

Utjecaj parametara 3D-ispisa na kemijska i mehanička svojstva poli(vinil-butirala) i plastomernog poliuretana

Sršen, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:789977>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-30**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Sršen

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja **Dora Sršen**

Predala je izrađen završni rad dana: 9. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

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

dr. sc. Ivan Karlo Čingesar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Dajana Mikić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

izv. prof. 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: 12. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Sršen

UTJECAJ PARAMETARA 3D-ISPISA NA KEMIJSKA I MEHANIČKA SVOJSTVA
POLI(VINIL-BUTIRALA) I PLASTOMERNOG POLIURETANA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi povjerenstva:

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

dr. sc. Ivan Karlo Cingesar

dr. sc. Dajana Mikić

Zagreb, rujan 2024.

Zahvaljujem mentoru prof. dr .sc. Domagoju Vrsaljku na pruženoj prilici i asistentu dr. sc. Ivanu Karlu Cingesaru na savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Veliko hvala mojoj obitelji koja je samnom bila od prvog dana kroz sve životne nevolje i naravno sretno trenutke. Hvala mom Ž, koji se pobrinuo da svaki dan bude ispunjen najtoplijim riječima, osmijehom i najpozitivnijim mislima. Hvala mojim dragim kolegicama Ani i Leoni bez kojih protekle dvije godine ne bi bile iste.

Dora S.

Utjecaj parametara 3D-ispisa na kemijska i mehanička svojstva poli(vinil-butirala) i plastomernog poliuretana

SAŽETAK

Aditivna proizvodnja je proces trodimenzionalog ispisivanja tijela prethodno dizajniranog u računalnom programu koji se temelji na nanošenju materijala sloj po sloj do konačnog proizvoda. Proizvodnja rastaljenim filamentom jedan je od postupaka aditivne proizvodnje koji se temelji na nanošenju zagrijanog materijala sloj po sloj. Ovim postupkom 3D-ispisane su epruvete od poli(vinil-butirala) i plastomernog poliuretana pod kutovima 0° i 45° u različitim debljinama sloja.

U svrhu karakterizacije 3D-ispisanih dijelova izrađenih različitim debljinama slojeva i pod različitim kutovima provedeno je mehaničko ispitivanje statičkim vlačnim testom. Provedeno je ispitivanje kemijskih svojstava testom bubrenja kako bi se ispitala topljivost ovih materijala u različitim otapalima i FTIR analiza za potvrdu kemijskog sastava uzorka. Ispitivanje toplinskih svojstava istraženo je razlikovnom pretražnom kalorimetrijom.

Rezultati ispitivanja svojstava pokazali su kako uzorci ispisani pod kutom od 0° imaju veću vlačnu čvrstoću od uzoraka ispisanih pod kutom od 45°. Testom bubrenja utvrđena su otapala u kojima materijali najviše bubre, a FTIR analizom potvrđene su karakteristične skupine za oba materijala. Razlikovnom pretražnom kalorimetrijom utvrđeno je da plastomerni poliuretan sadrži amorfnu i kristalnu fazu, dok poli(vinil-butiral) pokazuje amorfna svojstva.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, proizvodnja rastaljenim filamentom, mehanička svojstva, toplinska svojstva, kemijska svojstva

Influence of 3D printing parameters on chemical and mechanical properties of poly(vinyl-butyril) and thermoplastic polyurethane

SUMMARY

Additive manufacturing is the process of three-dimensional printing of a body previously designed in a computer program. Fused filament fabrication is one of the processes of additive manufacturing, which is based on the application of heated material layer by layer to the desired model. Using this process, test tubes made of poly(vinyl-butyril) and thermoplastic polyurethane were printed at angles of 0° and 45° in different layer thicknesses.

For the purpose of characterizing 3D-printed parts made with different layer thicknesses and at different angles, mechanical a static tensile tests were performed. Chemical properties were tested by swelling test to test the solubility of these materials in different solvents and FTIR analysis was performed to confirm the chemical composition of the sample. Thermal properties were tested by differential scanning calorimetry.

The test results showed that samples printed at an angle of 0° have higher tensile strength than samples printed at an angle of 45°. The swelling test determined the solvents in which the materials swell the most, and the FTIR analysis confirmed the characteristic groups for both materials. Differential scanning calorimetry showed that thermoplastic polyurethane contains amorphous and crystalline phases, while poly(vinyl-butyril) shows amorphous properties.

Key words: additive manufacturing, fused filament fabrication, mechanical properties, thermal properties, chemical properties

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Polimeri.....	2
2.1.1. Podjela polimera.....	2
2.1.2. Plastomeri.....	4
2.2. Svojstva polimera.....	4
2.2.1. Mehanička svojstva.....	4
2.2.2. Kemijska svojstva.....	8
2.2.3. Toplinska svojstva.....	10
2.3. Polimerni materijali.....	10
2.3.1. Poli(vinil-butiral).....	10
2.3.2. Plastomerni poliuretani.....	11
2.4. Aditivna proizvodnja.....	12
2.4.1. Proizvodnja rastaljenim filamentom.....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. Ispitivani materijali.....	13
3.1.1. Poli(vinil-butiral).....	13
3.1.2. Plastomerni poliuretani.....	13
3.2. Modeliranje ispitnih tijela.....	13
3.2.1. Norma HRN EN ISO 527-2:2012.....	13
3.2.2. Računalni programi.....	14
3.3. FFF 3D-pisač.....	17
3.4. Karakterizacija 3D-ispisanih uzoraka.....	22
3.4.1. Mehanička svojstva.....	22
3.4.2. Toplinska svojstva.....	24
3.4.3. Kemijska svojstva.....	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. Mehanička svojstva.....	27
4.2. Toplinska svojstva.....	33
4.3. Kemijska svojstva.....	35

4.3.1. Test bubrenja.....	35
4.3.2. FTIR analiza.....	38
5. ZAKLJUČAK.....	40
6. POPIS SIMBOLA.....	42
7. LITERATURA.....	44
8. ŽIVOTOPIS.....	46

1. UVOD

Aditivna proizvodnja predstavlja skup postupaka koji omogućavaju trodimenzionalni ispis prethodno modeliranog tijela u računalnim programima. Zbog značajnog razvoja u kvaliteti 3D-ispisa, od brze izrade prototipova koji su služili kao pokazatelji pojedinih faza u procesu stvaranja gotovog proizvoda, primjena ove tehnologije sada omogućuje izravan ispis dijelova za konačan proizvod [1].

Aditivna proizvodnja omogućuje trodimenzionalni ispis nanošenjem materijala sloj po sloj. Svaki sloj predstavlja tanki poprečni presjek tijela izvedenog iz podataka CAD datoteke. Svojstva 3D-ispisanih modela ovise o tome kako su slojevi kreirani i o načinu povezivanja slojeva međusobno [1].

Materijali koji su inicijalno bili namjenjeni za aditivnu proizvodnju bili su polimerni materijali i voskovi, a zatim su se počeli koristiti i kompoziti te metali i keramika [1].

Prednosti aditivne proizvodnje očituju se mogućnosti 3D-ispisa složenih geometrijskih oblika, personaliziranja i modificiranja modela prema zahtjevima potrošača, smanjenju upotrebe kemikalija pa time ovakva vrsta proizvodnje postaje i ekološki prihvatljivija [2].

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimeri

Makromolekule sastavljene od niskomolekulskih tvari (monomera) koje se povezuju u polimerni lanac različitim procesima polimerizacije nazivaju se polimerima [3]. Makromolekulama se smatraju kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa, raspona od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Molekulska masa polimera produkt je stupnja polimerizacije koji označava broj ponavljanih monomernih jedinica i molekulske mase jedne ponavljajuće jedinice [4].

Nomenklatura polimera iskazuje se na dva različita načina, ovisno o njegovoj strukturi i ovisno o njegovom porijeklu. Nomenklaturom na osnovi podrijetla imenu polaznog monomera dodaje se prefiks -poli, npr. polietilen. Nedostaci ovakvog načina imenovanja očituju se u manjku preciznijih pravila. Temelj nomenklature na osnovi strukture je imenovanje prema ponavljajućoj konstitucijskoj jedinici koja se ponavlja u određenoj sekvenci, npr. polibutadien-block-polistiren [5].

2.1.2 Podjela polimera

1) Prema podrijetlu:

- a) prirodnog podrijetla - nastaju biosintezom u prirodi ili nastaju od monomera prirodnog podrijetla na primjer škrob, celuloza, hitin.
- b) sintetskog podrijetla - nastaju iz organskih ili anorganskih tvari. Polimeri nastali iz organskih tvari sadrže ugljikove atome u lancu, dok polimeri nastali iz anorganskih tvari sadrže metale te silicij, germanij, stroncij i polifosfazen [4,6].

2) Prema vrsti ponavljajućih jedinica:

- a) homopolimeri - u svojoj strukturi sadrže ponavljajuće jedinice jedne vrste
- b) kopolimeri - svojoj strukturi sadrže dvije ili više vrsta monomera u određenom redoslijedu

Kopolimeri mogu biti: alternirajući kopolimeri koji imaju naizmjeničan redoslijed ponavljajućih jedinica monomera (slika 1.), statistički kopolimeri koji imaju nasumičan redoslijed ponavljajućih jedinica (slika 2.), cijepljeni ili graft kopolimeri koji se sastoje od lanca

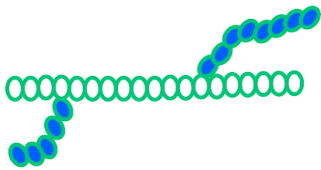
jedne vrste monomera na kojeg su vezani bočni lanci različitih vrsta monomera (slika 3.) te blok kopolimeri u kojima se pravilno i naizmjenično izmjenjuju blokovi više vrsta monomera (slika 4.) [4,6].



Slika 1. Alternirajući kopolimer [4]



Slika 2. Statistički kopolimer [4]

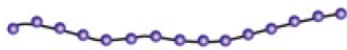


Slika 3. Graft kopolimer [4]

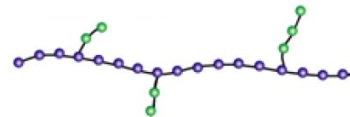


Slika 4. Blok kopolimer [4]

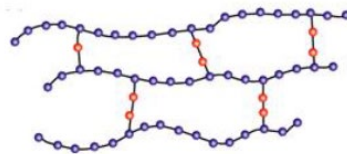
3) Podjela polimera s obzirom na strukturu: linearni, razgranati i umreženi.



Slika 5. Linearni polimer [6]



Slika 6. Razgranati polimer [6]



Slika 7. Umreženi polimer [6]

Linearni polimeri sadrže monomere vezane u kontinuiran linearni lanac (slika 5.), dok razgranati polimeri sadrže bočne lance vezane na glavni lanac (slika 6.). Umreženi polimeri predstavljaju više polimernih lanaca povezanih kemijskim vezama zbog kojih je ograničena pokretljivost polimera (slika 7.) [6].

4) Podjela prema termomehaničkim karakteristikama :

Dijele se na poliplaste i elastomere. Poliplasti se dalje mogu podijeliti na termoplaste (plastomere) i termosete (duromere). Elastomeri su umrežene strukture i imaju elastična svojstva, dok poliplasti imaju plastična svojstva. Plastomeri imaju neumreženu strukturu i mogu sadržavati kristalna i amorfna područja, dok su duromeri polimeri umrežene strukture [4,6].

2.1.3. Plastomeri

Plastomeri su polimerni materijali koji mogu imati razgranatu ili linearnu strukturu. Pri sobnoj temperaturi nalaze u staklastom stanju. Staklasto stanje jedno je od tri deformacijska stanja u kojem je polimer u krutom stanju. Imaju svojstvo topljivosti i taljivosti te zagrijavanjem do temperature taljenja ne mijenjaju kemijsku strukturu i ne dolazi do značajne promjene njihovih svojstava, stoga su više temperature pogodne za formiranje plastomera u željene oblike [5,6].

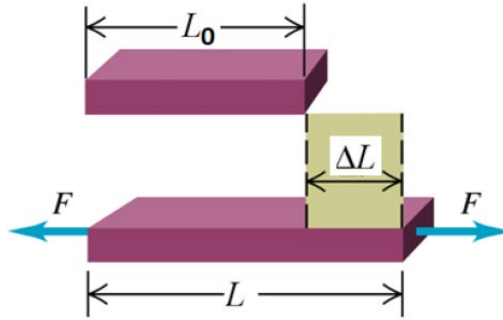
Plastomeri mogu biti amorfni ili kristalasti. Amorfni plastomeri imaju nepravilnu i neperiodičnu strukturu i karakteristika im je savitljivost i obradivost. Kristalasti plastomeri sadrže kristalna i amorfna područja, a udio ovih područja određuje svojstva takvog materijala. Veći udio kristalne faze povećava čvrstoću, gustoću i tvrdoću plastomera [7].

2.2. Svojstva polimera

2.2.1. Mehanička svojstva

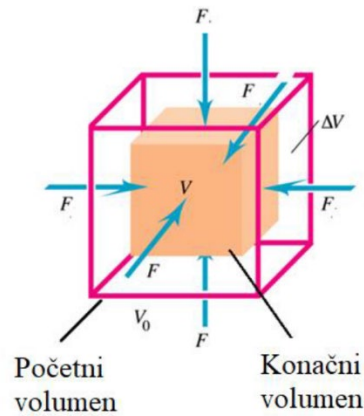
Mehanička svojstva su svojstva materijala koja opisuju kako određeni oblik naprezanja djeluje na materijal. Neke vrste naprezanja su vlačno, tlačno i smično naprezanje.

Vlačno naprezanje (slika 8.) može se opisati kao opiranje tijela na djelovanje sile okomito na graničnu plohu tijela i u smjeru od tijela prema van [8].



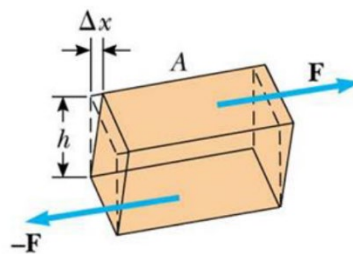
Slika 8. Prikaz vlačnog naprezanja [5]

Tlačno naprezanje (slika 9.) predstavlja opiranje tijela na djelovanje sile okomito na graničnu plohu tijela i u smjeru prema središtu tijela [8].



Slika 9. Prikaz tlačnog naprezanja [5]

Smično naprezanje (slika 10.) definira se kao opiranje tijela na tangencijalno djelovanje sile na površinu tijela [8].



Slika 10. Prikaz smičnog naprezanja [5]

Neka od mehanička svojstva su čvrstoća, istezljivost, žilavost i tvrdoća.

Čvrstoća materijala definira se kao sposobnost tijela da prenese opterećenja bez pojave oštećenja kao što je plastična deformacija, pukotina i lom. Razlikujemo vlačnu čvrstoću koja se u najčešće određuje, i smičnu čvrstoću. Čvrstoća i istezanje određuju se statičkim vlačnim testom na mehaničkoj kidalici u kojem ispitujemo ovisnost primjenjene sile o promjeni duljine epruvete. Obradom dobivenih podataka uz pomoć određenih formula (1), (2) i (3) dobiva se ovisnost naprezanja o istezanju iz koje se mogu odrediti vrijednosti naprezanja i istezanja u karakterističnim područjima (slika 11.) [9]. Vrijednost produljenja epruvete (ε) i naprezanja (σ):

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (1)$$

l – duljina epruvete

l_0 – početna duljina epruvete

Naprezanje u području Hookova zakona (linearnom početnom dijelu krivulje) :

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (2)$$

E – modul elastičnosti

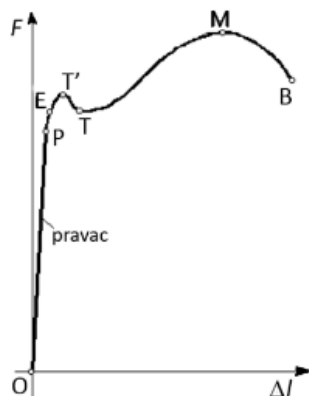
ε – produljenje epruvete

Za naprezanja izvan područja Hookova zakona :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (3)$$

F – sila

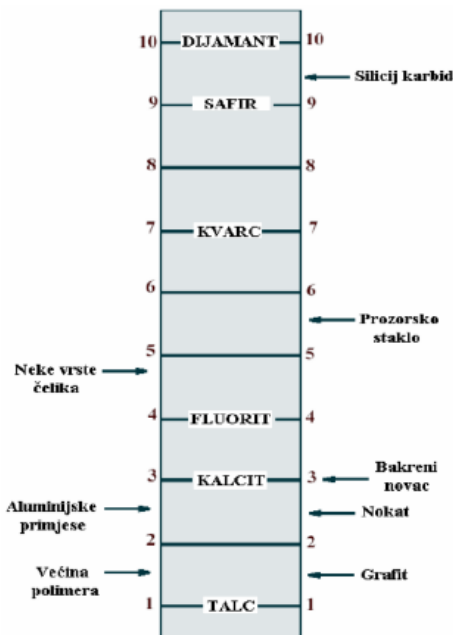
S_0 – početna površina poprečnog presjeka epruvete



Slika 11. Prikaz karakterističnih područja [8]

Na slici 11. označena su karakteristična područja uz čije vrijednosti se dolazi do zaključka o mehaničkim svojstvima ispitivanog materijala. Od točke O do točke P proteže se linearni dio krivulje u kojem vrijedi Hookov zakon. Iz nagiba pravca moguće je odrediti Youngov modul koji je mjera krutosti materijala. U ovom području deformacija je elastična i nema zaostalog naprezanja. Nakon točke E deformacija prestaje biti elastična i javlja se trajna deformacija na ispitivanom tijelu. Sila i produljenje epruvete rastu do točke T' u kojoj se pojavljuje vrat na epruveti te dolazi do blagog smanjenja sile do točke T dok produljenje i dalje raste. Od točke T do točke M dolazi do porasta sile i produljenja, a nakon nje sila opada do vrijednosti pri kojoj dolazi do loma epruvete [9].

Tvrdoća je svojstvo materijala kojim opisujemo otpornost lokalnom prodiranju tijela. Tvrdoća se mjeri tvrdomjerom različitim metodama mjerenja kao što su: ispitivanje tvrdoće zarezom i ispitivanje tvrdoće utiskivanjem. Kod ispitivanja tvrdoće zarezom koristi se Mohsova ljestvica tvrdoće. Mohsovom ljestvicom tvrdoće (slika 12.) prikazano je 10 minerala poredanih po tvrdoći od onog najmanje tvrdoće (1) do onog najveće tvrdoće (10). Glavni princip mjerenja je ukoliko je moguće zarezati površinu minerala iz Mohsove ljestvice tvrdoće ispitivanim uzorkom, uzorak je tvrdi od minerala. Načini ispitivanja tvrdoće utiskivanjem su tvrdoća po Brinellu, po Vickersu, po Rockwellu i po Shoreu. Temelj ispitivanja tvrdoće utiskivanjem je u mjerenju dubine utiska kojeg je stvorio utiskivač na ispitivanom materijalu [9,10].



Slika 12. Prikaz Mohsove ljestvice [8]

Žilavost je sposobnost materijala da plastičnom deformacijom razgradi naprezanja i na taj način povisi otpornost materijala na krti lom. Mjera za žilavost je udarni rad loma koji predstavlja energiju utrošenu za lom ispitnog uzorka [9].

2.2.2. Kemijska svojstva

Kemijska svojstva materijala opisuju interakciju ispitivanog materijala s različitim tvarima ili promjenu kemijskog sastava zbog promjene vanjskih čimbenika [6].

Topljivost je sposobnost ispitivanog materijala da s drugom tvari, obično otapalom stvara homogenu smjesu, dok ispitivani materijal može biti u čvrstom, kapljevatom ili plinovitom stanju [12]. Topljivost polimera ispituje se bubrenjem u određenom otapalu. Otapanjem polimera u otapalu dolazi do velike pokretljivosti molekula otapala, dok veće molekule polimera ostaju nepokretne. Zbog takve razlike u veličini čestica polimer će prvo apsorbirati niskomolekulsko otapalo tj. bubrit će u otapalu i stvarati gel. Nakon bubrenja dolazi do spontanog prijelaza molekula polimera u otapalo i otapanja polimera. Hoće li se polimer otapati u otapalu ovisi o njegovoj strukturi. Ukoliko je polimer neumrežen, otapat će se, a ukoliko je polimer umrežen neće doći do otapanja, već samo do bubrenja polimera i stvaranja gela. Razlog tomu su kemijske veze koje povezuju lance u umreženom polimeru i koji se ni na

kojoj temperaturi (osim temperaturi degradacije) ne mogu razdvojiti. Bubljenje je uzrokovano postojanjem afiniteta između polimera i otapala. Faktori koji uvelike određuju taj afinitet su Hildebrandov parametar topljivosti i Flory-Hugginsov parametar međudjelovanja. Hildebrandov parametar topljivosti mjera je intenziteta interakcija istovrsnih molekula i definiran je izrazom :

$$\delta = \sqrt{CED} \quad (4)$$

CED = gustoća kohezijske energije – jednaka energiji koju je potrebno utrošiti za isparavanje 1 cm³ tvari.

On opisuje intenzitet interakcija molekula u samom otapalu ili u samom polimeru. Kada su te vrijednosti slične ili jednake doći će do intenzivnog otapanja ili bubrenja polimera [3,11]. Flory-Hugginsov parametar međudjelovanja predviđa međudjelovanje između polimera i otapala na temelju njegove kritične vrijednosti koja iznosi $\chi_{kr.} = 0,5$. Određen je jednadžbom :

$$\chi_{1,2} = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \quad (5)$$

δ_1, δ_2 – Hildebrandov parametar topljivosti polimera i otapala

V_1 – molarni volumen otapala

Ukoliko je parametar međudjelovanja veći ili jednak 0,5 polimer nije topljiv u otapalu, a ukoliko je manji ili jednak 0,5 polimer je topljiv u otapalu [3].

Intenzitet bubrenja određen je porastom mase polimera i prikazuje stupnjem bubrenja (6) [11].

$$\alpha, \% = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (6)$$

m_0 - masa uzorka prije bubrenja

m - masa uzorka nakon bubrenja

2.2.3. Toplinska svojstva

Degradacija polimera je pojava raspada polimera na manje molekule, mijenjajući tako izgled i svojstva materijala. Može biti rezultat izloženosti visokim temperaturama, kisiku i ozonu, UV zračenju i mnogim drugim čimbenicima. Neki od utjecaja na degradaciju su: kemijski sastav, strukturne značajke kao što su, molekulska masa, raspodjela molekulske mase, umreženost, granatost i kristalnost [6].

Toplinska svojstva polimera su odgovor materijala izloženog određenoj toplini [6].

Temperatura staklastog prijelaza (T_g) predstavlja temperaturu na kojoj materijal počinje mekšati, tj. označava prijelaz iz staklastog stanja, u kojem molekule materijala mogu samo neznatno vibrirati, ali ne se i pokretati, u viskoelastično stanje u kojem dolazi do polaganog pokretanja molekula. T_g je svojstvo amorfni materijala [6,13].

Temperatura taljenja predstavlja temperaturu pri kojoj materijal prelazi iz krutog u kapljevitog agregatno stanje. Čvrsta i kapljevita faza se u talištu nalaze u termodinamičkoj ravnoteži. Na temperaturu taljenja utječe kemijska struktura materijala, tip međumolekulskih interakcija i fleksibilnost lanca. Što su jače međumolekulske interakcije to je viša temperatura taljenja, a što je lanac fleksibilniji veća je promjena entropije i temperatura taljenja je niža [6,13].

Određivanje toplinskih svojstava u ovom radu određivat će se razlikovnom pretražnom kalorimetrijom.

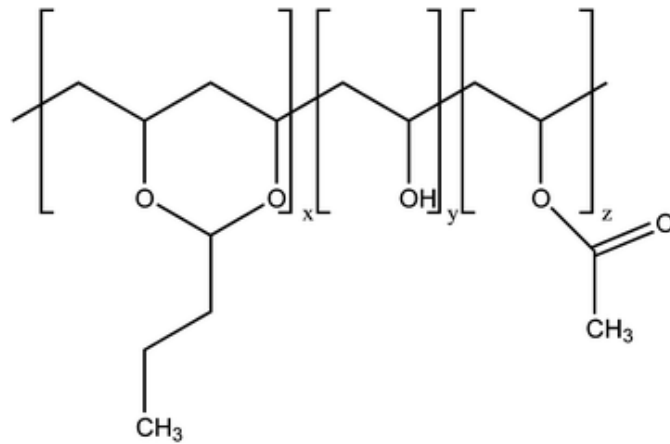
2.3. Polimerni materijali

Polimerni materijali su tvorevine koje u sebi sadrže polimer i određene dodatke/aditive kojima je svrha poboljšavanje svojstava polimera [3].

2.3.1. Poli(vinil-butiral)

Poli(vinil-butiral) se sastoji od nasumično raspoređenih monomernih jedinica vinil-butirala, vinil-alkohola i vinil acetata (slika 13.). Svojstva poli(vinil-butirala) ovisna su o sadržaju

hidroksila koji određuje adhezijske sposobnosti, stupanj umreženja te utječe na morfološke karakteristike [14,16].

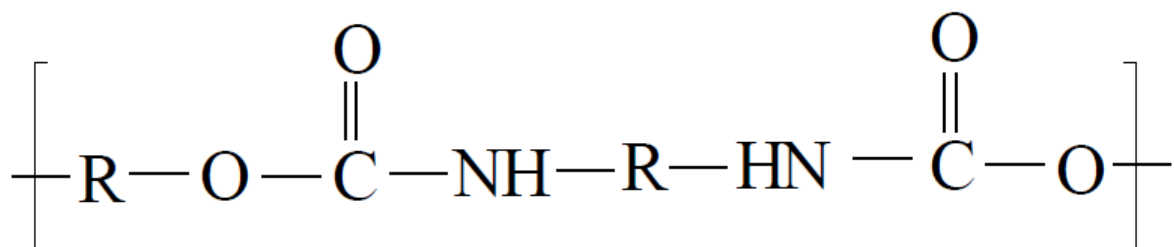


Slika 13. Monomerne jedinice od kojih je načinjen PVB [13]

PVB je transparentan, amorfni plastomer s izvrsnim optičkim svojstvima obzirom na prozirnost, stoga se koristi pri izradi vjetrobranskih stakla. Također pokazuje otpornost na UV zračenje te se njegova nanovlakna istražuju u antibakterijskim primjenama [15].

2.3.2. Plastomerni poliuretan

Karakteristika termoplastičnih elastomera je izostanak viskoelastičnog platoa tj. prijelaz se događa iz staklastog deformacijskog stanja direktno u viskofluidno stanje. Proizvodi se iz diizocijanata i poliola te se odlikuje fleksibilnošću i izdržljivošću. Zbog ovakvih svojstva koristi se za proizvodnju sportske opreme, obuće, automobilskih dijelova i višenamjenske poliuretanske pjene [4,6,7,17]. Općenita struktura poliuretana prikazana je na slici 14.



Slika 14. Prikaz općenite strukture poliuretana [4]

2.4. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja tj. 3D-ispis proces je stvaranja trodimenzionalnog objekta, prema stvorenom elektroničkom modelu, nanošenjem materijala sloj po sloj. Tehnologija je prvo korištena za brzu izradu prototipova koji su služili kao početni modeli u procesu stvaranja konačnog proizvoda, ali kasnije ovakva je tehnologija postala razvijenija i postalo je moguće pomoću nje izravno izraditi dijelove za konačni proizvod [1].

Aditivna proizvodnja zahtijeva prethodno izrađen željeni model u računalnom programu koji omogućava trodimenzionalno modeliranje [1]. Pomoću rezača (engl. *slicer*) model se dijeli u slojeve koji će poslužiti pri izradi modela 3D-pisačem koji nanosi materijal sloj po sloj na podlogu, stvarajući tako željeni objekt [18]. U ovom programu moguće je odrediti niz parametara 3D-ispisa kao što su kut ispisa, debljina sloja ispisa, temperatura ispisa prvog sloja i sljedećih slojeva, brzina ispisa te je moguće dodati različite vrste potpornih struktura koje će stabilizirati strukturu modela tijekom 3D-ispisa.

Jedan od postupaka aditivne proizvodnje je proizvodnja rastaljenim filamentom.

2.4.1. Proizvodnja rastaljenim filamentom

Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *fused filament fabrication*, FFF) tehnologija je aditivne proizvodnje korištena u ovom radu u kojoj se rastaljeni materijal istiskuje kroz mlaznicu koja se kreće po x- i z-osi, dok se podloga kreće po y-osi omogućavajući trodimenzionalni ispis.

Prvi korak u procesu ispisa je postavljanje i zagrijavanje materijala, zatim slijedi kretanje materijala pod pritiskom kroz mlaznicu te ekstruzija materijala i iscrtavanje po podlozi prema već prethodno definiranoj putanji. Nanošenjem slojeva rastaljenog materijala jedan na drugi dolazi do vezivanja materijala i naposljetku formiranja čvrste strukture [2].

Za ovakvu vrstu proizvodnje primjenjiv je bilo koji polimer ili materijal na bazi polimera koji se može taliti na zadanoj temperaturi bez degradacije. Najčešći polimerni materijali koji se koriste su termoplastični amorfni materijali kao što su akrilonitril/butadien/stiren (ABS) i polilaktid (PLA) [2].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Ispitivani materijali

Za ovaj rad korišteni materijali su poli(vinil-butiral) (PVB) češkog proizvođača Prusament i termoplastomerni poliuretani (TPU) poljskog proizvođača Devil Design.

3.1.1. PVB

PVB je materijal na osnovi poli(vinil-butirala), proizvodi ga tvrtka Prusament. Materijal je transparentan i vrlo higroskopian, stoga ga je potrebno osušiti u eksikatoru i sušioniku 2h na 50 °C prije korištenja. Sastav materijala čini 99 % poli(vinil-butirala) i približno 1 % aditiva i bojila [19].

3.1.2. TPU

TPU je materijal na osnovi poliuretana i proizvodi ga tvrtka Devil Design. Bijele je boje i karakterizira ga visoka kemijska otpornost i fleksibilnost. Materijal se sastoji od termoplastičnog poliuretanskog elastomera i bojila [20].

3.2. Modeliranje ispitnih tijela

Mehanička ispitivanja provodila su se na epruvetama 5B iz norme HRN EN ISO 527-2:2012 ispisanim pod kutovima 0° i 45° za PVB i 0° i 45° za TPU te debljine sloja 0,2 mm i 0,05 mm. Ispitivanje kemijskih svojstava provodilo se na pločicama dimenzija 20 mm x 55 mm x 1,5 mm ispisanih pod kutom 0° i debljine sloja 0,20 mm .

3.2.1. Norma HRN EN ISO 527-2:2012

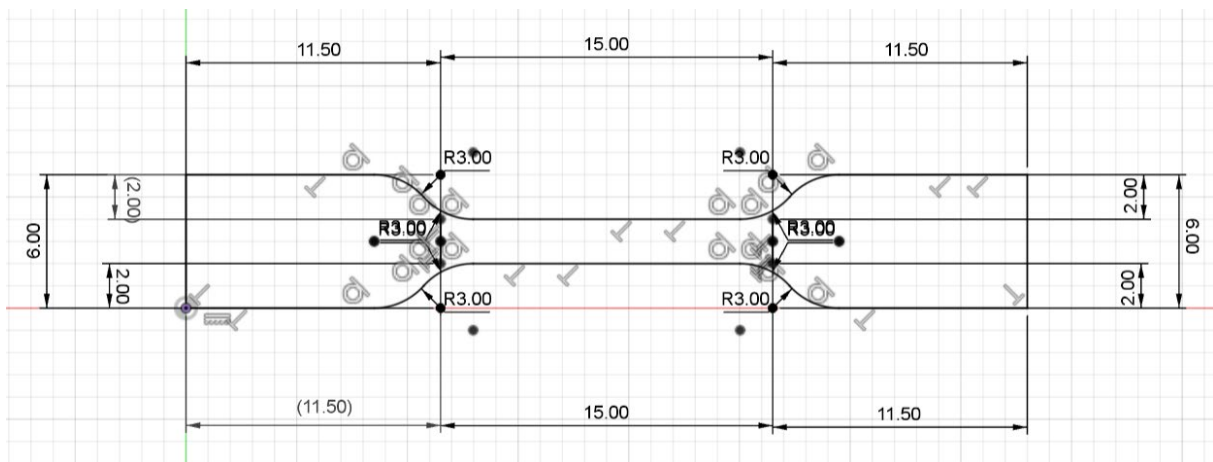
Mehanička ispitivanja provodila su se na epruvetama 5B iz norme HRN EN ISO 527-2:2012 (Plastika – Određivanje rasteznih svojstava – 2.dio : Uvjeti ispitivanja za prešanu i ekstrudiranu plastiku).

Tablica 1. Dimenzije za 5B ispitno tijelo u mm

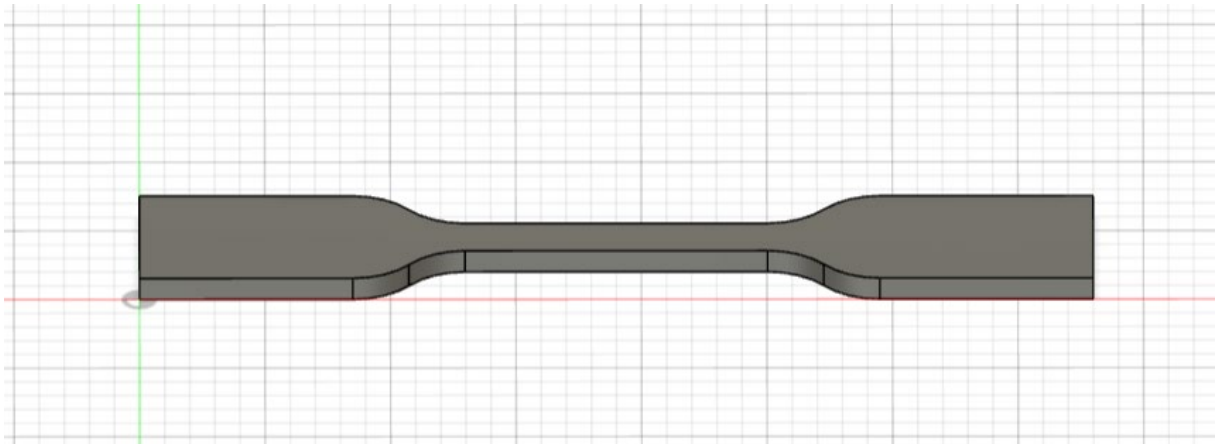
	Vrsta uzorka	5B
l_3	Ukupna duljina	≥ 35
b_2	Širina na krajevima	$6 \pm 0,5$
l_1	Duljina uskog dijela s paralelnim stranicama	$12 \pm 0,5$
b_1	Širina uskog dijela	$2 \pm 0,1$
r_1	Mali radijus	$3 \pm 0,1$
r_2	Veliki radijus	$3 \pm 0,1$
L	Početna udaljenost između hvatišta	20 ± 2
L_0	Mjerna duljina	$10 \pm 0,2$
h	Debljina	$1 \pm 0,1$

3.2.2. Računalni programi

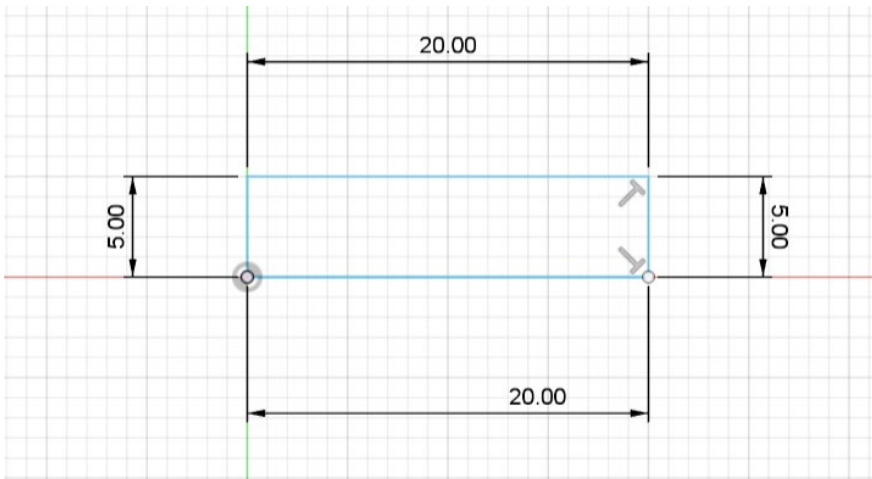
Za trodimenzionalno dizajniranje epruveta i pločica za ispitivanje kemijskih svojstava korišten je CAD računalni program Autodesk Fusion. Za potrebe ovog rada izrađena je epruveta tipa 5B (slike 15. i 16.) i pločica (slike 17. i 18.). Model je nakon završetka rada spremljen u STL format koji će se koristiti prilikom pripreme modela za 3D-ispis.



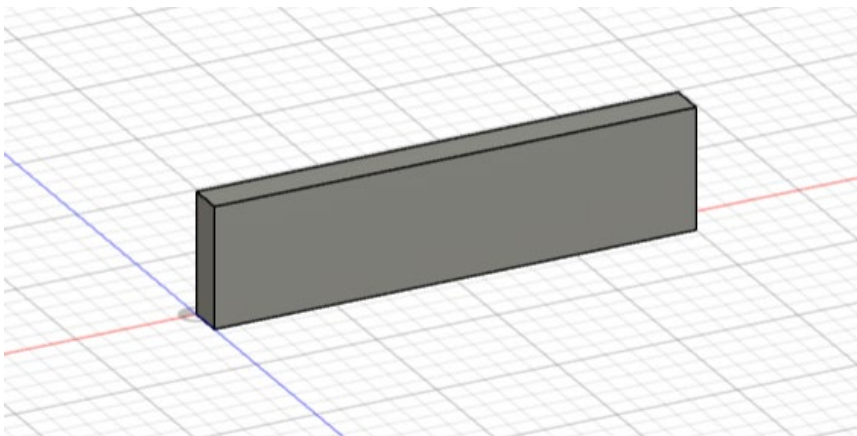
Slika 15. Skica epruvete 5B izrađene u Autodesk Fusion programu



Slika 16. Trodimenzionalni prikaz epruvete u Autodesk Fusionu

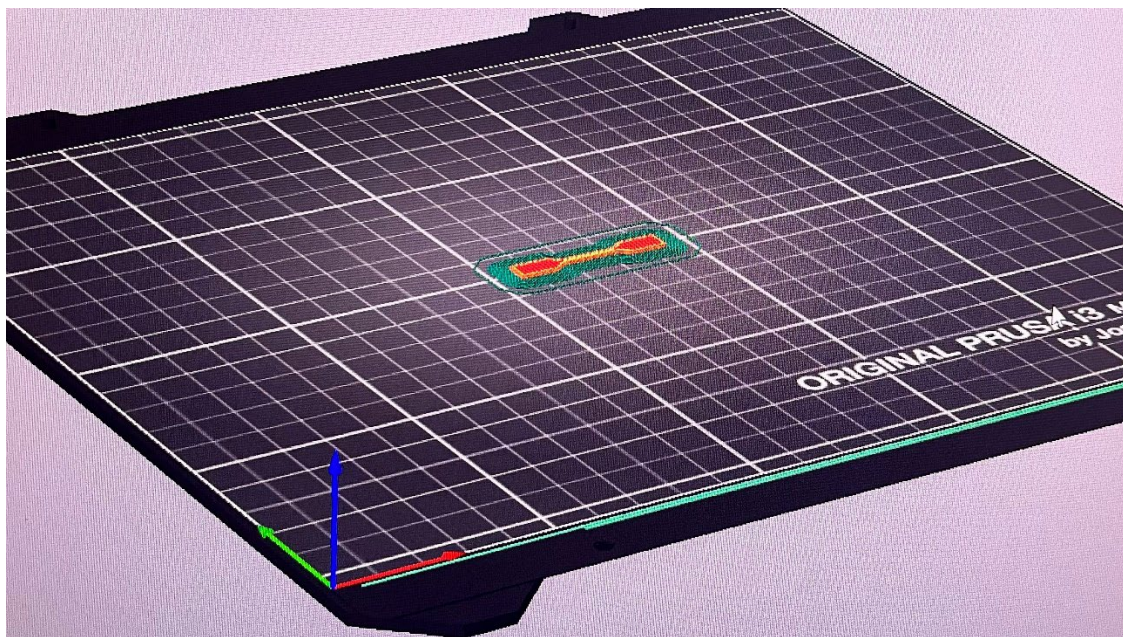


Slika 17. Skica pločice izrađena u Autodesk Fusion programu

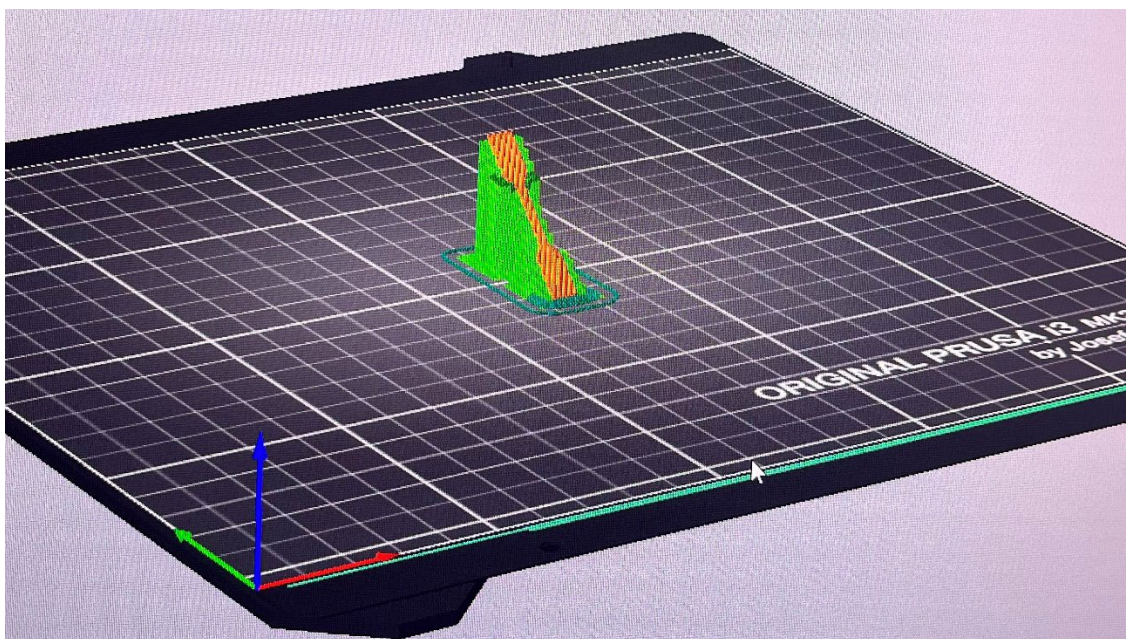


Slika 18. Trodimenzionalni prikaz pločice u Autodesk Fusionu

Spremljeni modeli u STL formatu učitaju se u rezaču gdje se epruvete namještaju pod određenim kutom (slike 19. i 20.) te odabiru parametri ispisa. Parametri ispisa koji će se primjeniti u ovom radu su debljina sloja i kut ispisa. Temperatura podloge tijekom ispisa PVB-a je 75 °C, a temperetaura ekstrudera 215 °C. Tijekom ispisa TPU-a temperatura podloge je 50 °C, a temperatura ekstrudiranja 235 °C.



Slika 19. Prikaz epruvete pod kutom 0° u odnosu na podlogu u rezaču



Slika 20. Prikaz epruvete podlogu s potpornom strukturom pod kutom 45° u odnosu na podlogu u rezaču

3.3. FFF 3D-pisač

Za 3D-ispis korišten je FFF pisač Original Prusa i3 MK3S+ MMU2S s glatkom podlogom. Prikazani su na slici 21.



Slika 21. Original Prusa i3 MK3S+ MMU2S 3D-pisač

Epruvete 3D-ispisane filamentom od poli(vinil-butirala) prikazane su na slikama 22 do 25.



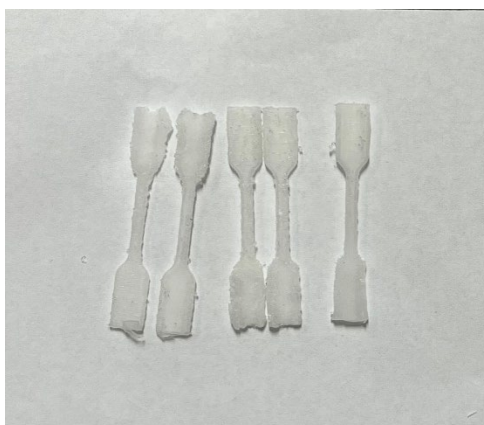
Slika 22. Prikaz 3D-ispisanih epruveta od PVB pod 0° debljine sloja 0,20 mm



Slika 23. Prikaz 3D-ispisanih epruveta od PVB pod 45° debljine sloja 0,20 mm

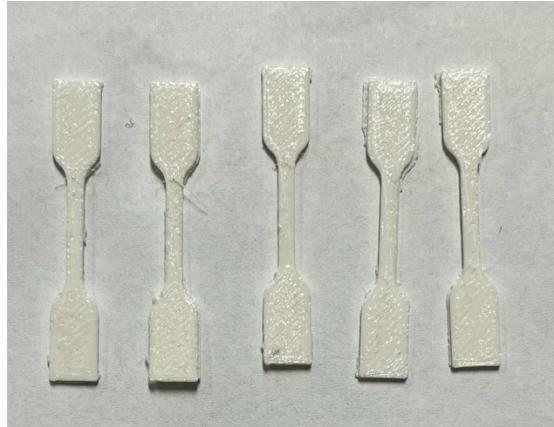


Slika 24. Prikaz 3D-ispisanih epruveta od PVB pod 0° debljine sloja 0,05 mm



Slika 25. Prikaz 3D-ispisanih epruveta od PVB pod 45° debljine sloja 0,05 mm

Epruvete 3D-ispisane filamentom od plastomernog poliuretana prikazane su na slikama 26 do 28.



Slika 26. Prikaz 3D-ispisanih epruveta od TPU pod 0° debljine sloja 0,20 mm



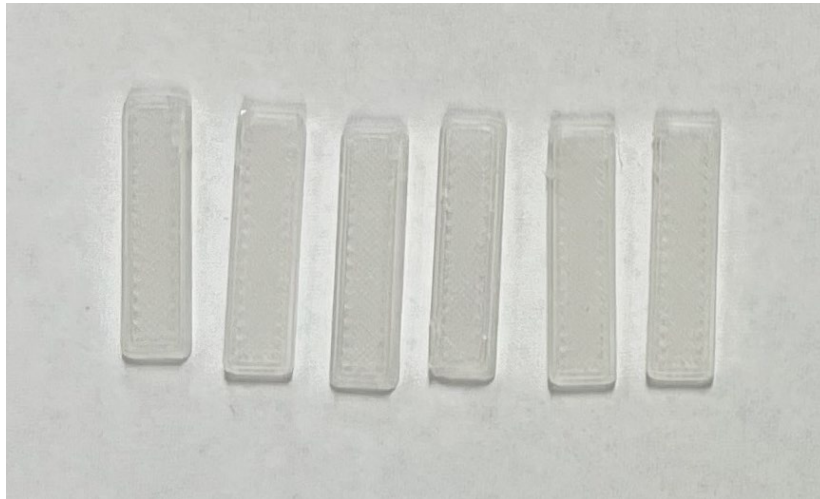
Slika 27. Prikaz 3D-ispisanih epruveta od TPU pod 45° debljine sloja 0,20 mm



Slika 28. . Prikaz 3D-ispisanih epruveta od TPU pod 0° debljine sloja 0,05 mm

Prilikom 3D-ispisa TPU epruveta debljine sloja 0,20 mm koje su ispisane pod kutom 45°C snižena je temperatura ispisa prvog sloja na 190 °C i sljedećih slojeva na 195 °C zbog neuspješnog ispisa pri uobičajnoj temperaturi.

Pločice 3D-ispisane filamentom od poli(vinil-butirala) prikazane su slikom 29.



Slika 29. Prikaz 3D-ispisanih pločica od PVB

Pločice 3D-ispisane filamentom od plastomernog poliuretana prikazane su slikom 30.



Slika 30. Prikaz 3D-ispisanih pločica od TPU

3D-ispis bio je uspješan za pojedine epruvete. Epruvete koje nije bilo moguće 3D-ispisati nalaze se u tablici.

Tablica 2. Popis neuspješno 3D-ispisanih epruveta

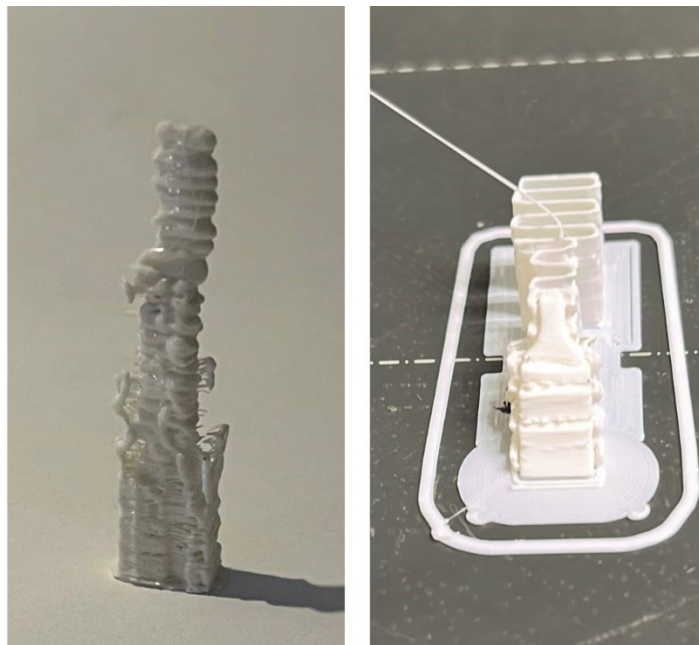
Materijal	Debljina sloja	Kut /°
PVB	0,20 mm	90
PVB	0,05 mm	90
TPU	0,20 mm	90
TPU	0,05 mm	90
TPU	0,05 mm	45

Prilikom pokušaja 3D-ispisa epruveta pod kutom od 90° u odnosu na podlogu korištene su različite potporne strukture kako bi se poboljšala stabilnost epruvete tijekom ispisa, no nije bilo uspješno (slike 31. i 32.).



Slika 31. Neuspješni pokušaji ispisa PVB epruveta pod kutom od 90° s različitim potpornim strukturama

Budući da 3D-ispisi na temperaturi 215 °C nisu bili uspješni, provedeni su pokušaji sa sniženom temperaturom ispisa na 210 °C i 205 °C.



Slika 32. Pokušaj 3D-ispisa TPU epruveta pod kutom od 90° i 45°

3.4. Karakterizacija 3D-ispisanih uzoraka

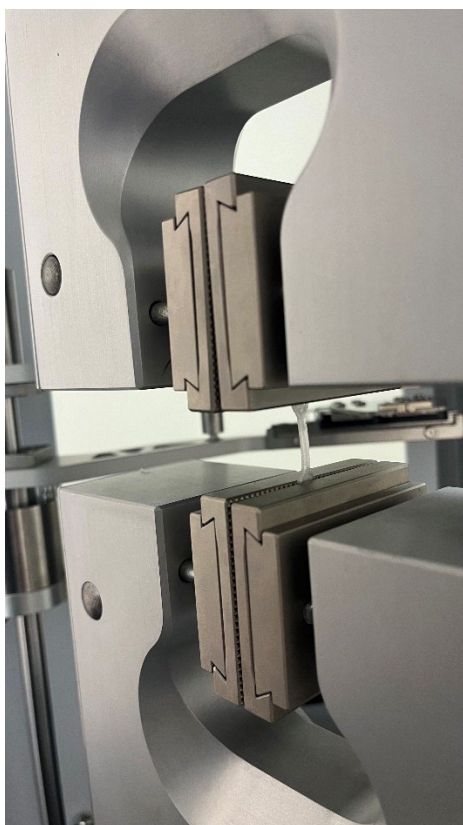
Za ovaj rad ispitivana su određena mehanička svojstva, kemijska svojstva i toplinska svojstva u cilju karakterizacije 3D-ispisanih dijelova izrađenih od poli(vinil-butirala) i plastomernog poliuretana pod kutovima 0° i 45° te debljinama sloja ispisa 0,05 mm i 0,20 mm.

3.4.1. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva su ispitana na kidalici SHIMADZU AGS-X 50kN prikazanoj na slici 33. Kidalica je uređaj koji se sastoji od donje nepomične i gornje pomične čeljusti između kojih se stavlja uzorak koji se ispituje, u ovom slučaju epruveta (slika 34.). Pričvršćenje uzorka između čeljusti odvija se pneumatskim upravljanjem te su korišteni hrapavi umetci. Kidalica pomoću osjetila sile mjeri silu korištenu tijekom ispitivanja na uzorku te je također tijekom ispitivanja mjereno produljenje epruvete uzrokovano djelovanjem sile na epruvetu.



Slika 33. Kidalica SHIMADZU AGS-X 50 kN



Slika 34. Položaj uzorka prije početka mjerenja

Tablica 3. Popis uzoraka za kidalicu

PVB	Kut /°	Debljina sloja
	0	0,05 mm
	0	0,20 mm
	45	0,05 mm
	45	0,20 mm
TPU	Kut /°	Debljina sloja
	0	0,05 mm
	0	0,20 mm
	45	0,20 mm

3.4.2. Toplinska svojstva

Određivanje toplinskih svojstava u ovom radu provedeno je razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. DSC analizom dobivaju se kvantitativni i kvalitativni podaci o fizikalnim i kemijskim promjenama materijala kao što su staklište, talište materijala i degradacija materijala. Ovom metodom toplinske analize mjeri se razlika toplinskog toka, koji je funkcija vremena i temperature, pri kontroliranoj brzini zagrijavanja između posudice s uzorkom i prazne referentne posudice (slika 35.). Mjerenje se provodi u kontroliranoj atmosferi [13].



Slika 35. Prikaz prazne referentne posudica

Mjerenje je provedeno na uređaju Mettler toledo TGA/DSC 3+ uređaju. Prije mjerenja svaki uzorak je pripremljen tako da su komadići puknutih epruveta s kidalice stavljeni u aluminijske posudice te je izvagana njihova masa. Posudice su poklopljene poklopcima na kojima su prethodno izbušene rupice kako bi se izjednačio tlak prilikom grijanja. Posudice su zatim smještene na numerirana mjesta u uređaju te je pokrenuto mjerenje.

Uzorci PVB-a prvo su hlađeni sa sobne temperature (25 °C) na 0 °C te zatim grijani do 220 °C brzinom 10 K/min. Uzorci TPU-a hlađeni su do -60 °C i zatim grijani do 240°C brzinom 10 K/min. Mjerenja su provedena u struji dušika pri protoku 30 mL/min.

Tablica 4. Popis uzoraka za ispitivanje razlikovnom pretražnom kalorimetrijom

Materijal	Debljina sloja	Kut/°	Masa /mg
PVB	0,20 mm	0	12,55
PVB	0,20 mm	45	11,99
PVB	0,05 mm	0	11,43
PVB	0,05 mm	45	9,71
TPU	0,20 mm	0	11,72
TPU	0,20 mm	45	11,10
TPU	0,05 mm	0	10,48

3.4.3. Kemijska svojstva

Ispitivanje topljivosti provedeno je testom bubrenja u šest otapala: acetonu, acetonitrilu, izopropanolu, etanolu, suncokretovom ulju i vodi. PVB i TPU pločice dimenzija 20 mm x 5 mm x 1 mm ispisane su 3D-pisačem i uronjene u navedena otapala. Mjerena je masa pločica prije uranjanja u otapalo i nakon uranjanja 15, 30, 60, 90, 120 i 1440 minuta. Masa pločica mjerena je na analitičkoj vagi Sartorius Analytic (slika 36.).



Slika 36. Sartorius Analytic vaga

Kako bi se potvrdio kemijski sastav korištenih materijala provedena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom. Ovom metodom analize moguće identificirati funkcionalne skupine i veze u molekuli na temelju apsorpcije infracrvenog zračenja. Apsorpcijom infracrvenog zračenja dolazi do vibriranja molekula u materijalu u trenutku kada je frekvencija infracrvenog zračenja jednaka frekvenciji vibracija veza u molekuli. Različite frekvencije infracrvenog zračenja odgovaraju pojedinoj vezi ili funkcionalnoj skupini u molekuli te se za svaku dobiva karakterističan signal na spektrogramu pomoću kojeg je moguća identifikacija uzorka [3].

Mjerenje je provedeno na uređaju PerkinElmer Spectrum One (slika 37.). Komadić puknute epruvete s kidalice prislonjen je na uređaj tako da prekriva površinu ATR kristala te je zategnut do odgovarajuće vrijednosti sile, kako ne bi došlo do oštećenja kristala.



Slika 37. PerkinElmer Spectrum One uređaj

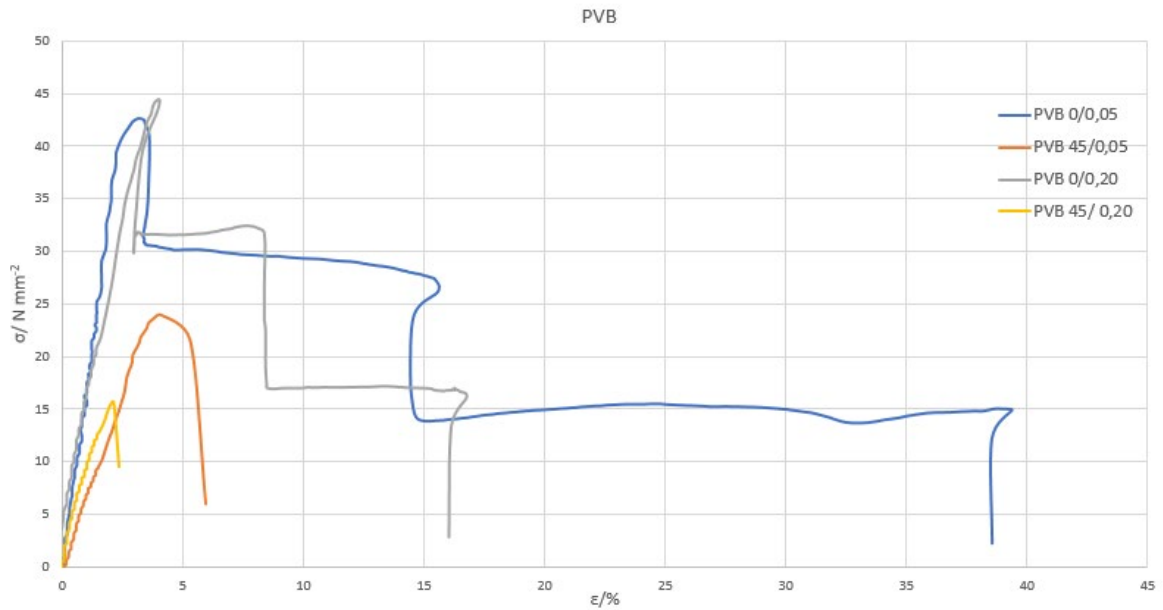
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Mehanička svojstva

Tablica 5. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava za PVB uzorke

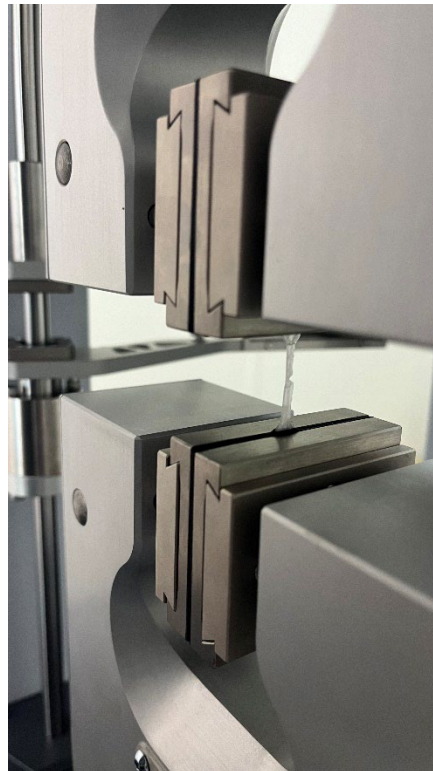
Ime uzorka	PVB							
	$\sigma_M /$ N mm ⁻²	$\varepsilon_M /$ %	$\sigma_y /$ N mm ⁻²	$\varepsilon_y /$ %	$\sigma_B /$ N mm ⁻²	$\varepsilon_B /$ %	$E /$ N mm ⁻²	$W /$ N m
PVB 0,05 mm 0°	39,4±6,0	3,4±0,3	42,3±1,9	3,3±0,4	19,3±8,4	31,6±14,7	1776,1±631,0	0,20±0,09
PVB 0,05 mm 45°	23,6±2,2	4,0±0,7	23,6±2,2	4,0±0,7	14,8±7,9	6,2±1,6	1679,5±1714,6	0,03±0,00
PVB 0,20 mm 0°	42,1±5,5	5,2±3,2	44,6±2,1	3,6±0,5	29,0±18,0	12,77±11,2	1188,9±159,4	0,07±0,07
PVB 0,20 mm 45°	16,0±6,4	1,5±0,6	16,0±6,4	1,5±0,6	9,2±8,8	6,8±6,5	1334,4±588,7	0,01±0,00

Epruvete PVB 3D-ispisane pod kutom 0° u odnosu na podlogu debljine sloja 0,20 mm i 0,05 mm pokazuju veću rasteznu čvrstoću u usporedbi s epruvetama debljine sloja 0,20 mm i 0,05 mm ispisanim pod kutom od 45° u odnosu na podlogu. Najveće prekidno istezanje vidljivo je kod uzorka debljine sloja 0,05 mm i kuta 0°, a najveće prekidno naprezanje ima uzorak debljine sloja 0,20 mm pri kutu 0°. Najveći rad loma, time i žilavost, ima uzorak debljine sloja 0,05 mm pri kutu 0°, dok najmanju žilavost pokazuje uzorak debljine sloja 0,20 mm i kuta 45°. Uzorak debljine sloja 0,05 mm ispisano pod kutom 0° pokazuje najveći Youngov modul, odnosno najveću krutost. Krivulje dobivene ovim ispitivanjem prikazane u na slici 38.



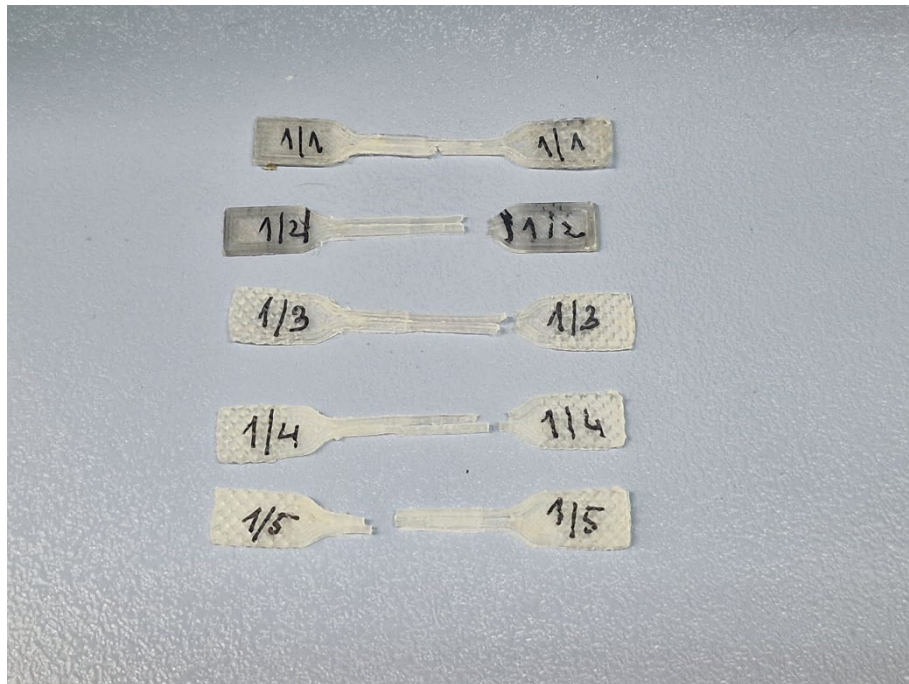
Slika 38. Grafički prikaz ovisnosti istezanja o naprezanju za uzorke poli(vinil-butirala)

Na krivuljama epruveta debljine sloja 0,20 mm i 0,05 mm kuta 0° došlo je prvo do pucanja vlakna materijala u vratu epruvete na jednoj strani slika 39., što je osjetilo sile prepoznalo kao promjenu sile te potom i na drugoj strani što je označilo pucanje epruvete.

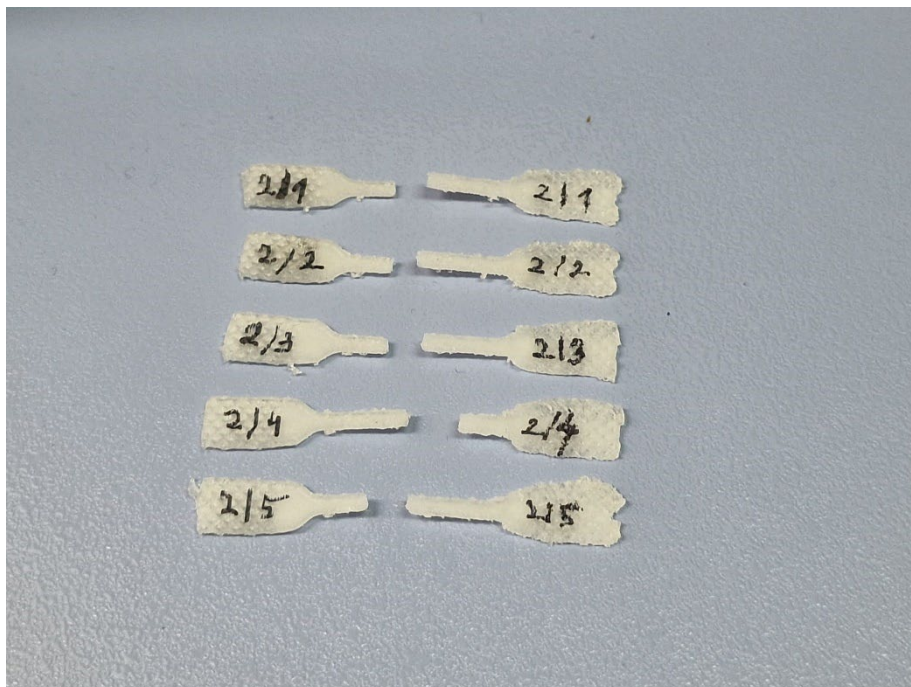


Slika 39. Prikaz puknute epruvete na jednom dijelu vrata

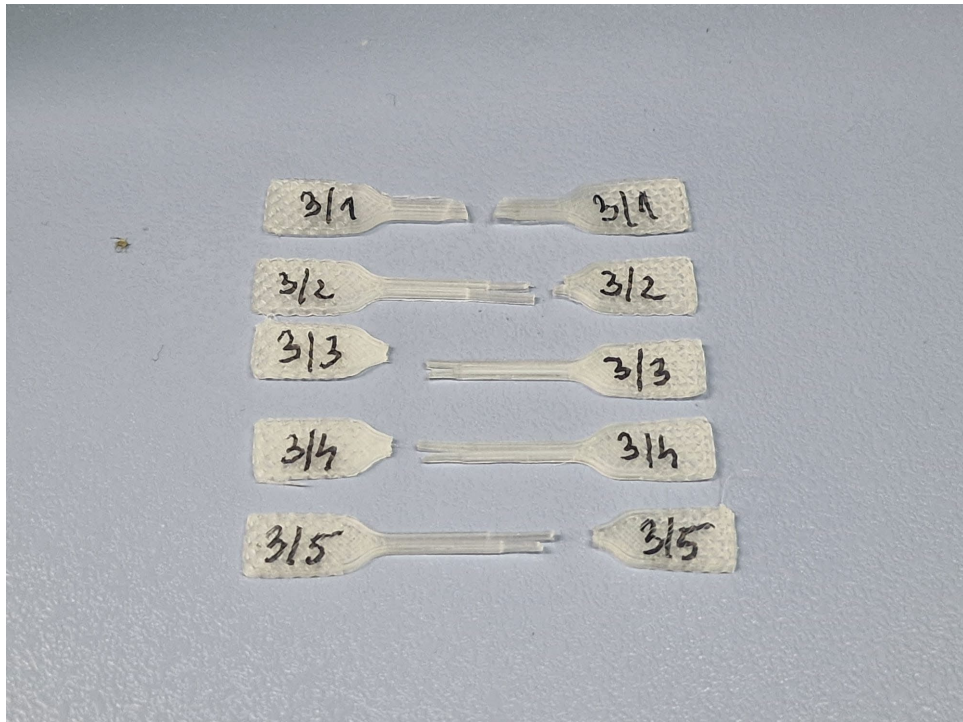
Izgled PVB epruveta nakon ispitivanja statičkim vlačnim testom prikazan je na slikama 40. do 43.



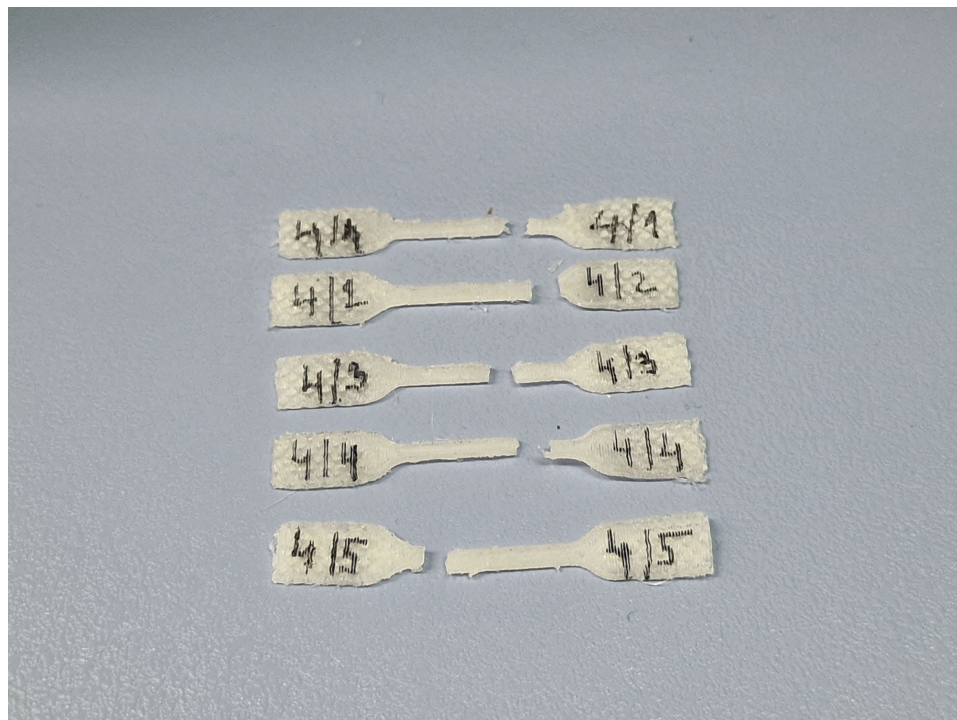
Slika 40. Prikaz pucanja PVB epruveta debljine sloja 0,05 mm ispisanih pod kutom od 0°



Slika 41. Prikaz pucanja PVB epruveta debljine sloja 0,05 mm ispisanih pod kutom od 45°



Slika 42. Prikaz pucanja PVB epruveta debljine sloja 0,20 mm ispisanih pod kutom od 0°

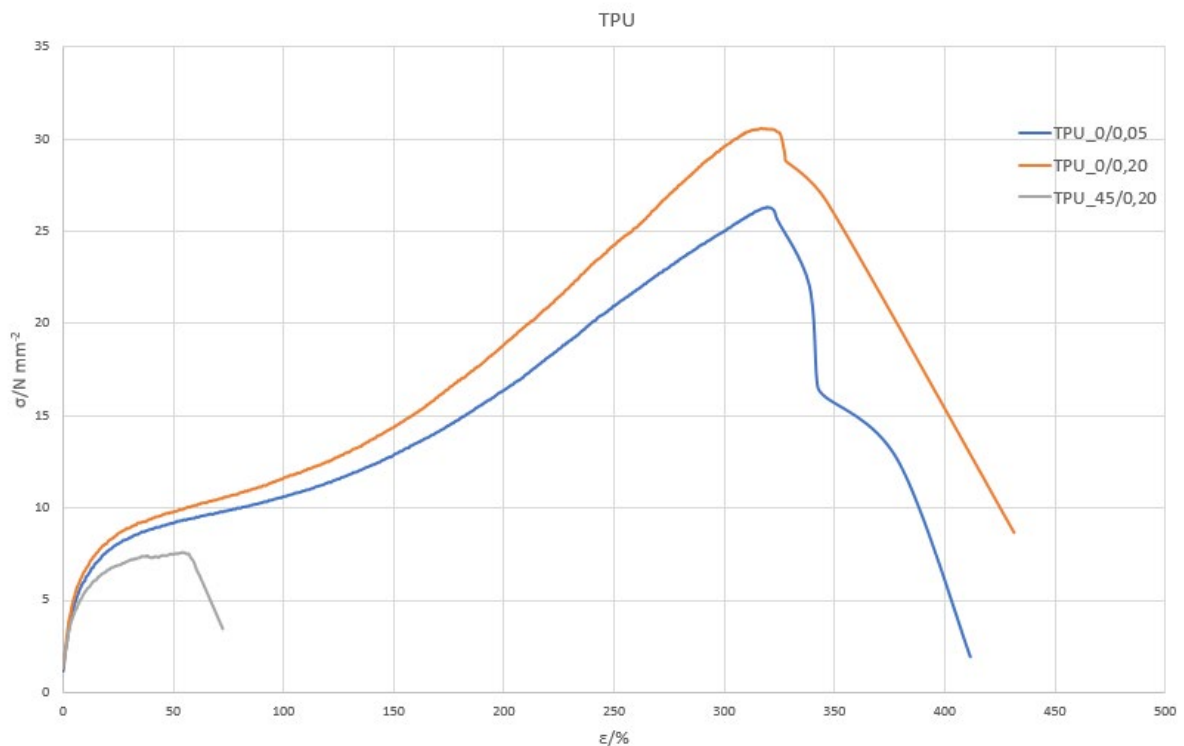


Slika 43. Prikaz pucanja PVB epruveta debljine sloja 0,20 mm ispisanih pod kutom od 45°

Tablica 6. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava za TPU uzorke

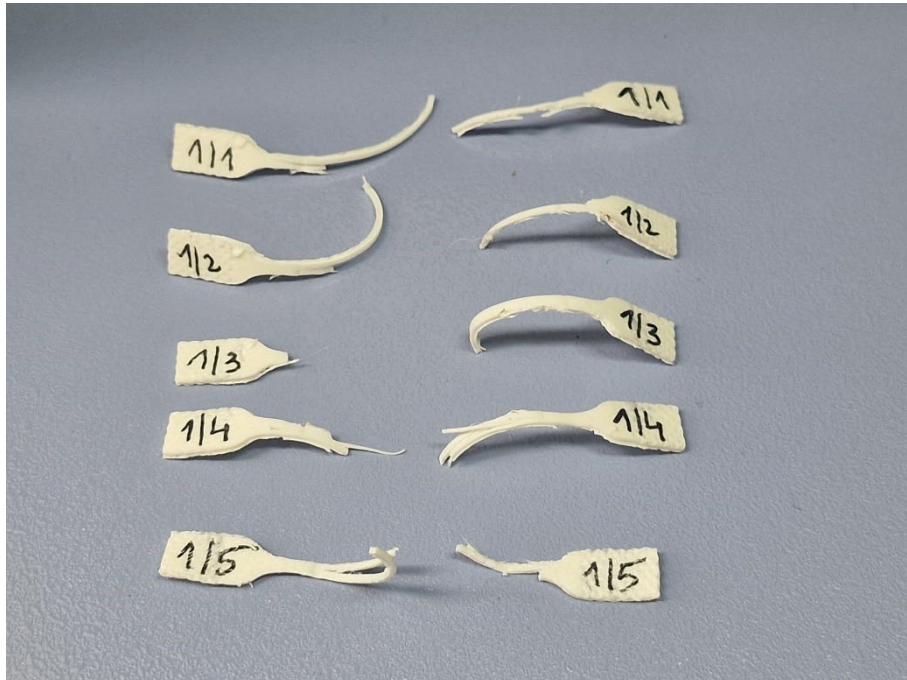
Ime uzorka	TPU							
	$\sigma_M / \text{N mm}^{-2}$	$\epsilon_M / \%$	$\sigma_y / \text{N mm}^{-2}$	$\epsilon_y / \%$	$\sigma_B / \text{N mm}^{-2}$	$\epsilon_B / \%$	$E / \text{N mm}^{-2}$	$W / \text{N m}$
TPU 0,05 mm 0°	26,3±2,0	319,2±36,4	8,8±0,5	32,4±2,5	12,6±9,2	381,0±80,8	121,1±49,2	1,78±0,56
TPU 0,20 mm 0°	32,9±2,1	325,6±11,8	9,1±0,4	28,8±2,3	26,5±7,9	353,2±37,7	126,9±50,9	1,60±0,40
TPU 0,20 mm 45°	7,6±0,2	55,2±6,7	7,6±0,2	55,2±6,7	5,6±1,1	73,6±12,7	54,5±11,2	0,10±0,01

Iz rezultata ispitivanja vidljivo je da epruvete 3D-ispisane pod kutom 0° imaju sve ispitivane mehaničke parametre veće u usporedbi s epruvetama 3D-ispisanim pod 45°. Veću rasteznu čvrstoću i prekidno naprezanje ima uzorak debljine sloja 0,20 mm kuta 0°, dok uzorak debljine sloja 0,05 mm kuta 0° ima veće prekidno istezanje. Žilavost uzoraka ispisanih pod kutom 0° ima jednaku vrijednost. Usporedbom vrijednosti Youngova modula uzorak debljine sloja 0,20 mm pri kutu 0° ima najveću vrijednost, stoga je njegova krutost najveća.

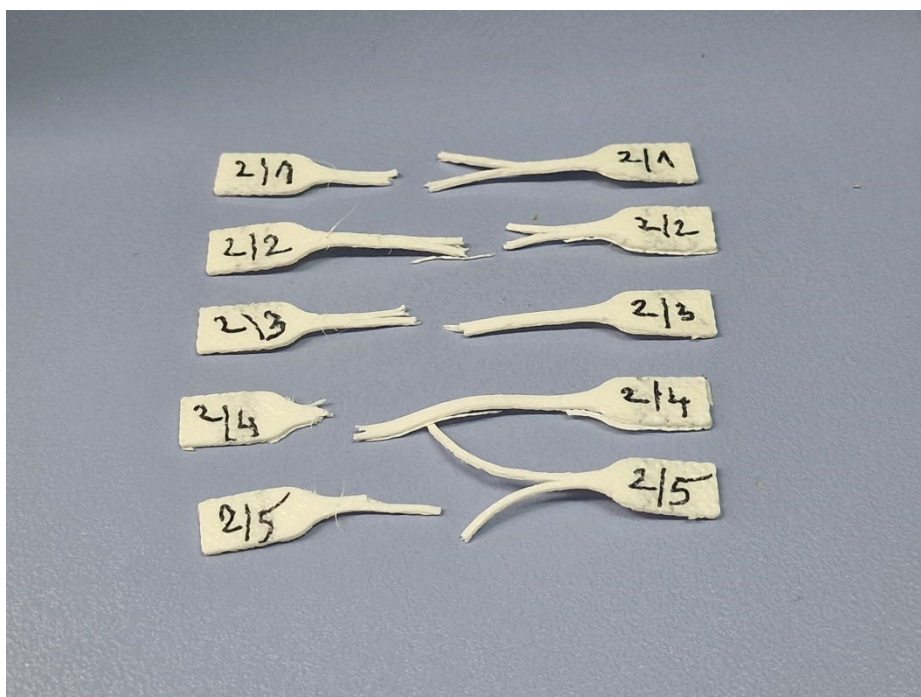


Slika 44. Grafički prikaz ovisnosti istezanja o naprezanju za uzorke plastomernog poliuretana

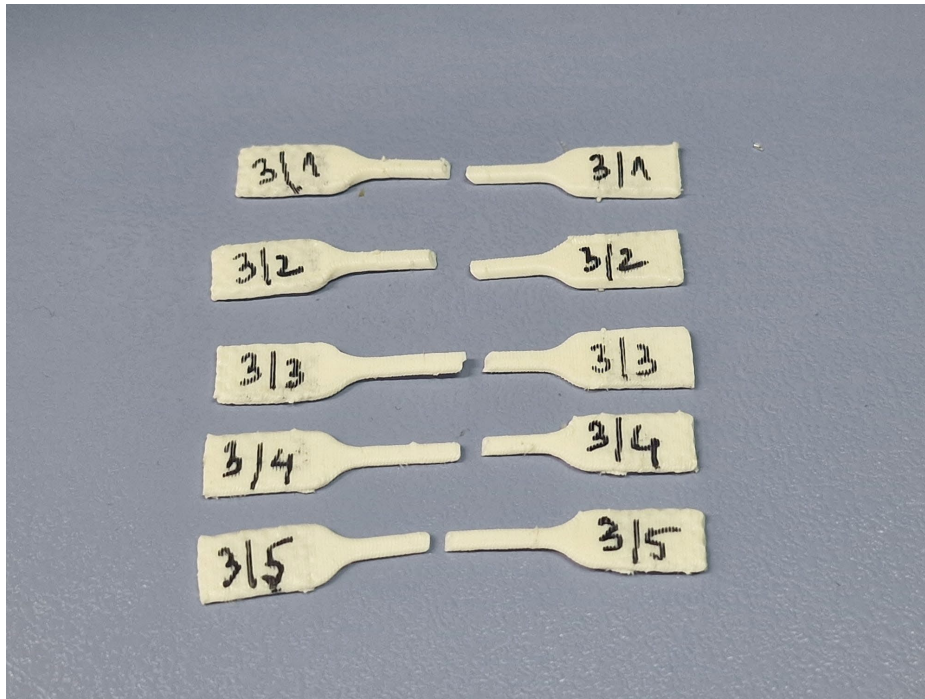
Izgled TPU epruveta nakon ispitivanja statičkim vlačnim testom prikazan je na slikama 44 do 46.



Slika 45. Prikaz pucanja TPU epruveta debljine sloja 0,05 mm ispisanih pod kutom od 0°



Slika 46. Prikaz pucanja TPU epruveta debljine sloja 0,20 mm ispisanih pod kutom od 0°

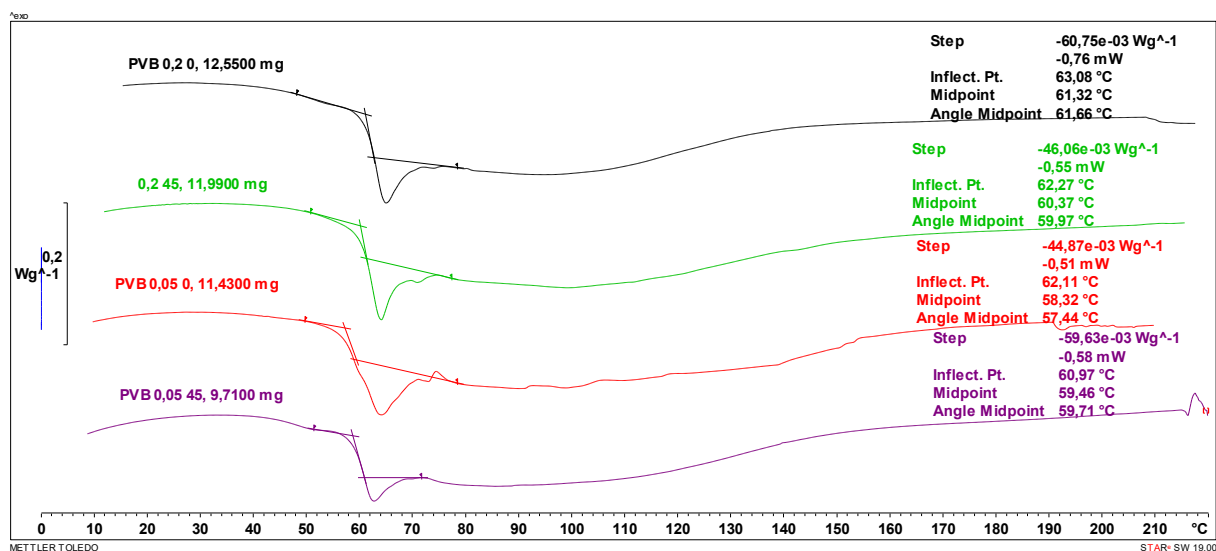


Slika 47. Prikaz pucanja TPU epruveta debljine sloja 0,20 mm ispisanih pod kutom od 45°

Na temelju dobivenih mehaničkih parametara, PVB i TPU epruvete 3D-ispisane pod kutom 0° pokazuju veću rasteznu čvrstoću i prekidno istezanje u odnosu na epruvete ispisane pod kutom od 45°. To može biti posljedica preciznije izrade epruveta pod kutom od 0°. Slojevi epruveta 3D-ispisanih pod kutom 45° nanošeni su dijagonalno, dok su kod epruveta 3D-ispisanih pod kutom 0° nanošeni u paralelno s podlogom, izrada epruveta pod 45° je složenija što može rezultirati nepreciznim nanošenjem slojeva, time i lošijom adhezijom između slojeva. Epruvete 3D-ispisane debljinom sloja 0,05 mm pod kutom 0° imaju najveće prekidno istezanje, koje može biti rezultat nanošenjeg većeg broja tanjih slojeva prilikom 3D-ispisa, što omogućuje bolje hlađenje između slojeva koje je potrebno kako bi se sljedeći sloj mogao ravnomjerno nanijeti i bolju mogućnost prijanjanja sljedećeg sloja. Vrijednost Youngova modula PVB znatno je veća u odnosu na TPU, što dokazuje veliku razliku u krutosti ovih materijala.

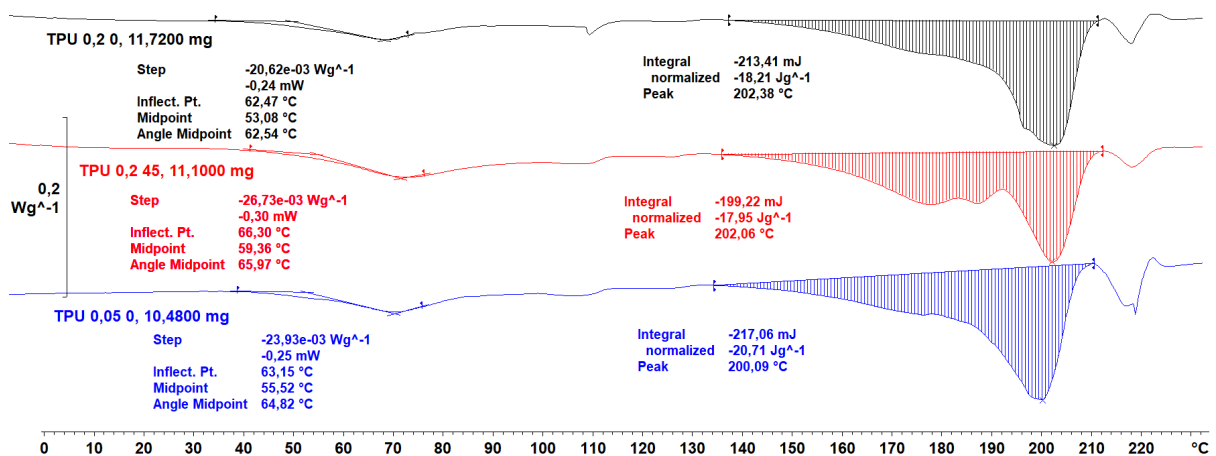
4.2. Toplinska svojstva

Na slikama 48 i 49 nalaze se termogrami zagrijavanja PVB i TPU uzoraka.



Slika 48. Termogram zagrijavanja PVB uzoraka debljine sloja 0,20 mm i 0,05 mm 3D-ispisanih pod kutovima 0° i 45°

Iz literature je poznato da je PVB amorfni materijal i da mu se temperatura staklastog prijelaza može nalaziti između 50 °C i 90 °C. [21] Temperature staklastog prijelaza su za sve uzorke oko 60 °C.



Slika 49. Termogram zagrijavanja TPU uzoraka debljine sloja 0,20 mm i 0,05 mm 3D-ispisanih pod kutovima 0° i 45°

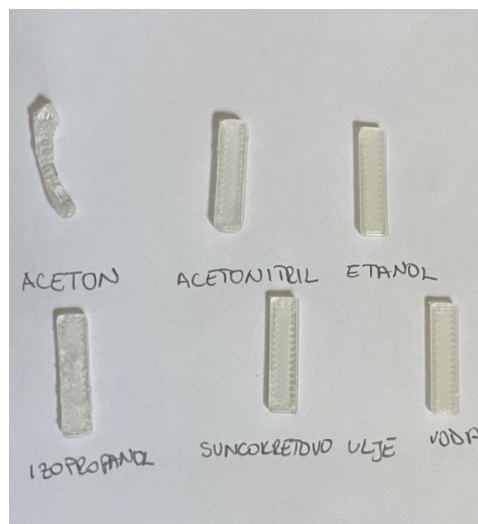
Na termogramu zagrijavanja TPU uzoraka vidljiv je staklasti prijelaz i vidljivo je talište, što znači da je TPU kristalasti polimer i sadrži amorfnu i kristalnu fazu. Vrijednosti tališta su sličnih vrijednosti.

Tablica 7. Rezultati ispitivanja toplinskih svojstava uzoraka PVB i TPU

PVB	Staklište	Talište	Entalpija
PVB 0,20 mm 0°	63,1 °C	/	/
PVB 0,20 mm 45°	62,3 °C	/	/
PVB 0,05 mm 0°	62,1 °C	/	/
PVB 0,05 mm 45°	61,0 °C	/	/
TPU	Staklište	Talište	Entalpija
TPU 0,20 mm 0°	62,5 °C	202,5 °C	18,21 J/g
TPU 0,20 mm 45°	66,3 °C	202,1 °C	17,95 J/g
TPU 0,05 mm 0°	63,2 °C	200,1 °C	20,71 J/g

4.3. Kemijskih svojstava

4.3.1. Bubrenje



Slika 50. Izgled PVB pločice nakon testa bubrenja

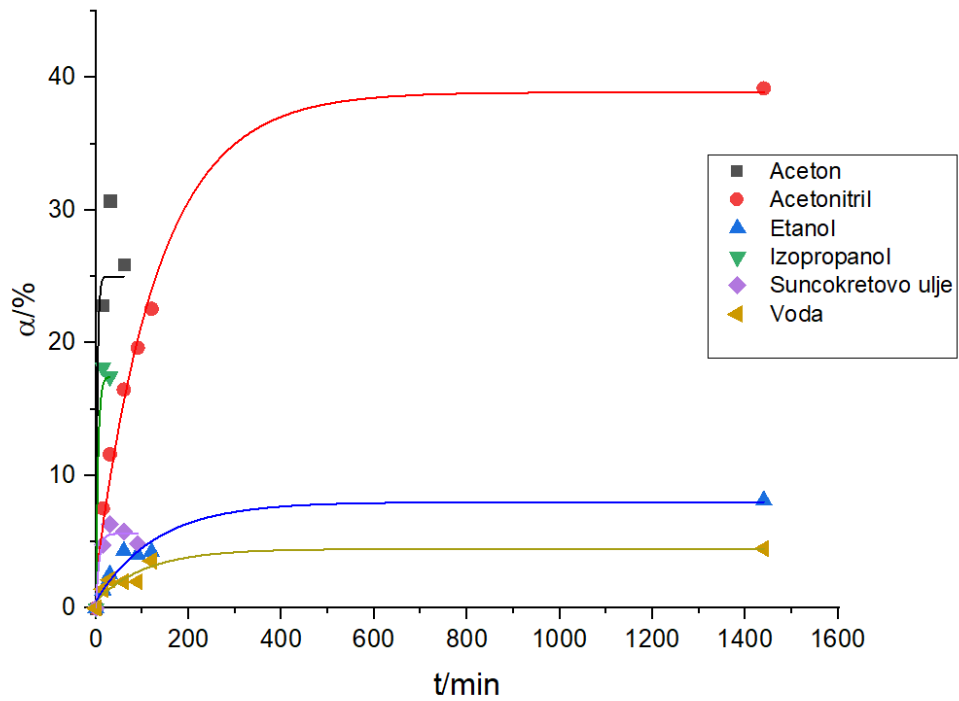
Tablica 8. Prikaz rezultata testa bubrenja za PVB uzorke

PVB						
Vrijeme /min	Masa /g					
	Aceton	Acetonitril	Etanol	Izopropanol	Suncokretovo ulje	Voda
0	0,1400	0,1396	0,1413	0,1405	0,1363	0,1402
15	0,1720	0,1501	0,1432	0,1660	0,1428	0,1422
30	0,1830	0,1558	0,1449	0,1650	0,1449	0,1432
60	0,1763	0,1626	0,1474	-	0,1442	0,1430
90	-	0,1670	0,1470	-	0,1429	0,1430
120	-	0,1711	0,1473	-	-	0,1452
1440	-	0,1943	0,1528	-	-	0,1465

Tablica 9. Prikaz rezultata testa bubrenja za PVB uzorke iskazanog stupnjem bubrenja

Vrijeme /min	α / %					
	Aceton	Acetonitril	Etanol	Izopropanol	Suncokretovo ulje	Voda
0	0	0	0	0	0	0
15	22,9	7,5	1,3	18,2	4,8	1,4
30	30,7	11,6	2,5	17,4	6,3	2,1
60	25,9	16,5	4,3	-	5,8	2,0
90	-	19,6	4,0	-	4,8	2,0
120	-	22,6	4,2	-	-	3,6
1440	-	39,2	8,1	-	-	4,5

Prema dobivenim rezultatima ispitivanja topljivosti u pojedinim otapalima, PVB najviše bubri u acetonitrilu ($\alpha=39,2\%$), acetonu ($\alpha=30,7\%$) i izopropanolu ($\alpha=18,2\%$), a najmanje bubri u etanolu ($\alpha=8,1\%$), suncokretovom ulju ($\alpha=6,3\%$) i vodi ($\alpha=4,5\%$). Krivulje koje slikovito prikazuju rezultate bubrenja nalaze se na slici 51.



Slika 51. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja PVB pločica u pojedinom otapalu o vremenu



Slika 52. Prikaz TPU pločica nakon testa bubrenja



Slika 53. Prikaz TPU pločica nakon testa bubrenja slikan iz drugog kuta

Na slikama 52. i 53. Prikazane su TPU pločice redosljedom, u prvom redu s lijeva na desno nalaze se pločica bubrena u acetonu, acetonitrilu i etanolu, a u drugom redu slijeva na desno nalaze se pločica bubrena u izopropanolu, suncokretovom ulju i vodi.

Tablica 9. Rezultati testa bubrenja za TPU uzorke

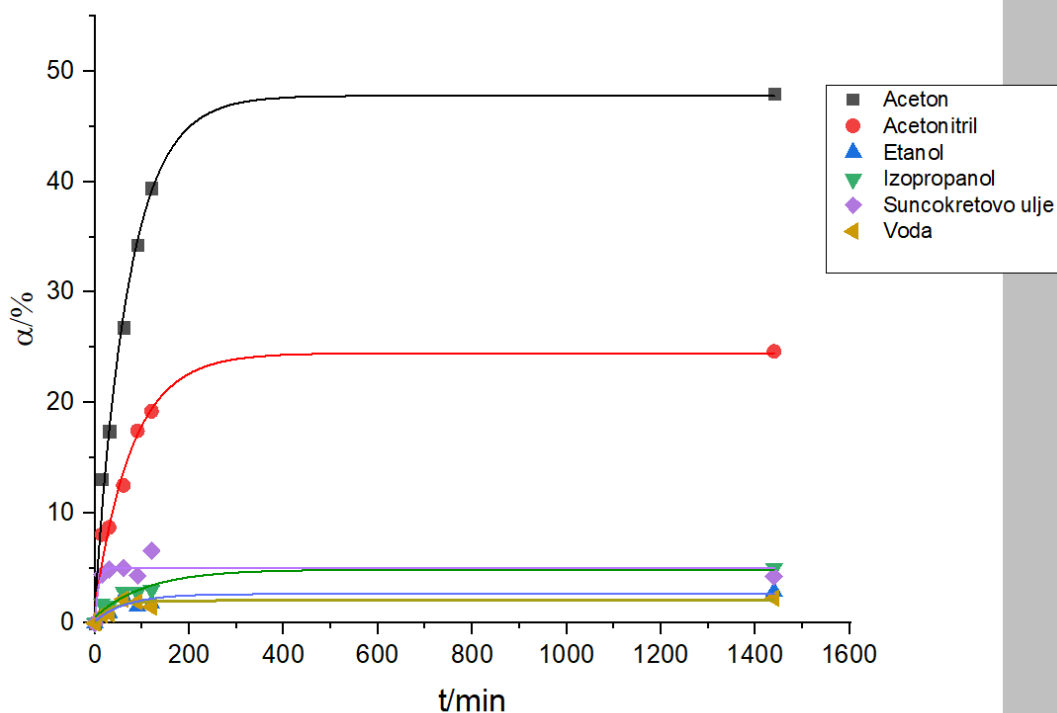
TPU						
	Masa /g					
Vrijeme /min	Aceton	Acetonitril	Etanol	Izopropanol	Suncokretovo ulje	Voda
0	0,1672	0,1657	0,1562	0,1751	0,1555	0,1757
15	0,1890	0,1790	0,1575	0,1782	0,1624	0,1771
30	0,1963	0,1801	0,1577	0,1778	0,1631	0,1772
60	0,2120	0,1864	0,1600	0,1801	0,1633	0,1795
90	0,2245	0,1946	0,1586	0,1800	0,1622	0,1791
120	0,2331	0,1975	0,1590	0,1804	0,1657	0,1783
1440	0,2474	0,2065	0,1607	0,1838	0,1621	0,1797

Tablica 10. Rezultati testa bubrenja za uzorke TPU iskazane stupnjem bubrenja

Vrijeme /min	α /%					
	Aceton	Acetonitril	Etanol	Izopropanol	Suncokretovo ulje	Voda
0	0	0	0	0	0	0
15	13,0	8,0	0,8	1,8	4,4	0,8
30	17,4	8,7	1,0	1,5	4,9	0,8
60	26,8	12,5	2,4	2,9	5,0	2,2
90	34,3	17,4	1,5	2,8	4,3	1,9
120	39,4	19,2	1,8	3,0	6,6	1,5
1440	48,0	24,2	2,9	5,0	4,2	2,3

Provođenjem testa bubrenja, utvrđeno je da TPU najviše bubri u acetonu ($\alpha=47,97$ %) i acetonitrilu ($\alpha=24,62$ %), dok slabije u suncokretovom ulju ($\alpha= 6,56$ %), etanolu ($\alpha= 2,88$ %) i vodi ($\alpha=2,28$ %).

Otapanjem TPU pločice u acetonu vidljivo je odvajanje slojeva od kojih je građena pločica.

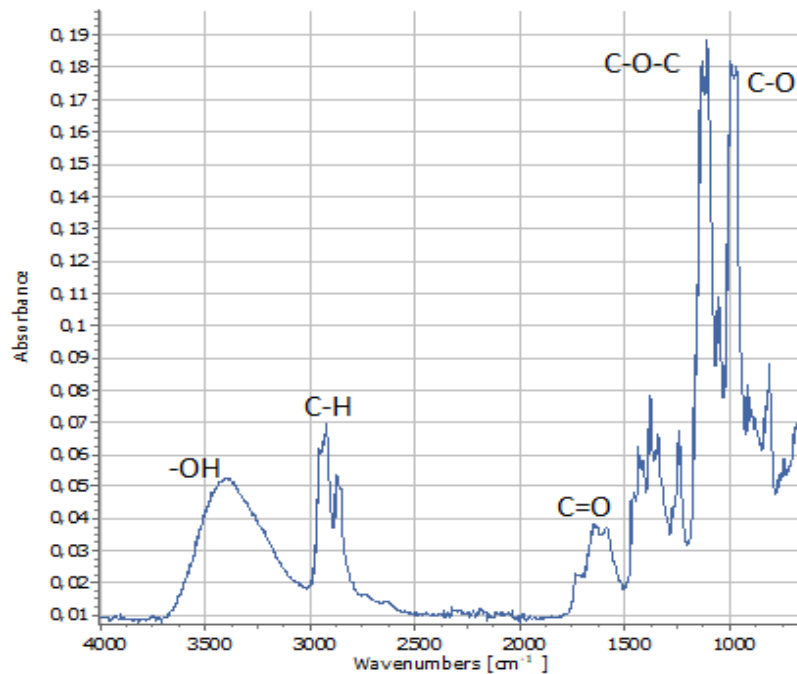


Slika 54. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja TPU pločica

u pojedinom otapalu o vremenu

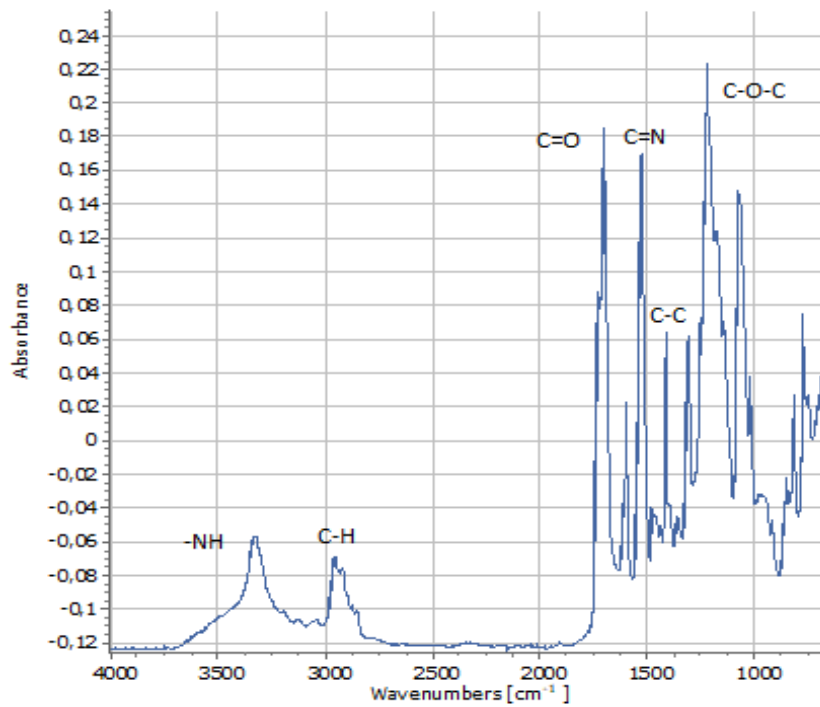
4.3.2. FTIR analiza

Na slikama 55. i 56. prikazani su spektrogrami PVB i TPU uzoraka:



Slika 55. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o valnom broju za PVB

Spektar (slika 55.) prikazuje široki signal pri 3400 cm⁻¹ koji je karakterističan za -OH skupinu te signale u području od 2850-3000 cm⁻¹ koji su rezultat CH, CH₂ i CH₃ veza. Signal u području 1630-1780 cm⁻¹ karakterističan je za vibracije dvostruke C=O veze, dok je signal pri 1100 cm⁻¹ rezultat C-O-C veze. Pri 980 cm⁻¹ vidljiv je signal za jednostruku C-O vezu.



Slika 56. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o valnom broju za TPU

Spektar (slika 56.) TPU uzorka pokazuje signal pri 3330 cm⁻¹ što je rezultat amino skupine te signal pri 2958 cm⁻¹ koji označava vibracije C-H veze. Pri 1698 cm⁻¹ nalazi se signal koji pripada vibraciji C=O veze.

5. ZAKLJUČAK

Ovim radom ispitana su mehanička, kemijska i toplinska svojstva poli(vinil-butirala) i plastomernog poliuretana korištenih za 3D-ispis tijela. Epruvete za ispitivanje mehaničkih svojstava dizajnirane su prema epruveti 5B iz norme HRN EN ISO 527-2:2012 i ispisane debljinama sloja 0,20 mm i 0,05 mm pod kutovima 0° i 45° u odnosu na podlogu. Za ispitivanje kemijskih svojstava odnosno provedbu testa bubrenja dizajnirane su pločice 3D-ispisane pod kutom 0° u odnosu na podlogu, dok su za ispitivanje toplinskih svojstava i FTIR analizu korišteni dijelovi puknutih epruveta nakon mehaničkog ispitivanja.

Na temelju rezultata dobivenih mehaničkim ispitivanjem, epruvete ispisane pod kutom 0° pokazuju veću rasteznu čvrstoću i prekidno istezanje u odnosu na epruvete ispisane pod kutom od 45° za oba materijala. To može biti posljedica orjentiranja vlakana materijala prilikom 3D-ispisa. U slučaju 3D-ispisa pod kutom 0° u odnosu na podlogu, vlakna su orijentirana u istom smjeru djelovanja sile prilikom mehaničkog ispitivanja te se kroz cijeli materijal lakše prenose naprezanja. Najveću vrijednost Youngova modula ima epruveta debljine sloja 0,05 mm pod kutom 0°. Vrijednost Youngova modula za PVB je 17,81 put veća od vrijednosti Youngova modula za TPU što dokazuje veliku razliku u krutosti između ova dva materijala. TPU epruvete ispisane debljinom sloja 0,20 mm pod kutom od 0° imaju najveću rasteznu čvrstoću od svih TPU uzoraka, dok najveće prekidno istezanje imaju epruvete ispisane debljinom sloja 0,05 mm pod kutom 0°, što je slučaj i kod PVB epruveta. Prilikom ispisa debljinom sloja 0,05 mm nanosi se veći broj tankih slojeva, stoga se svaki sloj nakon nanošenja brže hladi i to omogućava bolje povezivanje sa sljedećim slojem, odnosno bolju adheziju između slojeva. Što je bolja adhezija između slojeva, bolja su i mehanička svojstva.

Rezultati ispitivanja topljivosti pokazuju da i TPU i PVB najviše bubre u acetonitrilu i acetonu, a najmanje u vodi. U periodu od 24h pločice PVB su se krenule otapati u acetonu, izopropanolu i suncokretovom ulju, dok je većina TPU pločica, osim one u suncokretovom ulju nastavila bubriti.

DSC analizom vidljiv je amorfni karakter poli(vinil-butirala), zagrijavanjem ne dolazi do taljenja, već će pri dovoljno visokoj temperaturi doći do degradacije polimera. Na termogramu plastomernog poliuretana vidljiv je staklasti prijelaz i talište materijala, stoga se može zaključiti da je to kristalasti polimer te sadrži i amorfnu i kristalnu fazu.

FTIR analizom potvrđene su karakteristične skupine poli(vinil-butirala) i plastomernog poliuretana.

6. POPIS SIMBOLA

3D – trodimenzionalno

σ – naprezanje

l – duljina epruvete

l_0 – početna duljina epruvete

E – modul elastičnosti

ε – produljenje epruvete

F – sila

S_0 – početna površina poprečnog presjeka epruvete

ε_B – prekidno istežanje

ε_Y – istežanje u točki popuštanja

ε_M – istežanje pri rasteznoj čvrstoći

σ_B – prekidno naprezanje

σ_M – rastezna čvrstoća

σ_Y – naprezanje u točki popuštanja

ABS – akrilonitril/butadien/stiren

ATR – engl. *attenuated total reflectance*

CAD – engl. *computer aided design*

FFF – engl. *filament fused fabrication*

FTIR – engl. *Fourier transform infrared spectroscopy*

DSC – engl. *differential scanning calorimetry*

PLA – polilaktid

PVB – poli(vinil-butiral)

T_g – temperatura staklastog prijelaza

TPU – plastomerni poliuretan

W – rad loma

7. LITERATURA

1. Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., Gibson, I., Rosen, D., & Stucker, B., 2015., *Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing*
2. González-Henríquez, C. M., Sarabia-Vallejos, M. A., & Rodríguez-Hernández, J., 2019., Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: Materials, methodologies, and biomedical applications, *Progress in Polymer Science*, 94, 57-116
3. Katančić, Z., Nastavni materijali kolegija Karakterizacija materijala, FKIT, Zagreb, 2024.
4. Kratofil-Krehula, LJ., Nastavni materijali kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, FKIT, Zagreb, 2023.
5. Jarm V., Uvod u nomenklaturu (imenje) polimera, HDKI, Zagreb, 2011.
6. Govorčin Bajsić, E., Nastavni materijali kolegija Struktura i svojstva polimernih materijala, FKIT, Zagreb, 2023.
7. https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf (Pristup 08.07.2024.)
8. <https://enciklopedija.hr/clanak/naprezanje>, (Pristup 08.07.2024.)
9. Vrsaljko, D., Nastavni materijali kolegija Mehanika materijala, FKIT, Zagreb, 2021.
10. John, V., & John, V., 1992., Hardness and its Measurement, *Testing of Materials*, 5-20
11. Hrnjak – Murgić, Z., Jelenčić, J., Kratofil Krehula, LJ., Interna skripta za vježbe kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, FKIT, Zagreb, 2023.
12. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/topljivost>, (Pristup 08.07.2024.)
13. Govorčin Bajsić, E., Nastavni materijali kolegija Karakterizacija materijala, FKIT, Zagreb, 2024.
14. Pizzanelli, S., Prevosto, D., Labardi, M., Guazzini, T., Bronco, S., Forte, C., & Calucci, L., 2017., Dynamics of poly (vinyl butyral) studied using dielectric spectroscopy and ¹H NMR relaxometry, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(47), 31804-31812.
15. <https://www.chemicalbook.com/article/polyvinyl-butylal-pvb-chemical-structure-properties-and-applications-in-antibacterial-textile.htm>, (Pristup 8.7.2024)
16. Carrot, C., Bendaoud, A., Pillon, C., Olabisi, O., & Adewale, K., 2016., Polyvinyl butyral, *Handbook of thermoplastics*, 2, 89-137
17. <https://www.thermoplasticcoating.com/hr/thermoplastic-polyurethane-tpu-introduction/>, (Pristup 9.7.2024.)

18. <https://www.swms.de/caesa/layers-and-slicing/>, (Pristup 9.7.2024.)
19. PVB safety data sheet : <https://xyzhyper.s3.ap-northeast-2.amazonaws.com/wp-content/uploads/2021/07/16143549/PVB-MSDS-EN.pdf> (Pristup 10.07.2024.)
20. TPU safety data sheet : https://www.materialpro3d.cz/user/related_files/msds_-_tpu_eng.pdf (Pristup 10.07.2024.)
21. https://www.schem.net/blog/what-is-the-characteristics-of-polyvinyl-butylal-pvb-resin_b64, (Pristup 02.09.2024.)

8. ŽIVOTOPIS

Dora Sršen [REDACTED] Završila je Osnovnu školu "Rikard Katalinić Jeretov" u Opatiji. Nakon završene osnovne škole upisuje Prvu Sušačku Hrvatsku Gimnaziju u Rijeci. Maturirala je 2021. godine i iste godine upisuje prijediplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Studentsku stručnu praksu odradila je u Centru za istraživanje i razvoj gotovih farmaceutskih proizvoda tvrtke Xellia d.o.o. u Zagrebu.