

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

KATARINA GALIĆ

**PRIMJENA ADITIVNE PROIZVODNJE U
IZRADI TISKOVNE FORME ZA VISOKI
TISAK**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2021



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

KATARINA GALIĆ

**PRIMJENA ADITIVNE PROIZVODNJE U
IZRADI TISKOVNE FORME ZA VISOKI
TISAK**

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

izv.prof. dr. sc. Sanja Mahović Poljaček

Student:

Katarina Galić

Zagreb, 2021

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

Getaldićeva 2

Zagreb, 13. 9. 2021.

Temeljem podnijetog zahtjeva za prijavu teme diplomskog rada izdaje se

RJEŠENJE

kojim se studentu/ici Katarini Galić, JMBAG 0128059570, sukladno čl. 5. st. 5. Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada od 13.02.2012. godine, odobrava izrada diplomskog rada, pod naslovom: Primjena aditivne proizvodnje u izradi tiskovne forme za visoki tisak, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sanje Mahović Poljaček.

Sukladno čl. 9. st. 1. Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada od 13.02.2012. godine, Povjerenstvo za nastavu, završne i diplomske ispite predložilo je ispitno Povjerenstvo kako slijedi:

1. doc. dr. sc. Tomašegović Tamara, predsjednik/ica
2. izv. prof. dr. sc. Mahović Poljaček Sanja, mentor/ica
3. doc. dr. sc. Stržić Jakovljević Maja, član/ica



ZAHVALE

Želim se zahvaliti mentorici izv.prof.dr.sc. Sanji Mahović Poljaček na pomoći pri izradi ovog diplomskog rada, na svestranoj suradnji, razumijevanju i korisnim savjetima i sugestijama. Hvala i prof.dr.sc.Tamari Tomašegović na ukazanoj pomoći prilikom izvedbe mjerenja i ispitivanja materijala koji su korišteni za ovaj rad.

Veliko hvala mojim roditeljima, sestrama i bratu na podršci i ljubavi koju su mi dali kroz sve ove godine studiranja. Mojim prijateljima (Fegareto, Švicarci), hvala na svemu. Učinili su moj život i studiranje bogatijim i radosnijim. Posebnu zahvalu posvećujem zaručniku Ivanu uz kojeg svaki moj novi korak ima smisao.

I za kraj, najveća hvala dragom Bogu. Kao dar, dao mi je sve ove ljude koji upotpunjuju moj život. Dao mi je talente i sposobnosti kako bi ovaj rad postojao. I zato Mu hvala!

Katarina

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Visoki tisak	2
2.2. Tiskovne forme za visoki tisak	4
2.2.1. Materijali za izradu fotopolimernih tiskovnih formi za visoki tisak	4
2.2.2. CtP postupci izrade tiskovnih formi za visoki tisak	9
2.3. Aditivna proizvodnja	15
2.3.1. Razvoj uređaja za izradu 3D modela	26
2.4. Biorazgradivi materijali	27
2.4.1. Razvoj i primjena biorazgradivih materijala	28
2.4.2. Potencijal biorazgradivih materijala za korištenje u grafičkoj tehnologiji ...	30
2.4.3. Primjena biorazgradivih materijala u izgradnji tiskovne forme za visoki	31
tisak.....	31
2.4.4. Slijepi tisak i primjena	32
3. EKSPERIMENTALNI DIO	34
3.1. Metodologija i plan istraživanja	34
3.2. Materijali.....	36
3.3. Priprava mješavina za ekstrudiranje	38
3.3. Uređaji	40
3.4. Metode karakterizacije.....	43
3.4.1. Mjerenje tvrdoće materijala	43
3.4.2. Mjerenje hrapavosti površine.....	44
3.4.3. Određivanje kontaktnog kuta.....	47
3.4.4. Infracrvena (IR) spektroskopija	50
4. REZULTATI I DISKUSIJA	51
4.1. Rezultati mjerenja tvrdoće materijala	51
4.2. Rezultati mjerenja hrapavosti površine.....	53
4.3. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta	60
4.4. FTIR spektroskopija	64
4.5. Mikroskopska analiza površine	65

5. ZAKLJUČAK.....	68
6. LITERATURA	70

POPIS SLIKA

Slika 1 Princip visokog tiska (knjigotisak)	2
Slika 2 Prva tiskarska preša, Mainz (1440.) [3].....	3
Slika 3 Tiskovna forma za visoki tisak	4
Slika 4 Princip obojenja izbočenih površina tiskovne forme kod visokog tiska koje dalje prenose obojenje na tiskovnu površinu.....	5
Slika 5 Gumena tiskovna forma [8]	6
Slika 6 Izrada fotopolimerne tiskovne forme od tekućeg fotopolimera	7
Slika 7 Građa jednoslojne tiskovne forme od krutog fotopolimera.....	8
Slika 8 Izrada tiskovne forme od krutog fotopolimera	8
Slika 9 Presjek višeslojne tiskovne forme	9
Slika 10 Presjek tiskovne forme s LAMS slojem	10
Slika 11 Radne faze izrade tiskovne forme LAMS maskom.....	11
Slika 12 TIL postupak izrade tiskovne forme.....	12
Slika 13 Jednoslojna tiskovna forma	13
Slika 14 Višeslojna tiskovna forma	14
Slika 15 Presjek ovojne tiskovne forme s LAMS maskom	15
Slika 16 Princip aditivnih postupaka proizvodnje modela	16
(a- slaganje slojeva, b- 3D model) [10]	16
Slika 17 Faze AM postupaka [10]	17
Slika 18 Podjela aditivnih postupaka [10]	18
Slika 19 Ekstruder.....	19
Slika 20 Laminiranje [12]	21
Slika 21 Prikaz procesa izrade SLA tehnologijom [13]	22
Slika 22 Proces DPL postupk [14].....	23
Slika 23 Princip PolyJet postupka [14].....	23
Slika 24 Selektivno lasersko srašćivanje [15].....	25
Slika 25 Princip 3DP postupka [14]	25
Slika 26 RepRap projekt [17]	27
Slika 27 Tijek životnog ciklusa biorazgradivog materijala [20].....	29
Slika 28 Kutija sa biorazgradivim kukuruznim škrobom [23]	30
Slika 29 Proizvod načinjen od PLA [25]	31
Slika 30 Slijepi tisak [27].....	32
Slika 31 Postupak u tisku.....	33
Slika 32 Braillovo pismo otisnuto slijepim tiskom [29]	33
Slika 33 Plan istraživanja.....	35
Slika 34 Strukturna formula polilaktidne kiseline [31]	37
Slika 35 Strukturna formula PCL-a [33].....	37
Slika 36 PLA, PCL (a) i silika nanočestice, povećanje 1600× (b)	39
Slika 37 Ekstruder Noztek Pro [36].....	40
Slika 38 Original Prusa i3.....	41

Slika 39 Zwick Roell uređaj za mjerenje tvrdoće [37]	41
Slika 40 Uređaj za mjerenje hrapavosti površine [38].....	42
Slika 41 Goniometar Dataphysics OCA 30	42
Slika 42 Spektrometar Shimadzu IRAffinity-1 [39].....	42
Slika 43 Mikroskop Olympus BX 5 [40].....	43
Slika 44 Odstupanja površine	44
Slika 45 R_a parametar	45
Slika 46 R_z parametar	46
Slika 47 R_{max} parametar	46
Slika 48 R_{max} parametar	47
Slika 49 Kontaktni kutovi za različiti stupanj močenja površine	48
Slika 50 Mogući model močenja uz "zračnu zamku"	49
Slika 51 Ovisnost tvrdoće materijala o sastavu PLA/PCL komponenti	52
Slika 52 Ovisnost tvrdoće materijala o sastavu PLA/PCL/SiO ₂ komponenti	53
Slika 53 Parametri hrapavosti R_a , R_z i R_{max} na uzorcima PLA/PCL	55
Slika 54 Parametri hrapavosti R_p i R_v na uzorcima PLA/PCL	55
Slika 55 Parametri hrapavosti R_{pk} i R_{vk} na uzorcima PLA/PCL.....	56
Slika 56 Udio materijala u vrhovima i dolovima na uzorcima PLA/PCL	56
Slika 57 Parametri hrapavosti R_a , R_z i R_{max} na uzorcima PLA/PCL/SiO ₂	57
Slika 58 Parametri hrapavosti R_p , R_v , R_{pk} i R_{vk} na uzorcima PLA/PCL/SiO ₂	58
Slika 59 Udio materijala u vrhovima i dolovima na uzorcima PLA/PCL/SiO ₂	58
Slika 60 Prikaz profila površine izrađenih uzorka.....	60
Slika 61 Kap tekućine na površini čvrste faze	61
Slika 62 Formiranje kapi na površini tiskovne forme.....	61
Slika 63 Kontaktni kut na uzorcima PLA/PCL	63
Slika 64 Kontaktni kut na uzorcima PLA/PCL/SiO ₂	63
Slika 65 FTIR spektri PLA/PCL uzoraka	64
Slika 66 FTIR spektri PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka	64
Slika 67 Mikroskopske snimke uzoraka PLA (a), PLA/PCL 90/10 (b), 70/30 (c), 50/50 (d) i uzorka PLA/PCL 50/50 s dodatkom 3% nanočestica SiO ₂ (e)	66
Slika 68 Mikroskopske snimke filamenata PLA/PCL 50/50 s dodatkom 3% nanočestica SiO ₂ (a), PLA/PCL 100/0 (b) i PLA/PCL 100/0 s dodatkom 3% nanočestica SiO ₂	67

POPIS TABLICA

Tablica 1 Svojstva PLA i PCL.....	39
Tablica 2 Osnovna svojstva SiO ₂ nanočestica	39
Tablica 3 Uzorci pripremljenih materijala	40
Tablica 4 Rezultati mjerenja tvrdoće materijala	51
Tablica 5 Rezultati mjerenja parametara hrapavosti.....	54
Tablica 6. Površinska napetost referentnih kapljevina	62
Tablica 7 Kontaktne kutovi referentnih kapljevina	62

SAŽETAK

Posljednjih godina u svijetu sve više raste ekološka osviještenost i na razne načine se nastoji smanjiti zagađenje okoliša. Iz tog razloga sve više u uporabu ulaze biorazgradivi materijali koji su s jedne strane ekološki prihvatljivi a s druge strane optimalni kvalitetom. Cilj ovog diplomskog rada je ispitivanje uzoraka materijala koji su ekološki prihvatljivi te izrada tiskovne forme od biorazgradivih materijala koja bi bila primjenjiva za visoki tisak. Osnovni materijali uzoraka koji će biti korišteni su PLA (polilaktidna kiselina) i PCL (polikaprolakton). PLA jedan je od najraširenijih biorazgradivih polimera. Često se primjenjuje u medicini te je i rastući polimer u proizvodnji ekološki prihvatljivih ambalažnih materijala. PCL je biorazgradivi polimer sintetičkog porijekla. Razgradiv je u prirodi od strane bakterija i gljivica, ali nije razgradiv unutar ljudskog ili životinjskog organizma radi nedostatka određenih enzima. Uzorci materijala će biti pripremljeni u obliku filamenata za 3D tisak. Aditivna proizvodnja je brz i jednostavan način izrade različitih modela, a u ovom diplomskom radu će biti korištena za izradu tiskovne forme za visoki tisak. U eksperimentalnom dijelu rada izrađene su pločice određenih dimenzija na kojima će biti provedena različita mjerenja radi određivanja njihovih površinskih, strukturnih i mehaničkih svojstava s ciljem karakterizacije odgovarajućeg materijala koji bi svojstvima odgovarao tiskovnih formama koje se koriste u visokom tisku.

Ključne riječi: biorazgradivi polimeri, PLA, PCL, 3D tisak

ABSTRACT

Over the last few years, environmental awareness has been growing in the world and efforts are being made to reduce environmental pollution in various ways, which is why biodegradable polymers are increasingly being used. It would be useful to find a material that will be environmentally friendly, apart from its quality. The aim of this thesis is to examine samples of materials that are environmentally friendly and to make a printing form from biodegradable materials that would be applicable to *letterpress printing*. The basic sample materials to be used are PLA (polylactic acid) and PCL (polycaprolactone). PLA is one of the most widespread used biodegradable polymers which is often used in medicine and is a growing polymer in the production of environmentally friendly packaging materials. PCL is a biodegradable polymer of synthetic origin. It is degradable in nature by bacteria and fungi, but it is not degradable within the human or animal body due to the lack of certain enzymes. Material samples will be prepared in the form of filaments for 3D printing. Three-dimensional printing technology is a quick and easy way to create different models, and in this thesis will be used to create a printing form for *letterpress printing*. In the first step, plates of certain dimensions will be made on which various measurements will be performed to determine their surface, structural and mechanical properties in order to characterize the appropriate material that would match the properties of printing forms used in *letterpress printing*.

Keywords: biodegradable polymers, PLA, PCL, 3D printing

1. UVOD

Polimerni materijali, koji su danas većinom korišteni u industriji su sintetski polimeri izrađeni na osnovi petrokemikalija te su otporni na okolišne uvjete. Iz tog se razloga, uz tradicionalne polimerne materijale, znanost o materijalima sve više bavi istraživanjima o mogućnosti korištenja biorazgradivih materijala koji bi u određenoj mjeri zamijenili materijale proizvedene od sirovina dobivenih iz nafte i prirodnoga plina.

Vjerojatno ne možemo ni zamisliti da naš život bude bez plastike jer je velika količina onoga što nam se dostavlja upakirana u plastiku. Ona predstavlja veliku opasnost za životinjski svijet i cijeli okoliš. I baš zbog toga dolazi do velikih ulaganja u razvoj polimera koji su biorazgradivi. Poseban se naglasak stavlja na ambalažne proizvode namijenjene jednokratnoj uporabi. Ideja o biorazgradivim materijalima prilikom izrade tiskovnih formi nije nešto što je tek otkriveno. Već u 20.stoljeću dolazi do razmišljanja i uporabe sintetičkih polimera. Nije trebalo dugo vremena da sintetički proizvodi zamjene gumu. Kada bi se biorazgradivi polimerni materijali toliko raširili, proizvodnja sintetskih polimera po niskim cijenama bi se znatno umanjila. Samim time bi dobili dva pozitivna efekta. I ekonomski i ekološki.

Cilj rada je izrada tiskovnih formi za visoki tisak od biorazgradivih materijala primjenom aditivne proizvodnje. Korištenjem aditivne proizvodnje, predmeti se dobivaju tako što se čestice nanose sloj po sloj.

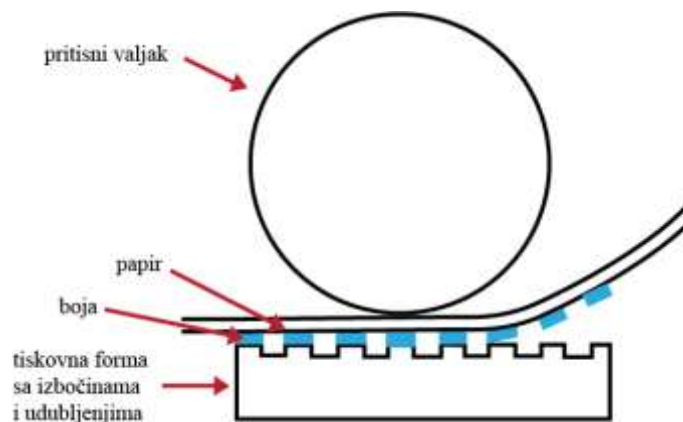
Hipoteze istraživanja su:

1. Kombinacijom odgovarajućeg udjela komponenti polilaktidne kiseline i polikaprolaktona moguće je pripremiti materijal optimalnih svojstava za izradu funkcionalne tiskovne forme za visoki tisak.
2. Dobiveni materijali mogu biti potencijalno primjenjivi za izradu više vrsta tiskovnih formi za visoki tisak.
3. Postupak aditivne proizvodnje moguće je koristiti za izradu tiskovnih formi za visoki tisak.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Visoki tisak

Sredinom 15.st. Johannes Gutenberg izumio je pokretna slova i umnožavanje knjiga postupkom otiskivanja na stroju. Iako su u Aziji slova korištena za tiskanje bila izrađena od voska ili drveta, Gutenberg je razvio vlastitu tehniku lijevanja slova od metala i na taj način prvi razvio masovnu proizvodnju knjiga i na taj način imao značajan doprinos u prijenosu znanja. Njegov način otiskivanja pripadao je tehnici visokog tiska, što znači da je tiskovna forma imala izbočene tiskovne elemente i udubljene slobodne površine. U to vrijeme, tiskarska se boja na izbočene dijelove tiskovne forme nanosila manualno valjkom ili tamponima, no zahvaljujući tehnologiji, danas se boja nanosi strojno, valjcima. Od samoga početka, knjigotisak je tehnika direktnog tiska, što znači da se pri otiskivanju tiskovna forma i tiskovna podloga nalaze u direktnom kontaktu.



Slika 1 Princip visokog tiska (knjigotisak)

Knjigotiskarski strojevi koji su bili u primjeni do 19. stoljeća su bile tiskarske preše. Tada su ih počeli zamjenjivati strojevi koji su omogućili bržu reprodukciju originala, kao npr. brzotisni stroj, koji otiskuje pritiskom rotirajućega valjka na tiskovnu formu (Slika 1) i zaklopni stroj, koji otiskuje međusobnim pritiskom dviju tiskovnih formi u obliku ploča, te rotacijski stroj s dva međusobno pritiskuta rotirajuća valjka. [1]

Brzotisni i zaklopni strojevi koriste arke papira za tisak te primjenjuju viskozne tiskarske boje. Kod rotacijskih strojeva se koriste rijetke boje, a otiskivanje se vrši na tiskovnu podlogu koja je namotana u rolu. Pojava fotosloga i brzi razvoj ofsetnog tiska je uvelike umanjio upotrebu knjigotiska koji je se u ranijim godinama koristio za tisak knjiga, novina, brošura, itd. [2]

Međutim, zbog marketinške potrebe za lijepo oblikovanom ambalažom koja ima cilj privući kupca, tisak na ambalaži pokazao se kao vrlo važan faktor u reklamiranju i promociji proizvoda. Kako su i za knjigotisak i za ofsetni tisak tiskarske boje izuzetno niske viskoznosti, pa zbog svog mehanizma sušenja nisu pogodna za tisak na neupojnim podlogama, kombinacija rijetke i brzосуšeće boje i tehnike fleksotiska, kao predstavnika visokog tiska, pokazala se idealna su za reprodukciju ambalažnih proizvoda.

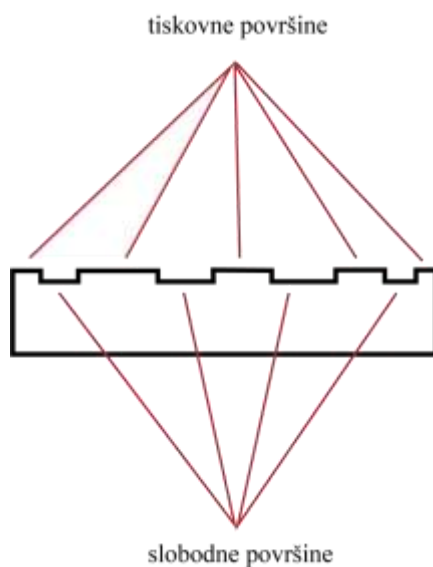


Slika 2 Prva tiskarska preša, Mainz (1440.) [3]

S vremenom se razvila i tehnika indirektnoga knjigotiska, kod koje se tiskarska boja s valjka s tiskovnom formom prenosi na tiskovnu podlogu neizravno, preko prijenosnog (ofsetnog) cilindra s nazivom suhi ofset.

2.2. Tiskovne forme za visoki tisak

Između tiskovnih elemenata i slobodnih površina postoji geometrijska razlika i to je ono što karakterizira tiskovne forme za visoki tisak (Slika 3). Tiskovni elementi su izbočeni, a slobodne površine su udubljene (Slika 4). Materijali od kojih se najčešće izrađuju su različiti polimerni materijali. Također su dostupni i materijali na bazi gume, te tiskovne forme izrađene od metala. [4]



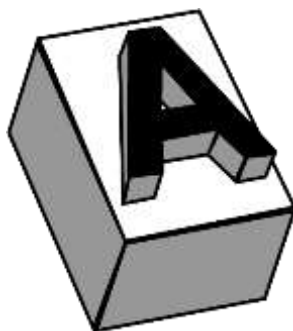
Slika 3 Tiskovna forma za visoki tisak

2.2.1. Materijali za izradu fotopolimernih tiskovnih formi za visoki tisak

Još prije pedesetak godina počeli su se koristiti polimerni materijali u izradi tiskovnih formi za fleksotisak. Tiskovne forme koje su na bazi polimera danas su građene od više sastojaka. To su različite vrste kopolimera, fotoinicijatori, plastifikatori, boje i drugi aditivi. [5]

Tiskovne forme koje su izrađene od fotopolimernih materijala najviše se razlikuju po tvrdoći i debljini. Sve to ovisi o vrsti polimernog materijala i motivu koji se želi otisnuti, ali također i o materijalu na koji se otiskuje. Postoje i razne vrste tiskarskih boja za fleksotisak koje ovise o podlozi za otiskivanje. [7] Tiskovne forme za visoki tisak se

uglavnom izrađuju od fotopolimera, gume ili metala. Velika je brzina njihove izrade i cijenom su pristupačne. Tiskovne forme se većinom izrađuju fotografskim nanošenjem slike koja je snimljena na negativ preko fotoosjetljivog materijala. Dijelovi polimera koji su izloženi UV zrakama se stvrdnjavaju, dok je ostali dio i dalje u tekućem stanju jer nije izložen zrakama. Za kraj dolazi do njegovog potpunog rastapanja. [7]



Slika 4 Princip obojenja izbočenih površina tiskovne forme kod visokog tiska koje dalje prenose obojenje na tiskovnu površinu

Gumene tiskovne forme

Pri izradi gumena tiskovna forma ima kompleksan postupak i obuhvaća više faza. U sljedećim rečenicama je opisan postupak njene izrade. Fotoosjetljivim slojem se osloji metalna pločica, cinkova pločica, i na nju se stavlja negativ predložak. Zatim se osvjetljava u kopirnoj rami gdje dolazi do polimerizacije. Polimerizacija se događa na onim mjestima gdje je došlo do apsorpcije svjetlosti u fotopolimernom sloju. Ovisno o svjetlosti, kemijska svojstva fotopolimernog sloja se mijenjaju. Ako je osvjetljen, on postaje netopiv u otopini razvijачa, a koji nije osvjetljen ostaje topiv. Topivi dijelovi se uklanjaju raznim otapalima procesom razvijanja. Sljedeća faza je jetkanje metalne pločice. Jetkanje se događa u otopini dušične kiseline. Njena uloga je da, na onim dijelovima gdje je fotoosjetljivi sloj uklonjen, kemijski otapa cink, a ondje gdje je fotoosjetljivi sloj ostao djeluje kao izolator. Konačni rezultat ovoga procesa je dobivanje metalne pločice koja ima uzdignute tiskovne elemente, a udubljene slobodne površine. Jetkana pločica se utiskuje u materijal koji stvrdnjavanjem daje određeni reljef i u koji se izljuje guma. Gumu je potrebno ukloniti iz kalupa dok je topla. I za kraj

imamo gotovu tiskovnu formu (Slika 5). Rijetko se izrađuju jer nisu ekološki prihvatljive.



Slika 5 Gumena tiskovna forma [8]

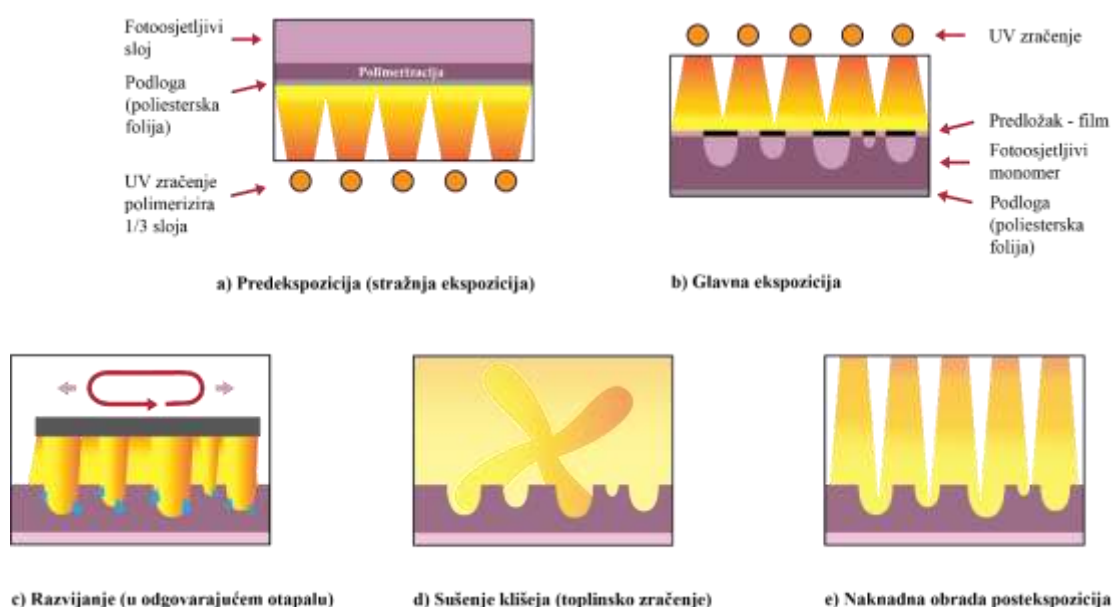
Fotopolimerne tiskovne forme od tekućeg fotopolimera

Samoljepljivi graničnici određuju volumen ove tiskovne forme. Njena izrada zahtjeva poseban uređaj za osvjetljavanje. Koriste se dvije poliesterske folije gdje se jedna postavlja ispod graničnika, a druga preko tekućeg fotomonomera. Prva folija služi kao zaštita od izravnog kontakta fotomonomera i stakla kopirnog uređaja, dok druga sprječava kontakt s predloškom. Uz pomoć UV fluorescentnih cijevi odvija se osvjetljavanje u tri faze:

1. Predekspozicija – UV zračenjem osvjetljava se donja strana fotomonomera. Udaljenost prilikom osvjetljavanja je mala (Slika 6a). Zračenjem dolazi do postepene polimerizacije, a dubinska polimerizacija se postiže duljim osvjetljavanjem. Osvjetljavanje se događa bez filma, a rezultat je polimerizirani sloj koji definira podlogu. Ta podloga nosi tiskovne elemente.
2. Glavna ekspozicija – razdvajanje tiskovnih elemenata od slobodnih površina. (Slika 6b) Kod ove faze koristi se predložak prilikom osvjetljavanja. Tiskovni elementi se formiraju prolaskom zračenja kroz transparentne dijelove filma, a

neeksponirana mjesta stvaraju slobodne površine. U fazi postekspozicije dovršava se polimerizacija te nakon glavne ekspozicije dolazi mehanička i kemijska obrada tiskovne forme. Ta obrada se događa kako bi se uklonili neosvijetljeni dijelovi fotomonomera (Slika 6c i d). Korištenje četki prilikom razvijanja pomaže u fizičkom odstranjivanju topivih monomera. Nakon toga slijedi sušenje.

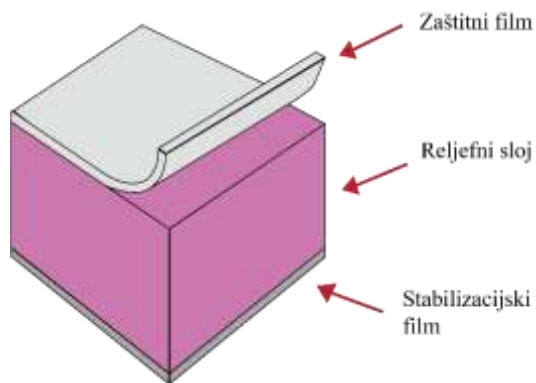
3. Postekspozicija – naknadno osvjetljavanje tiskovne forme se vrši radi boljih mehaničkih svojstava i kako bi se nastale tiskovne površine potpuno učvrstile. To se odvija pod vakuumom. Tako dolazi i do polimerizacije ostalih monomera (Slika 6e).



Slika 6 Izrada fotopolimerne tiskovne forme od tekućeg fotopolimera

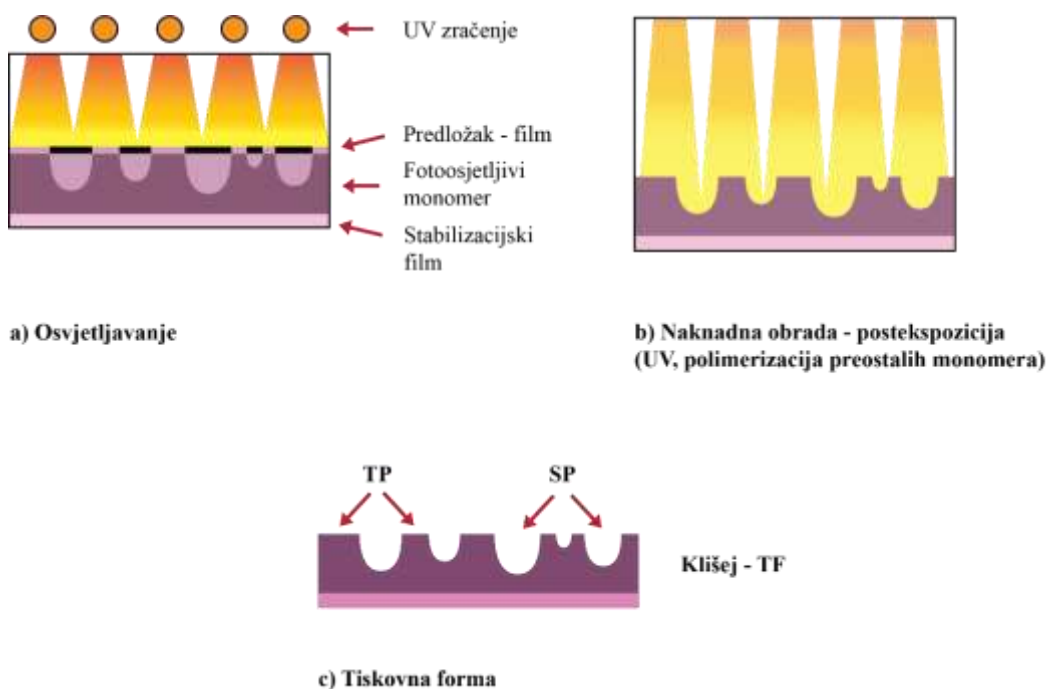
Fotopolimerne tiskovne forme od krutog polimera

Fotopolimerne tiskovne forme od čvrstog polimera se smatraju kao najkvalitetnije, a i najzastupljenije forme koje su pojavljuju u obliku ploča. Tanke su i tvrde, imaju jako dobra svojstva te zbog toga daju kvalitetne otiske. Nalazimo ih kao jednoslojne ili višeslojne tiskovne forme. Jednoslojna tiskovna forma sastoji se od stabilizacijske podloge, reljefnog sloja i zaštitnog filma (slika 7).



Slika 7 Grada jednoslojne tiskovne forme od krutog fotopolimera

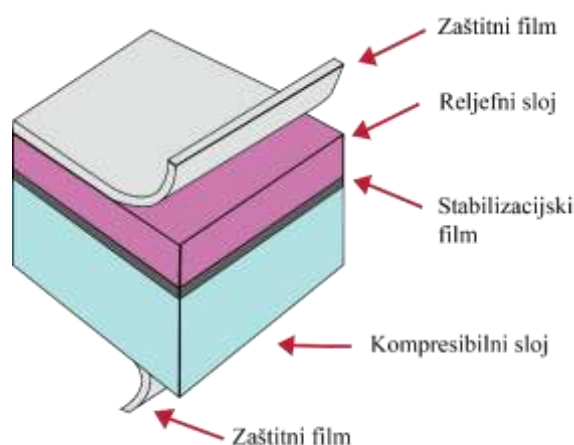
Kod postupka izrade ovih tiskovnih formi ne provodi se stražnja ekspozicija (slika 8). Fotoosjetljivi polimer se izlaže UV zračenju kroz negativ predložak. Dijelovi polimera koji nisu osvijetljeni mehanički se uklanjaju (*peel-off postupak*).



Slika 8 Izrada tiskovne forme od krutog fotopolimera

Tiskovne površine čine dijelovi koji su osvijetljeni u fazi ekspozicije i koji se postali ne topivi, a dijelovi koji nisu osvijetljeni uklanjaju se mehaničkom i kemijskom obradom ili ispuhivanjem (*blow-out postupak*). Radi boljih svojstava tiskovna forma se još jednom osvijetljava. Osvjetljavanje se vrši bez negativa. Postekspozicija se provodi i zbog ljepljivosti forme koja je u mogućnosti na sebe privući prašinu.

Višeslojne tiskovne forme (slika 9). sastoje se od: zaštitnog filma, kompresijskog sloja, stabilizacijskog filma, reljefnog sloja i zaštitnog filma. Kompresijski sloj služi za apsorbaranje pritiska i na taj način se umanjuje iskrivljenje tiskovih elemenata. [4]



Slika 9 Presjek višeslojne tiskovne forme

2.2.2. CtP postupci izrade tiskovnih formi za visoki tisak

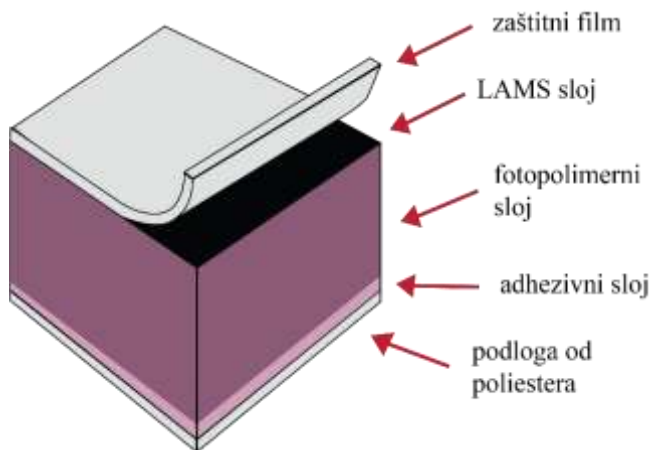
CtP (eng. *Computer to Plate*) postupci izrade tiskovnih formi omogućavaju bržu izradu formi bez primjene predložaka. Ipak, obzirom da tiskovni elementi i slobodne površine kod tiskovne forme za visoki tisak imaju određenu geometrijsku razliku, tiskovne je elemente na neki način potrebno odvojiti od slobodnih površina. Iz tog se razloga danas na tržištu mogu naći CtP postupci izrade tiskovnih formi koji zahtijevaju primjenu tzv. „simuliranog predloška“, odnosno maske [8]. Uloga maske je ista kao i kopirnog predloška, dakle, omogućava prijenos motiva na površinu tiskovne forme.

Razvojem novih tehnologija, osim sustava s maskom dostupne su i druge tehnologije koje omogućavaju izradu tiskovnih formi za visoki tisak CtP postupkom:

- Laserski ispis primjenom maske,
- Lasersko i mehaničko graviranje materijala,
- Izravna izrada ovojnih tiskovnih formi

Laserski ispis primjenom maske

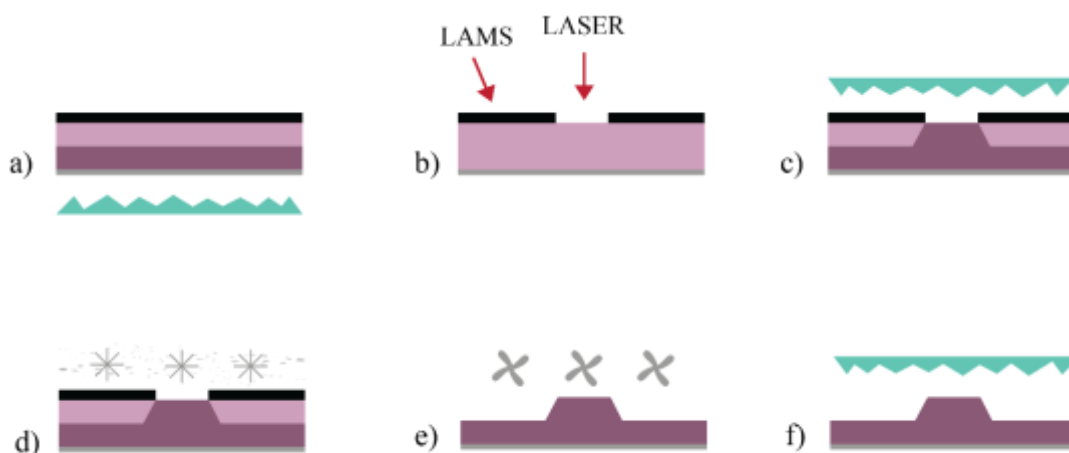
Presjek tiskovne forme kod koje se koristi maska prikazan je na slici 10. Uloga maske je ta da ona jedan dio polimernog materijala štiti od osvjetljavanja, a drugom dijelu omogućava da bude osvijetljen. Maska pomaže u formiranju tiskovnih elemenata i slobodnih površina. Materijali od kojih je ona građena su na bazi grafita i ona ima visoku gustoću zacrnjenja zbog uloge grafičkog filma (predloška). Maska se primjenjuje najčešće kod dva postupka izrade tiskovnih formi.



Slika 10 Presjek tiskovne forme s LAMS slojem

Prvi postupak je LAMS (eng. *Laser Ablated Mask*) postupak koji koristi LAMS masku i ona ima ulogu kao grafički film u konvencionalnom postupku te se nalazi na površini

fotoosjetljivog polimera. Na njoj se nalazi i zaštitna folija koja je tu kao zaštita od oštećenja. Polietilenska folija je osnova forme i daje joj stabilnost. Faze izrade tiskovne forme s LAMS maskom prikazane su na slici 11.



Slika 11 Radne faze izrade tiskovne forme LAMS maskom

Faze izrade:

a) predekspozicija – donji dio tiskovne forme se izlaže ultraljubičastom zračenju. Dolazi do polimerizacije u fotopolimernom materijalu. Formira se čvrsta opna koja osigurava stabilnost TE i cijele forme. Ako je vrijeme predekspozicije duže, utjecat će na smanjenje reljefa i na geometrijsku razliku TE i SP.

b) ablacija LAMS maske – proces ablacije se događa u CtP uređaju za ispis. Laserom se uklanjaju dijelovi termoaktivnog sloja. Na osnovu informacija iz računala, laserska zraka uklanja dijelove LAMS maske na onim mjestima gdje će biti tiskovni elementi. Laserskom ablacijom se dobiva predložak na površini polimera.

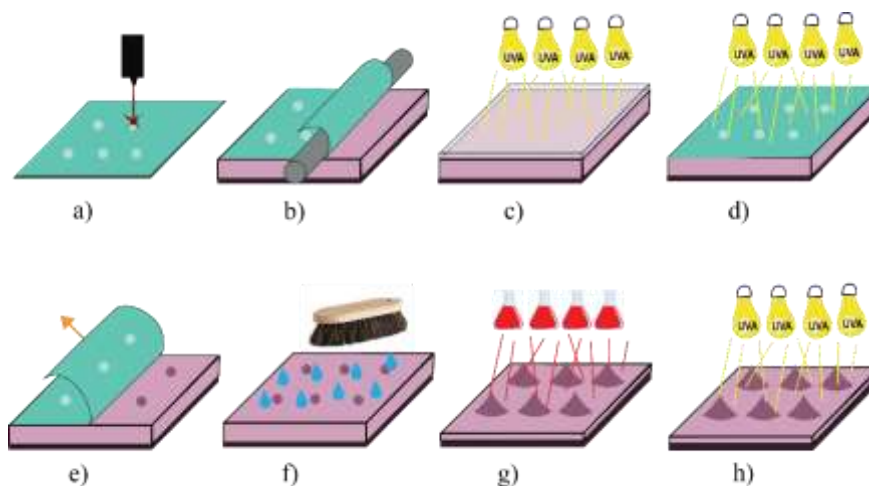
c) glavna ekspozicija – ovdje dolazi do polimerizacije na onim dijelovima polimernog sloja koji su osvjetljeni. Također se formiraju i tiskovni elementi. Zacrtnjeni dio na LAMS maski štiti ostatak polimer koji ostaje topi te koji će činiti slobodne površine.

d) razvijanje – uklanjanje LAMS maske i topivih dijelova polimera.

e) izlaganje toplinskom zračenju – toplinsko zračenje se odvija u sušioniku pri čemu se odvija hlapljenje preostalih čestica razvijaa i vode.

f) postekspozicija i izrađena tiskovna forma – tiskovna forma se još jednom izlaže UV zračenju kako bi se polimerizirale molekule polimera unutar polimernog sloja.

Drugi postupak kod kojeg se primjenjuje maska je TIL (eng. *Thermal Imaging Layer*) film (Slika 12). On nije predoslojen na površini polimera i zbog tog se naknadno nanosi na polimerni materijal. Stoga, oblik tiskovnog elementa na digitalnoj tiskovnoj formi s TIL-filmom je pri vrhu ravan. Nadalje, prirast rasterskog elementa nerijetko ostaje ujednačen i u procesu s neujednačenim pritiskom. Međutim tiskovna forma s LAMS-slojem ima zaobljeni oblik tiskovnog elementa. Takav oblik tiskovnog elementa rezultira većim prirastom rasterskog elementa na reprodukcijama uslijed povećanog pritiska u tisku.



Slika 12 TIL postupak izrade tiskovne forme

Faze izrade:

a) ablacija TIL filma – ablacija se provodi laserom. Uklanja se dio maske na mjestima gdje će biti tiskovne površine.

b) laminiranje – povezivanje TIL filma i polimernog materijala. Suhim kemijskim procesom se prenosi TIL film na polimerni materijal uklanja se zaštitna folija sa polimernog materijala.

- c) predekspozicija – kako bi se polimerni materijal učvrstio uz tiskovnu podlogu, predekspozicija se provodi sa stražnje strane tiskovne forme. Formira se opna koja osigurava stabilnost tiskovnim elementima.
- d) glavna ekspozicija – UV zračenje polimernog materijala kroz TIL film. Dolazi do polimerizacije osvijetljenih dijelova polimernog sloja gdje se formiraju tiskovni elementi.
- e) uklanjanje TIL filma – uklanja se mehanički s površine polimera.
- f) razvijanje – neeksponirani dijelovi se uklanjaju s površine tiskovne forme. Razvijanje se provodi kemijski i mehanički ili termalno.
- g) izlaganje toplinskom zračenju
- h) postekspozicija – provodi se radi boljih mehaničkih svojstava i kako bi se smanjila ljepljivost površine.

Lasersko i mehaničko graviranje materijala

Drugi sustav koji ima mogućnost izrade tiskovne forme izravno iz računala je lasersko i mehaničko graviranje materijala. Ovim postupkom se laserom uklanja dio materijala s površine tiskovne forme na mjestima slobodnih površina. Time se formira reljef na tiskovnoj formi. Koristi se za tiskovne forme koje su jednoslojne i građene od gumenih materijala (Slika 13). Materijali od kojih se proizvodi guma su prirodni ili sintetski kaučuk koji se obrađuje vulkanizacijom.



Slika 13 Jednoslojna tiskovna forma

U novije vrijeme na tržištu su se pojavili polimerni materijali koji su na bazi EPDM (etilen-propilen-dien-monomer) elastomera. Te tiskovne forme najčešće su višeslojne. Sastoje se od više slojeva: sloj elastomera, kompresijski sloj i dimenzionalno stabilna podloga (Slika 14).

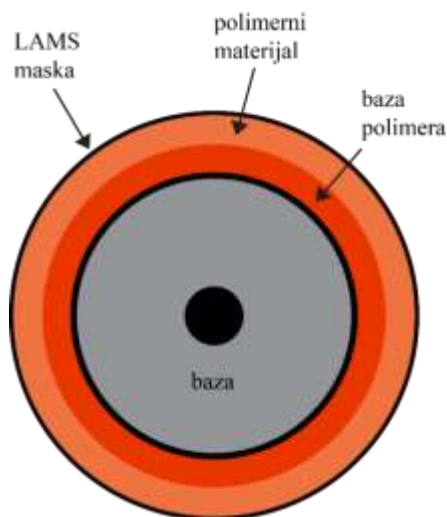


Slika 14 Višeslojna tiskovna forma

Tiskovne forme koje se izrađuju laserskim graviranjem ekološki su prihvatljivije. Razlog je eliminiranje ekološki nepovoljnih otopina. Također, ne koriste se uređaji za osvjetljavanje tiskovne forme i njihovo razvijanje. Izrađivanje tiskovne forme je dosta brzo jer je manji broj radnih faza. Jedan od nedostataka je taj što je materijal potrebno obraditi u velikoj brzini i formirati u njemu motiv i zbog toga materijal mora biti izuzetno složen kako bi tijekom procesa otiskivanja osigurao stabilnost tiskovnih elemenata, otpornost, čvrstoću i stabilnost bez velikih deformacija.

Izrada ovojnih tiskovnih formi

Treći sustav koji ima mogućnost izrade tiskovne forme izravno iz računala je izravna izrada ovojnih tiskovnih formi (Slika 15). Kod ovog postupka tiskovna forma se nalazi na ovojnom nosaču (cilindru). U tiskarski stoj se ugrađuje na mjesto temeljnog cilindra, nakon izrade tiskovne forme. U početku, tiskovne forme su bile građene isključivo od gume, a kasnije su uvedeni novi materijali koji su davali bolju kvalitetu. [5]



Slika 15 Presjek ovojne tiskovne forme s LAMS maskom

2.3. Aditivna proizvodnja

Pojam aditivna proizvodnja (eng. *Additive manufacturing*, AM) počeo se primjenjivati 2009. godine a predstavlja postupke proizvodnje predmeta, objekata i cjelovitih modela koji mogu biti i relativno komplicirane geometrije na temelju računalnog 3D modela. Aditivna se proizvodnja razvila iz tehnologije poznate pod nazivom „brza proizvodnja prototipova“ (eng. *Rapid Prototyping*) koja se primjenjivala 1980-ih godina za izradu isključivo prototipova.

Više je načina proizvodnje aditivnim postupcima, ali svi oni imaju nešto zajedničko: materijal se dodaje sloj po sloj kako bi izradili određeni objekt. Aditivna proizvodnja ima niz prednosti, kao npr. omogućava izradu objekta u jednom koraku, omogućava relativno brzu izradu modela te na taj način ubrzava i zamjenjuje neke tradicionalne faze proizvodnje. Aditivni postupci omogućavaju izradu modela i lako uočavanje grešaka na njima koje bi u završnim fazama proizvodnje bilo izuzetno skupo za ispravljanje. Osim niza prednosti, aditivna proizvodnja ima i dosta negativnih strana, ali i proizvodnih ograničenja. Jedna od negativnih strana aditivne proizvodnje je ograničenost u primjeni materijala. Danas se u aditivnoj proizvodnji najčešće koriste polimerni materijali, poput poliamida, polikarbonata, poliuretana, epoksidne smole a od metala su dostupne lake legure, čelik, titan i aluminij. Isto tako, negativna strana su

svakako i svojstva izrađenih modela, jer zbog ograničavajućih materijala koji se mogu koristiti, njihova mehanička svojstva, funkcionalnost, stabilnost i postojanost na atmosferilije još se uvijek razlikuju od modela izrađenih klasičnim postupcima obrade materijala. Ipak, visoki zahtjevi tržišta koji teže izradi složenih predmeta i modela u što kraćem vremenskom roku, utječu na visoki stupanj unaprjeđenja aditivne proizvodnje u pogledu korištenja materijala, uređaja i računalne podrške. [9]

Tri su koraka koja se najčešće primjenjuju kod izrade modela aditivnom proizvodnjom: rezanje određenog modela u slojeve, slaganje pojedinačnih slojeva te kombiniranje slojeva. Slojevi jednake debljine se režu iz 3D modela koji se prethodno konstruira računalom (slika 16a) te se ti slojevi slažu jedan na drugi. Na kraju tog slaganja dobije se stepenasti izgled površine (slika 16b).



a)

b)

**Slika 16 Princip aditivnih postupaka proizvodnje modela
(a- slaganje slojeva, b- 3D model) [10]**

Faze izrade u postupcima aditivne proizvodnje su slijedeće: (Slika 17)

- izrada CAD modela
- pretvaranje CAD modela u STL datoteku i rezanje u slojeve
- prebacivanje STL datoteke na AM uređaj
- podešavanje parametara AM uređaja
- pravljenje modela
- vađenje modela
- naknadna obrada (ako je potrebna)
- uporaba.

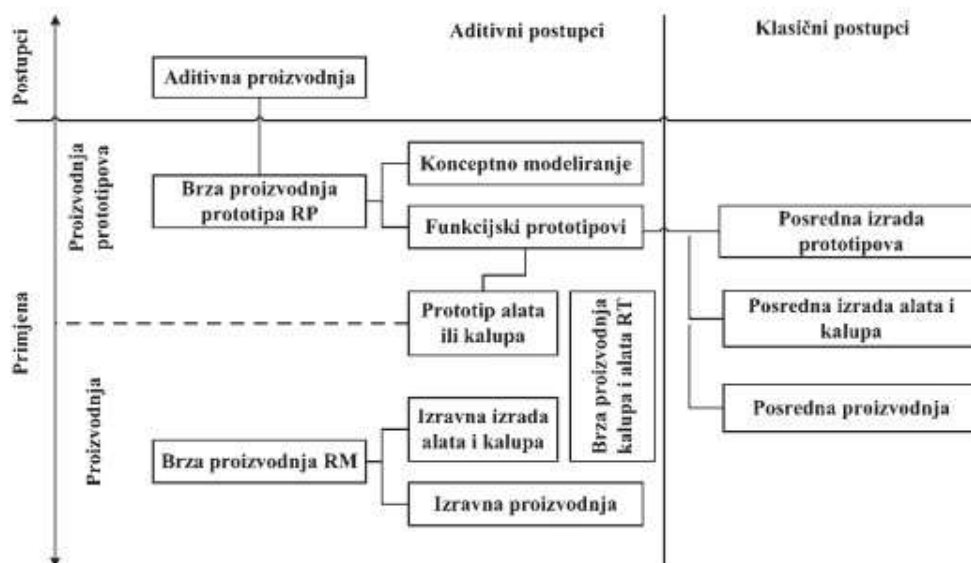


Slika 17 Faze AM postupaka [10]

U određenim CAD programima potrebno je izraditi 3D geometrijske modele. To je početak svakog aditivnog postupka. Spremanje modela vrši se u različitim formatima. Uvodi se STL datoteka gdje se predmet prikazuje kao mreža povezanih trokuta. Pošto STL datoteka nema boje, uvedena je AFM datoteka koja postaje standard za AM postupke. AFM datoteka predstavlja objekt ili objekte koji su raspoređeni u vektore. Objekti su opisani kao mreža trokuta. Ta mreža trokuta povezuje skupinu točaka. Datoteka aditivne proizvodnje omogućava prikazivanje boja svakog trokuta u mreži te omogućuje opisivanje materijala.

Izrađivanje modela odvija se nakon što se namjeste svi parametri stroja. Model je gotov i spreman za vađenje nakon što se završi zadnji sloj. U slučaju da je temperatura u radnom prostoru visoka, nužno je poduzeti sve da se ta temperatura snizi kako bi lakše rukovali s izrađenim modelima. Ukoliko unutarnji dijelovi slojeva nisu čvrsto stisnuti treba provesti naknadno umrežavanje, kao što je u stereolitografiji, kako bi proces polimerizacije bio konačan i potpun te kako bi mehanička svojstva bila bolja. I za kraj dolazi naknadna obrada. Ona uključuje čišćenje viška materijala, bojenje, itd.

Razvojem tehnologije i materijala širi se primjena postupaka aditivne proizvodnje na različitim područjima (Slika 18).



Slika 18 Podjela aditivnih postupaka [10]

Postupci aditivne proizvodnje izrade modela mogu se podijeliti na postupke koji upotrebljavaju materijal u čvrstom stanju (npr. žica, papir, folija, laminat), kapljevину i prah.

Postupci koji rabe čvrste materijale:

- Taložno očvršćivanje (eng. *Fused Deposition Modeling*, FDM)
- Proizvodnja laminiranih objekata (eng. *Laminated Object Manufacturing*, LOM)

Postupci koji koriste kapljevite materijale:

- Stereolitografija (eng. *Stereolithography*, SLA)
- Očvršćivanje digitalno obrađenim svjetlosnim signalom (eng. *Digital Light Processing*, DLP)
- *PolyJet*

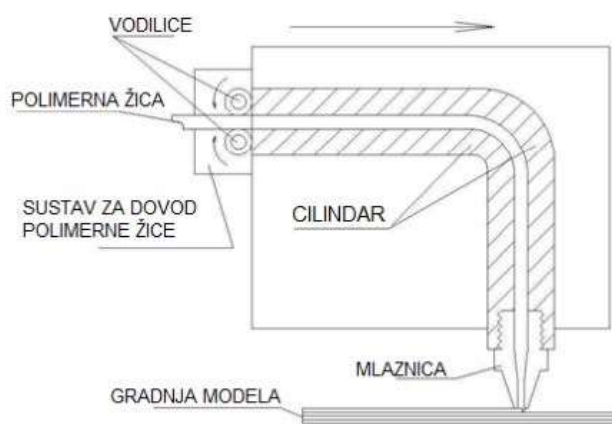
Procesi koji koriste materijale u obliku praha:

- Selektivno lasersko srašćivanje (eng. *Selective Laser Sintering*, SLS)
- 3D tiskanje (eng. *3D printing*, 3DP). [10]

Taložno očvršćivanje

FDM tehnologija se primjenjuje za izradu predmeta i modela široke namjene. Procjenjuje se da zauzima oko 50% na ukupnom tržištu aditivnih postupaka. Tehnologija se zasniva na izradi modela pomoću čvrstih materijala na principu ekstruzije kroz mlaznicu. Proces počinje izradom 3D CAD modela. Postoje sustavi koji koriste vlastiti programski paket i sustavi koji omogućavaju primjenu importirane STL datoteke. Prije procesa ispisa, na uređaju se namještaju stavke kao što su: temperatura zagrijavanja materijala, vrsta materijala potporne strukture, temperatura radne podloge, orijentacija modela. Uređaji koji rade po principu FDM tehnologije omogućavaju nekoliko opcija ispune modela: izrada praznog (neispunjenog) modela, izrada ispunjenog modela i izrada mrežne veze između stijenki modela.

Tijekom ispisa materijal u obliku vlakna (filamenta) se zagrijava u ekstruderu i prolazi kroz mlaznicu u omekšanom stanju (slika 19). Učvršćuje se pri sobnoj temperaturi u vrlo kratkom vremenu. Mlaznica je zagrijana na određenu temperaturu te na taj način tali dobavljeni materijal i nanosi ga sloj po sloj tvoreći trodimenzionalni objekt. Materijal za izradu modela mora imati visoku toplinsku vodljivost kako bi se mogao zagrijati na temperaturu iznad tališta.



Slika 19 Ekstruder

Iz mlaznice se ekstrudira rastaljeni materijal, dok se podloga kontrolirano giba u smjerovima sve tri osi. Pomak glave uređaja s mlaznicom je po X-Y osi, a radna podloga

po Z osi. Kada se izradi prvi sloj, podloga se spušta za debljinu novog sloja te se ekstrudira novi sloj.

Postoji mogućnost uporabe i dvostruke glave ekstrudera kada je u pitanju složenija geometrija proizvoda. U jednoj se nalazi materijal za stvaranje proizvoda, a u drugoj materijal za potpornu strukturu. Uklanjanje potporne strukture je jednostavno, npr. otapanjem u otopini.

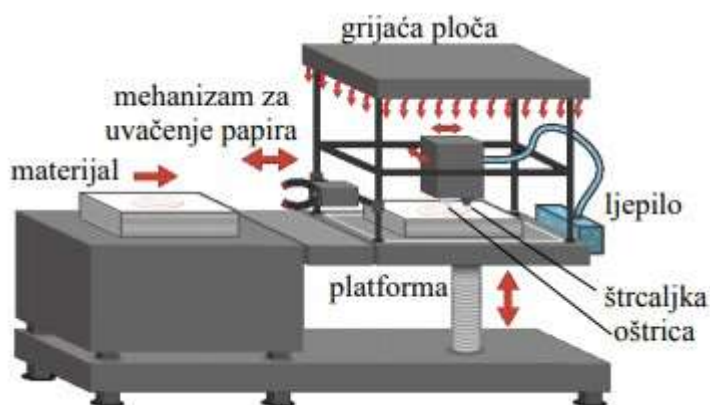
FDM uređaji najčešće koriste kao materijal polimere poboljšanih mehaničkih svojstava. Najčešće se koriste različite vrste termoplastičnih materijala, odnosno materijala napravljenih od polimernih smola koje zagrijavanjem postaju homogenizirane mase. Hlađenjem mogu postati izuzetno krte i lako pucati, ovisno o materijalu. Postoji više vrsta termoplasta, pri čemu se svaka vrsta razlikuje u kristalnoj strukturi i gustoći. Neke vrste koje se danas najčešće proizvode su poliuretan, polipropilen, polikarbonat i akril. U FDM tehnologiji danas se najčešće koristi ABS (akril-nitril-butadien) plastika koja postiže gotovo identičnu čvrstoću u odnosu na gotovi proizvod istog materijala, PC (polikarbonat) i PLA (polilaktidi). [11]

Proizvodnja laminiranih objekata

LOM tehnologija omogućava izradu 3D modela iz papira, plastike i kompozita u obliku folije. Proizvodnja laminiranih objekata je hibridni proces. Sastoji se od oduzimanja i dodavanja materijala. Uređaj se sastoji od sustava s pomičnim ogledalima, preko kojih laserska zraka izrezuje konturu objekta od posebne vrste folije namotane na valjak. Laser mogu zamijeniti oštri noževi za rezanje. Oblik kojeg izrezuje laser mora odgovarati presjeku modela koji se izrađuje. Dodavanjem slojeva stvara se višak materijala koji se izrezuje jer nije potreban za izrađivanje presjeka. Ovaj postupak je brz kada je potrebno izraditi modele složene geometrije.

Princip rada se bazira na slijedećim radnim fazama: uz pomoć valjka se materijal u obliku folije dovodi na radnu površinu. Zagrijani valjak prelazi preko radne površine ili preko sloja koji je prethodno izrađen kako bi se zalijepio za isti. Čvrsto povezivanje slojeva omogućava folija koja s donje strane ima disperzivno vezivno sredstvo. Kod

papirnog materijala na valjak se kao vezivno sredstvo nanosi ljepilo. Laser izrezuje sloj materijala na temelju informacije iz računala. Nakon svakog izrezanog sloja, zagrijani valjak prolazi po površini modela i nanosi novi sloj. Tim se procesom aktivira vezivno sredstvo odnosno povezuje se izrezani sloj s modelom. Radna podloga se pomiče za debljinu sloja koji slijedi. Taj proces se ponavlja sve dok se ne dobije zadani proizvod (Slika 20). LOM tehnologija se primjenjuje široko u industriji. Moguća je primjena kod izrade kalu-pa za lijevanje pa do dijelova koji se koriste u automobilske industriji. Prednosti ove tehnologije su velike, od jednostavne izrade modela, cijene uređaja i materijala do jednostavnog održavanja. Nedostatak je suženi broj materijala koji se koristi što ograničava primjenu te velika količina otpada.

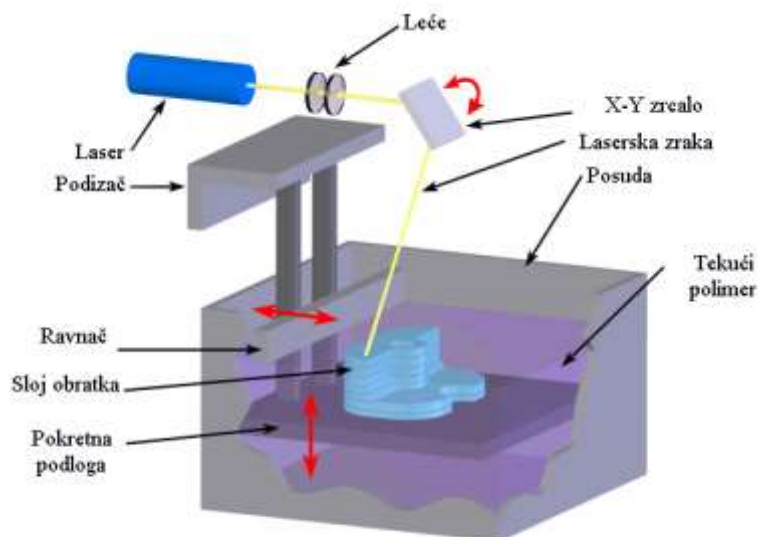


Slika 20 Laminiranje [12]

Stereolitografija

SLA tehnologija se najčešće koristi kod aditivne proizvodnje. Stereolitografijom se većinom proizvode fotopolimeri koji su temeljeni na akrilnim, vinilnim ili epoksi smolama. Tehnologija se temelji na kreiranju trodimenzionalnih modela od fotoosjetljivih polimera koji su u tekuće agregatnom stanju i koji pod utjecajem ultraljubičastog (UV) zračenja poprimaju kruti oblik. U kupki tekuće fotopolimerne smole, UV laserom se osvjetljava sloj po sloj tekućeg materijala, koji se pod djelovanjem UV zračenja polimerizira i tvori čvrsti model. Nakon izrade, čvrsti model se uklanja iz prostora izrade, te se ispiranjem uklanja višak polimera koji nije bio osvjetljen. Osnovni dijelovi SLS uređaja su: Ar ili He-Cd laser, zrcalo za usmjeravanje zraka, posuda sa fotopolimerom, pokretna podloga (Slika 21).

Laserske UV zrake se usmjeravaju preko pomičnih zrcala na ravnine fotopolimera. Fotopolimer se očvršćuje pri zračenju, a također i srašćuje uz prethodni sloj. Radna podloga je metalna i na nju se nanosi prvi sloj. Pri kraju nanošenja sloja, po vertikalnoj osi podloga se spušta za debljinu idućeg sloja. Kod ovog procesa se koristi i podupor, ali samo pri izradi određenih oblika. Podupor se koristi zbog toga što je proizvod izrađen u kapljevitom stanju [12]

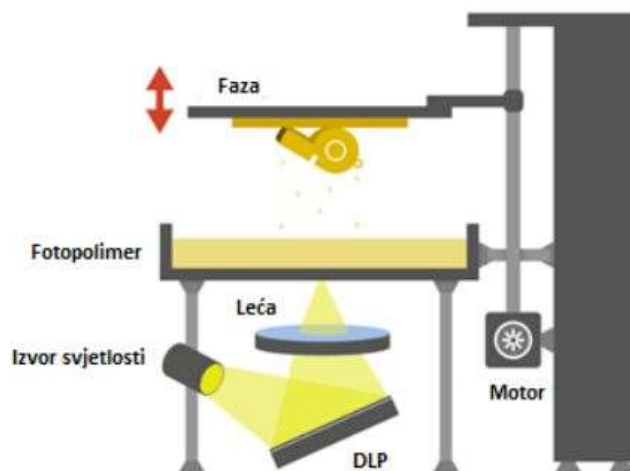


Slika 21 Prikaz procesa izrade SLA tehnologijom [13]

Očvršćivanje digitalno obrađenim svjetlosnim signalom (Digital Light Processing, DLP)

Ovaj proces je sličan stereolitografiji. 3D proces tiska koji koristi fotopolimer. Razlika koja se ističe između ta dva procesa je izvor svjetlosti. DPL koristi konvencionalan izvor svjetlosti. Ovim procesom se proizvode precizni dijelovi, količina otpada je mala te su manji troškovi rada.

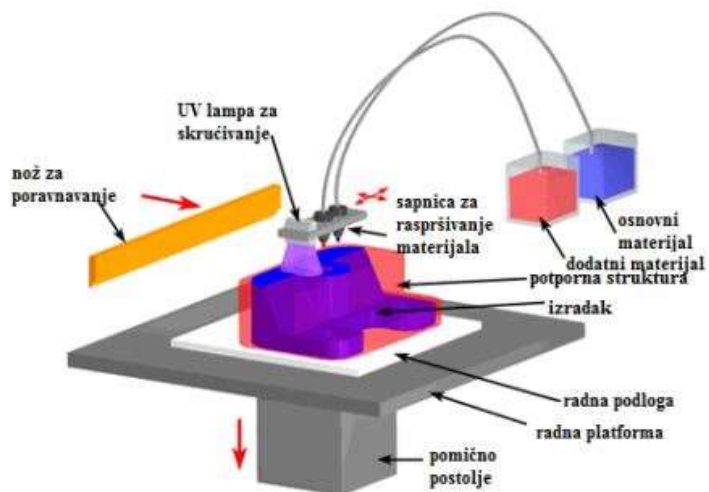
3D model se šalje pisaču, a posuda u kojoj se nalazi tekući polimer izloži se svjetlosti s projektor. Projektor DPL-a prezentira sliku na tekući polimer koji se zatim stvrdnjava. Ploča se pomiče prema dolje te je polimer opet izložen svjetlosti (slika 22).



Slika 22 Proces DPL postupk [14]

PolyJet postupak

Tehnologija koja koristi kapljevite materijale. Pozitivne strane stereolitografije i 3D tiska su iskorištene za razvoj ove tehnologiju. Kod ovog postupka se koriste dva materijala: za model i za potporna strukturu. Potporna struktura se, nakon završetka izrade, odstranjuje ručno (Slika 23).



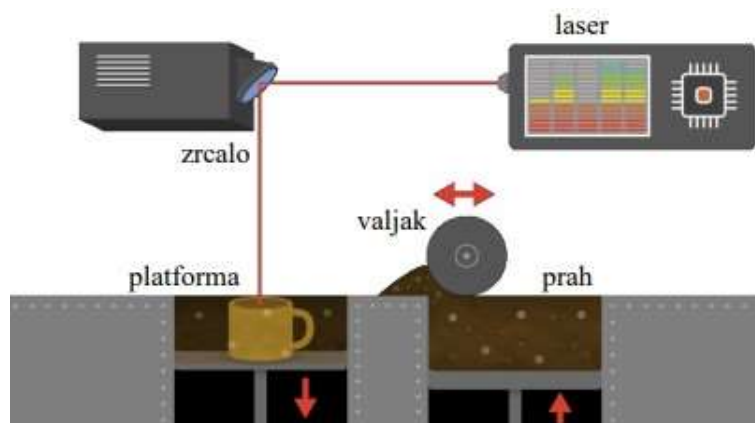
Slika 23 Princip PolyJet postupka [14]

Materijal se nanosi na radnu podlogu uz pomoć mlaznice. Kada se izrada jednog sloja dovrši, podloga se spušta za debljinu drugog. Polimeri se učvršćuju kod raspršivanja UV svjetlosti. Slojevi su nakon tiskanja odmah čvrsti. [14]

Selektivno lasersko srašćivanje (Selective Laser Sintering, SLS)

Postupak selektivnog laserskog srašćivanja bazira se na primjeni CO₂ lasera u proizvodnji 3D modela. Laserska zraka se, na temelju informacije iz računala, kreće po površini materijala koji je u obliku prahu i pokreće proces sinteriranja (srašćivanja). Sinteriranje je proces sabijanja i stvaranja čvrste mase materijala topline ili pritiskom, pri čemu dolazi do omekšavanja sinteriranog materijala. Sinterovanje se prirodno događa u ležištima minerala ili kao dio proizvodnog procesa koji se koristi s metalima, keramikom, plastikom i drugim materijalima.

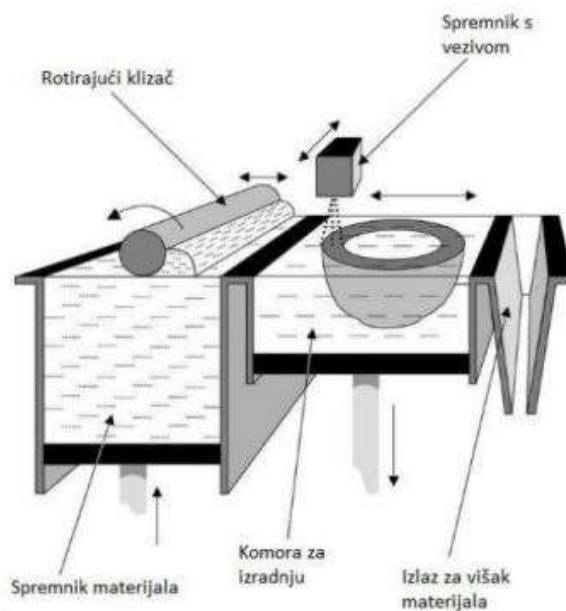
U aditivnoj proizvodnji mogu se koristiti plastični materijali i metali koji su pripremljeni u obliku praha. Tijekom ispisa pod utjecajem laserskog zračenja dolazi do selektivnog sjedinjenja praškastih materijala u čvrsti oblik. Pod utjecajem visoke temperature, povećava se adhezija između čestica praha, te se na taj način prah grupira u veću krutinu točno određenog oblika. Osim lasera, tu se nalazi i valjak koji ima ulogu zaglađivanja površine prije sljedećeg dolaska lasera. Svaki novi sloj koji nastaje spaja se sa prethodnim, a sve to zahvaljujući djelovanju laserskog zračenja (Slika 24). Kada je cijeli proces gotov, posuda koja je nosila prašak se uklanja s uređaja te se dobiva ciljani objekt.. Pri primijeni praškastog materijala od metalnih čestica za sinteriranje je potrebno koristiti višu temperaturu od polimernih materijala. Posuda sa prahom je prednost ove tehnologije jer je moguća izrada složenijih oblika, a nedostatak je dugo hlađenje. [15]



Slika 24 Selektivno lasersko sraščivanje [15]

3D tisak

U slojevitu aditivnu proizvodnju spada i postupak 3D tiskanja. Početkom 80-ih godina 3D tisak je opisan kao stereolitografija (STL) ili „ispisivanje“ uzastopnih slojeva materijala jedan na drugi kako bi se stvorio 3D objekt. Uz pomoć računalnih modela omogućava se brza i jeftina izrada 3D proizvoda. Stroj ne proizvodi nikakve štetne tvari te je dostupan za uredske poslove (slika 25).



Slika 25 Princip 3DP postupka [14]

U izradi trodimenzionalnog objekta, prvi korak je zagrijavanje komore. Zatim valjak nanosi sloj praškastog polimernog materijala na podlogu, a sav višak materijala pada u posudu koja je za to namjenjena. Debljina sloja iznosi 3,18 mm. U povratku, valjak preko mlaznica koje su smještene na njemu nanosi tekuće vezivo na praškasti polimerni materijal, što omogućava povezivanje praha s vezivom. Vezivo pomaže pri očvršćivanju prvog sloja praha. Ako je pisac u boji, nanosi se vezivo i boja. Kada se završi jedan sloj, podloga se spušta te se proces nastavlja sve do završetka proizvoda.

Detalji koji su osjetljiviji moraju se postaviti u vertikalni položaj. Ako su stijenke modela tanje, mora se smanjiti debljina sloja. Da bi se stijenke ojačale, namješta se i vrijednost zasićenja praha. Samim time se povećava vrijeme sušenja.

Prednosti 3D postupaka su:

- brzina izrade
- ponovna uporaba materijala
- materijal nije otrovan
- mogućnost tiskanja materijala u boji
- preciznost izrade

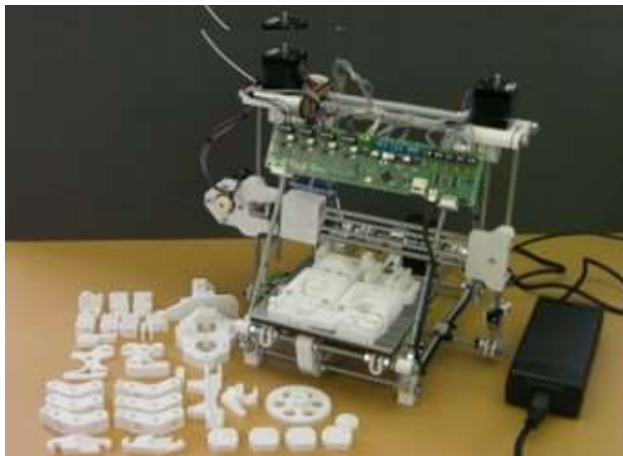
Nedostaci 3D postupka:

- ograničene su dimenzije modela
- ograničen broj primjenjivih materijala
- slabe mehaničke karakteristike [14] [16]

2.3.1. Razvoj uređaja za izradu 3D modela

Godine 2004. nastala je ideja o uređaju koji može izraditi većinu komponenti od kojih je sastavljen. Tada je već postojala tehnologija brze izrade prototipova koja je koristila aditivne procese. Ta tehnologija je se mogla iskoristiti za osmišljavanje dijelova za prvi uređaj koji bi mogao reproducirati svoje dijelove. Prvi prototip koji je to mogao nastao je između 2006. i 2008. godine pod nazivom RepRap Darwin (Slika 26). Imao je pojednostavljene dijelove okvira i zahtijevao je uglavnom lako dostupne stavke. Jedna

od većih promjena je se dogodila kada je predstavljen uređaj „Prusa Mandel“ 2011.godine. njegova jednostavnost ga je učinila jednim od najpoznatijih pisača u povijesti. Zbog dostupnosti ovoga uređaja položili su se temelji za razvoj drugih projekata na području tehnologije 3D tiska. Danas postoji stotine različitih 3d printera. Većina ih je proizašla iz RepRap projekta.



Slika 26 RepRap projekt [17]

RepRap pisači su bazirani na tehnici odlaganje taline. Objekt se dobiva tajeњem plastičnog materijala sloj po sloj. Termoplastika se tali u ekstruderu, prolaskom kroz mlaznice gradi slojeve objekta. Kod izrade objekata koji su većeg volumena može doći do pucanja filamenata te ispis može potjerati i do nekoliko dana. Nije bitno u kojoj je fazi došlo do pucanja jer se cijeli postupak ispisa mora ponoviti od početka. Ako se radi o objektu koje je većeg volumena, on se podijeli u više manjih komponenti te se zatim ručno spaja u cjelinu. RepRap pisači za izgradnju modela koriste najčešće PLA i ABS, ali su također i dostupni nylon, polikarbonat te čak i drvo. [17]

2.4. Biorazgradivi materijali

Biorazgradivi materijali koriste se u ambalaži, poljoprivredi, medicini i u drugim područjima. Posljednjih godina došlo je do velikog porasta zainteresiranosti za biorazgradive materijale. Djelovanjem bakterija i gljivica, tj mikroorganizama dolazi do razgradnje organskih tvari u jednostavnije spojeve. Biorazgradivost ne ovisi samo o

podrijetlu polimera, nego i o njegovoj kemijskoj strukturi i stanju djelovanja na okoliš. Biorazgradivost se velikim dijelom odnosi na zaštitu okoliša i zbog toga su sve viši zahtjevi za biorazgradljivost. Najviše se bazira na one proizvode koji se koriste u industrijskoj proizvodnji jer uvelike štete vodama i okolišu. Mehaničko ponašanje biorazgradivih materijala ovisi o njihovom kemijskom sastavu, proizvodnim karakteristikama, karakteristikama skladištenja i prerade, te starenje i uvjeti primjene. Biološka razgradnja materijala odvija se na dva načina. To su: aerobno i anaerobno. Kod aerobne biorazgradnje završni proizvodi su ugljikov dioksid i voda. To je bakterijska oksidacija. Pola organske mase se pretvori u energiju prilikom ovog procesa biorazgradnje. Anaerobna razgradnja događa se u više stupnjeva. U početku se odvija pretvaranje organske tvari u masne kiseline. Zatim slijedi razvijanje octene kiseline. Ta zadnji stupanj bilježi razgradnju octene kiseline u ugljični dioksid i metan. [18]

2.4.1. Razvoj i primjena biorazgradivih materijala

Svojstva trajnosti koja plastiku čine idealnom za mnoge primjene kao što je: ambalaža, građevinski materijal, higijenski proizvodi, isto tako mogu dovesti do problema zbrinjavanja otpada. Velik problem se javlja kod plastike koja je dobivena naftom zbog toga što takvi materijali nisu biorazgradivi te zbog svoje otpornosti na razgradnju mikroba akumuliraju u okoliš. U posljednje vrijeme je i cijena nafte značajno porasla. Sve ove činjenice su pomogle potaknuti interes za biorazgradive polimere. Biorazgradiva plastika i biorazgradivi polimeri prvi put su uvedeni 1980-ih godina. Postoji više izvora biorazgradive plastike. Od sintetičkih do prirodnih polimera. Prirodni polimeri dostupni su u velikim količinama iz obnovljivih izvora, dok se sintetički polimeri proizvode iz neobnovljivih izvora nafte. Ciklusom rasta svih organizama, u prirodi nastaju prirodni polimeri. Polisaharidi, kao što su škrob i celuloza, predstavljaju karakterističnu skupinu svih prirodnih polimera. [19]

Uz biopolimere možemo povezati tri pojma, a to su: kompostabilna plastika, biorazgradiva i razgradiva plastika. Kompostabilna plastika se razgrađuje 2 do 3 mjeseca. Dok traje njen proces kompostiranja ne stvara se nikakva emisija koja bi na bilo koji način bila šteta i otrovna. Kod biorazgradive plastike razgradnja je moguća

samo sa prirodnim mikroorganizmima kroz neko određeno vrijeme (slika 27). I posljednja je razgradiva plastika. To su materijali koji su stvoreni na osnovu nafte. Za razgradnju ovih materijala potrebni su posebni uvjeti kao što je ultraljubičasto zračenje, toplina i vlaga.



Slika 27 Tijek životnog ciklusa biorazgradivog materijala [20]

Veći dio bioplastike se preradi u plastične vrećice ili ambalažu koja je biorazgradiva. Bioplastika se najviše koristi za proizvode čiji je životni vijek kratak. Primjer za to su vrećice u koje se prikuplja biootpad. Te vrećice nije potrebno kasnije odvajati od otpada jer su izrađene od biorazgradive plastike. Na taj način se uvelike pojeftinjuje zbrinjavanje tog otpada. Polimeri koji su biorazgradivi koriste se i u medicinske svrhe, npr. rukavice, zatim konac koji se raspada nakon nekog vremena, itd.

Biorazgradivi polimeri imaju također i svoje pozitivne i negativne strane. Uvijek trebamo imati dozu opreza prema svemu pa tako i prema ovoj vrsti polimera. Ako se poljoprivredne kulture budu razvijale samo tako što će biti usmjerene industrijskoj preradbi, onda učinak može biti i negativan. U usporedbi sa sintetskim polimerima, za biorazgradive polimere nije potrebno puno više energije. Oni nisu konačno rješenje jer ne dolazi do potpunog raspadanja. Njihovim korištenjem i dalje podržavamo da ono što ne koristimo jednostavno bacimo. Ne dolazi do razvijanja ponovne uporabe kako bi vijek trajanja bio duži. [21]

2.4.2. Potencijal biorazgradivih materijala za korištenje u grafičkoj tehnologiji

Kod grafičke tehnologije, ambalaža bi bila mjesto gdje se biorazgradivi materijali najviše koriste. Materijali koji svoju povijest vuku još iz 17.stoljeća i koji se koriste u grafičkoj tehnologiji su papir i karton. Oni se dobivaju od isprepletene mreže celuloznih vlakana koji su se izvukli iz drveta. Ta vlakna se pretvaraju u kašu ili budu izbijeljena raznim kemikalijama. Koriste se za mlijeko, sklopive kutije, vrećice, itd. [22]

Polimerni materijali koji su na bazi škroba koriste se u izradi različitih vreća, predložaka, spremnika, posuda, čaša (slika 28). U početku, bioplastike koje su na osnovi škroba nisu bile potpuno razgradive. Dodaci sintetskih polimera bili su u većoj ili manjoj količini te su zbog toga nakon raspada ostajali u obliku malenih čestica. Nakon nekog vremena i ispitivanja bioplastike su bile izrađene u potpunosti od škroba te je zbog toga i njihova biorazgradnja bila u potpunosti moguća.



Slika 28 Kutija sa biorazgradivim kukuruznim škrobom [23]

Polilaktid (PLA) je biorazgradivi poliestar. Sirovina iz koje se on dobiva je mliječna kiselina koja se dobiva fermentacijom glukoze iz škroba. Propušta vodenu paru i to je

jako važno kada je u pitanju pakiranje svježe hrane. Još se koristi za izradu: čaša, boca, igračaka, pribora za jelo, folije,...(slika 29). Često je korišten u 3D ispisu. PLA visoke molekularne mase ima bolja mehanička svojstva. [24]



Slika 29 Proizvod načinjen od PLA [25]

2.4.3. Primjena biorazgradivih materijala u izgradnji tiskovne forme za visoki tisak

Određeni uvjeti moraju biti zadovoljeni kako bi se koristili biorazgradivi materijali u izradi tiskovne forme za visoki tisak. Jedno od važnijih uvjeta je čvrstoća materijala kako ne bi dolazilo do većih deformacija prilikom izrade tiskovnih formi. Ako je forma mekša ona će biti podložnija deformacijama. Nije dobro da materijal bude krut da ne dođe do naglog pucanja forme. Jako važna je i elastičnost materijala kako bi se željeni motivi mogli lakše prenositi na razne tiskovne podloge. Za tiskovnu formu je važna i njena debljina. Ako imamo tanju tiskovnu formu, kvaliteta otiska će biti bolja. Izobličenje polimera dovodi do deformacije motiva i zbog toga je nužno izračunati koeficijent nelinearnog iskrivljenja.

Također, važna je i otpornost materijala na tekućine za čišćenje i bojila kako bi se sačuvala tiskovna forma i kako ne bi došlo da smanjenja naklade koju mora otisnuti.

Bitna su i površinska svojstva materijala. On mora biti i oleofilan, odbijati vodu, a primati bojilo. Hrapavija površina materijala omogućuje bolje prihvatanje bojila. [6]
[19]

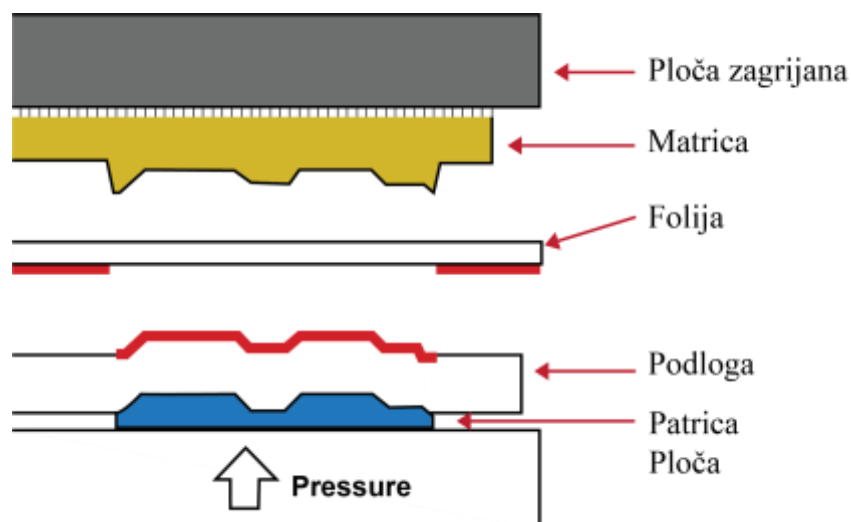
2.4.4. Slijepi tisak i primjena

Drugi naziv za slijepi tisak je reljefni tisak. Na papiru klišeji prve udubljenja ili izbočenja (slika 30). Dva su dijela klišeja: matrica i patrica (slika 31). Izbočenje uvelike ovisi o vrsti materijala koji se koristi, ali i o njegovoj debljini. Udubljenje ili izbočenje će biti bolje izraženo kada se koristi deblji i mekši materijal. Za dobivanje otiska potreban je pritisak tiskovne forme na tiskovnu podlogu gdje nastaje motiv. Ovom tehnikom tiska ne otiskuje se boja. Proizvod može izgledati i luksuzno kada se koristi kombinacija zlatotiska – fleksotiska i slijepog tiska – blindrucka. [26]



Slika 30 Slijepi tisak [27]

Nije nužno korištenje samo jedne vrste papira, oni mogu biti različitih karakteristika. Veliku ulogu za bolji efekt ima boja papira. Ona se uvijek prilagođava grafičkom vizualu. Slijepi tisak se koristi za: vizit karte, zahvalnice, omote knjiga, pozivnice, diplome,... [28] Možemo ga vidjeti i na ambalažama za lijekove (slika 32). Na lijekovima pronalazimo Braillovu abecedu kako bi rukovanje tim lijekovima bilo moguće i slijepim osobama. Osim toga, služi kao i zaštita od krivotvorenja. Metal ili fotopolimer su materijali od kojih tiskovna forma za slijepi tisak može biti izrađena. Fotopolimerne tiskovne forme imaju sličnost sa formama za fleksotisak, a metalne se dobivaju od magnezija ili mesinga. [6]



Slika 31 Postupak u tisku

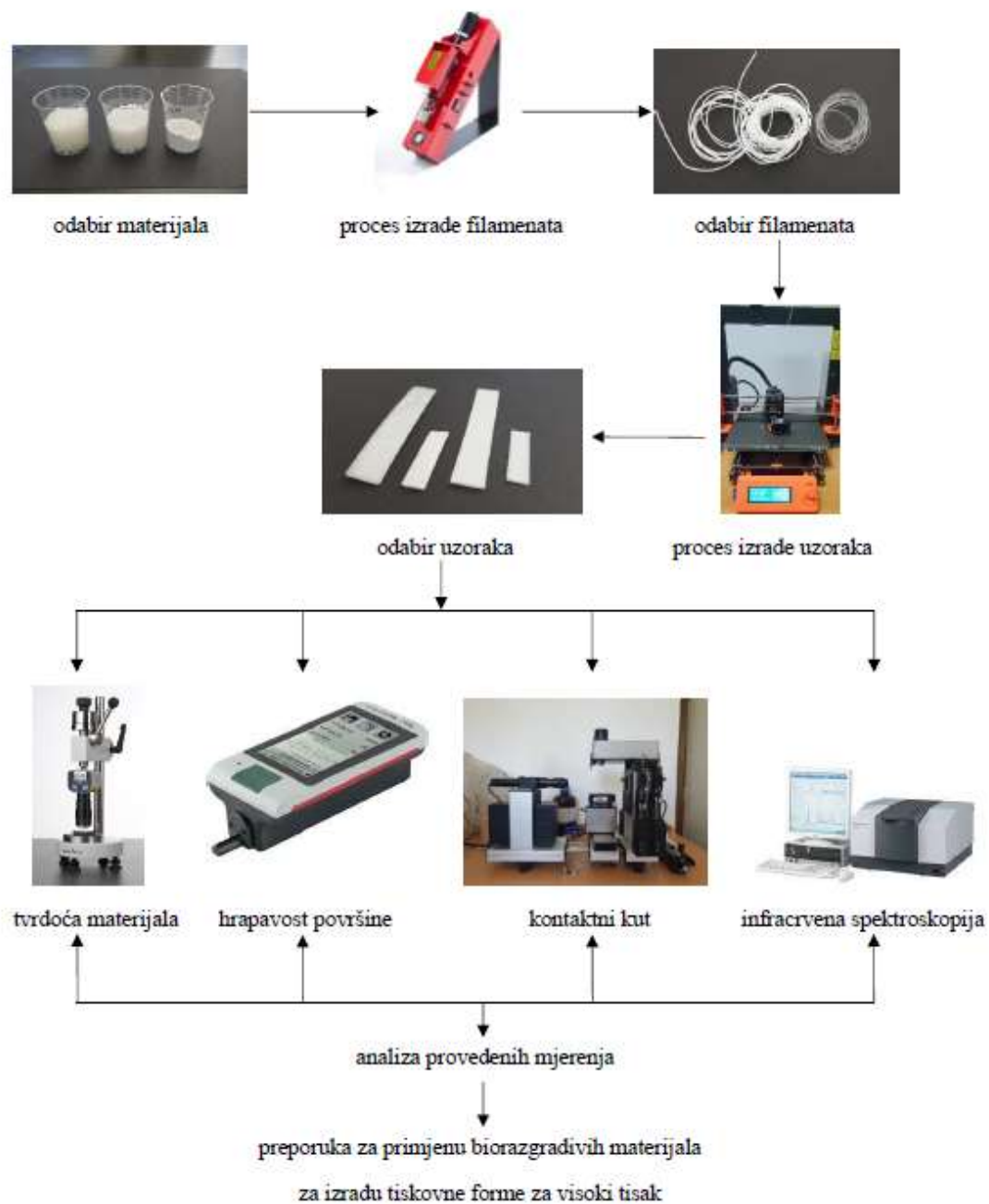


Slika 32 Braillovo pismo otisnuto slijepim tiskom [29]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Metodologija i plan istraživanja

Osnovni materijali koji su korišteni u istraživanju su biorazgradivi materijali PLA (polilaktidna kiselina) i PCL (polikaprolakton). Radi proširenja područja primjene dobivenih mješavina, u PLA/PCL mješavine različitih udjela dodane su čestice nanopunila silicijevog (IV)-oksida, silike (SiO_2). Istraživanja su pokazala da se dodatkom nanočestica silike mogu mijenjati svojstva međupovršine polimer/polimer, odnosno da nanopunilo djeluje kao kompatibilizator, što se očituje promjenom mješljivosti materijala i konačnih svojstava polimerne mješavine. Materijali su zamiješani postupkom ekstrudiranja, metodom taljenja. Tijekom ekstruzije, mehaničkom i termičkom obradom dolazi do zamješavanja komponenti materijala koje je potrebno pripremiti. Izrađeni filament su korišteni za izradu pločica 3D tiskom. Na provedenim materijalima su provedena različita mjerenja radi određivanja njihovih površinskih, strukturnih i mehaničkih svojstava. Mehanička svojstva dobivenih materijala su određena mjerenjem tvrdoće i hrapavosti uzoraka. Metodom kontaktnog kuta određena su površinska svojstva dobivenih uzoraka, strukturna svojstva materijala su promatrana FT-IR spektroskopijom, a vizualna analiza je provedena mikroskopom.



Slika 33 Plan istraživanja

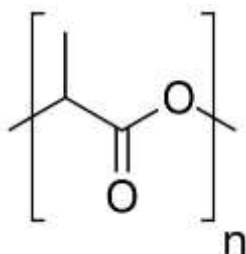
3.2. Materijali

Polimeri su molekule organskog podrijetla sastavljene od velikog broja (nekoliko stotina do desetak tisuća) strukturnih jedinica (mera) koje se ponavljaju. Polimeri se općenito mogu podijeliti na prirodne i sintetske polimere. Prirodni polimeri pripadaju skupini biopolimera, od kojih su građeni živi organizmi (bjelančevine, polisaharidi, nukleinske kiseline). Neki od najpoznatijih prirodnih polimera su: celuloza, guma, škrob, svila, pamuk. Sintetski polimeri dobivaju se polimerizacijom monomera i osnova su za proizvodnju različitih polimernih materijala. Neki sintetski polimeri mogu se dobiti iz obnovljivih sirovina. Sintetski biopolimeri danas se sve češće koriste kako bi se smanjio negativan utjecaj na okoliš sintetskih polimera koji nisu biorazgradivi. Nemogućnost razgradnje sintetskih polimera proizlazi iz sirovina i načina njihove proizvodnje, gdje se iz nafte ekstrahiraju spojevi koji se kemijski obrađuju pri čemu nastaju petrokemijski spojevi koji prirodno nisu prisutni, a iz kojih se dalje proizvode polimeri. Za takve sintetske polimere ne postoje enzimi niti mikroorganizmi koji bi ih razgradili.

Jedan od poznatih biorazgradivih polimera je polilaktid (polilaktidna kiselina, PLA), čija je struktura prikazana na slici 24. Klasificira se kao termoplastični poliester. Posljednjih desetljeća intenzivno se istražuje kako bi zamijenio klasične polimere dobivene iz fosilnih goriva, s jednakim ili boljim mehaničkim, kemijskim i biološkim svojstvima. Može se dobiti od mliječne kiseline koja se pak dobiva fermentacijom iz obnovljivih izvora kao što su kukuruz, šećer, sirutka. Standardni tipovi PLA su prozirni i njihov sjaj je izrazito visok. Temperatura koju mora dosegnuti prilikom taljenja (T_m) je 170 °C, a prilikom staklastog prijelaza (T_g) 60 °C.

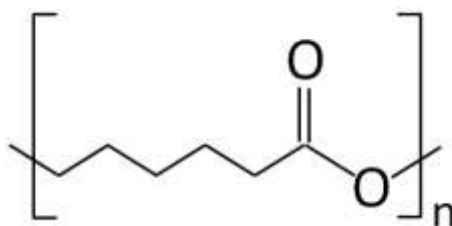
PLA se označava kao zelena plastika koja je dobro iskorištena i čija je uporaba velika u proizvodnji ekološki prihvatljivih ambalažnih materijala. Danas se već primjenjuju na tržištu kao zamjenski materijali za boce, čaše, pribor za jelo, igračke za djecu, filmovi i folije. Razvojem 3D printera započinje i razvoj raznih PLA filamenata za 3D tisak. Također se primjenjuje u medicini za dobivanje vijaka koji se ugrađuju u zglobove, koljena, ruke te za izradu šipki za ligamente. Iskoristiva je u industriji tekstila, ambalaže, poljoprivrede. PLA se pri izradi može lako prilagođavati potrebama

industrije. Polilaktidnu kiselinu mikroorganizmi mogu potpuno razgraditi. Period koji je potreban za potpuno razgradnju je godina dana nakon što se odbaci pri čemu se stvara ugljikov (IV) oksid i voda. [30]



Slika 34 Strukturna formula polilaktidne kiseline [31]

Polikaprolakton (PCL) je biorazgradivi polimer sintetičkog porijekla (Slika 35). Njegova topljivost obuhvaća širok raspon otapala. Hidrofoban je i polukristalan polimer. Za razliku od PLA, PCL ima nisku temperaturu staklastog prijelaza (T_g) oko -60 °C, a talište (T_m) mu je oko 60-65 °C. [19] Ima dobru otpornost na vodu, ulje, otapala. Moguće je i miješanje sa škrobom koji omogućava bolju biorazgradivost materijala. [32] Čistom polikaprolaktonu potrebno je puno vremena kako bi se u potpunosti razgradio, dvije do četiri godine. Iz razloga što postoji manjak enzima, u ljudskom ili životinjskom organizmu nije razgradljiv, dok u prirodi je. Zbog svojih svojstava ima veliki potencijal za korištenje u medicinske svrhe gdje se najviše istražuje u području stvaranja umjetnih tkiva. Koristi se i u stomatologiji. Zbog svoje žilavosti moguće ga je miješati s drugim polimerima. [5]



Slika 35 Strukturna formula PCL-a [33]

Punila su fino dispergirani, praškasti ili kuglasti dodatci koji se mogu umiješati u polimerni materijal i na taj način utjecati na svojstva osnovnog materijala. Većinom se

radi o jeftinim anorganskim materijalima čije su čestice vrlo malih dimenzija, ispod 100 mikrometara. Oblik i veličina čestica punila ovise o načinu pripreme i podrijetlu. [34]

U novije vrijeme, razvojem nanotehnologije, često se u obliku nano-čestica dodaju materijali koji mogu utjecati na svojstva i poboljšati kompatibilizaciju dvaju i više materijala. Pri pripravi takvih materijala nano-čestice punila moraju biti jako dobro dispergirane u polimernoj matrici kako bi jednakomjerno utjecali na poboljšanje svojstava materijala polimera (čvrstoća, krutost, žilavost, toplinska stabilnost, vodljivost i dr.). Moguće ih je dodati kao treću komponentu u matricu radi bolje mješljivosti i stabilnosti osnovnih komponenti. Poznato je da mineralna punila poboljšavaju mehanička i toplinska svojstva polimernih materijala. Tako se npr. umješavanje kalcij karbonata, talka, silike i drugih mineralnih punila u termpolaste koristi kod preradbe polimernih materijala radi poboljšavanja svojstava novo izrađenih polimernih materijala. [35]

Većina amorfnih punila koja se dobivaju brzim procesima imaju sferni oblik, kao primjerice pirogena silika (silicijev dioksid). Netopljiva je u vodi, a najčešće se nalazi u obliku kvarca, a neizostavna je komponenta vode, biljaka i životinja. Pirogena silika se proizvodi sintetskim postupcima (primarno toplinskim postupkom) pri čemu nastaje pirogena/prškasta silica. Pirogena silika je punilo sa sfernim česticama, veličine primarnih čestica 5 – 50 nm koje su sklone stvaranju aglomerata, mikrometarskih veličina. Osim pirogene silike postoji i koloidna silika koja je suspenzija finih amorfnih i sfernih čestica, obično u vodenoj fazi. Pirogena i amorfnja silika često se koriste kao anorganske komponente u polimernim materijalima zbog kemijske stabilnosti, velike specifične površine te lake dostupnosti.

3.3. Priprava mješavina za ekstrudiranje

Kao polimerna matrica u radu je korištena polilaktidna kiselina PLA Inego™ 3251D proizvođača NatureWorks LLC, u koji je umješavan polikaprolakton u različitim udjelima PCL Capa 6800, Perstorp. U manji broj uzoraka je umješana pirogena silika Aerosil 200, Evonik, Njemačka. U tablicama 1. i 2. prikazana su osnovna svojstva materijala.

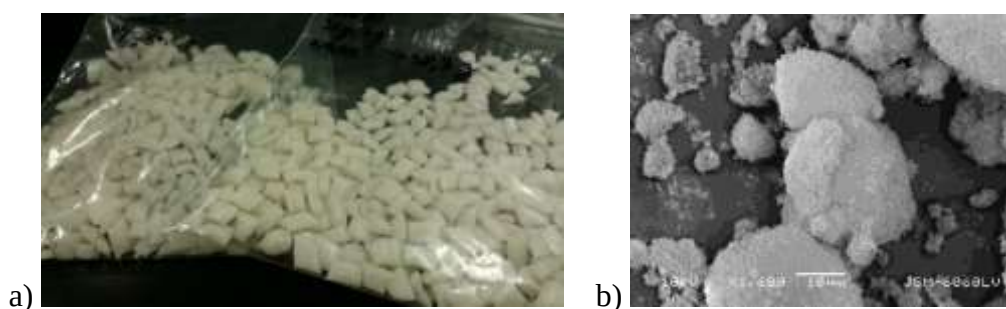
Tablica 1 Svojstva PLA i PCL

Materijal	Fizikalna svojstva			Mehanička svojstva	
	Gustoća (gcm ⁻³)	T _m (°C)	T _g (°C)	Rastezna čvrstoća (MPa)	Prekidno istezanje (%)
PCL	1,145	58-60	-60	20	800
PLA	1,24	150-160	55-60	60	3,5

Tablica 2 Osnovna svojstva SiO₂ nanočestica

	Naziv	CAS No.	Prosječna veličina čestica	Težina (%)
SiO ₂	Aerosil 200	112945-52-5	12	> 99,8

Za postupak ekstrudiranja pripremljene su mješavine s bazom od PLA i dodatkom različitih koncentracija PCL (slika 36). Tablica 3 prikazuje sastav polimernih mješavina. U uzorak PLA/PCL 50/50 umiješane su dodatno nanočestice silike u koncentraciji od 1% i 3%. Masa svake mješavine iznosila je 30 g. Imajući u vidu temperature taljenja (T_m) korištenih materijala, prema tablici 1., za izradu polimernih mješavina uređaj je podešen na temperaturu od 180±5 °C. Nakon početnog umješavanja i taljenja materijala, kroz mlaznicu ekstrudera veličine 1,75 mm dobivena su vlakna mješavina koja su u obliku filamenata korišteni za izradu 3D modela. Izrađeni filamenti su korišteni u izradi pločica dimenzije 40×10×1,4× mm.



Slika 36 PLA, PCL (a) i silika nanočestice, povećanje 1600× (b)

Tablica 3 Uzorci pripremljenih materijala

Uzorak	PLA/PCL	Nanočestice (%)
1.	100/0	-
2.	90/10	-
3.	80/20	-
4.	70/30	-
5.	60/40	-
6.	50/50	-
7.	50/50	1
8.	50/50	3

3.3. Uređaji

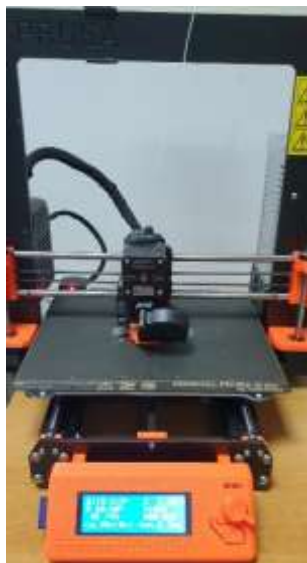
- Za potrebe izrade filamenata korišten je pužni ekstruder Noztek Pro promjera mlaznice 1,75 mm (Slika 37). Filamenti su dobiveni pri temperaturi od 180 ± 5 °C uz broj okretaja puža 60 min^{-1} .



Slika 37 Ekstruder Noztek Pro [36]

- Za izradu polimernih pločica korišten je Original Prusa i3 MK3S 3D pisač (slika 38). 3D pisač radi po metodi taložnog sraščivanja (FDM) i pripada kategoriji ekstruzije materijala. Princip ove tehnike ispisa se bazira na istiskivanju materijala u obliku niti, tzv. filamenta, kroz ekstruzijsku mlaznicu s grijačem. Grijač zagrijava filament do temperature taljenja te ga ekstrudira po radnoj površini koja također može biti zagrijana. Filament se može hladiti i tijekom izlaženja iz mlaznice puhanjem hladnog zraka. Tako se materijal hladi i

stvrđnjava čineći gotovu cjelinu. Ova je tehnika ispisa zbog svoje prihvatljive cijene najraširenija, ali zbog slabije rezolucije i preciznosti izrade ponekad se izrađeni model mora doradivati.



Slika 38 Original Prusa i3

- Za mjerenje tvrdoće materijala korišten je Zwick Roell uređaj za mjerenje tvrdoće različitih materijala po Shore A i Shore D metodi (Slika 39).



Slika 39 Zwick Roell uređaj za mjerenje tvrdoće [37]

- Mahr GmbH PS 10 SET - hrapavost površine je mjerena pomoću elektroničko-mehaničkog uređaja s ticalom (Slika 40).



Slika 40 Uređaj za mjerenje hrapavosti površine [38]

- Za mjerenje površinskih svojstava izrađenih uzoraka korišten je goniometar Dataphysics OCA 30 (DataPhysics Instruments GmbH) i programska podrška SCA 20 (Slika 41).



Slika 41 Goniometar Dataphysics OCA 30

- FTIR spektri PLA/PCL mješavina su snimljeni pomoću Shimadzu IRAffinity-1 FTIR Spectrophotometer spektrometra (Shimadzu Corporation, Japan) (slika 42).



Slika 42 Spektrometar Shimadzu IRAffinity-1 [39]

- mikroskop Olympus BX 5 – omogućava snimanje uzoraka na povećanju od 10× do 1000× (Slika 43).



Slika 43 Mikroskop Olympus BX 5 [40]

3.4. Metode karakterizacije

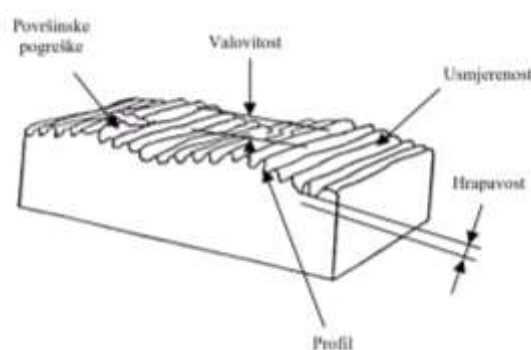
3.4.1. Mjerenje tvrdoće materijala

Tvrdoća materijala je mehaničko svojstvo materijala a definirana je veličinom kojom materijal može biti zarezan, probušen ili podložen abraziji. Takvo svojstvo materijala ovisi o sastavu i strukturi materijala, temperaturi tijela, brzini prodiranja i drugom. Tvrdoća po metodi Shore bazira se na mjerenju elastičnog odskoka probojca (durometra) s čeličnim ili dijamantnim vrhom, koji ima određenu masu i pada na ispitivani materijal. Visina odskoka je proporcionalna tvrdoći materijala. Metoda po Shore-u je pogodna za mjerenje tvrdoće kod plastike (polimera i elastomera) i guma. Pri mjerenju tvrdoće po Shore-u postoji više metoda mjerenja, a najčešće su Shore A i Shore D metoda. Shore A se koristi za mjerenje tvrdoće kod mekih plastika i guma, a Shore D se koristi kod tvrdih plastika i guma. Skala tvrdoće je od 0 za materijale male tvrdoće, kada se igla u cijelosti utisne u uzorak, do 100, kada je dubina utiskivanja 0 ili nema nikakvog utiskivanja. Mjerenje se provodi po ASTM D2240 metodi „Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness“.

Obzirom na svojstva promatranih materijala tvrdoća izrađenih uzoraka je mjerena po Shore D metodi. Postupak se provodi tako da se složi uzorak od nekoliko slojeva materijala, visine minimalno 4 mm.

3.4.2. Mjerenje hrapavosti površine

Hrapavost neke površine je, prema definiciji, odstupanje površine od njenog idealnog oblika koji utječe na nepravilnosti u strukturi površine. Hrapavost površine predstavlja mikrogeometrijsku nepravilnost površine, koja nastaje tijekom postupaka obrade određene površine ili nekih drugih utjecaja iz okoline. Obzirom da se hrapavošću površine može utjecati na morfologiju površine ona u određenim slučajevima može značajno utjecati na funkcionalna svojstva različitih materijala a posebno na mjestima međusobnog spoja pojedinih elemenata (trenje, zračnost, podmazivanje). Na površini materijala postoji čitav niz nepravilnosti (slika 44), a mogu se svrstati u slijedeće osnovne skupine: pogreška oblika, hrapavost, valovitost, usmjerenost i oštećenja. Pod pojmom hrapavosti podrazumijevaju se sve nepravilnosti na površini materijala koje su posljedica specifične obrade materijala, ali koje ne uključuju valovitost, odstupanje od oblika i površinske pogreške [41].



Slika 44 Odstupanja površine

Za određivanje hrapavosti neke površine često se koriste jednodimenzionalni parametri koji se izračunavaju na osnovi dvodimenzionalnog profila površine. Iz tog se razloga veličina hrapavosti mjeri obzirom na srednju referentnu liniju profila neravnine, koja dijeli profil tako da je unutar mjerne duljine l veličina svih kvadrata odstupanja profila od te crte najmanja. Mjerna duljina l ovisna je o vrsti i kvaliteti obrade, te o metodi mjerenja. Izbor metoda profiliranja i parametara hrapavosti definiran je međunarodnim standardima (ISO 11562, DIN 4777, DIN 4762).

Ovisno o karakteristikama profila mjerene površine, parametri hrapavosti se mogu podijeliti u tri osnovne skupine [42-44]:

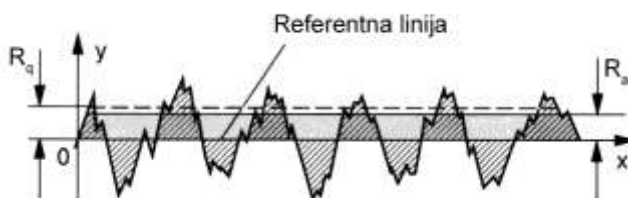
- amplitudni parametri hrapavosti su mjere vertikalnih karakteristika odstupanja površine, odnosno, parametri koji su u potpunosti određeni visinama vrhova ili dubinama dolova ili oboje, neovisno o horizontalnim razmacima hrapavih nepravilnosti površine;
- uzdužni parametri hrapavosti su parametri koji su potpuno određeni uzdužnim razmacima hrapavih nepravilnosti površine, neovisno o amplitudama vrhova i dolova;
- hibridni parametri hrapavosti su parametri koji ovise o amplitudama vrhova i dolova profila, te o horizontalnim razmacima, a ovise o obliku profila.

Za potrebe karakterizacije materijala korištenih u ovom radu određeni su slijedeći parametri hrapavosti:

- R_a - srednje aritmetičko odstupanje profila, koje je jednako srednjoj aritmetičkoj vrijednosti apsolutnih vrijednosti visine profila neravnina na mjernoj duljini l (DIN 4768, ISO/DIS 4287-1)

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (1)$$

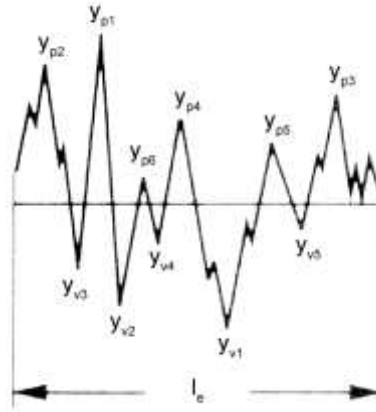
gdje je: R_a [μm] - srednje aritmetičko odstupanje profila, l [μm] - mjerna duljina hrapavosti površine, $y(x)$ [μm] - visina profila hrapavosti s obzirom na srednju referentnu crtu (slika 45).



Slika 45 R_a parametar

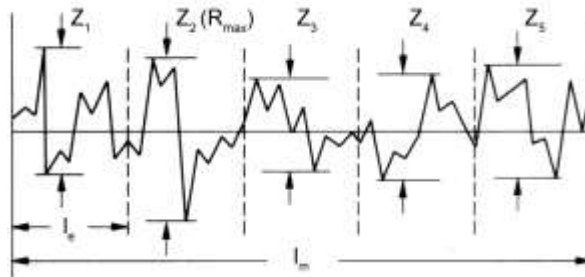
- R_z (ISO) - srednja visina neravnina u deset točaka, – numerički je razlika srednje visine između pet najviših vrhova (p -peak) i pet najnižih dolova (v -valley) unutar referentne duljine, l_e (ISO 4287-1, DIN 4762) (slika 46).

$$R_{z\text{ ISO}} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 y_{pi} + \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 y_{vi} \quad (2)$$



Slika 46 R_z parametar

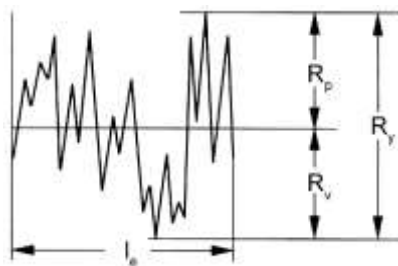
- R_{max} – najveća visina neravnina, razmak između dva pravca koji su paralelni sa srednjom linijom, postavljeni tako da unutar referentne duljine dodiruju najvišu i najnižu točku profila (DIN 4768) (slika 47).



Slika 47 R_{max} parametar

- Najveća visina hrapavosti, R_y – suma visine najvećeg vrha profila R_p i dubine najvećeg dola profila R_v unutar referentne duljine (DIN 4768) (slika 48);

$$R_y = R_p + R_v$$



Slika 48 R_{max} parametar

- Najveća visina vrha profila, R_p – udaljenost između najveće visine vrha profila i referentne duljine, tzv. razina dubine (DIN 4762);

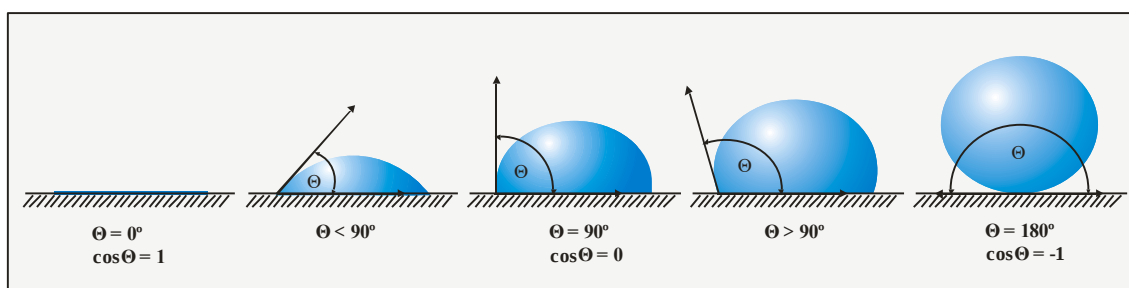
Izdvojeni su parametri koji se najčešće koriste za specifičnu kontrolu trošenja određene površine.

- R_{pk} - reducirana visina vrhova profila, R_{pk} – glavni dio površine koji će u eksploataciji biti najbrže istrošen (DIN 4776);
- R_{vk} - reducirana dubina dolova profila, R_{vk} – prosječna dubina dolova profila (DIN 4776);
- udio materijala, M_{r1} – udio materijala koji odgovara gornjoj granici jezgre hrapavosti profila (udio materijala u vrhovima);
- udio materijala, M_{r2} – udio materijala koji odgovara donjoj granici jezgre hrapavosti profila (udio materijala u dolovima);

3.4.3. Određivanje kontaktnog kuta

Močenje ili kvašenje je površinska pojava do koje dolazi pri kontaktu tekućine s površinom čvrstog tijela. Obzirom da se u prirodi odvijaju samo oni procesi pri kojima se smanjuje slobodna površinska energija sustava, tekućina će močiti čvrsto tijelo samo u slučaju ako mu se pri tom smanjuje površinska napetost, odnosno kada je površinska napetost tekućine manja od površinske napetosti površine u kontaktu. Što se površinska napetost više smanjuje, to se tijelo bolje moći tom tekućinom.

U većini slučajeva, tekućina će moći čvrsto tijelo, jer je njezina površinska napetost uglavnom manja. Iznimka je živa koja ima veliku površinsku napetost, pa ne moći gotovo nijednu čvrstu površinu, već će na njoj formirati oblik kugle. Voda, kao vrlo polarna tekućina, ne moći čvrste nepolarne tvari kao što su parafin, stearin i masti [41]. Po obliku koji poprimaju kapljice tekućine na površini čvrstog tijela može se zaključiti o stupnju močenja površine tom tekućinom (slika 49). Kut Θ , koji se formira na kapljici u sjecištu triju graničnih površina: čvrste, tekuće i plinovite (ili na granici čvrste tvari i dvije tekućine koje se ne miješaju), naziva se kontaktni kut ili kut močenja. Kontaktni kut je kut što ga zatvara čvrsta površina i tangenta povučena na rub kapi tekućine.



Slika 49 Kontaktni kutovi za različiti stupanj močenja površine

Kada je kontaktni kut manji od 90° njegov kosinus je veći od nule ($\cos \Theta > 0$), što govori o dobrom močenju, a ako je kut veći od 90° , kosinus je manji od nule ($\cos \Theta < 0$), riječ je o slabom močenju. U ekstremnim slučajevima, kada je kontaktni kut jednak 0, tekućina će potpuno moći površinu čvrste tvari ($\cos \Theta = +1$), a suprotno tome, kada je kut jednak 180° , močenja neće biti ($\cos \Theta = -1$). Uobičajeno je da se kontaktni kut očitava sa strane polarnije faze. Naravno, pri praktičnom razmatranju raznih veličina kuta močenja treba isključiti ekstremne vrijednosti Θ od 0° , 90° i 180° , jer kap na površini, zbog djelovanja raznih faktora, ne može postići oblik i položaj koji bi odgovarao tim vrijednostima.

Na veličinu kontaktnog kuta utjecat će slobodna površinska energija triju faza, a njihova međuzavisnost prikazuje se Youngovom jednadžbom [45]:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta \quad (3)$$

Pri čemu su:

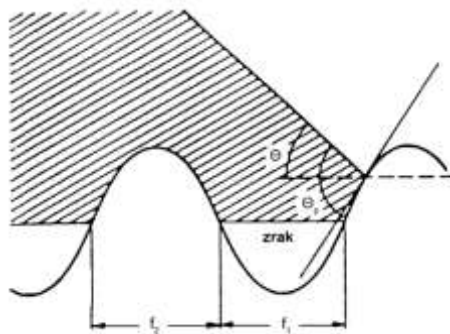
- σ_s - površinska napetost čvrste tvari,
- σ_{sl} - površinska energija između čvrste tvari i tekućine,
- σ_l - površinska napetost tekućine,
- Θ - kontaktni kut.

Poznat je, naime, veći broj metoda za određivanje kontaktnog kuta, kao i niz postupaka kojima se efekt močenja, u ovisnosti o tehnološkim zahtjevima, može povećati ili smanjiti. Najčešće se na efekt močenja utječe promjenom strukture površine, sastavom tekuće faze ili primjenom električnog polja na granici faza.

Diskontinuirane površine, odnosno ohrapavljene površine, poput površina tiskovnih formi, ponašaju se na granici faza kruto-tekuće nešto drugačije nego sitnozrnate ili glatke površine. Kod njih se kut močenja definira izrazom (4):

$$\cos \Theta_r = r \cos \Theta \quad (4)$$

gdje je r udio geometrijske površine prema stvarnoj površini. Prema ovom izrazu, ako je $\Theta < 90^\circ$, u ovisnosti o hrapavosti površine kut močenja se smanjuje, a povećava se u slučajevima kada je $\Theta > 90^\circ$. Kako se vidi iz izraza (4), močenje određene površine tekućinom će biti jače izraženo s porastom hrapavosti (kut Θ se smanjuje). Međutim, u nekim slučajevima može doći i do suprotne situacije. Naime, na površinama čiji je diskontinuitet jače izražen pojavljuje se tzv. "zračna zamka" (slika 50).



Slika 50 Mogući model močenja uz "zračnu zamku"

Tekuća faza u takvoj situaciji ne penetrira u pore na površini krute faze već se oslanja na mjehuriće zraka u udubljenim dijelovima profila površine. Time se uspostavlja sasvim drugačija dispozicija pojedinih elemenata sustava, koje daju drugačiji, prividno veći kut močenja između krute faze i tekućine. Prividni kut močenja (Θ_p) može se u takvim slučajevima odrediti kao (26):

$$\cos \Theta_p = r f_1 \cos \Theta_1 - f_2 \quad (5)$$

Takva situacija ovisit će i o karakteru tekućine, napetosti površine tekućine i tlaka zraka u porama površine. Kakvo će zapravo biti močenje određene površine tekućinom, ovisit će i o pH vrijednosti otopine, napetosti površine, dodanim anionima, površinskom naboju itd.

3.4.4. Infracrvena (IR) spektroskopija

IR spektroskopija instrumentalna je metoda koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja IR dijela spektra i neke tvari na temelju identifikacije funkcionalnih skupina prisutnih u molekulima.

IR spektroskopija podrazumijeva područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2,5-15,0 mm. Rezultat mjerenja je spektar koji prikazuje snimku apsorbiranog svjetla u odnosu na valne duljine. Infracrveni spektar daje prikaz karakterističnih vrpca funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva. Tijekom mjerenja će biti apsorbirano svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekulima, odnosno frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije.

Iz podataka o valnom broju na kojima se pojavljuju određene vrpce moguće je definirati tip molekule i vrsta veze koja u promatranoj molekuli postoji. Na taj način se neka molekula može se svrstati u određenu skupinu molekula ovisno o očitanim karakterističnim vezama/skupina, ali se za informaciju o kompletnoj strukturi molekule moraju primjenjivati i druge metode karakterizacije materijala [46].

4. REZULTATI I DISKUSIJA

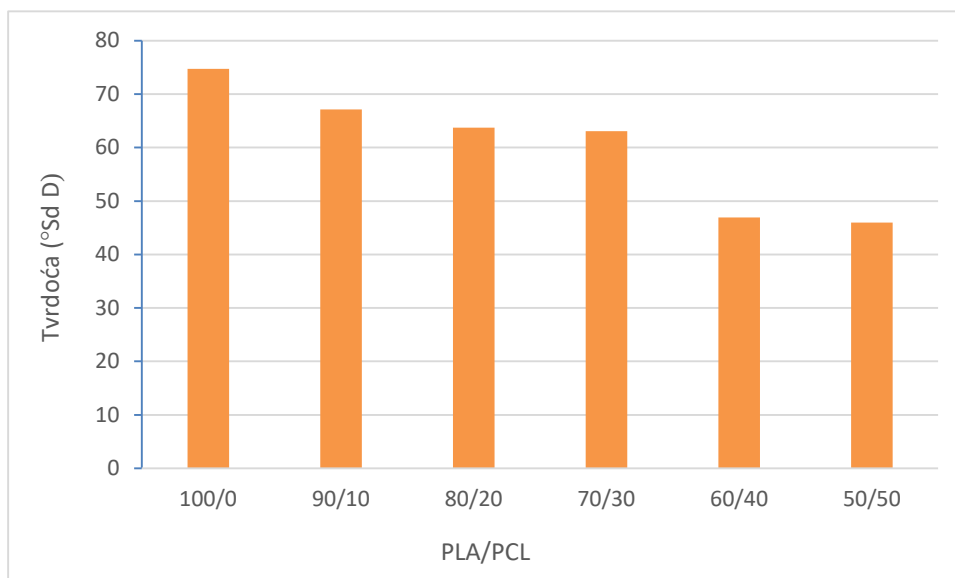
4.1. Rezultati mjerenja tvrdoće materijala

Mjerenja tvrdoće promatranih uzoraka su provedena koristeći durometar, po metodi Shore D. Mjerenja su provedena na 10 različitih mjesta uzoraka te su srednje vrijednosti prikazane u Tablici 4.

Tablica 4 Rezultati mjerenja tvrdoće materijala

PLA/PCL	SiO ₂ (%)	°Sh D	SD
100/0	-	74,73	1,61
90/10	-	67,15	2,33
80/20	-	63,70	1,92
70/30	-	63,09	1,69
60/40	-	46,90	2,91
50/50	-	45,99	2,29
50/50	1	49,05	2,20
50/50	3	59,79	3,05

Kao što je vidljivo u Tablici 4. najveća vrijednost tvrdoće je izmjerena na uzorku čistog PLA i iznosi 74,73 °Sh D. Dodavanjem PCL-a u mješavinu tvrdoća se smanjuje i najmanja je vrijednost dobivena na uzorku s ujednačenim udjelom PLA i PCL-a (45,99 °Sh D). Takvi su rezultati očekivani jer je poznato da je PLA krt i lomljiv materijal te se u nekim slučajevima ne može koristiti kao samostalni materijal [47]. Kako bi se prevladala ta ograničenja, PLA se često umješava s PCL-om [48-49] jer PCL ima je relativno dobru miješljivost i kompatibilnost s drugim polimerima. U proizvedenim polimernim mješavinama, dodavanjem PCL -a može se poboljšati otpornost na pucanje i zbog njegovih dobrih elastičnih svojstava. Istraživanja objavljena na ovu temu pokazala su da miješanje PLA i PCL dovodi do smanjenja krutosti i čvrstoće proizvedenih mješavina uz ograničeno poboljšanje žilavosti [50-51]. Uvidom u dobivene rezultate može se zaključiti da dodatak PCL utječe na smanjenje tvrdoće promatranih uzoraka, što se može i vidjeti na dijagramu na slici 51.



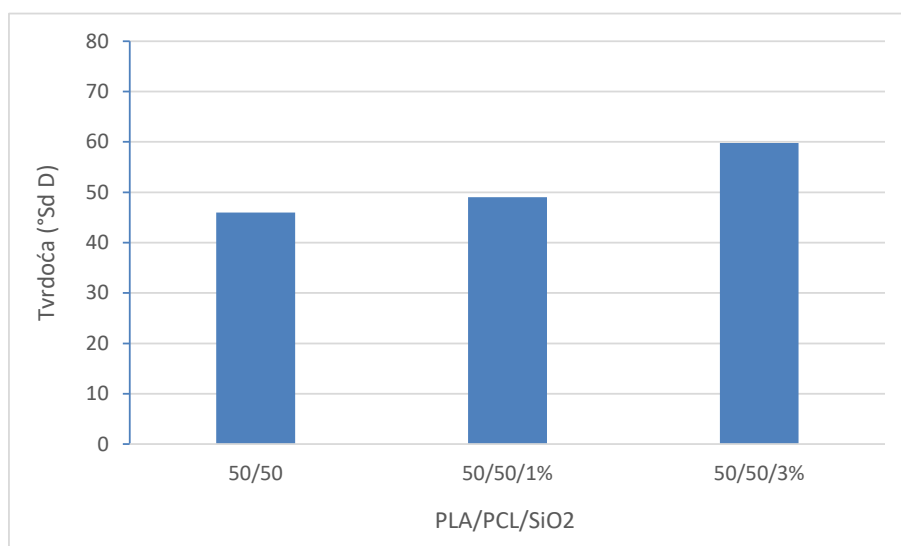
Slika 51 Ovisnost tvrdoće materijala o sastavu PLA/PCL komponenti

Do sada provedena istraživanja su pokazala da materijali koji se koriste u industriji za izradu reljefnih otisaka mogu imati različitu tvrdoću, ovisno o vrsti materijala koji je korišten u izradi tiskovnih formi ali i primjeni. Tiskovne podloge veće gramature zahtijevaju i primjenu tiskovnih formi koje su veće tvrdoće i obrnuto. Tako će na primjer, polimerne tiskovne forme na aluminijskoj podlozi imati tvrdoću od 75 do 80 °Sh D, a polimerne tiskovne forme na poliesterskoj podlozi od 60 do 75 °Sh D [52]. Na temelju tih podataka može se zaključiti da polimerne mješavine sastava PLA/PCL 70/30, 80/20, 90/10 i čisti PLA bi se mogle koristiti u izradi tiskovnih formi za reljefni tisak i za tehniku otiskivanja folijom.

Iako najveću tvrdoću pokazuje uzorak bez dodatka PCL-a i nanočestica, čisti PLA se ne bi mogao koristiti za izradu tiskovnih formi za izradu reljefnih otisaka, odnosno folijotisak, jer tijekom procesa utiskivanja može doći do pucanja tiskovne forme zbog izražene krtosti PLA.

Nadalje, rezultati tvrdoće izmjereni na uzorcima s dodatkom nanočestica silike (1% i 3%) pokazali su da nanočestice isto utječu na tvrdoću promatranih materijala. Naime, istraživanja koja govore o mješljivosti PLA i PCL pokazala su da postoji slaba adhezija između navedenih komponenata (imaju različitu temperaturu tališta) te da su PLA i PCL međusobno nemješljivi polimeri [48-52]. Takva saznanja mogu, unatoč optimalnoj

tvrdoci promatranih mješavina, uzrokovati određene negativne posljedice za njihovu primjenu u reljefnom tisku. Iz tog se razloga u navedenu mješavinu može dodati i treća komponenta u obliku kompatibilizatora koja bi poboljšala mješljivost PLA i PCL-a. Na tu temu su provedena određena istraživanja koja su pokazala da mješavine PLA/PCL s dodatkom treće komponente pokazuju širok raspon fizičkih svojstava i biorazgradivosti, što se može kontrolirati podešavanjem udjela komponenti i uvjeta miješanja. U tu svrhu su u mješavinu PLA/PCL 50/50 dodane nanočestice SiO_2 kako bi se istražila daljnja svojstva pripremljenih materijala. Rezultati tvrdoće su pokazali da se tvrdoća povećava jer materijal sadržaja PLA/PCL 50/50 ima tvrdoću 45,99 °Sh D, a dodatak nanočestica uzrokuje određeno povećanje, odnosno PLA/PCL/ SiO_2 50/50/1% ima tvrdoću 49,05 °Sh D, a materijal u sastavu PLA/PCL/ SiO_2 50/50/3% ima tvrdoću 59,79 °Sh D. Rezultati su prikazani i u dijagramu na slici 52.



Slika 52 Ovisnost tvrdoće materijala o sastavu PLA/PCL/SiO₂ komponenti

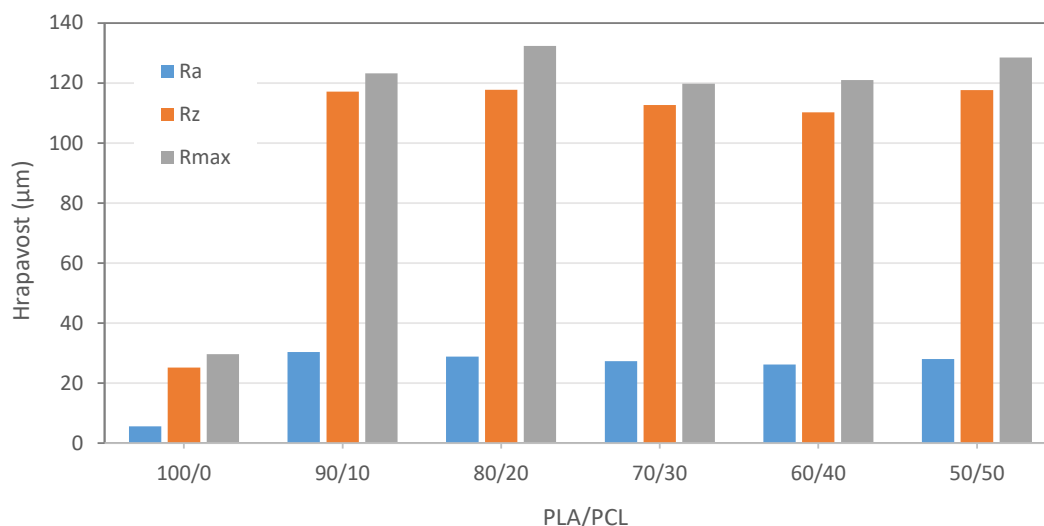
4.2. Rezultati mjerenja hrapavosti površine

Hrapavost površine je mjerena na uzorcima kako bi se utvrdila površinska struktura promatranih materijala. Hrapavost je mjerena mehaničkim uređajem s ticalom. Svako mjerenje je provedeno po deset puta na različitim mjestima uzoraka. U Tablici 5 prikazani su rezultati srednje vrijednosti izračuna parametara R_a , R_z , R_{max} , R_p , R_v , R_{pk} , R_{vk} , M_{r1} , M_{r2} . Referentna duljina u smjeru X osi je iznosila 4 mm.

Tablica 5 Rezultati mjerenja parametara hrapavosti

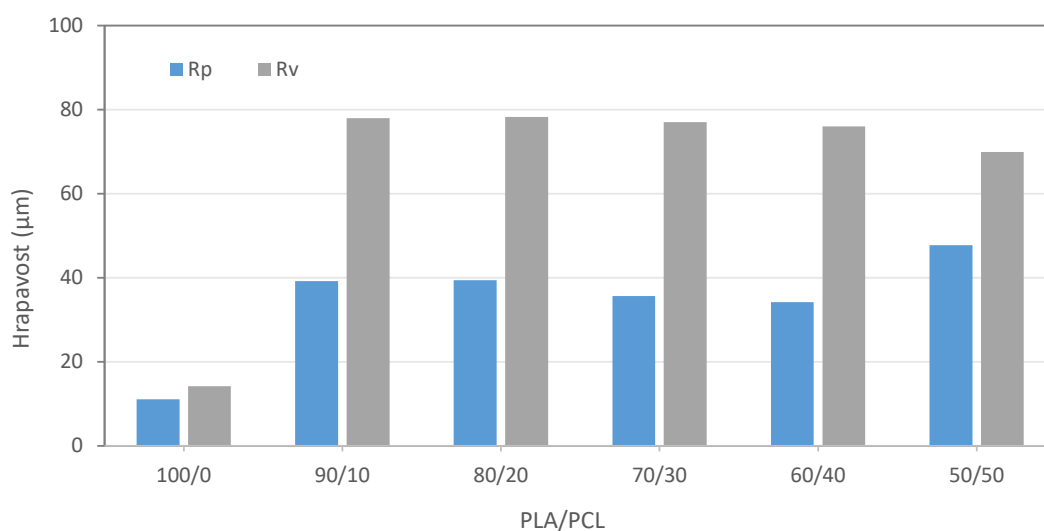
	Ra	Rz	Rmax	Rp	Rv	Rpk	Rvk	Mr1	Mr2
PLA 100	5,67	25,24	29,69	11,05	14,19	0,31	1,57	4,59	81,16
SD	0,40	1,78	4,49	1,80	1,28	0,81	3,54	5,40	4,16
PLA/PCL									
90/10	30,34	117,19	123,28	39,22	77,98	1,61	80,13	1,21	59,62
SD	1,25	3,63	4,45	1,59	3,13	1,91	4,52	1,25	2,35
PLA/PCL									
80/20	28,86	117,73	132,41	39,43	78,29	4,26	66,28	2,39	64,87
SD	2,05	7,01	8,59	3,53	5,30	3,66	24,44	1,48	6,67
PLA/PCL									
70/30	27,33	112,69	119,77	35,63	77,05	2,70	76,37	1,91	60,42
SD	1,12	3,61	5,15	2,88	1,81	2,62	2,68	1,82	1,86
PLA/PCL									
60/40	26,18	110,23	121,00	34,19	76,04	2,39	75,86	1,67	59,83
SD	0,98	4,69	5,73	2,58	3,93	1,86	3,79	1,30	3,02
PLA/PCL									
50/50	28,06	117,70	128,47	47,77	69,93	4,15	34,76	1,62	78,56
SD	2,64	12,57	13,43	7,48	5,47	3,18	17,21	1,36	7,85
PLA/PCL									
0/50/1SiO ₂	16,21	75,37	97,85	24,10	51,26	7,93	45,76	4,80	70,78
SD	3,08	11,53	25,97	5,21	6,99	8,27	11,62	2,68	5,01
PLA/PCL									
0/50/3SiO ₂	27,93	114,00	124,05	36,59	77,40	3,99	74,83	1,98	61,98
SD	1,48	3,44	6,76	1,78	2,64	3,39	4,85	1,37	3,25

Slike 53 do 56 prikazuju rezultate izmjerenih parametara hrapavosti. Slika 53 prikazuje parametre hrapavosti R_a , R_z i R_{max} na uzorcima PLA/PCL. Prema rezultatima R_a parametra, koji prikazuje srednje aritmetičko odstupanje profila može se vidjeti da je hrapavost najmanja na uzorku čistog PLA. I ostali parametri prikazani u tom dijagramu, R_z (srednja visina neravnina u deset točaka) i R_{max} (najveća visina neravnina) su najmanje izraženi na čistom PLA. Vrijednosti istih parametara, izmjerene na drugim uzorcima su znatno više, što je više izraženo na parametrima R_z i R_{max} . Takvi su rezultati vjerojatno posljedica načina umješavanja PCL komponente u PLA bazu, gdje uslijed povišene temperature dolazi do taljenja, prvo PCL-a (ima nižu T_m), a zatim PLA što može uzrokovati formiranje vlakna filamenata koji imaju neujednačen sastav po cijeloj promatranoj dužini. Iz tog razloga filamenti nisu jednake i konstantne debljine već njihova debljina varira, između 1,2 i 1,8 mm. Na taj način, tijekom ispisa, takve nepravilnosti uzrokuju i povećanje neravnina u strukturi uzoraka što rezultira i većim vrijednostima parametara hrapavosti.



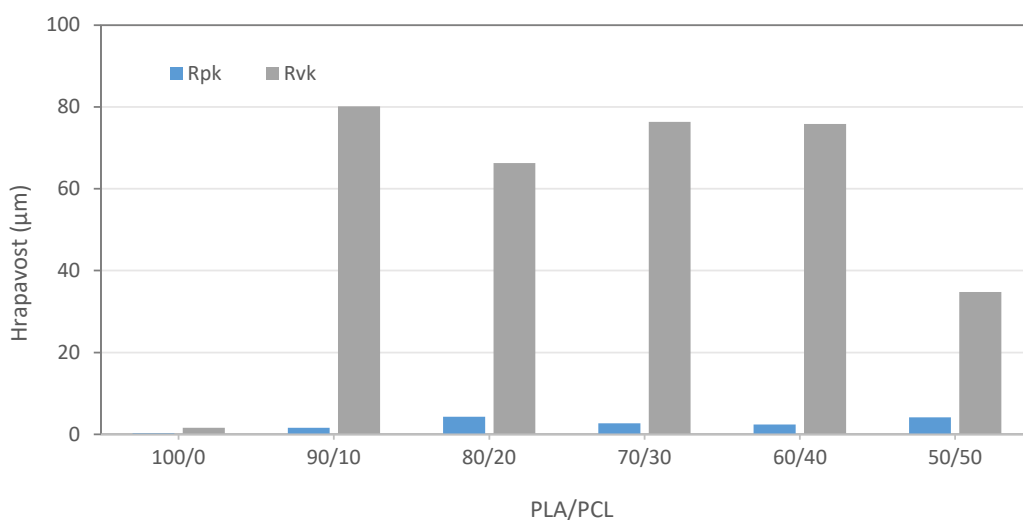
Slika 53 Parametri hrapavosti R_a , R_z i R_{max} na uzorcima PLA/PCL

Slika 54 prikazuje parametre hrapavosti R_p i R_v na uzorcima PLA/PCL. Kao što se može vidjeti, najniže vrijednosti parametara su izmjerene na čistom uzorku PLA. Najveća visina vrha profila (R_p) je izmjerena na uzorku PLA/PCL 50/50 što govori da taj uzorak ima najviše iskazane neravnine u području iznad referentne duljine. Vrijednosti hrapavosti koje ukazuju na neravnine u udubljenjima profila (R_v) ujednačene su na svim uzorcima s PLA i PCL komponentama a najviše vrijednosti su izmjerene na uzorcima PLA/PCL 90/10 i 80/20.

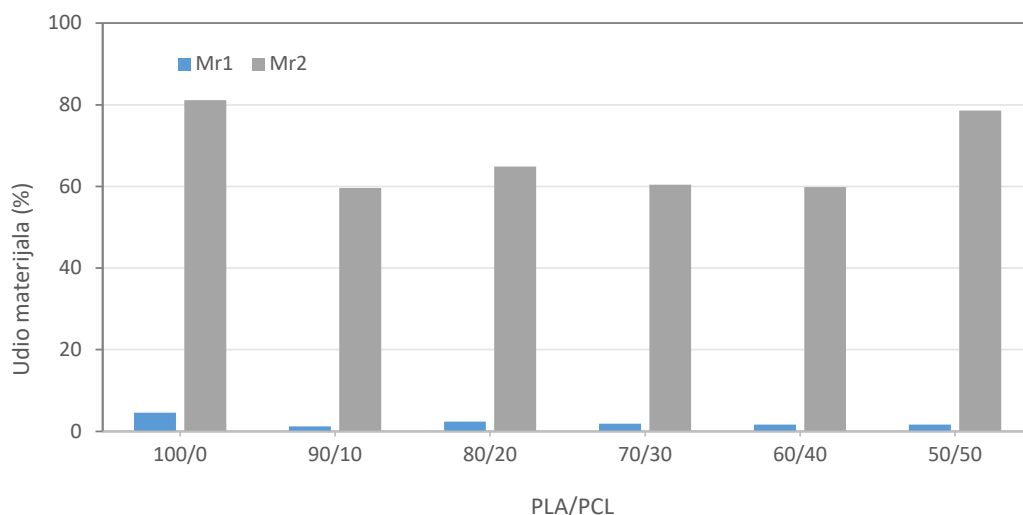


Slika 54 Parametri hrapavosti R_p i R_v na uzorcima PLA/PCL

Slika 55 prikazuje parametre hrapavosti R_{pk} (reducirana visina vrhova profila) i R_{vk} (prosječna dubina dolova profila) na uzorcima PLA/PCL. Kao što se može vidjeti, na čistom uzorku PLA su izmjerene najniže vrijednosti, što je u skladu s dosadašnjim rezultatima parametara hrapavosti. Na drugim uzorcima R_{pk} parametar također ima relativno niske vrijednosti, što je izuzetno povoljno obzirom na namjenu pripremljenih materijala, a imajući u vidu da R_{pk} parametar ukazuje na glavni dio površine koji će u eksploataciji materijala biti najbrže istrošen. R_{vk} parametar daje informaciju o prosječnoj dubini dolova profila i iz dijagrama možemo vidjeti da je dubina najveća na uzorku PLA/PCL 90/10, a najmanja na uzorku PLA/PCL 50/50.



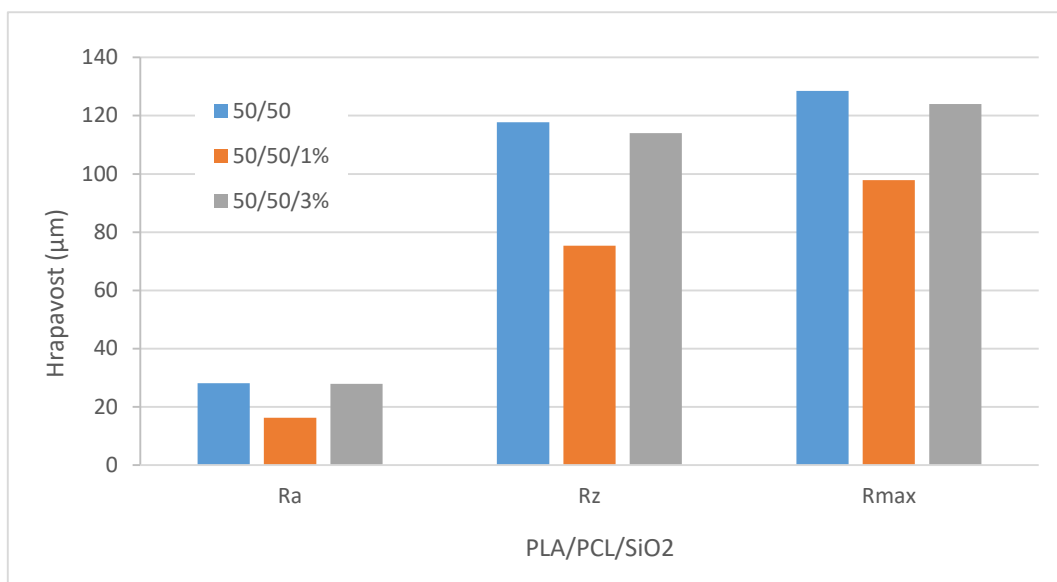
Slika 55 Parametri hrapavosti R_{pk} i R_{vk} na uzorcima PLA/PCL



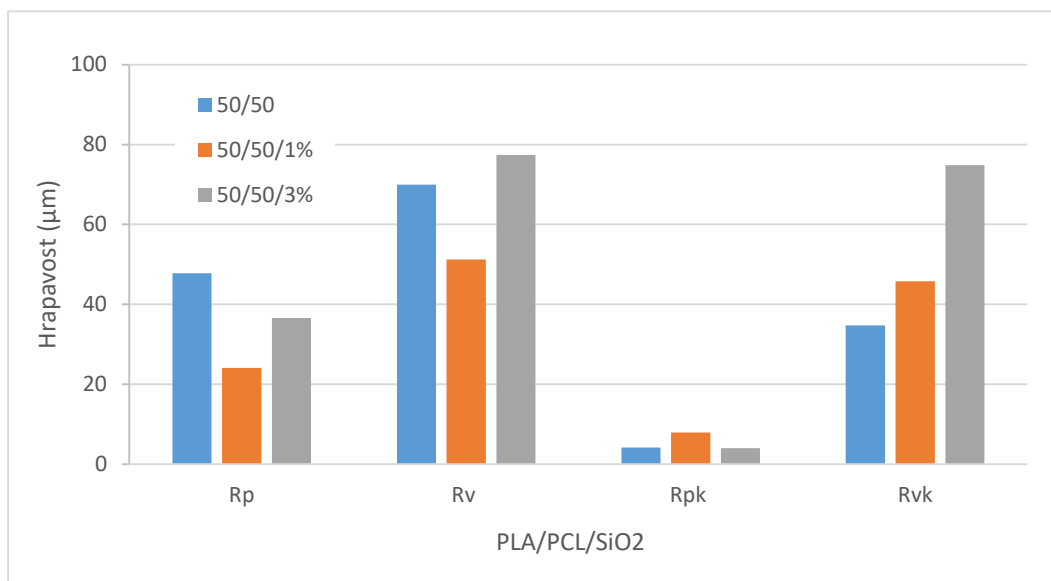
Slika 56 Udio materijala u vrhovima i dolovima na uzorcima PLA/PCL

Prema rezultatima na slici 56 gdje je prikazana informacija o udjelu materijala u vrhovima (M_{r1}) i dolovima (M_{r2}) na uzorcima PLA/PCL se može vidjeti da je udio materijala značajno veći ispod referentne linije za sve uzorke. Najveća vrijednost je izmjerena na čistom PLA uzorku, a najmanja na uzorcima PLA/PCL 90/10 i 60/40.

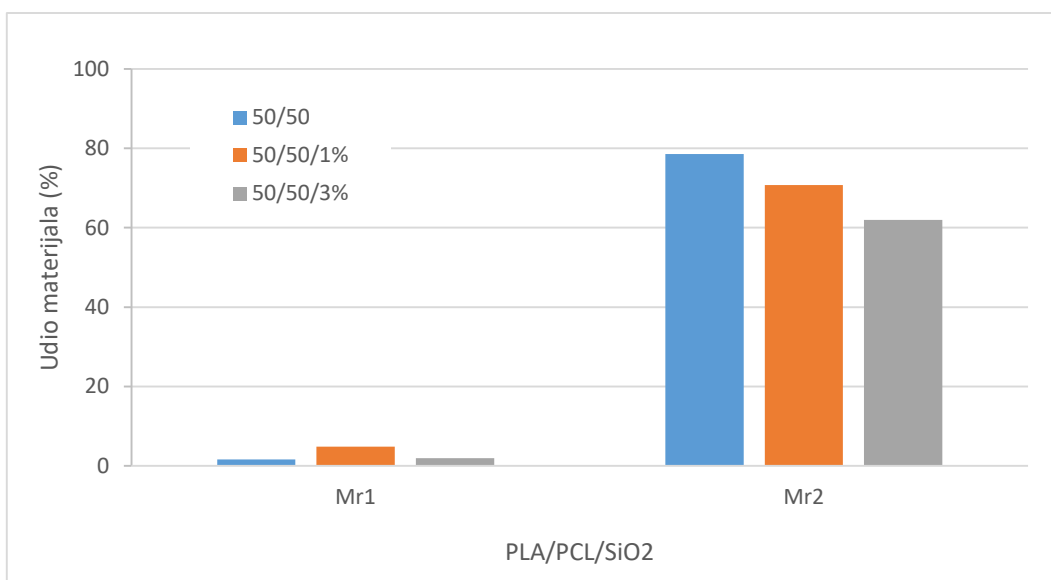
Slike 57 do 59 pokazuju rezultate parametara hrapavosti izmjerene na uzorcima s dodatkom udjela nanočestica kako bi se uvidjelo da li nanočestice, zbog svojstva stvaranja aglomerata mikrometerske veličine, utječu na hrapavost uzoraka. Na uzorcima koji su sastava PLA/PCL 50/50 i dodatka od 1% i 3% SiO_2 najmanje je izražena hrapavost svih parametara na uzorku s 1% SiO_2 . Obzirom da se čestice silike dodaju u dvo i tro-komponentne sustave, kako bi poboljšale mješljivost komponenata, moguće je da dodatak od samo 1% silike upravo utječe na bolju povezanost i strukturu PLA/PCL mješavina. Nadalje, dodatak od 3% SiO_2 daje veće vrijednosti parametara hrapavosti, koje su ipak manje ili ujednačene kao na uzorku bez nanočestica. Jedino parametri koji daju informaciju o udubljenjima promatranog profila, odnosno neravninama u udubljenjima profila (R_v) i prosječnoj dubini dolova profila (R_{vk}) govore da su te vrijednosti više izražene uslijed dodatka 3% SiO_2 .



Slika 57 Parametri hrapavosti R_a , R_z i R_{max} na uzorcima PLA/PCL/ SiO_2



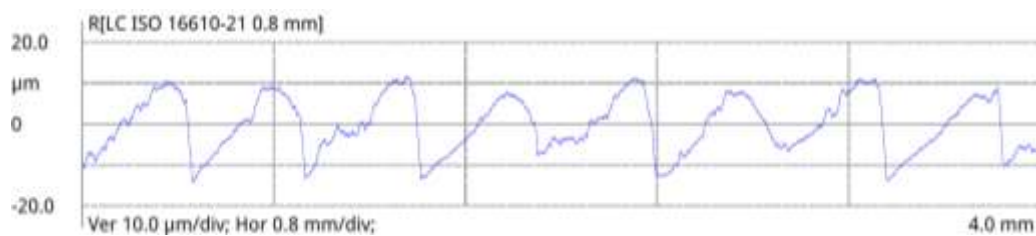
Slika 58 Parametri hrapavosti R_p , R_v , R_{pk} i R_{vk} na uzorcima PLA/PCL/SiO₂



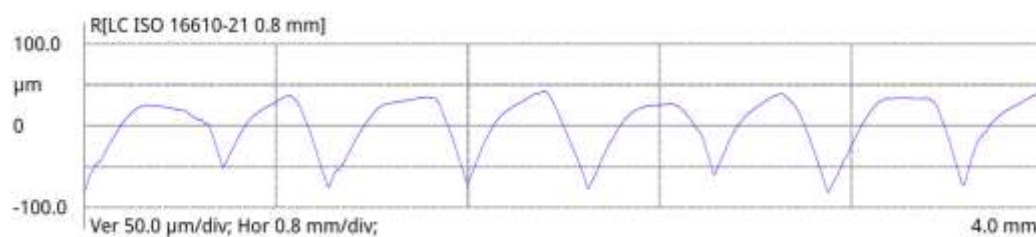
Slika 59 Udio materijala u vrhovima i dolovima na uzorcima PLA/PCL/SiO₂

U nastavku su prikazani profili površine svakog uzorka (Slika 60). Prema prikazanim snimkama profila uzoraka, može se vidjeti da prikazi potvrđuju rezultate mjerenja parametara hrapavosti. Čisti PLA (Slika 60a) ima drugačiji profil od ostalih uzoraka. Profil PLA uzorka ima izraženu nepravilnost u strukturi vrhova i dolova ali je raspon neravnina unutar 10 µm u oba smjera od referentne duljine. Na ostalim uzorcima, s različitim udjelima PLA i PCL-a, profil je relativno pravilnog oblika, s puno većim rasponom neravnina, do 100 µm u oba smjera od referentne duljine. Prema slici 60f na

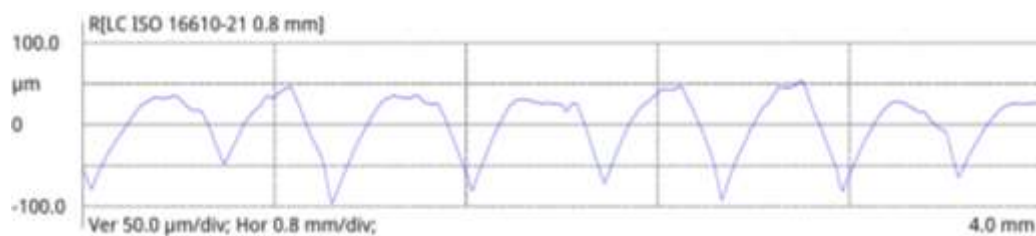
profilu uzorka PLA/PCL 50/50 može se vidjeti jako izraženi vrhovi i dolovi s oštrim prijelazima u udubljenjima dolova i na izbočenim dijelovima vrhova. Dodatak nanočestica, naročito koncentracije 1% (Slika 60g), vidljivo smanjuje takve oštre prijelaze, što je i u skladu s rezultatima parametara hrapavosti.



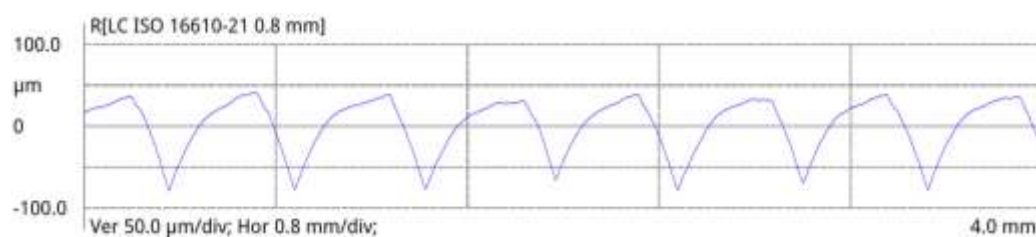
a) PLA/PCL 100/0



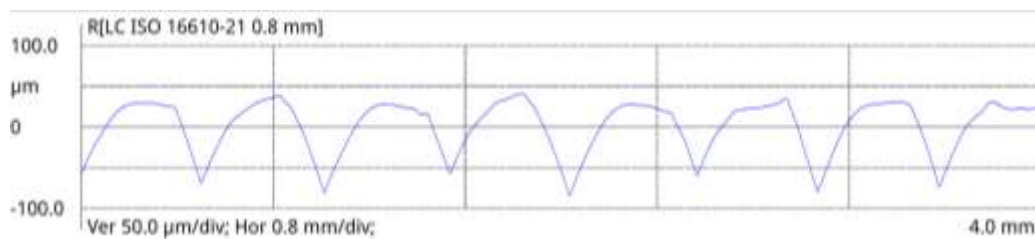
b) PLA/PCL 90/10



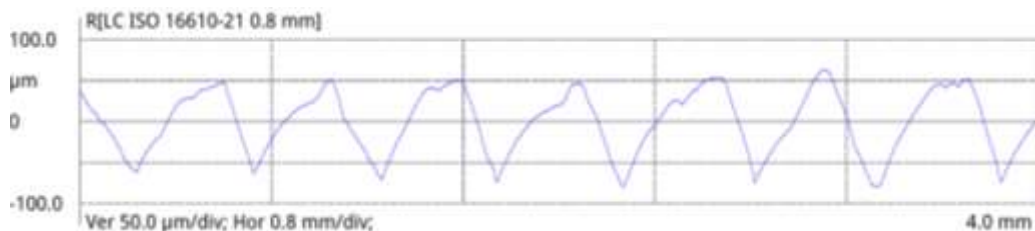
c) PLA/PCL 80/20



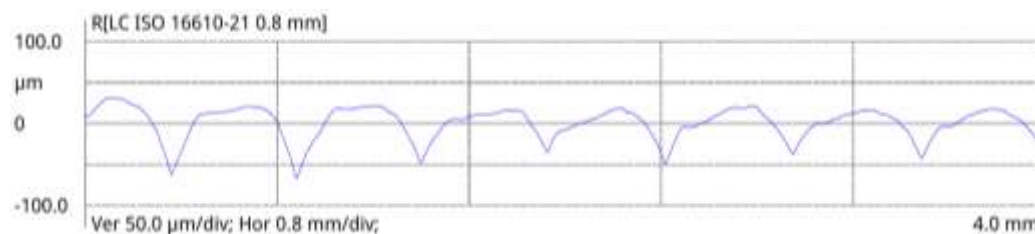
d) PLA/PCL 70/30



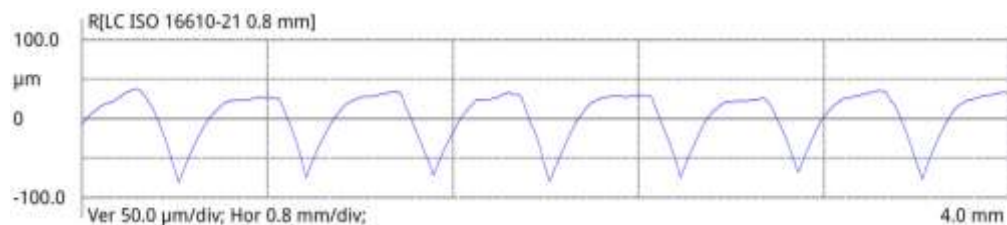
e) PLA/PCL 60/40



f) PLA/PCL 50/50



g) PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1%

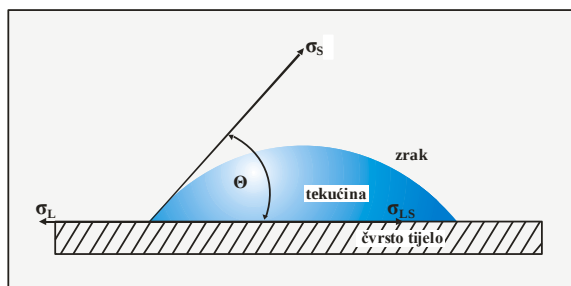


h) PLA/PCL/SiO₂ 50/50/3%

Slika 60 Prikaz profila površine izrađenih uzorka

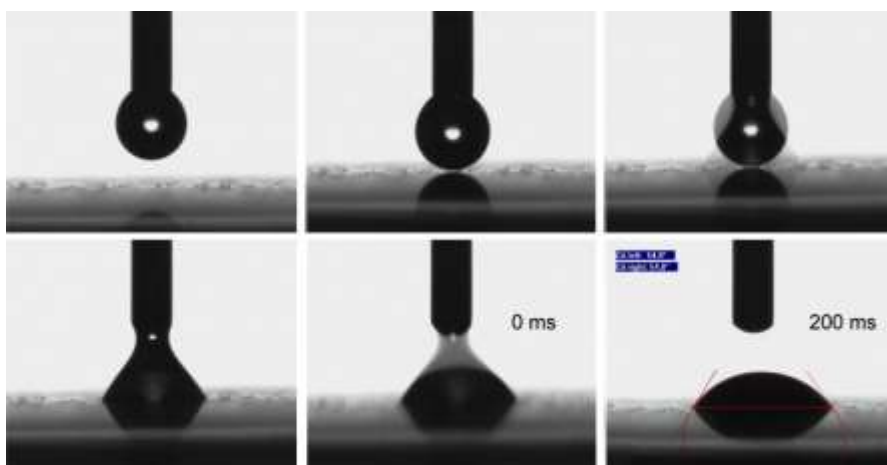
4.3. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta

U istraživanju je korištena "Sessile Drop" metoda za mjerenje kontaktnog kuta, odnosno, metoda ležeće kapi. Prema dosadašnjim istraživanjima, navedenim u literaturi, kap tekućine (npr. vode) će na hidrofilnim površinama tiskovnih formi tvoriti kut manji od 90°, što ovisi o slobodnim površinskim energijama triju faza koje su u kontaktu (slika 61).



Slika 61 Kap tekućine na površini čvrste faze

Za izračun je korištena programska podrška Data Physics SCA20 koja omogućava određivanje statičkog i dinamičkog kontaktnog kuta. Za potrebe ovog istraživanja određivane su vrijednosti statičkog kontaktnog kuta, te je definiran vremenski period mjerenja u trenutku od odvajanja kapi od igle za doziranje do 200 ms moćenja uzoraka kapljevnom. Prikaz formacije kapljice na površini tiskovne forme je prikazan na slici 62.



Slika 62 Formiranje kapi na površini tiskovne forme

Temperatura prostorije je održavana između $22 \pm 0,5^\circ\text{C}$, a volumen kapi je iznosio $1,0 \mu\text{L}$. Kontaktni kut je određivan pomoću Young-Laplasove metode (*Young-Laplace fitting*). Za mjerenje su korištene tri referentne kapljevine, voda, glicerol i dijodometan, poznatih vrijednosti površinske napetosti (γ) te pripadajuće disperzne (γ^d) i polarne (γ^p) komponente (Tablica 6). Svako mjerenje je ponovljeno 10 puta a rezultati srednjih vrijednosti su prikazani u Tablici 7. Za dijodometan, koji je izrazito nepolaran, nije bilo moguće odrediti kontaktni kut na većini uzoraka. Zbog nepolarnosti korištenih

polimernih materijala, ali i strukture površina koje su izuzetno heterogene, nepravilne i hrapave, dijodometan u kontaktu s uzorcima nije formirao kap nego se u potpunosti razlijevao po površini. Na temelju tih saznanja, može se zaključiti da, kontaktni kut dijodometana, osim o površinskoj napetosti, ovisi i o strukturi površine s kojom je u kontaktu te da u promatranom sustavu nije moguće odrediti kontaktni kut. Slike 56 i 57 pokazuju dijagrame s rezultatima kontaktnih kutova na svim uzorcima, izmjerenih s vodom i glicerolom.

Tablica 6 Površinska napetost referentnih kapljevine

Kapjevina	Autori	γ_l^d (mJ/m ²)	γ_l^p (mJ/m ²)	γ_l (mJ/m ²)
Redestilirana voda $\gamma = 2,0 \text{ } \mu\text{S/cm}$	Störm et al.	21,80	51,00	72,80
Glicerol	Van Oss et al.	34,00	30,00	64,00
Dijodometan Čistoće 99,0%	Störm et al.	50,80	0,00	50,80

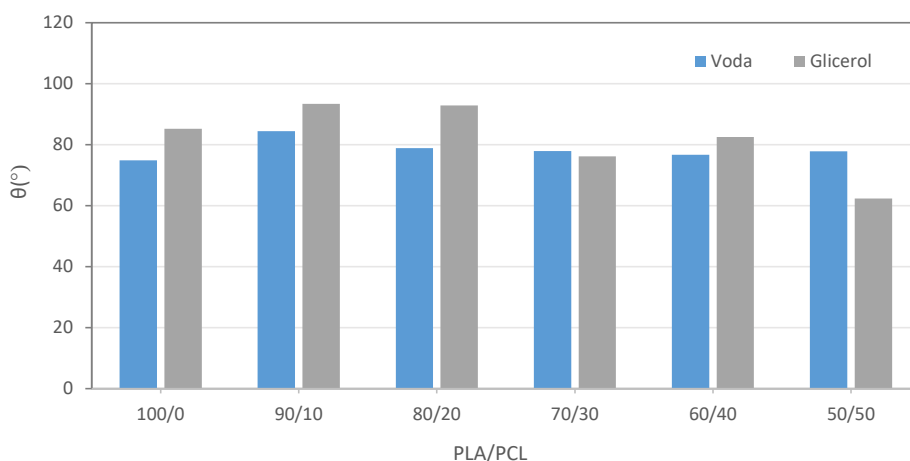
Tablica 7. prikazuje rezultate mjerenja kontaktnih kutova referentnih kapljevine.

Tablica 7 Kontaktni kutovi referentnih kapljevine

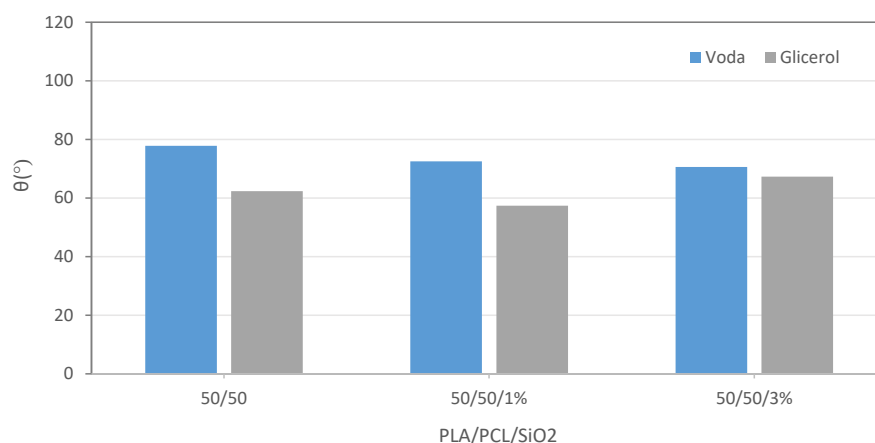
PLA/PCL/SiO ₂	Kontaktni kut θ (°)					
	Voda	SD	Dijodometan	SD	Glicerol	SD
100/0	74,88	2,63	39,99	3,83	85,23	5,66
90/10	84,41	5,09	-	-	93,40	10,75
80/20	78,88	11,20	-	-	92,89	9,63
70/30	77,89	8,01	-	-	76,19	20,07
60/40	76,73	11,79	-	-	82,52	8,23
50/50	77,79	6,31	32,74	6,96	62,35	10,79
50/50/1%	72,47	5,30	33,82	8,47	57,39	9,34
50/50/3%	70,59	5,46	-	-	67,30	9,07

Slika 63 prikazuje rezultate kontaktnih kutova na uzorcima PLA s različitim udjelima PCL-a. Prema navedenim rezultatima može se vidjeti da dodatak PCL-a u PLA uzrokuje male, skoro neznačajne promjene u vrijednostima kontaktnog kuta vode. Povećanje vrijednosti kontaktnog kuta je izmjereno na uzorku PLA/PCL 90/10 (84,41°), a na ostalim uzorcima je kontaktni kut ujednačen s čistim PLA (74,88°). Glicerol, koji ima jednako izraženu polarnu i disperznu komponentu slobodne površinske energije se

mijenja dodatkom PCL-a u PLA. Na uzorcima s manjim udjelom PCL-a kontaktni kut je veći u odnosu na uzorak bez PCL-a, a daljnjim dodavanjem PCL-a kontaktni kut se smanjuje, odnosno, glicerol bolje moči uzorke s većim udjelom PCL-a. Slika 63 prikazuje utjecaj dodatka nanočestica na vrijednosti kontaktnog kuta vode i glicerola. Prema navedenim rezultatima može se vidjeti da dodatak SiO_2 uzrokuje promjenu svojstva površine mješavine PLA/PCL 50/50. Kontaktni kut se dodatkom SiO_2 smanjuje, što znači da voda bolje moči površinu s nanočesticama SiO_2 nego površinu uzorka bez nanočestica. Takav je rezultat i očekivan, obzirom na činjenicu da je SiO_2 u obliku silicijevog dioksida hidrofilan, te očito u interakciji s komponentama PLA i PCL u mješavini uzrokuje određeno povećanje polarnosti površine, odnosno, povećanjem udjela SiO_2 kontaktni kut vode se smanjuje te je bolje močenje površina uzoraka.



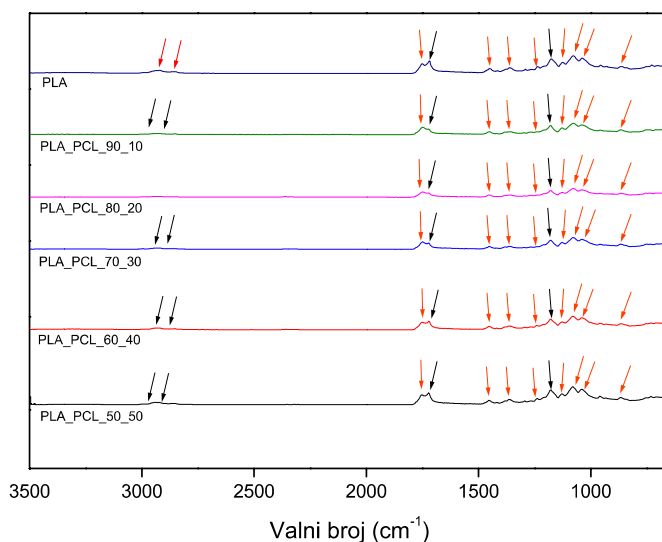
Slika 63 Kontaktni kut na uzorcima PLA/PCL



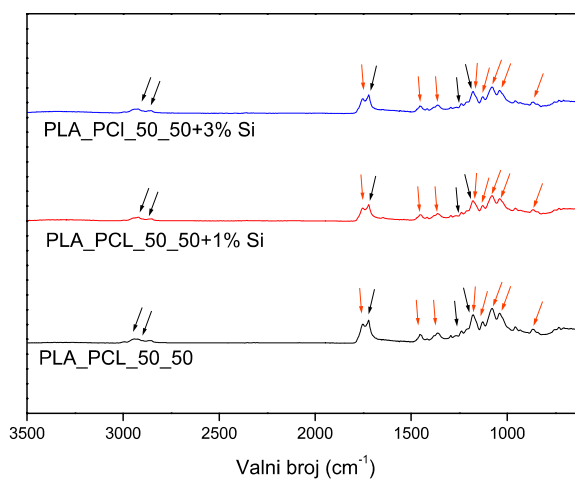
Slika 64 Kontaktni kut na uzorcima PLA/PCL/SiO₂

4.4. FTIR spektroskopija

ATR-FTIR spektroskopija korištena je za identifikaciju prisutnosti funkcionalnih skupina na površini materijala. Rezultati su prikazani na slikama 65 i 66. FTIR spektri PLA i PCL mješavina prikazani su na slici 65 te su na njima označeni signali karakteristični za pojedini materijal. Crvene strelice predstavljaju PLA vrpce, a crne strelice predstavljaju PCL vrpce. Karakteristične vrpce za uzorke PLA/PCL s dodatkom nanočestica su naznačene na slici 66.



Slika 65 FTIR spektri PLA/PCL uzoraka



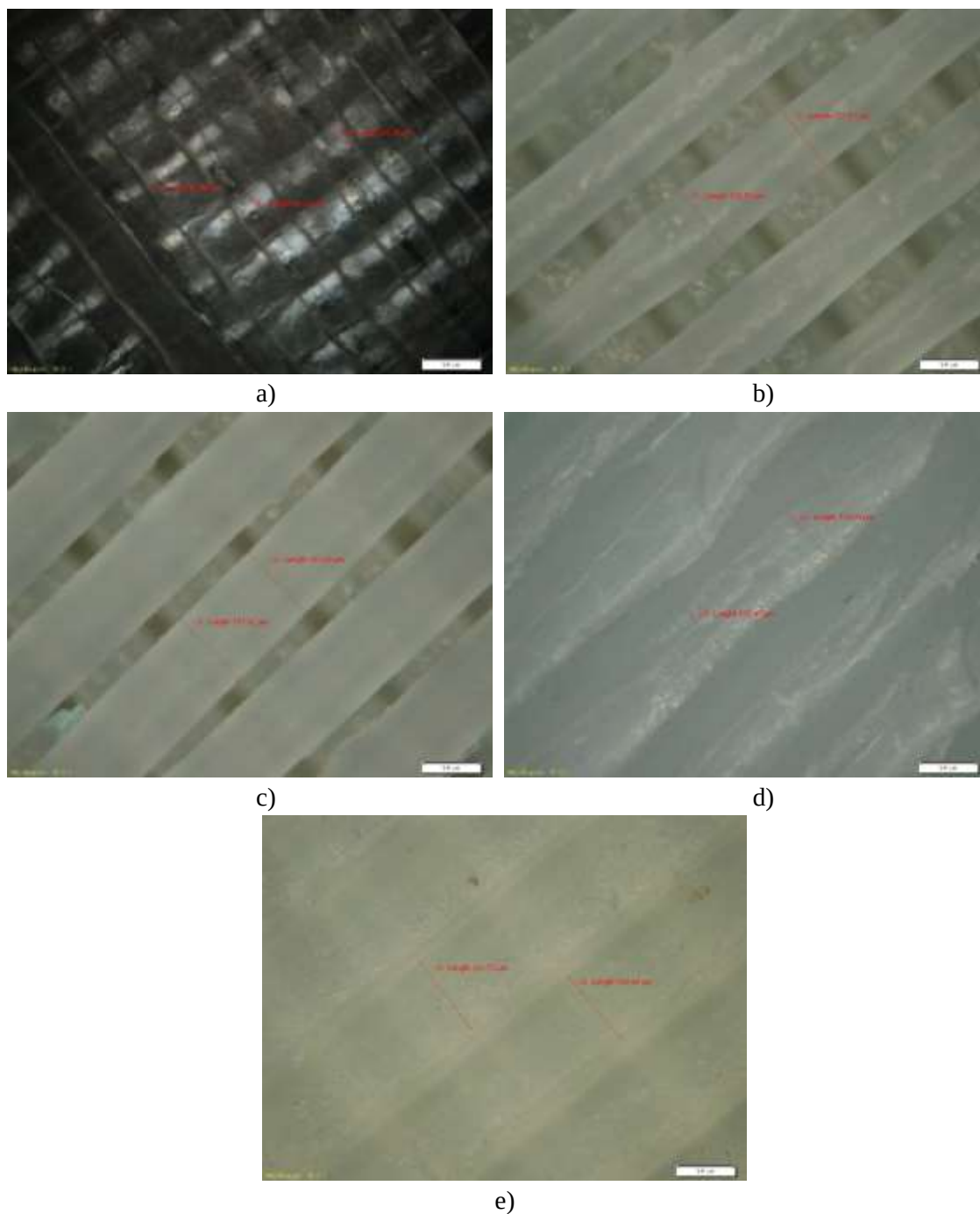
Slika 66 FTIR spektri PLA/PCL/SiO₂ uzoraka

Istezanje CH vrpce pojavljuje se na 2943 i 2864 cm^{-1} za PCL u svim uzorcima osim PLA/PCL 80/20. Istezanje CH specifično za PLA pojavljuje se na uzorcima PLA/PCL pri 2993 i 2947 cm^{-1} . Na svim uzorcima te na uzorcima PLA/PCL 50/50 s dodatkom nanočestica očitano je istezanje C = O skupine s dvije vrpce, jedna pripada PCL na 1720 cm^{-1} , a druga na 1745 cm^{-1} pripada PLA. Na 1452 cm^{-1} CH₃ može se vidjeti uvijanje PLA i pojavljuje se u svim uzorcima. CH deformacija specifična za PLA vidljiva je na 1363 cm^{-1} i također na 1382 cm^{-1} na svim uzorcima. Vrpca na 1268 cm^{-1} predstavlja C = O zavoj PLA i pojavljuje se u svim uzorcima. C-O-C istezanje PCL-a na 1240 također je vidljivo u svim uzorcima. Istezanje C-O pojavljuje se u PLA na 1180, 1130 i 1082 cm^{-1} , a također i u PCL-u na 1294 i 1180 cm^{-1} . Vrh na 867 cm^{-1} predstavlja C-COO istezanje PLA i vidljiv je u svim uzorcima.

U uzorcima nisu uočene značajne promjene u strukturi uzoraka, pa se može zaključiti da unutar uzoraka nije došlo do kemijskih promjena. Također, na spektrima nisu očitane specifične vrpce koje bi predstavljali SiO₂, što bi moglo biti posljedica prekrivanja određenih SiO₂ vrpca sa specifičnim PLA i PCL vrpama, a također i zbog smanjene osjetljivosti uređaja.

4.5. Mikroskopska analiza površine

Radi vizualne procjene i analize promatranih uzoraka prikazane su mikroskopske snimke površine uzoraka. Uzorci su snimljeni pod povećanjem od 10×. Slika 67 prikazuje snimke uzoraka PLA, PLA/PCL 90/10, 70/30, 50/50 i uzorka PLA/PCL 50/50 s dodatkom 3% nanočestica SiO₂. Kao što je vidljivo na snimkama, površinska struktura čistog PLA (67a) je lijepo formirana, vide se tanka vlakna filamenata isprepletenih u smjerovima ispisa. Na uzorcima s dodatkom PCL-a u PLA također se vide vlakna filamenata čija debljina se povećava uslijed većeg udjela PCL-a. Površinska struktura je homogena, a naročito je vidljiva na uzorku s jednakim udjelom PLA i PCL-a (67d). Iz snimaka se može i vidjeti da iako nisu vlakna ujednačene debljine, površina je lijepo formirana bez većih odstupanja. Na slici 67e koja prikazuje površinsku strukturu uzorka s dodatkom 3% SiO₂ može se vidjeti da je debljina filamenata ujednačena, na površini nisu vidljive promjene u strukturi uslijed dodatka nanočestica.



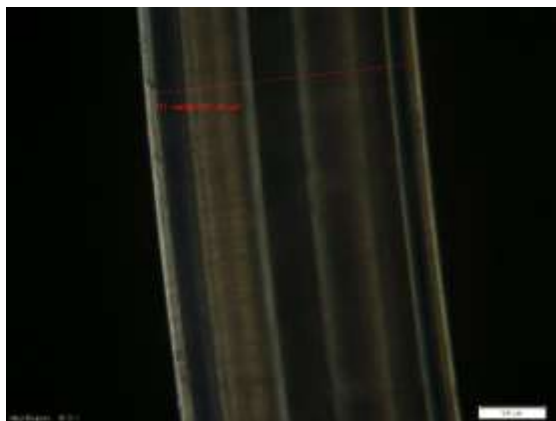
Slika 67 Mikroskopske snimke uzoraka PLA (a), PLA/PCL 90/10 (b), 70/30 (c), 50/50 (d) i uzorka PLA/PCL 50/50 s dodatkom 3% nanočestica SiO_2 (e)

Slika 68a prikazuje snimke filameta PLA/PCL 50/50 s dodatkom 3% nanočestica SiO_2 . Obzirom da je PLA primarno proziran, a PCL bijele boje dobivena mješavina je homogene bijele boje bez vidljivih dodatka nanočestica. Radi boljeg uvida u pozicioniranje i strukturu nanočestica, na slikama 68b. i 68c su prikazane snimke

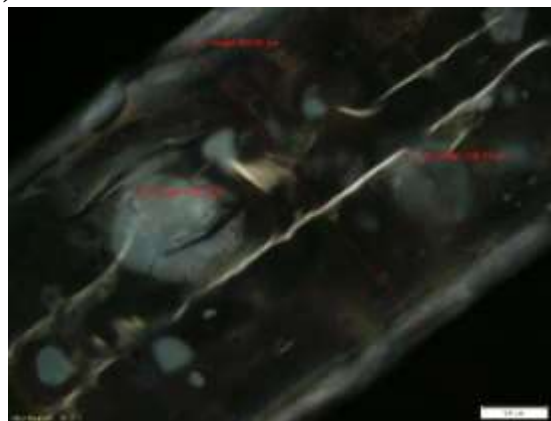
filamenta čistog PLA i PLA s dodatkom 3% nanočestica SiO_2 . Za analizu je snimljen filament od čistog PLA jer je on proziran i u njemu se mogu lijepo vidjeti strukture koje formiraju nanočestice SiO_2 . Kao što se vidi na slici 61.b struktura vlakna čistog PLA je pravilna i ravna, bez odstupanja na rubovima i unutar površine filameta. Na slici 68c je prikazan uzorak s dodatkom 3% SiO_2 u čisti PLA. Na toj se slici lijepo može primijetiti da se unutar vlakna filameta nalazi SiO_2 , u obliku kružnih tvorevina neujednačenih mikrometarskih veličina. Očito je ovime potvrđeno da pirogena silika ima veliku sklonost stvaranju aglomerata takvih veličina, dimenzija uobičajeno iznad 100 nm uslijed privlačnih Van der Waalsovih sila i vodikovih veza.



a)



b)



c)

Slika 68 Mikroskopske snimke filamenata PLA/PCL 50/50 s dodatkom 3% nanočestica SiO_2 (a), PLA/PCL 100/0 (b) i PLA/PCL 100/0 s dodatkom 3% nanočestica SiO_2

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog diplomskog rada je ispitivanje uzoraka materijala koji su ekološki prihvatljivi te izrada tiskovne forme od biorazgradivih materijala koja bi bila primjenjiva u tehnici visoki tisak. Osnovni materijali uzoraka koji su korišteni su PLA (polilaktidna kiselina) i PCL (polikaprolakton). PLA jedan je od najraširenijih biorazgradivih polimera. Često se primjenjuje i u medicini te je i rastući polimer u proizvodnji ekološki prihvatljivih ambalažnih materijala. PCL je biorazgradivi polimer sintetičkog porijekla. Razgradiv je u prirodi od strane bakterija i gljivica, ali nije razgradiv unutar ljudskog ili životinjskog organizma radi nedostatka određenih enzima. Kako bi se uvidjela svojstva materijala uz dodavanje i trećeg sastojka u PLA/PCL mješavinu, dodane su nanočestice silicijevog dioksida u manjoj koncentraciji.

Uzorci materijala su zamiješani i pripremljeni u ekstruderu kako bi se mogli izraditi filamenta za 3D tisak. Nakon toga su 3D tiskom izrađene pločice određenih dimenzija na kojima su provedena različita mjerenja njihovih površinskih, strukturnih i mehaničkih svojstava s ciljem karakterizacije dobivenih materijala i procjene mogućnosti izrade tiskovnih formi za visoki tisak. Za istraživanje su postavljene slijedeće hipoteze: kombinacijom odgovarajućeg udjela komponenti PLA i PCL-a moguće je pripremiti materijal optimalnih svojstava za izradu funkcionalne tiskovne forme za visoki tisak; dobiveni materijali mogu biti potencijalno primjenjivi za više vrsta tiskovnih formi za visoki tisak i postupak aditivne proizvodnje moguće je koristiti za izradu tiskovnih formi za visoki tisak.

Na temelju provedenih istraživanja zaključeno je:

- polimerne mješavine sastava PLA/PCL 70/30, 80/20, 90/10 imaju dovoljnu tvrdoću kako bi se mogle koristiti u izradi tiskovnih formi za reljefni tisak i za tehniku otiskivanja folijom. Iako najveću tvrdoću pokazuje uzorak čisti PLA njegova primjena nije preporučljiva za izradu tiskovnih formi jer tijekom procesa utiskivanja može doći do pucanja tiskovne forme zbog izražene krutosti PLA.

- dodatak nanočestica SiO_2 u mješavinu sadržaja PLA/PCL 50/50 utječe na dobivanje materijala veće tvrdoće;
- rezultati mjerenja parametara hrapavosti pokazali su da je hrapavost najmanja na uzorku čistog PLA, uzorci s dodatkom PCL-a imaju više izraženu hrapavost što je posljedica strukture vlakna dobivenih filamenata;
- dodatak nanočestica, naročito u koncentraciji od 1% SiO_2 uzrokuje određeno zaglađivanje površine uzorka PLA/PCL 50/50 i smanjenje površinske hrapavosti materijala;
- rezultati mjerenja kontaktnog kuta s redestiliranom vodom su pokazali da udio PCL-a u PLA nema značajan utjecaj na močenje površine;
- rezultati mjerenja kontaktnog kuta s redestiliranom vodom pokazali su da dodatak SiO_2 uzrokuje promjenu svojstva površine mješavine PLA/PCL 50/50. Kontaktni kut se dodatkom SiO_2 na površini uzorka smanjuje, što znači da voda bolje moči površinu s nanočesticama SiO_2 nego površinu uzorka bez nanočestica.
- prema analizi FTIR spektara nisu uočene značajne promjene u strukturi uzoraka, pa se može zaključiti da unutar uzoraka uslijed procesa izrade filamenata i ispisa nije došlo do kemijskih promjena.
- mikroskopske snimke su pokazale da vlakna filamenata od kojih su izrađeni uzorci nisu ujednačene debljine, ali je unatoč tome površina uzoraka lijepo formirana bez većih odstupanja; na uzorcima s dodatkom nanočestica također nisu vidljive promjene u površinskoj strukturi materijala.

Analizom dobivenih rezultata potvrđene su hipoteze. Utvrđeno je da kombinacijom odgovarajućeg udjela komponenti PLA i PCL-a je moguće pripremiti materijal optimalnih svojstava za izradu funkcionalne tiskovne forme za visoki tisak. Potvrđeno je da je postupak aditivne proizvodnje moguće koristiti za izradu tiskovnih formi za visoki tisak. Također bi u daljnjim istraživanjima bilo potrebno provesti dodatna mjerenja kojima će se istražiti mješljivost promatranih komponenata, njihova dodatna mehanička, kemijska i toplinska svojstva radi mogućnosti primjene biorazgradivih materijala u izradi tiskovnih formi za visoki tisak.

6. LITERATURA

- [1] Bolanča S., Golubović K. (2008.), *Tehnologija tiska od Gutenberga do danas*, Senjski zbornik, Senj
- [2] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=32114>, datum pristupa: 6.8.2021.
- [3] <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=61457>, datum pristupa: 7.8.2021.
- [4] [Brajnović O. \(2011.\), *Prilagodba izrade fotopolimerne tiskovne forme novim kvalitativnim zahtjevima*, Magistarski rad, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu](#)
- [5] Mahović Poljaček S., (2021.) *CtP tehnologije – digitalno vođeni postupci izrade tiskovnih formi*, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, Zagreb.
- [6] [Priselac D. \(2007.\), *Tiskovna forma za visoki tisak od biorazgradivih polimera*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet](#)
- [7] <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:142:094935>, datum pristupa: 13.8.2021.
- [8] Krušelj Andrija (2019.), *Grafička priprema i izrada fotopolimernih formi za flektisak*, Diplomski rad, Sveučilište Sjever, sveučilišni centar Koprivnica
- [9] Kavan K. (2017.), *Modifikacija svojstava tiskovnih formi izrađenih od tekućih fotopolimera*, Završni rad, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- [10] Pilipović A. (2013.), *Aditivna proizvodnja*, Časopis za plastiku i gumu, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 135-136
- [11] Zrakić I. (2016.), *Eksperimentalna analiza svojstava materijala za taložno očvršćivanje*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje
- [12] Briševac D. (2018.), *Prizvodnja gotovih proizvoda aditivnom tehnologijom*, Završni rad, Sveučilište u Karlovcu
- [13] <https://www.zare.it/en/stereolithography-sla>, datum pristupa: 13.8.2021.
- [14] Natretić D. (2018.), *Aditivna proizvodnja*, Završni rad, Sveučilište u Karlovcu

- [15] Morić A. (2019.), *FDM tehnologija 3D tiska*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet
- [16] Jezidžić N. (2014.), *Analiza parametara 3D tiska*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet
- [17] Budimir I. (2015.), *3D printeri*, Završni rad, Filozofski fakultet u Rijeci, Odsjek za politehniku, Sveučilište u Rijeci
- [18] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=7797>, datum pristupa: 13.8.2021.
- [19] Veroman I., Tighzert L. (2009.), *Biodegradable Polymers*, France
- [20] Duktaj M. (2020.), *Određivanje stupnja raspada polilaktida simulacijom kompostnih uvjeta u laboratorijskom mjerilu*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet
- [21] Barić G. (2004.), *Biorazgradljivi polimerni materijali*, Časopis za plastiku i gumu, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 142-144
- [22] <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/ambalazni-materijali>, datum pristupa: 17.8.2021.
- [23] <http://m.ba.direct-foodpack.com/lunch-box/biodegradable-lunch-box/biodegradable-food-container-lunch-box.html>, datum pristupa: 20.8.2021.
- [24] Tokić I., Fruk G., Jermić T. (2011.), *Biorazgradiva ambalaža za čuvanje voća i drugih hortikulturnih proizvoda: materijali, svojstva i učinak na kakvoću*, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za voćarstvo
- [25] <https://senzacionalno.hr/paclan-nature-biorazgradive-vrece-smece-proizvod-2327/>, datum pristupa: 21.8.2021.
- [26] <https://tabitha.hr/print-i-tisak/slijepi-tisak/>, datum pristupa: 21.8.2021.
- [27] <https://tabitha.hr/print-i-tisak/slijepi-tisak/>, datum pristupa: 21.8.2021.

- [28] <http://gogss.hr/wp-content/uploads/2017/04/specijalni-postupci-u-tisku.pdf>, datum pristupa: 22.8.2021.
- [29] <https://bp2.mobilgyogyszer.hu/en/baby-and-mommy/872-mexalen-250-mg-vegbelkup-kisgyermekeknek-6x.html>, datum pristupa: 22.8.2021.
- [30] <http://ba.joyful-printing.org/info/biodegradable-material-polylactic-acid-51355038.html>, datum pristupa: 13.8.2021.
- [31] https://hr2.wiki/wiki/Polylactic_acid, datum pristupa: 13.8.2021.
- [32] <https://hr2.wiki/wiki/Polycaprolactone>, datum pristupa: 14.8.2021.
- [33] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polycaprolactone>, datum pristupa: 14.8.2021.
- [34] Peranić A., (2017). *Utjecaj obrade površine nano-silike na svojstva PLA kompozita*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [35] Štefanec P., (2018). *Utjecaj obrade površine nano-SiO₂ na svojstva, poliakrilata*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [36] <https://www.noztek.com/>, datum pristupa: 22.8.2021.
- [37] <https://www.zwickroell.com/>, datum pristupa: 22.8.2021.
- [38] <https://www.mahr.com/de/>, datum pristupa: 22.8.2021.
- [39] <https://www.shimadzu.com/an/products/molecular-spectroscopy/ftir/ftir-spectroscopy/iraffinity-1s/index.html>, datum pristupa: 22.8.2021.
- [40] <https://www.olympus-lifescience.com/en/microscopes/>, datum pristupa: 22.8.2021.
- [41] Mahović Poljaček S., (2007). *Karakterizacija površinskih struktura ofsetnih tiskovnih formi*, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
- [42] Nowicki B. (1985). *Wear, Multiparameter Representation of Surface Roughness*, 102, 161-176.

- [43] Whitehead S.A., Shearer A.C., Watts D.C., Wilson N.H.F. (1999). *Dental Materials*, Comparison of two stylus methods for measuring surface texture, 15 79-86.
- [44] Križan B. (1984). *Strojarstvo*, Parametri površinske hrapavosti, 26, 2, 109-115.
- [45] Redón R., Vázquez-Olmos A., Mata-Zamora M.E., Ordóñez-Medrano A., Rivera-Torres F., Saniger J.M. (2005). *Journal of Colloid and Interface Science*, Contact angle studies on anodic porous alumina, 287, 664–670.
- [46] Škorić I., (2016). *Molekulska spektroskopija*, nastavni tekst. Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [47] Siciński M., Korzeniewska E., Tomczyk M., Pawlak R., Bieliński D., Gozdek T., Kałuzińska, K. Walczak M. (2018). *Polymers*, Laser-Textured Rubbers with Carbon Nanotube Fillers 10(10), 1091. <https://doi.org/10.3390/polym10101091>, datum pristupa: 22.8.2021.
- [48] Pielichowski K., Njuguna J., (2008). *Thermal degradation of polymeric materials*, Rapra Technology, Shawbury.
- [49] Priselac D., Tomašegović T., Mahović Poljaček S., Cigula T., Leskovac M. (2017). *Teh. Glas.* Thermal, surface and mechanical properties of PCL/PLA composites with coconut fibres as an alternative material to photopolymer printing plates, 11(3), 111-116.
- [50] Chang R., Rohindra D., Lata R., Kuboyama K., Ougizawa T. (2019). *Polymer Engineering and Science*, Development of poly(ϵ -caprolactone)/pine resin blends: Study of thermal, mechanical, and antimicrobial properties, 59(s2), E32. <https://doi.org/10.1002/pen.24950>, datum pristupa: 22.8.2021.
- [51] Mahović Poljaček S., Priselac D., Stanković Elesini U., Leskovšek M., Leskovac M. (2021). *Polymer Engineering and Science*, Preparation, properties, and laser processing of poly(ϵ -caprolactone)/poly(lactic acid) blends with addition of natural fibers as a potential for printing plates application 61, 2295-2350. <https://doi.org/10.1002/pen.25758>, datum pristupa: 24.8.2021.

[52] <https://xsysglobal.com/all-products/printing-plates/letterpress-plates/?market=5191&brand=11>, datum pristupa: 24.8.2021.