

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Filip Car
Ivana Čevič

**Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava polimera koji se koriste u
3D tiskanju**

Zagreb, 2017.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za termodinamiku, strojarstvo i energetiku pod vodstvom doc. dr. sc. Domagoja Vrsaljka i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2016/2017.

POPIS KRATICA

Kratika	Opis
CAD	(engl. <i>Computer-aided design</i>)
3D	Trodimenzionalno
IUPAC	(engl. <i>International union of pure and applied chemistry</i>)
DNA	Deoksiribonukleinska kiselina
RNA	Ribonukleinska kiselina
ABS	Akrlonitril/butadiene/stiren
PET	Poli(etilen-tereftalat)
PVC	Poli(vinil-klorid)
ASTM	(engl. <i>American society for testing and materials</i>)
AM	Aditivna proizvodnja (engl. <i>Additive manufacturing</i>)
STL	(engl. <i>Standard tessellation language</i>)
AMF	(engl. <i>Additive manufacturing file</i>)
SLA	Stereolitografija (engl. <i>Stereolithography</i>)
DLP	Očvršćivanje materijala pomoću digitalno obrađenog svjetlosnog signala (engl. <i>Digital light processing</i>)
SLS	Selektivno lasersko srašćivanje (engl. <i>Selective laser sintering</i>)
3DP	Trodimenzionalno tiskanje (engl. <i>Three dimensional printing</i>)
FDM	Taložno očvršćivanje (engl. <i>Fused Deposition Modeling</i>)
LOM	Laminiranje objekta (engl. <i>Laminated Object Manufacturing</i>)
4D	Četverodimenzionalno
SAN	Kopolimer stirena i akrilonitrila
PP	Polipropilen
PC	Polikarbonat
HIPS	Polistiren visoke žilavosti (engl. <i>High Impact Polystyrene</i>)
PA	Poliamid
PAK	Poliakrilat
PE	Polietilen
PE-HD	Polietilen visoke gustoće

PE-LD	Polietilen niske gustoće
PETG	Poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom
PLA	Polilaktid
ROP	Polimerizacija otvaranjem prstena (engl. <i>Ring-opening polymerization</i>)
DMD	Digitalna mikroogledala (engl. <i>Digital Micromirror Devices</i>)

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Polimeri.....	2
2.1.1. Podjela polimera	3
2.1.2. Svojstva polimera.....	5
2.1.2.1. Mehanička svojstva.....	5
2.1.2.2. Nemehanička svojstva	7
2.1.3. Najčešće korišteni polimeri u 3D tiskanju	9
2.1.3.1. Akrlonitril/butadien/stiren (ABS).....	9
2.1.3.2. Polikarbonati (PC)	10
2.1.3.3. Polistiren visoke žilavosti (HIPS).....	11
2.1.3.4. Poliamid (PA)	12
2.1.3.5. Poliakrilat (PAK)	12
2.1.3.6. Polietilen (PE).....	13
2.1.3.7. Poli(etilen-tereftalat) (PETG)	14
2.1.3.8. Polilaktid (PLA).....	15
2.1.3.9. Polipropilen (PP).....	17
2.2. Aditivna proizvodnja	18
2.2.1. Podjela aditivne proizvodnje.....	18
2.2.1.1. Stereolitografija (SLA)	19
2.2.1.2. Raspršivanje materijala (PolyJet)	19
2.2.1.3. Očvršćivanje pomoću digitalno obrađenog svjetlosnog signala (DLP).....	20
2.2.1.4. Selektivno lasersko srašćivanje (SLS).....	20
2.2.1.5. Trodimenzionalno tiskanje (3DP).....	21
2.2.1.6. Taložno očvršćivanje (FDM).....	22
2.2.1.7. Laminiranje objekata (LOM).....	23
2.2.2. Budućnost aditivne proizvodnje	24
3. MATERIJALI I METODE.....	25
3.1. Ispitivani polimerni materijali.....	25
3.1.1. FLEX.....	28
3.1.2. TOUGH.....	28
3.1.3. MS-1001	28
3.2. Uređaji.....	30

3.2.1. FDM pislač.....	30
3.2.2. SLS pislač	32
3.2.3. SLA pislač.....	33
3.2.4. Mehanička kidalica	34
3.3. Ispitivanje mehaničkih i nemehaničkih svojstava.....	36
3.3.1. Ispitivanje mehaničkih svojstava	36
3.3.2. Ispitivanje kemijske otpornosti - test bubrenja	39
3.3.3. Ispitivanje dimenzijskih parametara 3D tiskanja FDM postupkom	42
4. REZULTATI I RASPRAVA	45
4.1. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava	45
4.2. Rezultati testa bubrenja.....	48
4.3. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja.....	71
5. ZAKLJUČCI.....	77
6. ZAHVALE.....	79
7. POPIS LITERATURE	80
8. SAŽETAK	85
9. SUMMARY	86
10. ŽIVOTOPISI.....	87

1. UVOD

Naziv polimer dolazi od grčkih riječi *poli* (mnogo) i *meros* (dio), a prvi put ga je upotrijebio J. J. Berzelius 1833. godine za spojeve koji imaju jednak sastav, a razlikuju se prema veličini molekulske mase. Pod pojmom polimeri u današnje vrijeme podrazumijevaju se sve prirodne makromolekule koje su sintetski pripravljene i modificirane. Makromolekule su kemijski spojevi velikih relativnih molekulskih masa koje mogu biti reda veličine od nekoliko tisuća pa čak do nekoliko milijuna.¹

Polimeri se u praksi koriste sve više kao tehnički materijali zbog vrlo povoljnih karakteristika kao što su laka preradba, relativno niska gustoća, niska električna provodljivost kao i dobra zvučna i korozijska zaštita. U današnjem društvu postali su nezaobilazni materijali zbog svoje široke uporabe u kombinaciji s klasičnim materijalima kao što su metali, što je posebno naglašeno u graditeljstvu.²

Aditivnu proizvodnju možemo definirati kao dio proizvodnog strojarstva koji se bavi izradom proizvoda povezivanjem čestica materijala, a sam proces započinje konstruiranjem željenog predmeta u obliku CAD modela ili digitaliziranjem prostornog oblika na temelju kojeg se vrši ispis. 3D tiskanje se može koristiti za izradu modela gotovo bilo kojeg oblika i kompleksnosti obradom materijala koji se nalazi u obliku krutine, praha ili kapljevine. Temelj proizvodnje modela tj. proizvoda je njegova izgradnja sloj po sloj, pri čemu poznajemo više mogućih izvedbi, o čemu će više biti rečeno u nastavku ovog rada. Gotov objekt je moguće dobiti u nekoliko sati što omogućava dizajnerima i programerima jeftin i brz put od računala do precizno izrađenog 3D objekta.³

Danas se aditivna tehnologija ponajviše primjenjuje u proizvodnji raznih prototipova i kalupa, elektroničkoj industriji, medicini i stomatologiji za proizvodnju proteza i implantata, zrakoplovnoj i automobilskoj industriji, građevini itd.^{3,4}

Iako je ova tehnologija još uvijek u razvoju nedvojbeno je da upravo ona predstavlja budućnost proizvodnje zbog vrlo široke palete materijala koji se mogu koristiti (npr. polimeri, metali, pa čak i prehrambene namirnice kao što je čokolada, tjestenina itd.), te relativno brze, precizne i sve jeftinije izrade proizvoda.

2. OPĆI DIO

2.1. Polimeri

Polimeri su sačinjeni od organskih spojeva kao što su prirodni kaučuk, razni polisaharidi (celuloza, škrob itd.), proteini i nukleinske kiseline, te anorganskih spojeva od kojih najveći udio čine oksidi silicija i aluminijska. ² Najčešće su organskog porijekla i najveći udio u sastavu im čini ugljik, potom vodik, kisik, dušik, a sadrže manje udjele anorganskih elemenata kao što su bor, silicij, fosfor, sumpor, fluor i klor. ¹

Pod pojmom makromolekula, od kojih su sačinjeni polimeri, ne smatra se molekula sa mnogo atoma povezanih kovalentnim vezama, već molekula u kojoj je velik broj atoma organiziran na način da čini makromolekulu koja je izgrađena ponavljanjem karakterističnih strukturnih jedinica, tzv. mera. ⁵ Broj mera u makromolekuli mora biti dovoljno velik da se smanjenjem ili povećanjem za jednu jedinicu većina svojstava značajno ne mijenja. Monomer je relativno mala molekula koja procesom sinteze daje polimer. Svaka molekula monomera mora imati barem jednu dvostruku vezu ili dvije funkcionalne skupine (di-kiseline, di-alkoholi, diamini, aminokiseline itd.). ⁶

Posebnu vrstu monomera čine ciklički spojevi koji se povezuju uz otvaranje prstena i nastajanje linearnih makromolekula od kojih su najpoznatiji ciklički eteri, acetali, esteri, anhidridi, amidi i siloksani. ¹

Gotovo svi polimeri sastoje se od različitog broja ponavljanih jedinica (mera), veličina i masa koje su statistički raspoređene za razliku od niskomolekulskih organskih i anorganskih spojeva koji imaju točno određenu molekulsku masu. Ovo svojstvo makromolekulskih sustava, koje je posljedica statističke prirode tijeka polimerizacije, naziva se polidisperznost ili neuniformnost. ¹ Molekulsku strukturu možemo opisati pomoću dva statistička parametra, a to su prosječna molekulska masa i raspodjela molekulskih masa. ²

Dobivanje polimera zasniva se na sintetskim metodama procesa polimerizacije, a u nekim slučajevima i modifikacijama prirodnih makromolekula. ¹ Polimerizacija je kemijska reakcija kojom niskomolekulski spojevi, monomeri, međusobnim vezivanjem kovalentnim vezama stvaraju polimere. ⁵ Polimerni materijal i polimer su nazivi koji nemaju isto značenje, pa ih je potrebno razlikovati. ² Polimer je rezultat polimerizacije koji nije nužno i materijal jer mu se

svojstva mijenjaju tijekom preradbe kemijskim i fizikalnim postupcima pomoću dodavanja niskomolekulskih i visokomolekulskih tvari, tj. dodataka (punila, omekšavala, ojačavala, maziva itd.).⁷ Omekšivači su relativno nehlapljive kapljevine koje ulaze između polimernih lanaca, a od izuzetne je važnosti da budu kompatibilni s polimerima kako ne bi došlo do njihovog razdvajanja, tj. da bi njihovo razdvajanje bilo minimalno. Kako bi se produljio vijek trajanja polimernih materijala dodaju im se razni stabilizatori i antioksidansi, dok se za smanjenje površinske napetosti i lakše rukovanje polimera dodaju maziva.⁶

Nomenklatura polimera zasniva se na tri principa: prema nazivima monomera, ponavljajućim konstrukcijskim jedinicama i njihovim strukturama. Princip prema nazivu monomera upotrebljava se za polimere koji se sastoje od jednog monomera kao što je slučaj kod lančanih polimerizacija pri čemu se imenu monomera dodaje prefiks *poli*. Kao primjer se može uzeti polimer sačinjen od etilena koji se prema tom principu naziva polietilen. Za imenovanje prema ostala dva principa u pravilu se preporučuje IUPAC-ova nomenklatura makromolekula, ali se dozvoljava i upotreba trivijalnih imena.^{7,8}

Današnja proizvodnja polimera (posebice polietilena, poli(vinil-klorida) i polistirena) premašuje proizvodnju metala, iako su, za razliku od metala, poznati svega pola stoljeća. S vremenom se počelo eksperimentirati s miješanjem različitih polimera prema uzoru na miješanje metala kako bi se dobile legure. Dobivanje stabilnih polimernih mješavina pokazalo se vrlo složenim, jer se pozornost mora obratiti na njihovu kompatibilnost.⁸ Kompatibilnost je sposobnost dvaju ili više tvari da funkcioniraju u istom sustavu bez međusobnog ometanja tj. da tvore stabilnu mješavinu. Na poboljšanje kompatibilnosti može se djelovati dodatkom aditiva, odnosno dodavanjem tzv. kompatibilizatora.⁹

2.1.1. Podjela polimera

Polimeri se dijele na mnogo načina s obzirom na njihove karakteristike, a uobičajeno ih je podijeliti na sljedeće načine:

1. prema porijeklu:

- a) prirodni:

- nalazimo ih u prirodi kao sastavne dijelove biljaka i životinjskih tkiva

- kaučuk, pamuk, celuloza, škrob, hitin, keratin, DNA, RNA, hormoni itd. ¹
- b) sintetski:
 - dobivaju se iz niskomolekulskih spojeva kao što su nafta, ugljen, zemni plin itd.
 - organski (polietilen, epoksidne smole...) i anorganski (silikoni, polisilani...) ⁶
- 2. prema vrsti ponavljajućih jedinica:
 - a) homopolimeri
 - izgrađeni od samo jedne vrste mera
 - polietilen, polipropilen, polilaktid, poli(vinil-klorid) itd.
 - b) kopolimeri
 - izgrađeni od dvije ili više vrsta mera
 - akrilonitril/butadien/stiren (ABS), poli(etilen-tereftalat) (PET) itd. ⁷
- 3. prema obliku makromolekule:
 - a) ravnolančani
 - imaju visok stupanj simetrije pri čemu terminalne (krajnje) skupine nemaju značajan utjecaj na konačna svojstva polimera zbog velikog broja ponavljajućih jedinica
 - b) razgranati
 - sastoje se od osnovnog linearnog lanca na koji je vezan određeni broj bočnih lanaca, čiji raspored i veličina ovise o vrsti polimera
 - c) umreženi
 - formiraju se kada bočni lanci sadrže veći broj funkcionalnih (reaktivnih) skupina pri čemu njihovom interakcijom dolazi do stvaranja kovalentnih veza
 - d) trodimenzionalni
 - nastaju naknadnim povezivanjem linearnih makromolekula kovalentnim vezama, pri čemu je tipičan primjer proces vulkanizacije ¹
- 4. prema reakcijskom mehanizmu polimerizacije:
 - a) adicijski (lančani)
 - nastaju polimerizacijom uz pucanje dvostrukih veza
 - b) kondenzacijski (stupnjeviti)
 - nastaju reakcijom funkcionalnih skupina monomera, pri čemu najčešće kao nusprodukt nastaju voda, alkohol, amonijak itd. ^{1, 2, 6}

5. prema termomehaničkom ponašanju:
 - a) plastomeri (termoplasti)
 - omekšavaju pri zagrijavanju, te ponovno otvrdnjavaju pri hlađenju
 - b) elastomeri (guma)
 - pri sobnoj temperaturi su u gumastom stanju, te imaju svojstvo elastične deformacije
 - c) duromeri (duroplasti)
 - ne omekšavaju pri zagrijavanju ^{2,6}
6. prema uređenosti makromolekulske strukture:
 - a) amorfni
 - nemaju trodimenzionalnu kristalnu uređenost, odnosno imaju nepravilan raspored molekula
 - b) kristalasti
 - imaju djelomično kristalno uređena područja, odnosno pravilan raspored molekula ²

2.1.2. Svojstva polimera

Svojstva polimera mogu se definirati kao značajke koje se određuju standardnim metodama ispitivanja, te se mogu podijeliti u dvije velike skupine, mehanička i nemehanička svojstva. Termin mehanička svojstva polimera odnosi se na ponašanje materijala pod utjecajem mehaničkog naprezanja. Najznačajnija mehanička svojstva su čvrstoća, žilavost i tvrdoća, dok su najznačajnija nemehanička svojstva gustoća, toksičnost, toplinske i električne karakteristike te otpornost na djelovanje agresivnih medija. ²

2.1.2.1. Mehanička svojstva

Mehaničkim svojstvima polimera opisujemo njihovo ponašanje prilikom deformacije zbog djelovanja neke vanjske sile. Deformacije općenito možemo podijeliti u tri kategorije:

savršeno elastična (Hookeova), viskoelastična i plastična deformacija. Savršeno elastična deformacija je povratna (reverzibilna) i karakteristična je za veliku većinu čvrstih tijela. Viskoelastična deformacija karakteristična je za elastična nekapljevita (viskoelastična) tijela i može se definirati kao kombinacija elastične i plastične deformacije. Plastična deformacija nije reverzibilna i nastaje zbog nepovratnog premještanja molekula.¹⁰

Čvrstoća je iznos naprezanja pri lomu samog polimera, pri čemu razlikujemo krte i plastične lomove. Kada dođe do iznenadnog loma ispitivanog materijala uz relativno malu deformaciju (istezanje) govorimo o krtom lomu, dok je za plastični lom karakteristična značajna deformacija materijala prije samog loma. Krte i plastični lom karakteriziramo kao ekstremna ponašanja materijala, pa je stoga ponašanje realnih uzoraka polimernih materijala najčešće između ove dvije vrste loma.²

Najčešće se ispituje tzv. vlačna čvrstoća materijala kojom opisujemo otpor materijala prilikom istezanja. Osim vlačne čvrstoće poznajemo još tlačnu i savojnu čvrstoću, no one se rjeđe ispituju jer su im vrijednosti u pravilu bliske vlačnoj čvrstoći ili nešto veće od nje. Mjerenje vlačne čvrstoće provodi se na kidalici, a ispituje se uzorak materijala standardiziranih dimenzija tzv. epruveta.^{9, 11, 12}

Žilavost je sposobnost materijala da plastičnom deformacijom razgradi naprezanja i na taj način povisi otpornost materijala na krte (krhki) lom. Kod žilavosti materijala, za razliku od njegove čvrstoće, mjeru otpornosti na lom možemo definirati kao energiju potrebnu da dođe do razdvajanja čestica uzrokovanog oštrim zarezom, pri čemu se najčešće određuje tzv. udarni rad loma. Ova energija ovisi o velikom broju čimbenika kao što su vrsta materijala, njegova temperatura, vrsta opterećenja, a ako je došlo do formiranja pukotine tada ovisi i o njenom smjeru i načinu širenja. Sposobnost materijala da se plastično deformira, prije nego što dođe do loma, zove se duktilnost. Nasuprot tome, svojstvo materijala da se lomi bez prethodne plastične deformacije naziva se krtost ili krhkost. Žilavost je, dakle, mjera za duktilnost. Prema tome, materijali niske žilavosti nisu duktilni, nego krte (krhki). Najčešće se mjeri tzv. Charpyevom metodom.^{9, 11, 12}

Tvrdoća je relativno svojstvo materijala i predstavlja otpornost materijala prema prodiranju nekog drugog, znatno tvrdog tijela. Tvrdi materijal može zaparati mekši i ostaviti trag na njemu. Može se izraziti i kao otpor materijala prema plastičnoj deformaciji. Unatoč tome što tvrdoća ne predstavlja fizikalno egzaktno definirano mehaničko svojstvo, mjerenje tvrdoće je

jedan od najraširenijih postupaka na području ispitivanja mehaničkih svojstava, jer je mjerenje vrlo brzo i jednostavno, te se pomoću izmjerene tvrdoće često mogu procijeniti i druga mehanička svojstva kao što je npr. vlačna čvrstoća. Materijal s većom tvrdoćom otporniji je na trošenje. Postoji više načina mjerenja tvrdoće materijala, a najstariji je međusobnim grebanjem materijala jedan o drugi, pri čemu se za ocjenu tvrdoće koristi tzv. Mohsova skala tvrdoće. Mohsova skala tvrdoće ima vrijednosti od nula do deset, pri čemu je talk najmekši materijal sa vrijednosti nula, a dijamant najtvrdi materijal sa vrijednosti deset. Danas se u praksi tvrdoća materijala najčešće određuje standardnim metodama od kojih su najučestalije metode po Brinellu, Vickersu i Shoreu. Kod ovih metoda mjeri se sila potrebna da se penetrator utisne u ispitivani materijal, te površina otiska na temelju čega se tvrdoća izračunava kao njihov omjer.^{9, 11, 12}

2.1.2.2. Nemehanička svojstva

Gustoća se definira kao omjer mase i volumena. Gustoća polimernih materijala bez prisutnosti aditiva relativno je mala ($900 - 1000 \text{ kg/m}^3$) zbog toga što se strukture makromolekule sastoje od relativno lakih elemenata. Dodatkom aditiva kao što su punila i ojačavala gustoća im se može povećati i do preko 2000 kg/m^3 .²

Toksičnost može predstavljati problem jer određeni monomeri i aditivi koji se koriste pri proizvodnji polimernih materijala mogu imati negativno djelovanje na ljudsko zdravlje i okolišne sastavnice. Jedan od najvećih problema za čovjekovo zdravlje predstavlja nepotpuno očvršćivanje polimernih materijala, tj. nepotpuna polimerizacija koja je praćena pojavom isparavanja. Uvođenjem sve strožih ekoloških zahtjeva otrovne komponente na tržištu sve više nestaju. Među njima najviše problema je bilo povezano s polikarbonatnim, PVC i polikloroprenskim proizvodima u procesu raspadanja pa su s toga okarakterizirani kao jedni od najopasnijih.²

Toplinska svojstva su vrlo važna za praktičnu primjenu i mogu se poboljšati raznim aditivima i pojačalima. Polimerni materijali u pravilu su dobri toplinski izolatori. Tijekom zagrijavanja i hlađenja polimera pojavljuju se tri različita deformacijska stanja. Na početku zagrijavanja polimer se nalazi u staklastom stanju kojeg odlikuje uređena struktura u kojoj polimerne molekule i njihovi dijelovi nisu pokretni. Pri postizanju takozvane temperature

staklastog prijelaza ili staklišta polimer prelazi iz staklastog u viskoelastično (gumasto) stanje. Daljnjim zagrijavanjem polimer prelazi u kapljasto stanje u kojemu je pokretljivost polimernih molekula i njihovih dijelova vrlo velika te polimer počinje teći.^{1,2}

Električna svojstva polimera ponajviše ovise o njihovoj kemijskoj strukturi i ne ovise znatno o mikrostrukturi.¹⁰ Zbog toga su općenito manje raznovrsna nego mehanička svojstva. Polimeri se mogu koristiti kao električni izolatori jer imaju dobra dielektrična svojstva.² Zasićeni polimeri su karakteristični električni izolatori zbog toga što ne posjeduju dvostruke veze pa nema slobodnih elektrona koji bi prenosili električnu struju. Zbog toga mogu zadržati električni naboj i u kontaktu s nekim vodičem može doći do električnog izboja, tj. otpuštanja tog naboja u obliku iskre. Kako bi se ovakvi izboji naboja spriječili dodaju im se antistatici.¹³

Otpornost na djelovanje agresivnih medija je izuzetno važno u praksi. U usporedbi sa većinom klasičnih materijala (kao npr. metali) polimeri imaju vrlo dobru otpornost na djelovanje agresivnih medija. Razne organske otopine su po molekulskoj strukturi često slične polimernim materijalima te zbog toga mogu prodirati u njihovu strukturu i time izazvati bubrenje i otapanje.²

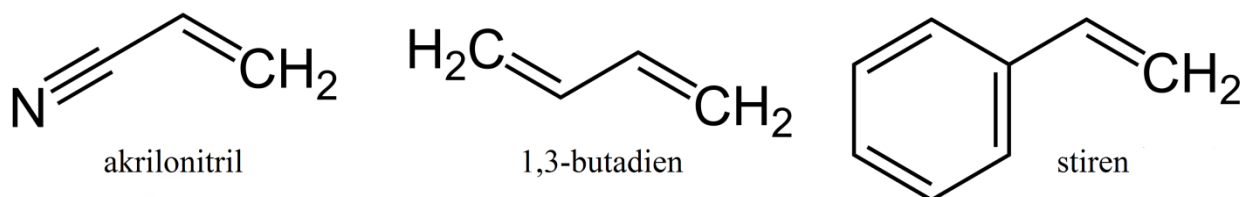
Bubrenje je proces povećanja volumena čvrste tvari ili gela uzrokovan apsorpcijom kapljevine ili plina.¹⁴ Proces otapanja polimera relativno je spor i odvija se u dva stupnja. U prvom stupnju dolazi do prodiranja molekula otapala među makromolekule polimera pri čemu dolazi do formiranja nabubrene (gelaste) mase, a potom u drugom stupnju dolazi do njihovog otapanja i nastajanja polimerne otopine. Bubrenje i otapanje mogu se ubrzati povećanjem temperature, a proces otapanja moguće je ubrzati i miješanjem. U pravilu se ne može govoriti o idealnim polimernim otopinama jer se potpuno razdvajanje svih makromolekula izuzetno teško postiže.¹

Kinetički parametri procesa bubrenja polimera su brzina bubrenja i vrijeme postizanja ravnoteže. Brzina bubrenja definirana je nagibom početnog dijela krivulje bubrenja pri čemu manji nagib odgovara sporijem procesu bubrenja. Vrijeme postizanja ravnoteže je točka na krivulji nakon koje stupanj bubrenja više ne raste. Nakon postizanja ravnotežnog stupnja (maksimalna vrijednost stupnja bubrenja, α_{\max}) bubrenja uspostavljena je termodinamička ravnoteža polimer-otapalo. Nakon toga može doći do smanjenja stupnja bubrenja (α) što upućuje na to da nakon bubrenja slijedi faza otapanja.^{1,15}

2.1.3. Najčešće korišteni polimeri u 3D tiskanju

2.1.3.1. Akrilonitril/butadien/stiren (ABS)

Akrilonitril/butadien/stiren (ABS), prikazan na slici 1, sintetiziran je od tri monomera: akrilonitrila, butadiena i stirena, od kojih je akronim izveden. ABS se svrstava u skupinu plastomera (termoplasta) i može sadržavati različite omjere akrilonitrila, butadiena i stirena. Poznato je oko 25 vrsta ABS-a koji se koriste u praksi, a najčešća vrsta ABS-a sastoji se od 21-27 % akrilonitrila, 12-25 % butadiena i 54-63 % stirena. Stiren i akrilonitril čine kopolimer (SAN) koji je kemijski povezan za čestice polibutadiena. Toj mješavini polimera kopolimer stirena i akrilonitrila pridonosi većoj tvrdoći i lakšoj preradljivosti, a dodatak polibutadiena poboljšava elastičnost i žilavost dobivene mješavine. Velika udarna žilavost i druga mehanička svojstva ABS-a, u odnosu prema drugim polimerima na osnovi stirena, postižu se povoljnom disperzijom elastomernih čestica polibutadiena i njihovom adhezijom sa slobodnim SAN kopolimerom.^{1, 16, 17}



Slika 1. Struktura akrilonitril/butadien/stiren-a¹⁸

ABS je neproziran, termoplastičan i amorfan polimer. Riječ termoplastičan predstavlja način na koji materijal reagira na toplinu. Termoplastike postaju „tekućine“ pri određenoj temperaturi, odnosno imaju točku staklišta (u slučaju ABS-a, ona iznosi 105 °C). Oni se mogu grijati do točke tališta, ohladiti i ponovno grijati bez značajne degradacije. Umjesto da gore, termoplastike poput ABS-a se rastapaju što im omogućuje da se lako brizgaju (ekstrudiraju), a zatim naknadno recikliraju.¹⁹

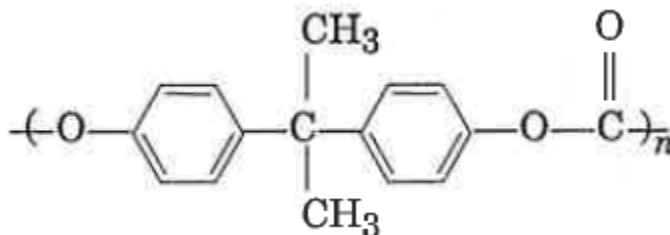
Zahvaljujući opisanim strukturnim karakteristikama, ABS ima povoljno uravnotežena mehanička, toplinska i električna svojstva te kemijsku postojanost. Posebno dobra svojstva su

mu udarna žilavost, čvrstoća na savijanje i dimenzijska postojanost. Druge su mu prednosti laka preradljivost i relativno niska cijena u usporedbi s drugim konstrukcijskim plastomerima. Nedostatak mu je pak nedovoljna postojanost prema atmosferskim uvjetima i sklonost fotokemijskoj dezintegraciji. Navedeni nedostaci se djelomice otklanjaju dodavanjem antioksidansa.^{1,17}

Cijena ABS-a je relativno niska i obično se kreće između tržišnih cijena polipropilena (PP) i polikarbonata (PC). Najčešće primjene ABS-a su izrada električnih alata, plastičnih zaštita na zidnim utičnicama, igračaka (npr. LEGO), cjevovoda, sportske opreme, automobilskih dijelova itd.¹⁹

2.1.3.2. Polikarbonati (PC)

Polikarbonati (Slika 2.) su linearni poliesteri ugljične kiseline i dihidroksi spojeva, a komercijalni proizvodi su plastomerni materijali.^{1,9}



Slika 2. Struktura polikarbonata¹

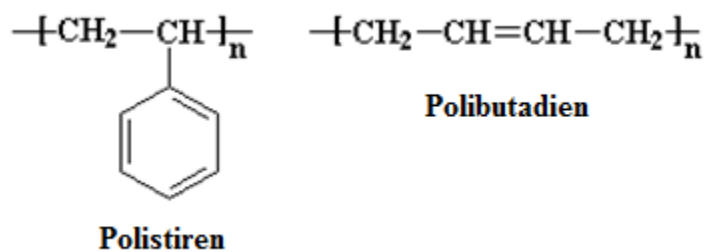
Polikarbonati su bezbojni, relativno prozirni (90 % prozirnosti stakla), lako obradivi amorfni polimerni materijali visokog sjaja površine, relativno visoke toplinske postojanosti, pa se mogu upotrebljavati pri temperaturama do 120 °C, bez obzira na visoke temperaturne promjene. Iako su postojani u prisutnosti raznih kemijskih tvari, pokazali su se vrlo osjetljivima na prisutnost raznih organskih otapala, kao što su aceton, heptan i tetraklorugljik.^{1,9,20}

Polikarbonati se koriste za proizvodnju raznih materijala, a posebno su korisni za proizvode koji moraju imati jako dobru otpornost na udarce i transparentnost kao što je proizvodnja neprobojnog stakla. PC se koristi i za izradu plastičnih leća u naočalima, medicinskih uređaja, autodijelova, zaštitne opreme, staklenike, digitalne diskove (CD, DVD i

Blu-ray) itd. Polikarbonati imaju vrlo dobra toplinska svojstva i mogu se kombinirati sa vatrostalnim materijalima bez značajne degradacije materijala.²¹

2.1.3.3. Polistiren visoke žilavosti (HIPS)

Polistiren je čvrst, tvrd i vrlo kruti materijal koji puca pri istezanjima do 1 %. Jedan od načina kako bi mu se smanjila krtost tj. povećala žilavost je miješanje s česticama kaučuka, najčešće polibutadiena, pri čemu mu raste elastičnost i otpornost na udarno opterećenje. Njihovim miješanjem dobiva se tzv. polistiren visoke žilavosti (engl. *High Impact Polystyrene*, HIPS) (Slika 3.) koji je puno žilaviji od čistog polistirena i puca pri istezanju od čak 60 % s obzirom na početnu duljinu. Udarna žilavost HIPS-a značajno ovisi o udjelu čestica polibutadiena te njihovom obliku, veličini i raspodjeli unutar matrice polistirena. Najpovoljnija je veličina elastomernih čestica polibutadiena 1-5 μm. Komercijalni HIPS može sadržavati razne omjere polistirena i polibutadiena, a najčešći udio polibutadiena iznosi 3-12 %.^{1,22}



Slika 3. Monomerne komponente polistirena visoke žilavosti²³

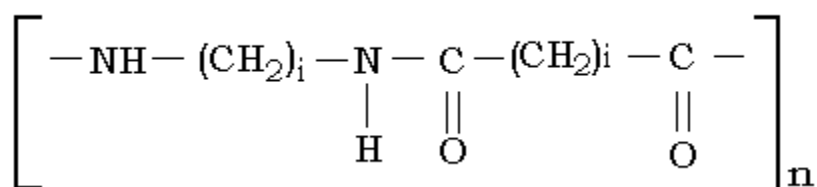
Brojnim je eksperimentima dokazano da na konačna svojstva dobivenog HIPS-a, osim svojstava čestica polibutadiena, značajan utjecaj imaju veličina i raspodjela veličina čestica polistirena u matrici, te adhezija između čestica polistirena i polibutadiena. U praksi se pokazalo da je jedan od najučinkovitijih načina poboljšanja adhezije upotreba čestica polistirena malih dimenzija na koje se čestice polibutadiena lakše i kvalitetnije vežu.^{22,24}

Zbog vrlo egzotermne prirode reakcije polimerizacije, pri proizvodnji velikih količina HIPS-a podrazumijevaju se relativno ekstremni reakcijski uvjeti. Prisutnost ekstremnih reakcijskih uvjeta, posebice temperature, može nepoželjno utjecati na dobivena morfološka

svojstva HIPS-a. Osim temperature, na morfološka svojstva vrlo značajan utjecaj ima i raspodjela veličina elastomernih čestica polibutadiena. Kada je prisutna široka raspodjela veličina čestica polibutadiena dobivena morfološka svojstva uglavnom su puno lošija.²⁵

2.1.3.4. Poliamid (PA)

Poliamidi (Slika 4.) su dugolančani plastomerni polimeri koji sadrže karakterističnu amidnu skupinu (N-H-C=O) koja povezuje alifatske ili aromatske skupine.²⁶



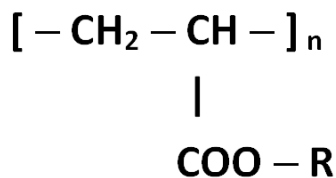
Slika 4. Opća struktura poliamida²⁷

Svojstva poliamida znatno ovise o rasporedu tj. gustoći amidnih skupina. Obzirom na vrstu ponavljajućih ugljikovodičnih segmenata razlikujemo alifatske i aromatske poliamide. Odlikuje ih otpornost na starenje pod utjecajem povišenih temperatura, tvrdoća, nezapaljivost, vrlo dobra dielektrična svojstva, te povoljna tržišna cijena. Upotrebljavaju se u automobilskoj i tekstilnoj industriji, za proizvodnju motornih alata, elektroničkih dijelova, namještaja, folije za pakiranje itd.^{1,26}

Alifatski poliamidi imaju visoke vrijednosti vlačne čvrstoće, tališta, udarne žilavosti, te su se pokazali vrlo otpornima na utjecaj otapala, habanje i zamor materijala. Aromatski poliamidi poznati su i pod nazivom aramidi. Zbog aromatskih skupina koje sadrže imaju znatno veću krutost i toplinsku stabilnost u usporedbi sa alifatskim poliamidima.^{9,28}

2.1.3.5. Poliakrilat (PAK)

Poliakrilati (Slika 5.) su polimeri koji se dobivaju polimerizacijom akrilnih estera.²⁹



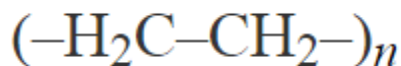
Slika 5. Struktura poliakrilata ³⁰

Imaju vrlo široku primjenu u praksi, a ponajviše se upotrebljavaju kao jedna od komponenti raznih boja, lakova i premaza. Odlikuju ih dobra mehanička svojstva, a posebice dobar odnos elastičnosti i čvrstoće. Zbog povoljnih mehaničkih svojstava te kemijske postojanosti često se upotrebljavaju i u medicini. Postoje primjeri iz prakse u kojima su se akrilati miješali sa finim česticama anorganskih komponenti stomatološkog cementa, za izradu mostova i krunica kod pacijenata, umjesto silikatnih cemenata koji su se uobičajeno koristili za tu svrhu. ^{29, 31}

Razvitkom tehnologije 3D tiskanja poliakrilati su se počeli koristiti i za izradu vrlo složenih modela. Mogu se izdvojiti i neki primjeri upotrebe u medicinske svrhe i u Hrvatskoj. U KBC-u Rijeka izvedeno je više složenih operacija u kojima su se koristili implantati izrađeni od poliakrilata pomoću 3D pisača. Umjetni kralješci i dijelovi lubanje su samo neki od modela koji su već uspješno izrađeni, te poboljšali kvalitetu života brojnih pacijenata.

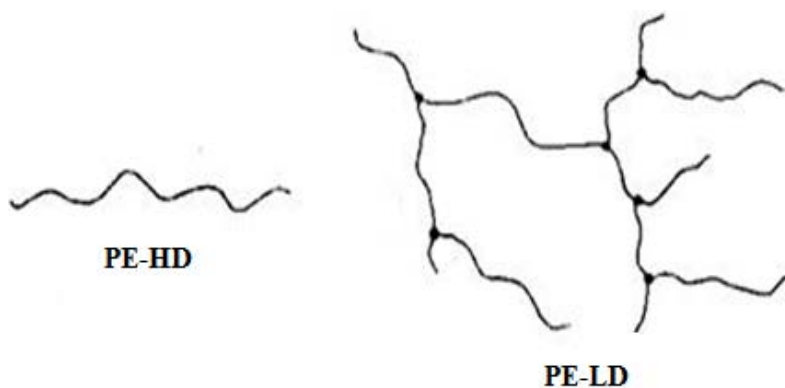
2.1.3.6. Polietilen (PE)

Polietilen spada u žilave materijale koje odlikuje visok modul elastičnosti. Obzirom na kemijsku strukturu (Slika 6.) ubraja se među najjednostavnije građene polimere. Porastom gustoće raste mu prekidna čvrstoća, modul elastičnosti, tvrdoća i krutost, a postupno mu pada udarna žilavost. Uz samu morfologiju, na njegova svojstva značajan utjecaj ima veličina i raspodjela veličina molekulskih masa. Uska raspodjela molekulskih masa karakteristična je za polietilene visoke gustoće (PE-HD), dok je široka raspodjela molekulskih masa prisutna kod polietilena niske gustoće (PE-LD). ¹



Slika 6. Struktura polietilena⁹

Usporedbom polietilena visoke i niske gustoće (Slika 7.) vidi se jasna razlika u njihovoj makromolekularnoj strukturi. Obje spomenute vrste polietilena na tržištu imaju relativno nisku cijenu, otporni su na štetan utjecaj vlage, imaju visoke vrijednosti žilavosti i dobru kemijsku otpornost. Od nedostataka valja naglasiti relativno visoko istezanje pri povišenim temperaturama, zatim zapaljivost, te relativno loše podnošenje utjecaja vremenskih uvjeta.^{32, 33}



Slika 7. Usporedba polietilena visoke i niske gustoće¹

Zadnjih godina sve se više koristi tzv. linearni polietilen niske gustoće. Za razliku od polietilena niske gustoće kojeg karakteriziraju dugi i vrlo razgranati lanci, kod linearnog polietilena niske gustoće i dalje je prisutna razgranata struktura, ali su bočni lanci puno kraći, pri čemu se postižu značajne razlike mehaničkih svojstava polietilena.³⁴

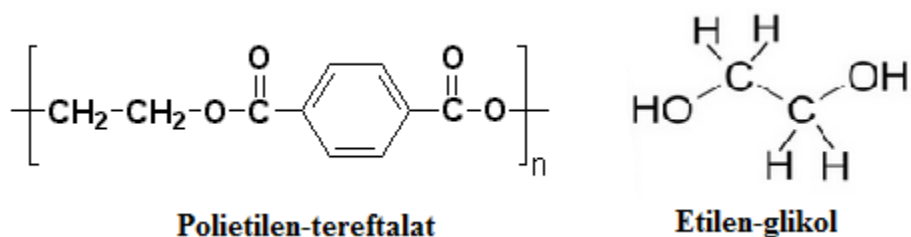
Općenito gledajući, polietilen je jedan od najkorištenijih polimera u svijetu. Koristi se za proizvodnju raznih ambalaža, automobilske industrije, cjevovoda, igračaka itd.²⁶

2.1.3.7. Poli(etilen-tereftalat) (PETG)

U praksi se često susrećemo sa polietilen-tereftalom pod kraticom PET. Iako mu je kemijska struktura identična PETG-u postoji razlika između njihovih svojstava. Naime PET se

sastoji od dvaju monomera tj. etilena-glikola i tereftalne kiseline, dok je PETG–u dodan i glikol. Dodavanjem glikola u PET sprječava se magljenje tokom zagrijavanja te neželjena kristalizacija koja uzrokuje krhkost PET–a. Uz to, dodavanje glikola čini stjenke ambalaže mekšima, savitljivijima i time lakšima za obradu, ali isto tako ima i neželjene efekte, kao što je veća podložnost oštećenjima.³⁵

PETG (Slika 8.) je najviše primjenjivan poliester. Dobiva se stupnjevitom polimerizacijom tereftalne kiseline i etilen-glikola, a najčešće se upotrebljava u obliku vlakana, filamenata, te u obliku filmova i folija.¹



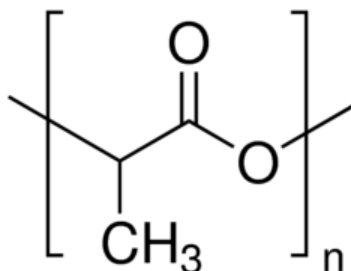
Slika 8. Komponente poli(etilen-tereftalat)-a^{36,37}

PETG odlikuje visoka udarna čvrstoća slična kao kod polikarbonata, vrlo dobra vodljivost, kemijska otpornost, te mogućnost recikliranja što ga čini vrlo dobrim konstrukcijskim plastomernim materijal. U praksi se upotrebljava u medicini, prehrambenoj industriji, gdje služi kao ambalaža, zatim za proizvodnju električnih uređaja, prometnih znakova itd. Kod primjene u okolišnim uvjetima vrlo je važno dodavanje UV stabilizatora kako ne bi došlo do njihove djelomične razgradnje.³⁸

2.1.3.8. Polilaktid (PLA)

Polilaktid (Slika 9.) je homopolimer mliječne kiseline koji se proizvodi kemijskom sintezom i fermentacijom ugljikohidrata. Ranim polimerizacijskim postupcima dobivanja PLA je imao nisku molekulsku masu i loša mehanička svojstva, te zbog toga nije pobudio interes za upotrebu na industrijskoj razini. 90-tih je godina prošlog stoljeća u Cargillu osmišljena i patentirana tzv. polimerizacija otvaranjem prstena (engl. *Ring-opening polymerization*, ROP)

koja je bila prekretnica, jer je omogućila proizvodnju PLA visoke molekulske mase s puno boljim mehaničkim svojstvima.³⁹



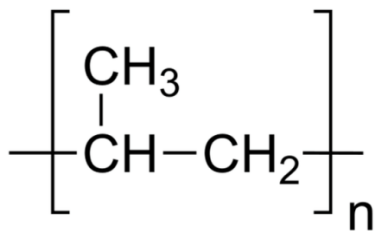
Slika 9. Struktura polilaktida⁴⁰

PLA je termoplastičan materijal s relativno visokim modulom elastičnosti, vlačnom čvrstoćom i malom vrijednosti elongacije pri lomu. U usporedbi s ostalim termoplastičnim materijalima, PLA se pokazao relativno krhkim materijalom s malom udarnom čvrstoćom, te osjetljivošću na utjecaj vlage. Međutim valja naglasiti i da je pokazao izuzetno dobra termomehanička svojstva, jer je nekoliko modela načinjeno od PLA pomoću 3D pisača testirano u kriogenim uvjetima i pokazalo se da su geometrijska odstupanja minimalna.^{39, 41}

U današnjem svijetu u kojem je sve razvijenija ekološka svijest, posebice potreba za recikliranjem, održivim upravljanjem resursima i minimizacijom onečišćujućih emisija u okoliš, PLA se može uzeti kao primjer polimernih materijala kojima treba težiti. Proizvodi od polilaktida su djelomično biorazgradivi u okolišnim uvjetima, a mogu se i kompostirati. Treba naglasiti i da je PLA moguće u potpunosti biorazgraditi, ali uz uvjet da se osiguraju optimalni uvjeti za njegovu biorazgradnju. Uvjeti koje je potrebno zadovoljiti kako bi se neki proizvod od čistog PLA u potpunosti biorazgradio su temperatura viša od 60 °C i relativna vlažnost od 90 % u trajanju od 60-80 dana. Ove uvjete je potrebno osigurati jer su se oni pokazali optimalnima za mikroorganizme koji razgrađuju PLA sve do ugljikovog dioksida, vode, anorganskih spojeva i biomase.^{42, 43}

2.1.3.9. Polipropilen (PP)

Polipropilen (Slika 10.) je kristalasti linearni plastomer koji ima vrlo široku primjenu u praksi i koristi se za dobivanje raznih proizvoda. Na svojstva mu značajno utječe veličina molekulskih masa i njihova raspodjela, pa mu npr. udarna žilavost raste sa povećanjem udjela većih molekulskih masa.⁴⁴



Slika 10. Struktura polipropilena⁴⁵

Ima relativno visoke vrijednosti tvrdoće i vlačne čvrstoće, te je elastičan, ali jedan od glavnih nedostataka mu je relativno mala udarna čvrstoća, što je posebno naglašeno kod temperatura ispod 0 °C. Ovaj nedostatak može se otkloniti miješanjem s manjim količinama polimera na bazi etilena i propilena ili kopolimerizacijom sa samim etilenom koji se najčešće dodaje u udjelu od 5 do 20 %.^{46, 47}

Izuzetno je otporan na štetan utjecaj vlage i ima široku primjenu u kemijskoj industriji za izradu elemenata izloženih nižim vrijednostima naprežanja, za izradu raznih posuda, ventila, pumpi itd. Ima relativno slabu oksidacijsku stabilnost i otpornost na UV-zračenje, ali uz dodatak odgovarajućih antioksidansa i UV-stabilizatora taj problem se gotovo u potpunosti uklanja.^{1, 48}

2.2. Aditivna proizvodnja

Prema međunarodnoj komisiji, *ASTM International Committee F42*, aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing* - AM) definira se kao proces povezivanje materijala pri pravljenju objekata izravno iz 3D računalnih modela, najčešće sloj po sloj. Povijesno gledano aditivna proizvodnja se ponajviše koristila za dobivanje polimernih proizvoda, ali razvojem sustava za preradu praškastih metala sve je veća i primjena metalnih materijala (posebice nehrđajućih čelika, titanovih legura, zlata itd.). Postupcima aditivne proizvodnje daje se sve veći značaj jer omogućuju izradu proizvoda s vrlo kompleksnim detaljima koje često nije moguće izraditi klasičnim postupcima proizvodnje. Gledano s ekološkog aspekta primjena ovih postupaka pozitivno utječe na okoliš jer se smanjuju emisije ugljičnog dioksida te čitavog niza štetnih nusprodukata koji se mogu javiti kod proizvodnje klasičnim postupcima.⁴⁹

Prvi korak aditivne proizvodnje je izrada 3D modela u jednom od CAD programa (npr. FreeCAD, CATIA itd.). Napravljeni model se može spremirati u različitim formatima od kojih su najučestaliji STL (engl. *Standard Tessellation Language*) i AMF (engl. *Additive Manufacturing File*) format.⁴⁹

Postupcima aditivne proizvodnje danas se mogu proizvesti gotovo svi proizvodi sačinjeni od polimera kao što su dijelovi letjelica, medicinski implantati, namještaj pa čak i stambeni prostori.⁴⁹

2.2.1. Podjela aditivne proizvodnje

Obzirom na vrstu materijala koji se koriste, postupke u aditivnoj tehnologiji možemo podijeliti na one koji koriste kapljevine materijale (npr. epoksidne smole), materijale u obliku praha (npr. poliamidi), te krute materijale (npr. akrilonitril/butadien/stiren).⁴⁹

Razvijeno je više postupaka aditivne proizvodnje s obzirom na tehnologiju dobivanja slojeva. Uobičajeno ih je razvrstati na postupke fotopolimerizacije (stereolitografija – SLA), raspršivanja materijala (PolyJet), očvršćivanja pomoću digitalno obrađenog svjetlosnog signala

(DLP), selektivnog laserskog srašćivanja (SLS), trodimenzionalno tiskanje (3DP), taložnog očvršćivanja (FDM), te laminiranje objekata (LOM).⁹

2.2.1.1. Stereolitografija (SLA)

Stereolitografija (engl. *Stereo Lithography*, SLA) je prva komercijalno dostupna aditivna tehnologija. Temelji se na principu fotopolimerizacije pri čemu laserom emitirana ultraljubičasta svjetlost osvjetljava sloj kapljevite polimerne smole čime dolazi do njenog skrućivanja. Uređaj za stereolitografiju sastoji se od pomične radne podloge koja je uronjena u kupku kapljevite polimerne smole, izvora ultraljubičaste svjetlosti, zrcala koje služi za koncentriranje snopa UV svjetlosti te upravljačke jedinice sa pripadajućim upravljačkim programom. Nakon formiranja krutog sloja polimera radna površina se spušta za debljinu sloja, nanosi se novi sloj smole i proces se ponavlja sve do završetka izrade CAD modela.^{4, 50}

Proces stereolitografije u praksi je često vrlo složen i relativno skup zbog visokih cijena upotrebljivanih smola, međutim, dobiveni proizvodi su vrlo precizno izrađeni. Pisači s fotoosjetljivim smolama danas imaju primjenu u biomedicini, te izradi raznih proizvoda koji sadrže pokretne dijelove za koje je vrlo precizna izrada izuzetno značajna.³

2.2.1.2. Raspršivanje materijala (PolyJet)

PolyJet 3D pisači objedinjuju dobre strane stereolitografije i 3D tiskanja. Proces izrade modela (prototipa) možemo podijeliti u tri faze:

1. Priprema CAD modela, te odabir i priprema materijala koji će se koristiti za izradu samog modela i pripadajuće potporne strukture.
2. Izrada modela. U ovoj fazi na radnu podlogu se nanosi vrlo tanak sloj fotoosjetljivog polimernog materijala koji se potom očvršćuje pomoću UV svjetla. Radna podloga se zatim spušta za jednu debljinu sloja i postupak se ponavlja do završetka modela.
3. Uklanjanje potporne strukture pomoću selektivnih otapala ili mehaničkim postupcima nakon čega je model spreman za praktičnu upotrebu.⁵¹

PolyJet omogućuje brzu i izuzetno preciznu izradu kompleksnih modela. Ima primjenu u medicini (izrada implantanata), izradi kompleksnih dijelova raznih uređaja i strojeva, automobilskoj industriji, izradi nakita itd.⁵²

2.2.1.3. Očvršćivanje pomoću digitalno obrađenog svjetlosnog signala (DLP)

Očvršćivanje pomoću digitalno obrađenog svjetlosnog signala (engl. *Digital Light Processing*, DLP) je postupak u kojem projicirana slika iz projektora očvršćuje sloj po sloj polimerne smole na radnoj podlozi.⁵³

DLP sustav može sadržavati jedan, dva ili tri digitalna čipa od kojih se svaki može sastojati od čak milijun digitalnih mikroogledala (engl. *Digital Micromirror Devices* - DMD). DMD se može opisati kao optički poluvodič koji se može paliti i gasiti čak do 1000 puta u sekundi, te omogućava tiskanje modela u željenoj boji. Najčešće se upotrebljavaju izvedbe s jednim čipom jer one zahtjevaju najmanje osvjetljenje, ali za posljedicu imaju puno ograničeniju količinu boja koje se mogu koristiti pri izradi modela.⁵²

Prednosti ovog postupka su brza i vrlo precizna izrada modela te niski operativni troškovi, međutim dimenzije komore su relativno male pa su i veličine isprintanih modela ograničene. Ovaj postupak tiskanja modela ima raznoliku upotrebu u praksi. Koristi se u medicini za izradu umjetnih pužnica i njihovih dijelova, stomatologiji, izradi nakita itd.^{52, 53}

2.2.1.4. Selektivno lasersko srašćivanje (SLS)

Selektivno lasersko srašćivanje (engl. *Selective Laser Sintering*, SLS) je aditivni postupak u kojemu se snop laserskih zraka koristi za srašćivanje (sinteriranje) čestica praškastog polimernog materijala (najčešće poliamida) ili metala sloj po sloj i tako formira proizvod prema zadanom CAD modelu. Prije nego što laser rastali sloj praškastog materijala radna podloga se zagrijava do temperature koja je nešto niža od temperature taljenja materijala kako bi se minimizirala moguća toplinska oštećenja materijala i olakšalo srašćivanje s prijašnjim slojem. Doziranje praškastog materijala vrši se pomoću valjka za izravnavanje. Višak praškastog

materijala koji se nije srastao služi kao potporna struktura pri izradi modela i može se ukloniti nakon što je izrada modela gotova te se ponovno upotrijebiti za izradu novog modela.^{4, 50, 54}

Jedna od glavnih prednosti SLS postupka pred ostalim AM postupcima je što izrada modela ne zahtjeva upotrebu posebnih potpornih struktura pa se mogu postići značajne uštede materijala, te nema potrebe za naknadnom obradom proizvoda. Izrada modela je vrlo precizna, međutim moguća su toplinska oštećenja materijala, a sam proces izrade je relativno spor.^{4, 50}

U odnosu na ostale AM procese SLS ima značajnu prednost glede broja vrsta materijala koje se mogu koristiti za izradu modela. Između ostalih tu su i vosak, metali, legure, keramika, polimeri itd. Zbog brojnih vrsta materijala koji se mogu koristiti, SLS se u praksi primjenjuje za izradu širokog spektra proizvoda. Tako se na primjer koristi za izradu dijelova zrakoplova, proteza u medicini i stomatologiji itd.^{55, 56}

2.2.1.5. Trodimenzionalno tiskanje (3DP)

Trodimenzionalno tiskanje (engl. *Three dimensional Printing*, 3DP) je AM postupak koji se temelji na principu rada tintnih pisača. CAD model se ispisuje na sloj praškastog materijala po kojem glava pisača nanosi vezivnu komponentu ili ljepilo. Nakon toga radna podloga se spušta za debljinu sloja modela, nanosi se novi sloj praškastog materijala i postupak se ponavlja.^{4, 57}

Sam 3DP proces je dosta fleksibilan s obzirom na vrste materijala koji se mogu koristiti za izradu modela. Moguće je korištenje gotovo bilo koje kombinacije praškastog materijala i veziva koje omogućuje formiranje slojeva zadovoljavajuće kvalitete. Važno je napomenuti da upotrebom različitih kombinacija praškastih materijala i veziva možemo značajno utjecati na dobivena mehanička i druga svojstva modela, ovisno o tome kakva svojstva želimo od konačnog proizvoda. Najčešće korišteni materijali su polimeri, metali i keramika.^{50, 58}

Ostale prednosti ovog postupka su velika brzina i preciznost izrade modela, mogućnost izrade modela u boji, niska cijena, nema potrebe za potpornom strukturom, a višak praškastog materijala može se ponovno upotrijebiti za izradu novih modela. Neki od nedostataka ovog AM postupka su moguća pojava poroznosti dobivenog modela zbog nejednolike nanesenog sloja praškastog materijala, zatim potreba za naknadnom obradom modela tj. srašćivanjem ili dodavanjem dodatne komponente (npr. cijanoakrilata) kako bi se osigurala uporabljivost

proizvoda, jer dobiveni modeli u pravilu nemaju dovoljnu čvrstoću da bi ih se moglo odmah upotrebljavati u praktične svrhe.^{50, 52, 54}

2.2.1.6. Taložno očvršćivanje (FDM)

Taložno očvršćivanje (engl. *Fused Deposition Modeling*, FDM) je AM postupak koji se temelji na izradi CAD modela pomoću filamenata termoplastičnog materijala koji se tale i nanose na radnu podlogu pomoću mlaznice sloj po sloj, te se pri sobnoj temperaturi hlade i skrućuju. Kod modela složenijih geometrija potrebna je izrada potporne strukture zbog održanja stabilnosti i zadanih mjera modela koji se izrađuje. Prije izrade samog modela na radnu podlogu se nanosi pripadajuća potporna struktura, a potom kreće izrada slojeva samog modela. Materijal koji se koristi za izradu modela zagrijava se na temperaturu tik iznad temperature taljenja kako bi se nakon ekstruzije tj. nanošenja na podlogu povezao sa prethodnim slojem materijala, te u kratkom vremenu i sam skrutnuo.^{4, 50, 53}

U praksi često srećemo izvedbe ove vrste 3D pisaača u kojima se željeni model ispisuje pomoću jedne vrste materijala, dok se potporna struktura sastoji od druge vrste materijala. Posebno je zanimljiva upotreba materijala topljivih u vodi za izradu potporne strukture koja značajno olakšava njeno uklanjanje. U ovom slučaju nakon što je ispis modela gotov potrebno ga je uroniti u posudu s vodom nakon čega je spreman za praktičnu primjenu (ako nema potrebe za daljnjom mehaničkom obradom nekih dijelova modela).⁵³

Prednosti FDM postupka su upotreba relativno jeftinih materijala koji nisu štetni za ljudsko zdravlje i okoliš, moguća je upotreba materijala raznih boja ovisno o proizvođaču. Često upotrebljavani materijali su akrilonitril/butadien/stiren (ABS), polilaktid (PLA), polikarbonat (PC), polistiren visoke žilavosti (HIPS), vosak itd. Zbog niske cijene, operativnih troškova i jednostavnosti jedan je od najčešće upotrebljivanih AM postupaka u manje zahtjevnoj profesionalnoj i kućnoj primjeni.^{3, 4} Razvitkom samog postupka uočena je mogućnost ispisa prehrambenih namirnica, pa su tako poznati primjeri ispisa čokolade, tjestenine, pa čak i povrća.⁵⁹

Nedostaci FDM postupka, koje svakako valja naglasiti, su relativno loša preciznost izrade u usporedbi sa AM postupcima koji koriste praškaste materijale. Izrađene modele je u pravilu

potrebno dodatno mehanički obraditi kako bi se uklonili eventualni viškovi materijala, te potporna struktura.^{4, 52}

2.2.1.7. Laminiranje objekata (LOM)

Laminiranje objekata (engl. *Laminated Object Manufacturing*, LOM) se ubraja među najbrže i najpristupačne postupke aditivne proizvodnje. Tijekom procesa laminiranja objekata koristi se poseban papir koji na jednoj strani sadrži temperaturno osjetljivo vezivno sredstvo. Procesni koraci uključuju rezanje presjeka u papiru i pričvršćivanja presjeka na dio koji se gradi. List materijala se raširi preko pokretne podloge te ga laser izreže prema geometriji definiranoj CAD modelom. Laser je precizno podešen na rezanje debljine samo jednog sloja papira. Slojevi papira se spajaju kada grijani valjak komprimira papir i aktivira temperaturno osjetljivo vezivno sredstvo. Otpadni materijal je izrezan u obliku pravokutnika da bi se olakšalo njegovo uklanjanje, ali ostaje na mjestu tijekom laminiranja objekta kako bi se koristio kao potporanj. List materijala koji se koristi je širi od radne podloge tako da rubovi listova ostanu netaknuti, te da ih nesmetano može ukloniti valjak za uklanjanje viška materijala, omogućujući nesmetani pristup materijala za idući sloj.^{4, 9, 50}

Materijali koji se koriste u ovom postupku mogu biti slojevi papira sa vezivnim sredstvom, polimerne folije ili laminirani metali. Glavna prednost ovog postupka je velika brzina obrade koja je postignuta zbog toga što laser mora rezati samo obrise predmeta, a ne njihovu cijelu površinu. Budući da kvaliteta površine ovisi o debljini sloja, postizanje vrlo dobre kvalitete površine je otežano.⁵⁰

LOM postupak nije idealan za objekte kompleksne geometrije i ne može napraviti šuplje objekte. S obzirom da ne može proizvesti precizne dijelove ne može se koristiti za stvaranje funkcionalnih prototipova. Zbog toga se najviše koristi za stvaranje smanjenih modela i konceptualnih prototipova koji se testiraju za oblik ili dizajn. Također, može se koristiti u klasičnoj proizvodnji za izradu kalupa (npr. za proces lijevanja metala).⁶⁰

2.2.2. Budućnost aditivne proizvodnje

Početak inovativne proizvodnje je 4D tiskanje, postupak koji je još u razvoju i nije komercijalno dostupan. Uz tri dimenzije prostora (duljina, širina i visina) uzima u obzir i četvrtu, vrijeme koja bi u stvari predstavljala promjenu. Ideja je da se pomoću 3D pisača napravi objekt koji se može transformirati tijekom vremena, a u nekim slučajevima čak i samostalno sastaviti. Dakle, pomoću takvog načina bilo bi moguće pretvoriti bilo koji 3D objekt u fleksibilnu strukturu.⁶¹

Trenutno se radi na razvoju materijala koji će moći mijenjati svoj oblik i svojstva više puta tijekom prilagodbe na različite uvjete. Pokušavaju se razviti biomimetički, tj. prilagodljivi kompoziti koji mogu na osnovi vanjskih podražaja promijeniti svoj oblik, funkcionalnost ili svojstva. Materijal takvih karakteristika bi imao ogromne prednosti, npr. tiskana tkanina za vojničke odore koja bi ih maskirala prilagodbom na vanjske uvjete ili sakrila refleksijom svjetla. Do sada su tiskani proizvodi koji reagiraju u kontaktu s vodom, npr. ravni komad plastike koji se presloži u kocku i sl. Razvoj 4D tiskanja je prilično radikalna promjena koncipiranja strukture, ali tek će se u budućnosti vidjeti hoće li ova metoda ispuniti očekivanja o raznolikoj primjeni.⁶¹

Republika Hrvatska još uvijek nema razvijenu aditivnu proizvodnju na industrijskoj razini, ali svakako valja naglasiti da postoji upotreba AM postupaka u nekim specijaliziranim ustanovama i tvrtkama. Jedan od najsvjetlijih primjera je onaj iz 2015. godine kada je u KBC-u Rijeka pacijentu ugrađen umjetni vratni kralježak izrađen od akrilata pomoću kalupa dobivenog aditivnom proizvodnjom. Ovaj kalup izrađen je na temelju digitalne obrade CT snimke u suradnji sa Fakultetom strojarstva i brodogradnje u Zagrebu i predstavljao je pionirski svjetski pothvat.⁹

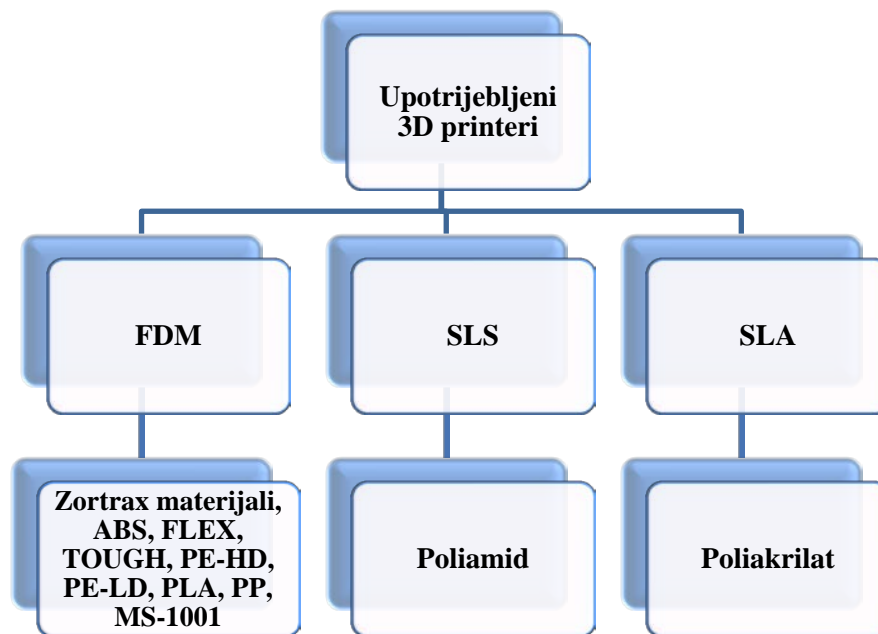
3. MATERIJALI I METODE

3.1. Ispitivani polimerni materijali

U ovom radu ispitivano je šesnaest polimernih materijala (Tablica 1.) koji se upotrebljavaju u tri različite tehnike 3D tiskanja, taložno očvršćivanje (FDM), stereolitografija (SLA) i selektivno lasersko srašćivanje (SLS) (Slika 11.). Za izradu predmeta SLA tehnologijom koristi se tekući poliakrilat, za SLS prah poliamida, a za FDM gotovi materijali u obliku filamenata, i to šest komercijalnih Zortrax materijala, dok je ostalih osam materijala, spomenutih u tablici 1., također moguće koristiti na FDM pisaču.

Tablica 1. Upotrijebljeni polimerni materijali i njihovi proizvođači

Materijal	Kratica	Proizvođač
Akronitril/butadien/stiren	ABS	Trinseo Europe GmbH, Nizozemska
Polipropilen/polietilen	FLEX	Forefront Filament, Engleska
Poliamid	PA	Sinterit sp. z o.o., Poljska
Poliakrilat	PAK	Formlabs Inc., SAD
Polietilen visoke gustoće	PE-HD	Dow Europe GmbH, Švicarska
Polietilen niske gustoće	PE-LD	Dow Europe GmbH, Švicarska
Polilaktid	PLA	Nature Works LLC, SAD
Polipropilen	PP	LyondellBasell Industries N.V., Nizozemska
Silikon	MS-1001	Dow Corning Inc., SAD
Polipropilen/polietilen	TOUGH	Forefront Filament, Engleska
(sastav naveden u tablici 2.)	Z-ABS	Zortrax S.A., Poljska
(sastav naveden u tablici 2.)	Z-GLASS	Zortrax S.A., Poljska
(sastav naveden u tablici 2.)	Z-HIPS	Zortrax S.A., Poljska
(sastav naveden u tablici 2.)	Z-PCABS	Zortrax S.A., Poljska
(sastav naveden u tablici 2.)	Z-PETG	Zortrax S.A., Poljska
(sastav naveden u tablici 2.)	Z-ULTRAT	Zortrax S.A., Poljska



Slika 11. Upotrijebljeni 3D pisači i materijali

Kako je najviše ispitivanja provedeno na šest komercijalnih Zortrax materijala, pobliže su opisani u tablici 2., gdje je prikazan njihov sastav i temperature tiskanja, te u daljnjem tekstu, gdje su navedene njihove karakteristike.

Tablica 2. Sastav i temperature tiskanja Zortrax materijala

Z-ABS ($T_{\text{tiskanja}} = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$)							
ABS	Stabilizatori	Lubrikanti	Mineralno ulje	Loj	Vosak		
90-100 %	0-3 %	0-3 %	0-2 %	0-2 %	0-2 %		
Z-ULTRAT ($T_{\text{tiskanja}} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$)							
ABS	Stabilizatori	Lubrikanti	Mineralno ulje	Loj	Vosak	PC	Antioksidans
90-100 %	0-5 %	0-2 %	0-4 %	0-4 %	0-4 %	0-3 %	< 2 %
Z-PCABS ($T_{\text{tiskanja}} = 260 - 290\text{ }^{\circ}\text{C}$)							
ABS	PC	Stabilizatori	Lubrikanti	Mineralno ulje	Loj	Vosak	Antioksidans
55-65 %	30-35 %	0-5 %	0-2 %	0-4 %	0-4 %	0-4 %	< 2 %
Z-HIPS ($T_{\text{tiskanja}} = 250 - 260\text{ }^{\circ}\text{C}$)							
HIPS		Stabilizatori		Lubrikanti		Loj	
90 %		0-4 %		0-4 %		0-2 %	
Z-PETG ($T_{\text{tiskanja}} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$)							
PETG		Stabilizatori			Lubrikanti		
96 %		0-4 %			0-4 %		
Z-GLASS ($T_{\text{tiskanja}} = 250 - 260\text{ }^{\circ}\text{C}$)							
PETG		Stakloplastika		Lubrikanti		Stabilizatori	
80 %		8-12 %		0-4 %		0-4 %	

Z-ABS je polimerni materijal na osnovi ABS-a koji čini preko 90 % njegovog sastava. Pokazao se kao vrlo dobar polimerni materijal za 3D tiskanje raznih proizvoda, jer ga odlikuju dobra mehanička svojstva, pa se koristi za izradu raznih mehaničkih dijelova, igračaka i prototipova.

Z-ULTRAT je po svojstvima vrlo sličan Z-ABS-u, jer ABS čini oko 90 % njegovog sastava, uz dodatak aditiva. Radi se o čvrstom i kemijski relativno otpornom materijalu s dobro uravnoteženim mehaničkim i toplinskim svojstvima. Koristi se za izradu raznih prototipova, dijelova, kućišta, te brojnih drugih dijelova za koje je bitna postojanost i otpornost na okolišne uvjete.

Z-PCABS je polimerni materijal s izraženom čvrstoćom i tvrdoćom koja ga čini gotovo idealnim materijalom za izradu raznih kućišta koja trebaju izdržati relativno velika mehanička opterećenja. Isto tako, otporan je na štetan utjecaj UV-zračenja i raznih kemijskih agenasa, te je stabilan i u relativno širokom temperaturnom području. Uz kućišta, koristi se i za izradu raznih dijelova u automobilskoj industriji.

Z-HIPS je polimerni materijal koji zbog visokog udjela HIPS-a odlikuje visoka čvrstoća i tvrdoća. Ima jedinstvenu mat strukturu koja djelomično apsorbira svjetlost što ga čini dobrim materijalom za izradu zaštitnih motorističkih kaciga. Osim zaštitne opreme koristi se i za izradu kućišta, raznih mehaničkih dijelova, te raznih proizvoda iz široke potrošnje.

Z-PETG je po svojstvima sličan Z-GLASS-u, ali nije propustan za svjetlost. Dakle, radi se o kemijski vrlo otpornom materijalu koji ostaje stabilan u kiselom i bazičnom okolišu, te okolišu u kojem je salinitet visok. Koristi se u automobilskoj industriji, za izradu raznih vrsta ambalaže itd.

Z-GLASS je polimerni materijal koji je zbog udjela stakloplastike (engl. *fiberglass*) djelomično propustan za svjetlost što ga čini vrlo atraktivnim za izradu raznih dekorativnih predmeta, te može poslužiti kao svojevrsna imitacija stakla. Zbog tog zanimljivog svojstva, ali i dobrih mehaničkih svojstava vrlo je pogodan za upotrebu u automobilskoj industriji, te za izradu prototipova i predmeta koji moraju izdržati relativno agresivne okolišne uvjete (visok salinitet, alkalnost ili kiselost, te prisutnost otapala).⁶²

3.1.1. FLEX

FLEX je visokokvalitetni termoplastični polimerni materijal koji se na tržištu nalazi u obliku filamenata promjera 1,75 mm. Po svojoj strukturi spada u poliolefinske kopolimere, a sastav mu u najvećem udjelu čine polipropilen i polietilen uz dodatak manjih količina aditiva. Koristi se za proizvodnju različitih vrsta brtvi i spojeva, te dijelova koji trpe razna udarna i tlačna opterećenja. Odlikuje ga dobra toplinska stabilnost, elastičnost, minimalne deformacije pri relativno visokim iznosima raznih opterećenja, otpornost na štetne utjecaje vlage itd.⁶³

3.1.2. TOUGH

TOUGH je poliolefinski materijal, a sastav mu, kao i kod FLEX-a, čine polipropilen, polietilen i male količine aditiva. Radi se o čvrstom termoplastičnom polimernom materijalu kojeg odlikuje visoka udarna žilavost, čvrstoća, otpornost na utjecaj vlage, toplinska stabilnost itd. Temperatura tiskanja mu je nešto viša nego kod FLEX-a. Kod tiskanja dijelova za koje je potrebna visoka preciznost izrade kvalitetniji rezultat će se dobiti ako se tiskanje vrši sporije tj. ako se izrađeni model sporije hladi.⁶⁴

3.1.3. MS-1001

Ova vrsta silikona proizvedena je s ciljem da zadovolji visoke standarde za upotrebu u optici. Zbog toga ga odlikuje visoka čistoća i tvrdoća, otpornost na vlagu, toplinska stabilnost i optička transparentnost tj. prozirnost. Stabilan je u relativno širokom temperaturnom području (-45 do 200 °C) pa se može koristiti i u raznim granama industrije, međutim, valja naglasiti da će se kod rada pri vrlo niskim ili visokim temperaturama značajno smanjiti njegov vijek trajanja. Kompatibilan je sa većinom materijala, uz iznimku organometalnih spojeva, sumpornih spojeva i materijala koji sadrže veće količine sumpora, te se za njih preporuča provođenje testa kompatibilnosti.⁶⁵

Često se javljao problem nejednolike raspodjele faza tj. dobivena mješavina nije bila homogena, zbog čega je dolazilo do značajnog pogoršanja mehaničkih svojstava, te su veliki napori uloženi upravo u istraživanja vezana za dobivanje mješavina zadovoljavajućih svojstava. Provedena istraživanja pokazala su da se ovaj problem može ukloniti dodatkom odgovarajućih kompatibilizatora.⁶⁶

3.2. Uređaji

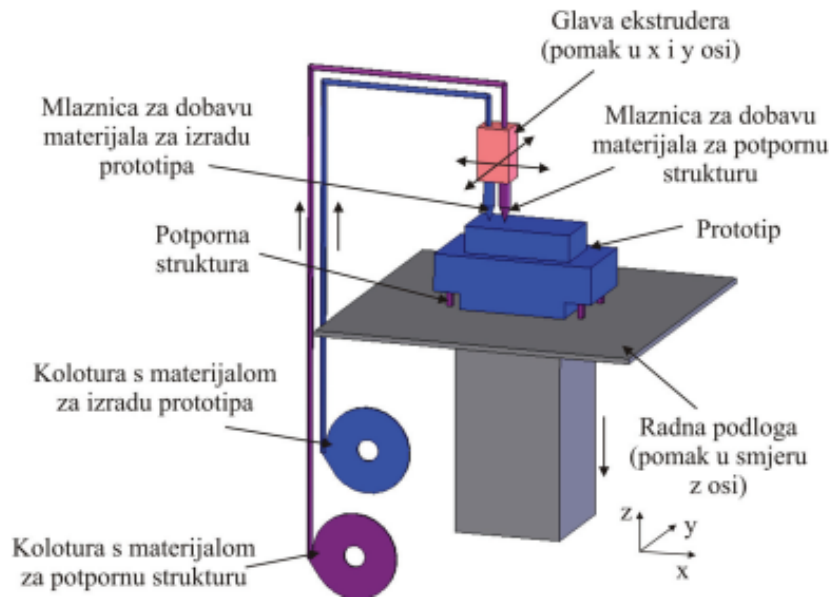
U radu su korišteni 3D pisači: M200 proizvođača Zortrax koji izrađuje modele FDM postupkom, potom Lisa proizvođača Sinterit koja koristi SLS postupak, te Form 2 proizvođača Formlabs koji modele proizvodi pomoću SLA postupka, te mehanička kidalica proizvođača Zwick čiji su principi rada objašnjeni u nastavku.

3.2.1. FDM pislač

Princip rada 3D pisača M200 (Slika 12.) temelji se na FDM postupku (Slika 13.). Izrada proizvoda (prototipa) zasniva se na CAD modelu, koji se pomoću računalnog programa podijeli na horizontalne slojeve (engl. *slicing*).^{52, 67}



Slika 12. 3D pislač M200 proizvođača Zortrax⁶⁸



Slika 13. Shema FDM postupka ⁵²

Tiskanje se vrši prolaskom filamenta termoplastičnog polimernog materijala kroz glavu pisača, gdje se zagrijava, tali, te preko mlaznice nanosi na radnu podlogu, sloj po sloj. Rastaljeni materijal mlaznicu napušta pri temperaturi koja je vrlo blizu temperature taljenja kako bi pri izlasku iz mlaznice očvrstnuo u što kraćem vremenu, čime se smanjuju odstupanja od dimenzijskih parametara zadanih u CAD modelu. Nakon što se nanese sloj materijala, radna podloga se spušta za debljinu sloja, te se ponovno ekstrudira novi sloj materijal. Ovaj proces se ponavlja do završetka izrade željenog proizvoda. Prilikom same izrade modela prvo se tiskaju vanjski rubovi modela, a potom se ispunjava i unutrašnjost. Kada se proizvode modeli sa relativno debelim stijenkama, one ne moraju biti u potpunosti ispunjene materijalom, već se mogu ispuniti raznim strukturama, pri čemu se često upotrebljava oblik pčelinjih saća tj. struktura u obliku šesterokuta koja se mnogo puta pokazala kao optimalna. Kod izrade modela složenije geometrije u pravilu je potrebna i izrada potporne strukture kojom se osigurava stabilnost izrađenog proizvoda. ^{52, 67}

3.2.2. SLS pislač

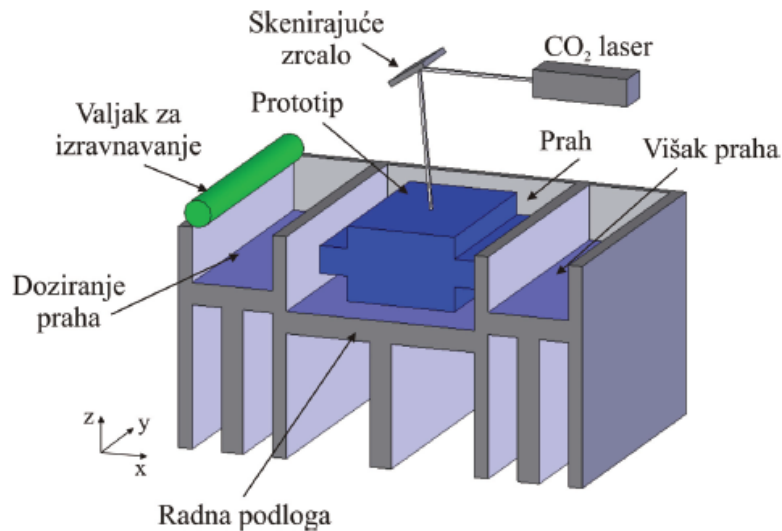
Rad 3D pislaća Lisa (Slika 14.) temelji se na SLS postupku. Kao materijal za izradu modela koristi se poliamid u obliku praška, koji ujedno služi i kao potporna struktura, a neiskorišteni prah može se ponovno upotrijebiti za izradu nekog drugog proizvoda.



Slika 14. 3D pislač Lisa proizvođaća Sinterit ⁶⁹

Kod SLS postupka (Slika 15.) proizvodnja modela započinje ravnomjernim nanošenjem sloja praškastog poliamida, što se osigurava valjkom ili pločom za izravnavanje, a prah se u radnoj komori održava na temperaturi koja je blizu temperature taljenja. Nakon što je nanesen, sloj poliamida se skenira, te pomoću toplinske energije laserske zrake dolazi do srašćivanja njegovih čestica. Zatim se radna podloga spušta za razinu sloja, nanosi se novi sloj poliamida i proces se ponavlja do završetak njegove izrade. ^{52, 55}

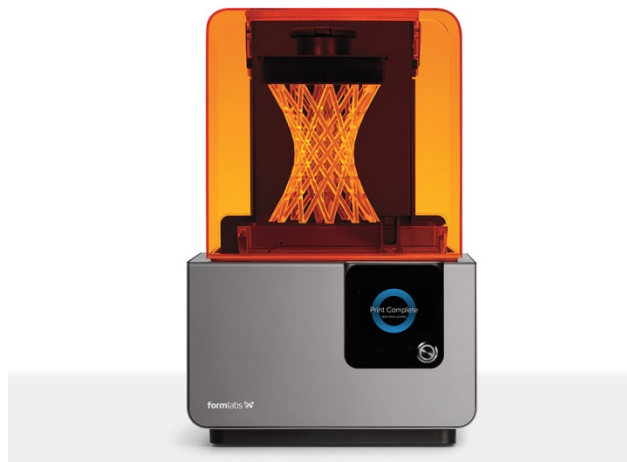
Kada je model izrađen vrlo je važno ostaviti ga u radnoj komori da se ohladi do sobne temperature kako bi se spriječila degradacija i nepoželjno skupljanje tiskanog modela. Zatim se ukloni višak materijala, te se po potrebi vrši dodatna obrada proizvoda. ^{52, 55}



Slika 15. Shema SLS postupka ⁵²

3.2.3. SLA pisač

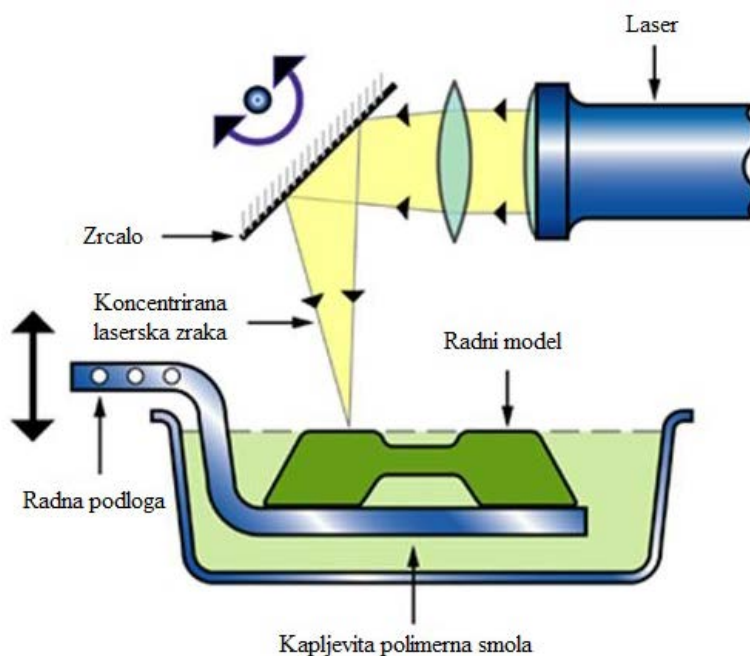
Form 2 (Slika 16.) je 3D pisač proizvođača Formlabs čija se izrada modela temelji na SLA postupku.



Slika 16. 3D pisač Form 2 proizvođača Formlabs ⁷⁰

Postupak izrade (Slika 17.) modela pomoću stereolitografije temelji se na principu da se fotopolimerna smola (poliakrilat) skrućuje pri izlaganju UV svjetlosti. Na početku tiskanja

modela radna podloga je udaljena svega jedan sloj materijala od njegove površine. Sloj materijala se skenira pomoću UV svjetlosti, te se nakon njegovog skrutnjivanja radna podloga pomakne za debljinu jednog sloja i postupak se ponavlja do završetka izrade modela. Završeni model se vadi iz kapljevito polimera, zatim se ukloni potporna struktura i eventualni viškovi materijala, te se potom izlaže UV svjetlosti u komori. Ovaj postupak dodatnog izlaganja tiskanog modela UV svjetlosti naziva se „naknadno umreživanje“ i odvija se minimalno jedan sat, jer prilikom izrade može doći do zadržavanja kapljevito materijala u slojevima modela.⁵²



Slika 17. Shema SLA postupka⁷¹

3.2.4. Mehanička kidalica

Univerzalna mehanička kidalica (Slika 18.) proizvođača Zwick Röell AG, Njemačka, marke UTM 1445 se koristi za određivanje mehaničkih karakteristika uzoraka. Pomoću kidalice se provode mehanička ispitivanja rastezne čvrstoće, odvajanja, relaksacije, cijepanja, histereze i smika. Računalo je opremljeno odgovarajućim programima te se pomoću njega upravlja kidalicom.⁷² Rastezna ispitivanja su provedena pri brzini istezanja od 10 mm/min i razmaku

čeljusti od 55 mm na čvrstim uzorcima epruveta isprintanih FDM i SLA tehnologijom sukladno normi EN ISO 527-2 tipa 1BA. Čvrsti uzorci, odnosno epruvete, mogu se pripremiti još i prešanjem, rezanjem, bušenjem ili lijevanjem. Epruveta se postavlja između čeljusti kidalice te se jedna strana čeljusti kontinuirano pomiče dok ne nastupi lom materijala. Nakon provođenja rasteznog ispitivanja računalo obradi podatke te prikaže grafičku ovisnost vlačne sile o produljenju epruvete. Preračunavanjem sile na površinu poprečnog presjeka određuje se naprezanje, a u odnosu na početnu duljinu određuje se istezanje. Potom se iz tih podataka dobije grafička ovisnost naprezanja o istezanju.⁷



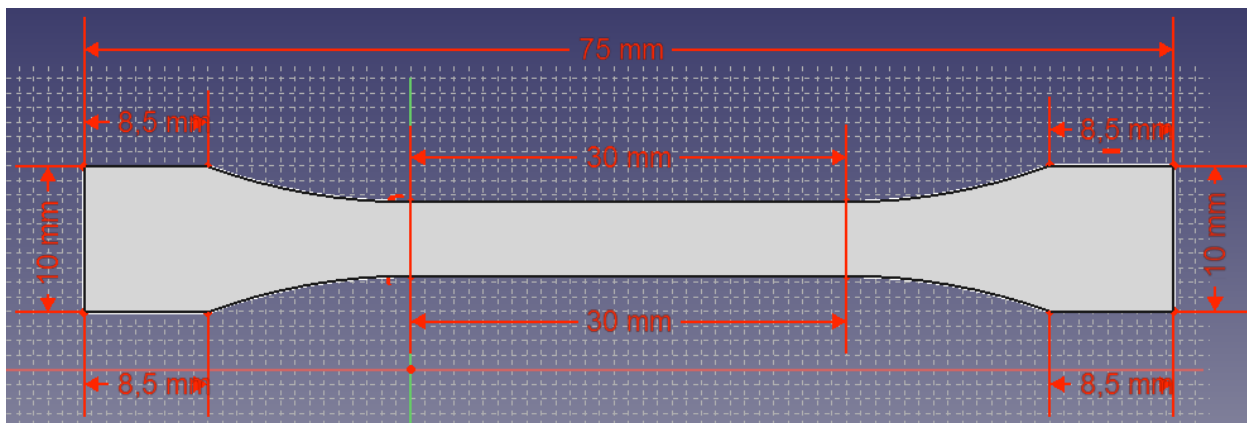
Slika 18. Univerzalna mehanička kidalica Zwick 1445

Rasteznim ispitivanjem dobivaju se vrijednosti naprezanja kod popuštanja σ_Y (MPa), istezanja kod popuštanja ε_Y (%), vlačne čvrstoće σ_M (MPa), istezanja kod vlačne čvrstoće ε_M (%), prekidnog naprezanja σ_B (MPa), prekidnog istezanja ε_B (%), Youngovog modula E (MPa) te rada loma W (N m).

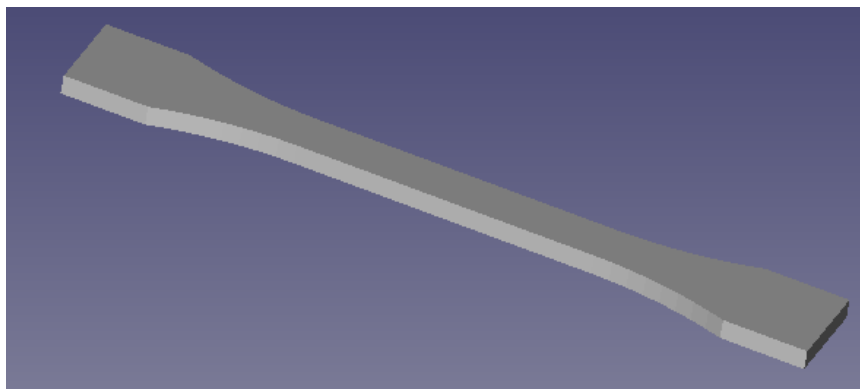
3.3. Ispitivanje mehaničkih i nemehaničkih svojstava

3.3.1. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Epruvete za ispitivanje čvrstoće na mehaničkoj kidalici modelirane su u FreeCAD programu, dimenzija određenih prema normi EN ISO 527-2 tip 1BA (Slika 19.). Datoteka se sprema u STL formatu (Slika 20.), potom tiska na 3D pisaču. Na FDM pisaču tiskane su epruvete od 6 komercijalnih Zortrax materijala (Slika 21.), dok su na SLA pisaču tiskane epruvete od poliakrilata. Tiskano je po pet epruveta od svakog materijala, s tim da je kod poliakrilata tiskano i 5 epruveta koje su stavljene pod UV svjetlo 2 sata kako bi došlo do dodatnog umrežavanja. Epruvete su potom izložene rasteznom ispitivanju.



Slika 19. Dimenzije ispitne epruvete izrađene u FreeCAD programu



Slika 20. Model ispitne epruvete u FreeCAD programu (STL format)



Slika 21. Ispitne epruvete tiskane na FDM pisaču

Ispitno tijelo, epruveta, rasteže se na kidalici uzduž glavne uzdužne osi konstantnom brzinom dok ne pukne, ili dok sila, F , ili produljenje, Δl , ne dosegnu određenu vrijednost. Ukupno produljenje epruvete, ε , računamo prema izrazu:

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

pri čemu je l konačna duljina epruvete, a l_0 početna duljina epruvete.

Za linearni (početni) dio krivulje, naprezanje je proporcionalno deformaciji, što je definirano Hookeovim zakonom prema izrazu :

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

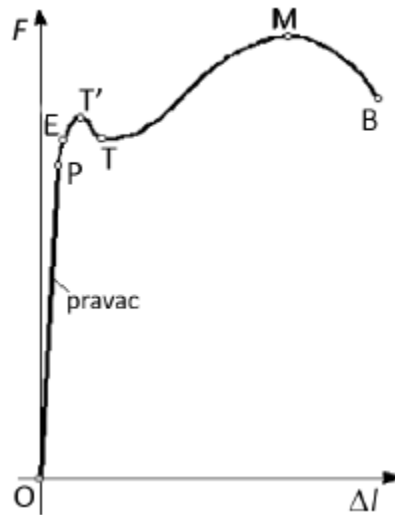
gdje je σ – naprezanje, E – modul elastičnosti (Youngov modul), odnosno konstanta proporcionalnosti koja se računa iz nagiba pravca i ε – produljenje epruvete.

Korelacija između naprezanja, σ , i vlačne sile, F , dana je izrazom:

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

gdje S_0 predstavlja površinu poprečnog presjeka epruvete.⁷³

Karakteristična područja koja ovise o vrsti materijala vidljiva su na grafičkom prikazu deformacijske krivulje (Slika 22.).

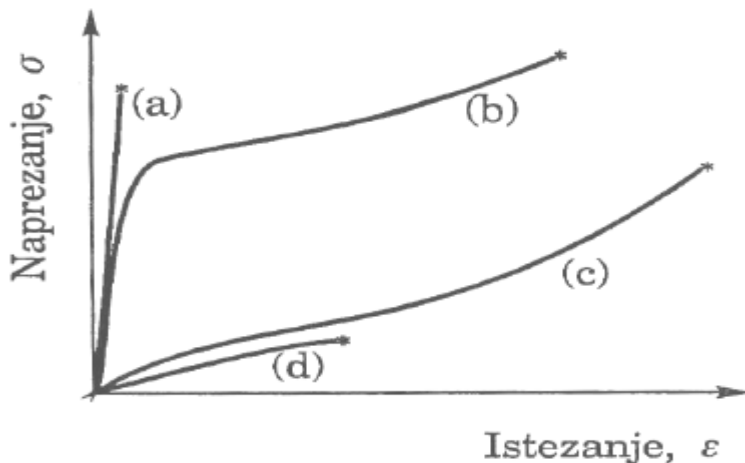


Slika 22. Karakteristična područja i točke na deformacijskoj krivulji ¹²

Na slici 22. prikazana je ovisnost produljenja epruvete o vlačnoj sili. Do točke P ovisnost je linearna i sve do točke E promjena je i dalje elastična, što bi značilo da se sa prestankom djelovanja sile materijal vraća u početni oblik. Nakon točke E nastupa plastično produljenje, što znači da se s prestankom djelovanja sile materijal ne može vratiti u prvobitni oblik, već se trajno deformira. Točka T' predstavlja točku popuštanja materijala u kojoj se javlja tzv. „vrat“ na epruveti. Točka M predstavlja vlačnu čvrstoću, to jest maksimalno naprezanje koje tijelo može podnijeti, dok točka B predstavlja prekidnu čvrstoću u kojoj nastupa lom materijala. ¹²

Ovisno o pojedinoj skupini polimernih materijala razlikujemo različite krivulje naprezanje - istezanje. Na slici 23. su prikazane četiri krivulje koje prikazuju karakteristične polimerne materijale u odnosu na njihovo mehaničko ponašanje. Krivulja (a) prikazuje krute i krte plastomere koje karakterizira velika vrijednost modula elastičnosti, vrlo velika vrijednost prekidne čvrstoće, ali sasvim malo prekidno istezanje. Krivulja (b) prikazuje tvrde i žilave materijale koji su srednjeg modula elastičnosti, izrazite granice razvlačenja i relativno velike prekidne čvrstoće. Krivulja (c) prikazuje savitljive i žilave elastomere koji se odlikuju malim modulom elastičnosti, vrlo velikim prekidnim istezanjem i velikom prekidnom čvrstoćom. Krivulja (d) prikazuje mekane i lomljive

materijale koji imaju mali modul elastičnosti, nisku vrijednost prekidne čvrstoće i umjereno prekidno istezanje.¹²



Slika 23. Mehaničko ponašanje pojedinih karakterističnih polimernih materijala¹²

3.3.2. Ispitivanje kemijske otpornosti - test bubrenja

Za ispitivanje kemijske otpornosti korišteni su sljedeći polimerni materijali: ABS, FLEX, PA, PAK, PE-HD, PE-LD, PLA, PP, MS-1001, TOUGH, te šest komercijalnih Zortrax materijala: Z-ABS, Z-GLASS, Z-HIPS, Z-PCABS, Z-PETG, Z-ULTRAT.

Za izradu ispitnih tijela za test bubrenja, polimerni materijali u obliku granula (Slika 24.) ili filamenata (Slika 25.) usitnjenih do željene veličine, prešani su na hidrauličkoj preši Fontune pri 190 °C. Uzorci su prethodno podvrgnuti predgrijavanju 3 minute na 190 °C, potom su prešani 5 minuta tlakom od 12 MPa. Hlađenje na sobnu temperaturu u trajanju od 1 min provedeno je na preši Dake, pri tlaku od 6 MPa. Dobiveni isprešani uzorak oblika kvadra, dimenzija 10x10 cm (Slika 26.), izrezan je na pločice dimenzija 2x1 cm (Slika 27.). Izrezano je po 9 pločica, po tri za svako otapalo – redestiliranu vodu, etanol (GRAM – MOL d.o.o., Zagreb) i aceton (VWR PROLABO CHEMICALS, Engleska), radi reproducibilnosti rezultata. Treba napomenuti da su uzorci PAK istiskani na SLA pisaču jer je PAK u tekućem stanju i nije moguće na drugi način pripremiti pločice za test bubrenja. Također, MS-1001 je dvokomponentna smjesa koja se

miješanjem umrežava i daje željeni materijal, te su ti uzorci izrezani iz veće pločice koja je izrađena u kalupu.

Prije testa bubrenja pločice su vagane (početna masa uzorka), zatim je po jedna pločica stavljana u bočicu s odgovarajućim otapalom. Nakon toga, pločice su vagane u vremenskim intervalima od 15 min, 45 min, 105 min, 165 min i 1440 min (24 h) nakon uranjanja pločice u otapalo (Slika 28.).



Slika 24. Polimerne granule



Slika 25. Polimerni filamenti



Slika 26. Isprešani uzorak oblika kvadra



Slika 27. Pločica dimenzija 2x1 cm

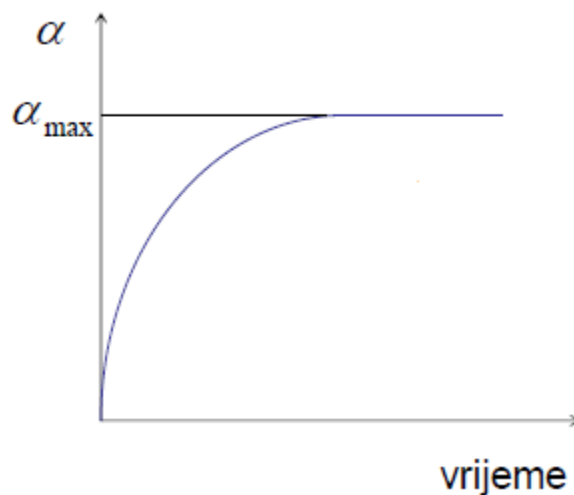


Slika 28. Pločice materijala (Z-PETG) uronjene u otapala

Tijekom procesa bubrenja važno je odrediti stupanj i kinetiku bubrenja. Proces bubrenja može se definirati grafičkim prikazom sustava stupanj bubrenja – vrijeme (Slika 29.). Stupanj bubrenja, α , je veličina definirana količinom apsorbiranog otapala po jedinici mase ili volumena polimera:

$$\alpha = \frac{V-V_0}{V_0} = \frac{m-m_0}{m_0} \quad (4)$$

gdje je V_0 volumen, a m_0 masa polimera prije bubrenja, dok je V volumen, a m masa polimera nakon bubrenja.¹⁵



Slika 29. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu¹⁵

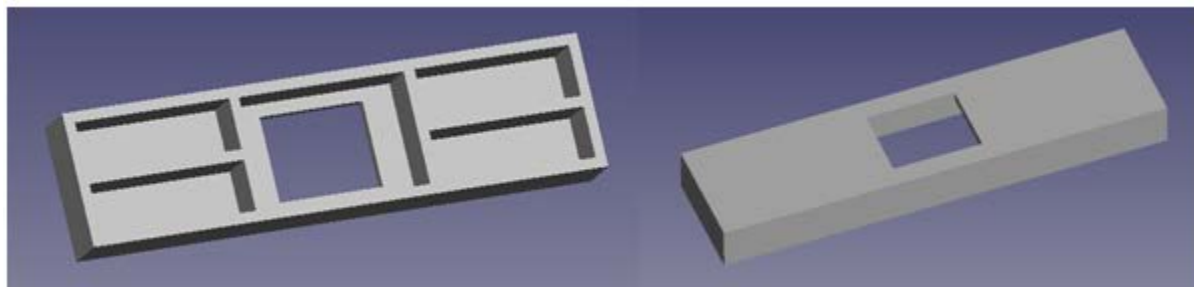
3.3.3. Ispitivanje dimenzijskih parametara 3D tiskanja FDM postupkom

Ispitivanje parametara 3D tiskanja provedeno je samo na FDM tehnologiji tiskanja, sa svih šest komercijalnih materijala. Prije početka ispitivanja u FreeCAD programu izrađen je referentni model određenih dimenzija navedenih u tablici 3. Riječ je o kutijastom modelu prikazanom na slikama 30. i 31. Nakon što je model izrađen u FreeCAD-u, sprema se u STL formatu, te je nakon toga spreman za tiskanje (Slika 32.).

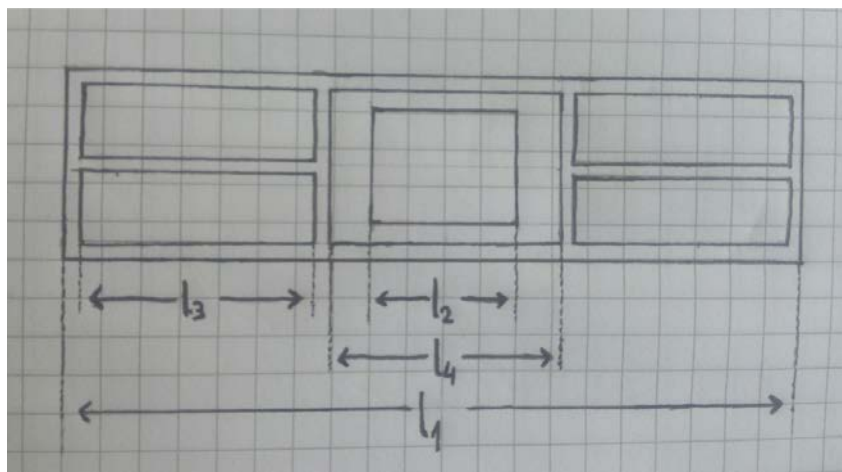
Tablica 3. Dimenzije referentnog modela

Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)
duljina, l_1	100
širina	25
visina	10
duljina središnjeg otvora, l_2	20
širina središnjeg otvora	16
debljina stijenke	2
duljina utora, l_3	30
širina utora	9,5
duljina većeg središnjeg otvora, l_4	32
širina većeg središnjeg otvora	21

Dimenzije referentnog modela, navedene u tablici 3., praćene su tijekom ispitivanja, odnosno mjerene su na svakom od šest 3D tiskanih modela (Slika 33.). Treba napomenuti da pod dimenziju debljina stijenke spadaju sve debljine od 2 mm uključujući prednja izbočenja i unutrašnju debljinu središnjeg otvora.

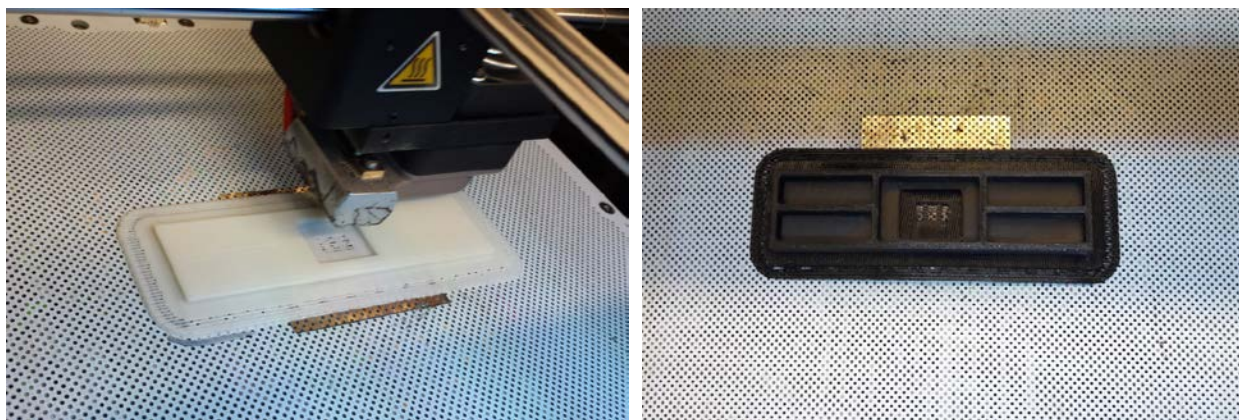


Slika 30. Referentni model (obje strane)



Slika 31. Shema referentnog modela s pripadajućim dimenzijskim parametrima duljine

Jedan sat nakon tiskanja referentnog modela mjerene su dimenzije, čije su zadane vrijednosti navedene u tablici 3., s pomičnim mjerilom iz kojih se računa srednja vrijednost svake pojedinačne dimenzije.



Slika 32. Tiskanje referentnih modela

Korišteno je 6 uzoraka tiskanih od Zortrax materijala kako bi se utvrdila razlika u odstupanjima od vrijednosti zadanih CAD modelom. Uvjeti tiskanja su bili jednaki za sve uzorke, debljina sloja 0,14 mm, te maksimalna gustoća ispune. Kod ovog modela FDM pisača ne može se mijenjati temperatura tiskanja, nego je ista definirana u sustavu za svaki pojedini materijal.



Slika 33. Referentni modeli nakon tiskanja

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

Rezultati mehaničkih ispitivanja epruveta tiskanih na FDM pisaču (Zortrax materijali) i SLA pisaču (poliakrilati), a određeni rasteznim ispitivanjem na kidalici dani su u tablici 4.

Tablica 4. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava ispitivanih materijala

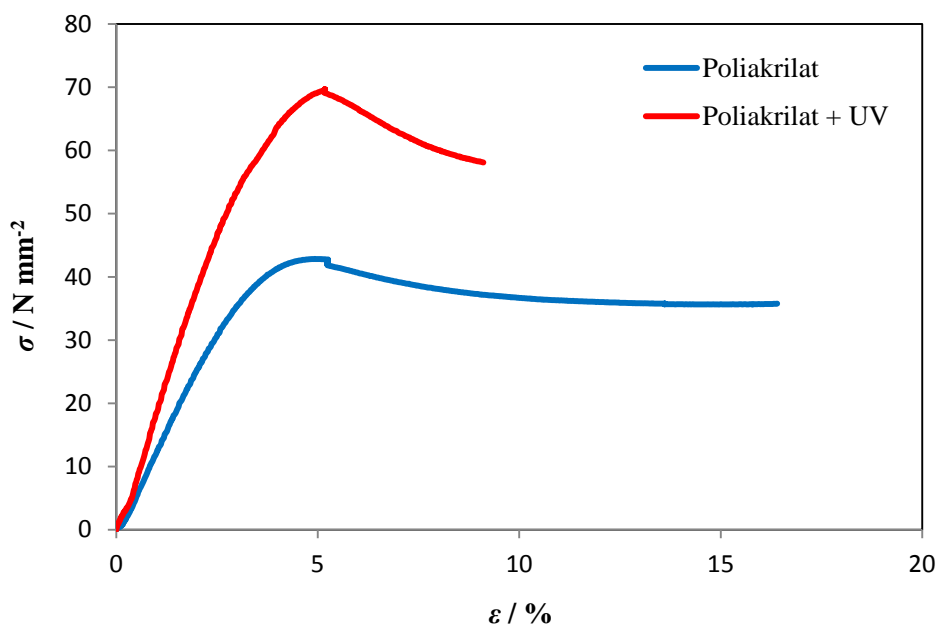
Uzorak	Vlačna čvrstoća, σ_M (N mm ⁻²)	Istezanje kod vlačne čvrstoće, ε_M (%)	Naprezanje kod loma, σ_B (N mm ⁻²)	Istezanje kod loma, ε_B (%)	Youngov modul, E (N mm ⁻²)	Rad loma, W (N m)
PAK	42,85 ± 1,08	4,93 ± 0,10	35,77 ± 1,64	16,39 ± 3,75	1356,94 ± 79,39	3,20 ± 0,72
PAK + UV	69,65 ± 1,53	5,18 ± 0,02	58,10 ± 4,41	9,11 ± 1,89	2100,32 ± 52,95	2,67 ± 0,72
Z-ABS	28,80 ± 0,17	2,73 ± 0,05	26,34 ± 0,18	5,24 ± 0,10	1411,28 ± 110,47	0,67 ± 0,04
Z-GLASS	32,41 ± 0,96	3,49 ± 0,05	25,46 ± 2,53	3,76 ± 0,16	1222,22 ± 17,41	0,39 ± 0,07
Z-HIPS	16,80 ± 0,46	1,60 ± 0,00	13,41 ± 0,16	5,22 ± 0,57	1337,78 ± 29,38	0,36 ± 0,04
Z-PCABS	40,49 ± 0,81	4,40 ± 0,14	39,78 ± 0,92	5,22 ± 0,06	1388,54 ± 57,75	0,80 ± 0,00
Z-PETG	34,05 ± 1,75	3,62 ± 0,09	32,96 ± 1,79	3,75 ± 0,11	1238,29 ± 70,67	0,40 ± 0,04
Z-ULTRAT	38,99 ± 0,69	2,56 ± 0,11	35,15 ± 0,71	5,33 ± 0,71	1832,83 ± 27,77	0,85 ± 0,15

Rezultati ispitivanja potvrdili su da se vlačna i prekidna čvrstoća poliakrilata bez izlaganja UV svjetlu ($\sigma_M = 42,85$ MPa, $\sigma_B = 35,77$ MPa) povećavaju nakon izlaganja poliakrilata 2 h na UV svjetlu ($\sigma_M = 69,65$ MPa, $\sigma_B = 58,10$ MPa). Prekidno istežanje PAK-a bez izlaganja UV svjetlu ($\varepsilon_B = 16,39$ %) je veće u odnosu na prekidno istežanje PAK-a sa izlaganjem UV svjetlu ($\varepsilon_B = 9,11$ %). Može se primjetiti povećanje modula elastičnosti, odnosno Youngovog modula, E , sa izlaganjem PAK-a UV svjetlu, što bi značilo da materijal postaje krutiji.

Kod Zortrax materijala se može uočiti da Z-PCABS ima najveću vrijednost vlačne i prekidne čvrstoće ($\sigma_M = 40,49$ MPa, $\sigma_B = 39,78$ MPa), dok Z-HIPS ima najmanju vrijednost

vlačne i prekidne čvrstoće ($\sigma_M = 16,80$ MPa, $\sigma_B = 13,41$ MPa). Najveću vrijednost prekidnog istezanja ima Z-ULTRAT ($\varepsilon_B = 5,33$ %), dok Z-PETG ima najmanju ($\varepsilon_B = 3,75$ %). Vrijednost Youngovog modula je najveća za Z-ULTRAT dok je za Z-GLASS najmanja.

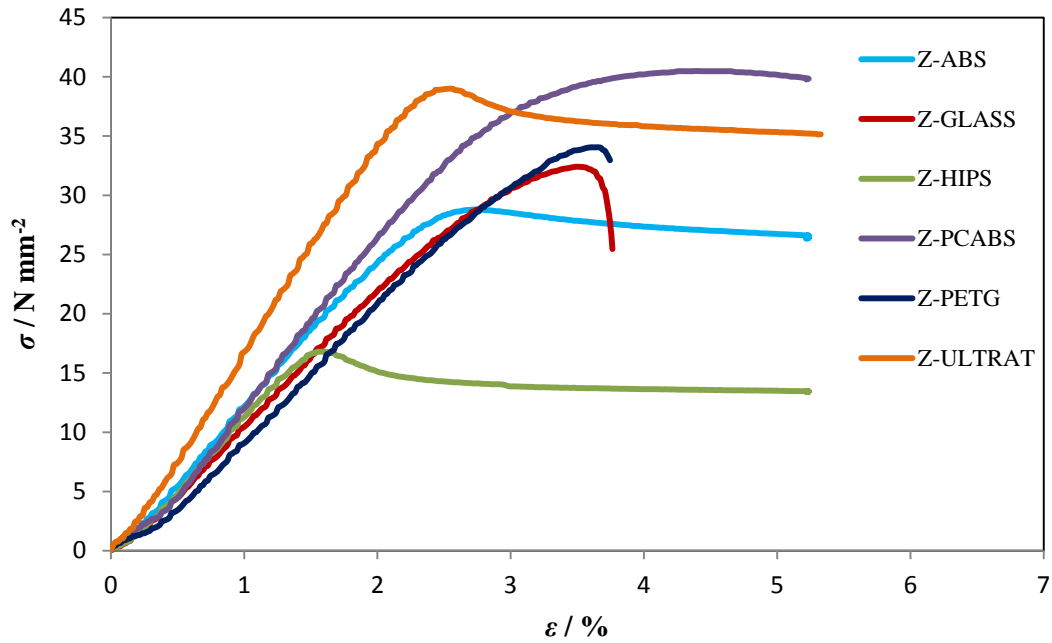
Na slici 34. je prikazana grafička ovisnost naprezanja o istezanju za poliakrilat s i bez izlaganja UV svjetlosti tiskanih na SLA pisaču.



Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti naprezanja o istezanju za poliakrilat sa i bez izlaganja UV svjetlu

PAK je kruti i kruti polimer koji ima relativno veliku vrijednost vlačne i prekidne čvrstoće, te modula elastičnosti, a malu vrijednost prekidnog istezanja. Iz grafičkog prikaza (Slika 34.) može se uočiti da se poliakrilatu nakon izlaganja UV svjetlosti povećava vlačna čvrstoća za oko 40 %, te mu se prekidno istezanje smanjuje za oko 45 %. Dakle, mehanička čvrstoća poliakrilata značajno se povećava izlaganjem UV svjetlosti.

Slika 35. prikazuje grafičku ovisnost naprezanja o istezanju za Zortrax materijale tiskane na FDM pisaču.



Slika 35. Grafički prikazi ovisnosti napreznja o istezanju Zortrax materijala

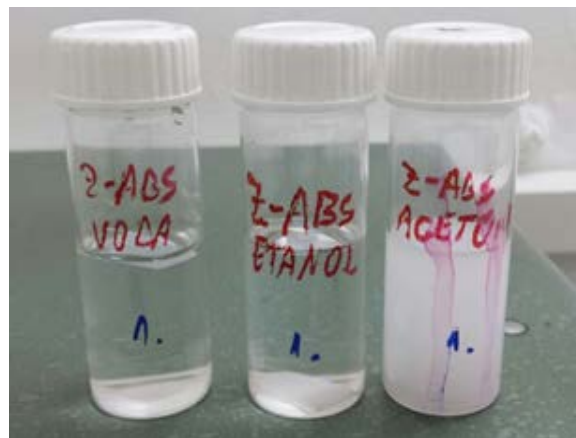
Iz grafičkog prikaza (Slika 35.) je vidljivo da su svi Zortrax materijali relativno kruti, odlikuju ih male vrijednosti prekidnog istezanja te relativno slične vrijednosti modula elastičnosti.

4.2. Rezultati testa bubrenja

Tablica 5. prikazuje rezultate ispitivanja kemijske otpornosti Z-ABS-a, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitanog vremenskog perioda. Treba napomenuti da je kod svih uzoraka prikazana izračunata srednja vrijednost stupnja bubrenja.

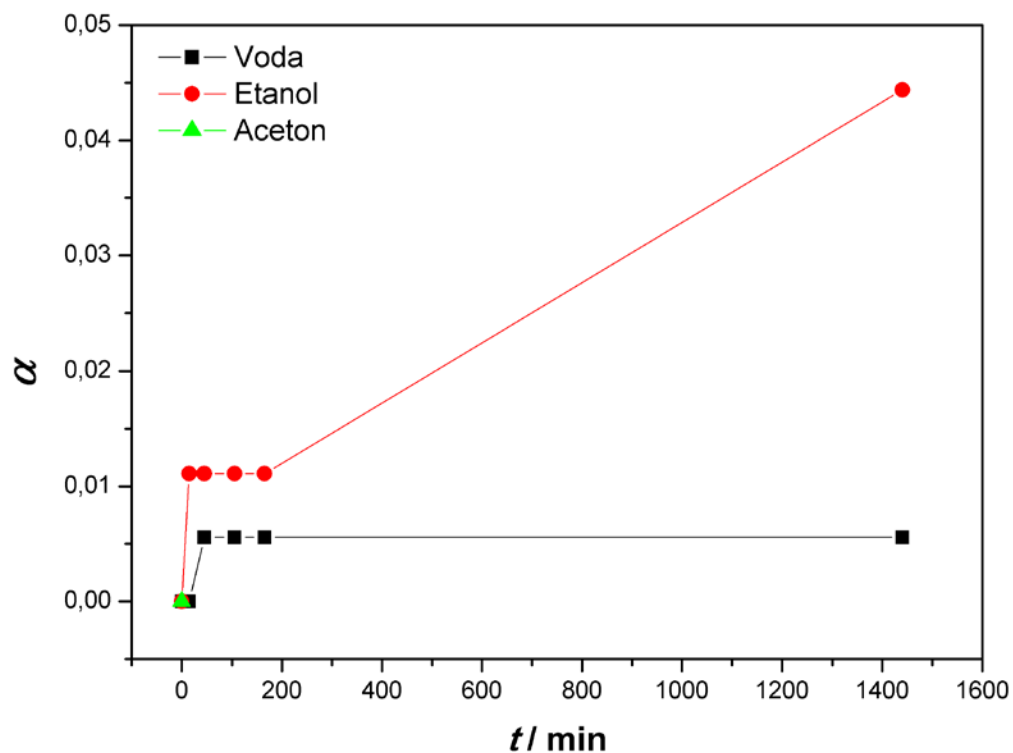
Tablica 5. Rezultati testa bubrenja za Z-ABS

t/min	α_{sr} (Z-ABS)		
	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0111	/
45	0,0056	0,0111	/
105	0,0056	0,0111	/
165	0,0056	0,0111	/
1440	0,0056	0,0444	/
Komentari	/	/	Materijal se otopio (Slika 36.).



Slika 36. Ponašanje materijala Z-ABS u sva tri otapala

Iz rezultata ispitivanja (tablica 5.) vidljivo je da Z-ABS u vodi ne bubri značajno te da već nakon 45 minuta postigne maksimum bubrenja (0,6 %). U etanolu je stupanj bubrenja konstantan od 15-165 minuta (1,1 %), dok je u zadnjem mjerenju došlo do porasta na 4,4 %. Tijekom ispitivanja u acetonu je došlo do očekivanog otapanja već nakon 15 minuta (Slika 36.), što je vidljivo i iz grafičkog prikaza (Slika 37.).



Slika 37. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-ABS

U tablici 6. su prikazani rezultati ispitivanja kemijske otpornosti Z-ULTRAT-a, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitivanog vremenskog perioda.

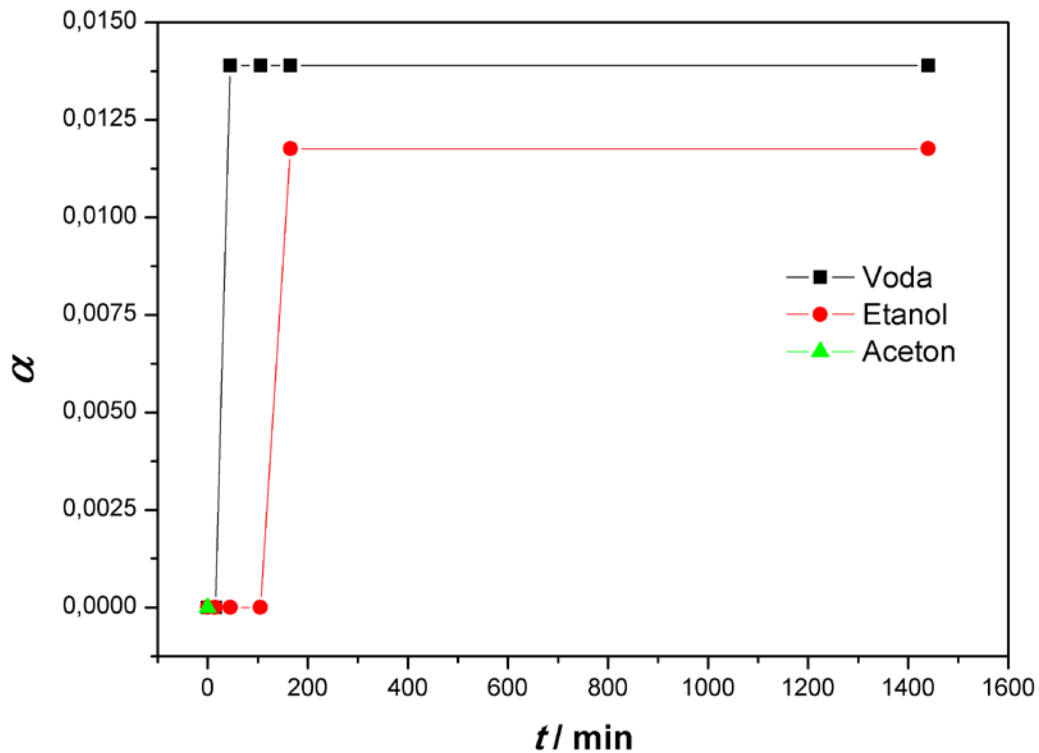
Tablica 6. Rezultati testa bubrenja za Z-ULTRAT

t/min	α_{sr} (Z-ULTRAT)		
	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	/
45	0,0139	0,0000	/
105	0,0139	0,0000	/
165	0,0139	0,0118	/
1440	0,0139	0,0118	/
Komentari	/	/	Materijal se otopio (Slika 38.).



Slika 38. Ponašanje materijala Z-ULTRAT u sva tri otapala

Iz rezultata ispitivanja (Tablica 6.) vidljivo je da Z-ULTRAT nije značajno bubrio u vodi (1,4 %) i etanolu (1,2 %), dok je u acetonu došlo do otapanja već nakon 15 minuta (Slika 38.), što je vidljivo i iz grafičkog prikaza (Slika 39.). Otapanje u acetonu je bilo očekivano jer je Z-ULTRAT po sastavu ABS, a dodatkom ABS-a u aceton priprema se smjesa kojom se premazuje podloga na koju se tiska model radi boljeg prijanjanja.



Slika 39. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-ULTRAT

Tablica 7. prikazuje rezultate ispitivanja kemijske otpornosti Z-PCABS-a, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitivanog vremenskog perioda.

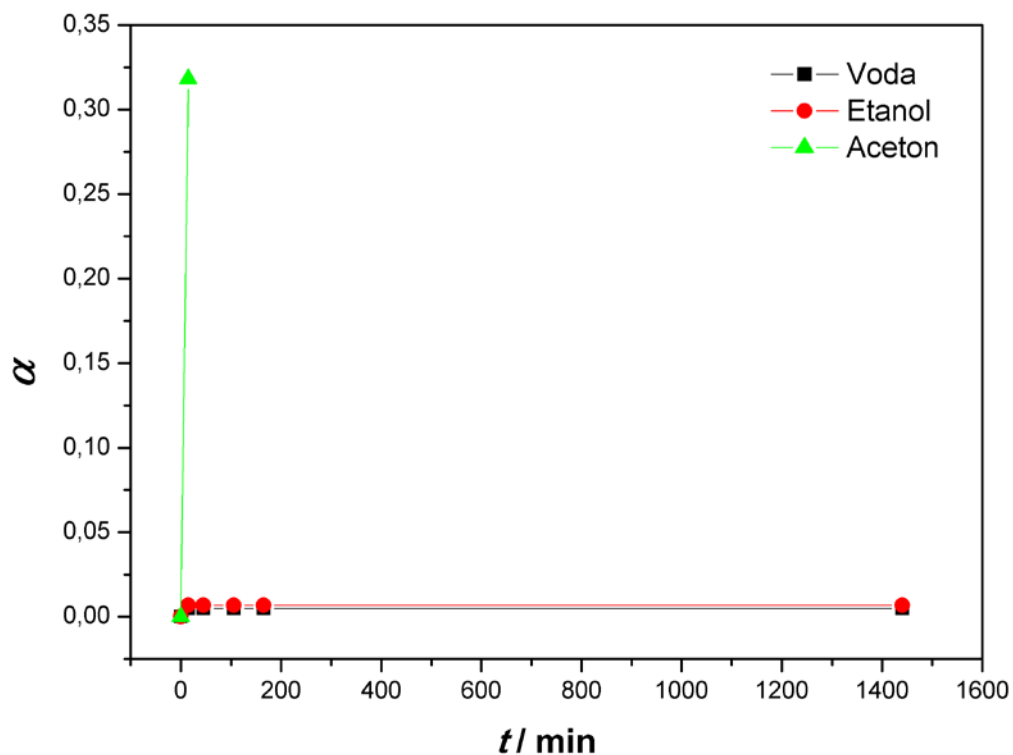
Tablica 7. Rezultati testa bubrenja za Z-PCABS

t/min	α_{sr} (Z-PCABS)		
	voda	etanol	acetone
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0050	0,0069	0,3183
45	0,0050	0,0069	/
105	0,0050	0,0069	/
165	0,0050	0,0069	/
1440	0,0050	0,0069	/
Komentari	/	/	Materijal se raspao (Slika 40.).



Slika 40. Ponašanje materijala Z-PCABS u acetone

Iz rezultata ispitivanja (Tablica 7.) vidljivo je da Z-PCABS ne bubri značajno u vodi, te da već nakon 15 minuta doseže maksimalni stupanj bubrenja od 0,5 %, odnosno 0,7 % u etanolu. U acetone je nakon 15 minuta došlo do relativno velikog povećanja stupnja bubrenja (31,8 %), te se nakon toga uzorak raspao (Slika 40.), što je bilo za očekivati zbog udjela ABS u ispitivanom polimernom materijalu, zbog čega je onemogućeno daljnje ispitivanje. Vrijednosti stupnja bubrenja za sva otapala u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 41.



Slika 41. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-PCABS

Tablica 8. prikazuje rezultate ispitivanja kemijske otpornosti Z-HIPS-a, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitivanog vremenskog perioda.

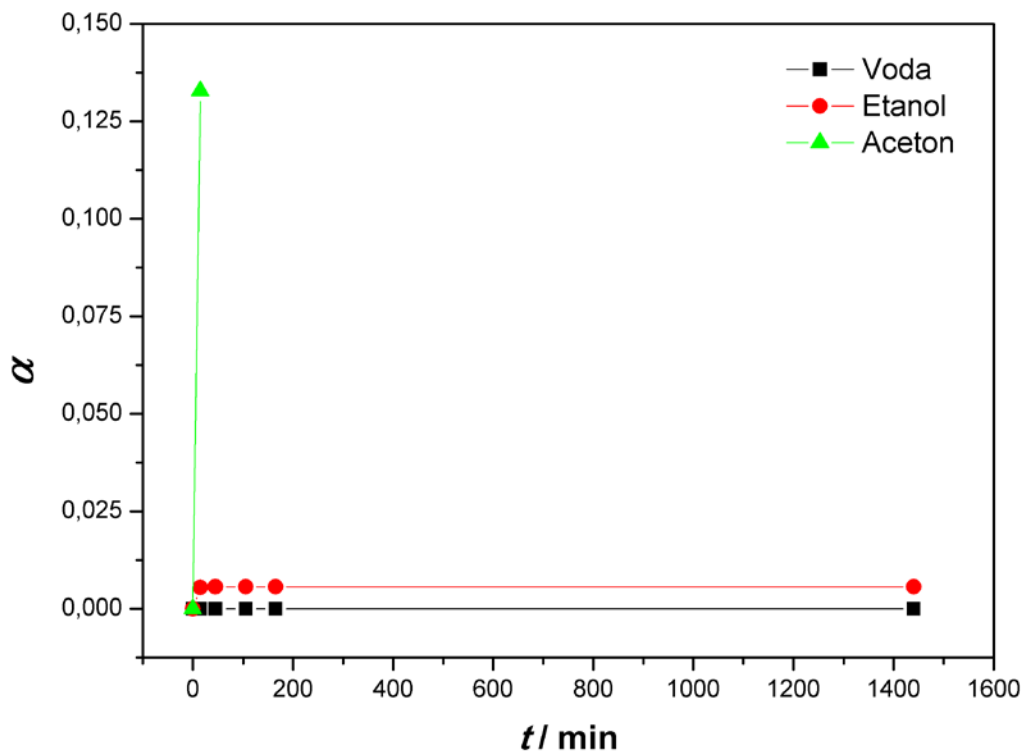
Tablica 8. Rezultati testa bubrenja za Z-HIPS

t/min	α_{sr} (Z-HIPS)		
	voda	etanol	acetone
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0055	0,1328
45	0,0000	0,0057	/
105	0,0000	0,0057	/
165	0,0000	0,0057	/
1440	0,0000	0,0057	/
Komentari	/	/	Materijal je toliko omekšao da vaganje nije bilo moguće (Slika 41.).



Slika 41. Ponašanje materijala Z-HIPS u acetonu

Rezultati ispitivanja (Tablica 8.) pokazuju da Z-HIPS nije bubrio u vodi, dok je u etanolu vrlo malo bubrio (0,6 %). U acetonu je stupanj bubrenja relativno visok (13,3 %) što je uzrokovalo omekšavanje materijala nakon 45 minuta (Slika 41.), pa daljnje ispitivanje nije bilo moguće provesti zbog nemogućnosti vaganja uzorka. Vrijednosti stupnjeva bubrenja u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 42.

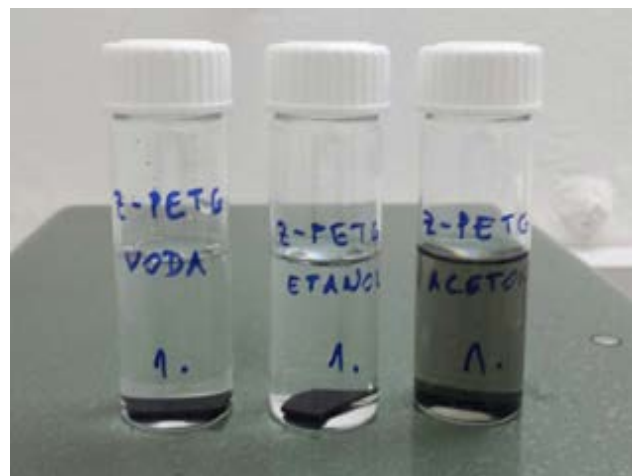


Slika 42. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-HIPS

U tablici 9. su prikazani rezultati ispitivanja kemijske otpornosti Z-PETG-a, tj. testa bubrenja u sva tri otapala u ispitivanom vremenskom periodu.

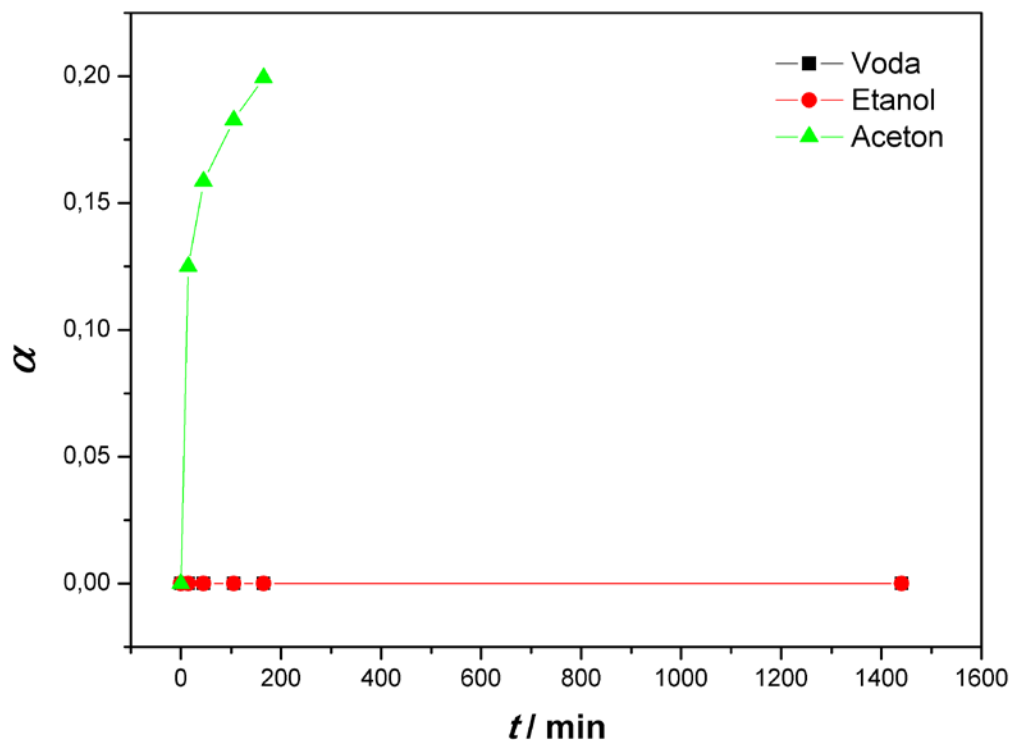
Tablica 9. Rezultati testa bubrenja za Z-PETG

t/min	α_{sr} (Z-PETG)		
	voda	etanol	acetone
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,1250
45	0,0000	0,0000	0,1586
105	0,0000	0,0000	0,1827
165	0,0000	0,0000	0,1995
1440	0,0000	0,0000	/
Komentari	/	/	Materijal postepeno otpušta crnu boju. (Slika 43.)



Slika 43. Ponašanje materijala Z-PETG u sva tri otapala

Rezultati ispitivanja (Tablica 9.) pokazuju da Z-PETG ne bubri u vodi i etanolu, dok u acetone dolazi do postupnog povećanja stupnja bubrenja uz otpuštanje crne boje (Slika 43.) što je uzrokovalo gubitak mase uzorka u zadnjem mjerenju (1440 min), te zbog toga tu točku ne možemo uzeti u obzir jer je glavna karakteristika bubrenja povećanje volumena ili mase uzorka. Vrijednosti stupnja bubrenja za sva otapala u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 44.



Slika 44. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-PETG

U tablici 10. dani su rezultati ispitivanja kemijske otpornosti Z-GLASS-a, tj. testa bubrenja u sva tri otapala u ispitivanom vremenskom periodu.

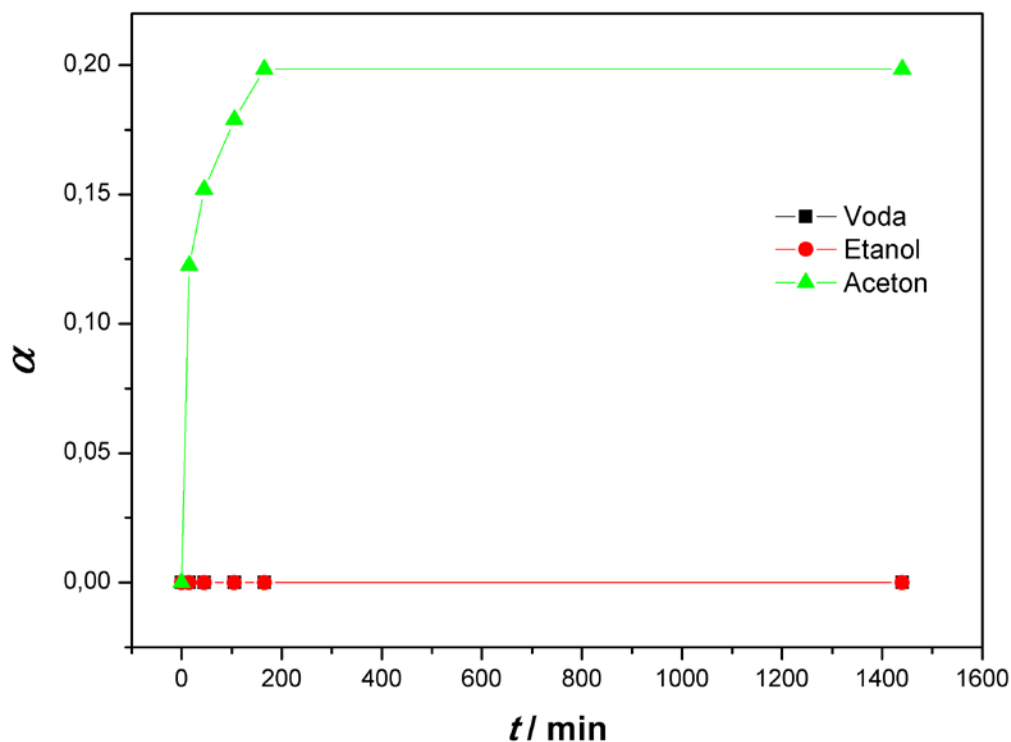
Tablica 10. Rezultati testa bubrenja za Z-GLASS

α_{sr} (Z-GLASS)			
t/min	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,1226
45	0,0000	0,0000	0,1520
105	0,0000	0,0000	0,1789
165	0,0000	0,0000	0,1986
1440	0,0000	0,0000	0,1986
Komentari	/	/	Materijal je nakon 45 min izgubio transparentnost, a nakon 105 min je omekšao (Slika 45.).



Slika 45. Ponašanje materijala Z-GLASS u vodi (lijevo) i acetonu (desno)

Rezultati ispitivanja (Tablica 10.) pokazuju da Z-GLASS ne bubri u vodi i etanolu, dok je u acetonu došlo do postupnog povećanja stupnja bubrenja tijekom provođenja ispitivanja sve do predzadnjeg mjerenja (165 min) gdje se α ustalio na vrijednosti 19,86 %. Valja spomenuti i da je nakon 45 minuta materijal počeo gubiti transparentnost što se vidi na slici 45., a nakon 105 minuta zapaženo je i da je uzorak materijala omekšao s obzirom na početno mjerenje. Vrijednosti stupnja bubrenja za sva otapala u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 46.



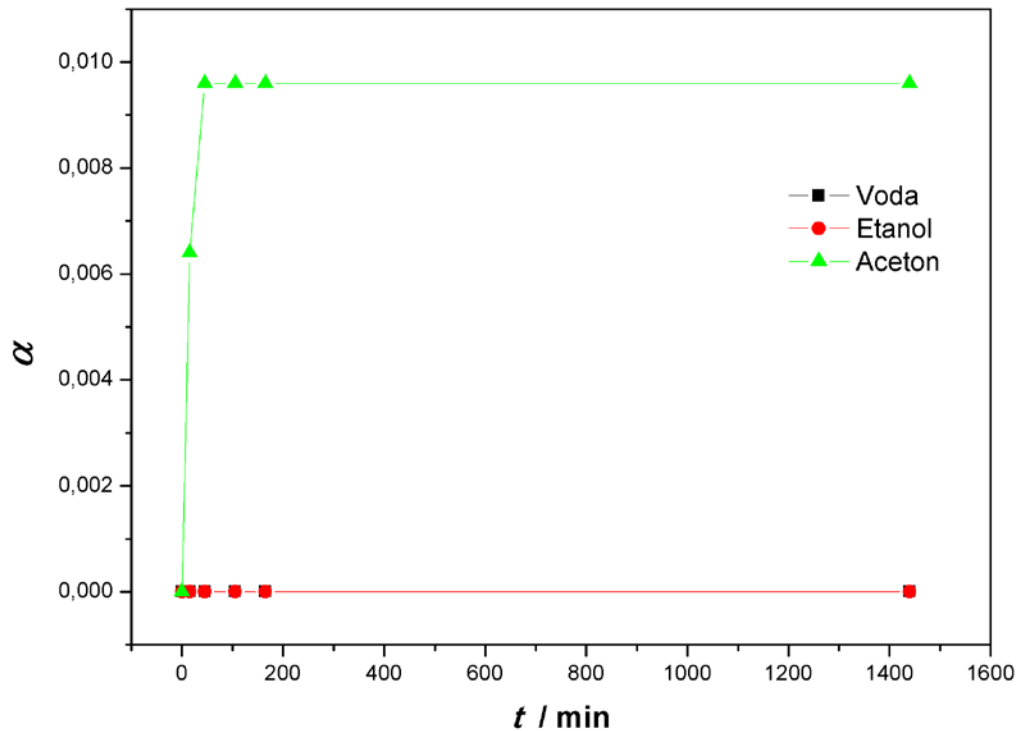
Slika 46. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-GLASS

U tablici 11. su prikazani rezultati ispitivanja kemijske otpornosti PE-LD-a, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitivanog vremenskog perioda.

Tablica 11. Rezultati testa bubrenja za PE-LD

t/min	α_{sr} (PE-LD)		
	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,0064
45	0,0000	0,0000	0,0096
105	0,0000	0,0000	0,0096
165	0,0000	0,0000	0,0096
1440	0,0000	0,0000	0,0096

Rezultati ispitivanja (Tablica 11.) pokazuju da PE-LD ne bubri u vodi ni u etanolu, dok je u acetonu stupanj bubrenja relativno nizak te nakon 45 min postiže maksimum (1,0 %). Vrijednosti stupnja bubrenja u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 47.



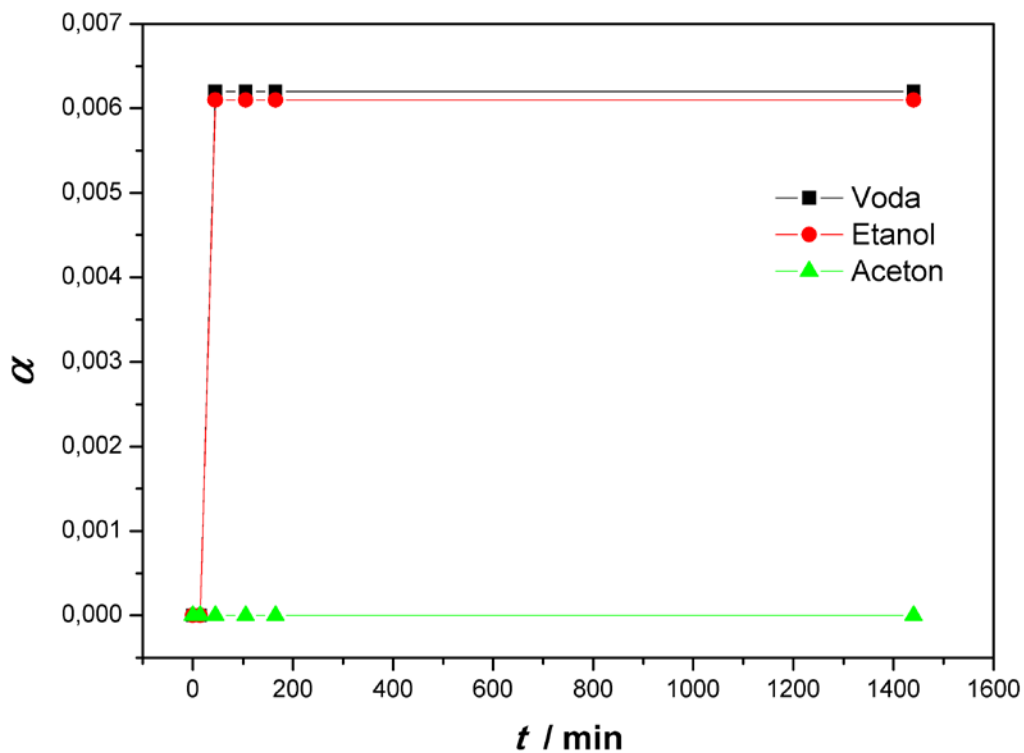
Slika 47. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala PE-LD

U tablici 12. prikazane su srednje vrijednosti stupnja bubrenja za pojedino otapalo u ispitivanom vremenskom periodu.

Tablica 12. Rezultati testa bubrenja za PE-HD

t/min	α_{sr} (PE-HD)		
	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,0000
45	0,0062	0,0061	0,0000
105	0,0062	0,0061	0,0000
165	0,0062	0,0061	0,0000
1440	0,0062	0,0061	0,0000

Iz rezultata ispitivanja (Tablica 12.) vidljivo je da je stupanj bubrenja PE-HD-a u vodi relativno nizak (0,6 %), dok je u etanolu neznatno niži, te u oba otapala nakon 45 minuta izloženosti bubre do svog maksimuma. Rezultati ispitivanja bubrenja pokazali su da ovaj materijal ne bubri u acetonu, što se vidi i na grafičkom prikazu (Slika 48.).



Slika 48. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala PE-HD

U tablici 13. su prikazani rezultati ispitivanja kemijske otpornosti PLA -a, tj. testa bubrenja u sva tri otapala u ispitivanom vremenskom periodu.

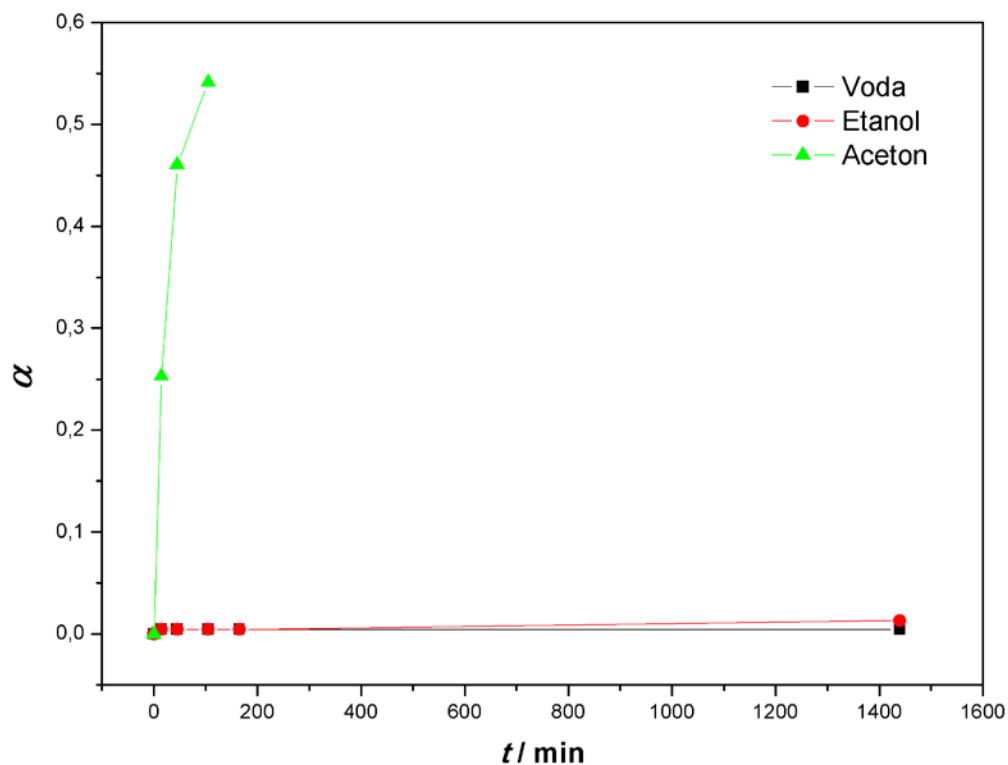
Tablica 13. Rezultati testa bubrenja za PLA

t/min	α_{sr} (PLA)		
	voda	etanol	acetone
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0044	0,0043	0,2528
45	0,0044	0,0043	0,4603
105	0,0044	0,0043	0,5416
165	0,0044	0,0043	/
1440	0,0044	0,0130	/
Komentari	/	/	Materijal se razlistao (Slika 49.).



Slika 49. Ponašanje materijala PLA u acetone

Rezultati ispitivanja (Tablica 13.) pokazuju da PLA relativno slabo bubri u vodi (0,4 %), dok je u etanolu nakon 1440 minuta uočeno značajnije povećanje α na 1,3 %. U acetone je došlo do vrlo značajnog povećanja stupnja bubrenja u prvih 105 minuta, nakon čega se materijal razlistao (Slika 49.), te zbog toga daljnje ispitivanje nije bilo moguće provesti. Vrijednosti stupnja bubrenja za sva otapala u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 50.



Slika 50. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala PLA

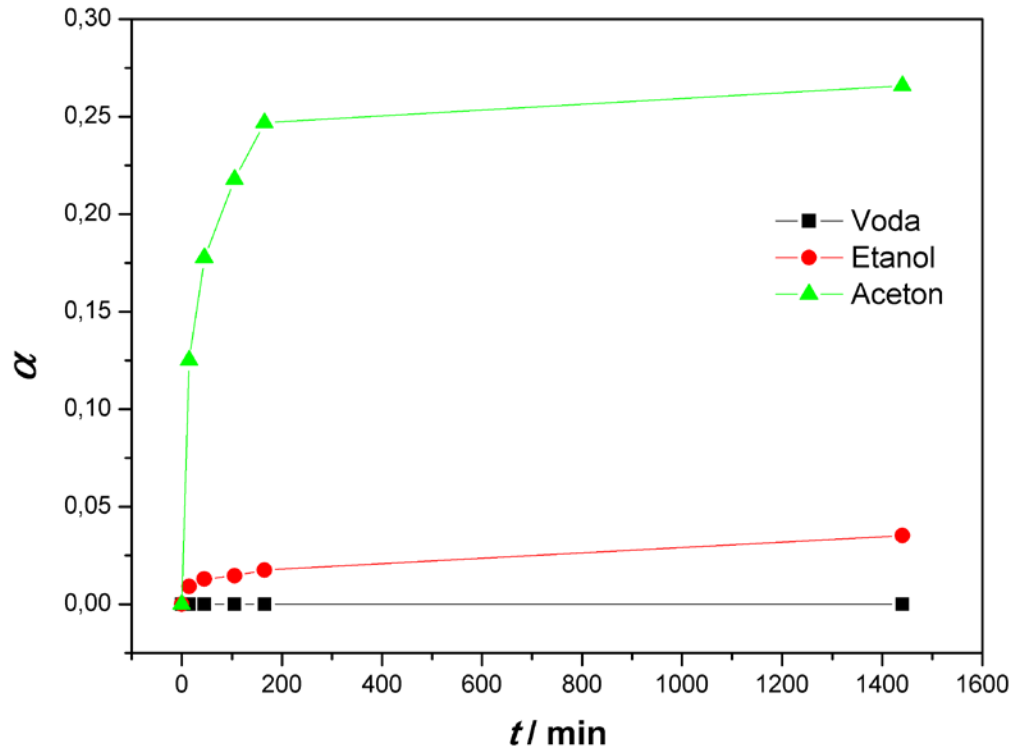
Tablica 14. prikazuje rezultate ispitivanja kemijske otpornosti materijala MS-1001, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitivanog vremenskog perioda.

Tablica 14. Rezultati testa bubrenja za MS-1001

α_{sr} (MS-1001)			
t/min	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0092	0,1252
45	0,0000	0,0130	0,1776
105	0,0000	0,0146	0,2179
165	0,0000	0,0176	0,2468
1440	0,0000	0,0353	0,2659

Rezultati ispitivanja (Tablica 14.) pokazuju da MS-1001 ne bubri u vodi. Materijal je u etanolu postupno bubrio tijekom ispitivanja, te je nakon 1440 minuta stupanj bubrenja iznosio 3,5 %, dok je u acetonu proces bubrenja imao veći intenzitet i nakon 1440 minuta iznosio 26,6 %.

Vrijednosti stupnja bubrenja za sva otapala u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 51.



Slika 51. Grafički prikaz procesa bubrenja MS-1001

Tablica 15. prikazuje rezultate ispitivanja kemijske otpornosti ABS-a, tj. testa bubrenja u sva tri otapala u ispitivanom vremenskom periodu.

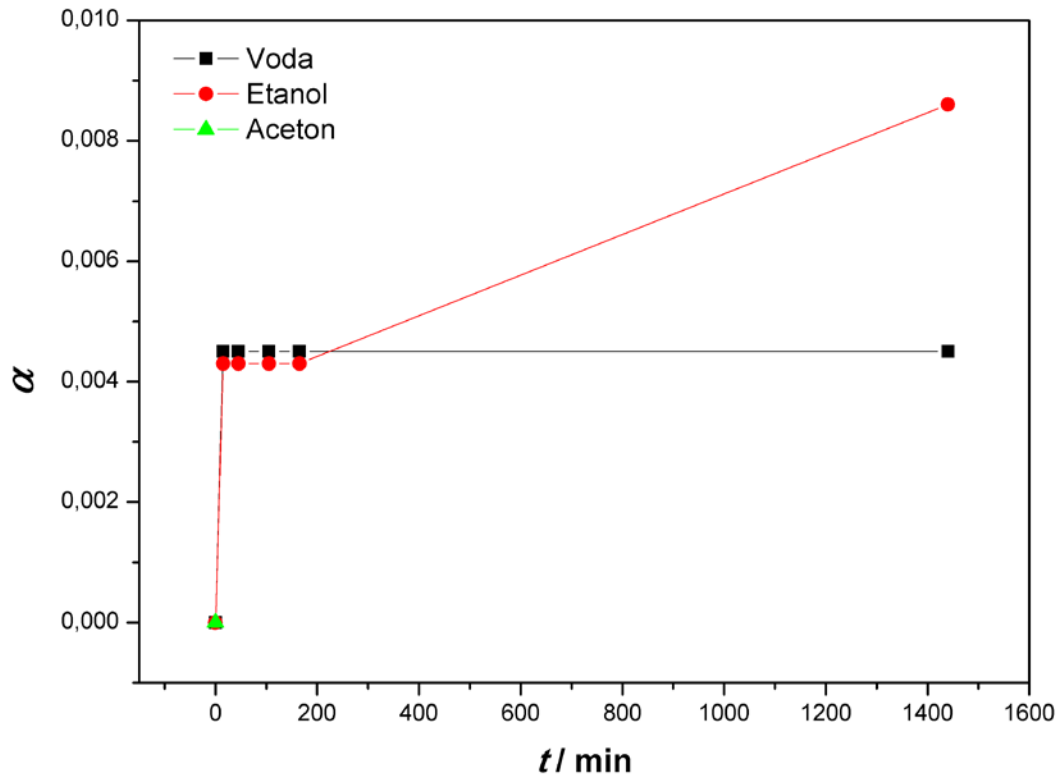
Tablica 15. Rezultati testa bubrenja za ABS

t/min	α_{sr} (ABS)		
	voda	etanol	acetone
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0045	0,0043	/
45	0,0045	0,0043	/
105	0,0045	0,0043	/
165	0,0045	0,0043	/
1440	0,0045	0,0086	/
Komentari	/	/	Materijal se otopio (Slika 52.).



Slika 52. Ponašanje materijala ABS u acetone

Iz rezultata ispitivanja (Tablica 15.) vidljivo je da ABS nije značajno bubrio u vodi (0,5 %). U etanolu je stupanj bubrenja bio konstantan od 15-165 minuta (0,4 %), dok je u zadnjem mjeranju došlo do porasta na 0,9 %. Tijekom ispitivanja u acetone je došlo do otapanja već nakon 15 minuta (Slika 52.), jednako kao i kod komercijalnih materijala koji sadrže ABS, što je vidljivo i iz grafičkog prikaza (Slika 53.).



Slika 53. Grafčki prikaz procesa bubrenja materijala ABS

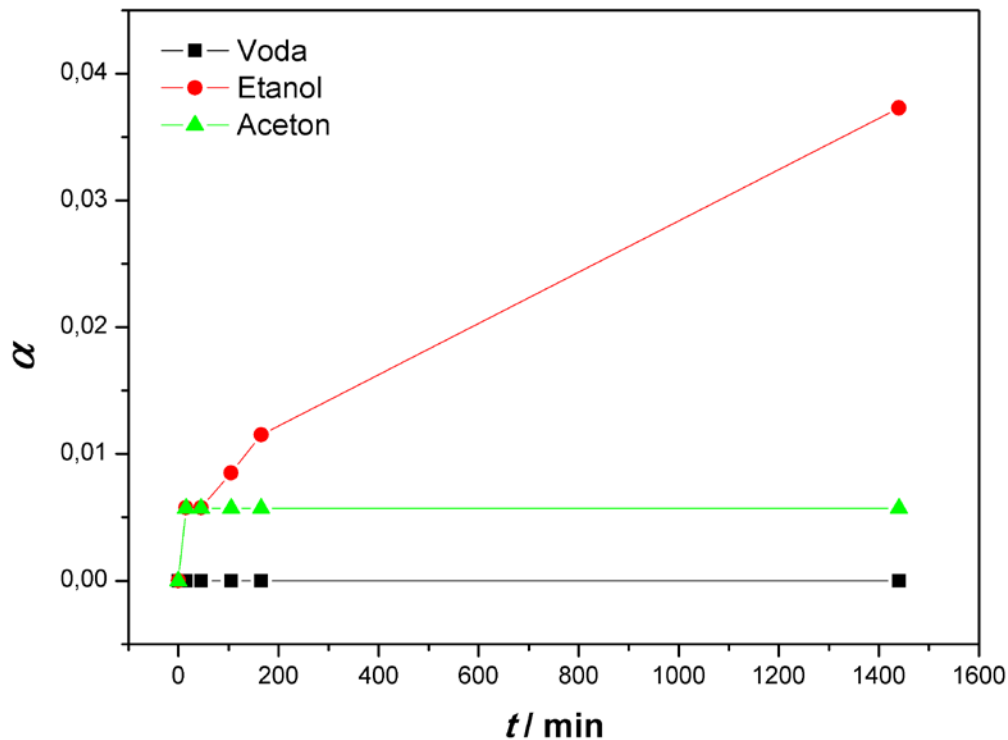
U tablici 16. su prikazani rezultati ispitivanja kemijske otpornosti PA-a, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitivanog vremenskog perioda.

Tablica 16. Rezultati testa bubrenja za PA

t/min	α_{sr} (PA)		
	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0058	0,0057
45	0,0000	0,0058	0,0057
105	0,0000	0,0085	0,0057
165	0,0000	0,0115	0,0057
1440	0,0000	0,0373	0,0057

Rezultati ispitivanja (Tablica 16.) pokazuju da PA ne bubri u vodi. Materijal je u etanolu postupno bubrio tijekom ispitivanja, te je nakon 1440 minuta stupanj bubrenja iznosio 3,7 %, dok je u acetonu stupanj bubrenja nakon 15 minuta poprimio vrijednost 0,6 % i bio konstantan

do završetka ispitivanja. Vrijednosti stupnja bubrenja za sva otapala u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 54.



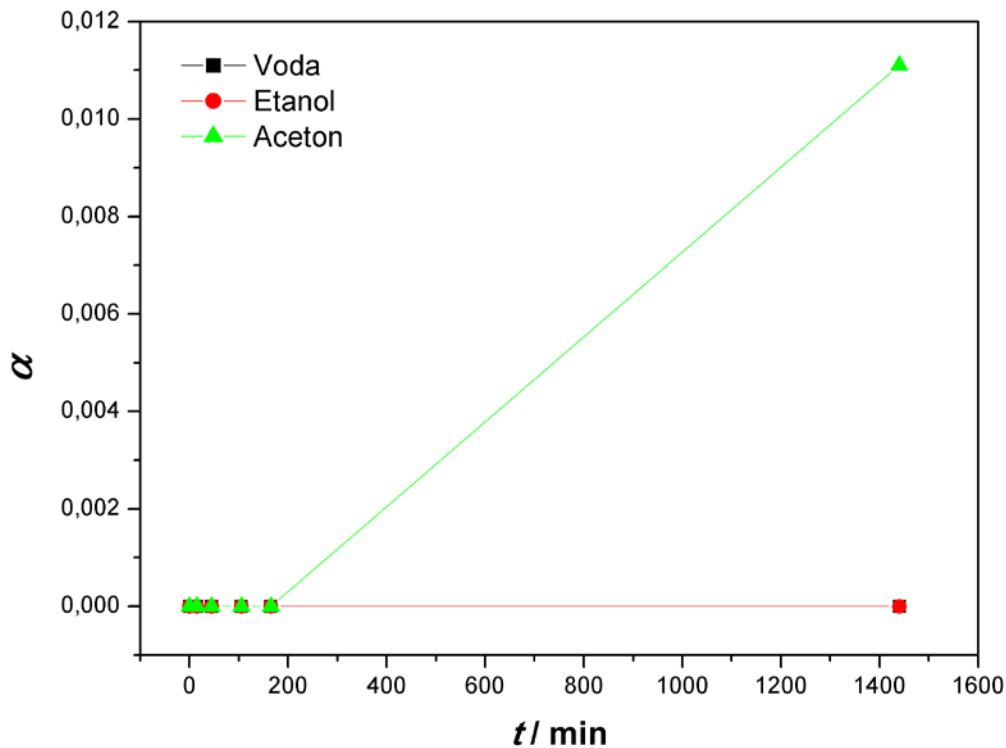
Slika 54. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala PA

Tablica 17. prikazuje rezultate ispitivanja kemijske otpornosti PP-a, tj. testa bubrenja u sva tri otapala u ispitivanom vremenskom periodu.

Tablica 17. Rezultati testa bubrenja za PP

t/min	α_{sr} (PP)		
	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,0000
45	0,0000	0,0000	0,0000
105	0,0000	0,0000	0,0000
165	0,0000	0,0000	0,0000
1440	0,0000	0,0000	0,0111

Rezultati ispitivanja (Tablica 17.) pokazuju da PP ne bubri u vodi i etanolu, dok je u acetonu proces bubrenja započeo tek nakon 1440 minuta, pri čemu je poprimio vrijednost 1,1 %. Rezultati testa bubrenja za PP u sva tri otapala prikazana su grafički na slici 55.



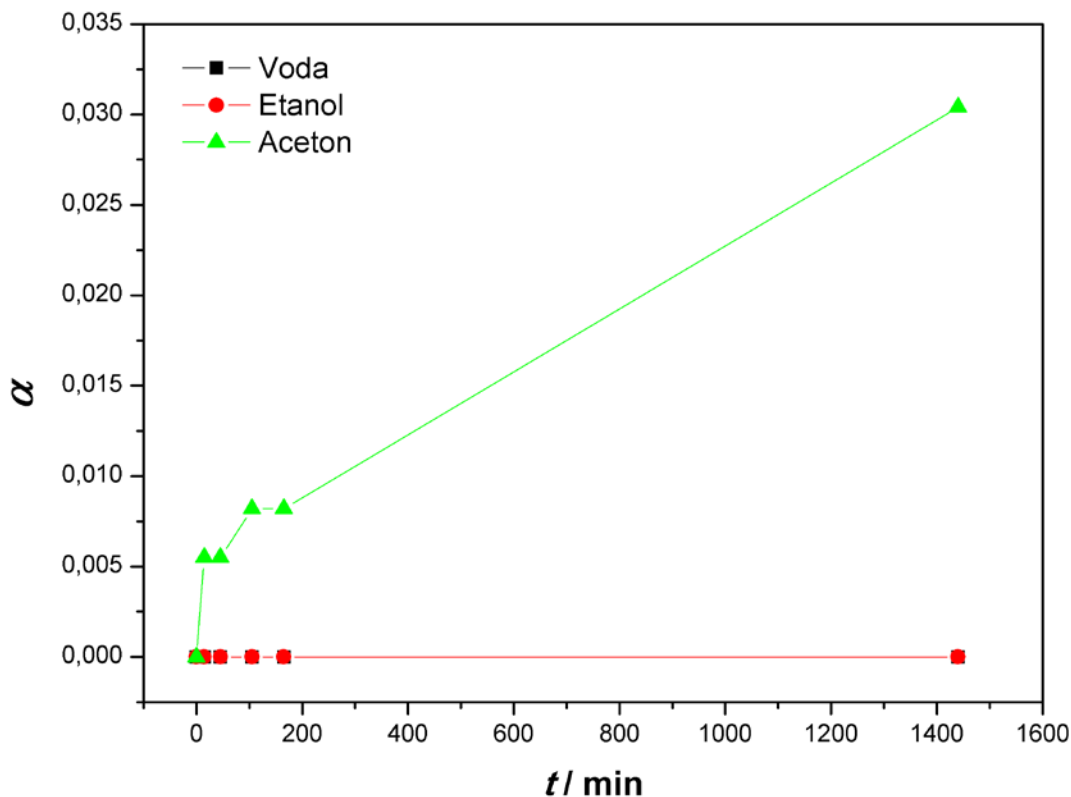
Slika 55. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala PP

U tablici 18. su prikazani rezultati ispitivanja kemijske otpornosti FLEX-a, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitivanog vremenskog perioda.

Tablica 18. Rezultati testa bubrenja za FLEX

α_{sr} (FLEX)			
t/min	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,0055
45	0,0000	0,0000	0,0055
105	0,0000	0,0000	0,0082
165	0,0000	0,0000	0,0082
1440	0,0000	0,0000	0,0304

Iz tablice 18. uočavamo da materijal FLEX ne bubri u vodi i etanolu, dok se u acetonu stupanj bubrenja postepeno povećavao sve do vrijednosti 3,0 % nakon 1440 minuta. Vrijednosti stupnja bubrenja za sva otapala u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 56.



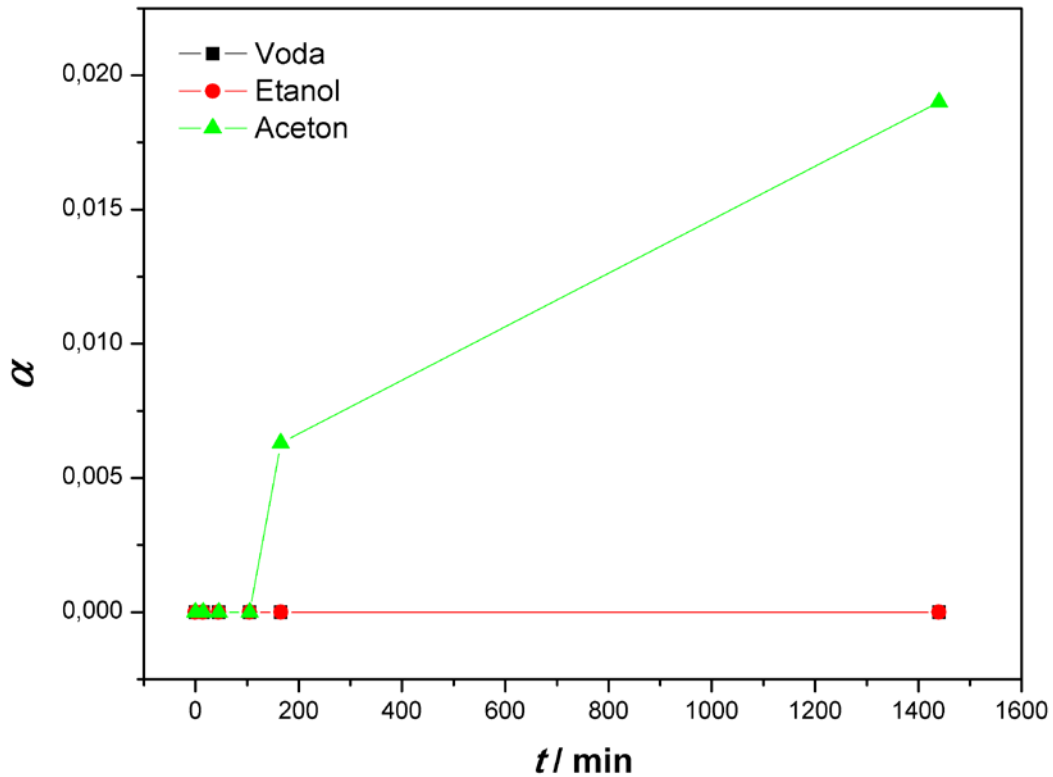
Slika 56. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala FLEX

Tablica 19. prikazuje rezultate ispitivanja kemijske otpornosti materijala TOUGH, tj. testa bubrenja u sva tri otapala u ispitivanom vremenskom periodu.

Tablica 19. Rezultati testa bubrenja za TOUGH

α_{sr} (TOUGH)			
t/min	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,0000
45	0,0000	0,0000	0,0000
105	0,0000	0,0000	0,0000
165	0,0000	0,0000	0,0063
1440	0,0000	0,0000	0,0190

Rezultati ispitivanja (Tablica 19.) pokazuju da materijal TOUGH ne bubri u vodi i etanolu, dok je u acetonu proces bubrenja započeo tek nakon 165 minuta, pri čemu je stupanj bubrenja poprimio vrijednost 0,6 %, a nakon 1440 minuta α se povećao na 1,9 %. Ispitivanje bubrenja materijala grafički je prikazano na slici 57.



Slika 57. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala TOUGH

U tablici 20. su prikazani rezultati ispitivanja kemijske otpornosti PAK-a bez dodatnog tretiranja UV svjetlom, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitivanog vremenskog perioda.

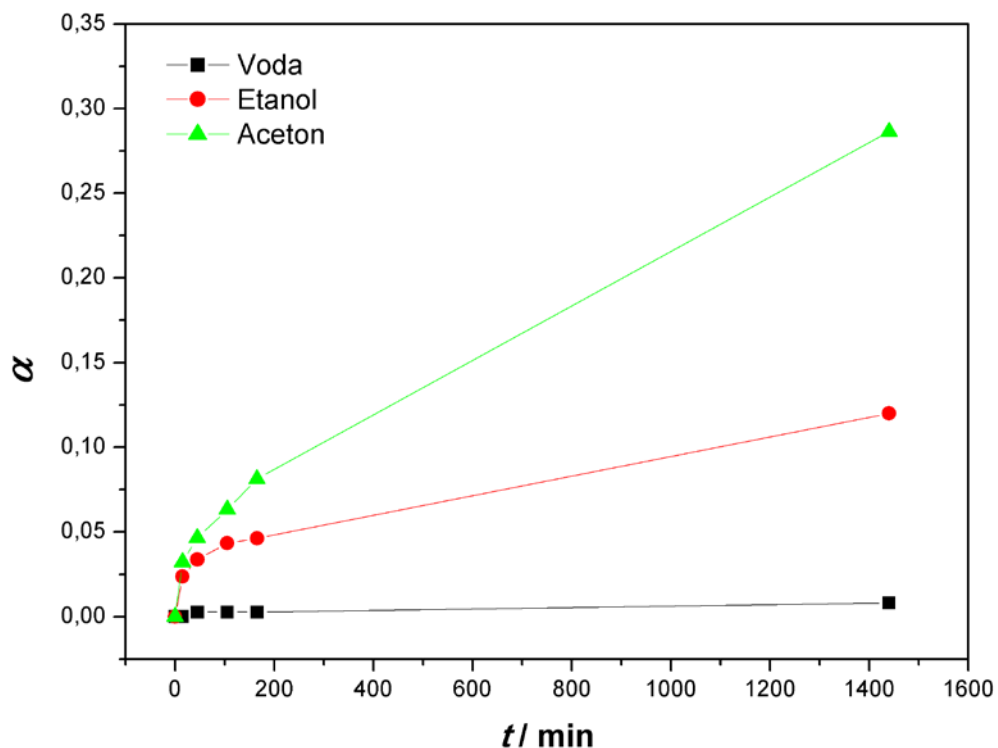
Tablica 20. Rezultati testa bubrenja za PAK

t/min	α_{sr} (PAK)		
	voda	etanol	acetone
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0238	0,0323
45	0,0027	0,0337	0,0465
105	0,0027	0,0434	0,0633
165	0,0027	0,0462	0,0813
1440	0,0082	0,1201	0,2864
Komentari	/	/	Materijal je popucao u pužnim uzorcima (Slika 58.).



Slika 58. Ponašanje materijala PAK u acetone

Rezultati ispitivanja (Tablica 20.) pokazuju da PAK, koji nije dodatno očvrstnut UV svjetlom, relativno slabo bubri u vodi jer je stupanj bubrenja u 1440 minuti iznosio 0,8 %. Dok je u etanolu proces bubrenja intenzivniji i α postepeno raste do vrijednosti 12,0 % nakon 1440 minuta. Značajnije povećanje α se uočava u acetone gdje je postepeno rastao do konačne vrijednosti od 28,6 % na kraju ispitivanja. Tijekom ispitivanja na materijalu su se pojavile pukotine pužnog oblika (Slika 58.). Vrijednosti stupnja bubrenja za sva otapala u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 59.



Slika 59. Grafički prikaz procesa bubrenja PAK

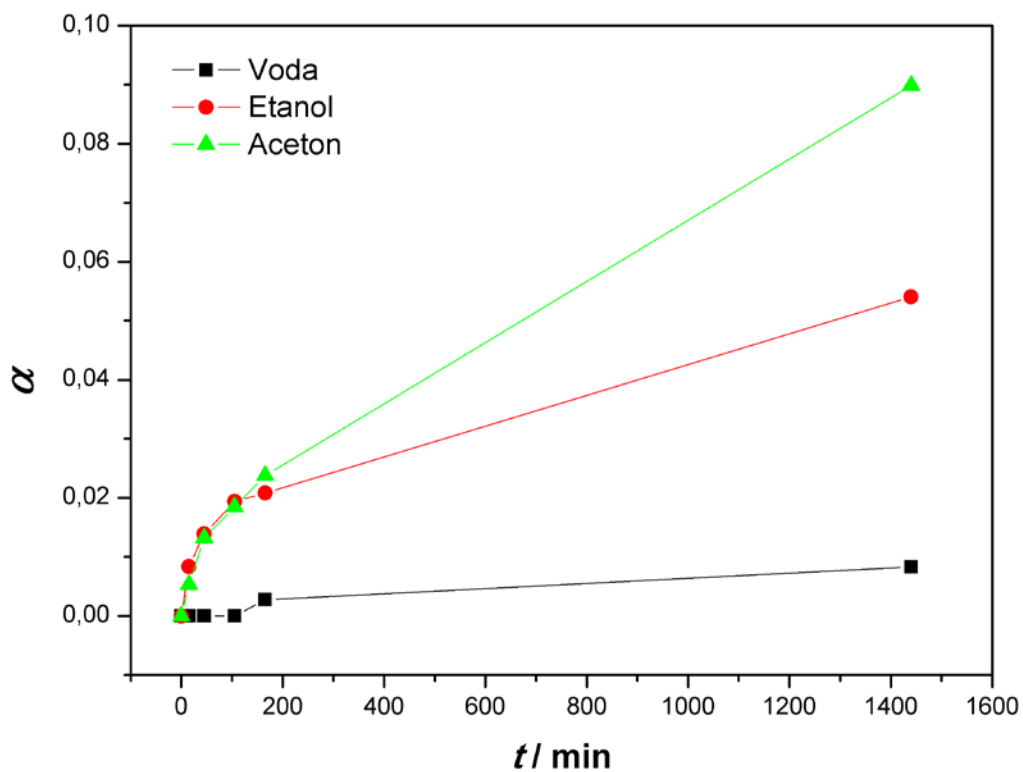
Tablica 21. prikazuje rezultate ispitivanja kemijske otpornosti materijala PAK nakon tretiranja UV svjetlom u trajanju od 2 h.

Tablica 21. Rezultati testa bubrenja za PAK očvršćen UV-svjetlom

α_{sr} (PAK + UV)			
t/min	voda	etanol	acetone
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0083	0,0053
45	0,0000	0,0139	0,0132
105	0,0000	0,0194	0,0185
165	0,0028	0,0208	0,0238
1440	0,0083	0,0541	0,0899

Rezultati ispitivanja (Tablica 21.) pokazuju da PAK koji je očvršćen UV svjetlom u vodi bubri manjim intenzitetom od PAK-a koji nije očvršćen UV svjetlom, međutim konačne vrijednosti stupnja bubrenja su gotovo iste u ispitivanom periodu. Kod bubrenja u etanolu razlika vrijednosti

stupnja bubrenja je puno značajnija, kod PAK-a koji nije očvrstnut UV svjetlom vrijednost α na kraju ispitivanja iznosi 12,0 %, dok je kod PAK-a očvrstnutog UV svjetlom 5,4 %. Razlika je najuočljivija kod ispitivanja bubrenja u acetonu, gdje vrijednost α za PAK na kraju mjerenja iznosi 28,6 %, dok je kod PAK-a očvrstnutog UV svjetlom vrijednost α svega 0,9 %. Treba naglasiti i da se na uzorku nisu pojavila nikakva vidljiva oštećenja. Bubrenje materijala je prikazano grafički na slici 60.



Slika 60. Grafički prikaz procesa bubrenja poliakrilata očvršćenog UV svjetlom

4.3. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja

U praksi se pokazalo da je FDM postupak manje precizan od SLS i SLA te su zbog toga provedena dodatna ispitivanja dimenzijskih parametara pomoću referentnog 3D modela. Mjerena su odstupanja stvarne, dobivene vrijednosti od zadane vrijednosti pri čemu odstupanja s negativnim predznakom označavaju manje vrijednost dimenzijskih parametara s obzirom na zadane vrijednosti u CAD modelu, dok odstupanja s pozitivnim predznakom predstavljaju veće vrijednosti od zadanih.

Tablica 22. prikazuje srednje vrijednosti izmjerenih dimenzijskih parametara za referentni model tiskan komercijalnim Zortrax materijalom Z-ABS, te pripadajuća odstupanja od zadanih dimenzija.

Tablica 22. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja za Z-ABS

Z-ABS				
Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)	Stvarna vrijednost (mm)	Odstupanje (mm)	Odstupanje (%)
duljina	100	99,9767	-0,0233	-0,02
širina	25	24,9200	-0,0800	-0,32
visina	10	10,0000	0,0000	0,00
duljina manjeg središnjeg otvora	20	19,9733	-0,0267	-0,13
širina manjeg središnjeg otvora	16	15,9733	-0,0267	-0,17
debljina stijenke	2	2,0005	0,0005	0,02
duljina utora	30	29,9050	-0,0950	-0,32
širina utora	9,5	9,4938	-0,0063	-0,07
duljina većeg središnjeg otvora	32	31,9367	-0,0633	-0,20
širina većeg središnjeg otvora	21	20,9733	-0,0267	-0,13

Prema vrijednostima odstupanja (Tablica 22.) uočljivo je da se Z-ABS hlađenjem steže što se može uočiti iz negativnih vrijednosti odstupanja, uz iznimku debljine stijenke čija je srednja vrijednost imala odstupanje veće za 0,02 % s obzirom na zadane vrijednosti.

Srednje vrijednosti i pripadajuća odstupanja od zadanih vrijednosti izmjerenih dimenzijskih parametara za referentni model tiskan komercijalnim Zortrax materijalom Z-ULTRAT su prikazana u tablici 23.

Tablica 23. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja za Z-ULTRAT

Z-ULTRAT				
Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)	Stvarna vrijednost (mm)	Odstupanje (mm)	Odstupanje (%)
duljina	100	100,1333	0,1333	0,13%
širina	25	24,9720	-0,0280	-0,11%
visina	10	10,0243	0,0243	0,24%
duljina središnjeg otvora	20	19,9033	-0,0967	-0,49%
širina središnjeg otvora	16	15,8733	-0,1267	-0,80%
debljina stijenke	2	2,1359	0,1359	6,36%
duljina utora	30	29,6875	-0,3125	-1,05%
širina utora	9,5	9,3125	-0,1875	-2,01%
duljina većeg središnjeg otvora	32	31,7333	-0,2667	-0,84%
širina većeg središnjeg otvora	21	20,8433	-0,1567	-0,75%

Širina raspodjele vrijednosti odstupanja kod materijala Z-ULTRAT je najveća od ispitivanih materijala, te seže od -2,01 % do 6,36 %. Najveća odstupanja kod širine utora modela (-2,01 %) i debljine stijenke (6,36 %). Tokom tiskanja modela najpreciznije dimenzije su duljina i širina referentnog modela sa odstupanjem od 0,13 %, odnosno -0,11 %. Usporedbom materijala Z-ABS i Z-ULTRAT, koji imaju sličan sastav, uočava se da su kod materijala Z-ULTRAT odstupanja od zadanih dimenzija značajno veća.

Srednje vrijednosti i pripadajuća odstupanja od zadanih vrijednosti izmjerenih dimenzijskih parametara za referentni model tiskan komercijalnim Zortrax materijalom Z-PCABS su prikazana u tablici 24.

Tablica 24. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja za Z-PCABS

Z-PCABS				
Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)	Stvarna vrijednost (mm)	Odstupanje (mm)	Odstupanje (%)
duljina	100	99,9367	-0,0633	-0,06%
širina	25	24,8640	-0,1360	-0,55%
visina	10	9,9329	-0,0671	-0,68%
duljina središnjeg otvora	20	19,8500	-0,1500	-0,76%
širina središnjeg otvora	16	15,9200	-0,0800	-0,50%
debljina stijenke	2	2,0488	0,0488	2,38%
duljina utora	30	29,7425	-0,2575	-0,87%
širina utora	9,5	9,3763	-0,1238	-1,32%
duljina većeg središnjeg otvora	32	31,7800	-0,2200	-0,69%
širina većeg središnjeg otvora	21	20,8600	-0,1400	-0,67%

Vrijednosti odstupanja (Tablica 24.) ukazuju da se Z-PCABS hlađenjem steže, što se može uočiti iz negativnih vrijednosti odstupanja, uz iznimku debljine stijenke čija je srednja vrijednost odstupanja veća s obzirom na zadane vrijednosti za 2,38 %. Širina raspodjele odstupanja srednjih vrijednosti je relativno velika i kreće se od -1,32 % kod širine utora i 2,38 % kod debljine stijenke.

Tablica 25. prikazuje srednje vrijednosti izmjerenih dimenzijskih parametara za referentni model tiskan komercijalnim Zortrax materijalom Z-HIPS, te pripadajuća odstupanja od zadanih vrijednosti.

Tablica 25. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja za Z-HIPS

Z-HIPS				
Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)	Stvarna vrijednost (mm)	Odstupanje (mm)	Odstupanje (%)
duljina	100	99,9733	-0,0267	-0,03%
širina	25	24,8920	-0,1080	-0,43%
visina	10	9,9743	-0,0257	-0,26%
duljina središnjeg otvora	20	19,9867	-0,0133	-0,07%
širina središnjeg otvora	16	15,9400	-0,0600	-0,38%
debljina stijenke	2	2,0000	0,0000	0,00%
duljina utora	30	29,8875	-0,1125	-0,38%
širina utora	9,5	9,4738	-0,0263	-0,28%
duljina većeg središnjeg otvora	32	31,9067	-0,0933	-0,29%
širina većeg središnjeg otvora	21	20,9700	-0,0300	-0,14%

Prema vrijednostima odstupanja (Tablica 25.) uočljivo je da se Z-HIPS hlađenjem steže što se može uočiti iz negativnih vrijednosti odstupanja od vrijednosti zadanih CAD modelom, međutim, debljina stijenke je iste debljine kao u zadanom modelu.

Tablica 26. prikazuje srednje vrijednosti izmjerenih dimenzijskih parametara za referentni model tiskan komercijalnim Zortrax materijalom Z-PETG, te pripadajuća odstupanja od zadanih dimenzija.

Tablica 26. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja za Z-PETG

Z-PETG				
Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)	Stvarna vrijednost (mm)	Odstupanje (mm)	Odstupanje (%)
duljina	100	100,3733	0,3733	0,37%
širina	25	24,8660	-0,1340	-0,54%
visina	10	9,9871	-0,0129	-0,13%
duljina središnjeg otvora	20	19,9667	-0,0333	-0,17%
širina središnjeg otvora	16	15,9633	-0,0367	-0,23%
debljina stijenke	2	1,9969	-0,0031	-0,16%
duljina utora	30	29,8175	-0,1825	-0,61%
širina utora	9,5	9,4963	-0,0038	-0,04%
duljina većeg središnjeg otvora	32	31,8900	-0,1100	-0,34%
širina većeg središnjeg otvora	21	21,0033	0,0033	0,02%

Prema vrijednostima odstupanja (Tablica 26.) uočljivo je da je kod gotovo svih dimenzija došlo do negativnih vrijednosti odstupanja, uz iznimku duljine modela čija je srednja vrijednost imala odstupanje veće za 0,37 % i širina većeg središnjeg otvora sa odstupanjem od 0,02 % s obzirom na zadane vrijednosti.

Srednje vrijednosti i pripadajuća odstupanja od zadanih dimenzija izmjerenih parametara za referentni model tiskan od Zortrax materijala Z-GLASS su prikazana u tablici 27.

Tablica 27. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja za Z-GLASS

Z-GLASS				
Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)	Stvarna vrijednost (mm)	Odstupanje (mm)	Odstupanje (%)
duljina	100	100,1067	0,1067	0,11
širina	25	24,8660	-0,1340	-0,54
visina	10	10,0843	0,0843	0,84
duljina središnjeg otvora	20	19,9967	-0,0033	-0,02
širina središnjeg otvora	16	15,9733	-0,0267	-0,17
debljina stijenke	2	2,0346	0,0346	1,70
duljina utora	30	29,8875	-0,1125	-0,38
širina utora	9,5	9,5013	0,0013	0,01
duljina većeg središnjeg otvora	32	31,9167	-0,0833	-0,26
širina većeg središnjeg otvora	21	20,9767	-0,0233	-0,11

Širina raspodjele vrijednosti odstupanja (Tablica 27.) kod materijala Z-GLASS seže od -0,54 % do 1,70 %, pri čemu su najveća odstupanja kod širine referentnog modela (-0,54 %) i debljine stijenke (1,70 %). Najmanja odstupanja mogu se uočiti kod duljine otvora (-0,02 %) i širine utora (0,01 %). Iako su materijali Z-GLASS i Z-PETG sastavom vrlo slični ne uočavaju se sličnosti iznosa odstupanja dimenzijskih parametara, osim širine referentnog modela koja za oba materijala iznosi -0,54 %.

Usporedbom izmjerenih osnovnih dimenzijskih parametara referentnog modela (duljina, širina i visina) vidljivo je da su odstupanja od zadane vrijednosti duljine najmanja za materijal Z-ABS (-0,02 %), a najveća kod materijala Z-PETG (0,37 %). Najmanje odstupanje širine referentnog modela uočeno je kod materijala Z-ULTRAT (-0,11 %), dok je najveće kod materijala Z-PCABS (-0,55 %). Odstupanje od zadane vrijednosti visine je najmanje za materijal Z-ABS (0,00 %), a najveće odstupanje je prisutno kod referentnog modela tiskanog materijalom Z-GLASS (0,84 %).

5. ZAKLJUČCI

U ovome radu ispitana su neka od mehaničkih i nemehaničkih svojstava odabranih polimera i polimernih materijala koji se najčešće upotrebljavaju u 3D tiskanju. Za odabranih šest komercijalnih Zortrax materijala ispitivana su odstupanja dimenzijskih parametara od vrijednosti zadanih CAD modelom.

Ispitivanje mehaničkih svojstava provedeno na poliakrilatu pokazalo se da izlaganjem UV svjetlu, koje uzrokuje dodatno umrežavanje proizvoda, značajno mijenja mehanička svojstva istih. Nakon što je poliakrilat izložen UV svjetlosti, vrijednost vlačne čvrstoće povećala se za 40 %, a vrijednost prekidnog istezanja se smanjila za gotovo 45 %. Kod ispitivanja komercijalnih Zortrax materijala utvrđeno je da najveće vrijednosti vlačne čvrstoće imaju Z-ABS i Z-ULTRAT, što je bilo i očekivano zbog vrlo sličnog sastava, dok uvjerljivo najmanju vrijednost ima Z-HIPS. Prekidna istezanja svih ispitanih Zortrax materijala su vrlo slična i relativno malih vrijednosti. Svi materijali na kojima se vršilo rastezno ispitivanje pokazali su se kao kruti i kruti polimerni materijali.

Nemehaničko svojstvo ispitano u radu je kemijska otpornost polimera i polimernih materijala na utjecaj otapala testom bubrenja koje je provedeno pomoću tri otapala: redestilirana voda, etanol i aceton. Svi ispitani polimeri i polimerni materijali pokazali su se vrlo otporni na utjecaj redestilirane vode, dok se aceton u pravilu pokazao kao najagresivnije otapalo. Kod provedenog testa bubrenja sa etanolom nisu bile vidljive značajne promjene ni kod jednog ispitnog uzorka, ali je kod velikog broja materijala uočeno povećanje mase. Materijali Z-ABS, Z-ULTRAT i ABS se otapaju već nakon 15 minuta izloženosti acetonu. Izlaganjem materijala Z-PCABS i Z-HIPS utjecaju acetona uočava se vidljiva promjena u konzistenciji uzoraka. Vidljive optičke promjene su uočene kod izlaganja materijala Z-PETG i Z-GLASS acetonu. Z-PETG je postupno otpuštao crnu boju, dok je Z-GLASS izgubio transparentnost. Od ostalih materijala uočene su promjene kod uzorka PAK-a koji je u acetonu popucao u pužnim uzorcima, dok se PLA razlistao. Kod ostalih materijala nije došlo do značajnih, tj. vidljivih promjena tijekom provedbe testa bubrenja, iako je kod svih uočeno povećanje mase u barem jednom od otapala.

Provedeno je i ispitivanje dimenzijskih parametara 3D tiskanja sa šest komercijalnih Zortrax materijala koji su tiskani u obliku referentnog modela na FDM pisaču. Kod svih ispitanih

materijala su uočena odstupanja od vrijednosti zadanih u CAD modelu, što je bilo očekivano jer se radi o AM postupku koji ima relativno malu preciznost s obzirom na SLA i SLS postupak.

6. ZAHVALE

Kao prvo, zahvaljujemo doc. dr. sc. Domagoju Vrsaljku, našem mentoru, na ukazanoj prilici za rad u ovako zanimljivom području, strpljivom prenošenju znanja i svim upućenim savjetima.

Veliko hvala želimo uputiti i dr. sc. Zani Hajdari Gretić, našoj neposrednoj voditeljici, na nesebičnom i strpljivom prenošenju znanja, svoj volji i podršci pruženoj tijekom izrade i pisanja ovog rada, te svim diskusijama i dobronamjernim savjetima kojima nas je usmjerila ka što kvalitetnoj izradi ovog rada. Bilo nam je neizmjereno ugodno raditi s Vama, veliko hvala na svemu!

Želimo se zahvaliti i gospodinu Borisu Pleše na pomoći pri provedenju ispitivanja mehaničkih svojstava materijala, te Ekatarini Kristan Mioč, mag. ing. cheming., na stručnim savjetima i cijelom Zavodu za elektrokemiju na ugodnoj radnoj atmosferi i svoj pomoći.

Posebno hvala obitelji i dragim prijateljima na nesebičnoj podršci, motivaciji, razumijevanju i vjeri u naš uspjeh.

7. POPIS LITERATURE

1. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
2. Šimunić, Ž., Polimeri u graditeljstvu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2006.
3. Thomas, D. J., Claypole, T. C., Printing on Polymers, Elsevier Inc., New York, 18 (2016), 293-306.
4. Bikas, H., Stavropoulos, P., Chryssolouris, G., Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 83 (2016) 389-405.
5. Solomons T.W.G., Fryhle C. B., Organic Chemistry, J. Wiley&Sons, Inc. New York, 8th edition, 10 (2004)
6. Pine S. H., Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 5th edition, 25 (1987)
7. Čatić I., Proizvodnja polimernih tvorevina, Biblioteka polimerstvo – serija zelena, Zagreb, 2006.
8. de Gennes, P. G., Introduction to Polymer Dynamics, Cambridge University Press, Cambridge, 1995., str. 1-3.
9. URL: www.enciklopedija.hr (pristup 18. travnja 2017.)
10. Kovačić T., Struktura i svojstva polimera: sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010..
11. Gabrić, I., Šitić, S., Skripta Mehanika 1, Sveučilište u Splitu, Split, 2012.
12. Filipan, V., Vrsaljko, D., nastavni materijali iz kolegija Procesna oprema u ekoinženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
13. Blythe, T., Bloor, D., Electrical Properties of Polymers, Cambridge University Press, Cambridge, 2005., str. 22.
14. Jarm V., Nazivlje za biosrodne polimere i njihovu primjenu (Preporuke IUPAC 2012.), Kem. Ind. 63 (11-12) 411–432 (2014)
15. Ivanković, M., nastavni materijali iz kolegija Fizikalna kemija polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
16. Rutkowski, J. V., Levin, B. C., Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymers (ABS): Pyrolysis and Combustion Products and their Toxicity-A Review of the Literature, Fire and Materials, 10 (1986), 93-105.

17. Govorčin Bajsić, E., Skripta Polimerne mješavine, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
18. URL: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/82/ABS_resin_formula.PNG (pristup 15. prosinca 2016.)
19. URL:<https://www.creativemechanisms.com/blog/everything-you-need-to-know-about-abs-plastic> (pristup 15. prosinca 2016.)
20. U.S. Pat. 3,431,224 (Mar. 4, 1969), Goldblum, K. B. (to General Electric Company)
21. URL:<https://www.creativemechanisms.com/blog/everything-you-need-to-know-about-polycarbonate-pc> (pristup 15. prosinca 2016.)
22. Donald, A. M., Kramer, E. J., Internal structure of rubber particles and craze break-down in high-impact polystyrene (HIPS), Journal of Materials Science, 17 (1982) 2351-2358.
23. URL:http://wwwcourses.sens.buffalo.edu/ce435/2001/Plastic_Microwave/MicrowaveReport_files/image008.gif (pristup 16. prosinca 2016.)
24. Hobbs, S. Y., The Effect of Rubber Particle Size on the Impact Properties of High Impact Polystyrene (HIPS) Blends, Polymer Engineering and Science, 26 (1986), No. 1, 74-81.
25. U.S.Pat. 13,093,160 (Aug. 18, 2011), Sosa et al. (to FINA TECHNOLOGY, Inc.)
26. URL: <http://www.resinex.hr/polimer-vrste/pa.html> (pristup 16. prosinca 2016.)
27. URL: <http://ilonawojtania.w.interiowo.pl/poliamid.gif> (pristup 16. prosinca 2016.)
28. URL: <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyamides.html> (pristup 16. prosinca 2016.)
29. URL: <https://www.britannica.com/science/polyacrylate> (pristup 18. prosinca 2016.)
30. URL: <http://polymerdatabase.com/img/polyacrylate.png> (pristup 18. prosinca 2016.)
31. U.S. Pat. 3,751,399 (Aug. 7, 1973), Lee, H. L., Stoffey, D. G. (to Lee Pharmaceuticals)
32. URL:<http://www.upcinc.com/resources/materials/LDPE.html> (pristup 18. prosinca 2016.)
33. URL: <http://www.upcinc.com/resources/materials/HDPE.html> (pristup 18. prosinca 2016.)
34. U.S. Pat. 4,522,987 (Jun. 11, 1985), Hogan et al. (to Philips Petroleum Company)
35. URL: <http://blog.wheaton.com/pet-vs-petg-what-is-the-difference/> (pristup 19. prosinca 2016.)
36. URL:<https://myorganicchemistry.wikispaces.com/file/view/pet00.gif/147175403/pet00.gif> (pristup 19. prosinca 2016.)

37. URL: http://www.oldfarmvet.com/blog/wp-content/uploads/2014/10/antifreeze_jug.jpg (pristup 19. prosinca 2016.)
38. URL: <http://www.eagleplastics.co.uk/polyethylene-terephthalate-glycol> (pristup 19. prosinca 2016.)
39. Xu, J., Song, J., Shape Memory Polymers for Biomedical Applications, Elsevier Inc., New York, 10 (2015), 197-217.
40. URL:http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure0/003/mfcd00081867.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00081867-medium.png (pristup 19. prosinca 2016.)
41. Tiersch, T. R., Monroe, W. T., Cryobiology, Elsevier Inc., 73 (2016), 396-398
42. Farrington, D. W., Lunt, J., Davies, S., Blackburn, R.S., Polyesters and Polyamides, CRC Press, New York, 5 (2008), 140-170
43. URL: <http://sustpkgg.blogspot.hr/2009/07/pla-poly lactide.html> (pristup 19. prosinca 2016.)
44. Karger-Kocsis, J., Polypropylene Structure, blends and Composites: Volume 3 Composites, Springer Science + Business media, B.V., Dordrecht, 4 (1995), 142-201.
45. URL:<http://www.total-water.com/wp-content/uploads/2015/10/Screen-Shot-2015-10-14-at-8.02.49-PM.png> (pristup 08. siječnja 2017.)
46. URL: <http://www.plastikainfo.com/tehnologija/materijali-polipropilen-polypropylene-pp> (pristup 08. siječnja 2017.)
47. Uzun, N., Utjecaj vode na polipropilen s dodatkom 12,5 % drvnog brašna, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2008.
48. URL: <http://www.ekoplastika.hr/detaljno1.php> (pristup 08. siječnja 2017.)
49. Godec D., Šercer M., Aditivne tehnologije – 4. industrijska revolucija?, Glasnik akademije tehničkih znanosti hrvatske, Vol. 19 (1) 2015, 1-3.
50. Guo, N., Leu, M. C., Additive manufacturing: technology, applications and research needs, Frontiers of Mechanical Engineering, Vol. 8 (3) 2013, 215-243.
51. URL: <http://www.stratasys.com/3d-printers/technologies/polyjet-technology> (pristup 11. siječnja 2017.)
52. Pilipović, A., Utjecaj parametara izrade na svojstva polimernoga prototipa, doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.

53. Bogue, R., 3D printing: the dawn of a new era in manufacturing?, *Assembly Automation*, Vol. 33 (4) 2013, 307-311.
54. Ibrahim, D. et al., Dimensional error of selective laser sintering, three-dimensional printing and PolyJet models in the reproduction of mandibular anatomy, *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery* 37 (2009), 167-173.
55. Kumar, S., Selective laser sintering: A qualitative and objective approach, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 55 (10) 2003, 43-47.
56. URL: <http://www.livescience.com/38862-selective-laser-sintering.html> (pristup 11. siječnja 2017.)
57. Lu, K., Reynolds, W. T., 3DP process for fine mesh structure printing, *Powder Technology*, 187 (2008), 11-18.
58. Utela, B., Storti, D., Anderson, R., Ganter, M., A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP), *Journal of Manufacturing Processes*, 10 (2008) 96-104.
59. Sher, D., Tutó, X., Review of 3D Food Printing, *Temes de disseny*, Vol. 31 (2015), 104-117.
60. URL: <http://www.livescience.com/40310-laminated-object-manufacturing.html> (pristup 14. siječnja 2017.)
61. Pilipović J., Pilipović A., 4D tiskanje – nove mogućnosti aditivne proizvodnje, *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, 34 (2013) 4, str. 132.
62. URL: <https://zortrax.com/materials/zortrax-m-series/> (pristup 21. ožujka 2017.)
63. URL: <http://www.forefrontfilament.co.uk/forefront-41-flex/> (pristup 25. ožujka 2017.)
64. URL: <http://www.forefrontfilament.co.uk/forefront-43-tough/> (pristup 25. ožujka 2017.)
65. URL: <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/11-3438.pdf> (pristup 25. ožujka 2017.)
66. U.S. Pat. 2,881,194 (Apr. 7, 1959), Peerman, D. E., Floyd, D. E. (to General Mills, Inc)
67. Comb, J. W., Priedeman, W. R., Turley, P. W., FDM Technology Process Improvements, *Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, Texas, 1994., 42-49.
68. URL: <http://3dunique.co.za/wp-content/uploads/2016/04/Zortrax-M200.jpg> (pristup 05. travnja 2017.)

69. URL: https://www.imakr.com/us/2469-thickbox_default/sinterit-lisa-sls-3d-printer.jpg
(pristup 05. travnja 2017.)
70. URL: <http://www.rapidreadytech.com/wp-content/uploads/2015/09/Form2.jpg> (pristup
05. travnja 2017.)
71. URL:[https://hist-materialer-og-energi.wikispaces.com/file/view/stereo.jpg/252272372/
stereo.jpg](https://hist-materialer-og-energi.wikispaces.com/file/view/stereo.jpg/252272372/stereo.jpg) (pristup 05. travnja 2017.)
72. URL:[http://www.severnsaleslabequip.com/manual-
PDFs/G%20General/4%20Mechanical,%20density,%20particle%20size%20\(tensometers
%20etc\)/Tensometers/ZWICK%201455%20tensile%20tester.pdf](http://www.severnsaleslabequip.com/manual-PDFs/G%20General/4%20Mechanical,%20density,%20particle%20size%20(tensometers%20etc)/Tensometers/ZWICK%201455%20tensile%20tester.pdf) (pristup 07. travnja
2017.)
73. Kraut B., Strojarski priručnik, Tehnička knjiga, Zagreb, 7. izdanje, 1982.

8. SAŽETAK

Aditivna tehnologija omogućuje izradu širokog spektra proizvoda u relativno kratkom vremenskom periodu. Tako dobiveni proizvodi mogu biti kompleksne geometrije i njihova bi izrada klasičnim postupcima proizvodnje bila teško ili čak nemoguće izvediva. Izrađeni proizvodi temelje se na računalnom CAD modelu, pri čemu se od krajnjeg proizvoda zahtjeva odgovarajuća kvaliteta, mehanička svojstva, te dimenzijska točnost i preciznost. Postoji čitav niz materijala koji se mogu koristiti u postupcima aditivne proizvodnje, s tim da se najčešće koriste polimeri i polimerni materijali. Sve je uočljiviji trend napuštanja masovne i porasta personalizirane proizvodnje, posebice u medicini gdje se u pravilu traže vrlo precizno izrađeni modeli složene geometrije.

U ovome radu su ispitana mehanička svojstva i kemijska otpornost određenih polimera i polimernih materijala koji se najčešće koriste u postupcima aditivne proizvodnje, tj. 3D tiskanju, te dimenzijski parametri referentnog modela tiskanog od komercijalnih Zortrax materijala. Provođenjem rasteznog ispitivanja utvrđeno je da su ispitani materijali kruti i krti. Uočena je značajna promjena mehaničkih svojstava poliakrilata nakon dodatnog umrežavanja pomoću UV svjetla. Ispitivanje kemijske otpornosti, odnosno test bubrenja, provedeno je pomoću tri otapala: redestilirana voda, etanol i aceton. Redestilirana voda se pokazala kao najmanje agresivno otapalo jer nije uzrokovala vidljiva oštećenja kod ni jednog ispitanog materijala iako je kod nekih došlo do povećanja mase. Sličan utjecaj na materijale imao je etanol, ali s većim vrijednostima stupnja bubrenja. Aceton se pokazao kao vrlo agresivan medij u kojem je došlo do vidljivih oštećenja pojedinih materijala, te su primjećeni najveći iznosi stupnja bubrenja kod gotovo svih ispitanih materijala. Ispitivanje dimenzijskih parametara provedeno je na FDM pisaču koji ima manju preciznost u usporedbi sa SLS i SLA postupcima aditivne proizvodnje što je i utvrđeno provedenim mjerenjima na tiskanom referentnom modelu.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, polimeri, mehanička svojstva, test bubrenja, dimenzijski parametri, FDM postupak

9. SUMMARY

Additive technology allows the creation of a wide range of products over a relatively short period of time. The products thus obtained can be of complex geometries and their production using classical production methods would be difficult or even impossible to perform. The manufactured products are based on a computer CAD model, whereby the end product requires the appropriate quality, mechanical properties, dimensional accuracy and precision. There is a whole range of materials that can be used in additive manufacturing processes, most often using polymers and polymer materials. The more noticeable trend is the abandonment of mass production and growth of personalized production, especially in medicine, where mostly precise models of complex geometry are usually sought.

This paper deals with the mechanical properties and chemical resistance of certain polymers and polymer materials that are most commonly used in additive manufacturing processes, i.e. 3D printing, and the dimensional parameters of the reference model printed from commercial Zortrax materials. By carrying out the tensile tests, it was found that the materials tested were rigid and brittle. Significant changes in the mechanical properties of polyacrylates were observed after additional crosslinking with UV light. Chemical resistance test, i.e. swelling test, was carried out using three solvents: redistilled water, ethanol and acetone. Redistilled water proved to be the least aggressive solvent because it didn't cause visible damage to any of the tested materials although some had a mass increase, i.e. swelling. Ethanol had a similar effect on the materials, but with higher levels of swelling. Acetone proved to be a highly aggressive medium which caused visible damage to the individual materials, and the highest levels of swelling were present in almost all of the materials tested. Dimension parameter testing was performed on a FDM printer that has lower precision compared to SLS and SLA additive manufacturing processes as determined by measurements on the printed reference model.

Keywords: additive manufacturing, polymers, mechanical properties, swelling test, dimensional parameters, FDM process

10. ŽIVOTOPISI

Filip Car rođen je 10. listopada 1992., u Zagrebu. Pohađao je Osnovnu školu „Žitnjak“ u Zagrebu. Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga, smjer ekološki tehničar, završio je 2011. godine, te je iste godine izravnim upisom zbog osvojenog prvog mjesta na državnom natjecanju upisao preddiplomski studij Ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Preddiplomski studij završio je 2016. godine, sa završnim radom *Ekperimentalni dizajn i optimizacija analitičkog postupka* pod mentorstvom prof. dr. sc. Tomislava Bolanče, te iste upisao diplomski studij Ekoinženjerstva. Stručnu praksu odradio je u Hrvatskim vodama u vodnogospodarskom odjelu za srednju i donju Savu. Tijekom preddiplomskog studija odrađivao je demonstraturu na laboratorijskim vježbama na Zavodu za analitičku kemiju. Od veljače 2017. član je studentske sekcije Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa. Sudjelovao je u izradi postera na temu *Utjecaj otapala na polimerne materijale za 3D tiskanje mikroreaktora* izloženog na 25. Hrvatskom sastanku kemičara i kemijskih inženjera u Poreču 2017. godine, te posteru *Polymer materials for 3D printing of microreactors* koji će biti izložen na EUPOC (*Europolymer Conference*) 2017. godine u Italiji.

Ivana Čevid rođena je 19. veljače 1992. godine u Splitu. Završila je Osnovnu školu „Antuna Mihanovića – Petropoljskog“ u Drnišu. Nakon završene osnovne škole upisala je Srednju školu Ivana Meštrovića u Drnišu, smjer Opća gimnazija. 2010. godine je maturirala i upisala se na Prirodoslovno matematički fakultet, smjer Kemija, s kojeg se ispisala 2012. godine, te iste upisala Školu informatike „Ivora“, smjer Manager financija, koju je završila sljedeće godine. Preddiplomski studij Ekoinženjerstva je upisala 2013. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, te isti završila 2016. godine sa završnim radom na temu *Proizvodnja biogoriva iz mikroalga* pod vodstvom doc. dr. sc. Domagoja Vrsaljka. Iste godine upisala je diplomski studij Ekoinženjerstva. Stručnu praksu odradila je u HEP Proizvodnji, HE, proizvodno područje Jug. Od ožujka 2017. članica je studentske sekcije Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa. Sudjelovala je u izradi postera na temu *Utjecaj otapala na polimerne materijale za 3D tiskanje mikroreaktora* izloženog na 25. Hrvatskom sastanku kemičara i kemijskih inženjera u Poreču 2017. godine, te posteru *Polymer materials for 3D printing of microreactors* koji će biti izložen na EUPOC (*Europolymer Conference*) 2017. godine u Italiji.