



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM TEPELNÝCH VLASTNOSTÍ MATERIÁLŮ PRO 3D TISK

STUDY OF THERMAL PROPERTIES OF MATERIALS FOR 3D PRINTING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tereza Lapčíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1587/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Tereza Lapčíková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

Název bakalářské práce:

Studium tepelných vlastností materiálů pro 3D tisk

Zadání bakalářské práce:

1. Seznamte se s metodami používanými pro 3D tisk. Pojednejte o základních vlastnostech 3D tiskáren a materiálů pro 3D tisk.
2. Vytiskněte vzorky vybraných materiálů a proměřte jejich tepelné vlastnosti pro různé tloušťky vzorků a různé pracovní teploty.
3. Interpretujte naměřené výsledky, stanovte závislosti tepelných parametrů (teplotní a tepelná vodivost, tepelná kapacita) na tloušťce vzorků a na pracovní teplotě.
4. Výsledky zpracujte do bakalářské práce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Tereza Lapčíková
student(ka)

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Cílem bakalářské práce bylo prostudovat tepelné vlastnosti materiálů používaných pro 3D tisk (tzv. filamentů) a to zejména kyselinu polyléčnou (PLA). V rámci teoretické části byla vypracována rešerše popisující některé metody 3D tisku a souhrn materiálů vhodných k tomuto účelu. Zejména jsme se zaměřili na přípravu PLA, její chemické, fyzikální a tepelné vlastnosti a její využití při 3D tisku, například v biomedicínských aplikacích. V experimentální části byly technikou 3D tisku připraveny vzorky PLA o různých tloušťkách a byly studovány tepelné vlastnosti především měrná tepelná kapacita a měrná tepelná vodivost. Bylo zjištěno, že měrná tepelná vodivost studovaných materiálů je 0,128 W/m/K a měrná tepelná kapacita 1335 J/kg/K. Tyto hodnoty odpovídají tabelovaným hodnotám uvedeným v literatuře, z čehož lze usoudit, že metodu popsanou v této práci lze použít ke studiu tepelných vlastností objemových materiálů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kyselina polyléčná (PLA), měrná tepelná vodivost, měrná tepelná kapacita, tepelné vlastnosti, 3D tisk.

ABSTRACT

The aim of this bachelor thesis was to study thermal properties of materials used for 3D printing (so-called filaments), especially a polylactic acid (PLA). Within the theoretical part there was performed the literature review focused on the description of different methods of 3D printing including the summary of suitable materials for these technologies. In particular, we focused on the preparation of PLA, its summarization of its chemical, physical and thermal properties and its practical use in 3D additive printing manufacturing, e.g. in biomedical applications. In the experimental part, PLA samples of different thicknesses were prepared by 3D printing technique and thermal properties such as thermal capacity and thermal conductivity were determined. It was found that thermal conductivity of studied material was 0,128 W/m/K and specific heat capacity 1335 J/kg/K. These values corresponded to the once given in the literature.

KEYWORDS

Polylactic acid (PLA), specific thermal conductivity, specific thermal capacity, thermal properties, 3D printing.

LAPČÍKOVÁ, Tereza. *Studium tepelných vlastností materiálů pro 3D tisk*. Brno, 2021. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Oldřich Zmeškal.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování:

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu bakalářské práce panu prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc. za odborné vedení při řešení mé bakalářské práce, čas, který mi věnoval a za všechny rady, které mi poskytl při práci v laboratoři. Taktéž děkuji rodině a přátelům za neúnavnou podporu.

OBSAH

1	ÚVOD.....	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Metody 3D tisku	7
2.1.1	Stereolitografie (SLA).....	8
2.1.2	Fused Deposition Modeling (FDM).....	8
2.1.3	Powder Bed Fusion (SLS a SLM).....	9
2.1.4	Injekt Printing a Contour Crafting (CC)	9
2.1.5	Direct Energy Deposition (DED).....	10
2.1.6	Laminated Object Manufacturing (LOM).....	10
2.1.7	Fused Filament Fabrication (FFF).....	11
2.2	Kyselina polyléčná	13
2.2.1	Příprava a výroba PLA	13
2.2.2	Chemické a fyzikální vlastnosti PLA.....	16
2.2.3	Tepelné vlastnosti PLA	17
2.2.4	Využití PLA	20
2.3	Další materiály vhodné pro 3D tisk	21
2.4	Tepelné vlastnosti materiálů	22
2.4.1	Tepelná vodivost	22
2.4.2	Tepelná kapacita.....	23
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
3.1	Použité materiály, přístroje a zařízení	26
3.1.1	Materiály	26
3.1.2	Přístroje a zařízení.....	27
3.2	Zhotovení vzorků PLA	29
3.3	Měření tepelných vlastností.....	30
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	31
5	ZÁVĚR	43
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	44
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	48

1 ÚVOD

3D tisk je aditivní výrobní technika – additive manufacturing (AM) zahrnující výrobu strukturně geometrických 3D těles v širokém rozsahu velikostí a tvarů na základě modelových dat. Proces sestává z tvorby po sobě jdoucích vrstev, které jsou jednotlivě formovány na povrchu předešlé vrstvy. Počátky 3D tisku sahají do druhé poloviny 20. století, kdy si americký fyzikální inženýr Charles W. Hull nechal roku 1986 patentovat technologii zvanou stereolitografie (SLA). Stereolitografie se brzy stala populární a došlo k vývoji dalších technologií tohoto typu, jako je například Powder Bed Fusion (SLM a SLS) nebo Fused Deposition Modeling (FDM) [1]. Nejen, že byly realizovány nové výrobní postupy, ale byly také použity nové typy materiálů pro celou škálu průmyslových aplikací, počínaje využitím plastů, kovů, stavebních materiálů a biopolymerních materiálů. Výzvou bylo detailní dotažení těchto technologií pro možnou aplikaci v široké škále průmyslových oborů. Jako vhodná platforma se 3D tisk jeví zejména v oblasti medicíny, kde jej lze využít například k výrobě zdravotních pomůcek, implantátů a v tkáňovém inženýrství. Dnes je 3D tisk hojně využíván napříč všemi výrobními obory, přes medicínu, elektroniku, umění až po automobilový a letecký průmysl, a ukazuje se jako potenciální výrobní technologie budoucnosti. Výhodou zavedení 3D tisku je primárně nízká cena, vysoká přesnost, menší množství polymerního odpadu a snadná příprava rozmanitých geometrických tvarů [1,2].

Klíčový je pro 3D tisk výběr vhodného materiálu. Ten se odvíjí jak od typu použité technologie, tak od samotných požadavků na konečný výrobek. Důležitou roli hrají tepelné vlastnosti. Znalost tepelné vodivosti, kinetiky tání a krystalizace jsou nutné pro zvládnutí masové výroby. Studium tepelných vlastností materiálů pro 3D tisk je majoritním tématem této práce.

Jako jeden z vhodných materiálů se jeví kyselina polyléčná, zkráceně PLA. Jedná se o biodegradibilní polymer připravovaný z obnovitelných zdrojů, jehož mechanické vlastnosti jsou srovnatelné s polymery, jako je polyethylentereftalát (PET). Nachází uplatnění jako obalový materiál, materiál pro výrobu tkáňových implantátů, elektroniky atd. [3].

2 TEORETICKÁ ČÁST

Příchod technologie 3D tisku přinesl revoluci v přístupu k tradičnímu výrobnímu procesu od návrhu designu až po samotnou výrobu. Umožnil využít rychlé výroby prototypů, tj. snadné tvorby tří-dimenzionálních modelů objektů různých tvarů a velikostí přímo z CAD modelů a jiných digitálních modelů, přičemž celý průběh je počítačově řízen. 3D tisk se stal v krátké době velmi populárním a používaným nástrojem. Výhodou je jeho snadná dostupnost, rozmanitost metod, použitých materiálů a vybavení, výrazné zjednodušení logistiky výroby, dále také menší produkce odpadu a automatizace. Počátky sahají až do roku 1986, kdy americký vědec Charles Hull patentoval zařízení pro stereolitografickou výrobu 3D objektů, neboli stereolitografii (SLA). Postupem času vznikly další techniky, které budou postupně probrány v kapitole 2.1. 3D tisk je technologie mající využití v široké škále odvětví, od stavebnictví, přes architekturu a design, až po lékařství [1,2].

Z materiálů se využívají zejména polystyren (PS), polyamidy a termoplastické elastomery. Dalšími využívanými polymerními systémy jsou akrylonitrilbutadienstyren kopolymer (ABS), polykarbonát (PC) a kyselina polylactonová (PLA). PLA kompozitní směsi se v současnosti používají zejména pro výrobu zpevňujících tkáňových mřížek, např. v kombinaci s minerálními plnivými a současný výzkum je zaměřen na zesílení matrice přidáním vláken, např. krátkých skelných vláken, uhlíkových vláken apod. [1,2].

Kyselina polylactonová se v praxi využívá pro 3D tisk metodou vstříkávání. Lze ji využít i v recyklované formě. Nevýhodou je však vysoký tok taveniny v důsledek snížení molekulové hmotnosti při recyklování. 3D tisk objektů je založen na depozici vrstvy na vrstvě vybraných materiálů. Volba matrice pro 3D tisk je důležitý parametr pro jeho praktickou realizaci. Faktory mající na samotný tisk největší vliv jsou hustota matrice, jemnost rozlišení trysky a použité materiály. Využití 3D tisku je zejména v automobilovém a biomedicíně průmyslu [3].

2.1 Metody 3D tisku

Poptávka na trhu zajistila vznik různých metod pro tisk komplexních struktur s různým rozlišením. Podarilo se zrealizovat tisk struktur velkých rozměrů, zredukovat tiskové chyby a zvýšit mechanické vlastnosti výsledných produktů. V následujících podkapitolách jsou některé často užívané metody krátce popsány [2,3].

- Stereolitography (SLA)
- Fused Deposition Modeling (FDM)
- Powder Bed Fusion
 - Selective Laser Sintering (SLS)
 - Selective Laser Melting (SLM)
- Inject Printing a Contour Crafting (CC)
- Direct Energy Deposition (DED)
- Laminated Object Manufacturing (LOM)
 - Ultrasonic Additive Manufacturing (UAM)
- Fused Filament Fabrication (FFF) [2,3].

2.1.1 Stereolitografie (SLA)

Jak již bylo zmíněno, jedná se o nejstarší metodu 3D tisku, která byla patentována již v roce 1986. Působením UV záření nebo elektronového paprsku je na vrstvě pryskyřice nebo monomerního roztoku iniciována řetězová reakce. Monomery (převážně na epoxidové či akrylové bázi) jsou UV-aktivní a při styku se zářením dochází k jejich aktivaci (radikalizaci) a okamžité polymerizaci. Po polymerizaci vrstva pryskyřice ztvrdne a může být nanášena další vrstva, která je původní, již ztvrdlou vrstvou, uchycena. Nezareagovaná pryskyřice je odstraněna po ukončení tisku. Pro získání požadovaných mechanických vlastností mohou být některé vytisknuté součástky ještě následně opracovávány, například tepelně. Pro tisk keramických polymerních kompozitů se používá monomerní vrstva s dispergovanými keramickými částicemi. Stereolitografie umožňuje vysoce kvalitní tisk součástek s přesností až 10 μm . Nevýhodou je relativně malá rychlost výroby, vysoká cena a limitující škála potenciálně použitelných materiálů. Tato metoda může být efektivní například pro výrobu komplexních nanokompozitů [1,2].

2.1.2 Fused Deposition Modeling (FDM)

Je to metoda založená na 3D tisku vrstev kontinuálním vláknem z termoplastického polymeru. Vláknem je v trysce zahříváno až do dosažení polotekutého stavu a poté je vytlačeno na platformu nebo horní část předchozí vytlačené vrstvy. Termoplasticita polymerního vlákna je pro tuto metodu klíčová vlastnost. Zajišťuje totiž sloučení jednotlivých vrstev při procesu tisku a zároveň jejich ztuhnutí při dosažení pokojové teploty po vytisknutí. Mechanické vlastnosti tisknutých součástek jsou ovlivněny především tloušťkou tisknutých vrstev, orientací a šířkou vláken a vzduchovými bublinami mezi vrstvami nebo uvnitř vrstev. Zkřivení mezivrstev se

ukázalo jako hlavní příčina při horších mechanických vlastnostech. Výhodou této metody jsou nízké náklady, vyšší rychlost a jednoduchost procesu. Nevýhodou naopak horší mechanické vlastnosti tisknutých součástek, vrstevnatý vzhled, nekvalitní povrch, a především limitující množství termoplastických materiálů [1].

2.1.3 Powder Bed Fusion (SLS a SLM)

Na platformě jsou na sebe vtěsnány tenké vrstvy velmi jemného prášku, které jsou následně zataveny laserovým paprskem nebo tmelem. Další vrstvy jsou vytvořeny obdobným způsobem a takto tento proces pokračuje až do vytisknutí poslední vrstvy požadovaného produktu. Přebytečný prášek je odstraněn pomocí vakua. Distribuční funkce prášku a jeho balení ovlivňují hustotu vytištěného objektu a jsou rozhodujícím faktorem ovlivňujícím účinnost metody. Laser lze použít jak k tavení, tak k slinování. Selektivní laserové tavení – Selective Laser Melting (SLM) se používá například k práci s hliníkem a ocelí. Pro práci s řadou polymerů, kovů a slitinových prášků se využívá selektivního laserového slinování – Selective Laser Sintering (SLS). Objekty vytvořené laserovým tavením (SLM) obecně vykazují lepší mechanické vlastnosti než objekty vytvořené slinováním (SLS). Jak při slinování, tak při tavení, lze v závislosti na teplotě tání použít tekutý tmel. Bez tekutého tmelu lze laserové slinování a tavení použít pouze pro práci s prášky o nízkých teplotách tání. Důležitou roli hraje chemie reologie tmelu, velikost a tvar částic prášku, rychlost depozice a také interakce mezi práškem a tmelem. Tekutý tmel obecně způsobuje větší pórovitost materiálu. Výhodou této techniky je jemnost rozlišení a vysoká tisková kvalita, díky čemuž je používána v širokém spektru odvětví především pro pokročilé aplikace, jako jsou implantáty lidských tkání a různé součástky pro letecký a kosmický průmysl a elektroniku. Nevýhodou je poměrně dlouhý výrobní proces, vysoká cena a při práci s tekutým tmelem pórovitost [1].

2.1.4 Injekt Printing a Contour Crafting (CC)

Inkoustový tisk je nejvíce používaná aditivní výrobní technika pro výrobu keramiky. Komplexní a moderní struktury jsou používány primárně pro výrobu tkáňových implantátů. Stabilní keramická suspenze, např. prášek oxidu zirkoničitého ve vodě, je napumpována a ve formě kapiček deponována inkoustovou tryskou na substrát. Kapičky poté zformují spojitou strukturu, která je po dostatečném ztvrdnutí schopna nést další vrstvy tisknutého materiálu. Tato metoda je rychlá a účinná. Mezi nejčastěji používané typy inkoustu patří inkousty na bázi vosku a kapalné suspenze inkoustu. Inkousty na bázi vosku jsou roztaveny a deponovány na chladný substrát, kde dochází k jejich ztuhnutí. Kapalné suspenze ztvrdnou

vypařením kapaliny. Primární faktory ovlivňující kvalitu vytištěných objektů jsou distribuční funkce velikosti částic keramiky, viskozita inkoustu, obsah pevného skupenství v suspenzi, stejně tak rychlost tisku a velikost trysky. Hlavní nevýhodou této metody je komplikovanější údržba, hrubší rozlišení a špatná adheze mezi jednotlivými vrstvami [1].

Inkoustovému tisku je velmi podobná metoda zvaná konturování (CC), jenž se stala oblíbenou volbou pro tvorbu velkých stavebních konstrukcí. Za zvýšeného tlaku a s většími tryskami je tato metoda schopna pracovat i s betonovými či hliněnými pastami [1].

2.1.5 Direct Energy Deposition (DED)

Řízená energetická depozice (DED) se používá k výrobě vysokoúčinných superslitin. Zdroj energie (laser nebo paprsek elektronů) je přesně zaměřen na určitou plochu substrátu, která se jeho vlivem roztaví. Zároveň je použit k roztavení suroviny, která je poté deponována a zatavena do rozpuštěného substrátu. Po posunutí zdroje energie materiál ztuhne. Rozdíl mezi řízenou energetickou depozicí (DED) a selektivním laserovým tavením (SLM) je v tom, že při řízené energetické depozici dochází k roztavení suroviny těsně před deponováním, podobně jako je to u metody Fused Deposition Modeling (FDM), ovšem s tím rozdílem, že ze zdroje vyzařována výrazně vyšší energie. Energie zdroje je dostatečná i pro roztavení kovu. Tato vlastnost je nápomocná při vyplňování trhlin a dodatečných úpravách zhotovených výrobků. Metoda současně umožňuje jak depozici ve směru více os, tak souběžné použití více materiálů. Běžně je užíván titan, nerezová ocel, hliník a slitiny využívané v leteckém průmyslu. Obecně je řízená energetická depozice (DED) charakterizována, jako metoda s krátkou tiskovou dobou vhodná pro tisk velkých objektů. Nevýhodou je menší přesnost a kvalita povrchu tištěných objektů. V porovnání se selektivním laserovým tavením (SLM) a slinováním (SLS) není vhodná pro tvorbu komplexnějších objektů. Využívá se pro tisk tvarově nenáročných a velkých objektů. Metoda je cenově dostupná a vytvořené objekty dosahují výborných mechanických vlastností. Hojně je užívána především v automobilovém a leteckém průmyslu, například k opravám turbínových motorů [1].

2.1.6 Laminated Object Manufacturing (LOM)

Jedná se o jednu z prvních komerčně dostupných metod 3D tisku. Po sobě jdoucí vrstvy jsou nejprve precizně nařezány mechanickou řezačkou nebo laserem, a poté jsou vzájemně laminovány (form-then-bond). Proces lze provádět i v opačném pořadí (bond-then-form). Použit lze řadu materiálů, od polymerních kompozitů, keramiky, papíru, až po kovové desky.

Podtřídou této metody je ultrazvuková aditivní výroba, Ultrasonic Additive Manufacturing (UAM), která při procesu laminace kombinuje ultrazvukové svařování kovových švů a počítačem řízené frézování – Computer Numerical Control (CNC). Je to jediná metoda aditivní výroby, která umožňuje konstrukci kovových struktur i při nízkých teplotách. Metoda Laminated Object Manufacturing (LOM) je využívána v řadě průmyslových odvětví, například v papírenském a slévárenském průmyslu nebo elektronice. Ultrazvukovou aditivní výrobu (UAM) lze na rozdíl od konvenčních metod využít k tvorbě specifických struktur s dutinami, které obsahují integrované počítačové designy, například vestavěné elektronické zařízení, senzory, dráty atd. Samotná elektronická součástka může být vytisknuta současně s celou strukturou v průběhu procesu laminace. Díky rychlosti tisku a nízkým nákladům je Laminated Object Manufacturing (LOM) jedna z nejlepších metod pro tisk větších struktur. Nevýhodou je horší kvalita povrchu a přesnost rozměrů [1].

2.1.7 Fused Filament Fabrication (FFF)

Jedná se o jednu z nejpokročilejších metod 3D tisku. Princip této metody spočívá v roztavení termoplastického filamentu a jeho následném protlačení tryskou, kterou je materiál selektivně deponován na pracovní povrch, kde postupně dochází k pokládání jednotlivých vrstev. Metoda FFF byla v minulosti používána především pro výrobu prototypů, ale dnes se již běžně používá i k výrobě plastových součástek. Filamenty jsou dodávány ve formě strun, které jsou nejčastěji z materiálů jako je akrylonitrilbutadienstyren (ABS) a kyselina polymléčná (PLA). Práce s oběma zmíněnými materiály je ale limitující z hlediska nízkých pracovních teplot a nedostačující mechanické pevnosti pro inženýrské aplikace [17]. Jedná se o rychlou a cenově dostupnou technologii, ale nevýhodou může být její horší rozlišení.

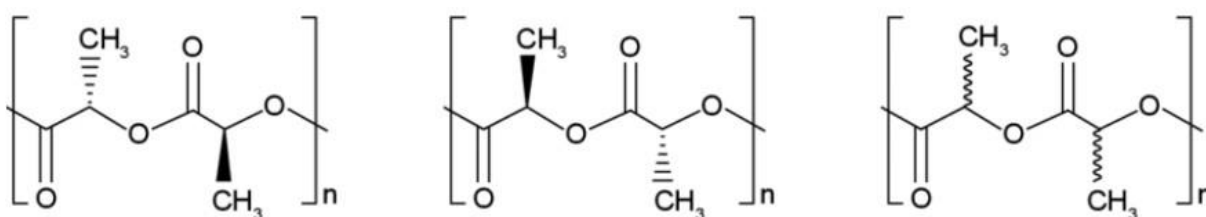
Tabulka 1: Shrnutí vhodných materiálů pro dané metody 3D tisku a jejich rozlišení [1].

Metoda	Materiály	Rozlišení (μm)
FDM	vlákna termoplastických polymerů, vyztužená polymerní vlákna	50 – 200
PBF	kompaktní jemné prášky, kovy, slitiny, polymery, keramika	80 – 250
IP a CC	koncentrovaná disperze částic v kapalině, keramika, beton, hlína	IP: 5 – 200 CC: 25 000 – 40 000
SLA	pryskyřice s fotoaktivními monomery, hybridní kompozity polymerů a keramiky	10
DED	kovy a slitiny ve formě prášku nebo drátu, keramika a polymery	250
LOM	kompozity polymerů, keramika, papír, kovy	závisí na tloušťce laminátu
FFF	vlákna termoplastických polymerů	100 – 200

Co se týče srovnání časové náročnosti jednotlivých technik 3D tisku, jsou nejnáročnější techniky tavení práškového lože (SLS a SLM) a stereolitografie (SLA). Inkoustový tisk a Fused Deposition Modeling (FDM) jsou naopak méně časově náročné. Nejvyšší rozlišovací schopnost vykazují techniky selektivního laserového slinování (SLS) a tavení (SLM). Při výrobním procesu je značnou komplikací tvorba dutin a pórů, která v konečném důsledku ovlivňuje tepelné vlastnosti a objemovou, popřípadě délkovou roztažnost produktu. Může také dojít k delaminaci tištěných vrstev materiálu. Při přípravě gradientových struktur je pórovitost naopak výhodou. Potenciálním problémem je anizotropie mikrostruktury a její přímá vazba na výsledné mechanické vlastnosti, a to zejména u polymerních matric, kdy při vstřikování dochází k orientaci makromolekulárních řetězců ve směru toku a jejich následné rekrystalizaci a solidifikaci po navrstvení struktur. Z hlediska stavebního průmyslu může být limitující vizuální efekt vytvořených vrstev. S rozvojem nanotechnologií 1D a 2D materiálů na bázi uhlíku již byly realizovány systémy využívající grafen a jeho deriváty [1,2].

2.2 Kyselina polymléčná

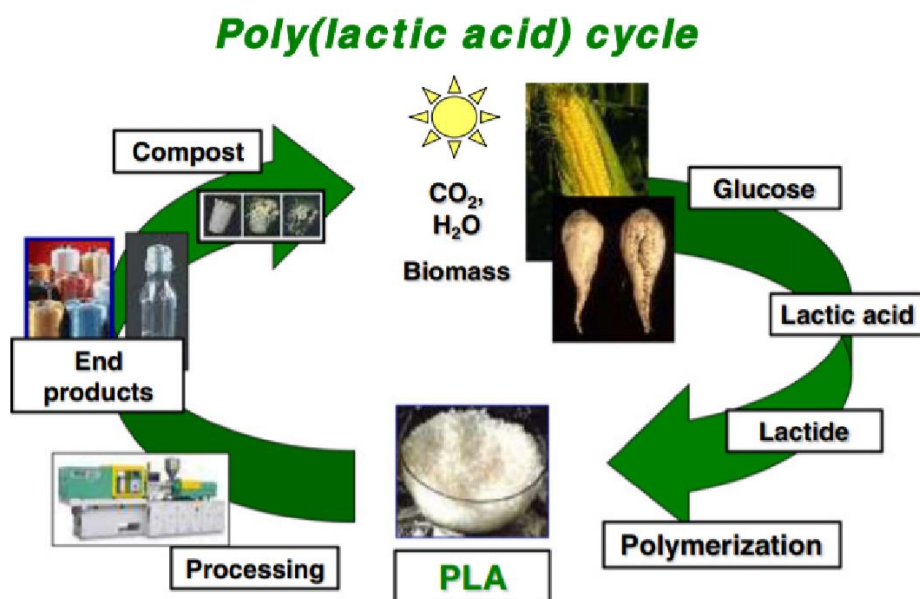
V průmyslové praxi nacházejí stále širší využití obalové kompozitní biodegradabilní materiály [4,5]. Jedním z důležitých polymerních materiálů pro tyto aplikace je již výše zmíněná kyselina polymléčná. Zkratka PLA, z anglického polylactic acid, je označení pro bio-rozložitelný polymer kyseliny mléčné (2-hydroxypropionové), tzv. kyselinu polymléčnou. PLA o nízké molární hmotnosti byla poprvé syntetizována americkým chemikem Wallace Carothersem v roce 1932. PLA o velké molární hmotnosti se poprvé podařilo připravit v roce 1954 společností DuPont [6].



Obrázek 1: Struktura PLA izomerů (L-PLA, D-PLA, D,L-PLA) [27].

2.2.1 Příprava a výroba PLA

Kyselina polymléčná (PLA), se průmyslově získává buď polymerizací kyseliny mléčné, nebo polymerizací cyklického dimeru kyseliny mléčné (laktátu) s otevřením kruhu. PLA je termoplastický alifatický polyester, produkováný nefosilními obnovitelnými přírodními zdroji, a to fermentací polysacharidů nebo cukrů, extrahovaných např. z kukuřice, brambor, třtinové melasy, cukrové řepy apod. Díky tomu je tento materiál schopen projít celým biologickým cyklem, tj. od vzniku fermentací až po jeho rozklad biodegradací. Současným trendem je využití bio zdrojů fermentovaných cukrů, které se nepěstují jako zemědělská plodina určená k výživě jako např. nejedlá celulosová biomasa, zemědělský odpad, nejedlé plody atd. Při chemické syntéze kyseliny mléčné vzniká její racemická směs (50 hm. % L-izomeru a 50 hm. % D-izomeru). Fermentace je naopak proces stereoselektivní, tzn. velkou většinu vzniklého produktu tvoří jen jeden stereoizomer, konkrétně L-izomer z 99,5 hm. %, zbylých 0,5 hm. % D-izomer.



Obr. 2: Biologický cyklus PLA [7].

Nejpoužívanější průmyslová metoda pro získání PLA o vysoké molekulové hmotnosti je katalytická polymerizace cyklického dimeru kyseliny mléčné (laktátu) s otevřením kruhu. Nejvíce používaným katalyzátorem je 2-ethylhexanoát cínatý, ale pro laboratorní demonstraci této reakce lze užít i jiné katalyzátory. V prvním kroku dochází k odštěpení vody postupnou kondenzací molekul vodného roztoku kyseliny mléčné za vzniku nízkomolekulárních oligomerů (pre-polymerů). Pre-polymer je následně intramolekulární trans esterifikací („back-biting“) katalyticky přeměněn na cyklický dimer (laktát) a následně přečištěn. Výsledný cyklický laktát může být ve třech formách: D, D-laktát (nazývaný D-laktát), L, L-laktát (nazývaný L-laktát) a D, L-, nebo L, D-laktát (nazývaný *meso*-laktát) [7]. Opticky aktivní je pouze L-laktát a D-laktát. Roztavená směs laktátů se přečišťuje vakuovou destilací a poté polymerizuje za vzniku PLA o různých stupních polymerizace s určitými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. *Meso*-laktát je pro polymerizaci s otevřením kruhu dvakrát citlivější než L-laktát, D-laktát a jejich racemická směs, takže k reakci dochází i při užití menšího množství katalyzátoru a při nižší teplotě. Tabulka 2 zobrazuje teploty tání jednotlivých laktátů, včetně racemické směsi L-laktátu a D-laktátu, tj. *rac*-laktátu [7].

Druhou nejužívanější průmyslovou metodou pro výrobu PLA je přímá polykondenzace kyseliny mléčné, při které opět dochází k odštěpení vody za současné kondenzace dvou molekul, a to v prostředí rozpouštědla, ve vakuu a za vysoké teploty. Touto metodou lze vyprodukovat pouze PLA o nízké či střední molekulové hmotnosti, a to především kvůli

komplikacím s odváděním vznikající vody a odstraňováním nečistot. Další nevýhodou použití této metody je nutnost relativně velkého reaktoru, vypařování doprovázející reakci, nutnost v průběhu reakce doplňovat rozpouštědlo, výrazné barevné rozdíly produktu a racemizace.

Tabulka 2: Tepelné vlastnosti jednotlivých laktátů.

Typ laktátu	Teplota tání (°C)
L-laktát	95 – 98
D-laktát	95 – 98
<i>Meso</i> -laktát	53 – 54
<i>Rac</i> -laktát	122 – 126

Zajímavý je patent společnosti Mitsui Toatsu Chemicals z Japonska, který popisuje odstranění vznikající vody v procesu esterifikace prostřednictvím azeotropní destilace s rozpouštědlem o vysoké teplotě tání, při jejímž užití lze z přímé polykondenzace kyseliny mléčné získat PLA i o vysokých molárních hmotnostech [7].

Z hlediska výzkumu a zavedení do průmyslové výroby je v současnosti velkou výzvou biosyntéza PLA pomocí enzymů. V současnosti je světovou jedničkou pro obchod, technologii a produkci PLA společnost NatureWorks, LLC (Nebraska, USA), která PLA syntetizuje postupem katalytické polymerizace laktátu s otevřením kruhu. Proces začíná kondenzací vodného roztoku kyseliny mléčné za vzniku nízkomolekulární PLA, která je následně přeměněna na směs stereoizomerů laktátu při použití cínu jako katalyzátoru k obohacení stupně a selektivity intramolekulární cyklizace. Nečistoty jsou odstraněny destilací, při které je zároveň odseparován *meso*-laktát. Frakce *meso*-laktátu se opět smíchá buďto s frakcí L-laktátu nebo s frakcí D-laktátu. Polymerizace laktátu pro vznik PLA o velké molekulové hmotnosti je opět katalyzována organo-cínatými sloučeninami. Po polymerizaci jsou zbylé monomery laktátu odstraněny a recyklovány [7].

Je nutno podotknout, že tepelné a mechanické vlastnosti a biodegradibilita polymeru jsou ovlivněny obsahem jednotlivých stereoizomerů v řetězci. Poly(L-laktát), jako produkt polymerizace L-laktátu, je preferován při potřebě mechanické pevnosti a delšího času degradace. Optická čistota PLA má velký vliv na strukturní, tepelné i mechanické vlastnosti polymeru. PLA s obsahem poly(L-laktátu) vyšším než 90 hm. % je semikrystalickou látkou, zatímco při nižší optické čistotě převažuje amorfni charakter. S rostoucím obsahem poly(D-laktátu) dochází ke snížení teploty tání a teploty skelného přechodu. Je zřejmé, že volba PLA

matrice z hlediska optické čistoty, molekulových, reologických a tepelných vlastností a způsobů následného zpracování je pro produkci kompozitních materiálů klíčová. PLA se většinou dodává ve formě již krystalizovaných granulí. PLA s vyšším obsahem D-izomeru je obecně využívána tam, kde je výhodný její amorfní charakter, např. jako tepelný izolant (nízká aktivační teplota). Vzhledem k tomu, že je ale zájem trhu především o PLA, s co nejlepší tepelnou stabilitou, obecnou tendencí je připravovat PLA o co nejnižším obsahu D-izomeru, tj. co nejvyšší teplotě tání a stupni krystalizace [7].

Největším světovým producentem PLA je, jak již bylo výše zmíněno, společnost NatureWorks, LLC (Nebraska, USA). Dalšími významnými producenty jsou firmy Hycail (Finsko), Purac (Nizozemsko), Galactic (Belgie) a Mitsui Chemicals (Japonsko) [9].

2.2.2 Chemické a fyzikální vlastnosti PLA

Kyselina polymléčná má vhodné mechanické vlastnosti pro užití v rozmanitých oblastech průmyslu; má vysokou pevnost v tahu, Youngův modul pružnosti a pevnost v ohybu, a to dokonce více než materiály, jako polystyren (PS), polypropylen (PP) polyethylen (PE) a další polymery. Hodnoty pevnosti v tahu a pevnosti v ohybu PLA jsou srovnatelné s hodnotami těchto veličin u polyethylentereftalátu (PET). Na rozdíl od PET je ovšem PLA velmi křehká, hodnota poměrného prodloužení při přetržení neodpovídá ani deseti procentům hodnoty této veličiny u PET a má nízkou průrazu vzdornost. Teplota skelného přechodu T_g PLA je výrazně nižší než u PET, čímž je limitováno použití PLA jako obalového materiálu, především při technikách vyžadujících odolnost za vysokých teplot [7].

Koeficient propustnosti plynu pro CO_2 , O_2 , H_2O (g) a N_2 je u PLA vyšší než u PET. Vzhledem k tomu, že je rozvoj využití biopolymerů teprve v začátcích, očekává se pozitivní vývoj v úpravách některých jeho nevýhodných fyzikálně-chemických vlastností [7].

Reologické vlastnosti PLA a jejích systémů (směsi a kompozity) byly rozsáhle zkoumány v mnohých studiích, a to různými metodami reologické charakterizace, např. rotačním reometrem. Stejně jako jiné termoplasty, při nízké smykové rychlosti ($<10 \text{ s}^{-1}$) PLA vykazuje Newtonovské chování. Při vysoké smykové rychlosti ($>10 \text{ s}^{-1}$) nikoliv. Při určité smykové rychlosti a teplotě se chování PLA řídí mocninovým zákonem ve větší míře než ostatní polymery

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

kde se parametr τ nazývá tečné napětí, parametr K koeficient konzistence, parametr γ smyková rychlost a parametr n koeficient pseudoplasticity. Koeficient pseudoplasticity n popisuje odchylky od Newtonského chování toku kapalin, a proto je též označován jako index toku. Vyšší hodnoty koeficientu pseudoplasticity znamenají, že smyková rychlost má menší vliv na chování toku. Jinými slovy, změna smykové rychlosti nemá výrazný vliv na viskozitu PLA. Závislost viskozity na teplotě popisuje Arrheniova rovnice

$$\eta = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2)$$

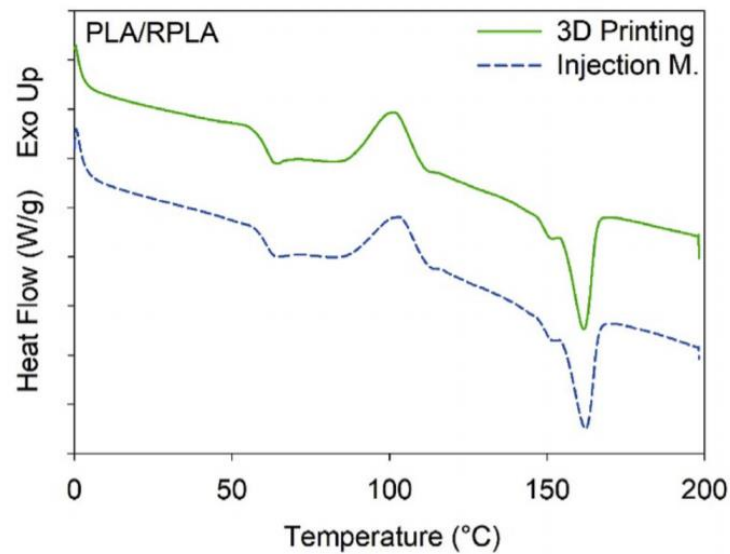
kde η viskozita, parametr A je předexponenciální faktor, E_a aktivační energie, R molární plynová konstanta, T termodynamická teplota. Aktivační energie toku odráží teplotní sensitivitu viskozity, proto vyšší hodnota značí vyšší teplotní citlivost materiálu. Na reologické vlastnosti PLA má vliv složení polymeru (L- a D-izomery). Výsledky měření viskozity ukazují, že viskozita PLA roste se zvyšujícím obsahem L-izomeru ve směsi L/D-izomeru, v důsledku rostoucí krystalinity PLA [6].

Dorgan a spol. [8] zkoumali vliv struktury PLA na reologické vlastnosti při použití dvou rozdílných typů PLA, tj. lineárního a rozvětveného. Jejich výsledky ukázaly, že viskozita rozvětvené PLA je v oblasti Newtonského toku vyšší než viskozita lineární PLA, zatímco v ne-Newtonské oblasti je tomu naopak [7].

2.2.3 Tepelné vlastnosti PLA

K popisu tepelných a termodynamických vlastností L-PLA (L-izomer) je potřebná znalost strukturních a energetických informací, jak na mikroskopické, tak i makroskopické úrovni. Informace o fázových přechodech lze získat pomocí kvalitativní a kvantitativní termické analýzy, např. diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC). Tato metoda, někdy nazývaná též diferenciální kompenzační kalorimetrie, se používá pro zkoumání tepelných vlastností materiálů. Je využívána k určení teploty tání, teploty skelného přechodu a teploty krystalizace nejrůznějších materiálů. Standartní teplotní rozsah přístrojů je $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Termodynamický popis tepelného chování PLA je zkomplikován nerovnovážným a nevratným charakterem fázových přechodů [10]. Výsledky experimentálního měření zdánlivých tepelných kapacit z měření adiabatické kalorimetrie, DSC a teplotně modulované DSC jsou interpretovány ve smyslu mikroskopického molekulárního pohybu v celém teplotním rozsahu. Při nižších teplotách, než je teplota skelného přechodu T_g , jsou experimentální hodnoty tepelné

kapacity C_p pevné fáze spojeny s vibračními pohyby. Tepelná kapacita kapalné fáze PLA kromě posledně zmíněných vibračních pohybů souvisí také s pohyby konformačními a anharmonickými a může být také určena z empirické dodatkové funkce založené na příspěvcích základních polymerních segmentů. Naměřené tepelné kapacity C_p (vibrační) pevné fáze a C_p (kapalné) kapalné fáze následně slouží jako referenční hodnoty pro kvantitativní a kvalitativní termickou analýzu [11].



Obr. 3: DSC křivky z cyklu prvního ohřevu PLA a RPLA (recyklovaná PLA) [3].

Na základě znalostí tepelných kapacit C_p (vibrační) a C_p (kapalné) a přechodových parametrů mohou být stanoveny integrální funkce jako entalpie (H), entropie (S) a volná entalpie (G). Ty jsou dále použity jako základ pro analýzu. Kvalitativní a kvantitativní termická analýza amorfni a semikrystalické PLA slouží k charakterizaci jednotlivých fází a fázových přechodů, teploty skelného přechodu T_g , relaxační entalpie, studené krystalizace/krystalizace, reorganizace a tání, jakož i množství pohyblivé a tuhé amorfni frakce a krystalinity. Při chlazení komerční L-PLA nekystalizuje, ale zůstává amorfni, a i L-PLA obsahující vyšší frakci D-izomeru jsou plně amorfni [12].

PLA je semikrystalický až amorfni polymer s teplotou skelného přechodu 55 °C a teplotou tání 180 °C. Tepelné vlastnosti mohou být ovlivněny rozdílnými strukturálními parametry, např. molární hmotností a složením (obsah stereo izomerů). Teplota skelného přechodu závisí na molární hmotnosti podle Flory-Foxovy rovnice

$$T_g = T^\infty - \frac{K_V}{M}, \quad (3)$$

kde T^∞ je teplota pro molární hmotnost blížíící se k nekonečnu, K_V konstanta vztažená k volnému objemu koncových skupin polymerového řetězce a M molární hmotnost. Dorgan a kolektiv došli k závěru, že teplota skelného přechodu T_g rapidně roste s rostoucí střední molární hmotností M_w , ale nad určitou hodnotu, 150 000 Da, je její velikost konstantní. S rostoucím hmotnostním obsahem L-izomeru PLA je T^∞ vyšší [12].

Stupeň krystalinity je určován pomocí DSC (diferenciální skenovací kalorimetrie) měřením tepla fázového přechodu teploty tání ΔH_m a entalpie krystalizace ΔH_C podle vztahu

$$C[\%] = \frac{\Delta H_m - \Delta H_C}{93,1} \cdot 100, \quad (4)$$

kde 93,1 J.g⁻¹ je teplo fázového přechodu pro 100 % krystalickou L-PLA (L-izomer) nebo D-PLA (D-izomer). Výsledky ukazují, že amorfni a semikrystalické polymery L-PLA s obsahem 8-16 % D-izomerů byly amorfni i po 15 hodinách izotermické krystalizace při teplotě 145 °C. Polymery L-PLA s obsahem D-stereoizomeru 1,5 % vykazovaly velký endotermní pík teploty tání 177 °C, z čehož vyplívá, že PLA obsahující 1,5 % D-izomeru je semikrystalická látka. Během zahřívání nebo chlazení amorfni a semikrystalické L-PLA jsou kromě tání nebo studené krystalizace často pozorovány i jiné přechody a tepelné procesy [12].

Teplota skelného přechodu T_g plně amorfni PLA je asi 330 K s rozdíly způsobenými různou tepelnou historií a stereospecifitou. Relaxační entalpie a studená krystalizace v oblasti skelného přechodu jsou nevratné. Při chlazení se skelný přechod projeví snížením tepelné kapacity, která je úměrná množství látky, která změní skupenství z kapalného na pevné. Napětí na rozhraní tuhé fáze způsobuje rozšíření a posunutí teploty skelného přechodu k vyšším hodnotám, a může dokonce dojít i ke vzniku samostatné amorfni fáze [10].

Měrná tepelná vodivost λ čisté kyseliny polymléčné nabývá hodnot 0,12 – 0,15 W/m/K, čímž se řadí mezi materiály s nízkou tepelnou vodivostí [21]. Pro zlepšení tepelné vodivosti PLA jsou vyráběny různé kompozity, např. kompozit s práškovým grafitem (PLA/G). Takovéto kompozity dosahují až čtrnáctkrát vyšších hodnot měrné tepelné vodivosti v porovnání s PLA v čisté formě [22]. Kompozity PLA s plnivem obsahujícím oxid hlinitý dosahují hodnoty měrné tepelné vodivosti 0,6 W/m/K a také lepších mechanických vlastností [24]. Kompozity

připravované rozptýlením keramických částic do matrice polymeru mají opět vyšší měrnou tepelnou vodivost než čistá PLA a zároveň si zachovávají vysoký elektrický odpor [25].

Tabulka 3: Hustota, měrná tepelná kapacita a měrná tepelná vodivost PLA pro 3D tisk.

	ISO 1183	ASTM E1269	ASTM C177
	ρ (kg/m³)	c_p (J/kg/K)	λ (W/m/K)
PLA [14]	1 240	1 800	0,13
PLA [21]	1 210 – 1 240	1 180 – 1 210	0,12 – 0,15

2.2.4 Využití PLA

Zájem o používání materiálů na bázi PLA byl zpočátku velmi nízký, a to především kvůli přítomnosti polyesterové vazby, která se velmi snadno hydrolyticky rozkládá [9]. Později ale našla uplatnění v medicínských oborech především jako materiál pro výrobu různých implantovaných zařízení, nosných struktur tkání a různých dalších vnitřních struktur, ortopedických pomůcek a k přípravě nosičů léčiv. Kvůli vysoké ceně, špatné dostupnosti a limitované molární hmotnosti nenašla PLA dlouhou dobu využití v žádném dalším oboru. V posledních letech se však podařilo vytvořit techniky, které jsou ekonomicky výhodnější a zároveň schopny vyprodukovat PLA o velkých molárních hmotnostech, což přispělo k jejímu většímu využití i v jiných oborech, a především k velkému zájmu pro užití jako obalový materiál vhodný jako alternativa namísto petrochemických syntetických polymerů (PET, PS, PE atd.) [7]. Až 70 % veškeré světově vyprodukované PLA se dnes užívá pro výrobu obalových materiálů. Vzhledem k dobrým mechanickým vlastnostem, transparentnosti a dobrým bariérovým vlastnostem, zajišťujícím uchování chuti a vůně se hodí pro balení čerstvých potravin, zeleniny, ovoce a pečiva. Je možné ji využít k výrobě jogurtových kelímků, potravinových fólií, jednorázových pohárků na studené nápoje, lahví na vodu a mléko, a další [9,26]. V příštích letech se předpokládá nárůst produkce PLA s hlavním využitím, jako obal v potravinářském průmyslu, v textilním průmyslu a podle nejnovějších trendů také v elektronice, automobilovém průmyslu a též na trhu s materiály podobných charakteristik, které by mohly nahradit již existující polymery doposud vyráběné z neobnovitelných zdrojů. Poptávka PLA v biomedicínském sektoru je ve srovnání s její poptávkou pro užití jako obalový materiál podstatně nižší, ovšem předpokládá se, že realizace nových formulací s vyšší přidanou

hodnotou vzbudí velký zájem i v tomto sektoru. PLA a její kopolymery jsou v medicínských oborech široce poptávány především díky tomu, že se jedná o jedny z ekologicky nejpříjemnějších látek zároveň vhodných i pro interakci s lidským tělem, tzn. jsou netoxické, biodegradabilní a bioabsorbovatelné [23]. Pro maximalizaci benefitů a všestrannosti PLA je nutné pochopit a správně kombinovat souvislosti vlastností polyesterové matrice s charakteristikami dispergovaných fází, jejich slučitelnost a vzájemné interakce, stabilitu a degradaci, vliv výrobního procesu na konečné vlastnosti produktu a další [7].

Další významnou oblastí, kde se využívá PLA, je výroba vláken, jelikož je PLA již z taveniny velmi snadno zvláknitelný materiál a vlastnostmi se blíží k PET a nylonu. Výhodou užití vláken z PLA je jednoduchá zpracovatelnost, prodyšnost, možnost barvení, odolnost vůči skvrnám a především biodegradabilita. Mimo to je PLA stabilní vůči UV záření a při hoření produkuje malé množství kouře. PLA vlákno se používá k výrobě netkaných textilií, oděvů, kobereců, výrobků plněných vlákny, tj. polštářů a příkrývek, a jako agrotexilie a filtrační materiál. Zajímavé je též využití PLA vláken k výrobě rybářských vlasců, které se během jednoho roku rozloží a nedochází tak tedy ke zbytečnému znečišťování jezer, řek a oceánů [9].

2.3 Další materiály vhodné pro 3D tisk

S rozvojem technologie 3D tisku a jeho využitím v širokém spektru odvětví se rozrostla poptávka po specifických typech materiálů vhodných pro tyto účely. Vrstvení materiálu při 3D tisku má za následek anizotropní chování výsledného produktu, které se projevuje změnou mechanických a technologických vlastností jak v přímém směru, tak průřezu. Stupeň anizotropie závisí především na použité technologii 3D tisku [19].

Již od počátku rozvoje těchto technologií v 90. letech minulého století byly jedním z nejpoužívanějších materiálů plasty. Jednalo se zejména o akrylátové nebo epoxidové pryskyřice vhodné pro polymeraci. Následně byly tyto materiály modifikovány přísadami nanočástic, čímž se významně zlepšily mechanické a tepelné vlastnosti při jejich zpracování. V současnosti existují a jsou používány materiály různých vlastností od materiálů transparentních, tuhých, přes elastické až po křehké. Používanými polymerními materiály jsou například polyamidová vlákna (PA), zejména PA11 a PA12. Jako plniva se používají retardéry hoření, hliníkový nanoprášek nebo skelné částice. Rozsah velikosti plniva bývá v rozmezí 20 až 50 μm [19]. Další používané polymery jsou polyfenylsulfony (PPSU) nebo například polyetheretherketon (PEEK), který má vynikající tepelnou a korozní odolnost, je žáruvzdorný,

chemicky odolný a zároveň vykazuje vysokou mechanickou stabilitu a nízkou hmotnost a je biokompatibilní, dále amorfni polystyren (PS) a akrylonitrilbutadienstyren (ABS) [19]. Zajímavá je aplikace recyklovatelných biopolymerů, např. celulózy, hemicelulózy, ligninu a jejich derivátů [20]. Široké průmyslové uplatnění má 3D tisk v oblasti zpracování kovů metodami selektivního laserového tavení (SLM) a tavení v práškovém loži (PBF). Vstupní materiály se dodávají ve formě prášku o velikosti částic 20 až 40 μm . Mezi používané materiály patří nerezavějící ocel, nástrojová ocel, CoCr slitiny s příměsí titanu, hořčík, hliník a drahé kovy jako zlato a stříbro. Další významnou skupinu tvoří keramické materiály, zejména materiály na bázi oxidu hlinitého Al_2O_3 , čistého hliníku, křemíku, oxidu křemičitého SiO_2 , oxidu zirkoničitého ZrO_2 , karbidu křemíku SiC a nitridu křemíku Si_3N_4 . Produkty z těchto materiálů tvoří monolitické keramiky obsahující kanálky a jsou používány například pro výrobu výměníků tepla. Dalšími používanými materiály jsou biokeramiky s definovanou velikostí makropórů, které mají uplatnění v tkáňovém inženýrství, kde slouží k tvorbě tkáňových implantátů podporujících prorůstání do tkání. Používají se i na výrobu mikroreaktorů. Další skupinu materiálů tvoří betony, jejichž použití v 3D technologiích umožňuje rychlejší realizaci staveb s větší přesností a menšími náklady a odpady. Významnou skupinou materiálů pro 3D tisk jsou vlákna na bázi uhlíku, které se vyznačují vysokou pevností a tuhostí. 3D tisk se nevyhnul ani potravinářskému průmyslu, kde se používá například pro tvorbu jedlých figurek z ovocných gum, čokolády, marcipánu a nalézá uplatnění i při přípravě pečiva [19].

2.4 Tepelné vlastnosti materiálů

2.4.1 Tepelná vodivost

Vedení tepla je přenos tepelné energie tělesa z jeho teplejší části do části chladnější probíhající tak dlouho, dokud nemá těleso ve všech částech stejnou teplotu. V pevných látek jsou mezi sebou částice vázány pevnými vazbami. Teplejší části tělesa obecně obsahují více atomů v excitovaných stavech, takže je energie přenášena vibracemi. Rovnováhy je dosaženo tehdy, když jsou vibrace všech atomů stejné. Pevné látky, a to především kovy, obsahují volné elektrony, které nejsou přímo vázány k žádnému dalšímu atomu a mohou se volně pohybovat. V teplejší části pevné látky se tyto elektrony pohybují rychleji než v části chladnější a při srážce s elektronem o nižší energii mu tento elektron část své energie předá. Rovnováhy je dosaženo sérií srážek, díky kterým se posléze všechny elektrony pohybují stejnou střední rychlostí. Vedení tepla mechanismem volných elektronů je výrazně efektivnější než vedení tepla vibrací

mřížky; proto jsou také kovy lepšími vodiči tepla než keramické materiály, které volné elektrony neobsahují. V makroskopickém měřítku je tok tepla q' úměrný gradientu teploty

$$q' = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (5)$$

kde je veličinou úměrnosti transportní veličina λ , tzv. součinitel tepelné vodivosti, který je zároveň charakteristikou materiálu. Znaménko minus je důsledkem přenosu tepla opačným směrem, než je teplotní gradient. Výše zmíněná rovnice (5) je jednodimenzionální forma Fourierova zákona pro tepelnou vodivost. Vzhledem k tomu, že je tepelný tok vektorová veličina, můžeme jej obecněji zapsat v následující formě

$$q' = -\lambda(\nabla T), \quad (6)$$

kde ∇ je třidimenzionální nabla operátor a T je skalární teplotní pole. Z poslední zmíněné rovnice (6) je zřejmé, že vektor tepelného toku odpovídá hustotě tepelného toku, proudící ve směru největšího teplotního gradientu [13].

Pokud bychom uvažovali jednodimenzionální tepelný tok q' proudící ve směru osy x rovinnou stěnou, tak integrací rovnice (5) získáme tvar

$$q' = \lambda \frac{(T_2 - T_1)}{h}, \quad (7)$$

kde h značí tloušťku rovinné stěny a $(T_2 - T_1)$ rozdíl teplot mezi jednotlivými stranami stěny [13].

Tepelný tok q' lze v rovnici (7) nahradit podílem výkonu ohřevu P s plochou zdroje ohřevu S . Její následující tvar (8) získáme vyjádřením tepelné vodivosti λ .

$$\lambda = \frac{P}{S} \frac{h}{\Delta T} \quad (8)$$

Rovnice platí v případě ustáleného tepelného toku [16,18].

2.4.2 Tepelná kapacita

Tepelná kapacita C vyjadřuje množství tepla, které je nezbytné pro změnu teploty tělesa o 1 K. Tuto závislost popisuje rovnice

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (9)$$

kde dT je změna teploty způsobená dodáním tepla dQ do systému. Měrná tepelná kapacita c_p je definována jako množství tepla absorbovaného nebo uvolněného hmotnostní jednotkou materiálu pro teplotní změnu o 1 K. Měrná tepelná kapacita je často definována pro 1 mol látky, jako tzv. molární tepelná kapacita c_m . Molární tepelná kapacita je obecně definována buď za konstantního tlaku c_{pm}

$$c_{pm} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad (10)$$

nebo jako molární tepelná kapacita za konstantního objemu c_{vm}

$$c_{vm} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (11)$$

kde ∂U značí změnu vnitřní energie, ∂H změnu entalpie a ∂S změnu entropie systému. Podle 1. zákona termodynamiky je c_{vm} ovlivněna jen teplem, které systém přijme za konstantního objemu, zatímco k dosažení stejné hodnoty c_{pm} systém potřebuje přijmout více tepla, aby byla pokryta i objemová práce, kterou systém vykoná. Při nízkých teplotách je vliv přemístění atomů na strukturu materiálu (např. objem) zanedbatelný a systém působí dojem, že veškerá přijatá energie je spotřebována jen na harmonické vibrace mřížky [13].

Poměr tepelné kapacity při stálém tlaku a tepelné kapacity při stálém objemu je tzv. Poissonova konstanta κ . Vzhledem k tomu, že je tepelná kapacita při stálém tlaku vždy větší než tepelná kapacita při stálém objemu, Poissonova konstanta vždy nabývá hodnot větších než 1.

$$\kappa = \frac{C_P}{C_V} = \frac{c_P}{c_V} \quad (12)$$

Díky Poissonově konstantě lze popsat adiabatický děj, a to rovnicí

$$pV^\kappa = \text{konst.}, \quad (13)$$

kde p je tlak plynu a V je objem plynu.

Množství tepla Q , které vymění homogenní systém se svým okolím, je přímo úměrné změně teploty systému dT podle rovnice

$$dQ = mc_{pm}dT, \quad (14)$$

kde m je hmotnost systému a c_{pm} jeho měrná tepelná kapacita. Vyměněné teplo dQ je rovno výkonu obvodu P , který těleso ohřívá a časovému intervalu dt , kdy je těleso ohříváno. Z toho vyplývá, že lze měrnou tepelnou kapacitu za konstantního tlaku vyjádřit rovnicí

$$c_{pm} = \frac{dQ}{mdT} = \frac{Pdt}{mdT} = \frac{Pdt}{\rho VdT} \quad (15)$$

kde ρ je hustota hmoty a V její objem [16,18].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části této bakalářské práce bylo zhotovit technologií 3D tisku vzorky kyseliny polymléčné (PLA) lišící se tloušťkou a proměřit a následně vyhodnotit jejich tepelné vlastnosti, tj. tepelnou vodivost a měrnou tepelnou kapacitu v závislosti na tloušťce vzorku a pracovní teplotě experimentu.

3.1 Použité materiály, přístroje a zařízení

3.1.1 Materiály

Ke zhotovení vzorků byla použita komerčně dostupná PLA (Filament PM-Mladeč). Tabelované hodnoty vybraných vlastností materiálu v tahu jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 4) a tepelných vlastností v následující tabulce (Tabulka 5).

Tabulka 4: Tabelované hodnoty vlastností komerční PLA v tahu [14].

Veličina	Hodnota
Tvrдость	16,2 kJ/m ²
Modul v tahu	2,3 GPa
Maximální pevnost v tahu	26,4 MPa
Mez pevnosti v tahu	35,9 MPa
Prodloužení na mezi kluzu	2 %
Prodloužení při přetržení	4 %

Tabulka 5: Tabelované hodnoty tepelných vlastností komerční PLA [14].

Veličina	Hodnota
T_g podle DSC	57 °C
T_g podle dynamické mechanické analýzy (DMA)	63 °C
HDT (teplota tepelného vychýlení)	49 °C
α (součinitel teplotní délkové roztažnosti)	41.10 ⁻⁶ m/m/K
c_p (měrná tepelná kapacita)	1 800 J/kg/K
λ (měrná tepelná vodivost)	0,13 W/m/K

3.1.2 Přístroje a zařízení

- 3D tiskárna Prusa i3MK3
- Thermophysical Transient Tester 1.02
- Power Supply Agilent 6622A
- Nanovoltmetr Agilent 34420A
- Termokamera Fluke TI 55

3D tiskárna Prusa i3MK3

Jedná se o 3D tiskárnu vyráběnou českým výrobcem Prusa Research, fungující na principu technologie Fused Filament Fabrication (FFF). Maximální tisková velikost modelu Prusa i3MK3 je $150 \times 210 \times 200$ mm. Minimální vrstva, kterou je tiskárna schopna vytisknout, je 0,05 mm. Rozlišení vytisknutých objektů je závislé na typu trysky, kterou je materiál deponován. Tabulka 6 shrnuje specifikaci této 3D tiskárny [15].



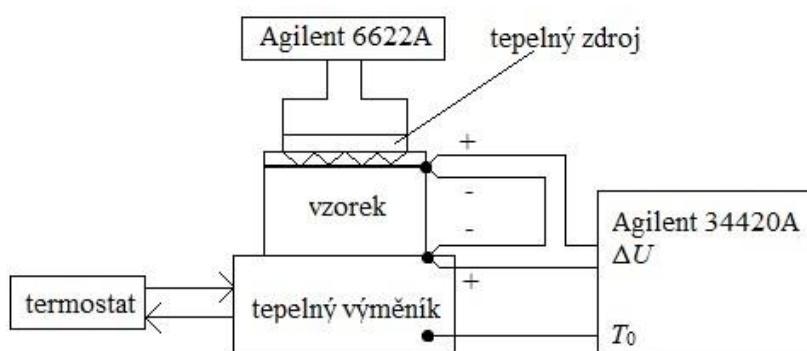
Obr. 3: 3D tiskárna Prusa i3MK3 [15]

Tabulka 6: Specifikace 3D tiskárny Prusa i3MK3 [15].

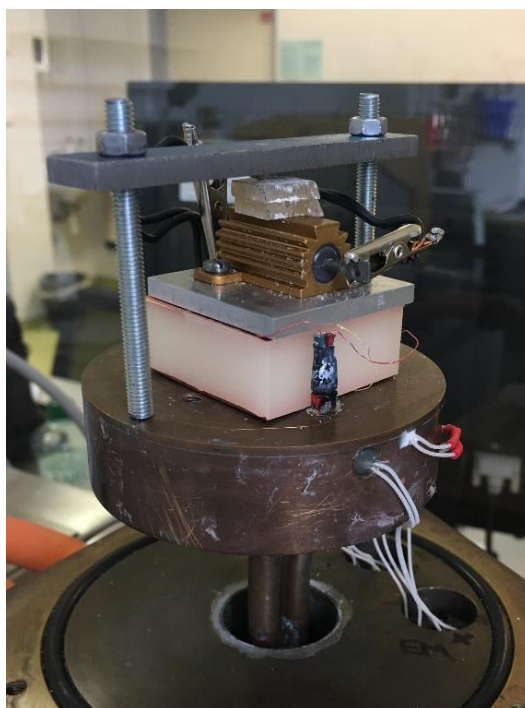
Pracovní deska	250 × 210 mm
Maximální tisková velikost	250 × 210 × 200 mm
Rychlost tisku	až do 200 mm/s
Materiál tiskového substrátu	odnímatelná magnetická deska z oceli s vrstvičkou PEI na povrchu
Průměr vlákna	1,75 mm
Vhodný materiál vlákna	PLA, ABS, PET atd.
Průměr trysky	standardní 0,4 mm, kvalitní 0,2 mm
Maximální teplota trysky	290 °C

Thermophysical Transient Tester 1.02

K měření tepelných vlastností vzorků byl použit tzv. termofyzikální tester přestupu tepla, který byl vyvinut na Fyzikálním ústavu Slovenské Akademie Věd. Schéma měřícího aparatury je znázorněno na obrázku (Obr. 5). Tepelná energie byla do systému přiváděna prostřednictvím rezistoru. Proud byl generován zdrojem napětí Agilent 6622A. Jako senzor byly použity dva termočlánky typu K zapojené proti sobě na protilehlých stranách vzorku. Jeden termočlánek byl uložen na ohřivané, resp. chlazené straně, druhý na straně opačné. Prostřednictvím nanovoltmetru Agilent 34420A byl měřen rozdíl napětí na termočláncích, který byl posléze metodou kalibrační křivky převeden na rozdíl teplot na protilehlých stranách vzorku. Celá měřící sestava byla počítačově řízena a synchronizována. Z důvodu zabránění tepelným ztrátám bylo měření prováděno ve vakuu. Pro dosažení podmínek vakua byla využita rotační vývěva. Na obrázku (Obr. 6) je fotografie měřící komory s vzorkem PLA o tloušťce 16 mm.



Obr. 5: Schéma aparatury pro měření průchodu tepla vzorkem.



Obr. 6: Měřicí komora s vzorkem PLA o tloušťce 16 mm.

3.2 Zhotovení vzorků PLA

Vzorky kyseliny polymléčné byly vytištěny 3D tiskárnou Prusa i3MK3. Jednalo se o pět vzorků tvaru válce o průměru 40 mm. Vzorky se lišily tloušťkou, která nabývala hodnot 1 mm, 2 mm, 4 mm, 8 mm a 16 mm. Vlastnosti vytištěných vzorků PLA jako rozměry, hmotnost, hustota atp., jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 7).

Tabulka 7: Rozměry vytištěných vzorků PLA.

Výška (mm)	Průměr (mm)	Hmotnost (g)	Objem (cm ³)	Hustota (kg/m ³)
(1,00 ± 0,05)	(40,00 ± 0,05)	1,91	1,60	1 194
(2,00 ± 0,05)	(39,90 ± 0,05)	3,80	3,18	1 193
(4,00 ± 0,05)	(40,00 ± 0,05)	7,65	6,40	1 195
(8,00 ± 0,05)	(40,10 ± 0,05)	15,42	12,86	1 199
(16,00 ± 0,05)	(40,00 ± 0,05)	30,65	25,60	1 197

3.3 Měření tepelných vlastností

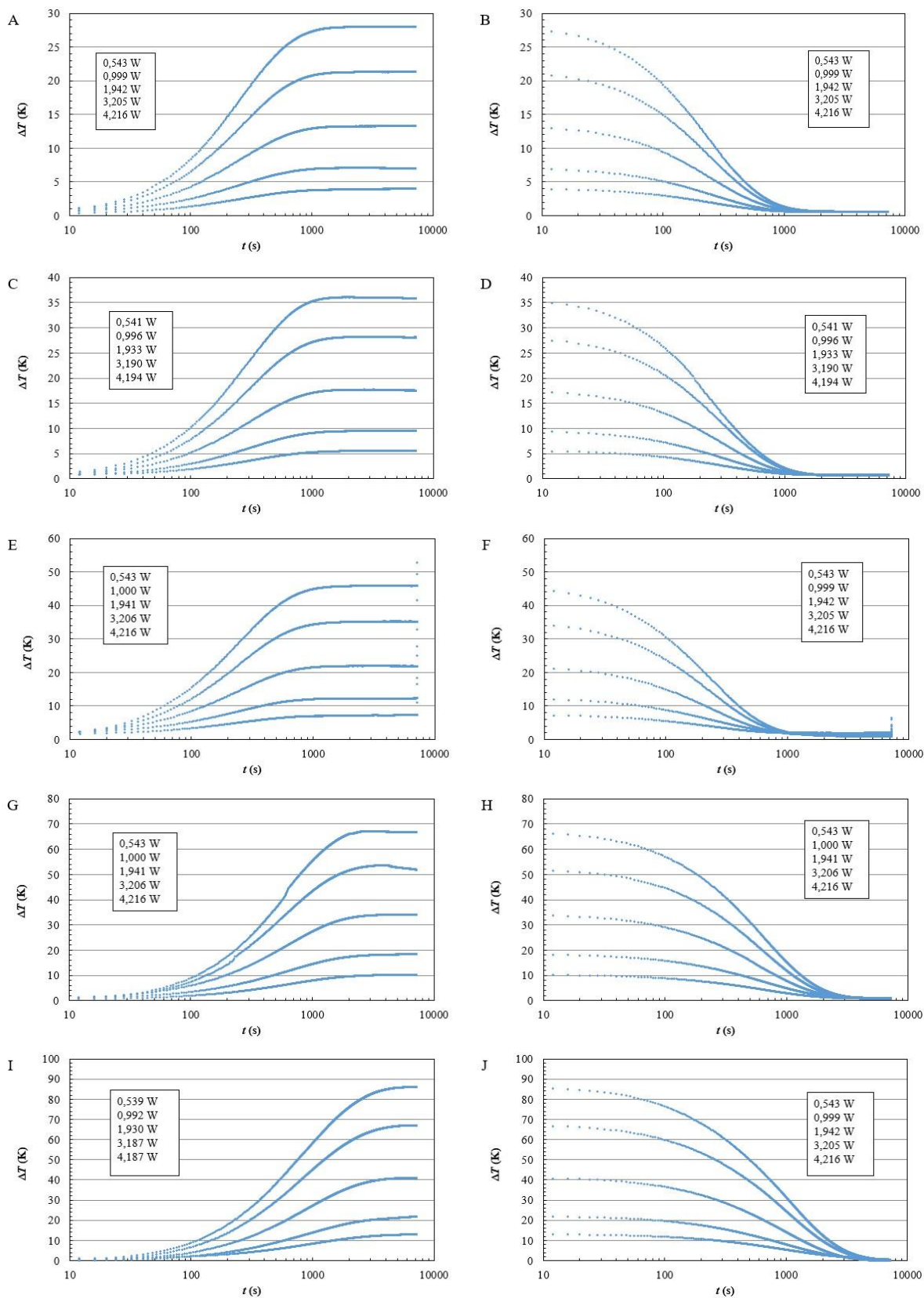
Měření tepelných vlastností pomocí termofyzikálního testeru přestupu tepla (Thermophysical Transient Tester 1.02) probíhalo ve čtyřhodinových časových intervalech zvlášť pro každou pracovní teplotu. Vzorek dané tloušťky byl nejprve na stanovenou pracovní teplotu dvě hodiny ohříván a následně dvě hodiny chlazen. Každý vzorek byl vystaven pěti různým pracovním teplotám. Výkon zdroje tepla jednotlivých měření byl 0,539 W; 0,992 W; 1,930 W; 3,187 W a 4,187 W. Výstupem z měření jsou rozdíly teplot mezi protilehlými stranami vzorku ΔT v závislosti na čase pro daný výkon ohřevu. Z naměřených hodnot byla stanovena měrná tepelná vodivost a měrná tepelná kapacita.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

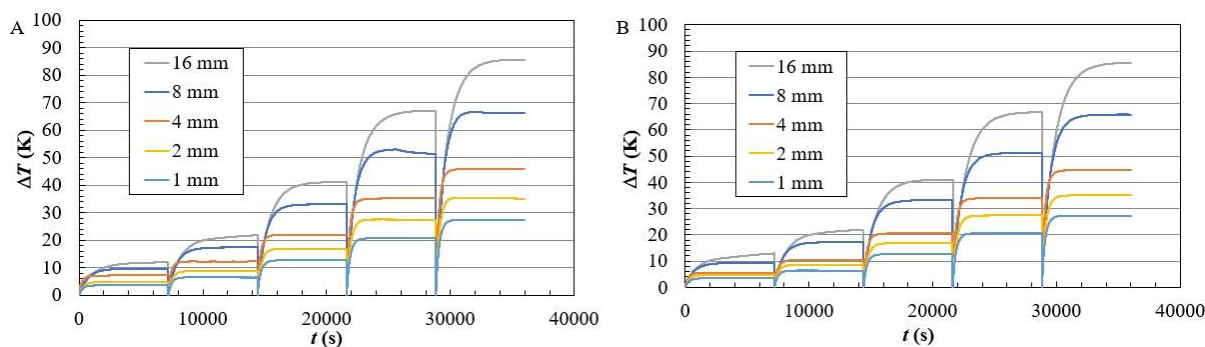
Na 3D tiskárně Prusa i3MK3 byly vytištěny vzorky PLA lišící se tloušťkou a byly proměřeny jejich tepelné vlastnosti. Celkem bylo provedeno padesát různých měření. Dvacet pět měření vzorků tvaru válce a dvacet pět měření vzorků tvaru hranolu. Pro vyhodnocení tepelných vlastností se ukázalo vhodnější využít hodnoty z měření vzorků tvaru válce. Důvodem je, že v tělese o kruhové podstavě se teplo šíří rovnoměrněji než v tělese o čtvercové podstavě.

U každého vzorku byl měřen rozdíl teplot ΔT mezi ohřivanou, resp. chlazenou, a protilehlou stranou pro různé vstupní teploty v časovém intervalu dvou hodin. Naměřená data byla vynesena jako grafická závislost rozdílu teplot na protilehlých stranách vzorku na čase. Ta je pro vzorky jednotlivých tloušťek zobrazena na obrázku (Obr. 7). Na obrázku (Obr. 8) je výše zmíněná závislost znázorněna dohromady pro všechny tloušťky vzorků. Pro obrázky (Obr. 7 a 8) platí, že část (A), (C), (E), (G) a (I) je ohřev vzorku a část (B), (D), (F), (H) a (J) jeho chlazení. Z grafu na obrázku (Obr. 8) je zřejmé, že s rostoucí tloušťkou vzorku je rozdíl teplot na stěnách, mezi kterými teplo prochází za stejného časového intervalu větší. Teplo je šířeno konvekcí a s rostoucí tloušťkou materiálu roste i množství částic, přes které je kinetická energie tepla přenášena. V tabulkách (Tabulka 8 a 9) jsou shrnuty ustálené konečné hodnoty rozdílu teplot na protilehlých stranách vzorku, ze kterých se následně vychází při výpočtech.

Ze závislosti na obrázku (Obr. 8) je patrné, že s rostoucím rozdílem teplot mezi protilehlými stranami vzorku roste i hodnota derivace rozdílu teplot podle času dT/dt v inflexním bodě. Derivace rozdílu teplot mezi protilehlými stranami vzorku podle času udává, jak rychle těleso mění svou teplotu, tj. jak rychle se ohřívá, resp. ochlazuje. Na obrázku (Obr. 9) jsou znázorněny grafy derivace rozdílu teplot mezi protilehlými stranami vzorku podle času v závislosti na čase. Části část (A), (C), (E), (G) a (I) znázorňují ohřev vzorku a (B), (D), (F), (H) a (J) jejich chlazení. Z grafů je patrné, že pro všechny studované vzorky má tato závislost stejný trend, tj. že maximálních hodnot derivace dosahuje na začátku měření a s postupem času její hodnota klesá. V tabulkách (Tabulka 10 a 11) jsou shrnuty maximální hodnoty derivace dT/dt pro daný výkon ohřevu a tloušťku vzorku. Z těchto dat je opět patrné, že parametr dT/dt roste s rostoucím výkonem ohřevu a na tloušťce vzorku nijak nezávisí.



Obr. 7: Závislost rozdílu teplot na protilehlých stranách vzorku na čase – (A) 1 mm ohřev, (B) 1 mm chlazení, (C) 2 mm ohřev, (D) 2 mm chlazení, (E) 4 mm ohřev, (F) 4 mm chlazení, (G) 8 mm ohřev, (H) 8 mm chlazení, (I) 16 mm ohřev, (J) 16 mm chlazení.



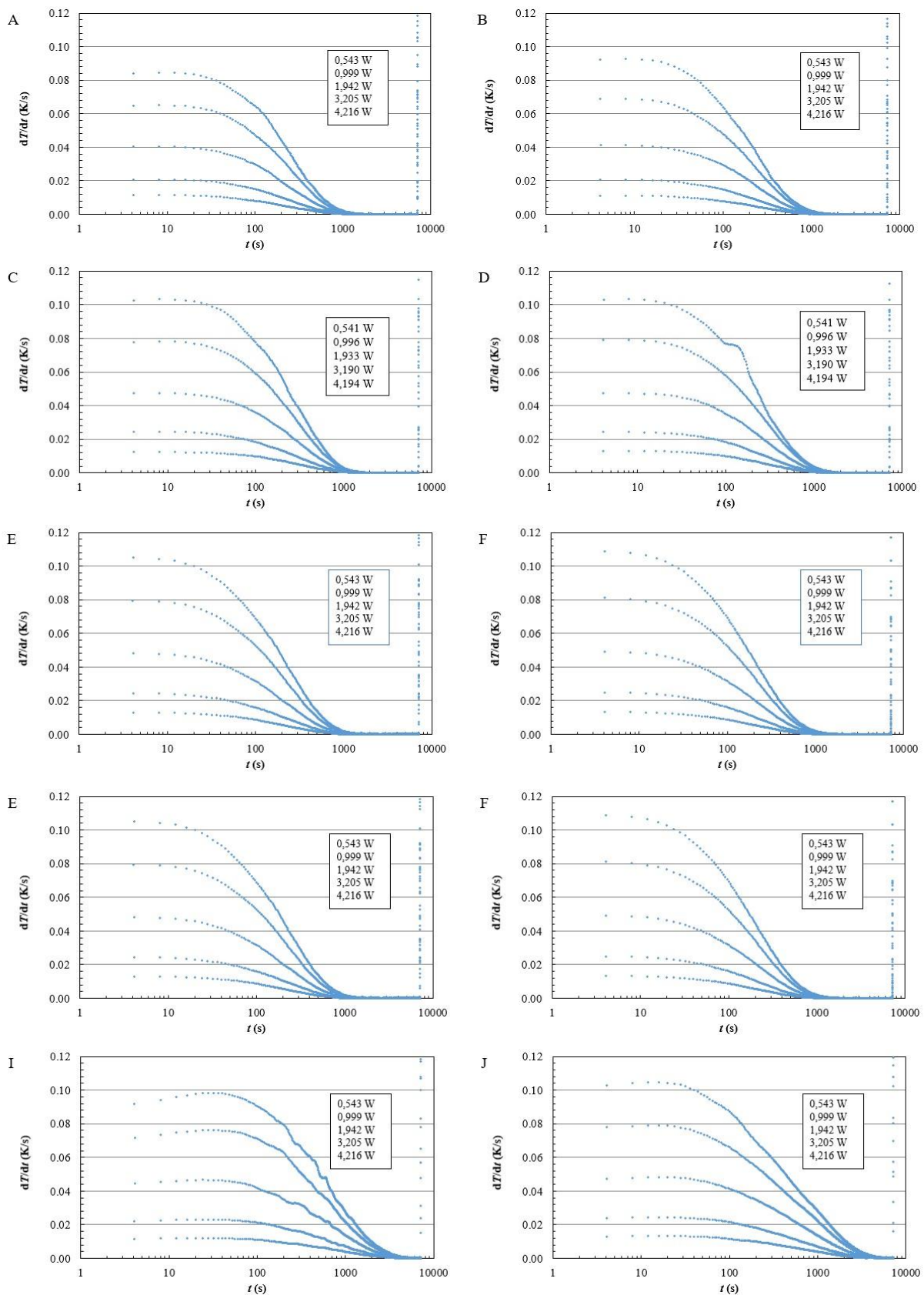
Obr. 8: Závislost rozdílu teplot mezi protilehlými stranami vzorku na čase pro vzorky všech tlouštěk – (A) ohřev, (B) chlazení.

Tabulka 8: Maximální rozdíl teplot mezi protilehlými stranami vzorku při jeho ohřevu (pro různé výkony ohřevu a tloušťky měřených vzorků PLA).

ΔT (K)	Tloušťka vzorku				
$P_2 - P_1$ (W)	1 mm	2 mm	4 mm	8 mm	16 mm
0,543	3,696	4,864	5,868	9,668	11,963
0,999	6,444	8,821	10,408	17,445	21,812
1,942	12,700	16,807	20,186	33,034	41,177
3,205	20,720	27,493	34,099	51,845	67,127
4,216	27,360	35,238	44,884	66,169	85,701

Tabulka 9: Maximální rozdíl teplot mezi protilehlými stranami vzorku při jeho chlazení (pro různé výkony chlazení a tloušťky měřených vzorků PLA).

ΔT (K)	Tloušťka vzorku				
$P_2 - P_1$ (W)	1 mm	2 mm	4 mm	8 mm	16 mm
0,543	3,445	4,846	5,457	9,307	12,954
0,999	6,445	8,748	10,582	17,333	22,018
1,942	12,690	16,905	20,763	33,346	41,014
3,205	20,700	27,432	34,138	51,286	66,736
4,216	27,345	35,120	44,840	65,846	85,463



Obr. 9: Závislost derivace rozdílu teplot na protilehlých stranách vzorku podle času na čase – (A) 1 mm ohřev, (B) 1 mm chlazení, (C) 2 mm ohřev, (D) 2 mm chlazení, (E) 4 mm ohřev, (F) 4 mm chlazení, (G) 8 mm ohřev, (H) 8 mm chlazení, (I) 16 mm ohřev, (J) 16 mm chlazení.

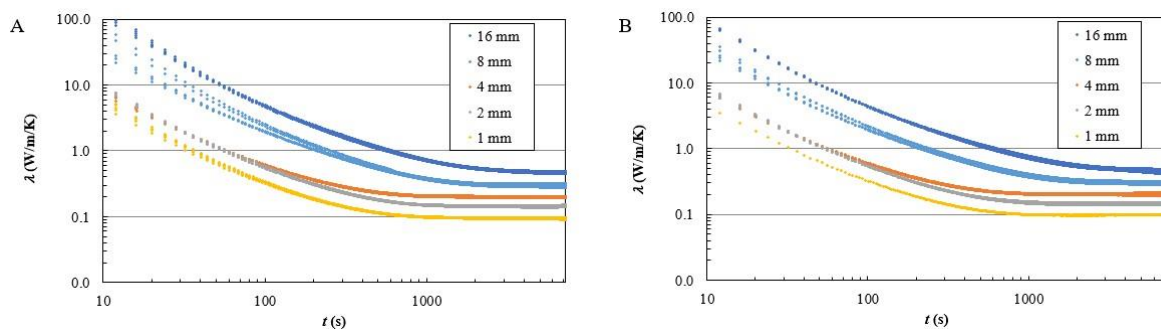
Tabulka 10: Parametr dT/dt pro různé výkony a tloušťky materiálu při ohřevu vzorků PLA.

dT/dt (K/s)	Tloušťka vzorku				
$P_2 - P_1$ (W)	1 mm	2 mm	4 mm	8 mm	16 mm
0,543	0,012	0,012	0,013	0,015	0,012
0,999	0,021	0,025	0,025	0,027	0,023
1,942	0,040	0,047	0,048	0,053	0,047
3,205	0,065	0,078	0,080	0,081	0,076
4,216	0,084	0,103	0,105	0,095	0,098

Tabulka 11: Parametr dT/dt pro různé výkony a tloušťky materiálu při chlazení vzorků PLA.

dT/dt (K/s)	Tloušťka vzorku				
$P_2 - P_1$ (W)	1 mm	2 mm	4 mm	8 mm	16 mm
0,543	0,011	0,013	0,013	0,015	0,013
0,999	0,021	0,024	0,025	0,028	0,024
1,942	0,041	0,047	0,049	0,054	0,048
3,205	0,069	0,079	0,081	0,078	0,079
4,216	0,093	0,103	0,109	0,104	0,105

Podle rovnice (8) je tepelná konduktance nepřímo úměrná rozdílu teplot mezi protilehlými stranami vzorku. Byla stanovena tepelná konduktance a vynesena její závislost na čase, která je na obrázku (Obr. 10), kde část (A) znázorňuje ohřev vzorku a část (B) jeho chlazení. Tyto závislosti jsou charakteristické typickým exponenciálním poklesem měřených veličin v čase. Je patrné, že s rostoucí tloušťkou vzorku se hodnota tepelné konduktance zvyšuje, zatímco změna výkonu ohřevu vzorku na tuto veličinu nemá žádný významný vliv. Samotná měrná tepelná vodivost λ je získána z ustálené hodnoty rozdílu teplot mezi protilehlými stranami vzorku a její výsledná hodnota v závislosti na výkonu ohřevu a tloušťce vzorku je shrnuta v tabulkách (Tabulka 12 a 13), a to zvlášť pro ohřev vzorku a jeho chlazení. Takto získané hodnoty tepelné vodivosti se pohybují v rozmezí od 0,095 W/m/K pro vzorek o tloušťce 1 mm do 0,467 W/m/K pro vzorek o tloušťce 16 mm.



Obr. 10: Závislost měrné tepelné konduktance na čase pro vzorky všech tloušťek – (A) ohřev, (B) chlazení.

Tabulka 12: Tepelná vodivost pro různé výkony ohřevu a tloušťky vzorků PLA.

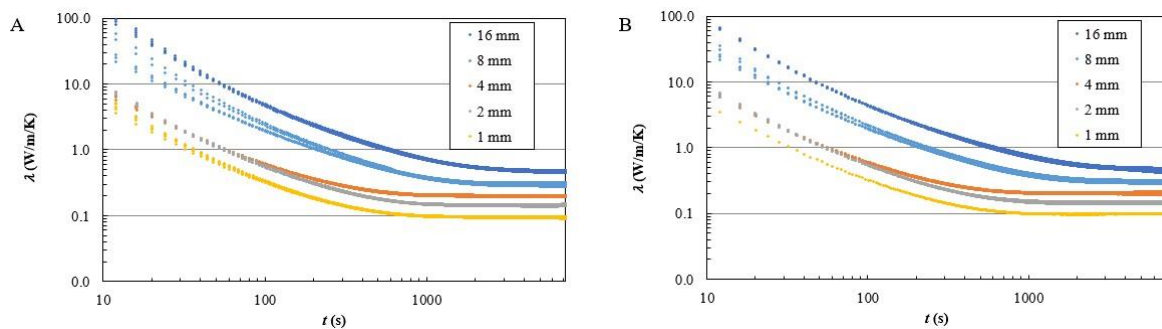
λ (W/m/K)	Tloušťka vzorku				
$P_2 - P_1$ (W)	1 mm	2 mm	4 mm	8 mm	16 mm
0,543	0,092	0,139	0,234	0,281	0,450
0,999	0,097	0,141	0,242	0,287	0,455
1,942	0,096	0,144	0,242	0,294	0,469
3,205	0,097	0,145	0,236	0,309	0,475
4,216	0,096	0,149	0,236	0,319	0,489
	(0,096	(0,144	(0,238	(0,298	(0,467
Průměr:	$\pm 0,002$)	$\pm 0,003$)	$\pm 0,003$)	$\pm 0,014$)	$\pm 0,014$)

Tabulka 13: Tepelná vodivost pro různé tloušťky vzorků PLA při jejich chlazení.

λ (W/m/K)	Tloušťka vzorku				
$P_2 - P_1$ (W)	1 mm	2 mm	4 mm	8 mm	16 mm
0,543	0,099	0,140	0,252	0,295	0,424
0,999	0,097	0,142	0,238	0,291	0,457
1,942	0,096	0,143	0,235	0,293	0,476
3,205	0,097	0,145	0,236	0,314	0,482
4,216	0,096	0,149	0,236	0,322	0,496
	(0,097	(0,144	(0,239	(0,303	(0,467
Průměr:	$\pm 0,001$)	$\pm 0,003$)	$\pm 0,006$)	$\pm 0,013$)	$\pm 0,025$)

Měrná tepelná kapacitance je podle rovnice (15) nepřímo úměrná derivaci rozdílu teplot podle času dT/dt . Na obrázku (Obr. 11) je vynesena závislost měrné tepelné kapacitance na čase, kde část (A) zobrazuje ohřev vzorku a (B) jeho chlazení. Z grafů je patrné, že hodnota měrné tepelné kapacitance s rostoucí tloušťkou vzorku roste. Nezávisle na tloušťce vzorku má tato závislost v čase charakteristický exponenciálně vzrůstající trend. Měrná tepelná kapacita c_p byla stanovena z maximální hodnoty derivace rozdílu teplot mezi protilehlými stranami vzorku podle času dT/dt a její hodnoty podle výkonu ohřevu a tloušťky vzorku jsou shrnuty v tabulkách (Tabulka 14 a 15). Z těchto dat je opět zřejmé, že měrná tepelná kapacita nezávisí na výkonu ohřevu vzorku a její hodnota s rostoucí tloušťkou vzorku klesá. Stanovené měrné tepelné kapacity se pohybují v rozmezí hodnot od 1 333 J/kg/K pro vzorek o tloušťce 1 mm do 25 442 J/kg/K pro vzorek o tloušťce 16 mm.

Na obrázku (Obr. 12) je vyobrazena závislost měrné tepelné kapacitance na tepelné vodivosti. Ze závislosti jsou zřejmé ustálené hodnoty, které odpovídají měrné tepelné kapacitě (průsečík s vertikální osou) a tepelné vodivosti (průsečík s horizontální osou). Křivky znázorňující vzorky různých tlouštěk, jenž se ve svém průběhu křížují, protože vzorky malých tlouštěk dosahují nízkých hodnot tepelné vodivosti a vysokých hodnot měrné tepelné kapacity, zatímco u vzorků větších tlouštěk je to přesně naopak.



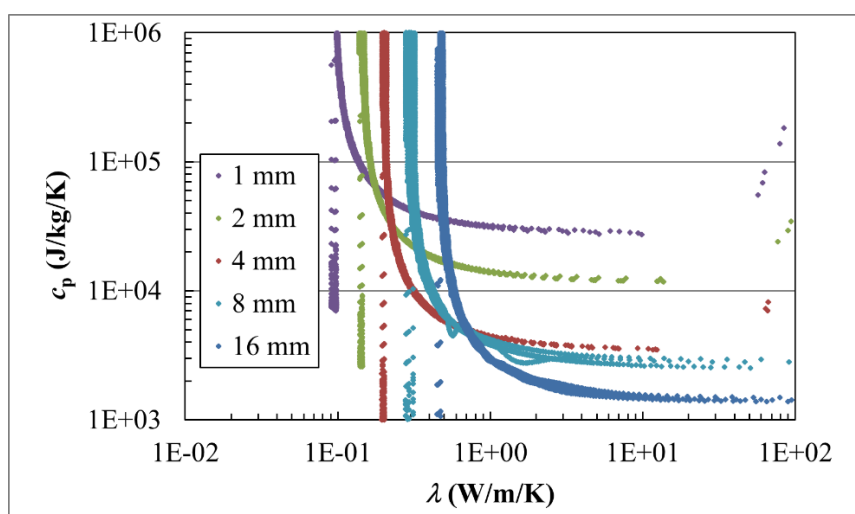
Obr. 11: Závislost měrné tepelné kapacitance na čase pro vzorky všech tlouštěk – (A) ohřev, (B) chlazení.

Tabulka 14: Parametr c_p pro různé výkony a tloušťky materiálu při ohřevu vzorků PLA.

c_p (J/kg/K)	Tloušťka vzorku				
$P_2 - P_1$ (W)	1 mm	2 mm	4 mm	8 mm	16 mm
0,543	24 778	11 510	5 527	2 376	1 456
0,999	25 275	10 668	5 372	2 374	1 395
1,942	25 201	10 715	5 294	2 359	1 351
3,205	25 834	10 730	5 287	2 555	1 365
4,216	26 122	10 691	5 277	2 870	1 388
	(25 442	(10 863	(5 352	(2 507	(1 391
Průměr:	$\pm 478)$	$\pm 324)$	$\pm 94)$	$\pm 195)$	$\pm 36)$

Tabulka 15: Parametr c_p pro různé výkony a tloušťky materiálu při chlazení vzorků PLA.

c_p (J/kg/K)	Tloušťka vzorku				
$P_2 - P_1$ (W)	1 mm	2 mm	4 mm	8 mm	16 mm
0,543	25 544	10 788	5 411	2 405	1 349
0,999	25 178	10 804	5 298	2 371	1 345
1,942	24 675	10 738	5 180	2 366	1 320
3,205	24 385	10 609	5 183	2 669	1 329
4,216	23 846	10 681	5 100	2 646	1 321
	(24 726	(10 724	(5 235	(2 491	(1 333
Průměr:	$\pm 595)$	$\pm 72)$	$\pm 108)$	$\pm 136)$	$\pm 12)$

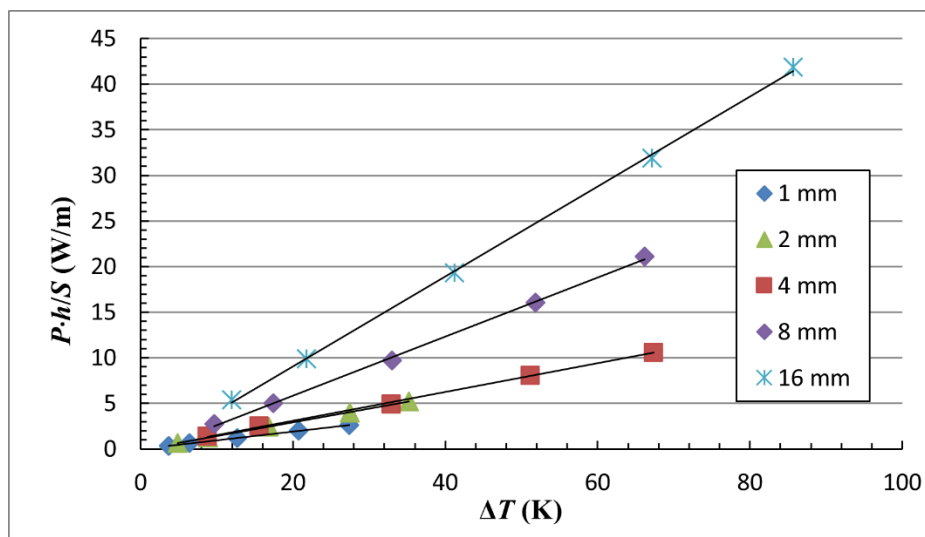


Obr. 12: Závislost měrné tepelné kapacity na tepelné konduktanci pro různé tloušťky vzorku.

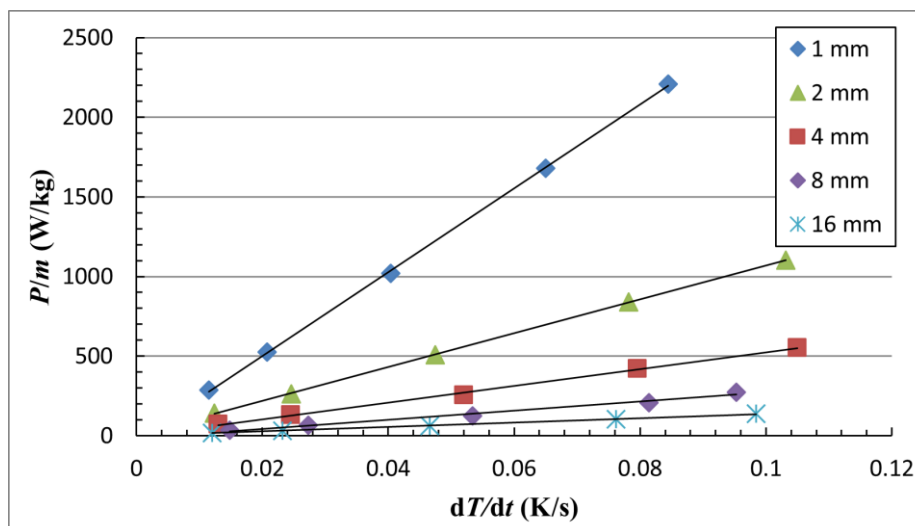
Pro správné stanovení měrné tepelné vodivosti a měrné tepelné kapacity je nutné vzít v úvahu i minimální příkon potřebný k tomu, aby se teplo absorbovalo do vzorku. Na obrázku (Obr. 13) je graficky znázorněna závislost součinu výkonu a tloušťky vzorku podělená ohřívanou plochou $(P \cdot h)/S$ na rozdíl teplot mezi protilehlými stranami vzorku ΔT pro různé tloušťky. Závislost má charakter přímky a odchylka na ose y odpovídá součinu výše zmíněného minimálního příkonu potřebného k průchodu tepla vzorkem a jeho tloušťky podělené ohřívanou plochou $(P_0 \cdot h)/S$. Směrnice přímky odpovídá měrné tepelné vodivosti, viz rovnice (8) a její hodnoty pro různé vzorky jsou zaznamenány v tabulce (Tabulka 16). Na obrázku (Obr. 14) je zobrazena závislost podílu výkonu ohřevu a hmotnosti vzorku P/m na derivaci rozdílu teplot mezi protilehlými stranami vzorku podle času dT/dt , kde směrnice odpovídá měrné tepelné kapacitě vzorku o dané tloušťce. Odchylka na ose y odpovídá členu (P_0/m) , kde P_0 je minimální příkon potřebný k tomu, aby se teplo absorbovalo do vzorku. Hodnoty měrné tepelné kapacity pro vzorky různých tlouštěk jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 16). Z hodnot měrné tepelné vodivosti a měrné tepelné kapacity z tabulky (Tabulka 16) byla vynesena grafická závislost na tloušťce vzorku, která je na obrázku (Obr. 15).

Z výsledků vyplývá, že tepelné vlastnosti, tj. vypočtená měrná tepelná vodivost a měrná tepelná kapacita materiálu jsou ovlivněny tloušťkou vzorku, nikoliv příkonem dodaného tepla. Se snižující se tloušťkou vzorku lineárně klesá hodnota měrné tepelné vodivosti a blíží se tabelované hodnotě pro PLA 0,12 W/m/K, které dle našich měření odpovídá vzorek o tloušťce 1 mm, viz obrázek (Obr. 15). Tabelovaná hodnota měrné tepelné vodivosti je na obrázku znázorněna červenou šrafovanou přímkou. Dosazením do rovnice lineární regrese popisující tuto závislost byla pro vzorek o tloušťce 1 mm získána skutečná hodnota měrné tepelné vodivosti 0,1282 W/m/K.

Hodnota měrné tepelné kapacity s rostoucí tloušťkou vzorku exponenciálně klesá a blíží se k tabelované hodnotě pro PLA 1 210 J/kg/K, které odpovídají výsledky z měření vzorku o tloušťce 16 mm, viz obrázek (Obr. 15). Tabelovaná hodnota měrné tepelné kapacity je na obrázku znázorněna modrou šrafovanou přímkou. Dosazením do exponenciální rovnice závislosti byla pro vzorek o tloušťce 16 mm získána skutečná hodnota měrné tepelné kapacity 1 335 J/kg/K.



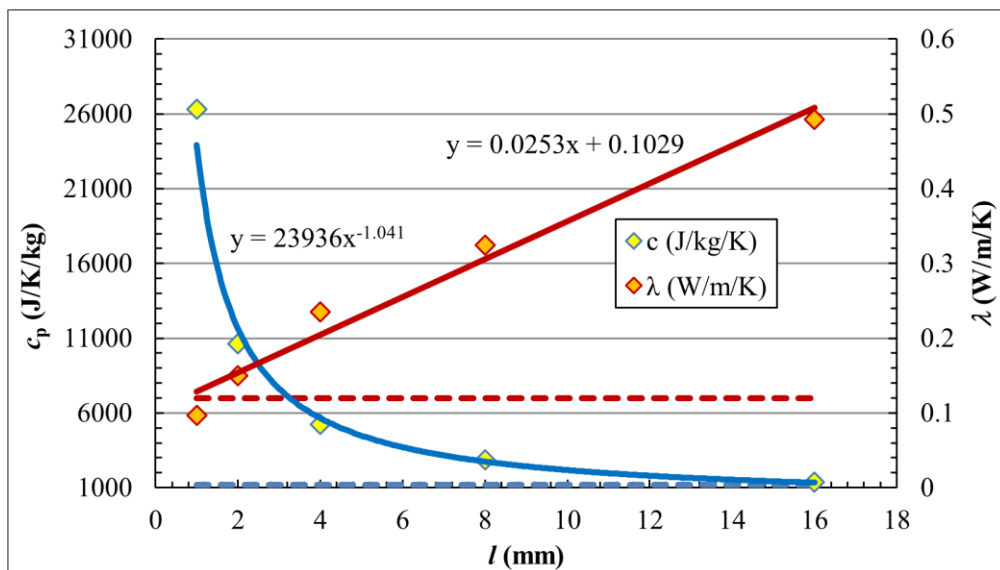
Obr. 13: Závislost výkonu $P \cdot h/S$ na rozdílu teplot mezi protilehlými stranami vzorku ΔT .



Obr. 14: Závislost výkonu P/m na hodnotě derivace rozdílu teplot mezi protilehlými stranami vzorku podle času dT/dt .

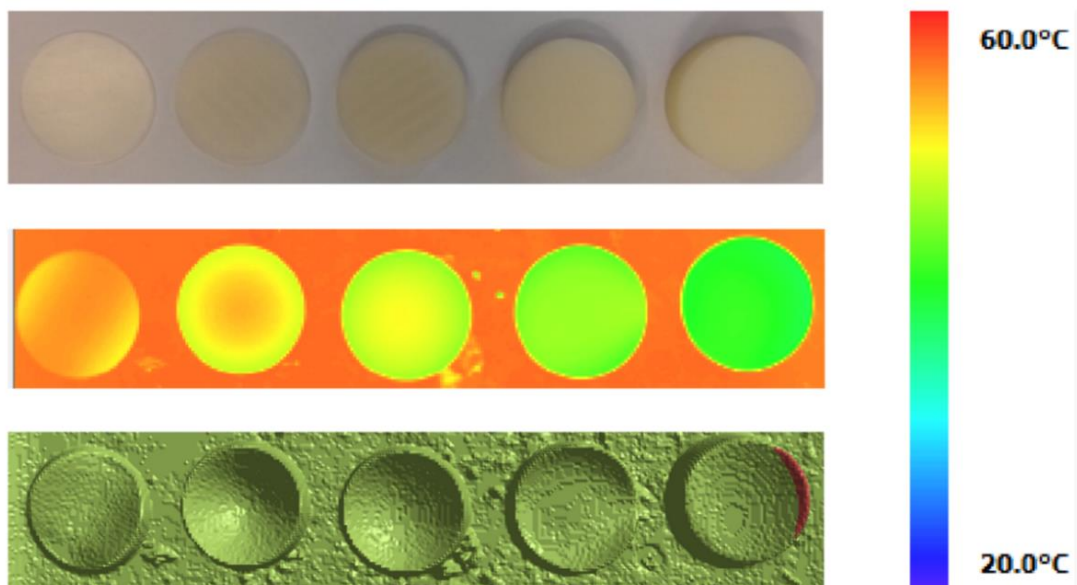
Tabulka 16: Měrná tepelná kapacita a tepelná vodivost podle tloušťky vzorku.

l (mm)	c_p (J/kg/K)	λ (W/m/K)
1	26 309	0,097
2	10 633	0,149
4	5 246	0,235
8	2 869	0,325
16	1 374	0,493



Obr. 15: Graf závislosti měrné tepelné kapacity c_p na tloušťce vzorku a závislosti měrné tepelné vodivosti λ na tloušťce vzorku.

Pomocí termokamery Fluke TI 55, viz obrázek (Obr. 16), bylo zjištěno, že se vzorky neohřívají rovnoměrně po celé ploše, ale že nejvyšších teplot dosahují uprostřed ohřívané plochy vzorku. Díky těmto snímkům lze vysvětlit, proč bylo dosaženo správných hodnot měrné tepelné vodivosti právě u vzorků o tloušťce 1 mm a správných hodnot měrné tepelné kapacity u vzorků o tloušťce 16 mm. Vzorek o tloušťce 1 mm má velké ztráty tepla do okolí, ale celkově se jeho plochou teplo šíří nejvíce rovnoměrně, což je vhodné pro stanovení měrné tepelné vodivosti. Vzorek o tloušťce 16 mm má naopak díky svému velkému objemu nejmenší ztráty tepla do okolí, díky čemuž je vhodný pro stanovení měrné tepelné kapacity.



Obr. 16: Fotografie měřených vzorků PLA o různých tloušťkách, fotografie z termokamery a jejich 3D profil (zleva 1, 2, 4, 8 a 16 mm).

5 ZÁVĚR

V teoretické části bakalářské práce byl popsán princip některých používaných metod 3D tisku včetně materiálů vhodných pro toto použití. Pozornost byla věnována zejména kyselině polymléčné, biodegradabilnímu polymeru s potenciálem nejen v medicínských aplikacích, ale i jako náhrada běžných nebiodegradabilních polymerů. Důraz byl kladen především na popis tepelných vlastností. Bylo popsáno její praktické využití a potenciální uplatnění v různých odvětvích průmyslu, a to i z hlediska budoucího vývoje. Mimo to jsou v teoretické části zmíněny základní poznatky o několika způsobech přípravy PLA a o její průmyslové výrobě. Důležitou částí je uvedení do problematiky 3D tisku. Je nastíněn počátek 3D tisku a jeho postupný vývoj až k dnešním technologiím.

V rámci experimentální části této práce bylo na 3D tiskárně zhotoveno pět vzorků PLA tvaru válce lišících se svou tloušťkou. Pomocí termofyzikální tranzientní metody prostupu tepla byl v podmínkách vakua měřen prostup tepla vzorky při různých výkonech ohřevu. Z naměřených dat byly vypočítány veličiny jako měrná tepelná kapacita a měrná tepelná vodivost a byla vyhodnocena jejich závislost na tloušťce vzorku a výkonu ohřevu vzorku. Z výsledků tohoto experimentu vyplývá, že jak hodnoty měrné tepelné vodivosti, tak hodnoty měrné tepelné kapacity jsou závislé na tloušťce vzorku, ale výkonem ohřevu vzorku při experimentu nejsou nijak ovlivněny. S rostoucí tloušťkou vzorku exponenciálně klesá hodnota měrné tepelné kapacity, a naopak hodnota měrné tepelné vodivosti lineárně stoupá. Měřením byla stanovena měrná tepelná kapacita PLA 1 335 J/kg/K a měrná tepelná vodivost 0,128 W/m/K, což jsou hodnoty, které odpovídají tabelovaným hodnotám uvedeným v literatuře (Tabulka 3). Díky těmto závěrům lze usuzovat, že metodu popsanou v této práci lze použít pro studium tepelných vlastností objemových materiálů.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] NGO, Tuan D., Alireza KASHANI, Gabriele IMBALZANO, Kate T.Q. NGUYEN a David HUI. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2018, **143**, 172-196 [cit. 2021-7-19]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2018.02.012.

[2] WANG, Xin, Man JIANG, Zuowan ZHOU, Jihua GOU a David HUI. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2017, **110**, 442-458 [cit. 2021-7-19]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2016.11.034.

[3] CISNEROS-LÓPEZ, E.O., A.K. PAL, A.U. RODRIGUEZ, F. WU, M. MISRA, D.F. MIELEWSKI, A. KIZILTAS a A.K. MOHANTY. Recycled poly(lactic acid)-based 3D printed sustainable biocomposites: a comparative study with injection molding. *Materials Today Sustainability* [online]. 2020, **7-8** [cit. 2021-7-19]. ISSN 25892347. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtsust.2019.100027.

[4] KASEEM, Mosab, Kotiba HAMAD a Zeeshan UR REHMAN. Review of Recent Advances in Polylactic Acid/TiO₂ Composites. *Materials* [online]. 2019, **12**(22) [cit. 2021-7-19]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12223659.

[5] KASEEM, Mosab, Kotiba HAMAD a Zeeshan UR REHMAN. Review of Recent Advances in Polylactic Acid/TiO₂ Composites. *Materials* [online]. 2019, **12**(22) [cit. 2021-7-20]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12223659.

[6] HAMAD, K., M. KASEEM, H. W. YANG, F. DERI a Y. G. KO. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express Polymer Letters* [online]. 2015, **9**(5), 435-455 [cit. 2021-7-20]. ISSN 1788618X. Dostupné z: doi:10.3144/expresspolymlett.2015.42.

[7] MURARIU, Marius a Philippe DUBOIS. PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2016, **107**, 17-46 [cit. 2021-7-20]. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.04.003.

- [8] DORGAN, John R., Hans LEHERMEIER a Michael MANG. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. **8**(1), 1-9 [cit. 2021-7-20]. ISSN 15662543. Dostupné z: doi:10.1023/A:1010185910301.
- [9] VIDA, M. *Studium využití esterů kyseliny mléčné pro přípravu laktidů a PLA*. Brno, 2014. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická.
- [10] PYDA, M. a B. WUNDERLICH. Reversing and Nonreversing Heat Capacity of Poly(lactic acid) in the Glass Transition Region by TMDSC. *Macromolecules* [online]. 2005, **38**(25), 10472-10479 [cit. 2021-7-20]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma051611k.
- [11] PYDA, M, R.C BOPP a B WUNDERLICH. Heat capacity of poly(lactic acid). *The Journal of Chemical Thermodynamics* [online]. 2004, **36**(9), 731-742 [cit. 2021-7-20]. ISSN 00219614. Dostupné z: doi:10.1016/j.jct.2004.05.003.
- [12] PYDA, Marek a Anna CZERNIECKA-KUBICKA. Thermal Properties and Thermodynamics of Poly(l-lactic acid). DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, ed. *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018, 2017-08-12, s. 153-193 [cit. 2021-7-20]. Advances in Polymer Science. ISBN 978-3-319-64229-1. Dostupné z: doi:10.1007/12_2017_19.
- [13] TIWARI, Rupali. *The development of physical models and methods for measuring the thermal properties of natural materials suitable for the energy storage of the thermal energy in the earth's bedrock*. Bratislava, 2020. Thesis for dissertation examination. Slovak University of Technology in Bratislava. Faculty of Electrical Engineering and Information Technology.
- [14] Technical Data Sheet SD3D – PLA (Polylactic acid), <https://www.sd3d.com/3d-printing/materials/>. Aktuální ke dni 20. 7. 2021.
- [15] Technical specification of the 3D printer from manufacturer, <https://www.prusa3d.cz/original-prusa-i3-mk3/>. Aktuální ke dni 20. 7. 2021.
- [16] ZMESKAL, Oldrich, Lucie MARACKOVA, Tereza LAPCIKOVA, Premysl MENCIK a Radek PRIKRYL. *Thermal properties of samples prepared from polylactic acid*

by 3D printing [online]. In: . 2020, s. 020022- [cit. 2021-7-20]. Dostupné z: doi:10.1063/5.0033857.

[17] HERRERO, Manuel, Fang PENG, Karina C. NÚÑEZ CARRERO, Juan Carlos MERINO a Bryan D. VOGT. Renewable Nanocomposites for Additive Manufacturing Using Fused Filament Fabrication. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2018, **6**(9), 12393-12402 [cit. 2021-7-20]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.8b02919.

[18] CARSLAW, H. S. a J. C. JAEGER. *Conduction of heat in solids*. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 2003. ISBN 0198533683.

[19] GEBHARDT, Andreas a Jan-Steffen HÖTTER. *Additive Manufacturing* [online]. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co., 2016 [cit. 2021-7-20]. ISBN 978-1-56990-582-1. Dostupné z: doi:10.3139/9781569905838.

[20] YANG, Jian, Xingye AN, Liqin LIU, Shiyu TANG, Haibing CAO, Qingliang XU a Hongbin LIU. Cellulose, hemicellulose, lignin, and their derivatives as multi-components of bio-based feedstocks for 3D printing. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2020, **250** [cit. 2021-7-20]. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2020.116881.

[21] ASHBY, M. F. a Kara JOHNSON. *Materials and design: the art and science of material selection in product design* [online]. 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, c2014 [cit. 2021-7-20]. ISBN 978-008-0982-052.

[22] LEBEDEV, S.M., O.S. GEFLE, E.T. AMITOV, D.Yu. BERCHUK a D.V. ZHURAVLEV. Poly(lactic acid)-based polymer composites with high electric and thermal conductivity and their characterization. *Polymer Testing* [online]. 2017, **58**, 241-248 [cit. 2021-7-20]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2016.12.033.

[23] GUO, Rui, Zechun REN, Hongjie BI, Min XU a Liping CAI. Electrical and Thermal Conductivity of Polylactic Acid (PLA)-Based Biocomposites by Incorporation of Nano-Graphite Fabricated with Fused Deposition Modeling. *Polymers* [online]. 2019, **11**(3) [cit. 2021-7-20]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym11030549.

[24] LULE, Zelalem a Jooheon KIM. Thermally conductive and highly rigid polylactic acid (PLA) hybrid composite filled with surface treated alumina/nano-sized aluminum

nitride. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2019, **124** [cit. 2021-7-20]. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2019.105506.

[25] ALVA, Guruprasad, Yaxue LIN a Guiyin FANG. Thermal and electrical characterization of polymer/ceramic composites with polyvinyl butyral matrix. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2018, **205**, 401-415 [cit. 2021-7-20]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2017.11.046.

[26] AURAS, Rafael, Bruce HARTE a Susan SELKE. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience* [online]. 2004, **4(9)**, 835-864 [cit. 2021-7-21]. ISSN 1616-5187. Dostupné z: doi:10.1002/mabi.200400043.

[27] SONG, Richard, Maxwell MURPHY, Chenshuang LI, Kang TING, Chia SOO a Zhong ZHENG. Current development of biodegradable polymeric materials for biomedical applications. *Drug Design, Development and Therapy* [online]. 2018, **12**, 3117-3145 [cit. 2021-7-22]. ISSN 1177-8881. Dostupné z: doi:10.2147/DDDT.S165440.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<i>A</i>	Předexponenciální faktor
ABS	Akrylonitrilbetadienstyren
AM	Additive Manufacturing
CAD	Computer-aided Design
CC	Contour Crafting
CNC	Computer Numeric Control
<i>C</i>	Tepelná kapacita
C_p	Tepelná kapacita při konstantním tlaku
C_v	Tepelná kapacita při konstantním objemu
c_m	Molární tepelná kapacita
c_p	Měrná tepelná kapacita při konstantním tlaku
c_v	Měrná tepelná kapacita při konstantním objemu
<i>C</i> [%]	Stupeň krystalinity
DED	Direct Energy Deposition
DMA	Dynamická mechanická analýza
D-PLA	D-izomer kyseliny polymléčné
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
E_a	Aktivační energie
FDM	Fused Deposition Modeling
FFF	Fused Filament Fabrication
<i>G</i>	Volná entalpie
<i>H</i>	Entalpie
<i>h</i>	Tloušťka materiálu
H_c	Entalpie krystalizace
H_m	Teplo fázového přechodu teploty tání
<i>HDT</i>	Teplota tepelného vychýlení
IP	Inkjet Printing
<i>K</i>	Koeficient konzistence

K_V	Konstanta vztažená k volnému objemu koncových skupin polymerového řetězce
LOM	Laminated Object Manufacturing
L-PLA	L-izomer kyseliny polymléčné
M	Molární hmotnost
m	Hmotnost
M_w	Střední molární hmotnost
n	Koeficient pseudoplasticity
Q	Teplo
q'	Tok tepla
P	Výkon ohřevu
p	tlak
P_0	Minimální příkon potřebný k absorbování tepla do vzorku
PA	Polyamid
PA11	Polyamid 11
PA12	Polyamid 12
PC	Polykarbonát
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylentereftalát
PLA	Kyselina polymléčná
PLA/G	Kompozit PLA s práškovým grafitem
PP	Polypropylen
PPSU	Polyfenylsulfony
PS	Polystyren
R	Molární plynová konstanta
RPLA	Recyklovaná kyselina polymléčná
S	Plocha zdroje ohřevu
dS	Změna entropie
SLA	Stereolitografie
SLM	Selective Laser Melting
SLS	Selective Laser Sintering

T	Termodynamická teplota
T_g	Teplota skelného přechodu
T^∞	Teplota pro látku o molární hmotnosti blížící se k nekonečnu
ΔT	Rozdíl teplot mezi protilehlými stranami vzorku
dT/dt	Derivace rozdílu teplot mezi protilehlými stranami vzorku podle času
U	Vnitřní energie
ΔU	Rozdíl napětí na stranách vzorku
UAM	Ultrasonic Additive Manufacturing
UV	Ultrafialový
V	Objem
x	Vzdálenost ve směru osy x
α	Součinitel teplotní délkové roztažnosti
γ	Smyková rychlost
η	Viskozita
κ	Poissonova konstanta
λ	Měrná tepelná vodivost
ρ	Hustota
τ	Tečné napětí
1D	Jedna dimenze
2D	Dvě dimenze
3D	Tři dimenze
