

# Utjecaj parametara izrade i naknadne obrade na svojstva epoksidne smole korištene u digitalnoj obradi svjetlom

---

Aščić, Marina

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:259197>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marina Aščić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja                     **Marina Aščić**                    

Predala je izrađen završni rad dana:           15. rujna 2023.          

Povjerenstvo u sastavu:

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

dr. sc. Filip Car, viši asistent, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Anita Šalić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Završni ispit održat će se dana:           20. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marina Aščić

UTJECAJ PARAMETARA IZRADE I NAKNADNE OBRADNE NA  
SVOJSTVA EPOKSIDNE SMOLE KORIŠTENE U DIGITALNOJ  
OBRADI SVJETLOM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

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

dr. sc. Filip Car

doc. dr. sc. Anita Šalić

Zamjena: doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, rujan 2023.

*Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na ukazanom povjerenju, neumornom vođenju i podršci tijekom izrade ovog završnog rada. Hvala Vam na strpljenju i prenesenom znanju te stručnim savjetima.*

*Također zahvaljujem i asistentima Ivanu Karlu Cingesaru, mag. ing. oecoing. i Marijanu-Peri Markoviću, mag. chem. ing. na pomoći, posvećenosti, korisnim savjetima i poticanju na kritičko razmišljanje tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.*

*Veliko hvala mojoj obitelji na neizmjerne ljubavi, vjeri i podršci u svakom trenutku.*

*Tata, ovaj rad posvećujem tebi koji si mi bio oslonac i vodilja tijekom života. Od malena si me gurao ka uspjehu, a i sada, kada više nisi s nama, znaj da si moja najveća motivacija.*

*Daniel, neizmjerne ti hvala na svojoj ljubavi, strpljenju i podršci koju mi pružaš svih ovih godina. Hvala ti na razumijevanju i svakoj riječi ohrabrenja tijekom svih mojih stresnih situacija. Znam da nije bilo lako, ali idemo dalje.*

## SAŽETAK

### **Utjecaj parametara izrade i naknadne obrade na svojstva epoksidne smole korištene u digitalnoj obradi svjetlom**

Aditivna proizvodnja, poznata kao i 3D-ispis je tehnologija koja omogućuje stvaranje trodimenzionalnih predmeta sloj po sloj. Postupak proizvodnje započinje konstruiranjem modela u CAD (engl. *Computer Aided Design*) programu koji se potom sprema u STL format i prenosi na stroj za aditivnu proizvodnju. Nakon što se podese parametri stroja, započinje izrada prototipa, a nakon vađenja prototipa slijedi naknadna obrada, ako je potrebna.

Cilj ovog rada bio je odrediti utjecaj parametara izrade i postobrade na svojstva epoksidne smole korištene za 3D-ispis tehnologijom digitalne obrade svjetlom (DLP). Ova tehnologija temelji se na upotrebi 405 nm svjetla za očvršćivanje slojeva polimernog materijala. Ispitana je ovisnost mehaničkih, toplinskih i kemijskih svojstava o kutu ispisa te vremenu očvršćivanja u 405 nm komori. Smola korištena za 3D-ispis je smola na osnovi epoksida (AnyCubic 3D Printing UV Sensitive Resin).

Rezultati ispitivanja pokazali su kako kut ispisa te trajanje naknadnog očvršćivanja utječu na mehanička i kemijska svojstva 3D-ispisanih epruveta. Epruvete ispisane pod kutom od 90° pokazuju najveću čvrstoću i žilavost, a najmanji modul elastičnosti. Kako se kut ispisa smanjuje, smanjuju se čvrstoća i žilavost pa tako epruvete ispisane pod kutom 0° imaju u pravilu najmanju čvrstoću i žilavost, ali najveći modul elastičnosti. Također, uzorci koji nisu naknadno obrađeni ili koji su kraće očvršćeni pokazuju manju čvrstoću, ali veće prekidno istezanje i žilavost u odnosu na uzorke ispisane pod istim kutom, ali uz duže očvršćivanje. Ispitivanjem kemijskih svojstava bubrenjem u vodi, acetonu i metanolu može se zaključiti da svi uzorci bubre u određenoj mjeri u svim otapalima. Najveće stupnjeve bubrenja postižu uzorci bubreni u organskim otapalima acetonu i metanolu, dok voda kao anorgansko otapalo najmanje prodire u uzorke. Isto tako, primijećen je trend smanjenja apsorpcije otapala s porastom vremena izlaganja uzoraka zračenju u 405 nm komori. Prilikom ispitivanja toplinskih svojstava nije uočen značajan utjecaj parametara izrade i naknadne obrade na toplinska svojstva uzoraka. FTIR analizom potvrđene su karakteristične funkcionalne skupine i vibracije prisutne u 3D-ispisanim epruvetama te u uzorku tekuće smole.

**Ključne riječi:** aditivna proizvodnja, DLP tehnologija, epoksidne smole, naknadno očvršćivanje

## SUMMARY

### **Influence of printing and post-treatment parameters on epoxy resin properties used in digital light processing**

Additive manufacturing, also known as 3D printing, is a technology that enables the creation of three-dimensional objects layer by layer. The manufacturing process begins with designing a model in CAD (Computer Aided Design) software, which is then saved in STL format and transferred to the additive manufacturing machine. After setting the machine parameters, the prototype production begins, followed by post-processing if necessary.

The aim of this study was to determine the influence of manufacturing and post-processing parameters on the properties of epoxy resin used for 3D printing with digital light processing (DLP). The dependence of mechanical, thermal, and chemical properties on the printing angle and curing time in a 405 nm chamber was examined. The resin used for 3D printing is epoxy-based resin (AnyCubic 3D Printing UV Sensitive Resin).

The test results showed that the printing angle and duration of post-curing have an impact on the mechanical and chemical properties of the 3D printed test samples. Test samples printed at a 90° angle exhibit the highest strength and toughness, but the lowest elastic modulus. As the printing angle decreases, the strength and toughness decrease as well, so test samples printed at a 0° angle generally have the lowest strength and toughness, but the highest elastic modulus. Additionally, samples that were not post-processed or had shorter curing times show lower strength, but higher elongation at break and toughness compared to samples printed at the same angle but with longer post-curing. By examining the chemical properties through swelling in water, acetone, and methanol, it can be concluded that all samples swell to a certain extent in all solvents. The highest degree of swelling is achieved by samples swollen in organic solvents such as acetone and methanol, while water, as an inorganic solvent, penetrates the samples to the least extent. Additionally, a trend of decreasing solvent absorption was observed with an increase in the exposure time of the samples to radiation in the 405 nm chamber. During the examination of thermal properties, no significant influence of manufacturing and post-processing parameters on the thermal properties of the samples was observed. FTIR analysis confirmed the presence of characteristic functional groups and vibrations in the 3D printed test tubes and in the liquid resin sample.

**Keywords:** additive manufacturing, DLP technology, epoxy resins, post-curing

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Polimeri .....	2
2.2. Struktura polimera .....	3
2.3. Podjela polimera .....	4
2.4. Svojstva polimera .....	8
2.4.1. Mehanička svojstva .....	9
2.4.2. Toplinska svojstva .....	13
2.4.3. Kemijska svojstva .....	15
2.5. Epoksidna smola .....	17
2.6. Aditivna proizvodnja .....	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	21
3.1. Materijal .....	21
3.2. Autodesk Fusion 360 .....	21
3.3. 3D-pisač .....	24
3.4. 405 nm komora za očvršćivanje .....	26
3.5. Kidalica .....	27
3.6. Ispitivanje kemijskih svojstava bubrenjem .....	28
3.7. FTIR spektrofotometar .....	29
3.8. DSC .....	29
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	31
4.1. Mehanička svojstva .....	31
4.2. Kemijska svojstva .....	34
4.3. Toplinska svojstva .....	38
4.4. FTIR analiza .....	41
5. ZAKLJUČAK .....	43
6. LITERATURA .....	45



## 1. UVOD

Polimerni su velike i kompleksne molekule sastavljene od ponavljajućih jedinica, poznatih kao monomeri koji su povezani kovalentnim vezama.<sup>1</sup>

Polimeri imaju široku primjenu u raznim područjima poput medicine, elektronike, građevinarstva, automobilske industrije, ali i u brojnim drugim područjima. Jedna od bitnih prednosti polimera je njihova raznovrsnost i prilagodljivost, a promjenom strukture ili dodatkom drugih spojeva moguće je dobiti polimere željenih svojstava kao što su: velika mehanička čvrstoća, otpornost na toplinu i otpornost na kemikalije.<sup>2</sup>

Epoksidna smola je duromerni polimer koji se koristi u brojnim industrijama. Odlikuje se dobrim kemijskim, fizikalnim i mehaničkim svojstvima. Epoksidne smole karakterizira postojanost oblika, tvrdoća, dobra električna izolacijska svojstva. Također, ne djeluju korozivno te su uglavnom postojane pri izlaganju toplini, atmosferskim utjecajima, otapalima, kiselinama ili lužinama.<sup>1,2</sup>

Aditivna proizvodnja je naziv za sve proizvodne tehnologije koje proizvode dijelove tehnikom sloj po sloj. Geometrija svakog sloja dobiva se isključivo i izravno iz podataka 3D računalnog dizajna.<sup>3</sup>

Digitalna obrada svjetlom (DLP) je tehnologija aditivne proizvodnje fotopolimerizacijom koja radi pomoću DLP projektora koji, kao izvor svjetla, projicira cijeli obris sloja te započinje očvršćivanje.<sup>4</sup>

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj kuta ispisa i vremena dodatnog očvršćivanja u 405 nm komori na mehanička, kemijska i toplinska svojstva smola na osnovi epoksida korištenih za 3D-ispis tehnologijom DLP. Mehanička svojstva ispitana su statičkim vlačnim testom na mehaničkoj kidalici, toplinska diferencijanom pretražnom kalorimerijom, a kemijska bubrenjem u otapalima. Otapala koja su korištena su: voda, aceton i metanol. Karakterizacija uzoraka provodila se i pomoću FTIR analize.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Polimeri

Polimeri su kemijski spojevi velikih molekulskih masa. Sastoje se od velikog broja ponavljajućih jedinica, mera. Takve jedinice međusobno su povezane kemijskim vezama u dugačke lance. Sam naziv polimer je grčkog podrijetla, a prvi ga je upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius još 1833. godine, a sastoji se od riječi *poli*, u prijevodu mnogo i riječi *meros* koja znači dio. Reakcija kojom se strukturne jedinice, monomeri, kovalentnim vezama povezuju u polimer naziva se polimerizacija.<sup>1,5</sup>

Reakcije polimerizacije dijele se s obzirom na način polimerizacije na: <sup>6</sup>

1. homogene polimerizacije
2. heterogene polimerizacije

Homogena polimerizacija provodi se u masi i otopini dok su heterogene polimerizacije suspenzijske i emulzijske.<sup>6</sup>

Prema tipu polimerizacije razlikuju se: <sup>6</sup>

1. adicijska polimerizacija
2. kondenzacijska polimerizacija
3. ionska polimerizacija
4. koordinacijsku polimerizacija

Adicijska polimerizacija je ona u kojoj polimeri nastaju tako što se monomeri vežu jedan na drugi, dok se kod kondenzacijske polimerizacije spajaju funkcionalne grupe te dolazi do izdvajanja malih molekula. Ionska polimerizacija se dijeli na kationsku i anionsku. Koordinacijska polimerizacija je lančana polimerizacija koja uključuje prethodnu koordinaciju molekule monomera s lancem nosiocem.<sup>6</sup>

Polimerizacijske reakcije obzirom na mehanizam rasta lanca podijeljene su na one koje imaju<sup>6</sup>:

1. lančasti rast lanca
2. stupnjeviti rast lanca

Reakcije s lančastim rastom lanca karakteriziraju monomeri koji se vežu jedan na drugi bez prekida, a kod onih sa stupnjevitim rastom lanca, reakcija se odvija u stupnjevima.<sup>6</sup>

Spajanjem monomera iste vrste nastaju homopolimeri, a spajanjem najmanje dva ili više različitih monomera nastaju kopolimeri.<sup>7</sup>

Veličina polimerne molekule može biti određena na dva načina, molekulskom masom ili brojem ponavljajućih jedinica odnosno stupnjem polimerizacije, DP. Molekulska masa polimera je produkt stupnja polimerizacije i molekulske mase ponavljane jedinice.<sup>8</sup>

## 2.2. Struktura polimera

Struktura polimera promatra se na razini pojedinih molekula koje grade polimer i na razini cjelokupnog polimera pa tako postoje molekulska i nadmolekulska struktura polimera. Struktura uvjetuje jedinstvena svojstva polimera.<sup>5</sup>

Molekulska struktura polimera opisuje raspored atoma unutar molekule.<sup>5</sup>

Kada se molekulsku struktura opisuje, a da na molekule ne djeluje sila, govori se o statičkoj strukturi. Kod takve strukture promatraju se tipovi strukturnih elemenata te njihov međusobni položaj. Prema tome, postoje brojne podjele polimera s obzirom na broj i vrstu mera, oblik lanca, konformaciju, konfiguraciju te veličinu makromolekula. Statička struktura mijenja se djelovanjem mehaničke, električne, magnetske sile ili primjerice promjenom temperature.<sup>5</sup>

Odaziv djelovanja takve vanjske sile je dinamička struktura. Kao posljedica javlja se promjena konformacije, odnosno dolazi do pokretljivosti polimera, a samim time dinamička struktura odgovorna je i za svojstva polimera.<sup>5</sup>

Nadmolekulska struktura je uvjetovana rasporedom ponavljajućih jedinica u prostoru, odnosno rezultat je slaganja makromolekula i postojanja sekundarnih veza. Nadmolekulska struktura je sastavljena od elemenata većeg reda u odnosu na atome kod molekulske strukture. Polimeri su dvofazni sustavi odnosno sadrže određene udjele amorfne i kristalne faze. Kao niži oblici nadmolekulske strukture poznati su fibrili i globule.<sup>5</sup>

Kristalni polimeri u odnosu na amorfne su krući zbog jačih interakcija te imaju veću gustoću i otpornost na otapala. Kristalna struktura je uređeni sustav u kojem postoji pravilan raspored molekula, dok je amorfna struktura neuređeni sustav u kojem su ponavljajuće jedinice slučajno poredane, a lanci su isprepleteni u obliku klupka. Materijali s većim udjelom amorfne faze su niske čvrstoće i tvrdoće. Sustav u kojem su atomi raspoređeni u kristalnoj rešetci ima najnižu energiju.<sup>5</sup>

### 2.3. Podjela polimera

Polimeri se mogu podijeliti na više načina te je tako osnovna podjela polimera prema podrijetlu.<sup>9</sup>

Prema podrijetlu polimeri mogu biti prirodni i/ili biopolimeri te sintetski polimeri.<sup>9</sup>

Prirodni i/ili biopolimeri su vrsta polimera koja nastaje biosintezom u živim organizmima ili se sintetiziraju kemijski iz bioloških sirovina. Naime, živi organizmi se sastoje od makromolekula kao što su DNA, RNA, proteini, škrob, celuloza, enzimi i peptidi koje nastaju iz momomernih jedinica. Te monomerne jedinice su najčešće šećer, amino i nukleinske kiseline. Iz tog razloga se prirodni polimeri nazivaju još i biopolimeri, iako se svi biopolimeri ne smatraju i prirodnim polimerima. Biopolimeri podliježu procesu razgradnje nakon odlaganja, to jest uklapaju se u prirodne tokove razgradnje te se zbog toga i nazivaju biopolimeri. Biodegradacija je proces raspada organskih tvari uz pomoć mikroorganizama, a značajna je kada se govori o zaštiti okoliša. Prirodne makromolekule su se kroz povijest koristile u procesima dobivanja materijala poput kože, papira, prirodne gume, svile, pamuka i brojnih drugih. Takvi polimeri su makromolekule točno definirane strukture, veličine i sastava, osim prirodne gume koja je po strukturi lanca jednaka sintetskim polimerima. Prirodni polimeri te biopolimeri su oduvijek bili od velike važnosti u društvu jer su se najčešće koristili za proizvodnju odjevnih materijala te obuće, ali i za razne druge namjene.<sup>9</sup>

Sintetski polimeri su polimeri koji nastaju sintezom niskomolekulskih tvari, a sastoje se od niza istovrsnih ponavljajućih jedinica, nasumične strukture. Postupak dobivanja sintetskih polimera naziva se polimerizacija. Tijekom procesa dodaju se različiti aditivi kao što su punila, stabilizatori, pigmenti, antioksidansi te se tako prerađuju u konstrukcijske

materijale. Sintetski polimeri mogu prema podrijetlu biti organski i anorganski. U praksi su i dalje više korišteni oni organskog podrijetla, ali kako se sve više istražuju anorganski sintetski polimeri, raste i njihova primjena. Organski polimeri su uglavnom oni čiji se osnovni lanac sastoji od ugljikovih atoma, a nafta je sirovina iz koje se dobivaju monomeri za njihovu sintezu. Anorganski polimeri nemaju ugljikove atome u svom osnovnom lancu. U anorganske polimere najčešće su ubrajaju silikoni, polisilani, poligermani i polistanani te polifosfazeni.<sup>5</sup>

Podjela sintetskih polimera:

i. Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja dijele se na stupnjevite i lančane.<sup>7</sup>

Stupnjeviti sintetski polimeri nazivaju se još i kondenzacijski, a za njih je karakterističan stupnjeviti rast polimernog lanca. Tijekom reakcije nastaju monomeri te raste molekulska masa polimera. Nastaju sporije od adicijskih polimera, a u većini slučajeva potrebna im je i toplina tijekom sinteze. Funkcionalne skupine na krajevima lanaca su aktivne te se tako kraći lanci spajaju u duže u kasnijoj fazi polimerizacije.<sup>7</sup>

Lančani sintetski polimeri odnosno adicijski nastaju reakcijom koja se zbiva u tri faze. Prva faza je inicijacija, zatim slijedi propagacija te na kraju terminacija. Reakcija započinje uz pomoć inicijatora koji mogu biti anioni, kationi i slobodni radikali. Inicijacija označava početak reakcije te zatim započinje rast lanca pri čemu se monomeri adiraju na lanac, a taj proces naziva se propagacija. U fazi terminacije, odnosno fazi završetka polimerizacije, zaustavlja se rast lanca. Zaustavljanje reakcije, odnosno inaktivacija daljnjih reakcija, provodi se spajanjem dvaju lanaca ili reakcijom rastućeg lanca i neke druge tvari.<sup>7</sup>

ii. Prema vrsti ponavljanih jedinica polimeri se dijele na homopolimere i kopolimere.<sup>5</sup>

Homopolimeri su polimeri koji nastaju reakcijom monomera iste vrste.<sup>5</sup>

Kopolimeri su građeni od najmanje dvije ili više vrsta ponavljajućih jedinica. Obzirom na redoslijed pojavljivanja ponavljanih jedinica postoji više vrsta kopolimera:<sup>5</sup>

a) statistički kopolimeri – slučajan, odnosno nasumičan raspored ponavljajućih jedinica<sup>5</sup>



Slika 1. Shematski prikaz statističkog kopolimera<sup>10</sup>

b) alternirajući kopolimeri – pravilan raspored ponavljajućih jedinica <sup>5</sup>



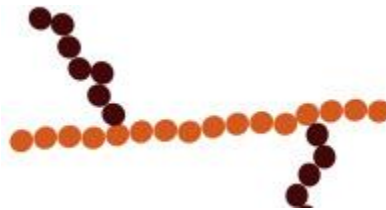
Slika 2. Shematski prikaz alternirajućeg kopolimera <sup>10</sup>

c) blok kopolimeri – naizmjenične duge sekvence jedne ili druge vrste ponavljajućih jedinica <sup>5</sup>



Slika 3. Shematski prikaz blok kopolimera <sup>10</sup>

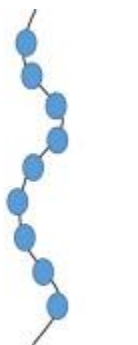
d) cijepljeni ili graft kopolimeri – na osnovni lanac jedne vrste ponavljajućih jedinica vezani su kraći lanci druge vrste ponavljajućih jedinica <sup>5</sup>



Slika 4. Shematski prikaz cijepljenog ili graft kopolimera <sup>10</sup>

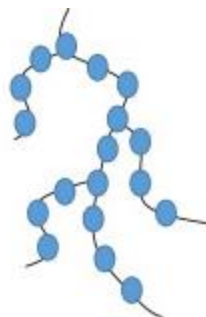
iii. S obzirom na strukturu razlikuju se: <sup>5</sup>

a) linearni polimeri – polimeri sastavljeni od velikog broja ponavljajućih jedinica koje su poredane u jedan neprekidni lanac bez grananja ili umrežavanja <sup>5</sup>



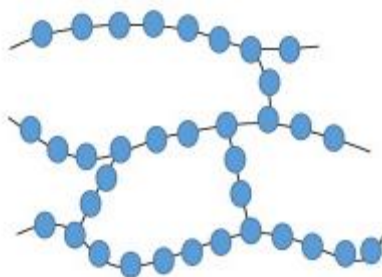
Slika 5. Shematski prikaz linearnog polimera <sup>11</sup>

b) razgranati polimeri – polimeri kojima su na osnovnom lancu vezani kraći ili duži bočni lanci, količina grananja uglavnom utječe na svojstva polimera<sup>5</sup>



Slika 6. Shematski prikaz razgranatog polimera<sup>11</sup>

c) umreženi polimeri – polimeri kojima su bočni lanci povezani kovalentnim vezama.<sup>5</sup>



Slika 7. Shematski prikaz umreženog polimera<sup>11</sup>

Polimeri se također mogu podijeliti prema primjenskim svojstvima. Na taj način polimeri se dijele na poliplaste, elastomere, vlakna, premaze i ljepila.<sup>8</sup>

i. Poliplasti se obzirom na svojstva dijele na plastomere i duromere.<sup>8</sup>

a) Plastomeri ili termoplasti su linearne ili razgranate makromolekule koje se mogu višestruko zagrijavati, a da pritom ne dođe do degradacije. Grijanjem, takvi polimeri omekšavaju, a hlađenjem prelaze u čvrsto stanje. Neki od tipičnih plastomera su polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) i brojni drugi.<sup>8</sup>

b) Duromeri ili termoseti su polimeri umrežene strukture koji zagrijavanjem ne omekšavaju. Svojstva takvog polimera ovise o gustoći umreženja. Takvi polimeri netopljivi su u bilo kojem otapalu, a povećanjem umreženja smanjuje se i mogućnost bubrenja. Osim što su netopljivi, ne mogu se ni taliti ili preoblikovati. Duromeri su polimeri visoke tvrdoće zbog nedovoljne molekularne gibljivosti. Primjeri duromera su:

epoksidna smola (EP), poliesterske, poliakrilne, poliuretanske, polialkilne te fenolne smole.<sup>8</sup>

ii. Elastomeri su polimeri koji su sposobni podnijeti velike deformacije bez da dođe do njihova pucanja. Nakon prestanka djelovanja sile vraćaju se u prvobitni oblik. Elastomeri se prevode u gumu i druge gumene proizvode velike rastezne čvrstoće i elastičnosti. Najpoznatiji elastomeri su poliizopren ili prirodna guma, polibutadien, poliizobutilen, polikloropren, silikonski kaučuk i brojni drugi.<sup>8</sup>

iii. Vlakna, odnosno sintetska vlakna, su najmlađa tekstilna sirovina. Iz prirodne celuloze proizvedena su prva kemijska vlakna. Kemijsko sintetizirana vlakna su ona vlakna koja su dobivena industrijskim procesima i razlikuju se od onih koja nastaju prirodno u vlaknastom obliku. Vlakna se mogu podijeliti prema porijeklu polimera (prirodni, sintetski), prema modifikaciji kemijske građe, vrsti monomernih spojeva od kojih je sintetiziran polimerni materijal (anorganska, organska) i vrsti reakcije polimerizacije (polikondenzacija, poliadicija).<sup>12</sup>

iv. Premazi su površinski premazivni materijali, odnosno boje i lakovi. Danas premazi imaju široku primjenu. Koriste se kao završni sloj drva, metala i drugih podloga, kao prevlake kod žica. Uloga površinskih premaza može biti zaštitna ili dekoracijska, ili oboje.<sup>12</sup>

v. Ljepila su materijali koji se koriste kako bi se povezala dva druga materijala. Primjenjuju se kao tekućine te nakon toga dolazi do promjene faze, odnosno isparavanja otapala ili do reakcije te nastaje krutina. Takva krutina mora imati dovoljnu čvrstoću kako bi podnijela smična naprezanja. Osim toga ljepila se mogu primjenjivati kao otopine u vodi ili organskom otapalu ili u obliku vodene disperzije te kao termoplastični polimeri koji zagrijavanjem postaju viskozni, a nakon primjene se hlade kako bi se dobilo kruto ljepilo.<sup>12</sup>

## 2.4. Svojstva polimera

Polimeri posjeduju brojna jedinstvena svojstva koja su ključna za njihovu široku uporabu. Razlog tome leži u njihovoj iznimnoj različitosti svojstava koja proizlaze iz njihove strukture i međudjelovanja između samih atoma ili lanaca polimernih molekula. Ovisno o



kombinaciji pojedinih svojstava te potrebi za određenim svojstvima, polimeri postaju pogodni za različite primjene. Također česte su modifikacije polimernih materijala, čime se pripremaju novi materijali, ali i postižu željena svojstva.<sup>13</sup>

#### 2.4.1. Mehanička svojstva

Pri odabiru polimera za određenu upotrebu važno je pažljivo razmotriti njihova mehanička svojstva. U brojnim slučajevima, mehanička stabilnost ima ključnu ulogu za ispravno funkcioniranje krajnjeg proizvoda. Mehaničko ponašanje polimera ovisi o njihovoj strukturi, morfologiji, molekulskoj masi, raspodjeli molekulskih masa, stupnju kristalnosti, prisutnosti defekata te brojnim drugim čimbenicima. Polimeri, u usporedbi s metalima, pokazuju veliku ovisnost o temperaturi i pojedinim vanjskim čimbenicima.<sup>13</sup>

Mehanička svojstva polimera obuhvaćaju skup karakteristika koje određuju kako će se polimer ponašati pod različitim uvjetima opterećenja, odnosno nekog oblika mehaničkog naprezanja.<sup>1</sup>

Prema tome deformacije se mogu podijeliti u tri grupe:<sup>8</sup>

- savršeno elastične deformacije
- viskoelastične deformacije
- plastične deformacije

Savršena elastična deformacija, poznata kao i Hookova deformacija ili elastična deformacije vrsta je deformacije u materijalima koji prate Hookov zakon elastičnosti. Ovaj zakon opisuje linearnu deformaciju materijala pri malim naprezanjima, odnosno deformaciju materijala koja je izravno proporcionalna primijenjenom naprezanju. To bi značilo da će se materijal pri naprezanju deformirati, a pri prestanku naprezanja, materijal će se vratiti u početni oblik. Pri ovoj deformaciji ne postoje strukturne promjene u materijalu te je ona potpuno reverzibilna.<sup>8,14</sup>

Viskoelastična deformacija je deformacija koja se javlja kod materijala koji imaju i elastična i viskozna svojstva, točnije to je kombinacija elastične deformacije i tečenja.<sup>8</sup>

Viskoelastična tijela karakterizirana su pojavom puzanja i relaksacije. Puzanje je pojava koja se javlja kada se tijelo optereti konstantnim opterećenjem te se u njemu trenutno javljaju deformacije koje vremenom rastu. Relaksacija je, s druge strane, pojava koja se javlja kada se tijelo deformira te se u njemu javljaju unutrašnje sile koje s vremenom opadaju.<sup>15</sup>

Plastična ili trajna deformacija je ona deformacija koja zaostaje nakon rasterećenja.<sup>15</sup>

Mehanička svojstva materijala mogu se podijeliti s obzirom na: <sup>16</sup>

1. trajanje opterećenja:

- kratkotrajno
- dugotrajno

2. promjenjivost opterećenja u vremenu:

- statičko (mirno)
- dinamičko

3. način opterećenja:

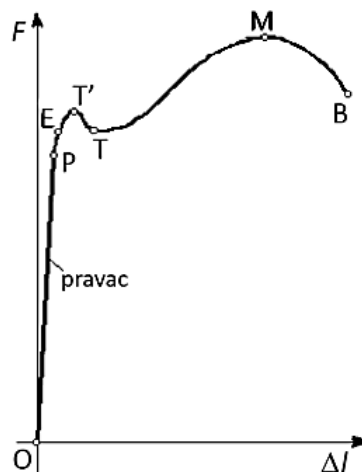
- vlačno
- tlačno
- izvijanje
- uvijanje
- smicanje
- savijanje

Neka od najvažnijih mehaničkih svojstava materijala su: <sup>16,17</sup>

- čvrstoća – mehaničko svojstvo čvrstog tijela da pruža otpor razdvajanju svojih dijelova, odnosno sposobnost tijela da podnese opterećenja bez pojave oštećenja
- elastičnost – sposobnost tijela da se po prestanku djelovanja opterećenja vrati u svoj prvotni oblik

- tvrdoća – otpornost lokanom prodiranju tijela
- žilavost – opisuje rad uložen u izazivanje loma
- duktilnost – svojstvo materijala da se značajnije deformira prije pojave loma
- krhkost – sklonost materijala pojavi loma bez značajnih plastičnih deformacija

Za ispitivanje mehaničkih svojstava najčešće se koristi statični vlačni test. Takvo testiranje provodi se na mehaničkoj kidalici, a povezuje odnos naprezanja i deformacije. Tijelo koje se ispituje, epruveta, mora biti normiranog oblika, a rasteže se uzduž glavne uzdužne osi, konstantnom brzinom do pucanja ili do željene sile, odnosno produljenja. Po završetku testa, dobije se grafički prikaz ovisnosti sile ( $F$ ) o produljenju ( $\Delta l$ ). Iz dobivenih rezultata se potom prikazuje grafička ovisnost naprezanja ( $\sigma$ ) o istežanju ( $\epsilon$ ).<sup>16,18</sup>



Slika 8. Grafički prikaz ovisnosti sile o produljenju<sup>16</sup>

Na grafičkom prikazu ovisnosti sile o produljenju vidljivo je područje od točke O do točke P koje predstavlja linearnu ovisnost sile i produljenja, a opisuje ga Hookova zakonitost. Ovo područje predstavlja jednoliko stanje naprezanja, odnosno deformacije. Točka P označava granicu proporcionalnosti. Do točke E deformacija je elastična, a nakon toga javlja se plastično produljenje. Povećanjem sile, produljenje raste do točke T', a poslije T' sila naglo padne do točke T, dok produljenje i dalje raste. Nakon točke T produljenje raste, pri približno konstantnoj sili, a zatim je potrebno povećavati silu kako bi došlo do porasta produljenja. Do točke M raste opterećenje, a nakon toga sila u epruveti opada, a produljenje raste. Do loma epruvete dolazi u točki B.<sup>15, 16</sup>

Pri konstruiranju dijagrama ovisnosti naprezanja o deformaciji, uglavnom se prikazuje konvencionalno naprezanje koje se razlikuje od stvarnog naprezanja.<sup>15</sup>

Konvencionalno naprezanje izračunava se prema izrazu: <sup>15</sup>

$$\sigma_0 = \frac{F}{A_0} \text{ [N/mm}^2\text{]}$$

gdje je:

$F$  – sila [N]

$A_0$  – početna površina poprečnog presjeka epruvete [mm<sup>2</sup>]

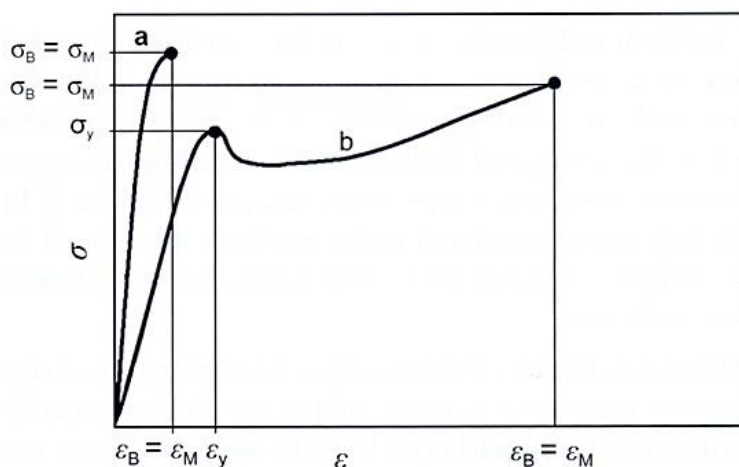
Za razliku od konvencionalnog, stvarno naprezanje uzima u obzir promjenu površine poprečnog presjeka epruvete, a za izračun koristi trenutnu površinu poprečnog presjeka epruvete.<sup>15</sup>

Relativno produljenje, odnosno istežanje iskazuje se izrazom: <sup>5</sup>

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

gdje je:

- $\Delta L$  – promjena duljine epruvete [mm]
- $L_0$  – početna duljina epruvete [mm]



Slika 9. Grafički prikaz ovisnosti naprezanja o istežanju <sup>16</sup>

Na dijagramu  $\sigma$ - $\varepsilon$  razlikuje se nekoliko karakterističnih vrijednosti naprežanja: granica proporcionalnosti ( $\sigma_P$ ), granica elastičnosti ( $\sigma_E$ ), gornja granica tečenja ( $R_{eH}$ ), donja granica tečenja ( $R_{eL}$ ), vlačna ili rastezna čvrstoća ( $\sigma_M$ ) te prekidno naprežanje ( $\sigma_B$ ).<sup>15,16</sup>

#### 2.4.2. Toplinska svojstva

Toplinska svojstva materijala odnose se na reakciju materijala na primijenjenu toplinu. Kako kruto tijelo apsorbira energiju u obliku topline, njegova temperatura raste i dimenzije se povećavaju. Energija se može prenositi kroz uzorak ako unutar uzorka postoji temperaturni gradijent te na kraju to može dovesti i do taljenja uzorka. Toplinski kapacitet, toplinska ekspanzija i toplinska vodljivost su svojstva koja su često najvažnija u praktičnoj uporabi tvari.<sup>19</sup>

*Toplinski kapacitet* ( $C$ ) je fizikalna veličina koja opisuje svojstvo tijela da mu se pri primanju ili predavanju topline mijenja temperatura. Toplinski kapacitet jednak je omjeru topline dovedene zagrijavanjem ili predane okolini hlađenjem i promjene temperature.<sup>20</sup>

Matematički se toplinski kapacitet prikazuje izrazom: <sup>19</sup>

$$C = \frac{dQ}{dT} \text{ [J/K]}$$

gdje je:

- $dQ$  – topline dovedena zagrijavanjem ili predana okolini hlađenjem [J]
- $dT$  – promjena temperature [K]

Često je toplinski kapacitet naveden po molu materijala [J/(mol K)]. Specifični toplinski kapacitet označava toplinski kapacitet po jedinici mase, a označava se malim slovom  $c$ . Ovisno o uvjetima okoliša u kojima se prati prijenos topline, toplinski kapacitet može se mjeriti uz konstantni volumen ( $C_v$ ) ili uz konstantni tlak ( $C_p$ ).<sup>19</sup>

*Toplinska ekspanzija (širenje)* je svojstvo tvari da pri promjeni temperature mijenja svoj volumen. Širenje po duljini opisuje se pomoću koeficijenta linearnog toplinskog širenja. Širenje po duljini i širini opisuje se koeficijentom površinskog toplinskog širenja, a kada se radi o trodimenzijskim tijelima, njihovo toplinsko širenje opisuje se pomoću koeficijenta volumnog toplinskog širenja.<sup>21</sup>

Promjena duljine s temperaturom za čvrsti materijal može izraziti na slijedeći način: <sup>19</sup>

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_1 (T_f - T_0)$$

gdje je:

- $l_0$  – početna duljina materijala [mm]
- $l_f$  – konačna duljina materijala [mm]
- $\alpha_1$  – koeficijent linearnog toplinskog širenja [ $(^\circ\text{C})^{-1}$ ]
- $T_0$  – početna temperatura [ $^\circ\text{C}$ ]
- $T_f$  – konačna temperatura [ $^\circ\text{C}$ ]

Pojedini polimerni materijali pokazuju izrazito velika toplinska širenja pri zagrijavanju. Koeficijenti linearnog toplinskog širenja za polimerne materijale kreću se u vrijednostima  $50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  do  $400 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Najviše vrijednosti imaju linearni razgranati polimeri jer su njihove međumolekulske veze slabije te su manje umreženi. S povećanjem umreženja smanjuju se vrijednost koeficijenta linearnog toplinskog širenja. Najviše vrijednosti imaju termoreaktivni umreženi polimeri kao što su fenol-formaldehid kod kojih je veza gotovo potpuno kovalentna.<sup>19</sup>

*Toplinska vodljivost* je fizikalno svojstvo tvari koje opisuje sposobnost čvrstog tijela da vodi toplinu. Ovisi o temperaturi tlaku i prirodi tvari, a određuje se eksperimentalno. Koeficijent toplinske vodljivost je numerički jednak količini topline koja prolazi kroz jediničnu površinu u jedinici vremena pri jediničnom temperaturnom gradijentu.<sup>22</sup>

Toplinska vodljivost definirana je izrazom: <sup>19</sup>

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

gdje je:

- $q$  – toplinski tok
- $k$  – toplinska vodljivost [ $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]
- $\frac{dT}{dx}$  – temperaturni gradijent kroz vodljivi medij

Polimeri se često koriste kao toplinski izolatori zbog svoje niske toplinske vodljivosti. Toplinska vodljivost polimera ovisi o stupnju kristalnosti. Polimeri s kristalnom i uređenijom strukturom imaju veću toplinsku vodljivost od amorfnih polimera.<sup>19</sup>

Jedne od najvažnijih tehnika toplinske analize su: diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrija (TGA) i termomehanička analiza (TMA).<sup>5</sup>

*Diferencijalna pretražna kalorimetrija* je tehnika u kojoj se mjeri razlika toplinskog toka između mjernog uzorka i referentnog materijala. Pomoću ove tehnike moguće je dobiti kvantitativne i kvalitativne informacije o fizikalnim i kemijskim promjenama koje uključuju endotermne i egzotermne procese ili promjene u toplinskom kapacitetu.<sup>5, 23</sup>

Tijekom analize, uzorak poznate mase se zagrijava ili hladi te se prate promjene u toplinskom kapacitetu u ovisnosti o promjeni topline. Time je omogućeno praćenje karakterističnih temperatura kao što su temperatura taljenja i temperatura staklastog prijelaza. Najveća prednost DSC analize je njezina jednostavnost i brzina u određivanju faznih prijelaza.<sup>24</sup>

#### 2.4.3. Kemijska svojstva

Kemijska svojstva polimernih materijala ovise o brojnim čimbenicima kao što su kemijski sastav i struktura polimera. U važnija kemijska svojstva polimera ubrajaju se kemijska stabilnost, topljivost i gorivost.<sup>7</sup>

*Kemijska stabilnost polimera* podrazumijeva njihovu sposobnost da zadrže prvotnu strukturu i svojstva pod utjecajem brojnih čimbenika kao što su: toplina, kisik, zračenje, atmosferski čimbenici, kemijski agensi i brojni drugi. Utjecajem svih ovih čimbenika može doći do promjena u molekularnoj masi molekula zbog cijepanja lanaca ili umrežavanja, ali u nekim slučajevima ne dolazi do značajne promjene u veličini molekula polimera.<sup>13</sup>

Svaka promjena uporabnih svojstava polimera pod utjecajem navedenih kemijskih i fizičkih čimbenika naziva se razgradnja polimera. Do razgradnje polimera često dolazi istovremenim utjecajem više čimbenika.<sup>8</sup>

*Topljivost polimera* je važno kemijsko svojstvo pri karakterizaciji pojedinog materijala. Topljivost je funkcija kemijske strukture, sastava i veličine molekulske mase polimera. Do otapanja dolazi kada pogodno otapalo djeluje na način da raskine veze između pojedinih dijelova makromolekula.<sup>17</sup>

Otapanje polimera razlikuje se od otapanja niskomolekularnih tvari zbog velike razlike u veličini čestica polimera i otapala. Pri kontaktu otapala i polimera pokretljivost molekula otapala je vrlo velika dok velike molekule polimera ostaje gotovo nepokretne. Otapanje polimera započinje bubrenjem polimera dok se ne uspostavi termodinamička ravnoteža i nastaje prava otopina otapala u polimeru. Zatim molekule polimera spontano prelaze u otapalo te dolazi do otapanja polimera. Umreženi polimeri ne mogu stvarati otopine jer su njihovi lanci međusobno povezani kemijskim vezama. Do bubrenja dolazi kada postoji afinitet između polimera i otapala. Jedan od važnijih faktora kojim se opisuju polimeri i otapala je intenzitet bubrenja koji se definira stupnjem bubrenja ( $\alpha$ ). Stupanj bubrenja moguće je odrediti iz porasta mase ili volumena polimera prilikom bubrenja u pojedinom otapalu.<sup>6</sup>

Stupanj bubrenja izračunava se prema izrazu: <sup>6</sup>

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 [\%]$$

gdje je:

- $m_0$  – masa uzorka prije bubrenja [g]
- $m$  – masa uzorka nakon bubrenja [g]

Stupanj bubrenja nije moguće odrediti za polimere koji neograničeno bubre, odnosno otapaju se. Kod neograničenog bubrenja masa uzorka se smanjuje.<sup>25</sup>

S obzirom na topljivost polimera u otapalu, razlikujemo: prave polimerne otopine, koloidne disperzije i gelove.<sup>25</sup>

Prave otopine nastaju spontano, homogene su te im je koncentracija konstantna s vremenom.<sup>25</sup>

Amorfni polimeri obično se lako otapaju u pojedinim otapalima, za razliku od polimera s uređenijom strukturom. Polimeri s većim stupnjem kristalnosti teško prelaze iz uređenog u neuređeno stanje.<sup>26</sup>

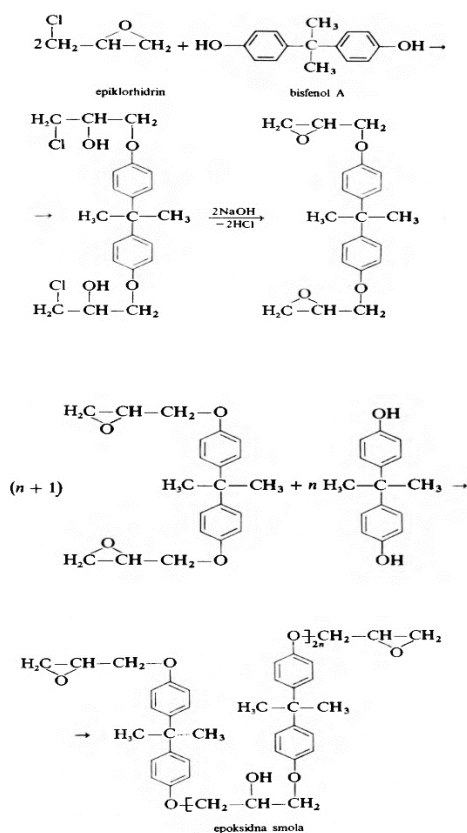
Važnost poznavanja interakcija polimer-otapalo vidljiva je tijekom procesa prerade polimera. Također kod upotrebe polimernih proizvoda koji dolaze u doticaj s kapljevinama, važno je da je polimer inertan prema tim kapljevinama.<sup>26</sup>



## 2.5. Epoksidna smola

Epoksidne smole su polimeri koji sadrže najmanje dvije oksiranske skupine te se lako prevode u umrežene strukture. Epoksidne smole poprimaju svoja uporabna svojstva nakon umreženja. Najvažnije epoksidne smole su one na osnovi bisfenola A, odnosno one koje nastaju reakcijom epiklorhidrina s 2,2-bis-(4-hidroksifenil)propanom (slika 9.). Prvi stupanj reakcije podrazumijeva nastanak adicijskog produkta s klorhidrinskim grupama u prisutnosti viška epiklorhidrina. Nakon toga adicijski produkt, u prisutnosti natrij-hidroksida, eliminacijom molekula klorovodika ponovno stvara oksiranske prstene koji dalje reagiraju s novim molekulama bisfenola A. Zatim se reakcija nastavlja te se stvaraju velike lančane makromolekule.<sup>2,13</sup>

Molarni omjer epiklorhidrina prema bisfenolu A može biti u rasponu od 10:1 pa sve do niskih 1,2:1. Samim time dobivaju se tekuće, polukrute ili krute epoksidne smole, različitih molekulskih masa.<sup>13</sup>



Slika 9. Reakcija dobivanja epoksidne smole<sup>2</sup>

Prije umrežavanja, epoksidne smole su oligomerne viskozne tekućine ili plastične krutine male molekulske mase koje je potrebno polimerizirati i umrežiti. Za umrežavanje i otvrdnjavanje koriste se amini, alkoholi, fenoli, karboksilne kiseline i brojni drugi reagensi.<sup>2</sup>

Epoksidne smole odlikuju se postojanošću oblika, tvrdoćom te dobrim električnim izolacijskim svojstvima. Epoksidna smola pri dodiru s metalima ne djeluje korozivno, te je uglavnom postojana pri izlaganju brojnim čimbenicima kao što su toplina, atmosferski utjecaji, otapala, kiseline ili lužine. Epoksidne smole primjenjuju se automobilske industriji, elektronske i elektroindustriji, prehrambenoj i kemijske industriji. Kako se epoksidne smole koriste kao visokokvalitetna ljepljiva, koriste se i u građevinarstvu, a pogodne su i za brojne druge primjene.<sup>2</sup>

## 2.6. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja je formalni izraz za ono što se nekada nazivalo brzom izradom prototipova i ono što se popularno naziva 3D-ispis. Pojam brze izrade prototipova koristi se u brojnim industrijama za opisivanje procesa brzog stvaranja osnovnog modela ili prototipa iz kojeg se dobiva krajnji proizvod. Za testiranje ideja, pružanje povratnih informacija tijekom procesa razvoja u kontekstu razvoja proizvoda, termin brza izrada prototipova široko se koristio. U kontekstu razvoja proizvoda, izraz brza izrada prototipova naširoko se koristio za opisivanje tehnologija koje su stvarale fizičke prototipove izravno iz digitalnih modela. Korisnici tehnologije brze izrade prototipova uvidjeli su da je ovaj izraz neadekvatan i ne opisuje učinkovito najnovije primijenjene tehnologije. Poboľšana kvaliteta izlaza iz ovih strojeva značila je i bližu vezu sa krajnjim proizvodom. Mnogi dijelovi su zapravo sada izravno proizvedeni tako da ih nije moguće označiti kao prototipove. Izraz, brza izrada prototipova, također zanemaruje osnovni princip ovih tehnologija, a to je izrađivanje dijelova koristeći pristup dodavanja materijala. Iako je još uvijek predmet rasprave, nedavno je usvojena nova terminologija te se sada koristi izraz aditivna proizvodnja.<sup>27</sup>

Neke od važnijih tehnologija aditivne proizvodnje su: višeslazna fuzija (MJF), selektivno lasersko sinteriranje (SLS), proizvodnja rastaljenim filamentom (FDM), Arburgovo

slobodno oblikovanje plastikom (APF), mlazno izbacivanje materijala (MJ), stereolitografija (SLA), digitalna obrada svjetlom (DLP) i brojne druge.<sup>28</sup>

Cijeli postupak aditivne proizvodnje može se podijeliti u slijedeće faze izrade:<sup>29</sup>

- izrada CAD modela
- pretvaranje CAD modela u STL datoteku
- prebacivanje STL datoteke na stroj za aditivnu proizvodnju
- podešavanje parametara stroja
- izrada prototipa
- vađenje prototipa
- naknadna obrada
- uporaba

Osnovni princip aditivne proizvodnje je da se model, inicijalno generiran korištenjem CAD softvera, može proizvesti izravno bez potrebe za planiranjem procesa. Iako u stvarnosti nije tako jednostavno kao što isprva zvuči, aditivna proizvodnja značajno pojednostavljuje proces proizvodnje složenih 3D-dijelova izravno iz CAD modela. Aditivna proizvodnja, za razliku od brojnih drugih proizvodnih procesa, treba samo neke osnovne pojedinosti o dimenzijama, temeljno znanje o radu stroja za ispis te informacije o materijalu koji se koristi za izradu. Način na koji aditivna proizvodnja funkcionira je da se dijelovi izrađuju dodavanjem materijala u slojevima.<sup>27</sup>

Osnovni koraci, odnosno procesni lanac gotovo je isti za većinu različitih strojeva koji se danas koriste u aditivnoj proizvodnji. Strojevi koji se koriste u aditivnoj proizvodnji razlikuju se po načinu na koji se svaki sloj obrađuje te načinu na koji se susjedni slojevi spajaju.<sup>4</sup>

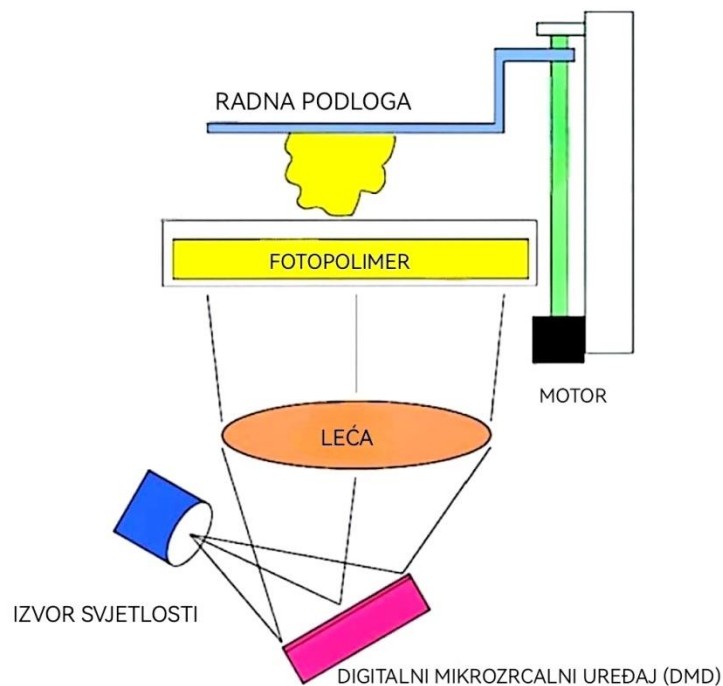
Sve navedene razlike određuju krajnja svojstva proizvoda, ali i trajanje postupka izrade te potrebnu naknadnu obradu. Osim toga, korišteni pisač određuje i moguću veličinu proizvoda, ali i ukupni trošak proizvodnje.<sup>27</sup>

Kada se govori o tehnologijama koje se temelje na polimerizaciji, očvršćivanje tekuće monomerne smole ultraljubičastim zračenjem naziva se (foto)-polimerizacija. Tijekom samog ispisa, u većini slučajeva, neophodni su takozvani oslonci koji sprječavaju savijanje i iskrivljenje pojedinih dijelova proizvoda, pridržavaju privremeno nepovezane dijelove te fiksiraju proizvod na platformi. Oslonci se dodaju CAD modelu pomoću softvera te se

ručno uklanjaju nakon ispisa. Također, ispisani proizvod potrebno je isprati u otapalu kako bi se uklonio višak monomera. Pojedini procesi omogućuju samo djelomično očvršćivanje te je potrebna naknadna obrada u komorama za očvršćivanje.<sup>4</sup>

### *Digitalna obrada svjetlom (DLP)*

Digitalna obrada svjetlom (DLP) je tehnologija aditivne proizvodnje fotopolimerizacijom koja radi pomoću konvencionalnog DLP projektora koji je izvor 405 nm zračenja. Projektor projicira cijeli obris sloja te istovremeno započinje očvršćivanje. Projektor se nalazi u donjem dijelu tijela stroja, a smola se čuva u spremniku koji se nalazi na vrhu projekcijske jedinice. Radna podloga se spušta do razine koja je od dna spremnika udaljena za željenu debljinu sloja. Nakon toga slijedi osvjetljavanje sloja te se tako očvršćuje prvi sloj. Radna podloga se potom podiže za debljinu novog sloja te se postupak ponavlja. Zbog malih dimenzija pisaa, ispis je ograničen na proizvode manjih dimenzija. Također, maksimalna veličina ispisanog dijela ovisi o rezoluciji projektora. Neke od prednosti ovakvog procesa su što omogućuje brzu promjenu materijala, dostupnost velikog broja fotoosjetljivih materijala uključujući i one biokompatibilne.<sup>4, 30</sup>



Slika 10. Shematski prikaz DLP tehnologije<sup>31, 32</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijal

Za izradu ovog završnog rada korištena je smola na osnovi epoksida (AnyCubic 3D Printing UV Sensitive Resin) (slika 11.).

AnyCubic prozirna smola upotrebljava se za ispis proizvoda pomoću 3D-pisača. Valna duljina svjetlosti očvršćivanja ove smole je 405 nm. Korištena smola čuva se u tamnoj boci zaštićenoj od utjecaja svjetla, mase je 1 kg. AnyCubic smola je visoko osjetljiva na 405 nm svjetlo što omogućava brzo stvrdnjavanje slojeva tijekom ispisa. Smolu karakterizira i visoka preciznost ispisa te lako uklanjanje krajnjeg proizvoda sa radne podloge, ali i uklanjanje potpornih dijelova, odnosno oslonaca. Također smolu odlikuje niska viskoznost te lako ispiranje gotovog proizvoda radi uklanjanja viška smole.



Slika 11. AnyCubic 3D Printing UV Sensitive smola na osnovi epoksida

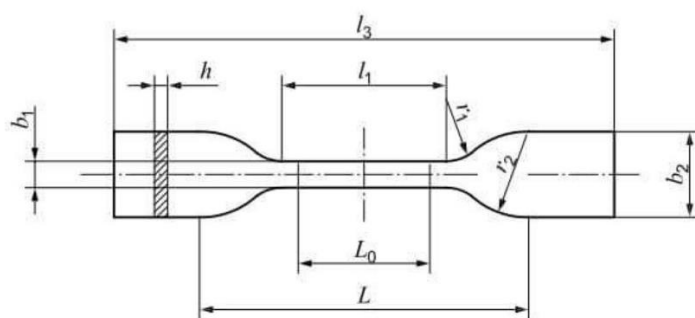
#### 3.2. Autodesk Fusion 360

Softver korišten za dizajn 3D-modela epruvete je CAD (engl. *Computer-Aided Design*) program Autodesk Fusion 360. U ovom programu dizajnirana je 5B epruveta zadanih dimenzija u skladu s ISO 527-3 normom (slika 12.). Program nudi brojne alate za izradu

skica i modeliranje kao što su osnovni alati za crtanje crta, kružnica i drugih geometrijskih oblika te alati za ekstrudiranje, rotiranje, zaobljavanje rubova, ali i brojni drugi. Model epruvete izrađen u programu Autodesk Fusion 360 prikazan je na slici 13.

Po završetku dizajna modela, model se sprema u STL formatu. STL format je jedan od najčešće korištenih formata u CAD-u, a sadrži sve informacije o geometriji modela te ga većina rezača može čitati.

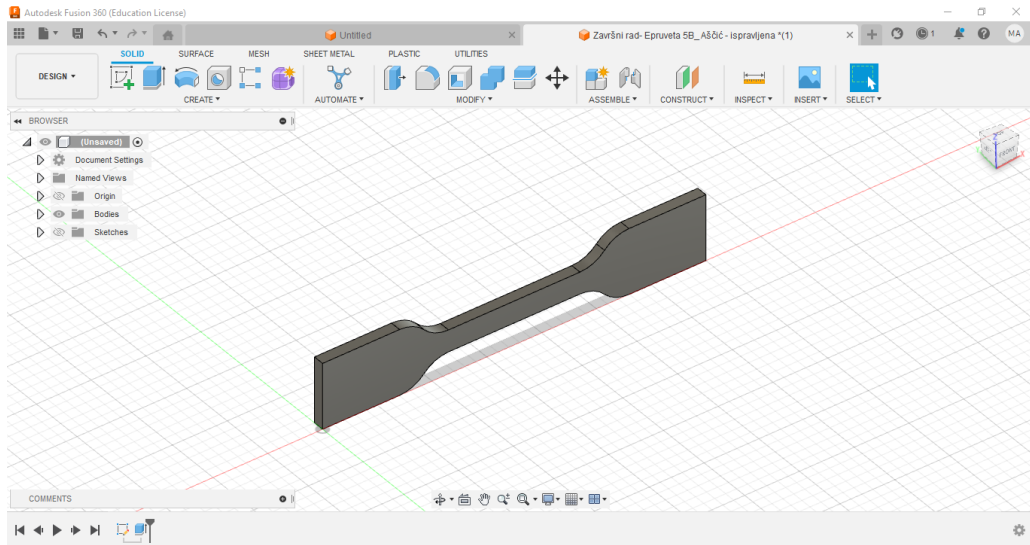
Nakon izrade modela, softver koji je korišten za pripremu i optimiranje parametara ispisa prije samog ispisa je rezač Chitubox V1.9.4. Ovaj program omogućio je podešavanje parametara izrade kao što su debljina sloja, kut ispisa, brzina ispisa, a omogućuje i dodavanje oslonaca i njihovo optimiranje. Osim toga korištena je i mogućnost grupnog ispisa te je istovremeno ispisivano pet epruveta. Na slikama 14., 15. i 16. prikazani su modeli epruveta u programu Chitubox.



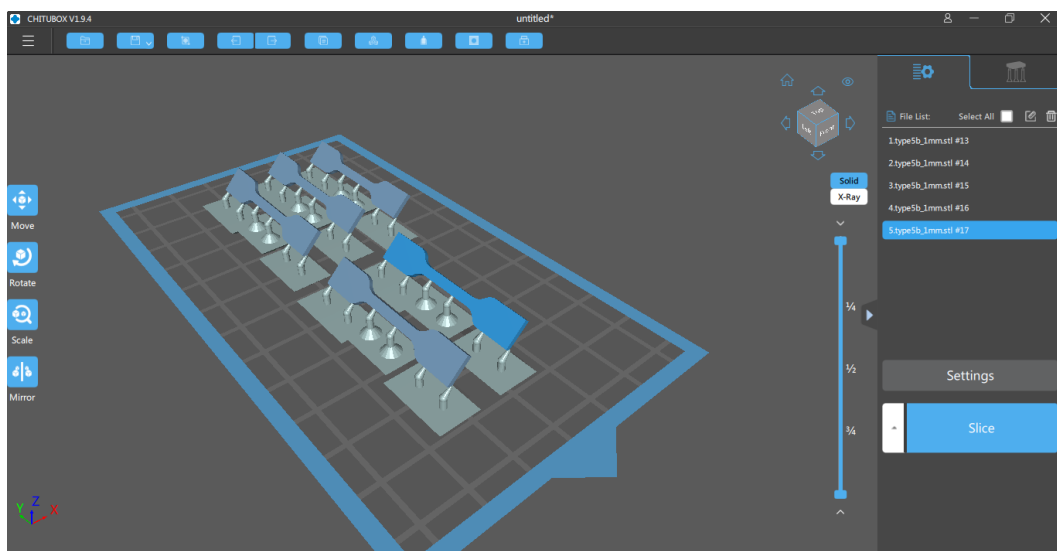
Dimensions in millimetres

Specimen type	5A	5B
$l_3$ Overall length	$\geq 75$	$\geq 35$
$b_2$ Width at ends	$12,5 \pm 1$	$6 \pm 0,5$
$l_1$ Length of narrow parallel-sided portion	$25 \pm 1$	$12 \pm 0,5$
$b_1$ Width at narrow portion	$4 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$
$r_1$ Small radius	$8 \pm 0,5$	$3 \pm 0,1$
$r_2$ Large radius	$12,5 \pm 1$	$3 \pm 0,1$
$L$ Initial distance between grips	$50 \pm 2$	$20 \pm 2$
$L_0$ Gauge length	$20 \pm 0,5$	$10 \pm 0,2$
$h$ Thickness	$2 \pm 0,2$	$1 \pm 0,1$

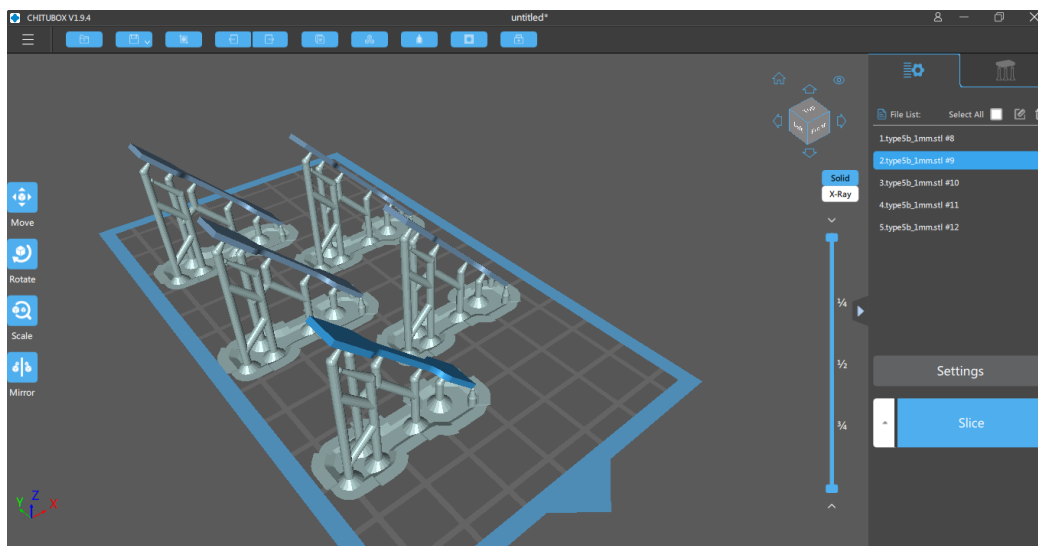
Slika 12. Skica 5B epruvete s pripadajućim dimenzijama <sup>33</sup>



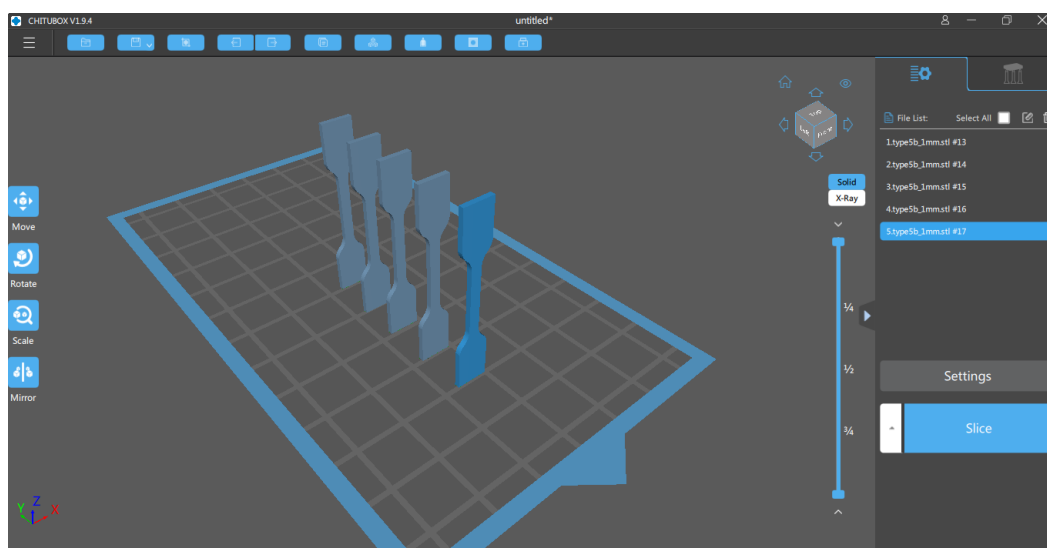
Slika 13. Model epruvete u programu Fusion 360



Slika 14. Prikaz modela epruveta za ispis pod kutom 0° u programu Chitubox



Slika 15. Prikaz modela epruveta za ispis pod kutom 45° u programu Chitubox



Slika 16. Prikaz modela epruveta za ispis pod kutom 90° u programu Chitubox

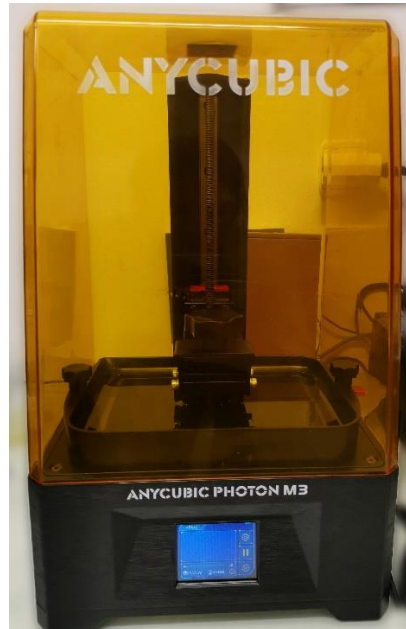
### 3.3. 3D-pisač

Prilikom ispisa epruveta korišten je 3D-pisač Anycubic Photon M3 (slika 17.). Pisač karakterizira visoka rezolucija ispisa, odnosno sposoban je ispisivati dijelove uz prikaz svih detalja. Radna površina omogućuje izuzetno prianjanje materijala. Velika prednost

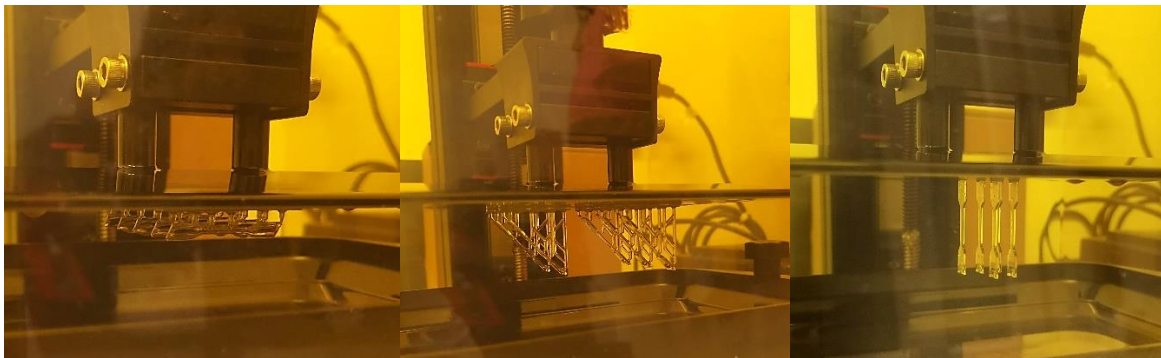


ovih pisača je da DLP projektor projicira cijeli obris sloja modela odjednom te tako očvršćuje svaku točku u isto vrijeme. Na taj način skraćuje se vrijeme ispisa.<sup>34</sup>

Slika 18. prikazuje epruvete ispisane pod kutovima od 0°, 45° i 90° na radnoj površini pisača. Slika 19. prikazuje 3D-ispisanu epruvetu pod kutom od 45° s osloncima.



Slika 17. Anycubic Photon M3 3D-pisač



a)

b)

c)

Slika 18. Prikaz ispisanih epruveta na radnoj površini pod kutom: a) 0°, b) 45°, c) 90°



Slika 19. Primjer epruvete ispisane pod kutom 45° s osloncima

### 3.4. 405 nm komora za očvršćivanje

Nakon ispisa epruveta te ispiranja u otapalu, određene epruvete podvrgnute su naknadnoj obradi u 405 nm komori za očvršćivanje. U tu svrhu koristila se komora Anycubic (slika 20.). Komora pomoću 405 nm svjetla omogućava ravnomjerno očvršćivanje ispisane epruvete. Osim očvršćivanja, komora omogućava i pranje ispisanog modela. Komora ima rotirajuću platformu koja osigurava rotiranje epruveta te mogućnost postavljanja željenog trajanja naknadne obrade. Nakon isteka postavljenog vremena, 405 nm svjetlo se samo isključuje te time završava obrada.<sup>35, 36</sup>



Slika 20. 405 nm komora za očvršćivanje

### 3.5. Kidalica

Mehanička svojstva epruveta ispitivana su na mehaničkoj kidalici UTM 1445 Zwick Röell (slika 21.). Prije samog ispitivanja potrebno je izmjeriti dimenzije uzoraka. Kidalica je povezana s računalom gdje se unose početne dimenzije te parametri ispitivanja. Mehanička kidalica ima dvije čeljusti od kojih je jedna pokretna, a druga nepokretna. Uzorci se istežu, a na računalu se prikazuju rezultati ispitivanja u obliku grafičkog prikaza ovisnosti vlačne sile o produljenju.

Početna duljina epruvete ( $L_0$ ) iznosi 20 mm.

Ispitivanje se provodi brzinom od 10 mm/min sve dok ne nastupi lom epruvete.

Nakon ispitivanja iz dobivenih podataka, računa se naprezanje i istežanje te se konstruira graf ovisnosti naprežanja o istežanju.



Slika 21. Kidalica UTM 1445 Zwick Röell, Njemačka

### 3.6. Ispitivanje kemijskih svojstava bubrenjem

Kemijska svojstva uzoraka ispitivana su bubrenjem u različitim otapalima.

Stupanj bubrenja određuje se gravimetrijski, odnosno mjerenjem promjene mase uzoraka prema formuli:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0} [\%]$$

gdje je:

- $m_0$  – početna masa uzorka, [g]
- $m_t$  – masa uzorka u vremenu t, [g]

Korištena otapala su voda, aceton i metanol. Prije dodavanja uzoraka u otapalo izmjerene su mase svim uzorcima. Ispitivanje se provodilo za uzorke koji nisu podvrgnuti naknadnoj obradi u 405 nm komori, te uzorke koji su podvrgnuti očvršćivanju u trajanju od 5 minuta te one koji su naknadno obrađeni u komori u trajanju od 15 minuta. Utvrđivala se otpornost uzoraka na pojedino otapala te se pratio utjecaj naknadne obrade u 405 nm komori na otpornost uzoraka. Tijekom bubrenja mjerena je masa uzoraka nakon 15, 30, 60, 120, 240 minuta te nakon 24 sata. Na slici 22. prikazane su bočice s uzorcima tijekom bubrenja.



Slika 22. Prikaz bočica s uzorcima tijekom procesa bubrenja

### 3.7. FTIR spektrofotometar

Jedna od tehnika koja je korištena za karakterizaciju uzoraka izrađenih od smole na osnovi epoksida je infracrvena spektroskopija ili infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR). Pomoću FTIR spektroskopije moguće je dobiti informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama molekula. Tehnika je pogodna za tekuće, ali i krute uzorke. Prilikom ovog ispitivanja, nije bila potrebna prethodna priprema uzoraka. U nekim slučajevima krute uzorke je potrebno samljeti u prah i pomiješati s prahom kalijeva bromida koji ne apsorbira infracrveno zračenje što ga čini transparentnim prilikom analize. Tekući uzorci se mogu pripremiti na način da se nanese između pločica kalijeva bromida ili neke druge soli u obliku tankih filmova. Vodene otopine se nikada ne koriste jer su optički elementi topljivi u vodi.

Za analizu je korišten uređaj PerkinElemer Spectrum One (slika 23.), a kao rezultati dobiveni su FTIR spektri. Iz FTIR spektara određene su funkcionalne skupine te opis vibracija kod analiziranih uzoraka smole.



Slika 23. Uređaj PerkinElemer Spectrum One

### 3.8. DSC

Ispitivanje toplinskih svojstava uzoraka provodilo se na uređaju Mettler Toledo DSC 823 (slika 24.). Korišteni DSC uređaj radi na principu mjerenja razlike toplinskog toka između referentne posudice i uzorka. Na slici 25. prikazana je posudica s poklopcem za DSC mjerenje. Kao referenca koristila se prazna posudica. Prije mjerenja potrebno je tarirati

praznu posudicu te u njoj izvagati uzorke čija bi masa trebala biti oko 10 mg. Nakon toga potrebno je iglom probušiti rupicu na poklopcu i staviti poklopac na posudicu te zavariti posudicu s poklopcem. Posudica se stavlja, na za to predviđeno mjesto, u uređaj. Potrebno je otvoriti ventil za dotok plina. DSC uređaj je povezan s računalom na kojem se postavljaju uvjeti mjerenja te pokreće mjerenje.

Mjerenje je provođeno uz inertni plin dušik protoka 50 ml/min .

Ispitivanje uzoraka uključivalo je ciklus hlađenja, stabilizacije, zagrijavanja te ponovnog hlađenja pri slijedećim uvjetima:

1. hlađenje: od 25 °C do 0 °C, brzinom od -20 °C/min
2. stabilizacija: 0 °C, 2 minute
3. zagrijavanje: od 0 °C do 250 °C, brzinom od 10 °C/min
4. hlađenje: od 250 °C do 25 °C, brzinom od -30 °C/min



Slika 24. Uređaj Mettler Toledo DSC 823



Slika 25. Posudica s poklopcem za DSC mjerenje

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva uzoraka ispitivana su vlačnim testom na mehaničkoj kidalici. Kao rezultat ispitivanja dobivene su vrijednosti za vlačnu čvrstoću ( $\sigma_M$ ), istežanje pri vlačnoj čvrstoći ( $\epsilon_M$ ), prekidnu čvrstoću ( $\sigma_R$ ), prekidno istežanje ( $\epsilon_R$ ), modul elastičnosti ili Youngov modul ( $E$ ) te rad loma ( $W$ ).

Tablica 1. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava epruveta

Vrijeme očvršćivanja / min	Uzorak	Kut ispisa / °	Debljina sloja / mm	$\sigma_M$ / N mm <sup>-2</sup>	$\epsilon_M$ / %	$\sigma_R$ / N mm <sup>-2</sup>	$\epsilon_R$ / %	$E$ / N mm <sup>-2</sup>	$W$ / N m
0	ACC000	0	0,05	19,2	9,0	20,2	10,0	301	0,06
5	ACC500	0	0,05	41,2	4,5	35,6	4,9	966	0,05
15	ACC1500	0	0,05	50,6	4,3	44,2	4,9	1184	0,06
0	ACC045	45	0,05	21,8	11,2	21,4	11,2	321	0,08
5	ACC545	45	0,05	44,8	4,6	45,7	4,8	1045	0,06
15	ACC1545	45	0,05	39,2	4,8	46,3	5,2	927	0,06
0	ACC090	90	0,05	23,7	15,5	23,4	15,4	300	0,11
5	ACC590	90	0,05	47,3	4,7	37,0	5,0	960	0,05
15	ACC1590	90	0,05	53,3	5,0	53,9	5,3	1039	0,06

Slike 26., 27. i 28. prikazuju rezultate ispitivanja epruveta ispisanih pod kutovima 0°, 45° i 90° u odnosu na smjer djelovanja sile na kidalici, bez naknadne obrade te epruveta koje su naknadno obrađene u 405 nm komori u trajanju od 5 i 15 minuta.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da najveću vrijednost vlačne i prekidne čvrstoće pokazuju uzorci ispisani pod kutom od 90° koji su naknadno obrađeni u trajanju od 15 minuta, a najveću vrijednost istežanja pri vlačnoj čvrstoći te prekidnog istežanja pokazuju uzorci ispisani pod kutom od 90° koji nisu naknadno očvrštnuti.

Najmanju vrijednost vlačne čvrstoće ima uzorak ispisan pod kutom od  $0^\circ$  bez postobrade, a najmanje istezanje pri vlačnoj čvrstoći ima uzorak ispisan pod kutom od  $0^\circ$  koji je naknadno očvrstnut u trajanju od 15 minuta. Vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja, najmanje su za uzorke ispisan pod kutom od  $45^\circ$  koji su 5 minuta očvrstnuti u komori.

Najveći modul elastičnosti, odnosno Youngov modul ima uzorak ispisan pod kutom od  $0^\circ$  koji je dodatno očvrstnut 15 minuta, a najmanji uzorak ispisan pod kutom od  $90^\circ$  bez naknadne obrade.

Najviše rada za izazivanje loma bilo je potrebno utrošiti za uzorak ispisan pod kutom  $90^\circ$  bez naknadne obrade u komori, dok jednaku vrijednost utrošenog rada pokazuju uzorci ispisan pod kutovima  $0^\circ$  te  $90^\circ$  koji su naknadno očvrstnuti u trajanju od 5 minuta.

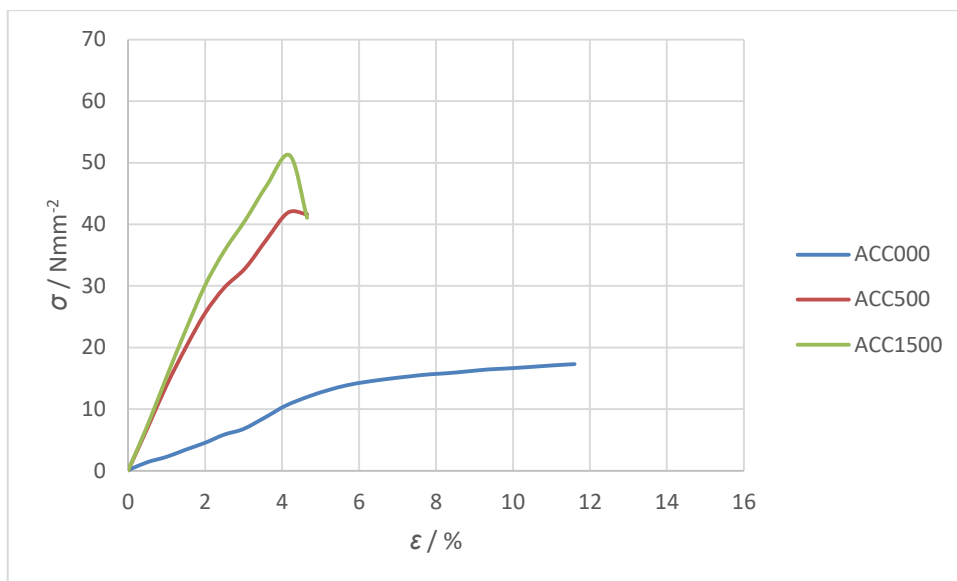
Ovakvi rezultati ukazuju da epruvete ispisan pod kutom  $90^\circ$  pokazuju najveću čvrstoću, i najveći rad što ukazuje na njihovu najveću žilavost. Osim toga te epruvete imaju najmanju vrijednost modula elastičnosti u odnosu na epruvete 3D-ispisan pod drugim kutovima.

Uzorci ispisan pod kutom od  $0^\circ$  u pravilu imaju najmanju čvrstoću. Niska vrijednost uloženog rada za lom ovih epruveta govori o njihovoj najmanjoj žilavosti. Također, ove epruvete imaju najveći modul elastičnosti.

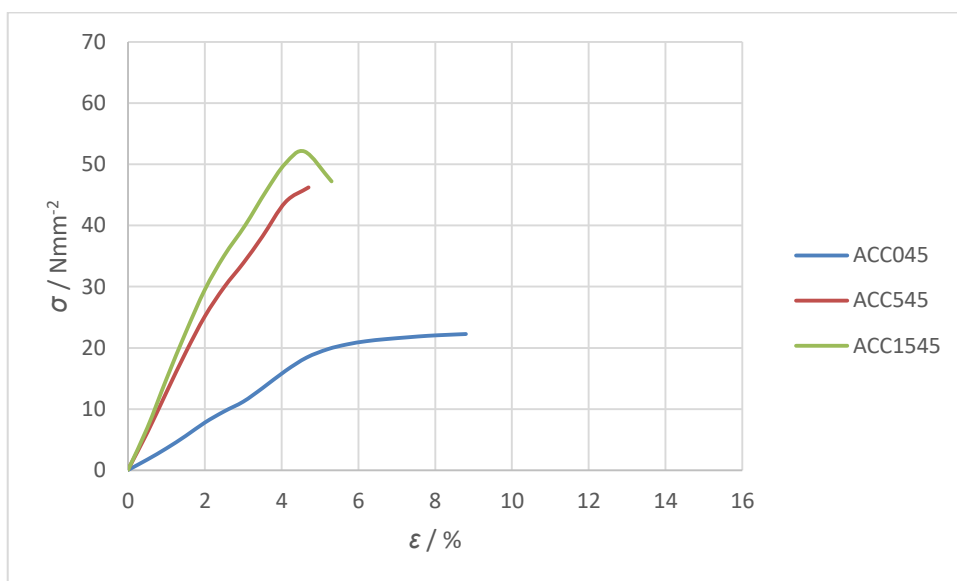
Osim kuta ispisa, vidljiv je utjecaj trajanja naknadne obrade u komori. Uzorci koji nisu naknadno obrađeni ili koji su kraće očvrstnuti pokazuju manju čvrstoću i modul elastičnosti. Osim toga, pokazuju i veće vrijednosti prekidnog istezanja te rada, čime je dokazana veća žilavost u odnosu na uzorke ispisan pod istim kutom, ali uz duže očvršćivanje.

Ovakvi rezultati mogu se objasniti činjenicom da pri povećanju vremena apsorpcije zračenja dolazi do povećanja stupnja umreženja smole. Povećanjem stupnja umreženja dolazi i do povećanja čvrstoće polimera jer dodatne kovalentne veze dodatno ojačavaju strukturu i opiru se deformaciji. Sa većim stupnjem umreženja, smanjuje se elastičnost polimera. Također, vrijednosti prekidnog istezanja su sve manje s povećanjem vremena naknadne obrade u komori.

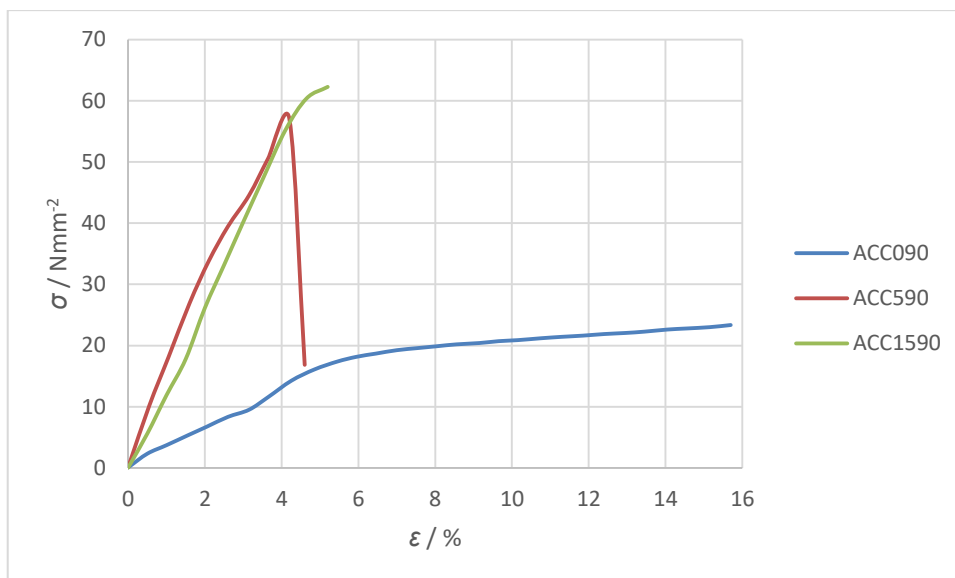




Slika 26. Grafički prikaz ovisnosti napreznaja o istezanju za epruvete ispisane pod kutom od 0° i sva vremena naknadnog očvršćivanja (0 min, 5 min, 15 min)



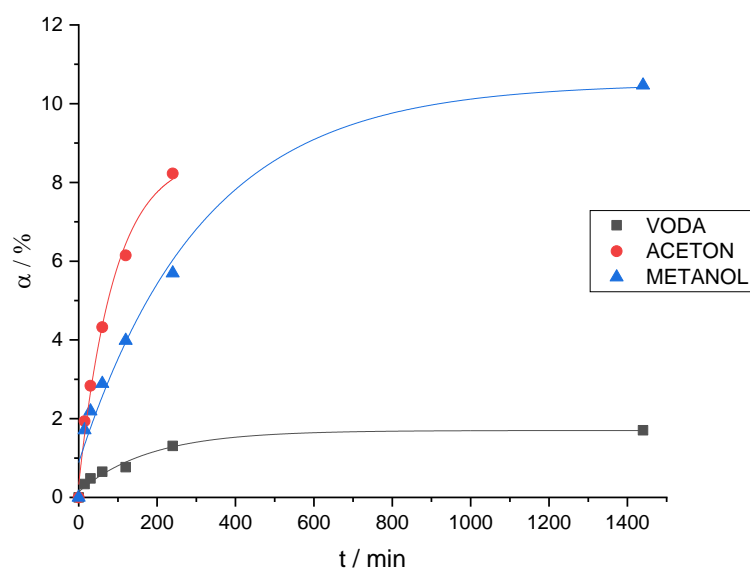
Slika 27. Grafički prikaz ovisnosti napreznaja o istezanju za epruvete ispisane pod kutom od 45° i sva vremena naknadnog očvršćivanja (0 min, 5 min, 15 min)



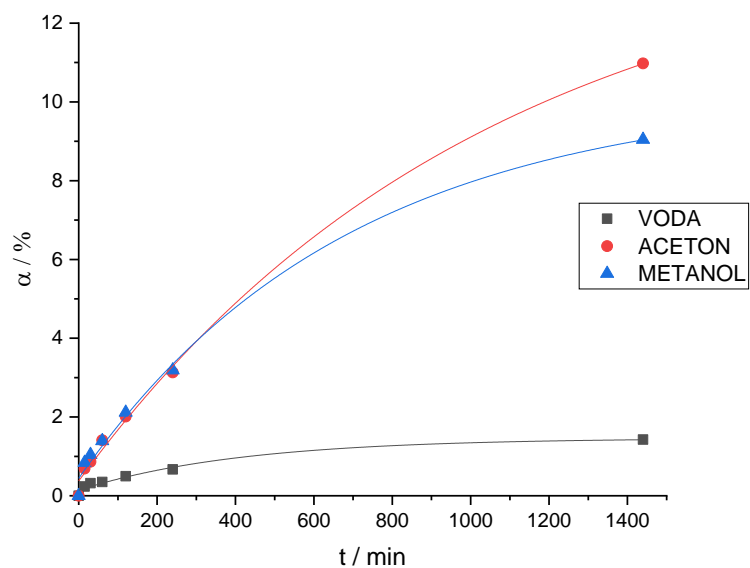
Slika 28. Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istezanju za epruvete ispisane pod kutom od 90° i sva vremena naknadnog očvršćivanja (0 min, 5 min, 15 min)

#### 4.2. Kemijska svojstva

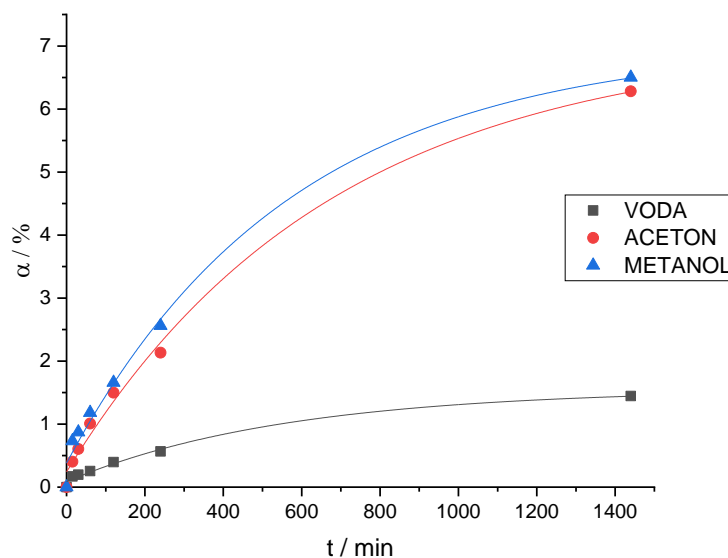
Na slici 29. prikazana je ovisnost stupnja bubrenja u vodi, acetonu, metanolu za uzorke smole koji nisu podvrgnuti naknadnom očvršćivanju. Na slici 30. prikazana je ovisnost stupnja bubrenja u vodi, acetonu, metanolu za uzorke smole koji su podvrgnuti naknadnom očvršćivanju u 405 nm komori u trajanju od 5 minuta, a na slici 31. ovisnost stupnja bubrenja u istim otapalima za uzorke koji su naknadno očvršćeni 15 minuta.



Slika 29. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja u vodi, acetonu i metanolu za uzorke koji nisu postobrađeni



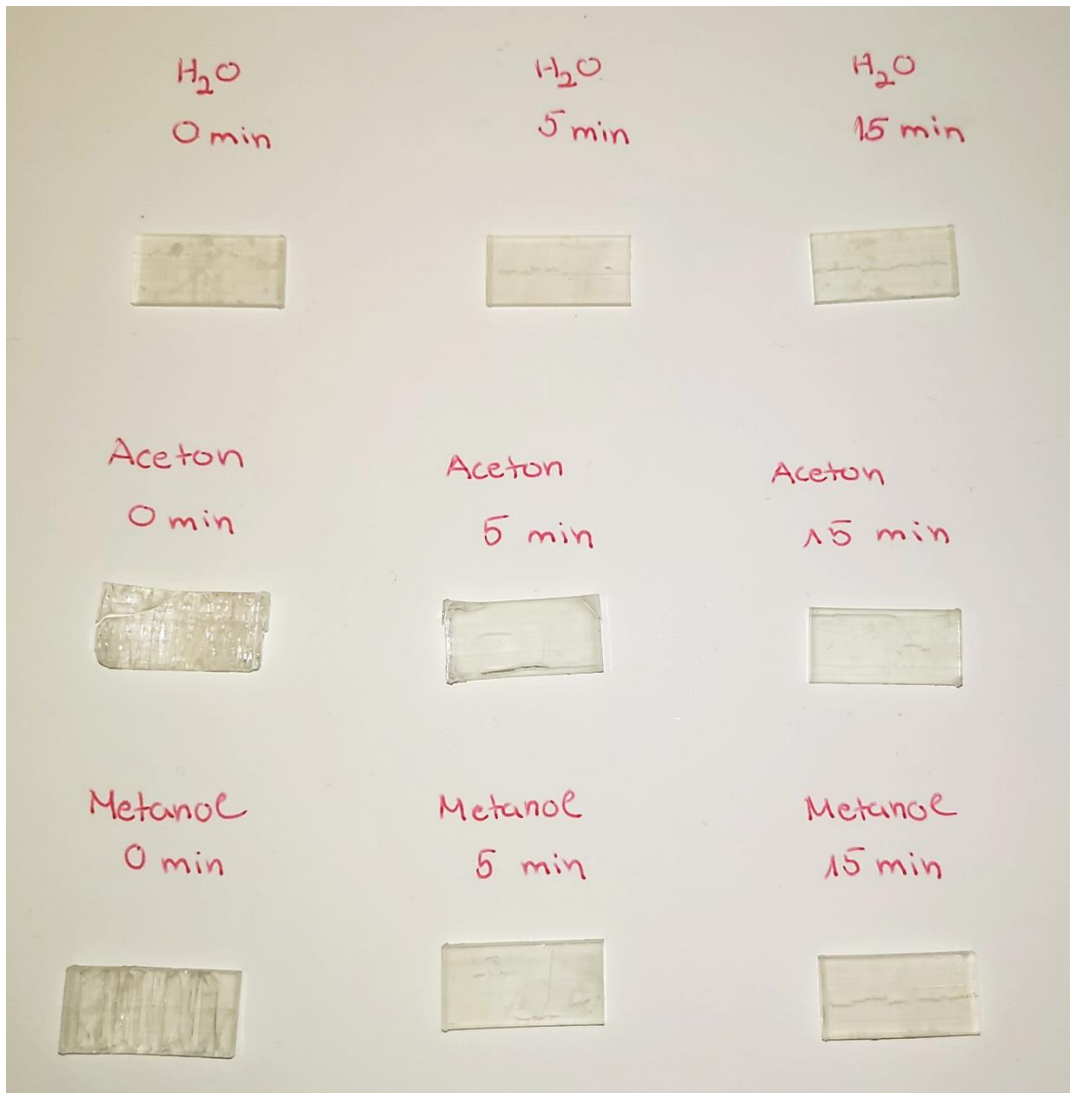
Slika 30. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja u vodi, acetonu i metanolu za uzorke koji su naknadno očvršćeni u trajanju od 5 min



Slika 31. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja u vodi, acetonu i metanolu za uzorke koji su naknadno očvršćeni u trajanju od 15 min

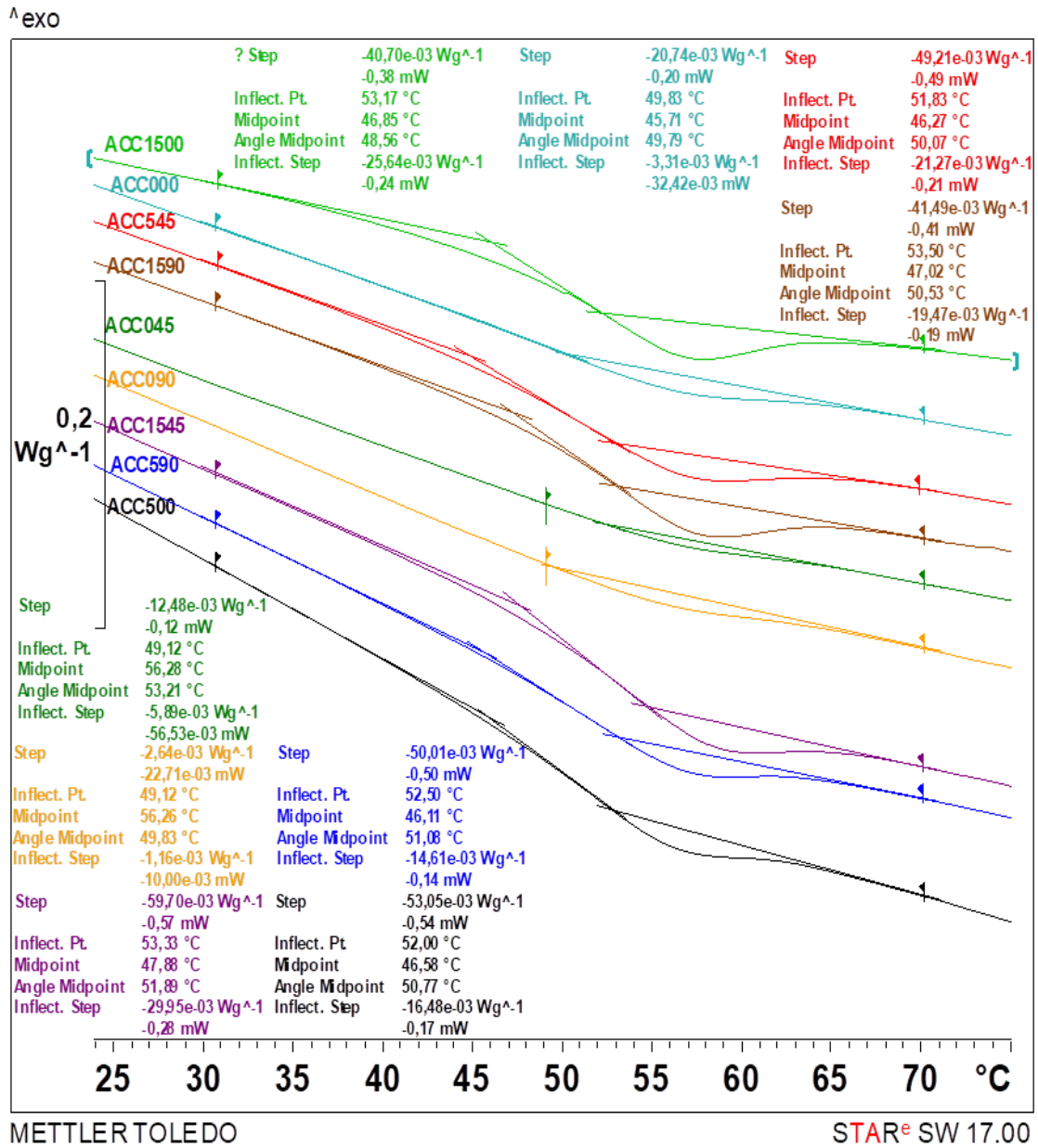
Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da svi uzorci bubre u određenoj mjeri u svim otapalima. Nakon 24 sata, uočeno je kako najveće stupnjeve bubrenja imaju uzorci bubreni u acetonu, a potom u metanolu. Voda je najmanje prodirala u uzorke što dokazuju niski stupnjevi bubrenja uzoraka u vodi koji iznose od 0,57 % za naknadno očvršnut uzorak u trajanju od 15 minuta pa do 1,70% za uzorak koji nije podvrgnut naknadnoj obradi u komori za očvršćivanje. Također nakon 24 sata, uočava se da je kod uzorka koji nije naknadno očvršnut u komori, a koji je bubren u acetonu, postignuto bubrenja u tolikoj mjeri da je došlo do odlamanja dijelova uzorka. Za taj uzorak nije bilo moguće izračunati stupanj bubrenja nakon 24 sata pa te točke nema na grafu. Slika 32. prikazuje uzorke nakon 24 sata bubrenja. Uzorci kod kojih postoji veći afinitet prema otapalu imat će veći stupanj bubrenja. Uzorci smole pokazuju veći afinitet prema organskim otapalima acetonu i metanolu, dok prema vodi pokazuju vrlo mali afinitet.

Osim navedenoga, zaključuje se kako prodiranje otapala, osim o prirodi otapala, uvelike ovisi i o trajanju naknadnog očvršćivanja uzoraka u 405 nm komori. Primijećen je trend smanjenja apsorpcije otapala s porastom vremena izlaganja uzoraka zračenju u 405 nm komori. Ovakav trend može se, kao i kod mehaničkih svojstava, objasniti činjenicom kako sa sve dužim izlaganjem zračenju raste gustoća umreženja polimera čime se smanjuje sposobnost bubrenja.

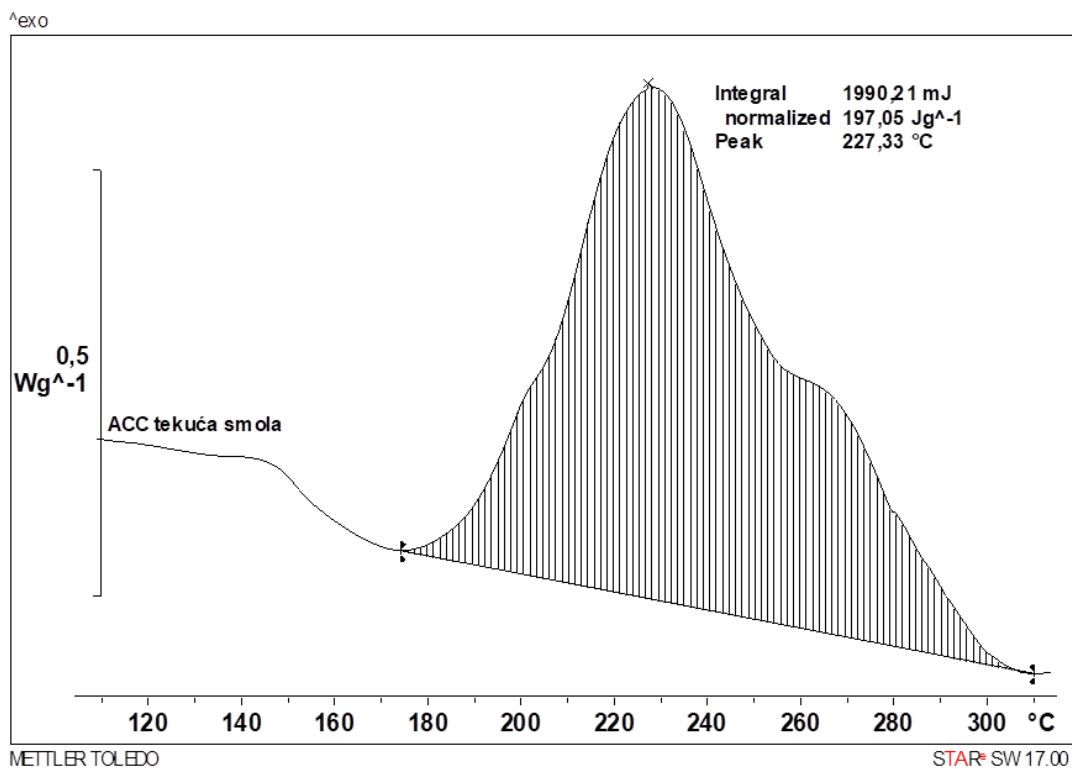


Slika 32. Uzorci koji nisu naknadno očvršnuti (0 min), te uzorci naknadno očvršnuti u trajanju od 5 i 15 minuta nakon 24 sata bubrenja u otapalima vodi, acetonu i metanolu

### 4.3. Toplinska svojstva



Slika 33. Termogrami uzoraka svih kutova ispisa ( $0^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$ ) i vremena očvršćivanja (0 min, 5 min, 15 min)



Slika 34. Termogram uzorka tekuće smole

Tablica 2. Temperature staklastog prijelaza određene na nekoliko načina,  $\Delta C_p$  i entalpija očvršćivanja

Uzorak	Vrijeme očvršćivanja / min	Kut ispisa / °	Debljina sloja / mm	$T_g$ inflect / °C	$T_g$ Midpoint / °C	$T_g$ , Angle Midpoint / °C	$\Delta C_p$ / $W g^{-1}$	$\Delta H$ / $J g^{-1}$
ACC000	0	0	0,05	49,8	45,7	49,8	$-3,31 \times 10^{-3}$	/
ACC500	5	0	0,05	52,0	46,6	50,8	$-16,48 \times 10^{-3}$	/
ACC1500	15	0	0,05	53,2	46,8	48,6	$-25,64 \times 10^{-3}$	/
ACC045	0	45	0,05	49,1	56,3	53,2	$-5,89 \times 10^{-3}$	/
ACC545	5	45	0,05	51,8	46,3	50,1	$-21,27 \times 10^{-3}$	/
ACC1545	15	45	0,05	53,3	47,9	51,9	$-29,95 \times 10^{-3}$	/
ACC090	0	90	0,05	49,1	56,3	49,8	$-1,16 \times 10^{-3}$	/
ACC590	5	90	0,05	52,5	46,1	51,1	$-14,61 \times 10^{-3}$	/
ACC1590	15	90	0,05	53,5	47,0	50,5	$-19,47 \times 10^{-3}$	/
ACC tekuća smola	0	/	/	/	/	/	/	197,05

Nakon provedene DSC analize, dobivene su informacije o toplinskim svojstvima uzoraka AnyCubic 3D Printing UV Sensitive smole različitih kutova ispisa te različitih vremena očvršćivanja u 405 nm komori. Slika 33. prikazuje rezultate ispitivanja toplinskih svojstava 3D-ispisanih uzoraka, a slika 34. rezultate ispitivanja za tekuću smolu.

Dobivene su informacije o temperaturi staklastog prijelaza koja može biti karakterizirana temperaturom infleksijske točke ( $T_{g, \text{inflect}}$ ), temperaturom dobivenom metodom tangente ( $T_{g, \text{Midpoint}}$ ) te temperaturom dobivenom iz točke presjeka simetrale kuta odnosno središta kuta ( $T_{g, \text{Angle Midpoint}}$ ). Osim toga, određene su i vrijednosti  $\Delta c_p$  i entalpija očvršćivanja tekuće smole.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da temperatura staklastog prijelaza te  $\Delta c_p$  u materijalu ovise o kutu ispisa pojedinog uzorka te o uvjetima postobrade, odnosno vremenu očvršćivanja u komori. Također razlikuju se staklišta dobivena različitim metodom određivanja.

Najmanju i jednaku vrijednost temperature staklastog prijelaza, dobivenu iz točke infleksije, od svih 3D-ispisanih uzoraka imaju uzorci ispisani pod kutovima  $0^\circ$  i  $90^\circ$  koji nisu naknadno očvršnuti, a najveću vrijednost pokazuje uzorak ispisani pod kutom od  $90^\circ$  koji je naknadno očvršnut u komori u trajanju od 15 minuta.

Kada se promatra kut ispisa  $0^\circ$  najmanje staklišta ima uzorak koji nije očvršnut u komori, a najveće onaj koji je očvršnut u trajanju od 15 minuta. Kod kuta ispisa od  $45^\circ$ , uzorak s najvećim staklištem je onaj koji je očvršnut 15 minuta u komori, a najmanje ima onaj koji nije naknadno očvršnut.

Staklišta određeno prema metodi tangente, za 3D-ispisane uzorke, pokazuje najmanju vrijednost za uzorak ispisani pod kutom od  $0^\circ$  koji nije naknadno očvršnut u komori, a najveću vrijednost imaju uzorci ispisani pod kutom od  $45^\circ$  i  $90^\circ$  koji nisu naknadno očvršnuti u komori.

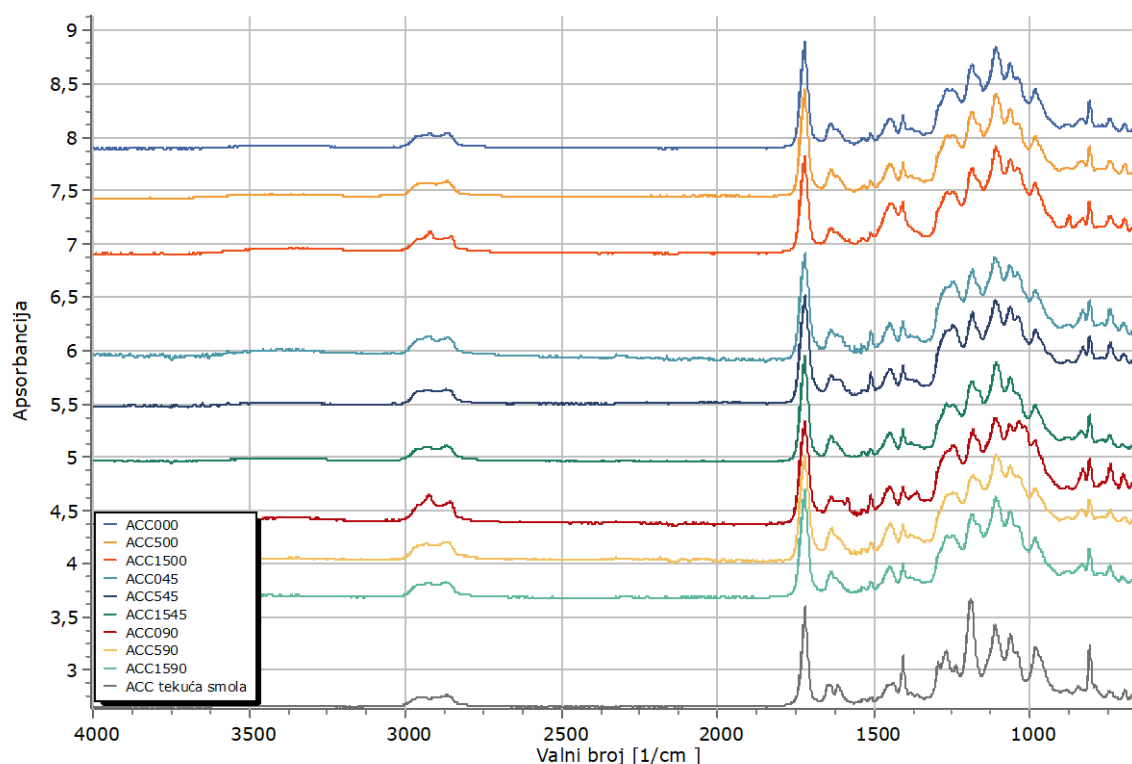
Temperatura staklastog prijelaza dobivena iz točke presjeka simetrale kuta 3D-ispisanih uzoraka postiže najmanju vrijednost za uzorak ispisani pod kutom od  $0^\circ$  koji je naknadno očvršnut u komori u trajanju od 15 minuta, a najveću vrijednost ima uzorak ispisani pod kutom od  $45^\circ$  koji nije naknadno očvršnut u komori.



Vrijednosti  $\Delta c_p$  su negativne. Najveću  $\Delta c_p$  pokazuje uzorak ispisan pod kutom od  $45^\circ$  te naknadno očvrstnut u trajanju od 15 minuta, a najmanju  $\Delta c_p$  uzorak ispisan pod kutom od  $90^\circ$  koji nije naknadno očvrstnut.

Iz dobivenih mjerenja vidljivo je kako su vrijednosti staklišta te  $\Delta c_p$  vrlo slične za sve 3D-ispisane uzorke, što ukazuje da kut ispisa te naknadna obrada zračenjem ne pokazuju značajan utjecaj na toplinska svojstva ispitivanih uzorka. Također, za uzorak tekuće smole moguće je odrediti vrijednost entalpije potpunog umreženja, a kod 3D-ispisanih uzoraka ta promjena ne postoji.

#### 4.4. FTIR analiza



Slika 35. Grafička ovisnost apsorbancije o valnom broju za sve uzorke

Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom je analitička tehnika pomoću koje su određene funkcionalne skupine i opis vibracija za 3D-ispisane uzorke te uzorak neobrađene smole na osnovi epoksida. Dobiveni spektri prikazani su na slici 35.

Na valnom broju  $3380\text{ cm}^{-1}$ , vidljiv je širok apsorpcijski maksimum koji predstavlja OH istezanje koje je prisutno u svim uzorcima. Slab signal ukazuje na malu koncentraciju OH skupina u uzorcima. Kod tekuće smole ta vrpca nije prisutna. Takav smanjeni intenzitet može biti uzrokovan okolinom zbog koje je maksimum vibracija OH skupina niži. Apсорpcijski maksimum na  $2960\text{ cm}^{-1}$ , označava asimetrično istezanje C-H veze u  $\text{CH}_3$  skupini, a maksimum na  $2919\text{ cm}^{-1}$  asimetrično istezanje C-H veze u  $\text{CH}_2$  skupini. Simetrično istezanje C-H veze u  $\text{CH}_3$  skupini prikazano je na valnom broju  $2867\text{ cm}^{-1}$ . Apсорpcijski maksimumi na  $1720\text{ cm}^{-1}$ , pripadaju istezanju C=O veze.<sup>37-44</sup>

Maksimum na  $1616\text{ cm}^{-1}$  predstavlja istezanje C=C veze aromatskog prstena i pojavljuje se kod uzorka neobrađene smole. Na  $1584\text{ cm}^{-1}$  i  $1510\text{ cm}^{-1}$ , vidljive su vrpce koje označavaju istezanje C=C veze aromatskog prstena. Vrpce na  $1448\text{ cm}^{-1}$  i  $1405\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju alifatskom  $\text{CH}_3$  asimetričnom savijanju. Na  $1270\text{ cm}^{-1}$ , prisutno je asimetrično istezanje C-O veze koje je najuočljivije na spektru neobrađene smole. Na 3D-ispisanim uzorcima taj maksimum je širok te slabo vidljiv.<sup>37-44</sup>

Maksimum na  $1248\text{ cm}^{-1}$ , kod 3D-ispisanih uzoraka, predstavlja simetričnu vibraciju epoksi prstena gdje se sve tri veze istežu i skupljaju u fazi. Ta vibracija za uzorak neobrađene smole uočava se na  $1236\text{ cm}^{-1}$ . Na  $1190\text{ cm}^{-1}$ , postoji asimetrično C-O istezanje vidljivo na spektru neobrađene smole, dok su kod 3D-ispisanih uzoraka te vibracije vidljive na nešto nižem valnom broju, odnosno na  $1184\text{ cm}^{-1}$ . Vrpca na  $1111\text{ cm}^{-1}$ , govori o postojanju asimetričnog aromatskog C-O istezanja. Na valnom broju  $1064\text{ cm}^{-1}$ , prisutno je simetrično C-O istezanje na spektrima svih uzoraka.<sup>37-44</sup>

Karakteristične vibracije epoksi prstena, odnosno asimetrično C-O-C istezanje pri čemu se jedna C-O veza isteže, a druga skuplja, vidljivo je na svim spektrima, na valnom broju  $983\text{ cm}^{-1}$  s ramenom na  $967\text{ cm}^{-1}$ .<sup>37-44</sup>

Maksimum na  $832\text{ cm}^{-1}$ , odgovara savijanju C-H veze p-supstituiranog benzenskog prstena. Na  $809\text{ cm}^{-1}$ , vidljive su vibracije epoksi prstena, preciznije C-O-C istezanje pri kojem se dvije C-O veze istežu dok se C-C veza skuplja. Apсорpcijski maksimumi na  $745\text{ cm}^{-1}$  i  $698\text{ cm}^{-1}$  predstavlja aromatsko C-H savijanje, a obje vibracije uočljive su na svim uzorcima.<sup>37-44</sup>

FTIR analizom nisu uočene razlike u spektrima uzoraka s različitim vremenom naknadnog očvršćivanja u  $405\text{ nm}$  komori.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom završnom radu istražen je utjecaj parametara izrade i naknadne obrade na svojstva epoksidne smole korištene za 3D-ispis DLP tehnologijom aditivne proizvodnje. Cilj rada bio je odrediti utjecaj kuta ispisa te vremena očvršćivanja u 405 nm komori na mehanička, kemijska i toplinska svojstva 3D-ispisanih uzoraka. Također, jedan od zadataka bio je identificirati prisutne funkcionalne skupine i definirati opis vibracija u uzorcima neobrađene smole te u 3D-ispisanim uzorcima.

Na 3D-pisaču uspješno su ispisane epruvete pod kutovima od  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  i  $90^\circ$  u odnosu na smjer djelovanja sile na mehaničkoj kidalici. Trećina od ukupnog boja epruveta ispisanih pod pojedinim kutom, očvrsnuta je u 405 nm komori u trajanju od 5 minuta, druga trećina očvrsnuta je u trajanju od 15 minuta, a zadnja trećina epruveta nije podvrgnuta očvršćivanju.

Kroz provedenu eksperimentalnu analizu, dobiveni su važni uvidi u povezanost parametra izrade i naknadne obrade na svojstva AnyCubic 3D Printing UV Sensitive epoksidne smole.

Ispitivanjem mehaničkih svojstava na mehaničkoj kidalici, zaključuje se kako mehanička svojstva ispisanih epruveta ovise o kutu ispisa te vremenu naknadnog očvršćivanja. Vidljivo je da epruvete ispisane pod kutom od  $90^\circ$  pokazuju najveću čvrstoću i žilavost te najmanju vrijednost modula elastičnosti. S druge strane, kako se kut ispisa smanjuje, opaža se smanjenje čvrstoće i žilavosti epruveta. Konkretno, epruvete ispisane pod kutom od  $0^\circ$ , u pravilu imaju najmanju čvrstoću i žilavost, a najveći modul elastičnosti. Osim toga, dokazano je kako uzorci koji nisu naknadno obrađeni ili su kraće očvrsnuti pokazuju manju čvrstoću, ali veće prekidno istezanje i žilavost u usporedbi sa uzorcima ispisanim pod istim kutom, ali uz dužu postobradu u komori za očvršćivanje.

Ovakvi rezultati mogu se objasniti činjenicom da pri povećanju vremena apsorpcije zračenja dolazi do povećanja stupnja umreženja smole. Povećanjem stupnja umreženja dolazi i do povećanja čvrstoće polimera zbog dodatnih kovalentnih veze koje ojačavaju strukturu. Također, veći stupanj umreženja smanjuje sposobnost polimera da se elastično deformira i vrati u početno stanje.

Ispitivanjem kemijskih svojstava bubrenjem u vodi, acetonu i metanolu, dokazano je kako najveće stupnjeve bubrenja postižu uzorci koji nisu naknadno očvršnuti, a najmanje uzorci koji su najduže izloženi 405 nm svjetlu u komori za očvršćivanje. Također, uočeno je kako organska otapala, u odnosu na anorganska, značajnije prodiru u 3D-ispisane uzorke. Tako su najveći stupnjevi bubrenja dobiveni za uzorke koji su bubreni u acetonu, a potom u metanolu. Voda, kao anorgansko otapalo najmanje prodire u uzorke. Aceton se pokazao kao najagresivnije otapalo za uzorke od epoksidne smole, a najmanje agresivna je voda.

Ovakvi rezultati dokazuju činjenicu, kao i kod mehaničkih svojstava, da se polimer sve više umrežuje dužim izlaganjem zračenju. Veći stupanj umreženja dovodi do smanjenja sposobnosti bubrenja.

Ispitivanjem toplinskih svojstava uočeno je da svi 3D-ispisani uzorci imaju bliske vrijednosti temperature staklastog prijelaza te  $\Delta c_p$ . Posljedično, nije dokazan značajan utjecaj parametara izrade i naknadne obrade na toplinska svojstva uzoraka. FTIR analizom potvrđene su funkcionalne skupine i vibracije prisutne u 3D-ispisanim epruветama i uzorku tekuće smole, a koje su karakteristične za epoksidnu smolu. Također, FTIR analizom nisu uočene razlike u spektrima uzoraka s različitim vremenom naknadnog očvršćivanja u 405 nm komori.

Iz provedenog istraživanja i donesenih zaključaka, vidljiva je mogućnost široke primjene epoksidne smole kao materijala za 3D-ispis DLP tehnologijom, s naglaskom na prilagodbu parametara ispisa i naknadne obrade ovisno željenim svojstvima gotovog proizvoda te njegovom području primjene.

## 6. LITERATURA

1) Nicholson, J. W., The Chemistry of Polymers, 3rd Edition, RSC Publishing, Chatham, 2006., str. 1.-2., 12.-13.

2) [https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni\\_materijali\\_sve.pdf](https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf)

(pristup 20.05.2023.)

3) Gebhardt, A., Höttor, J. S., Additive Manufacturing: 3D Printing for Prototyping and Manufacturing, Hansen Publications, München, 2016., str. 2.

4) Gebhardt, A., Understanding Additive Manufacturing: rapid Prototyping, Rapid Tooling, Rapid Manufacturing, Hansen Publications; München, 2011., str. 5., 34.-52.

5) Govorčin Bajsić, E., Nastavni materijali iz kolegija Struktura i svojstva polimernih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.

6) Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Kratofil Krehula, Lj., Interna skripta iz vježbi iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022., str. 1.-2., 6.-7., 8.

7) Kratofil Krehula, Lj., Nastavni materijali iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.

8) Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2010., str. 8.-37., 117.

9) Hrnjak-Murgić, Z., Interna skripta Prirodni i sintetski polimeri, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014., str. 1., 7.-8., 33.

10) URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/periodic-copolymer>

(pristup 26.08.2023.)

11) URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/linear-polymer>

(pristup 26.08.2023.)

- 12) Hrnjak-Murgić, Z., Nastavni materijali iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- 13) Ebewele, R. O., Polymer Science and Technology, 1st Edition, CRC Press, New York, 2000., str. 55., 233., 337., 407.
- 14) Fried, J.R., Polymer Science & Technology, 3rd Edition, Pearson, New Jersey, 2014., str. 183.
- 15) Alfirević, I., Nauka o čvrstoći I, Tehnička knjiga, Zagreb, 1989., str. 12., 90.
- 16) Vrsaljko, D., Nastavni materijali iz kolegija Mehanika materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019.
- 17) Katančić, Z., Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2023.
- 18) Pelleg, J., Mechanical Properties of Materials, Springer, Dordrecht, 2013., str. 1.-16.
- 19) Callister Jr., W. D., Rethwisch, D. G., Materials Science and Engineering: An Introduction, 10th Edition, Wiley, New York, 2020., str. 699.-708.
- 20) URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=61792> (pristup 03.08.2023.)
- 21) URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=70350> (pristup 03.08.2023.)
- 22) Sander, A., Nastavni materijali iz kolegija Prosesi prijenosa i separacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- 23) Gvorčin-Bajsić, E., Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2023.
- 24) URL: [https://resources.perkinelmer.com/corporate/cmsresources/images/44-74542gde\\_dscbeginnersguide.pdf](https://resources.perkinelmer.com/corporate/cmsresources/images/44-74542gde_dscbeginnersguide.pdf) (pristup 26.08.2023.)
- 25) Ivanković, M., Nastavni materijali iz kolegija Fizikalna kemija polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- 26) Teraoka, I., Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties, Wiley, New York, 2002., str. 69.

- 27) Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing, 2d Edition, Springer, New York, 2015., str. 1.-2.
- 28) Vrsaljko, D., Nastavni materijali iz kolegija Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- 29) Pilipović, A., Aditivna proizvodnja, Polimeri 33 (2012) 3-4, 134-135
- 30) URL: [https://www.atum3d.com/includes/pdf/atum3D\\_Design\\_Guide.pdf](https://www.atum3d.com/includes/pdf/atum3D_Design_Guide.pdf)  
(pristup 04.09.2023.)
- 31) Agashe, K. D., Sachdeva, A., Chavan, S., 3D Printing and Advance Material Technology, International Journal of Grid and Distributed Computing 13, 2 (2020) 1899-1936
- 32) URL: [https://hmn.wiki/sh/Digital\\_Light\\_Processing](https://hmn.wiki/sh/Digital_Light_Processing) (pristup 04.09.2023.)
- 33) URL: <https://www.scribd.com/document/437140111/ISO-527-2-2012-pdf>  
(pristup 04.09.2023.)
- 34) URL: [https://www.anycubic.com/products/photon-m3?\\_pos=1&\\_psq=anycubic-photon-m3&\\_ss=e&\\_v=1.0](https://www.anycubic.com/products/photon-m3?_pos=1&_psq=anycubic-photon-m3&_ss=e&_v=1.0) (pristup 14.08.2023.)
- 35) <https://www.thomasnet.com/articles/custom-manufacturing-fabricating/digital-light-processing-dlp-3d-printing/> (pristup 04.09.2023.)
- 36) URL: <https://www.3djake.com/anycubic-3d-printer-and-accessories/wash-cure-20>  
(pristup 14.8.2023.)
- 37) URL: <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>  
(pristup 27.08.2023.)
- 38) Silverstein, R. M., Spectroscopy Chemistry NMR FTIR MS, str. 82.-92.
- 39) Kuptsov, A. H., Zhizhin, G. N., Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers, Elsevier Science, Amsterdam, 1998., str. xxiv-xxvi

40) Pretsch, E., Bühlmann, P., Badertscher, M., Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data, 4th Edition, Springer Berlin, Heidelberg, 2009., str. 287.-291.

41) URL: <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (pristup 27.08.2023.)

42) URL: [https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectrum-of-uncured-epoxy-resin-Peaks-at-305489-cm-1-corresponds-to\\_fig5\\_3341041](https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectrum-of-uncured-epoxy-resin-Peaks-at-305489-cm-1-corresponds-to_fig5_3341041) (pristup 27.08.2023.)

43) URL: <https://doi.org/10.3390/polym13081273> (pristup 27.08.2023.)

44) URL: <https://www.spectroscopyonline.com/view/the-infrared-spectra-of-polymers-v-epoxies> (pristup 27.08.2023.)