima se kreću veze vibriraju slijedom: trostruka veza, dvostruka veza te na najmanjih frekvencijama jednostruka veza [21, 22].

Ova metoda može se koristiti za mjerenje spektara tekućina, krutina ili plinova. Kod jednostavnog infracrvenog spektrometra koriste se dvije zrake svjetlosti. Zraka uzorka prolazi kroz ćeliju s uzorkom. Rotirajuće ogledalo naizmjenično omogućava svjetlosti iz obje zrake ući u monokromator [21]. Princip rada infracrvenog spektrometra prikazan je na Slici 8.



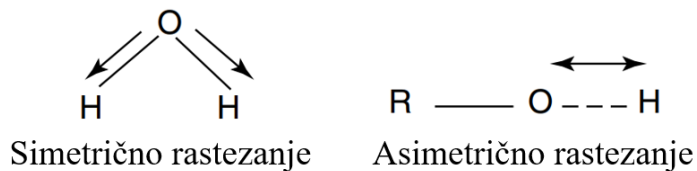
Slika 8. Princip rada infracrvenog spektrometra [21].

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) temelji se na interferenciji zračenja dviju zraka kako bi se dobio interferogram. Za razliku od klasičnog infracrvenog zračenja, ovaj oblik zračenja koristi interferometar koji mjeri IR spektar. Princip rada prikazan je na Slici 9. Infracrveno zračenje koje izlazi iz izvora, dolazi do razdjelnika snopa postavljenog pod kutom od 45° . Dio snopa svjetlosti prolazi kroz razdjelnik snopa, dok se dio reflektira. Reflektirana zraka udara u nepokretno zrcalo, dok propuštena zraka udara u ogledalo koje se kreće stalnom brzinom. Zrake se vraćaju iz zrcala kako bi se rekombinirale kod razdjelnika snopa. Zraka iz pokretnog zrcala prelazi veću udaljenost nego zraka iz stacionarnog zrcala, a kombiniranje dviju zraka tvori interferentni uzorak koji se naziva interferogram. Interferogram sadrži sve prisutne frekvencije te odlazi u detektor. Podatci se pretvaraju u digitalni oblik pomoću analogno-digitalnog pretvarača te se prenose u računalo za provedbu Fourierove transformacije [21, 22].



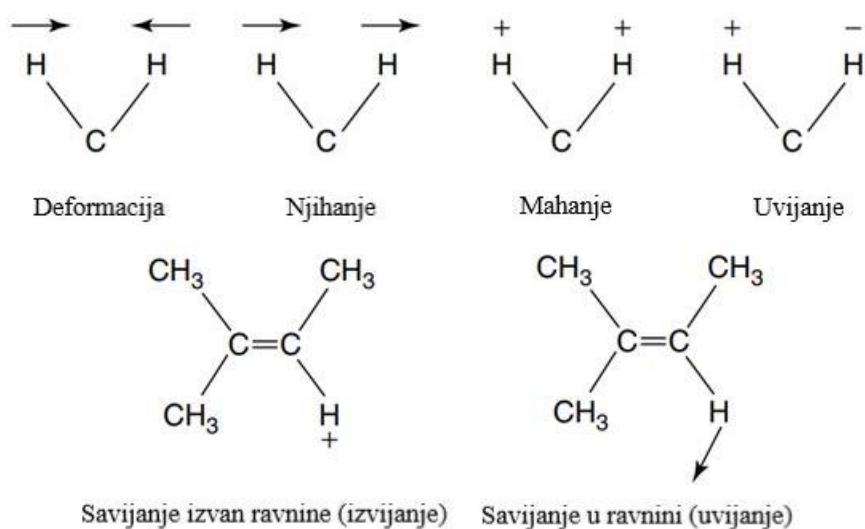
Slika 9. Princip rada FTIR spektrometra [21].

Vibracije mogu uključivati promjenu duljine veze (rastezanje) ili promjenu kuta veze (savijanje). Kod istežanja razlikujemo simetrično i asimetrično rastezanje prikazano na Slici 10 [23].



Slika 10. Simetrično i asimetrično rastezanje [22].

Savijanje, odnosno deformacija se javlja u nekoliko oblika: mahanje, strizanje, njihanje i uvijanje te ono može biti izvan ravnine ili u ravnini kao što je prikazano na Slici 11 [23].



Slika 11. Prikaz vibracija savijanja [23].

Vibracija uzrokuje apsorpciju infracrvenog zračenja koje mora izazvati promjenu dipolnog momenta molekule. Što je promjena dipolnog momenta veća, to će apsorpcijski pojas biti intenzivniji. Dobiveni IR spektar predstavlja apsorbiranu energiju molekule kao funkciju frekvencije ili valne duljine svjetlosti [23, 24].

Na IR spektrima razlikuju se dva područja koja olakšavaju sam proces identifikacije funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Područje valnog broja koje je u rasponu od 600 do 1400 cm⁻¹ naziva se područje "otiska prsta" (engl. *Fingerprint region*) [23, 24].

2.7. Kromatografija

Kromatografija je najučinkovitija separacijska tehnika, a temelji se na raspodjeli otopljenih tvari između dvije faze, od kojih je jedna pokretna, a druga nepokretna. Tijekom procesa kromatografije ispitivani spoj se nalazi u dinamičkoj ravnoteži između pokretne i nepokretne faze. Uslijed njihovog gibanja dolazi do narušavanja ravnotežnog stanja što uzrokuje putovanje skupine molekula u smjeru pokretne faze. Kao izbor za nepokretnu fazu potrebno je odabrati onu u kojoj bi zadržavanje molekula bilo selektivno, odnosno da različiti sastojci budu uz nju različito dugo vremena vezani što dovodi do razdvajanja smjese. Kao tehnika, kromatografija ima veliku moć razlučivanja i razdvajanja smjesa komponenti vrlo sličnih fizikalnih svojstava [25, 26].

Kromatografske tehnike moguće je podijeliti s obzirom na prirodu ravnoteže između pokretne i nepokretne faze na [26]:

1. *Razdjelnu kromatografiju*, gdje je kapljevit nepokretna faza vezana na čvrsti inertni nosač, a ravnoteža se uspostavlja između dvije kapljevine

2. *Adsorpcijsku kromatografiju*, kod koje se ispitivane molekule izravno vežu na površinu adsorbensa, a ravnoteža se uspostavlja između kapljevine ili plina u pokretnoj fazi i površine čvrste nepokretne faze
3. *Afinitetnu kromatografiju*, kod koje su različite funkcionalne skupine smještene na površini čvrste faze s definiranim prostornim rasporedom, a ravnoteža se uspostavlja između nepokretne čvrste faze i funkcionalnih skupina
4. *Kromatografiju isključenjem*, gdje se razdvajanje molekula događa zbog razlike u molekularnoj masi i obujmu, a ravnoteža se uspostavlja između nepokretne faze s porama i slabo izraženim adsorpcijskim svojstvima

Na temelju sastava pokretne faze moguće ih je podijeliti na [26]:

1. Plinsku kromatografiju gdje je pokretna faza plin
2. Tekućinsku kromatografiju kod koje je pokretna faza kapljevina male viskoznosti
3. Fluidnu kromatografiju u superkritičnim uvjetima gdje je pokretna faza tekućina iznad svoje kritične temperature i tlaka.

Kromatografske tehnike moguće je podijeliti i prema izvedbenoj tehnici na [26]:

1. Plošnu kromatografiju kod koje je nepokretna faza nanosena kao tanak homogeni film na inertnu podlogu te razlikujemo tankoslojnu kromatografiju i kromatografiju na papiru
2. Kromatografiju na stupcu gdje je nepokretna faza porozni zrnasti prašak velike specifične površine koji je gusto pakiran u kromatografskom stupcu

Parametri kromatografske separacije

Za vrijeme prolaska kroz stupac, molekule uzorka dio vremena provode u pokretnoj i dio u nepokretnoj fazi. Svaka molekula se jednako dugo zadrži u pokretnoj fazi te se ta pojava naziva *zadržano vrijeme*, t_m [26].

Zadržano vrijeme, t_m predstavlja vrijeme koje prođe od trenutka injektiranja tvari koja se ne veže na nepokretnu fazu do trenutka njezine detekcije [26].

Prilagođeno vrijeme zadržavanja, t_R je vrijeme koje otopljena tvar provede vezana za nepokretnu fazu [26].

Vrijeme zadržavanja otopljene tvari, t_R je vrijeme od trenutka unošenja uzorka do vremena maksimalnog odziva za pojedinu tvar [26].

$$t_R = t_m + t_{R''}$$

Faktor zadržavanja, k predstavlja omjer vremena koje otopljena tvar provede u nepokretnoj fazi i vremena koje provede u pokretnoj fazi [26].

$$k = t_{R''}/t_m = t_R - t_m/t_m$$

Separacijski faktor, α predstavlja relativno zadržavanje dvaju spojeva [26]:

$$\alpha = \frac{t_{R''}(A)}{t_{R''}(B)} = \frac{k_A}{k_B}$$

Širenje kromatografske zone može biti proporcionalno duljini putovanja ili vremenu. Širenje površine predstavlja učinkovitost kromatografske separacije, a označava se kao broj teoretskih tavana (odsječaka), N ili kao visina tavana, odnosno odsječaka H :

$$N = \frac{L}{H}$$

gdje L predstavlja duljinu kromatografske kolone ili stupca [26].

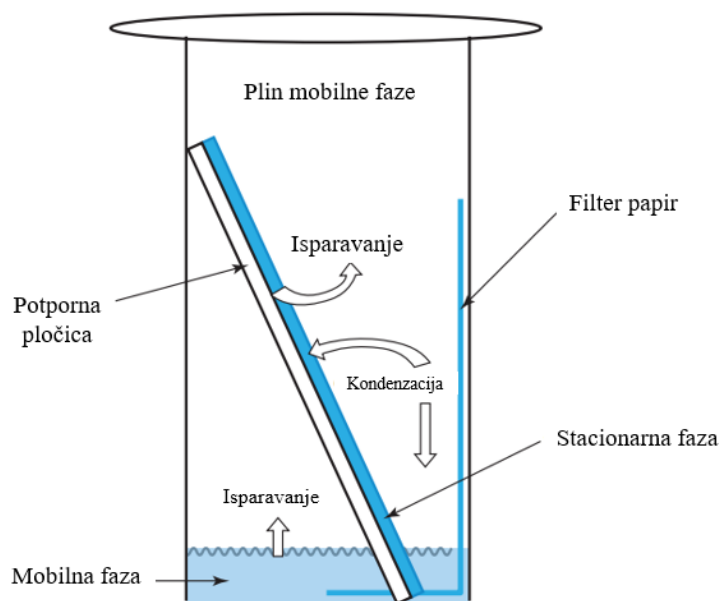
Parametar razlučivanja, R_s koji u obzir uzima i selektivnost i učinkovitost kolone, a stupanj kromatografskog odvajanja dviju susjednih zona otopljene tvari, a mjera je odjeljivanja dva maksimuma različitih vremena zadržavanja podijeljenih s prosječnom širinom pikova A i B na baznoj liniji, w [25, 26].

$$\alpha = \frac{2(t_{RB} - t_{RA})}{w_A + w_B} = \frac{k_B}{k_A}$$

2.7.1 Tankoslojna kromatografija

Tankoslojna kromatografija (eng. *Thin Layer Chromatography*) je brza i jednostavna tehnika s širokim rasponom primjena, od kojih se mogu izdvojiti određivanje broja komponenata u smjesi, njihova identifikacija te tijek reakcije. U odnosu na druge kromatografske tehnike, kod tankoslojne kromatografije je prisutna plinska faza koja može imati značajan utjecaj na proces odvajanja komponenata sustava, a ravnoteža se uspostavlja između mobilne faze i njene plinske faze. Stacionarna faza je uronjena u mobilnu fazu koja putuje duž stacionarne faze, a molekule putuju između slobodnog i adsorbiranog stanja. Ravnoteža međumolekulskih sila određuje

položaj ravnoteže, a samim time i sposobnost otapala da otopljenu tvar pomakne duž stacionarne faze, odnosno ploče. Ravnoteža ovisi o polarnosti nanešenog materijala na pločicu, polarnosti korištenog otapala te polarnosti uzorka. Putovanjem duž pločice, molekule određene komponente se uzdižu i odvajaju od druge komponente smjese čije je sastojke potrebno razdvojiti [27]. Izgled tankoslojne kromatografije prikazan je na Slici 12.



Slika 12. Tankoslojna kromatografija [27].

2.7.2. Tekućinska kromatografija ultra visoke učinkovitosti

Tekućinska kromatografija ultra visoke učinkovitosti (eng. *Ultra High Performance Liquid Chromatography*) slijedi načela kromatografije za odvajanje komponenata smjese pomoću kromatografskih kolona ispunjenih manjim česticama ili većim brzinama protoka, a odlikuje se vrlo visokom rezolucijom i osjetljivošću metode. Čestice kojima je kolona ispunjena su trebaju biti porozne i imati sposobnost izdržati visoke tlakove, a dimenzija su manjih od 2 μm . Najčešće korištene čestice su čestice koje se temelje na silikagelu. Za dobavljanje otapala primjenjuju se dvije odvojene serijski spojene pumpe, a uređaji čiji se rad temelji na ovoj metodi sadrže bazu od nekoliko otapala između kojih je moguće birati prilikom provedbe analize. U odnosu na ostale kromatografske tehnike, UHPLC analiza ima brojne prednosti u koje se ubrajaju skraćeno vrijeme potrebno za provedbu analize kao i povećanje osjetljivosti same metode. Pruža selektivnost i osjetljivost za brojne analize tekućinske kromatografske

tehnike, posjeduje moć brzog razlučivanja te brzo kvantificiranje spojeva prisutnih u smjesi, manja potrošnja otapala u odnosu na ostale tehnike, povećani je broj uzoraka koji se mogu istovremeno analizirati kao i smanjene operativne troškove ove metode [28].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Ispitivanje kemijske otpornosti – test bubrenja

Ispitana je kemijska otpornost materijala koji se najčešće koriste za različite postupke aditivne tehnologije kako bi se odredio materijal koji je najpogodniji za izradu reaktora za reakcije koje su se provodile. Ispitani su sljedeći materijali:

- FormLabs Photopolymer High Temp Resin
- Devil Design, Filament for 3D-printing PETG
- BASF, 3D Printing Solutions, Ultrafuse Polypropylene
- PrimaCreator Value UV/DLP Clear Resin

Kemijska otpornost ispitivala se u toluenu. Za izradu ispitnih tijela koristile su se pločice ispisane od prethodno spomenutih materijala odgovarajućom tehnologijom aditivne proizvodnje. Pločice ispisane stereolitografijom od materijala High Temp prikazane su na Slici 13. Prije početka testa bubrenja pločice su se izvagale (početna masa uzorka) te su se potom uzorci stavili u bočice s otapalom. Uzorci su se vagali u sljedećim vremenskim intervalima: 1 min, 5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min te nakon 1440 min (24 h) provedenih u otapalu. Test bubrenja prikazan je na Slici 14.

Gravimetrijskom metodom mjeri se masa uzorka prije i poslije bubrenja te se stupanj bubrenja računa prema izrazu:

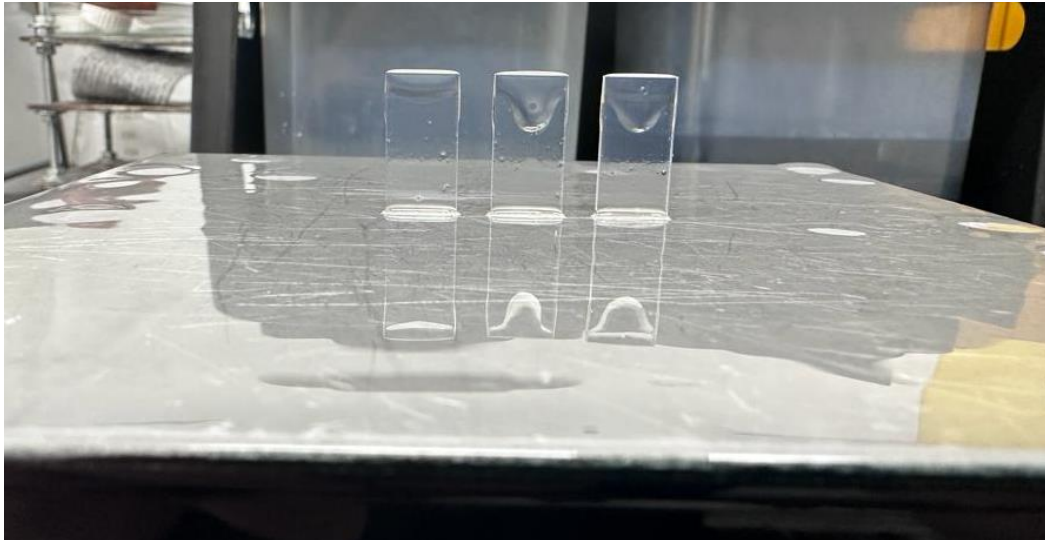
$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

gdje je:

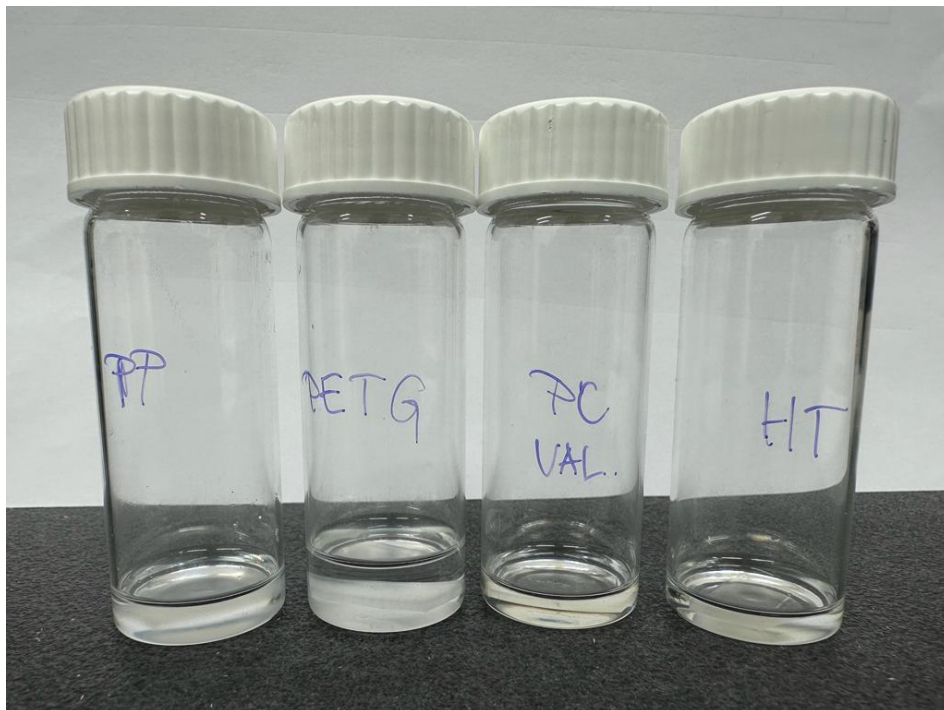
α – stupanj bubrenja, [%]

m_0 – početna masa ispitivanog uzorka, [g]

m_t – masa ispitivanog uzorka u vremenu t, [g]



Slika 13. Pločice ispisane tehnologijom stereolitografije od materijala HighTemp.



Slika 14. Ispitivanje kemijske otpornosti materijala testom bubrenja.

3.2. Materijali

Za 3D-ispis reaktora korišteni su sljedeći materijali:

- FormLabs Photopolymer High Temp Resin
- PrimaCreator Value UV/DLP Resin Clear

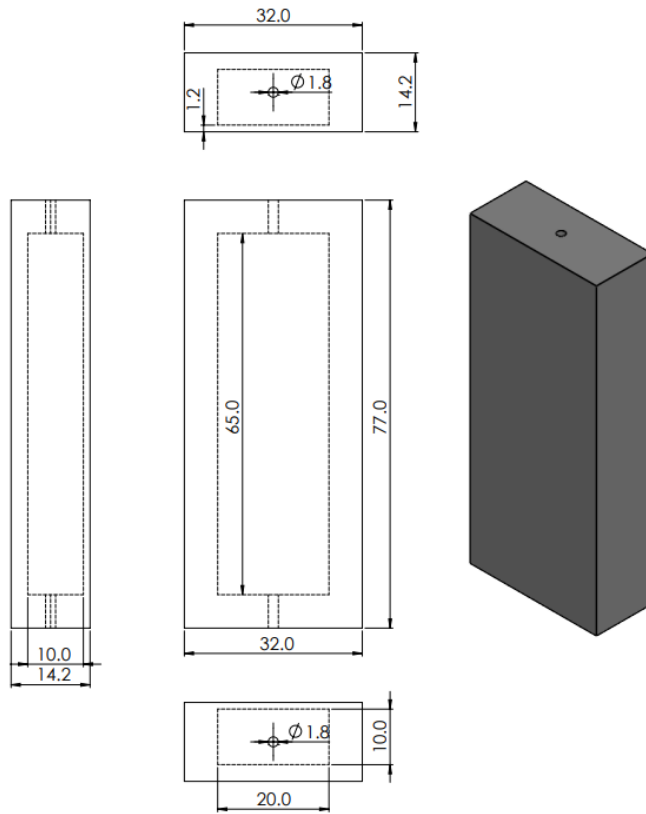
Kao materijali koristile su se smole High Temp i Value UV/DLP Resin Clear.

Oba materijala se skladište u spremnicima tamnih boja kako bi se spriječilo prodiranje svjetlosti uslijed koje bi došlo do reakcije polimerizacije i očvršćivanja materijala. Materijali se čuvaju na hladnom i suhom mjestu pri temperaturama do 25 °C, a zahtijevaju oprezno rukovanje zbog mogućih iritacija i alergijskih reakcija do kojih može doći prilikom kontakta s kožom ili očima.

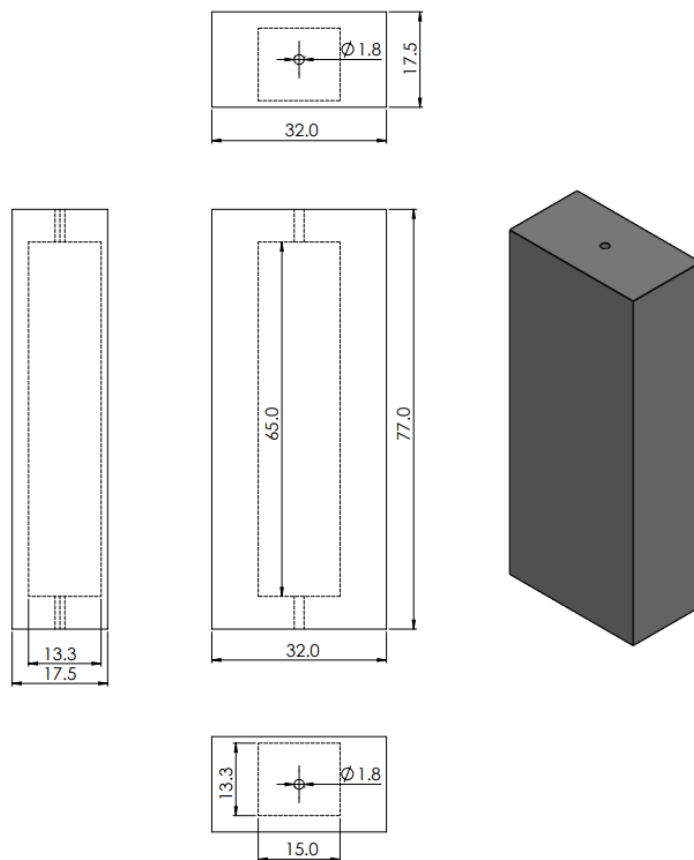
3.3. Modeli ispitnih tijela

Za potrebe ovog diplomskog rada kao ispitna tijela koristili su se reaktori izrađeni prema prethodno dogovorenim i zadanim dimenzijama. Dimenzije reaktora su se mijenjale kako bi se dobila različita gornja površina koja je bila izložena djelovanju svjetlosti određene valne duljine. Prethodno navedene bročane dimenzije su se primijenile kako bi svi reaktori bili istog unutarnjeg volumena te kako bi se postiglo isto vrijeme zadržavanja pri istom protoku unatoč različitoj površini koja je bila osvjetljavana.

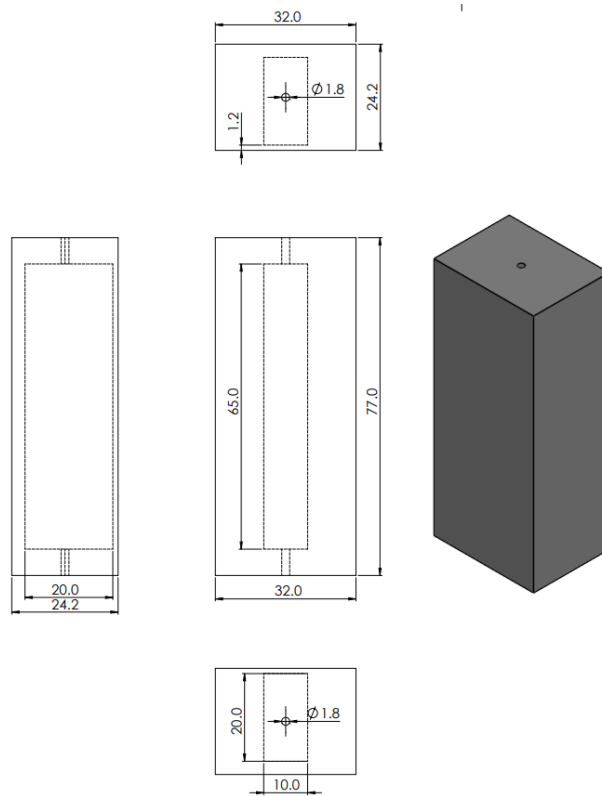
Izradile su se dvije vrste reaktora – reaktori punog volumena (Slike 15. – 17.) te reaktori kod kojih nedostaje jedna stijenka koja je zamijenjena staklom (Slike 18. – 20.). Ispisano je ukupno dvanaest reaktora – šest za svaki materijal. Reaktori su nakon ispisa isprani u izopropanolu kako bi se uklonio višak zaostale smole te su podvrgnute naknadnoj obradi.



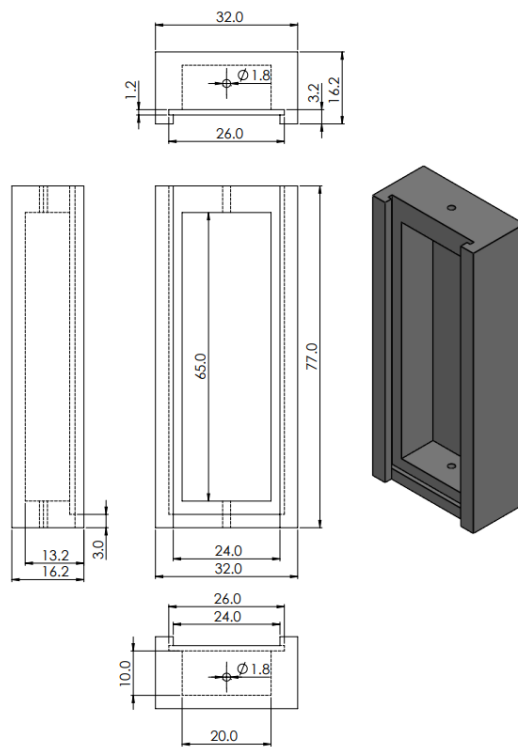
Slika 15. Kotirani nacrt prve verzije reaktora s visinom 14.2 mm.



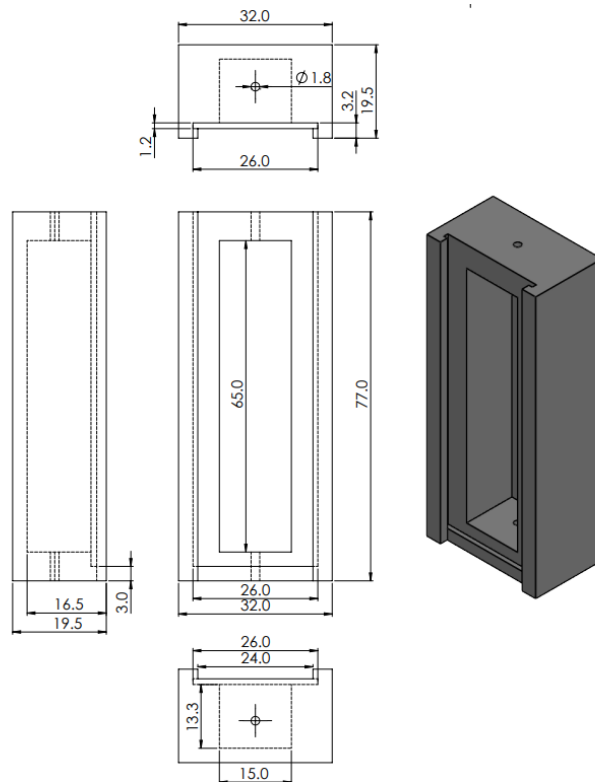
Slika 16. Kotirani nacrt druge verzije reaktora s visinom 17.5 mm.



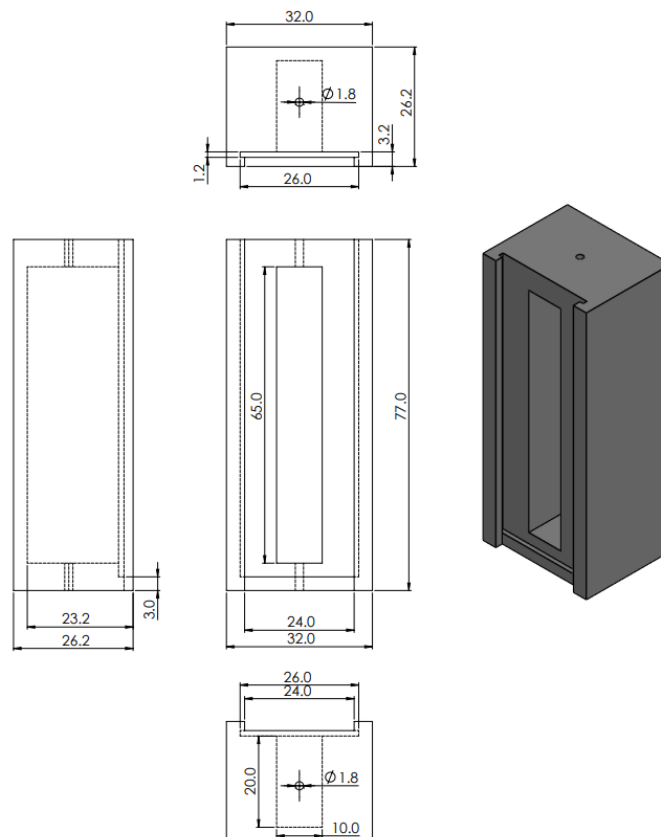
Slika 17. Kotirani nacrt treće verzije reaktora s visinom 24.2 mm.



Slika 18. Kotirani nacrt prve verzije reaktora s visinom 14.2 mm bez jedne stranice.



Slika 19. Kotirani nacrt druge verzije reaktora s visinom 17.5 mm bez jedne stranice.



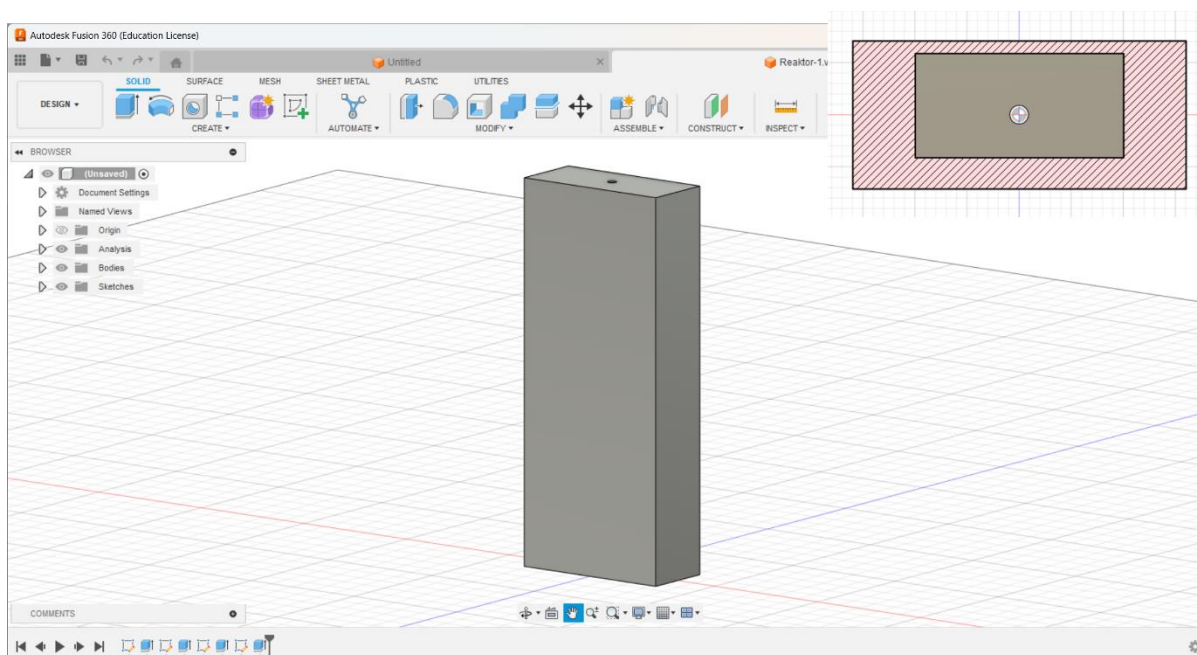
Slika 20. Kotirani nacrt treće verzije reaktora s visinom 26.2 mm bez jedne stranice.

3.4. Računalni programi

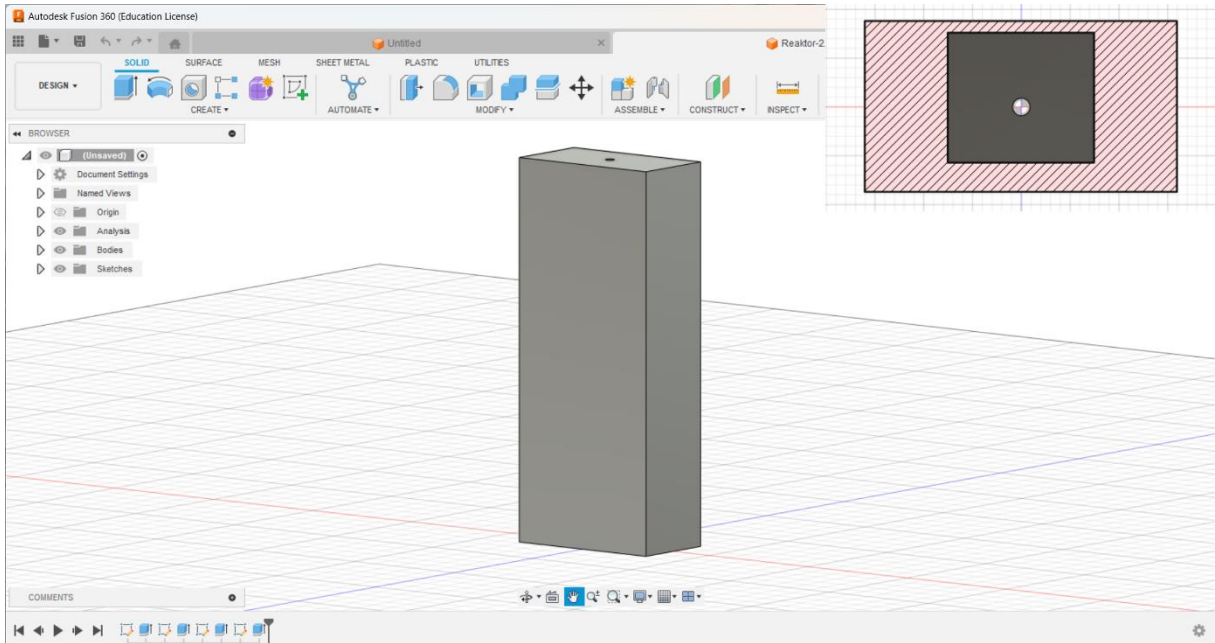
- CAD program Fusion 360
- Rezač Preform
- Rezač Chitubox

3.4.1. Izrada 3D-modela reaktora

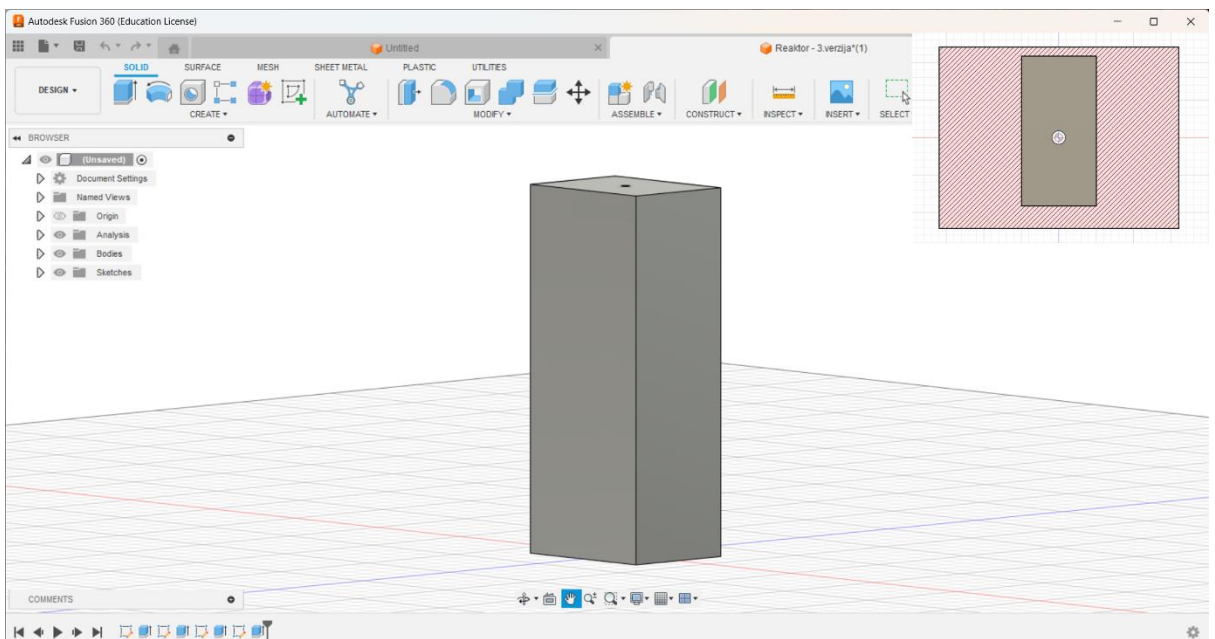
Za izradu modela reaktora koristio se program Fusion 360 koji se nalazi u programskom paketu za računalno potpomognuti dizajn, CAD. Izradilo se šest verzija modela – tri modela koja su punog volumena i tri koja nemaju jednu stijenku na čije je mjesto stavljeno staklo. 3D-ispisani modeli reaktora razlikuju se u površini gornje plohe koja je bila osvijetljavanja, dok su ostale dimenzije reaktora jednake. Kao što je već spomenuto, vanjske dimenzije su jednake za sve vrste reaktora zbog jednakih unutarnjih volumena reaktora te kako bi se osigurali što povoljniji uvjeti za provedbu fotokemijske reakcije kao što je vidljivo na Slikama 21. – 26. Tako izrađeni modeli spremaju se u obliku STL datoteke.



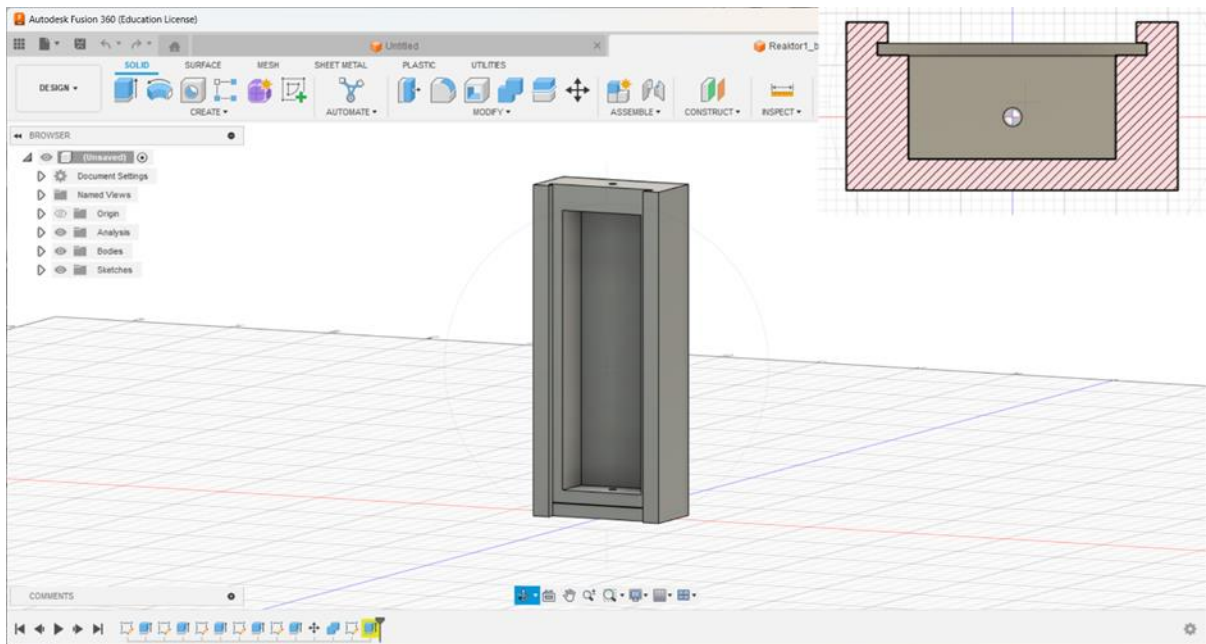
Slika 21. Dizajn reaktora s debljinom stijenke 14.2 mm (prvi tip reaktora).



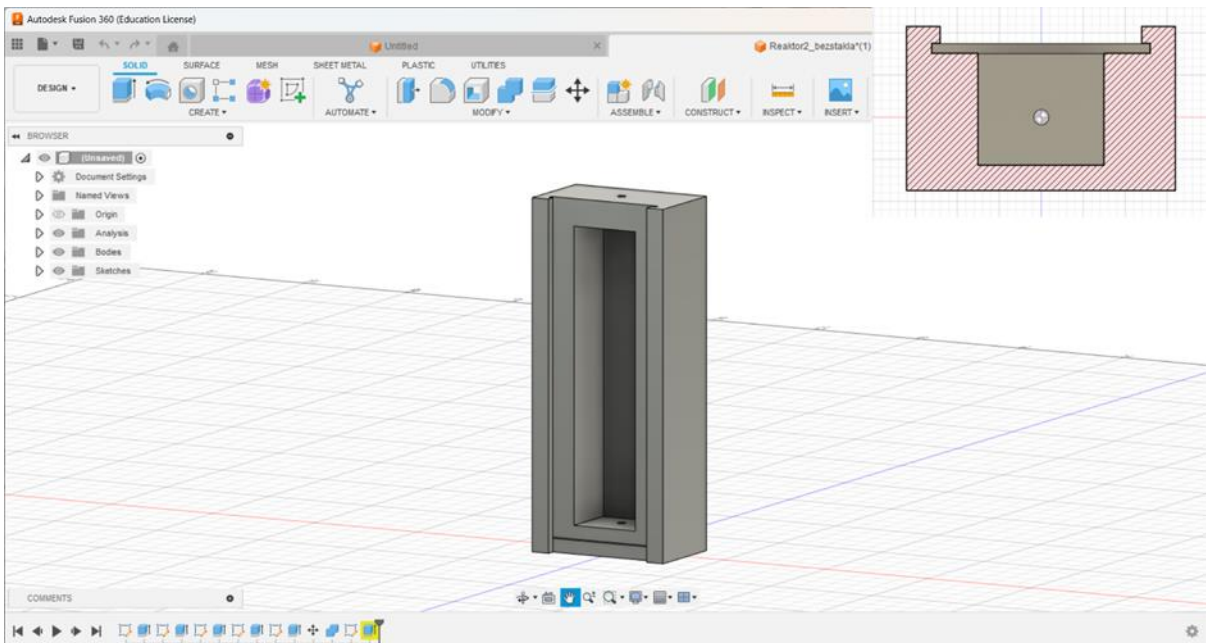
Slika 22. Dizajn reaktora s debljinom stijenke 17.5 mm (drugi tip reaktora).



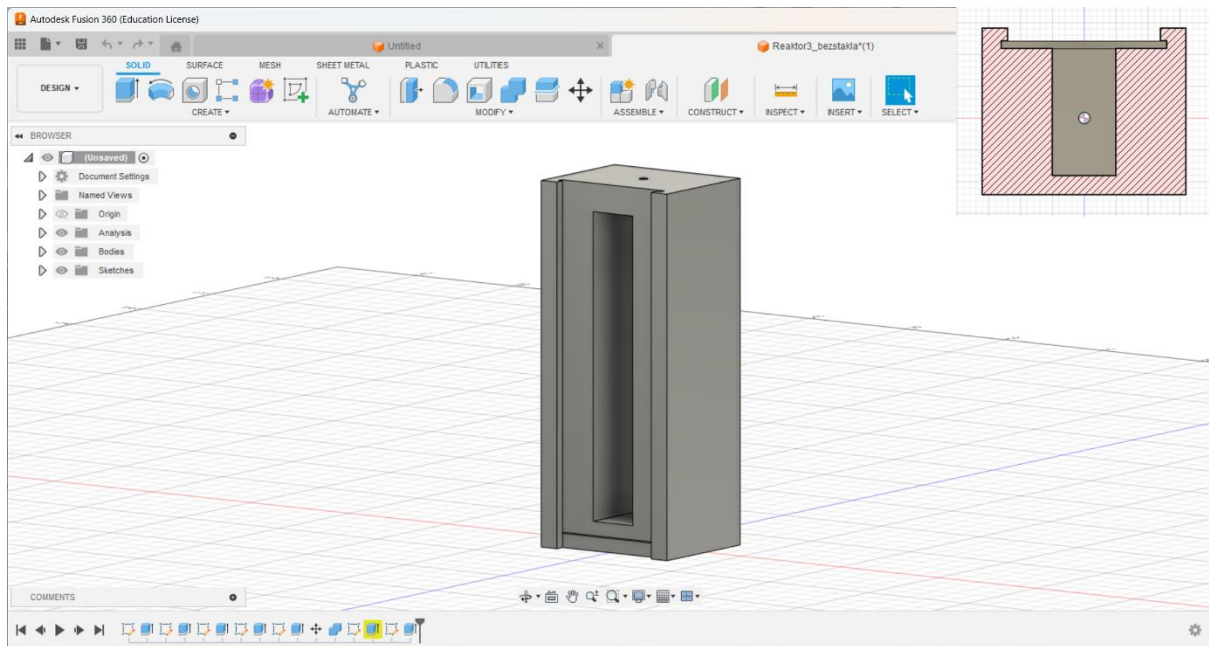
Slika 23. Dizajn reaktora s debljinom stijenke 26.2 mm (treći tip reaktora).



Slika 24. Dizajn reaktora s debljinom stijenke 14.2 mm.



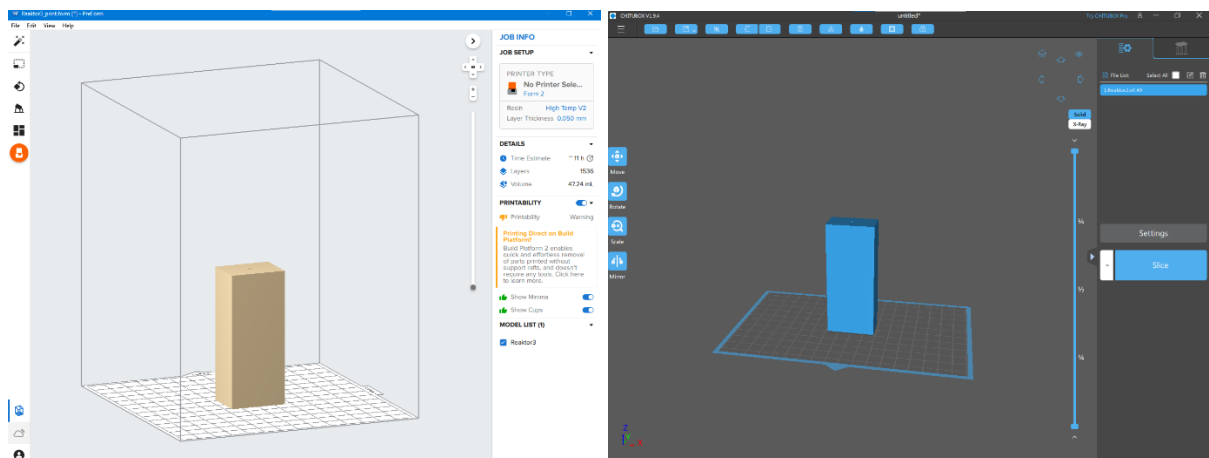
Slika 25. Dizajn reaktora s debljinom stijenke 17.5 mm.



Slika 26. Dizajn reaktora s debljinom stijenke 26.2 mm.

3.4.2. PreForm/Chitubox

Preform i Chitubox su računalni programi, rezači tzv. *sliceri* kojima se model u STL datoteci raslojava na slojeve definirane visine. U njemu se zadaju željena rezolucija ispisa, postavlja se željena orijentacija modela, daje nam podatke o vremenu ispisa, količini slojeva koje će se ispisati te svim ostalim informacijama važnima za 3D-ispis. PreForm je program koji se koristi za postupke stereolitografije i ispis Form 2 3D-pisačem, dok se Chitubox koristi za postupke digitalne obrade svjetlom i Anycubic 3D-pisače. Modeli postavljeni u Preform i Chitubox rezaču prikazani su Slici 27.



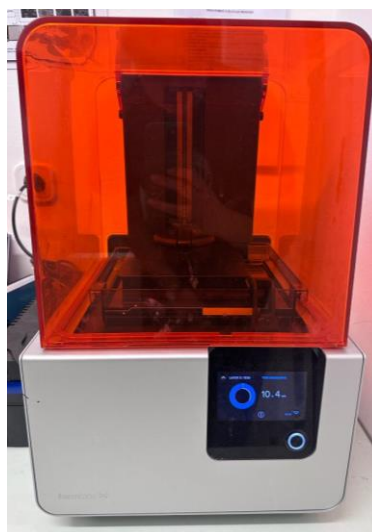
Slika 27. 3D-model reaktora u Preform rezaču (lijevo) i Chitubox rezaču (desno).

3.5. Pisači i ostali upotrebljavani uređaji

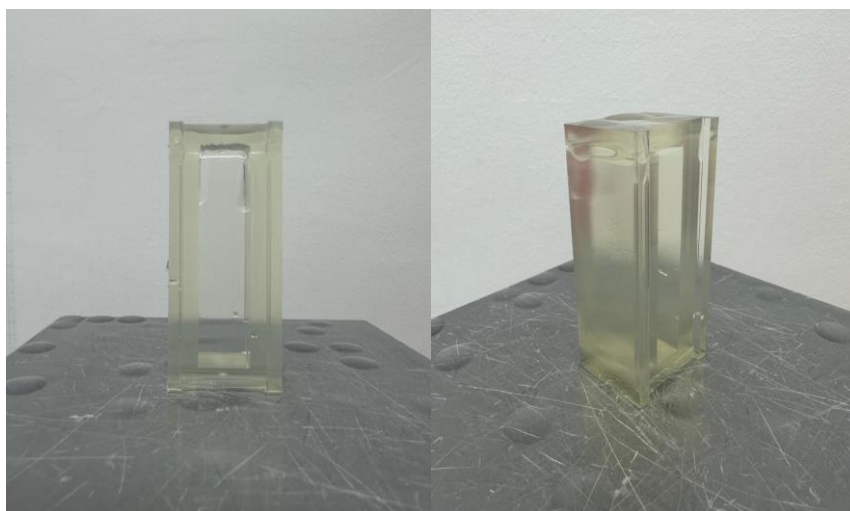
- Form 2 3D-pisač proizvođača Formlabs
- Photon M3 3D-pisač proizvođača Anycubic
- Wash & Cure Machine, komora za procese naknadne obrade, proizvođača Anycubic
- Fotokemijski reaktor CCP-ICH2 proizvođača Luzchem
- PerkinElmer Spectrum One infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala
- 1290 Infinity II LC System, UHPLC uređaj s DAD detektorom, proizvođača Agilent Technologies

3.5.1. SLA pisač

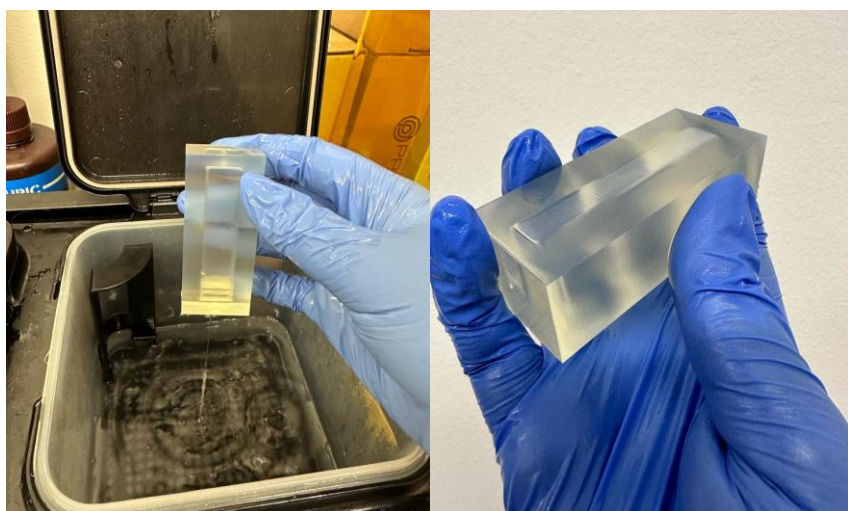
Za potrebe ovog rada koristio se 3D-pisač Form 2 tvrtke Formlabs prikazan na Slici 18. Ova vrsta pisača se temelji na tehnologiji stereolitografije (SLA) koji za ispis koriste fotoosjetljive smole. Za ispis s ovim 3D-pisačem koristila se smola High Temp, a kao izvor svjetlosti laser valne duljine 405 nm. Nakon završetka ispisa, modeli su bili isprani u izopropanolu kako bi se uklonio zaostali i neizreagirani materijal. Modele reaktora bilo je potrebno izložiti procesu naknadne obrade kojim se postiže potpuna polimerizacija materijala. Ispitni modeli su bili izloženi naknadnoj obradi zračenjem valne duljine 405 nm u vremenskom intervalu od pet minuta. 3D-ispisani modeli reaktora kao i reaktori prije i nakon ispiranja u izopropanolu prikazani su na Slikama 29. – 31.



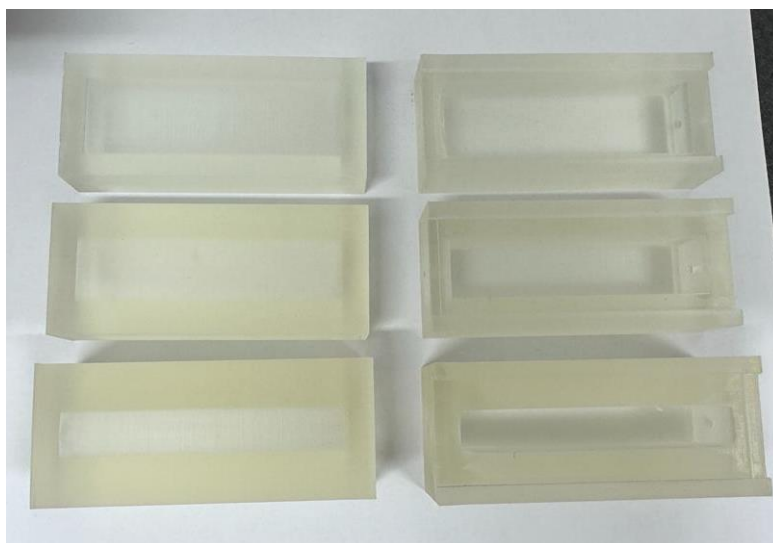
Slika 28. 3D-pisač Form 2 proizvođača Formlabs.



Slika 29. 3D-ispisani modeli reaktora.



Slika 30. 3D-ispisani modeli reaktora u izopropanolu te nakon ispiranja.



Slika 31. 3D-ispisani reaktori tehnologijom stereolitografije od materijala High Temp.

3.5.2. DLP pisac̄

Za potrebe ovog rada koristio se 3D-pisac̄ Anycubic Photon M3 pisac̄ tvrtke Anycubic prikazan na Slici 32. Temelji se na tehnologiji digitalne obrade svjetlom (DLP) koji za ispis koriste fotoosjetljive smole. Za ispis ovim 3D-pisac̄em koristila se PrimaCreator Value UV/DLP Clear Resin, a kao izvor svjetlosti projektor valne duljine 405 nm. Nakon završetka ispisa, modele je bilo potrebno isprati u izopropanolu kako bi se uklonio višak smole te su se ispisani modeli podvrgnuli naknadnoj obradi u komori za naknadnu obradu gdje su zračenju valne duljine bili izloženi u vremenskom intervalu od pet minuta. 3D-ispisani modeli reaktora prikazani su na Slikama 33. i 34.



Slika 32. 3D-pisac̄ Photon M3 proizvođača Anycubic.



Slika 33. 3D-ispisani modeli reaktora.



Slika 34. 3D-ispisani reaktori DLP tehnologijom od materijala PrimaCreator Value UV/DLP Clear Resin nakon ispiranja u izopropanolu.

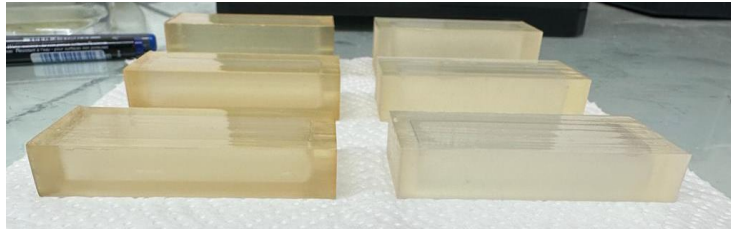
3.5.3. Komora za procese naknadne obrade

Uređaj Wash & Cure Machine proizvođača Anycubic koristio se za procese naknadne obrade. Modeli ispisani na 3D-pisačima su nakon ispiranja u izopropanolu bili izloženi dodatnoj količini zračenja u vremenskom trajanju od pet minuta kako bi se osigurala potpuna polimerizacija i potpuno očvršćivanje materijala. Izvor svjetlosti koji se koristi u ovoj komori je valne duljine 405 nm, a rotirajuće postolje osigurava jednoliku izloženost svih modela zračenju. Komora se nalazi na Slici 35.

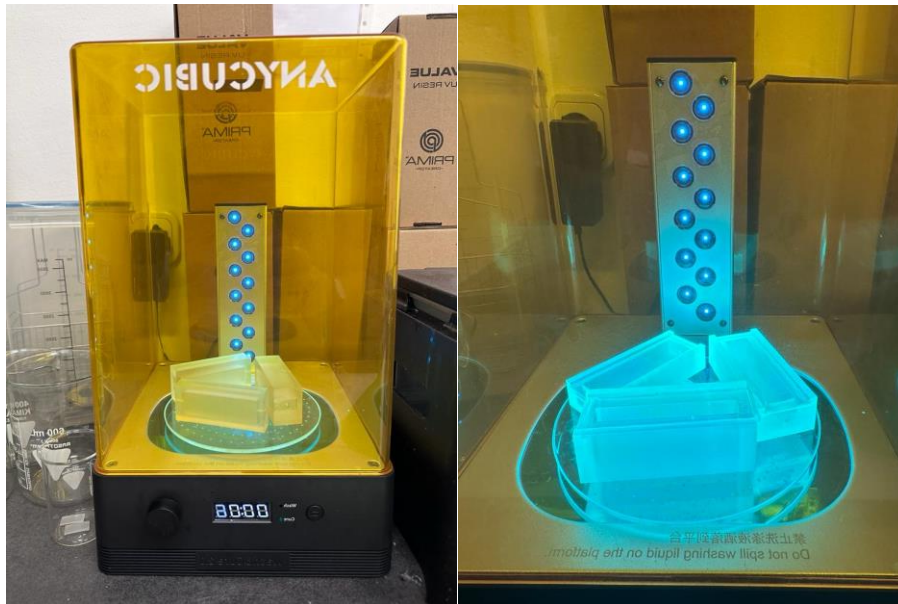


Slika 35. Wash & Cure Machine proizvođača Anycubic

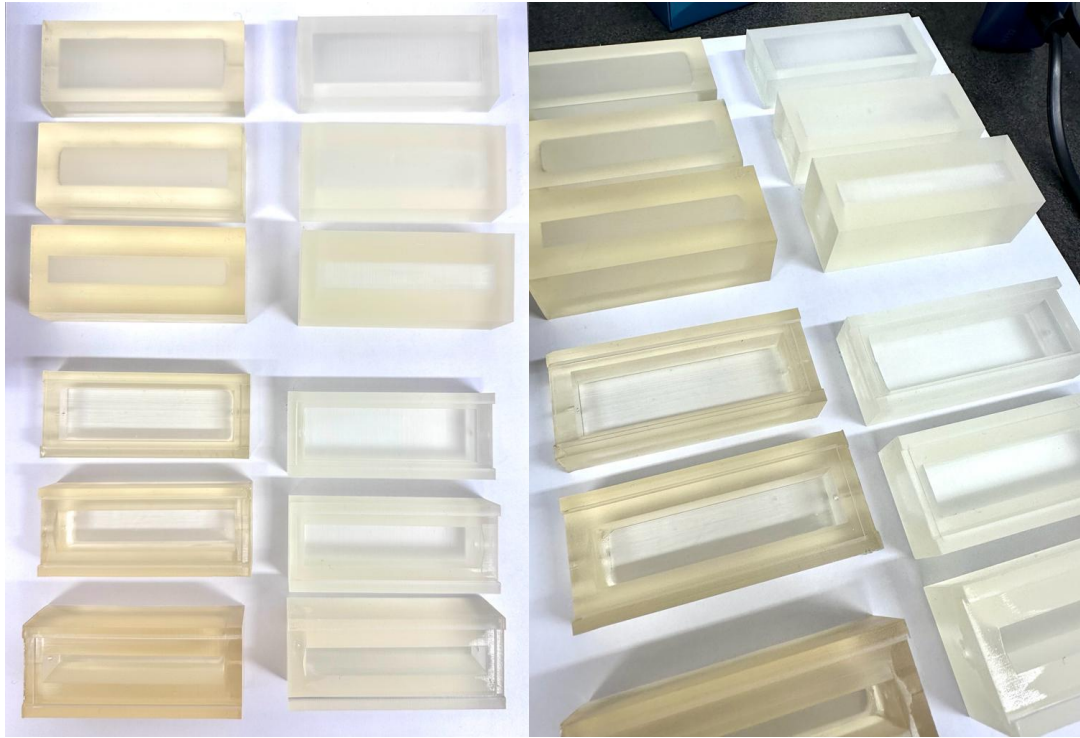
Prije procesa naknadne obrade, reaktorima koji su bili punog volumena, stranica s najmanjom debljinom stijenke se premazala smolom koja se koristila za ispis pojedinog reaktora te su oni prikazani na Slici 36. Dodatan premaz smole poboljšava samu prozirnost površine reaktora. Reaktori gdje je bilo potrebno umetnuti staklo zabrtvili su se pomoću smole polaznog materijala za svaki reaktor te izložili djelovanju lasera na nekoliko sekundi, a zatim ih se izložilo djelovanju svjetlosti zračenja valne duljine 405 nm u komori u vremenskom intervalu od pet minuta što je prikazano na Slici 37. Usporedba reaktora prije i nakon izlaganja dodatnom zračenju prikazana je na Slikama 38. i 39.



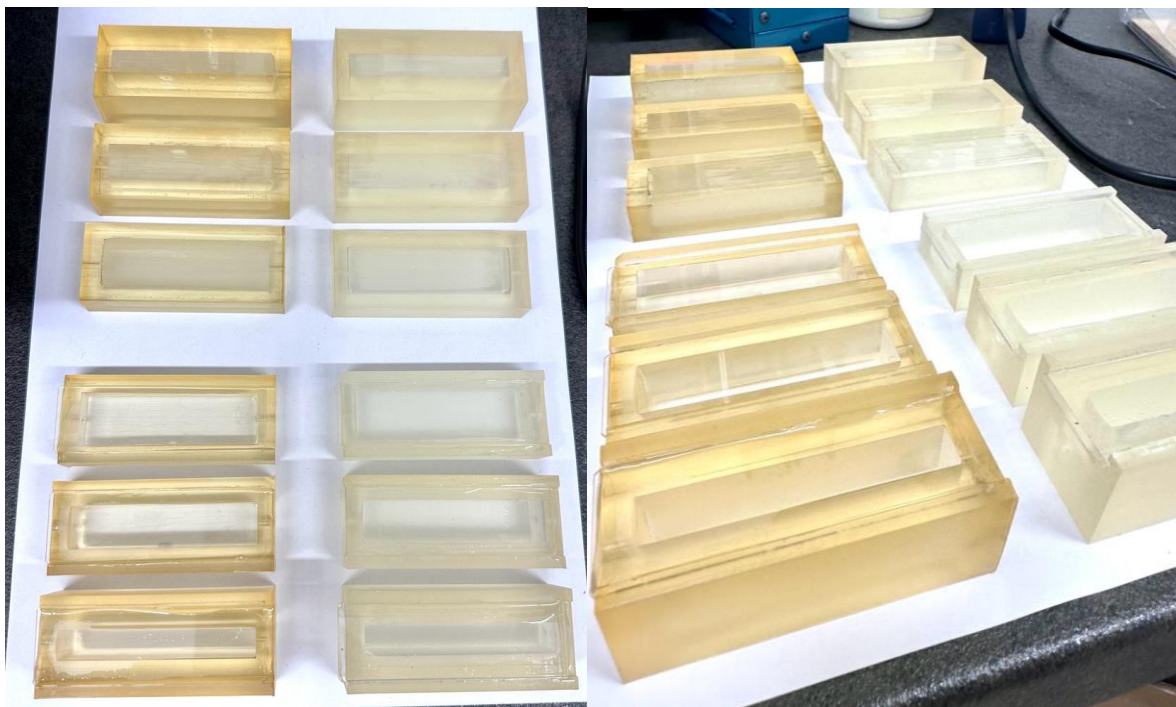
Slika 36. 3D-ispisani modeli premazani smolom prije naknadnog očvršćivanja. S lijeva na desno: DLP modeli, SLA modeli.



Slika 37. Modeli izloženi dodatnom zračenju. Lijeva slika: DLP modeli, desna slika: SLA modeli.



Slika 38. Modeli reaktora prije naknadne obrade. S lijeva na desno: DLP ispisani modeli pa zatim modeli ispisani SLA tehnologijom.



Slika 39. Modeli reaktora poslije naknadne obrade. S lijeva na desno: DLP ispisani modeli pa zatim modeli ispisani SLA tehnologijom.

3.5.4. Fotokemijski reaktor

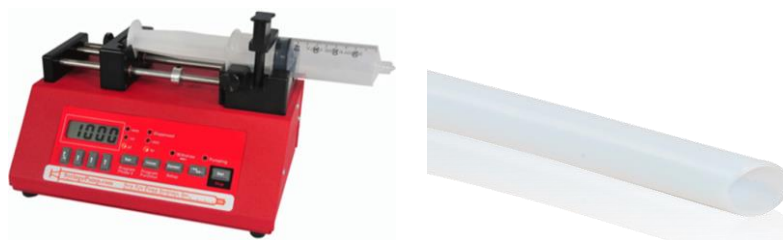
Za potrebe provođenja fotokemijskih reakcija koristio se fotokemijski reaktor CCP-ICH2 proizvođača Luzchem prikazan na Slici 40. Njime se upravlja računalom, a sastoji se od prijenosnog računala na kojem se nalazi Luzchem CCP programski paket pomoću kojeg se podešavaju uvjeti izlaganja zračenju (temperatura, senzor relativne vlažnosti), broj i vrsta lampi koje se koriste te vrijeme izlaganja uzorka zračenju. U ovom reaktoru se nalazi šesnaest lampi koje osvjetljavaju uzorak, a one mogu biti svjetlosti ultraljubičastog ili vidljivog dijela zračenja. Za potrebe provedbe fotokemijskih reakcija korištene su samo gornje lampe.



Slika 40. CCP-ICH2 fotokemijski reaktor proizvođača Luzchem.

Fotokemijske reakcije su se provodile pri valnoj duljini od 313 nm te se na ovoj valnoj duljini ispitalo reakcije za dvadeset i četiri uzorka. Za četiri uzorka se reakcija dodatno provela pri valnoj duljini od 365 nm. Vrijeme zadržavanja kod ovih reakcija iznosilo je sat vremena. Kako bi se osigurao dovod reaktanata u 3D-ispisani reaktor koristila se klipna pumpa NE-1000 SyringeONE Programmable Syringe Pump proizvođača New Era. Reaktori su povezani sustavom teflonskih cijevi, promjera 1.6 mm. Izgled pumpe i teflonskih cijevi prikazan je na Slici

41.



Slika 41. Klipna pumpa NE-1000 SyringeONE Programmable Syringe Pump proizvođača New Era (lijevo) i teflonska cijev (desno).

3.5.5. FTIR analiza

Za potrebe ovog rada koristio se spektrofotometar PerkinElmer Spectrum One opremljen s ATR (engl. *Attenuated Total Reflection*, ATR, prigušena totalna refleksija) u mjernom području od 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1} . Navedeni spektrofotometar prikazan je na Slici 42.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama je kvalitativna i brza metoda analize koja se zasniva na prolaženju infracrvenog zračenja kroz uzorak. Dio zračenja apsorbira sam uzorak, a dio prolazi kroz njega. Kao rezultat dobiva se infracrveni spektar koji predstavlja molekularnu apsorpciju ili transmitanciju i karakterističan je za svaku molekulu. Snimljeni su spektri svih uzoraka. Mjerenje se provodilo tako da je kap svakog uzorka uzeta špatulicom i prenesena na ATR kristal.



Slika 42. PerkinElmer Spectrum One infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala.

3.5.6. UHPLC analiza

Uzorci dobiveni provedbom fotokemijskih reakcija ispitani su UHPLC metodom na uređaju 1290 Infinity II LC System proizvođača Agilent Technologies. Namijenjen je za tekućinsku kromatografiju ultra visoke učinkovitosti (eng. *Ultra High Performance Chromatography*), a koristi se za izrazito precizne analize smjesa s vrlo različitim koncentracijama glavnih komponenti sustava. Uređaj je prikazan na Slici 43.

Produkti su analizirani UHPLC-om s DAD detektorom (1290 Infinity II, Agilent Technologies, SAD) na koloni Waters Acquity BEH C18 (150 × 3 mm, 1,7 μm). Mobilna faza sastojala se od otapala A (5 mmol KH₂PO₄, pH = 6,3 / acetonitril = 9/1) i otapala B (5 mmol KH₂PO₄, pH = 6,3 / acetonitril = 9/1) s gradijentom eluiranja. 100 % otapala A je držano tijekom prve minute nakon čega je B podignut od 0 do 100 % u 14 minuta i održavao se na 100 % 3 minute. Brzina protoka bila je podešena na 0,3 mL/min s temperaturom kolone postavljenom na 45 °C i UV detekcijom na 250 nm.



Slika 43. Uređaj 1290 Infinity II LC System proizvođača Agilent Technologies.

3.5.7. Tankoslojna kromatografija

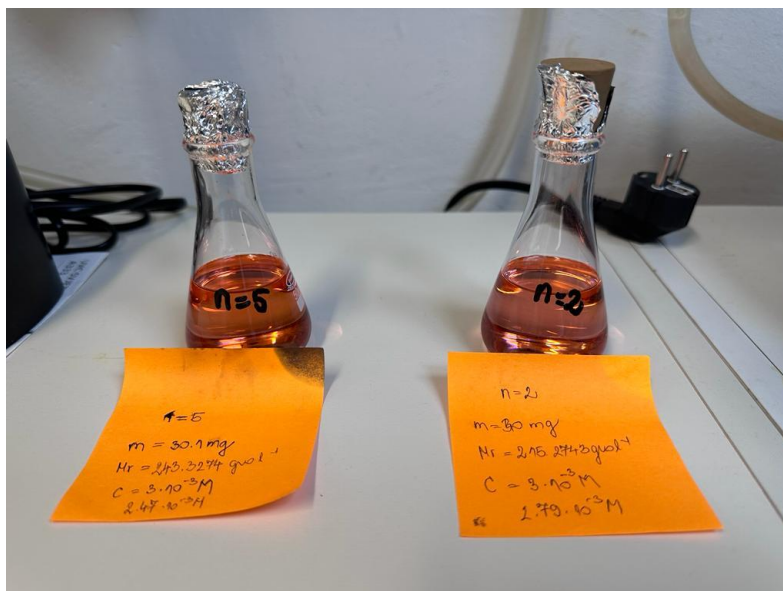
Tankoslojna kromatografija (eng. *Thin Layer Chromatography*, TLC) vrsta je kromatografske tehnike koja se primjenjuje za razdvajanje komponenti u smjesi. Obuhvaća stacionarnu fazu koju predstavlja tanki sloj materijala (najčešće silikagel) koji se nalazi na ravnoj pločici. Pokretnu fazu predstavlja ispitivani uzorak otopljen u odgovarajućem otapalu, a pokretna faza se kreće po stacionarnoj fazi, odnosno pločici, pod utjecajem kapilarnih sila te na taj način dolazi do razdvajanja uzorka na komponente. Slika 44. prikazuje TLC sustav koji se koristio kod analize produkata fotokemijskih reakcija provedenih za potrebe ovog rada. Korišteni TLC sustav bio je sustav otapala petroleter/dietileter (80 %).



Slika 44. Korišteni TLC sustav.

3.6. Provedba fotokemijske reakcije

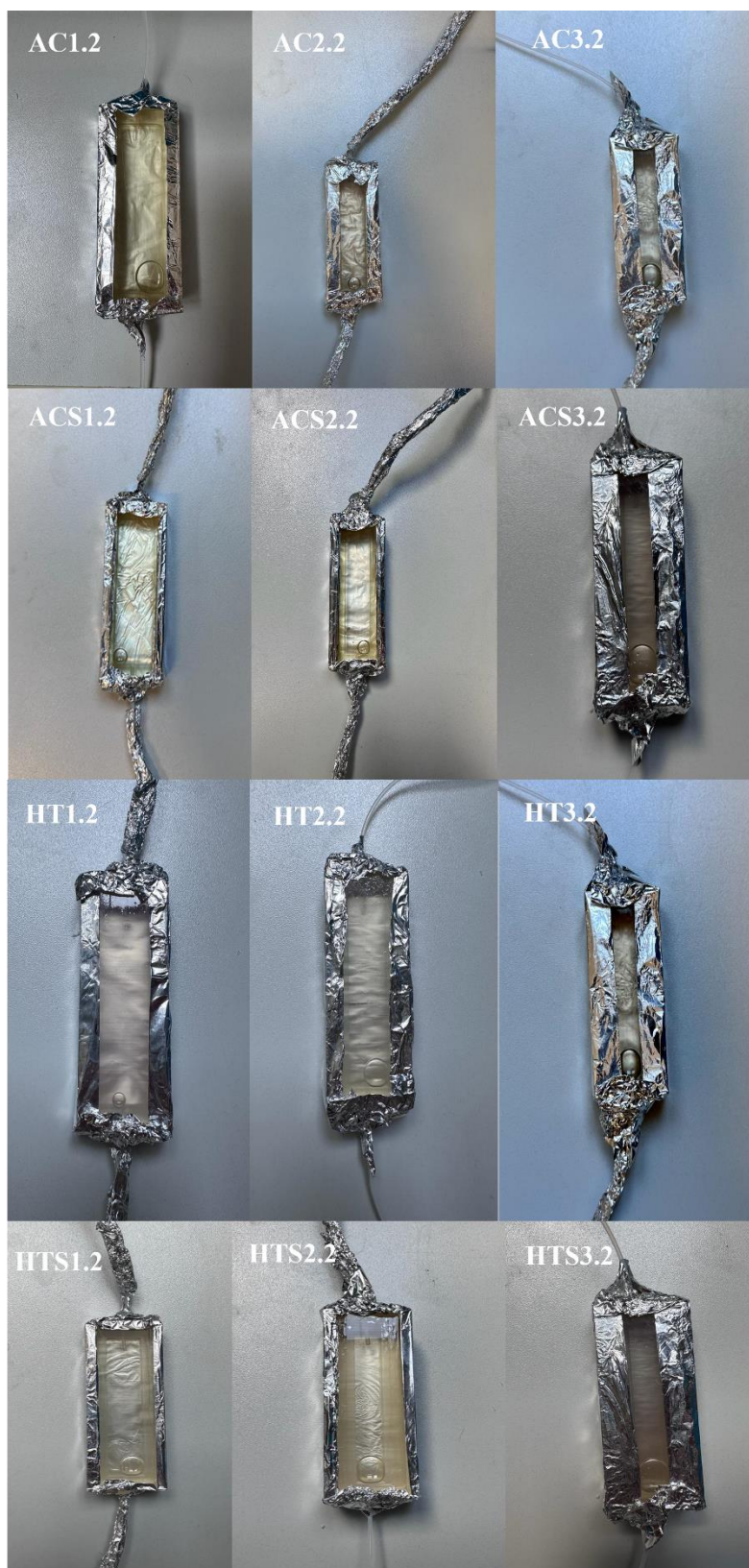
Za potrebe ovog diplomskog rada provodila se fotokemijska reakcija, a kao polazne tvari koristile su se otopine prikazane na Slici 45.



Slika 45. Otopine korištene za fotokemijsku reakciju.

Polazni spojevi koji su se koristili za provedbu fotokemijske reakcije nastali su iz triazolnih aldehida i tiofenske fosfonijeve soli. Nakon provedene reakcije nastala je smjesa izomera koja se koristila za potrebe izrade ovog rada. Za više informacija pogledati poglavlje 4.2. Fotokemijska reakcija.

Smjesa izomera **1** i **2** otopljena je u toluenu p.a. ($\sim 1,5 \times 10^{-3}$ M) te se pomoću šprice s nastavkom od teflonske cijevi dovedena u reaktor volumena 13 mL uz dodatak katalitičke količine joda. Na ulaz i izlaz reaktora postavljena je teflonska cjevčica koja je vrućim ljepilom zabrtvljena kako ne bi došlo do propuštanja kapljevine iz reaktora. Zatim je reaktor obložen slojem aluminijske folije tako da je gornja površina reaktora koja će biti podvrgnuta osvjetljavanju ostala otkrivena, a ostatak reaktora je u potpunosti prekriven aluminijskom folijom. Reaktore se obložilo aluminijskom folijom kako bi se spriječilo prodiranje zračenja u ostatak reaktora što bi moglo utjecati na samu kinetiku reakcije, stupanj iskorištenja polaznih reaktanata te produkata koji nastaju reakcijom. Primjer tako obloženih reaktora nalazi se na



Slici 46. Odozgo prema dolje: 1. red - Reaktori ispisani od materijala PrimaCreator. 2. red - Reaktori ispisani od materijala PrimaCreator sa staklom. 3. red - Reaktori ispisani od materijala High Temp. 4. red - Reaktori ispisani od materijala High Temp.

Nakon što se reaktor obložio aluminijskom folijom, on se spojio na klipnu pumpu te se stavio u fotokemijski reaktor Luzchem. Gornja površina reaktora bila je osvijetljavana s 8UV lampi na valnim duljinama 313 i 365 nm u fotokemijskom reaktoru, Luzchemu. Reakcija se provodila 1 h pri 25 °C, a zadani protok bio je 2 mL/h. Izgled postavljene aparature prikazan je na Slici 47.

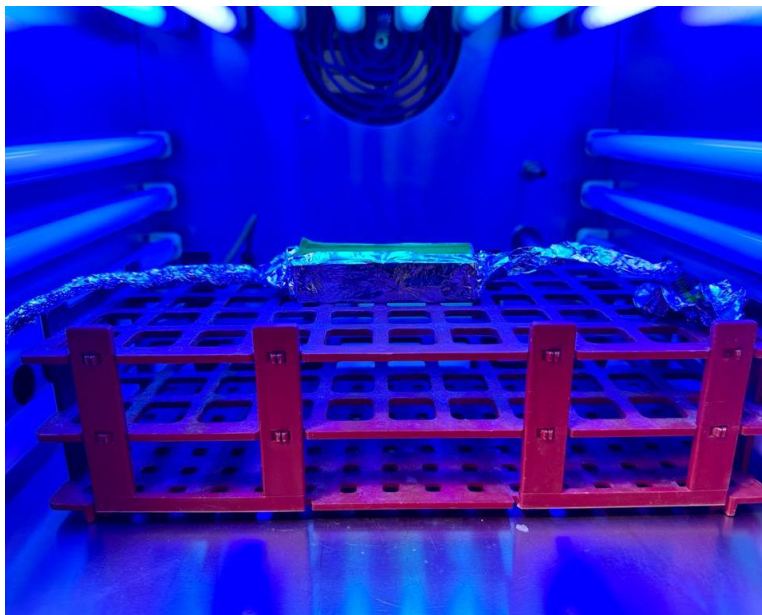


Slika 47. Aparatura potrebna za provedbu fotokemijske reakcije.

Provodile su se dvije vrste reakcija pri valnoj duljini od 313 nm. Reakcije su se provodile u svakoj od šest verzija dizajniranih reaktora, te je za svaku reakciju prikupljeno dvanaest uzoraka, što u konačnici predstavlja dvadeset i četiri uzorka prikupljenih za reakcije s polaznim reaktantima $n=2$ te $n=5$. Oznaka $n=2$ predstavlja dvije CH_2 veze u alilnom triazolu koji fotokemijskom reakcijom prelazi u fotoprodukt alilni benzotriazol, dok $n=5$ predstavlja pet CH_2 veza kod pentilnog triazola i njegovog fotoprodukta pentilnog benzotriazola. Za više informacija o samim reakcijama pogledati poglavlje 4.2. Fotokemijska reakcija.

Kako bi se vidjela postoji li razlika u produktima te tijekom reakcije pri drugoj valnoj duljini, odabrala su se četiri uzorka: dva uzorka dobivena reakcijom provedenom u 3D-ispisanim reaktorima sa staklom te u dva 3D-ispisana reaktora bez stakla. U njima provela reakcija $n=5$ pri valnoj duljini od 365 nm. Nakon provedene reakcije, na svim uzorcima je provedena tankoslojna kromatografija, TLC u sustavu otapala petroleter/dietileter (80 %) čime smo dobili podatak o nastajanju produkata u obliku mrlja na TLC pločici. Uzorci su se podvrgnuli analizi

tekućinskom kromatografijom ultra visoke učinkovitosti (UHPLC) te FTIR analizi. Provedba fotokemijskih reakcija pri valnoj duljini od 313 nm prikazana je na Slici 48., a Slika 49. prikazuje provedbu reakcije na 365 nm.



Slika 48. Provedba fotokemijske reakcije u reaktoru Luzchem pri valnoj duljini od 313 nm.

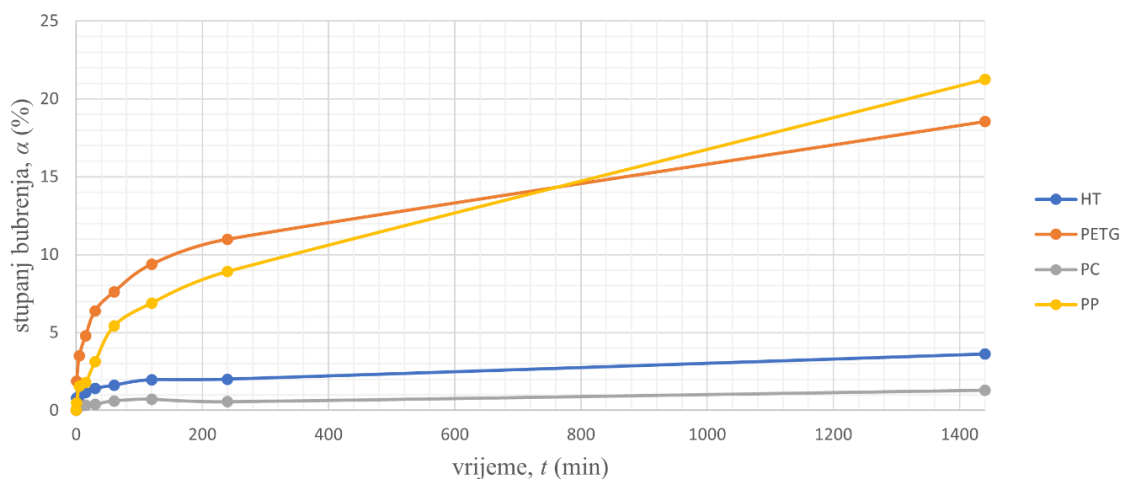


Slika 49. Provedba fotokemijske reakcije u fotokemijskom reaktoru pri valnoj duljini 365 nm.

4. REZULTATI I RASPRAVA

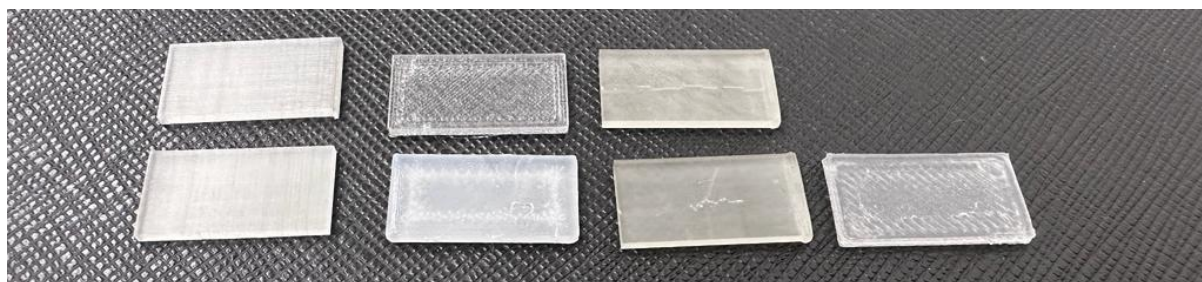
4.1. Ispitivanje kemijskih svojstava – test bubrenja

Ovisnost stupnja bubrenja u toluenu o vremenu za pločice od materijala High Temp, Clear, PETG, PP prikazana je na Slici 50.



Slika 50. Ovisnost stupnja bubrenja (u otapalu toluenu) o vremenu za pločice ispisane od materijala High Temp, PrimaCreator Clear, PETG, PP.

Na temelju provedenog ispitivanja vidljivo je da otapalo prodire u sve materijale te da je to prodiranje najmanje vidljivo kod PrimaCreator Clear smole te HighTemp smole. Za razliku od ovih smola, toluen značajno prodire u mase pločica načinjenih od polipropilena i PETG filamenata što je vidljivo i na Slici 51. gdje su prikazane fotografije pločica prije i poslije provođenja testa bubrenja.



Slika 51. Pločice prije bubrenja (gornji red) te pločice nakon bubrenja (donji red), materijali s lijeva na desno: HighTemp, PETG, PrimaCreator Clear smola, PP.

Na temelju dobivenih rezultata za nastavak istraživanja koristili su se materijali PrimaCreator Clear smola i High Temp koje su za provedenih 1440 minuta u toluenu postigle stupanj

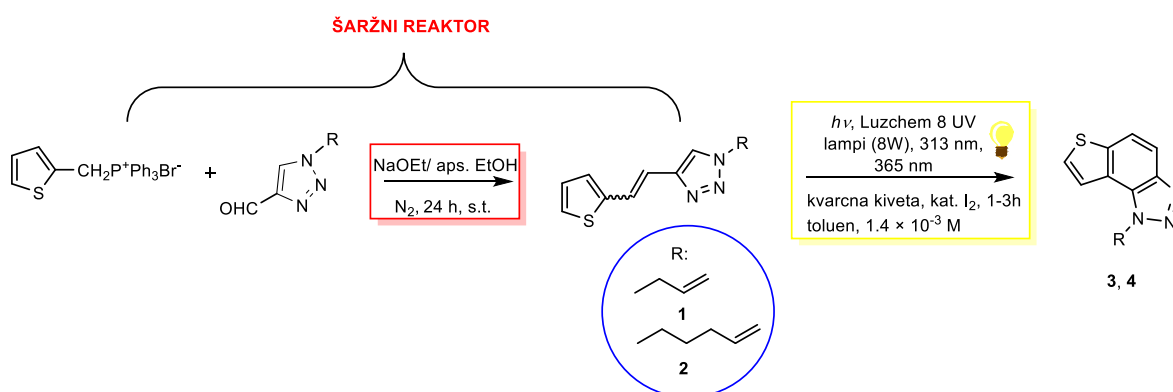
bubrenja u iznosu od 1,3 %, odnosno 3,6 %. Materijali PETG i PP postižu znatno veće stupnjeve bubrenja te one iznose 18,5 % za PETG i 21,3 % za PP.

4.2. Fotokemijska reakcija – sinteza fotoprodukata 3 i 4

Fotokemijskoj reakciji koja se provodila za potrebe ovog rada prethodila je reakcija sinteze molekula **1** i **2** koja je opisana u nastavku. Dobiveni produkti su se koristili kao polazni spojevi za fotokemijsku reakciju provedenu u sklopu ovog istraživanja.

Polazne molekule **1** i **2** su pripravljene Wittigovom reakcijom u trogrloj tikvici iz triazolnih aldehida i tiofenske fosfonijeve soli (Shema 1.). Reakcije su se odvijale 24 sata na sobnoj temperaturi nakon čega je nastala smjesa *cis*- i *trans*-izomera i trifenilfosfin-oksida. Smjesa izomera i nusprodukta uspješno je kolonskom kromatografijom odvojena i dobiveni su izomeri *cis*- i *trans*- u omjeru 2:1 u korist *cis*-izomera za derivat **1** i 3:1 za derivat **2**.

Dobivene smjese izomera **1** i **2** osvijetljavane su dva sata u Luzchem reaktoru šaržnom uz 10 UV lampi od 313 nm pri čemu su nastali elektrociklizijski produkte **3** i **4** (Shema 1.). ¹H NMR spektroskopijom su potvrđene strukture polaznih derivata **1** i **2** kao i fotoprodukata **3** i **4**. Spektri su prikazani na Slikama 52. i 53.

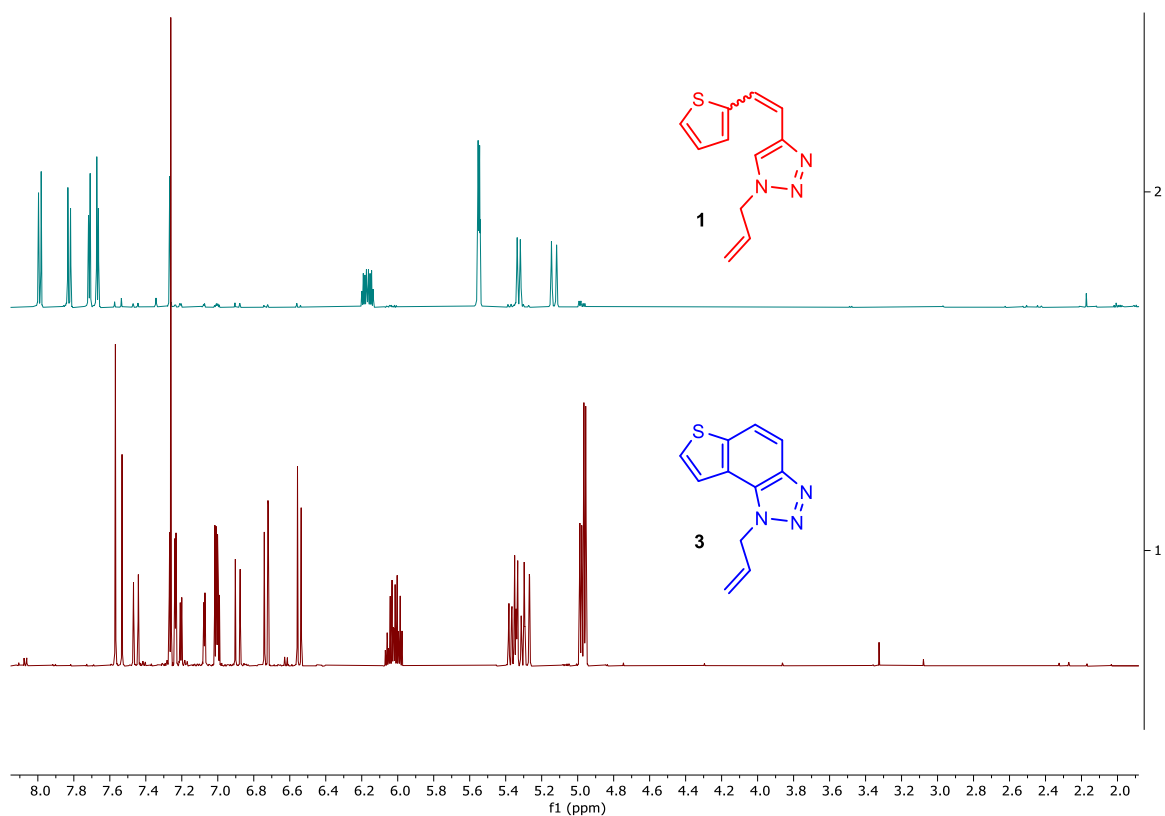


Shema 1. Sintetski put triazolnih derivata **1-4**.

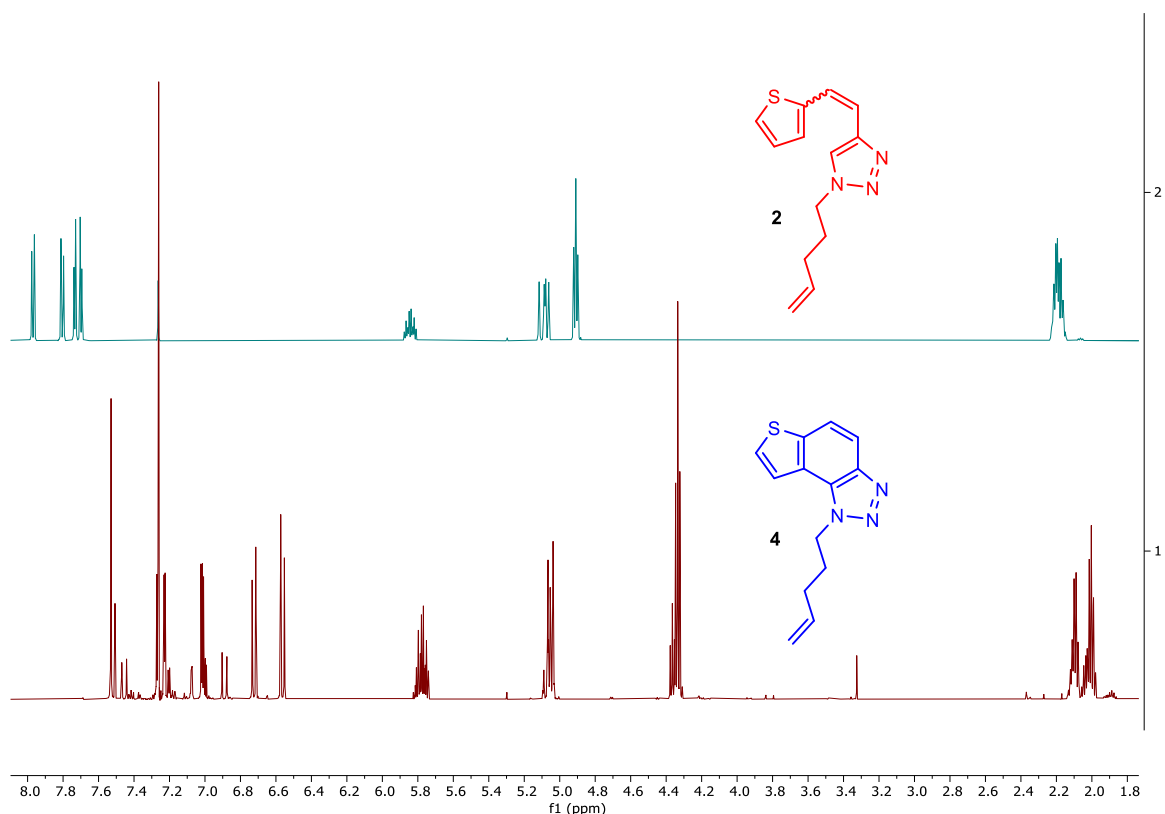
Fotokemijska reakcija derivata **1** (kroz rad označena kao n=2) se provodila tri sata, a iskorištenje reakcije iznosilo je 60 %, dok je kod reakcije derivata **2** (kroz rad označena kao n=5) iskorištenje 45 % i reakcija se provodila u vremenskom periodu od dva sata. U Tablici 1. prikazani su fotoprodukti dobiveni provedbom fotokemijskih reakcija.

Tablica 1. Fotoprodukti dobiveni provedenom reakcijom.

	Naziv produkta
Produkt 1	1-alil-4-(2-(tiofen-2-il)vinil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol
Produkt 2	1-(pent-4-en-1-il)-4-(2-(tiofen-2-il)vinil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol
Produkt 3	1-alil-1 <i>H</i> -tieno[3',2':3,4]benzo[1,2- <i>d</i>][1,2,3]triazol
Produkt 4	1-(pent-4-en-1-il)-1 <i>H</i> -tieno[3',2':3,4]benzo[1,2- <i>d</i>][1,2,3]triazol



Slika 52. ¹H NMR spektri polaznog derivata **1** (gore) i njegovog fotoprodukta **3** (dolje).

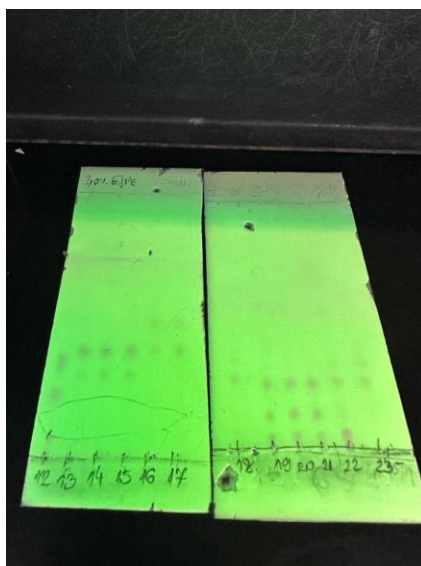


Slika 53. ¹H NMR spektri polaznog derivata **2** (gore) i njegovog fotoproducta **4** (dolje). Uzorci za provedbu analiza su se označavali na sljedeći način:

1. **AC1.2:** AC predstavlja PrimaCreator UV/VIS DLP Clear smolu, 1 označava prvu verziju reaktora (prikazan na Slika 21), dok 2 predstavlja reakciju n=2.
2. **ACS1.2:** za razliku od prethodno spomenutog primjera u nazivu sadrži "S" što predstavlja staklo.
3. **HT3.5:** HT predstavlja materijal High Temp, 3 označava treću verziju reaktora te 5 predstavlja reakciju n=5.
4. **HTS3.5:** vrijedi terminologija kao u prethodno spomenutom primjeru, a "S" predstavlja staklo koje je nalazi na gornjoj plohi koja se osvjetljava.

4.3. UHPLC i TLC analiza fotokemijskih reakcija

UHPLC analiza daje podatke o retencijskom vremenu pojedinog spoja, početnog reagensa i fotoprodukta, pri čemu se u slučaju reakcija provedenih u 3D-ispisanim reaktorima radi o smjesi fotoprodukata.. Fotoprodutki dobiveni ovim reakcijama imaju retencijska vremena u kromatogramu dobivenom UHPLC analizom na 9, 14 i 15 min. Nasuprot tome, reakcija provedena u šaržnom reaktoru kao produkte reakcije ima samo jedan fotoprodukt čije je retencijsko vrijeme na 15 minuta. Uspoređujući retencijska vremena fotoprodukata za reakciju u šaržnom reaktoru te reakcija provedenih u 3D-ispisanim reaktorima, potvrđeno je da glavni produkt za oba načina provedbe reakcija ima retencijsko vrijeme na 15 minuta (struktura tih fotoprodukata 3 i 4 dobivenih šaržnom analizom potvrđena je NMR analizom čiji se spektri nalaze na Slikama 52. i 53.). Osim toga, nastajanje fotoprodukata potvrđeno je i tankoslojnom kromatografijom kao što je prikazano na Slici 54.

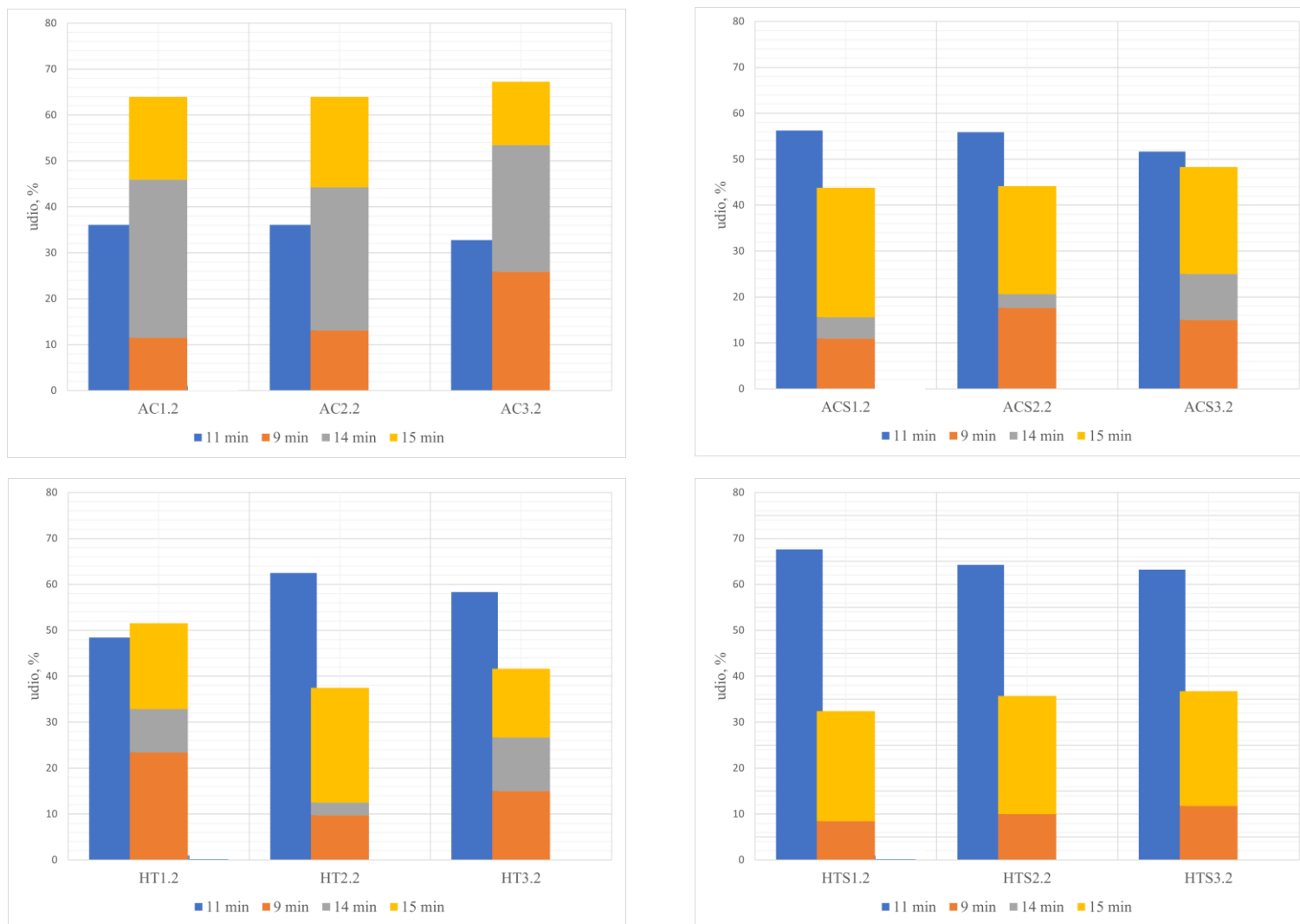


Slika 54. Razvijeni TLC sustav za reakcije provedene u 3D-ispisanim reaktorima.

Tablica 2. Udjeli produkata u analiziranim uzorcima za reakciju $n=2$ pri 313 nm.

	Produkt 1, %	Produkt 2 (polazni spoj), %	Produkt 3, %	Produkt 4, %
Retencijsko vrijeme, min	9	11	14	15
Uzorak				
AC1.2	11,48	36,07	34,43	18,03
AC2.2	13,11	36,07	31,15	19,67
AC3.2	25,86	32,76	27,59	13,79
ACS1.2	10,94	56,25	4,69	28,13
ACS2.2	17,65	55,88	2,94	23,53
ACS3.2	15,00	51,67	10,00	23,33
HT1.2	23,44	48,44	9,38	18,75
HT2.2	9,72	62,50	2,78	25,00
HT3.2	15,00	58,33	11,67	15,00
HTS1.2	8,45	67,61	0,00	23,94
HTS2.2	10,00	64,29	0,00	25,71
HTS3.2	11,76	63,24	0,00	25,00

Slika 55. prikazuje grafičke prikaze udjela početnog spoja i smjese fotoprodukata u uzorcima dobivenim reakcijom $n=2$ (gdje je jedan od produkata i spoj **3** dobiven u šaržnom reaktoru) pri valnoj duljini od 313 nm. Iz priloženih grafičkih prikaza moguće je zaključiti da je smjesa fotoprodukata u reaktorim ispisanim od PrimaCreator smole u znatno većem udjelu u odnosu na udio početnog spoja. Reaktori ispisani od PrimaCreator smole sa staklom kao gornjom plohom te reaktori ispisani od High Temp smole (bez stakla i sa staklom) pokazuju znatno veće udjele polaznog spoja u smjesi produkata, u odnosu na smjesu fotoprodukata.

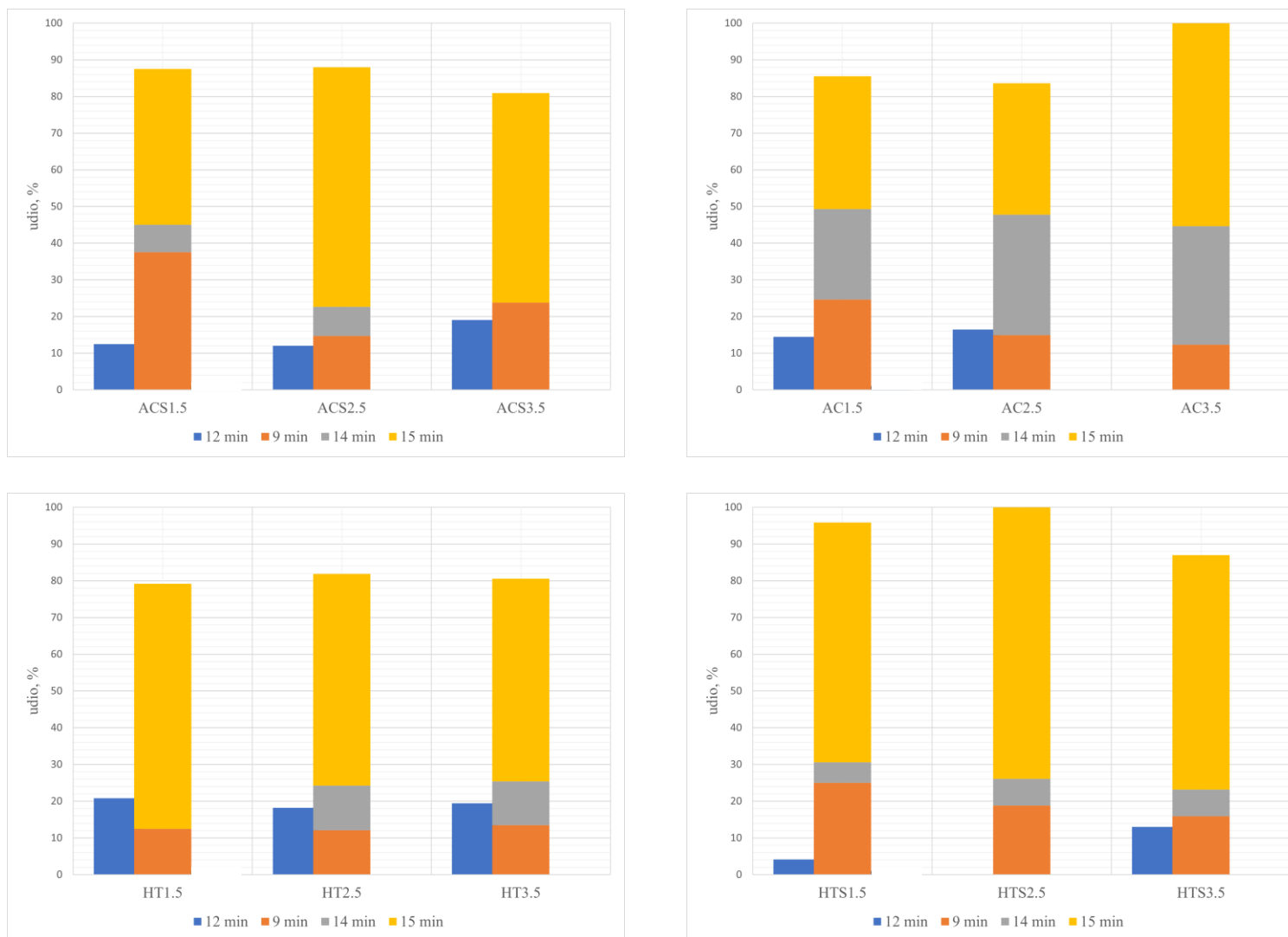


Slika 55. Grafički prikaz udjela početnog spoja 1 (lijevi stupac) i smjese fotoprodukata (desni stupac) u analiziranim uzorcima za reakciju $n=2$ pri 313 nm u pojedinim reaktorima.

Tablica 3. Udjeli produkata u analiziranim uzorcima za reakciju n=5 pri 313 nm.

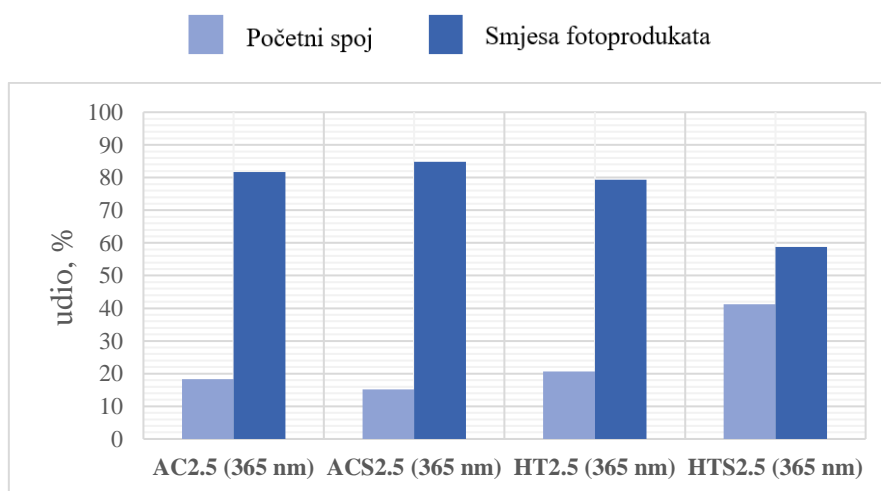
	Produkt 1, %	Produkt 2 (polazni spoj), %	Produkt 3, %	Produkt 4, %
Retencijsko vrijeme, min	9	12	14	15
Uzorak				
AC1.5	24,64	14,49	24,64	36,23
AC2.5	14,93	16,42	32,84	35,82
AC3.5	12,31	0,00	32,31	55,38
ACS1.5	37,50	12,50	7,50	42,50
ACS2.5	14,67	12,00	8,00	65,33
ACS3.5	23,81	19,05	0,00	57,14
HT1.5	12,50	20,83	0,00	66,67
HT2.5	12,12	18,18	12,12	57,58
HT3.5	13,43	19,40	11,94	55,22
HTS1.5	25,00	4,17	5,56	65,28
HTS2.5	18,84	0,00	7,25	73,91
HTS3.5	15,94	13,04	7,25	63,77

Slika 56. prikazuje grafičke prikaze udjela polaznog spoja i smjese fotoprodukata u uzorcima za reakciju n=5 koja se provela na 313 nm (gdje je jedan od produkata i spoj 4 dobiven u šaržnom reaktoru). Iz priloženog je moguće zaključiti da je dobiveni udio smjese fotoprodukata u reaktorima ispisanima od PrimaCreator Clear i High Temp smola znatno veći, nego što je to slučaj kod reakcije n=2. Reaktori AC3.5 i HTS2.5 postižu najveće iskorištenje te je postignuta potpuna konverzija. Ne postoji trend promjene koji se može primjeniti na dobivene rezultate.

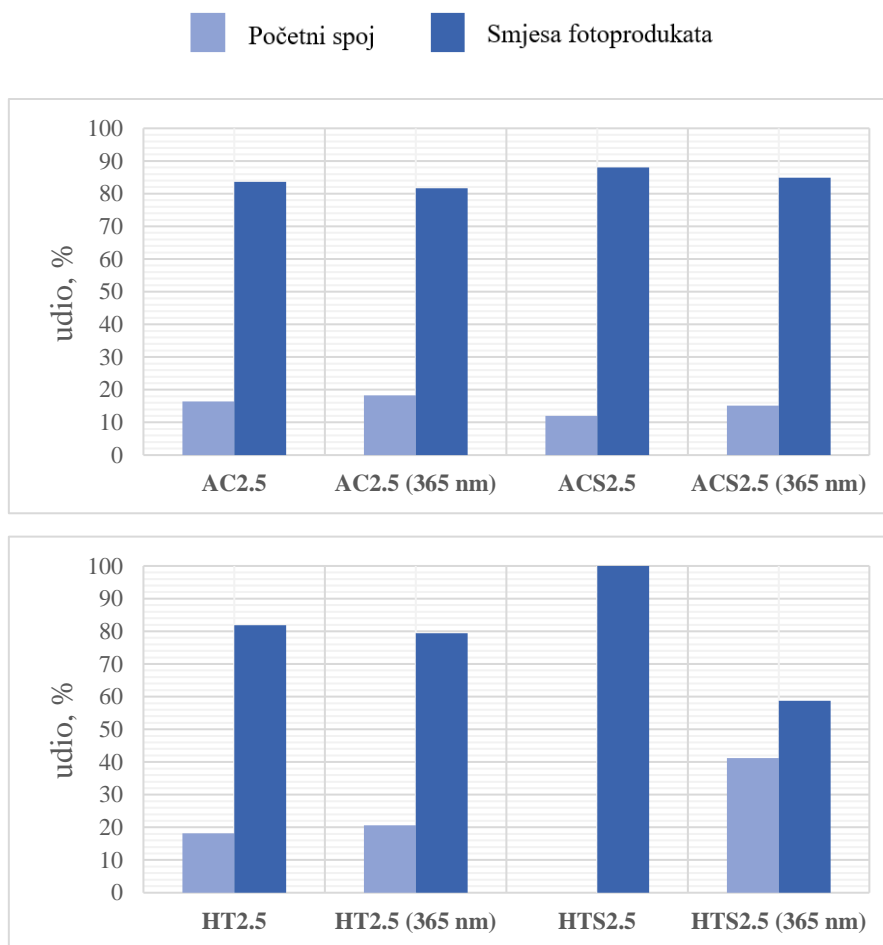


Slika 56. Grafički prikaz udjela početnog spoja 1 (lijevi stupac) i smjese fotoproducta (desni stupac) u analiziranim uzorcima za reakciju n=5 pri 313 nm u pojedinim reaktorima..

Na Slici 57. prikazana je usporedba udjela početnog spoja i smjese fotoprodukata u analiziranim uzorcima za reakciju $n=5$ (gdje je jedan od produkata i spoj 4 dobiven u šaržnom reaktoru), koja se osim na 313 nm. provela i na valnoj duljini od 365 nm. Moguće je zaključiti da su udjeli smjese fotoprodukta kod svih reaktora znatno veći u odnosu na udjele početnog spoja. Uspoređujući odvojeno reaktore svakog od materijala za koje se reakcija provela ona obje valne duljine, a čiji su grafički prikazi na Slici 58. vidljivo je da su za materijal PrimaCreator Clear vrijednosti udjela početnog spoja i smjese fotoprodukata jako slične pri obje valne duljine, dok je kod materijala High Temp za drugu verziju reaktora udio smjese fotoprodukata najveći i 100%-tni u odnosu na udjele kod drugih verzija reaktora ispisanih od istog materijala.



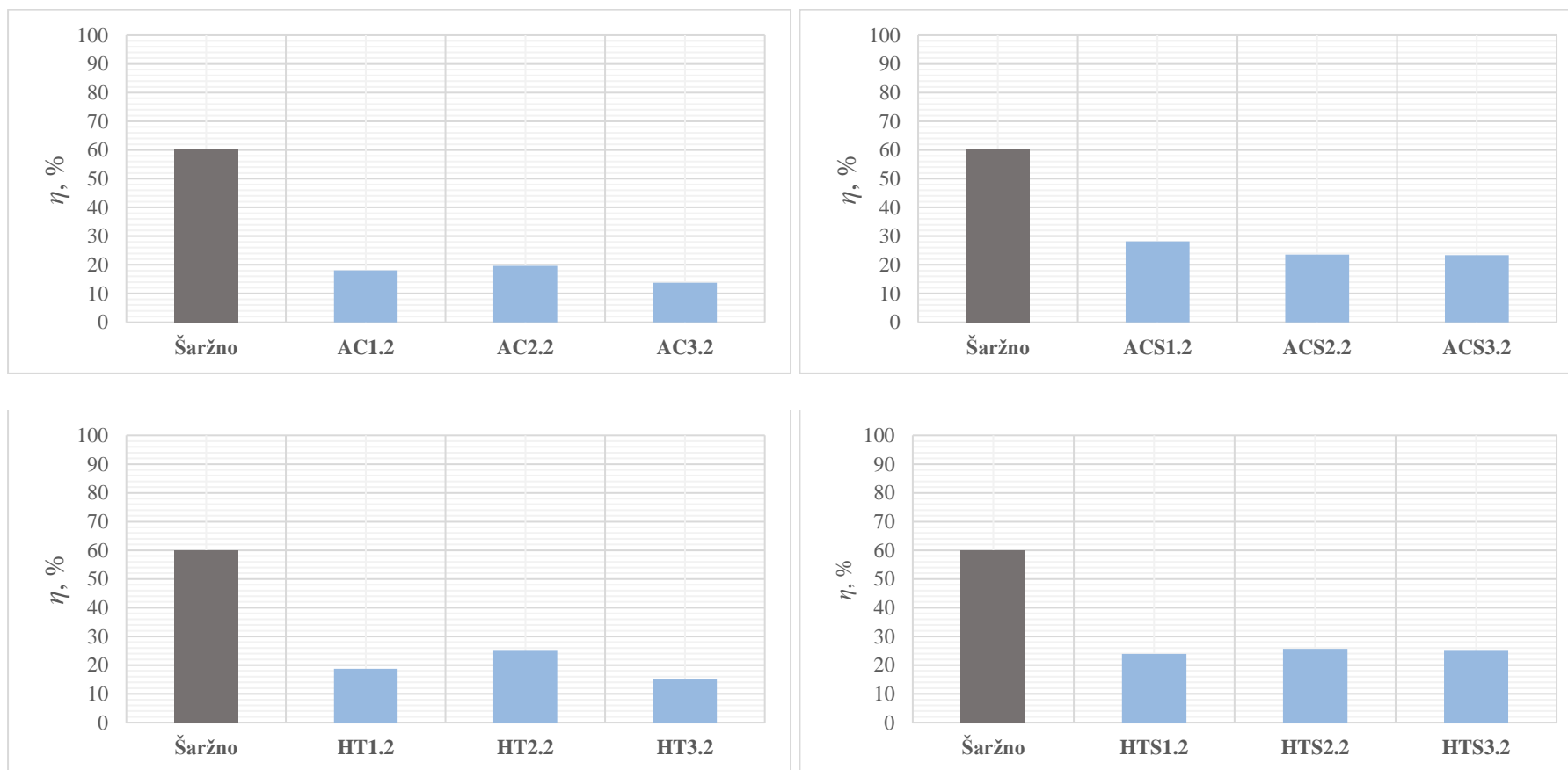
Slika 57. Grafički prikaz udjela početnog spoja i smjese fotoprodukata u analiziranim uzorcima za reakciju s polaznim spojem $n=5$ pri valnoj duljini 365 nm.



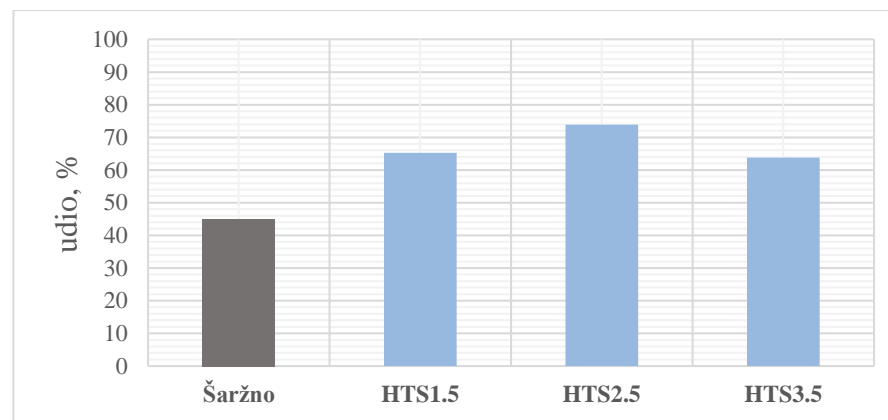
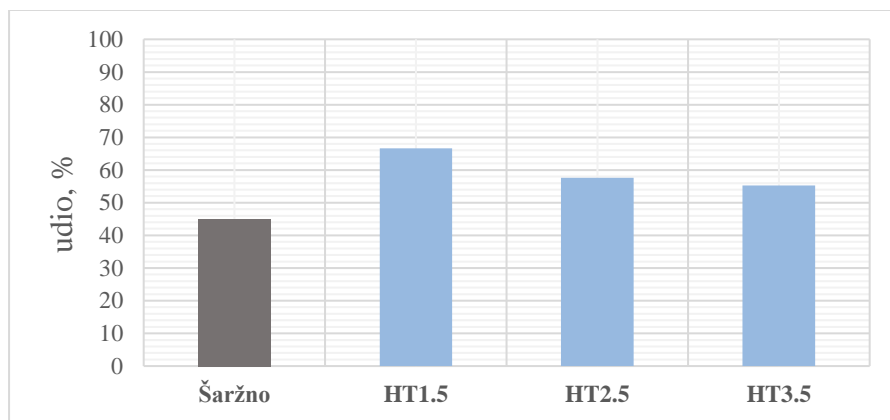
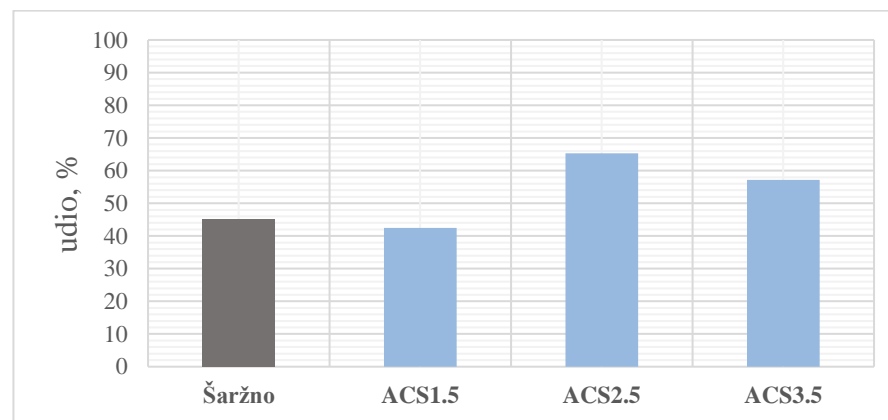
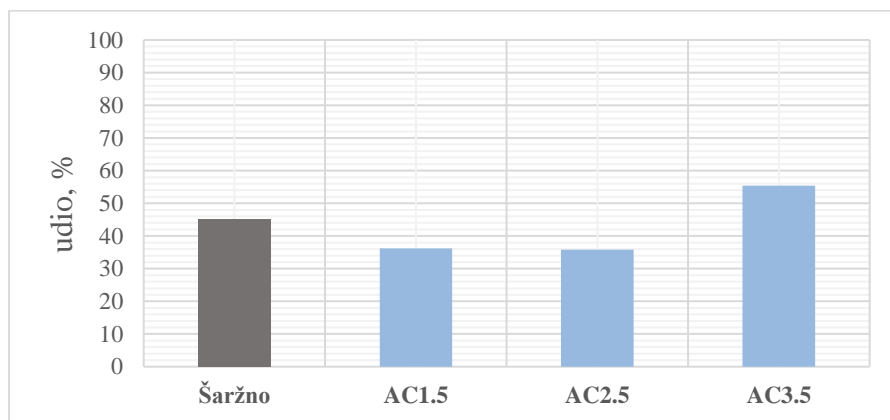
Slika 58. Grafički prikaz usporedbe udjela početnog spoja i smjese fotoprodukata u analiziranim uzorcima za reakciju s polaznim spojem $n=5$ pri valnim duljinama 313 i 365 nm.

Slike 59. – 60. prikazuju usporedbu iskorištenja fotoprodukata u šaržnom (spojevi 3 i 4) i 3D-ispisanim reaktorima. Kao što je prethodno spomenuto, iskorištenje reakcije $n=2$ u šaržnom reaktoru iznosilo je 60 % za reakciju koja je trajala dva sata, dok je iskorištenje reakcije $n=5$ iznosilo 45 % za vrijeme trajanja reakcije u iznosu od tri sata.

Za izradu grafičkih prikaza koristio se podatak o vrijednostima iskorištenja na glavnom fotoproduktu koji ima retencijsko vrijeme na 15 minuta u odnosu na ostale produkte za svaki reaktor zasebno te se taj podatak usporedio s podacima dobivenim u šaržnom reaktoru.



Slika 59. Grafički prikaz usporedbe udjela fotoproducta 3 (alilni benzotriazol) za reakciju $n=2$ u šaržnom reaktoru i za reakciju provedenu u pri valnoj duljini 313 nm.



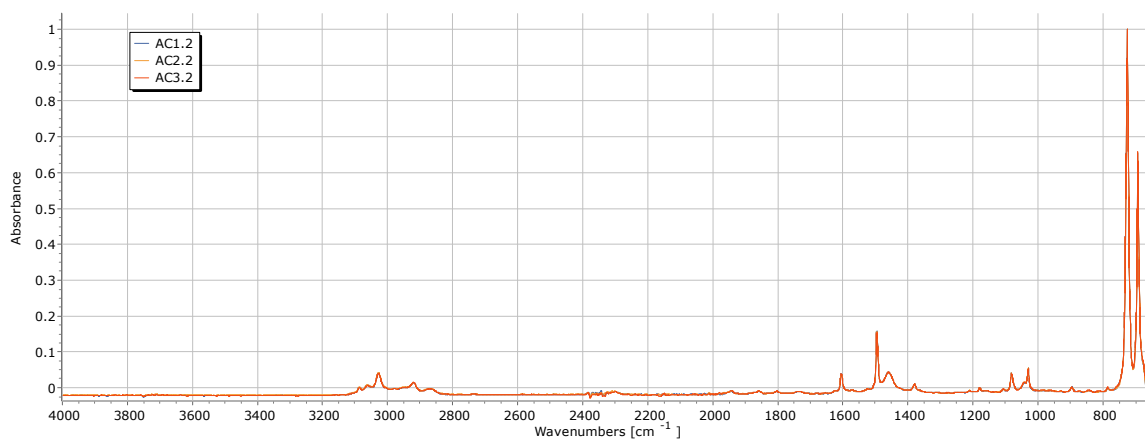
Slika 60. Grafički prikaz usporedbe udjela fotoprodukta 4 (pentilni benzotriazol) za reakciju $n=5$ u šaržnom reaktoru i za reakciju provedenu u pri valnoj duljini 313 nm.

Na temelju rezultata dobivenih UHPLC analizom te iz grafičkih prikaza može se zaključiti da su iskorištenja na glavnom, odnosno ciljanom fotoproduktu za reakciju $n=2$ znatno niža, nego iskorištenje u šaržnom reaktoru. Nasuprot tome, iskorištenja na glavnom fotoproduktu za reakciju $n=5$ su za gotovo sve reaktore veća nego što je to kod šaržnog reaktora. Sve navedeno je u skladu s prethodno provedenom tankoslojnom kromatografijom.

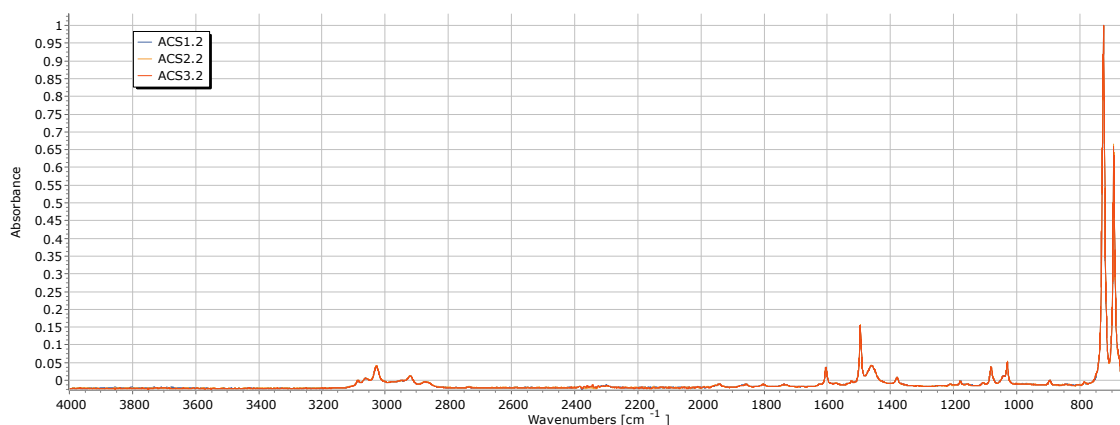
4.4. FTIR analiza

Infracrveni spektri pokazuju karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno definiranim područjima valnih brojeva. S obzirom na samu strukturu molekula produkata ove fotokemijske reakcije koji sadrže dvostruku i aromatsku vezu, ukoliko dolazi do promjene u strukturi, promjene se mogu uočiti jedino iz proučavanja udjela vrpce za dvostruke i aromatske veze. U ovoj fotokemijskoj reakciji procesom ciklizacije središnja dvostruka veza transformira se u aromatski prsten. Područje valnih brojeva u kojima dolazi do vibracije dvostruke veze je u rasponu od 1700 do 1600 cm^{-1} i aromatske veze u rasponu od 1600 do 1450 cm^{-1} .

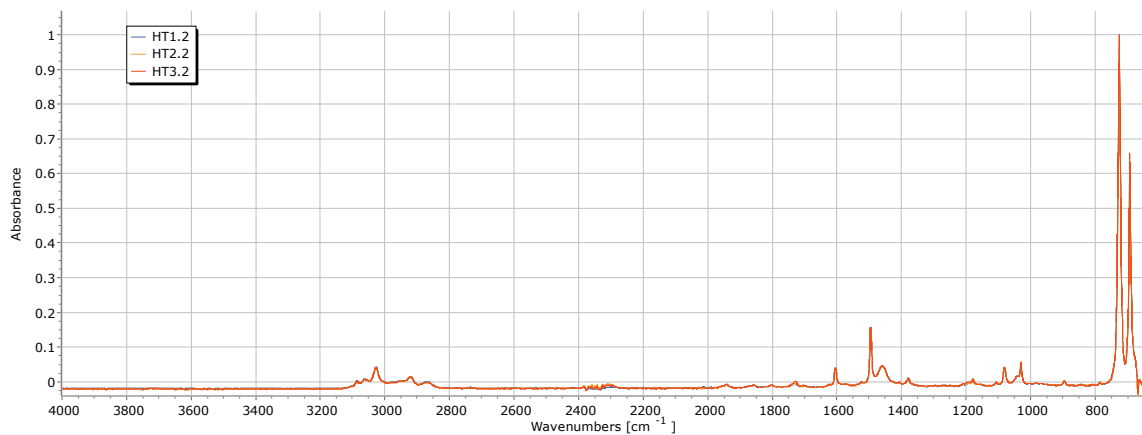
Slike 61. – 68. prikazuju FTIR spektre produkata reakcije provedene u 3D ispisanim reaktorima (standardni i reaktori koji imaju staklo na gornjoj plohi) pri valnoj duljini od 313 nm.



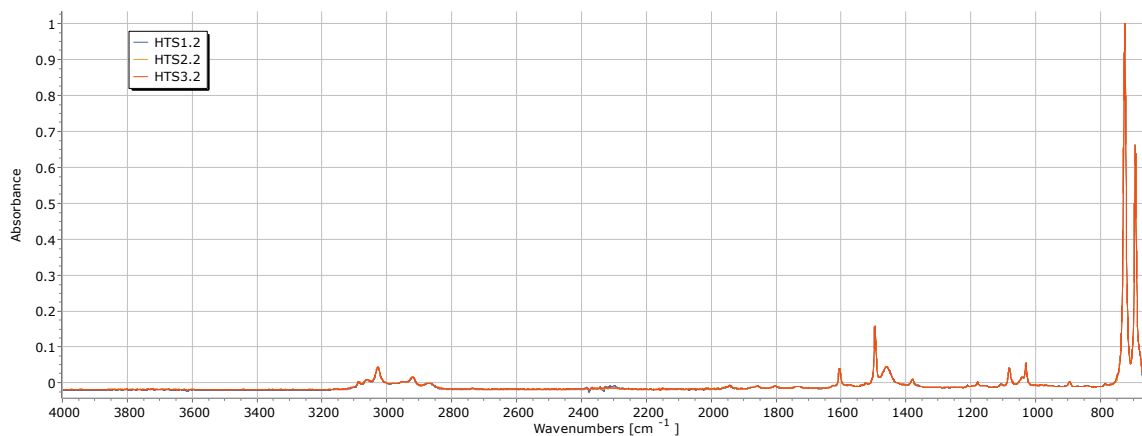
Slika 61. Snimljeni FTIR spektar za uzorak dobiven reakcijom $n=2$ u reaktorima ispisanima od PrimaCreator UV/VIS Clear smole.



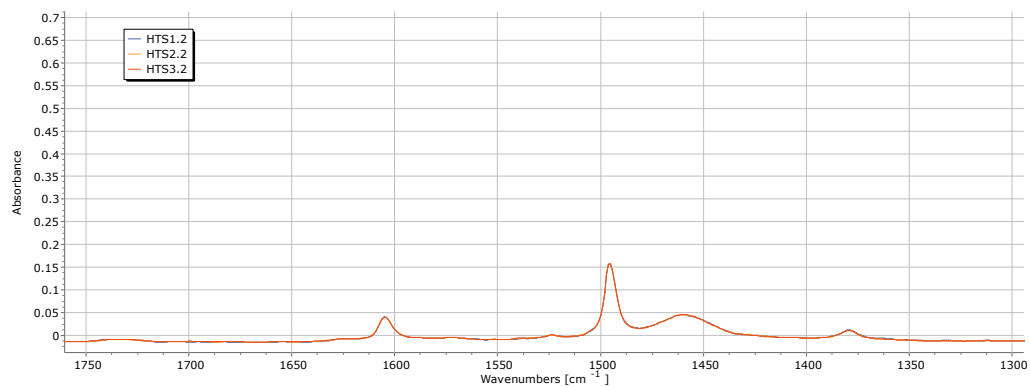
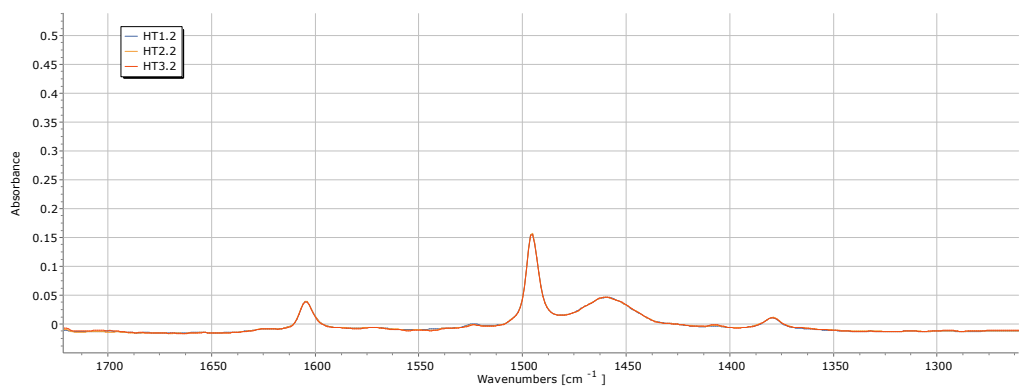
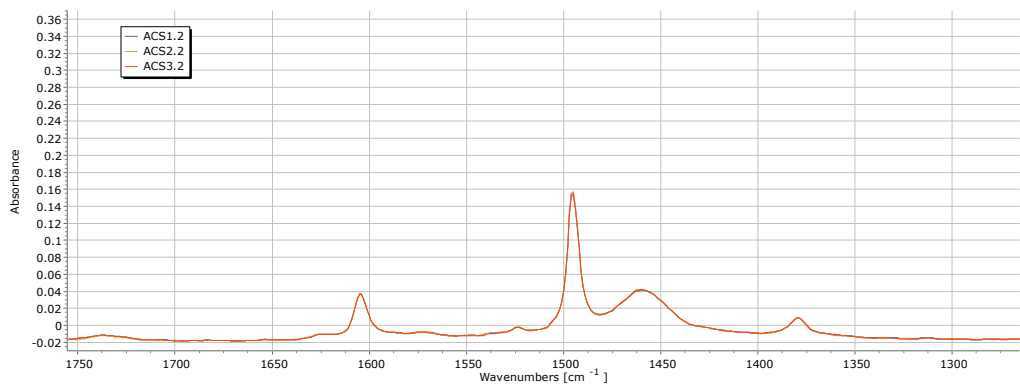
Slika 62. Snimljeni FTIR spektar za uzorak dobiven reakcijom $n=2$ u reaktorima ispisanima od PrimaCreator UV/VIS Clear smole na kojima je bilo staklo.



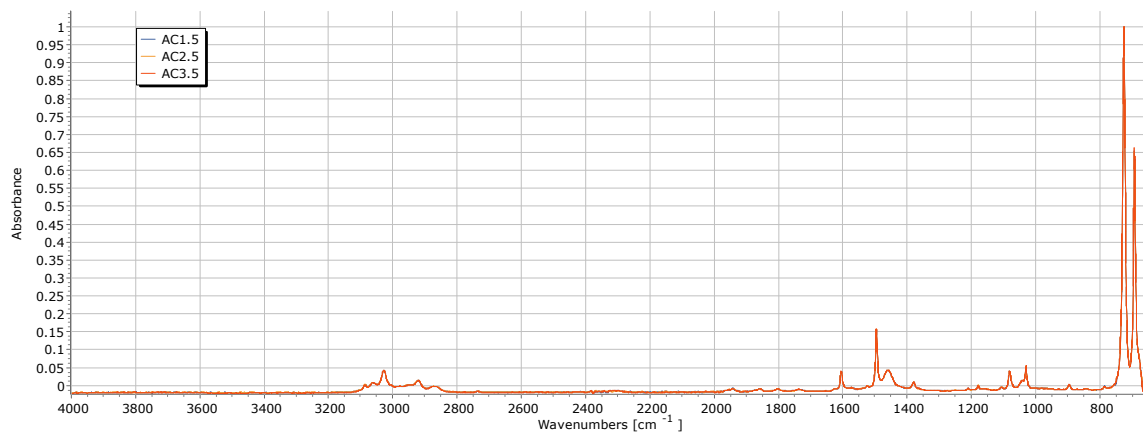
Slika 63. Snimljeni FTIR spektar za uzorak dobiven reakcijom $n=2$ u reaktorima ispisanima od High Temp smole.



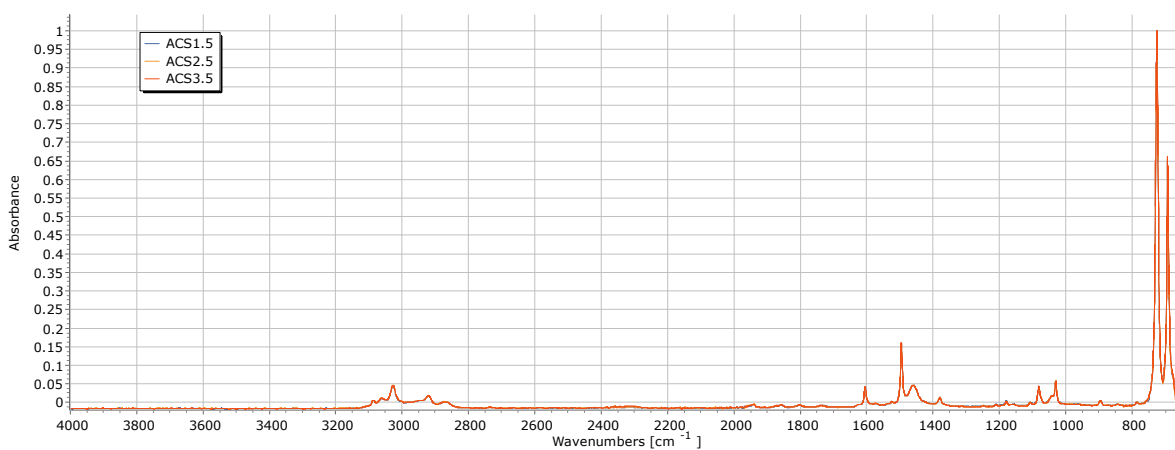
Slika 64. Snimljeni FTIR spektar za uzorak dobiven reakcijom $n=2$ u reaktorima ispisanima od High Temp smole na kojima je bilo staklo.



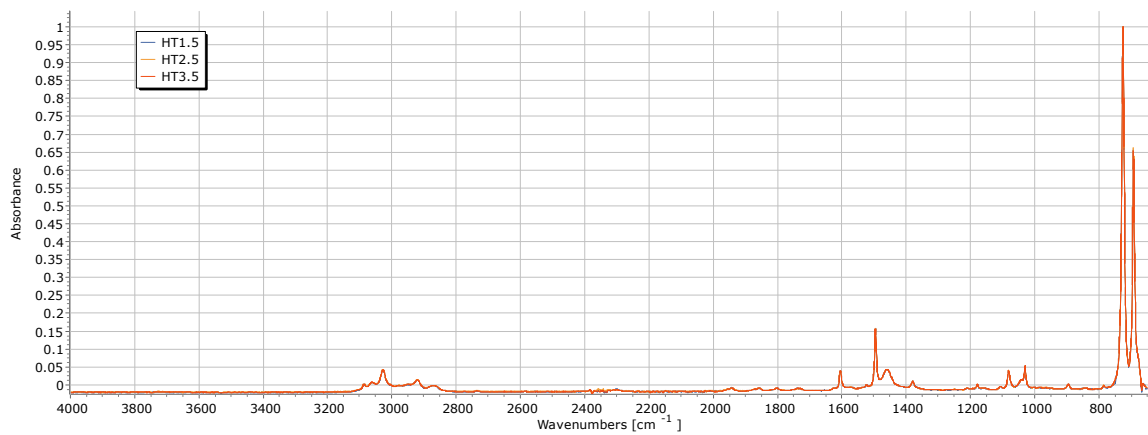
Slika 65. Izdvojeno područje FTIR spektra u rasponu valnih brojeva 1700 do 1450 cm^{-1} za reakciju $n=2$.



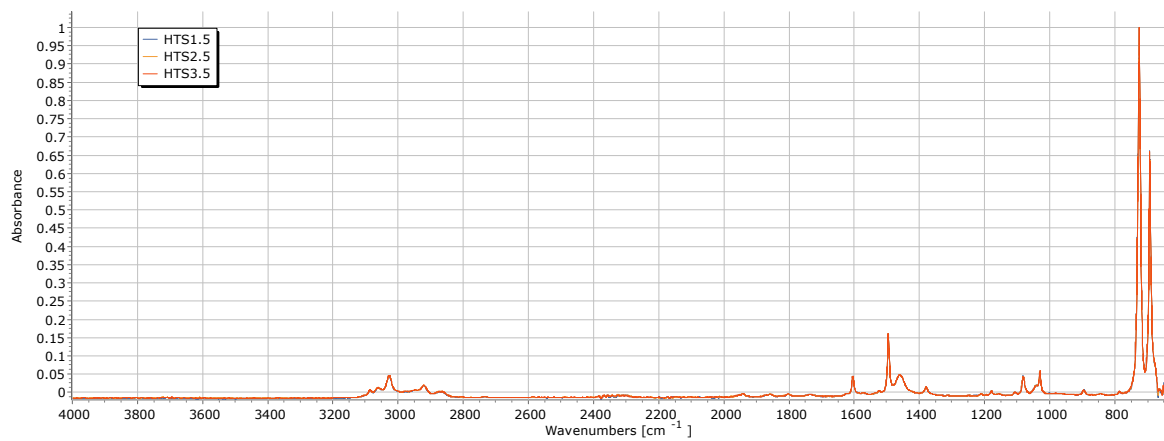
Slika 66. Snimljeni FTIR spektar za uzorak dobiven reakcijom $n=5$ u reaktorima ispisanima od PrimaCreator UV/VIS Clear smole.



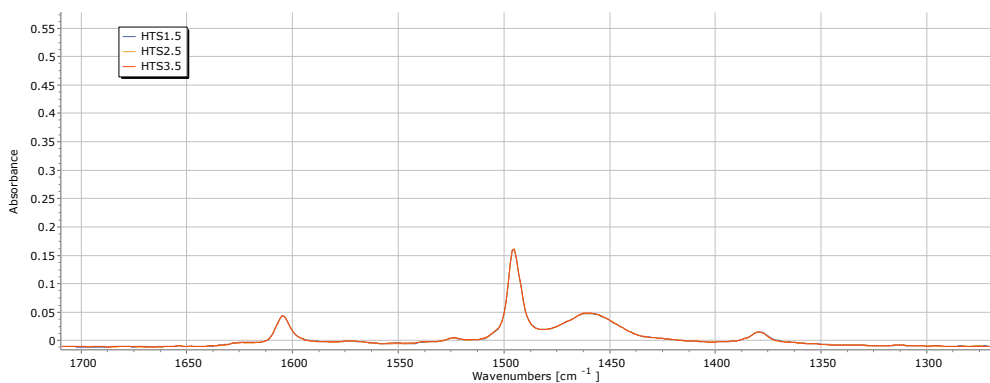
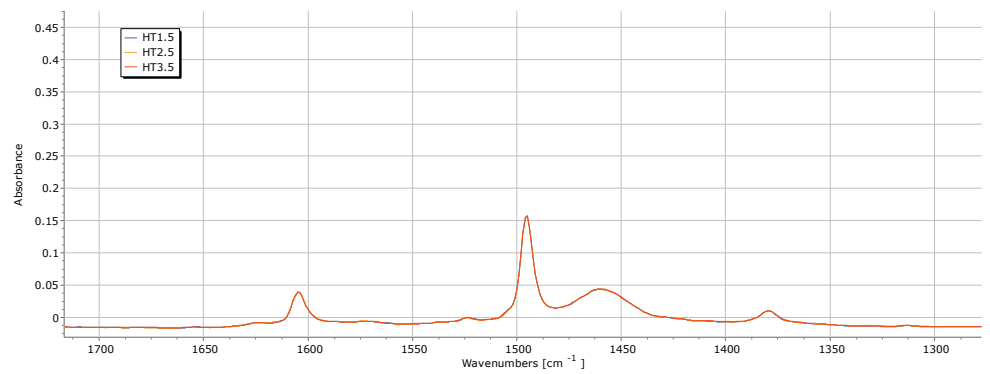
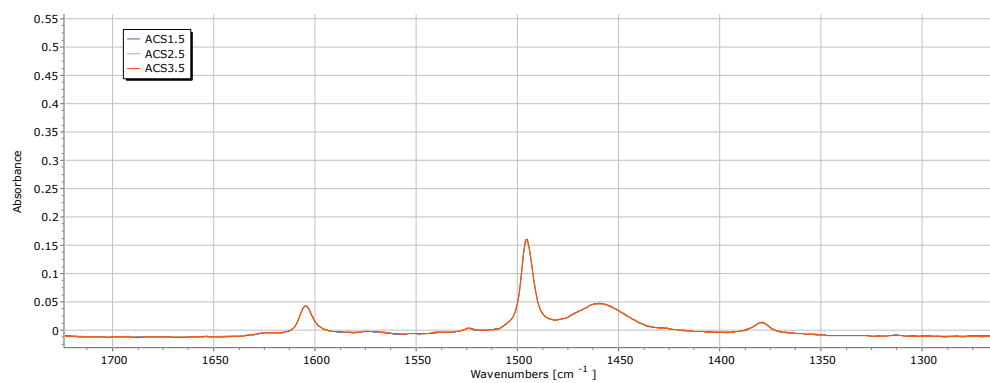
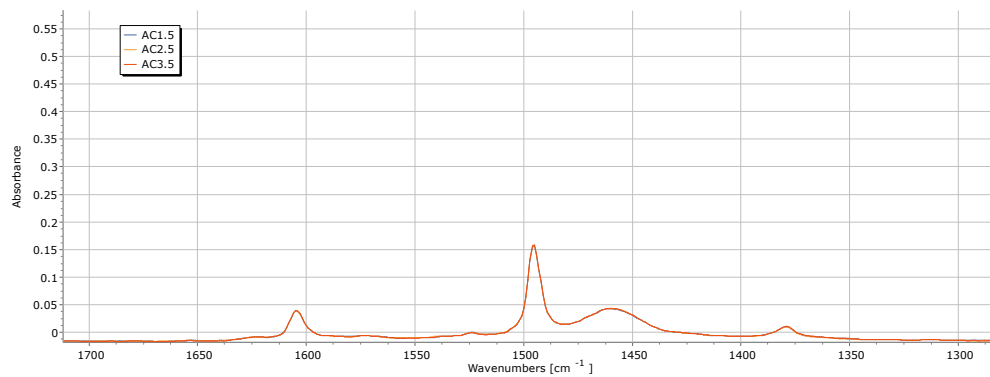
Slika 67. Snimljeni FTIR spektar za uzorak dobiven reakcijom $n=5$ u reaktorima ispisanima od PrimaCreator UV/VIS Clear smole na kojima je bilo staklo.



Slika 68. Snimljeni FTIR spektar za uzorak dobiven reakcijom $n=5$ u reaktorima ispisanima od High Temp smole.



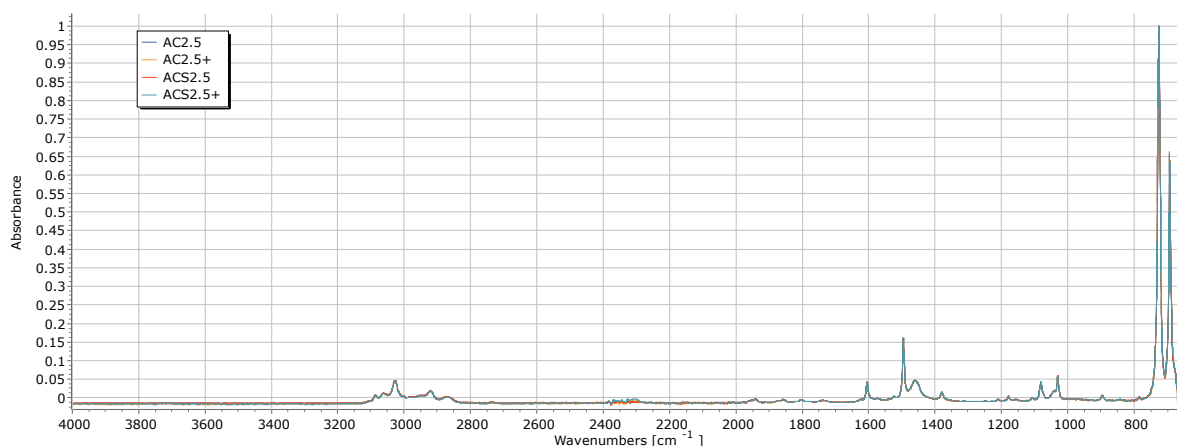
Slika 69. Snimljeni FTIR spektar za uzorak dobiven reakcijom $n=5$ u reaktorima ispisanima od High Temp smole na kojima je bilo staklo.



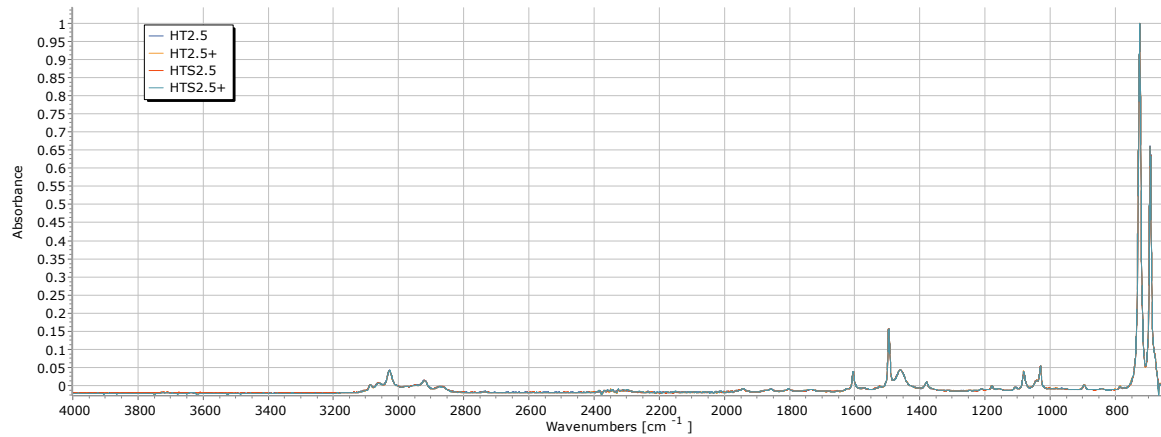
Slika 70. Izdvojeno područje FTIR spektra u rasponu valnih brojeva 1700 do 1450 cm⁻¹ za reakciju n=5.

Na temelju dobivenih FTIR spektara može se zaključiti da prilikom provedbe reakcija $n=2$ i $n=5$ u 3D-ispisanim reaktorima da se promjene u strukturi molekula za gotovo sve uzorke teško mogu detektirati. Jedina vidljiva promjena u spomenutom području valnih brojeva ($1650 - 1450 \text{ cm}^{-1}$) je kod reaktora ispisanih od oba materijala koji su kao gornju plohu koja se osvijetljavala imali staklo. Ta promjena ukazuje na moguću promjenu u strukturi, no to nije nužno slučaj. Kako bi se utvrdilo da li je doista došlo do promjene u strukturi potrebno je provesti dodatne analize, FTIR analiza nije dovoljna.

Nadalje, uspoređujući FTIR spektre za uzorke reakcija koje su se provele pri različitim valnim duljinama, a koji se nalaze na Slikama 71. i 72. moguće je zaključiti da promjenom valne duljine nema vidljive promjene u spektrima fotosmjesa u odnosu na početne uzorke. FTIR analizi podvrgnuli su se reaktori identičnih dimenzija kao i njihove verzije sa staklom kao gornjom plohom.



Slika 71. Snimljeni FTIR spektar za uzorak dobiven reakcijom $n=5$ u reaktorima ispisanima od PrimaCreator UV/VIS Clear smole.



Slika 72. Snimljeni FTIR spektar za uzorak dobiven reakcijom $n=5$ u reaktorima ispisanima od High Temp smole.

5. ZAKLJUČAK

Na početku istraživanja proveo se test bubrenja kako bi se ispitala kemijska svojstva materijala te se na temelju toga donijela odluka koji materijal će se koristiti za izradu 3D-ispisanih reaktora. Uvjet za odabir materijala je bio da on najmanje bubri u otapalu koje se koristi za provedbu fotokemijske reakcije, što je u slučaju reakcije provedene u sklopu ovog rada bio toluen. Ispitali su se filament PETG i polipropilen te smole PrimaCreator Value UV/DLP Clear i High Temp. Na temelju dobivenih rezultata zaključilo se da najmanji stupanj bubrenja u toluenu postižu smole, dok ostali materijali postižu značajan stupanj bubrenja u toluenu te se istraživanje nastavilo u smolama.

Fusion 360 programom izradili su se modeli reaktora. Izrađeno je šest različitih modela reaktora od kojih su tri imala staklo umjesto plohe koja se 3D-ispisala. Modeli reaktora su jednakog unutarnjeg volumena, a razlikovali su se po površini gornje plohe kroz koju prolazi svjetlost. U kemijskom reaktoru, gornja ploha je za potrebe provedbe fotokemijske reakcije, bila izložena svjetlosti UV lampi. Površina koja je bila osvijetljavana je različitih dimenzija te je ona bila najveća za prvu verziju reaktora, dok je za drugu verziju reaktora bila manja, a za treću verziju reaktora najmanja.

Većina reakcija se provodila u kemijskim reaktorima pri valnoj duljini od 313 nm, ali se ispitala i reakcija na 365 nm. Vrijeme zadržavanja je bilo jedan sat, a protok je bio 2 mL/h. Kod fotokemijskih reakcija, polazni spoj i njegov fotoprodukt su za reakciju označenu $n=2$ bili alilni triazol i njegov fotoprodukt alilni benzotriazol te za reakciju $n=5$, pentilni triazol i njegov fotoprodukt pentilni benzotriazol. Provođenjem eksperimenta potvrđena je polazna hipoteza da se ova vrsta fotokemijskih reakcija može provesti u 3D-ispisanom reaktoru. Fotokemijska reakcija se pratila tankoslojnom kromatografijom te su se dobiveni uzorci analizirali UHPLC metodom.

Na temelju dobivenih podataka, u 3D-ispisanim reaktorima nastaje više produkata nego je to slučaj za provođenje istih reakcija u šaržnom reaktoru. Ciljani fotoprodukt ovih reakcija ima retencijsko vrijeme 15 min te je za reakciju $n=2$ kod prve verzije reaktora ispisanog od materijala PrimaCreator UV/DLP Clear smole, koji je umjesto gornje plohe imao staklo, iskorištenje najveće i postiže vrijednosti od gotovo 30 % u odnosu na ostale dobivene vrijednosti. Za reakciju $n=5$ provedenu pri 313 nm, najveće iskorištenje postignuto kod druge verzije reaktora ispisanog od materijala High Temp koji je na sebi također imao staklo.

Na temelju dobivenih rezultata i uspoređujući oba korištena materijala, moguće je zaključiti da je za potrebe reakcije $n=2$, PrimaCreator UV/DLP smola bolji materijal u odnosu na High Temp jer postiže puno veće konverzije. Za reakciju $n=5$, puno bolje konverzije se postižu za reakcije provedene u 3D-ispisanom reaktoru od High Temp materijala.

Nakon provedenih kromatografskih tehnika analize, kako bi se provjerilo je li došlo do promjene na razini molekulske strukture uzorci su se ispitali FTIR analizom. Uzimajući u obzir strukturu polaznih spojeva, promjena dvostruke i aromatske veze bi bio jedini indikator koji bi ukazivao da je došlo do promjene strukture. Na FTIR spektrima, područje valnih brojeva od 1650 do 1450 cm^{-1} ne ukazuje na promjene u strukturi. Jedini uzorci kod kojih postoji mogućnost da je došlo do promjene u strukturi su uzorci za reakciju $n=2$ za reaktore izrađene od oba materijala, a koji su imali staklo kao gornju plohu.

6. LITERATURA

- [1] Godec D., Šercer M., Aditivna proizvodnja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [2] Janović Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
- [3] Fried R. J., Polymer Science and Technology, 3rd edition, SAD, 2014.
- [4] Odian G., Principles of polymerization, 4th edition, SAD, 2004.
- [5] Gibson I., Rosen D., Stucker B., Additive Manufacturing Technologies, 2nd edition, 2015
- [6] Scranton B. A., Bowman N. C., Peiffer W. R., Photopolymerization, Fundamentals and Applications, American Chemical Society, Washington, DC, 1996.
- [7] E. Andrzejewska, M. Andrzejewski, Polymerization kinetics of photocurable acrylic resins, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry 36, 1998.
- [8] URL: https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf
(pristup 1.7.2023.)
- [9] URL: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyacrylate%20type.html>
(pristup 1.7.2023.)
- [10] Tager A., Physical Chemistry of Polymers, MIR Publishers, Moscow, 1982.
- [11] Ivanković M., Nastavni materijali iz kolegija Fizikalna kemija polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- [12] Nijenhuis K., Krevelen van D.W., Properties of polymers: Their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions, 4th edition, Slovenia, 2009.
- [13] Gnanou Y., Fontanille M., Organic and physical chemistry of polymers, A John Wiley & Sons, SAD, 2008.
- [14] Pereira T., Kennedy V. J., Potgieter J., A comparison of traditional manufacturing vs. additive manufacturing, the best method for the job, Procedia Manufacturing 30 (2019)
- [15] Vrsaljko D., Nastavni materijali iz kolegija Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- [16] Pilipović A., Aditivna proizvodnja, Polimeri: časopis za plastiku i gumu, Vol. 33 No. 3-4, Zagreb, 2012.
- [17] Huang J., Qin Q., Wang J. A Review of Stereolithography: Processes and Systems,

School of Mechanical Engineering, Sichuan University, China, 2020.

[18] URL: <https://formlabs.com/blog/ultimate-guide-to-stereolithography-sla-3d-printing/>

[19] Chaudhary R., Fabbri P., Leoni E., Additive manufacturing by digital light processing: a review, *Progress in Additive Manufacturing* (2023) 8:331-335

[20] Truxova V., Seidl M., Šafka J., Kovalenko I., Ceramic 3D printing: Comparison of SLA and DLP technologies, *MM Science Journal*, 2020.

[21] L. G. Wade, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2017.

[22] Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Analytical Techniques in the Sciences, Wiley, 2004.

[23] Chalmers M. J., Griffiths R. P., *Handbook of vibrational spectroscopy, Theory and Instrumentation*, Volume 1, Wiley, 2006.

[24] Škorić I., *Molekulska spektroskopija – nastavni tekst*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

URL:

https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Nastavni_tekst_Molekulska_spektroskopija.pdf

[25] Fornstedt T., Forssen P., Westerlund D., *Basic HPLC Theory and Definitions: Retention, Thermodynamics, Selectivity, Zone Spreading, Kinetics, and Resolution*, in: V. Pino, J. L. Anderson, A. Berthod, A. M. Stalcup (Eds.), *Anal. Sep. Sci.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015, str. 1 – 24

[26] Kaštelan-Macan M., *Kemijska analiza u sustavu kvalitete*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.

[27] Cai L., *Thin Layer Chromatography*, University of South Carolina, 2014.

[28] Kommu S., *Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC): A preminent technique in pharmaceutical analysis*, *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 2013.