



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**BIOKOMPOZITY NA BÁZI POLYHYDROXYBUTYRÁTU
PRO 3D TISK**

BIOCOMPOSITES BASED ON POLYHYDROXYBUTYRATE FOR 3D PRINTING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Matyáš Horálek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1337/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Matyáš Horálek**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Biokompozity na bázi polyhydroxybutyrátu pro 3D tisk

Zadání diplomové práce:

Optimalizace blendů bioplastu na bázi PHB za účelem dosažení standardní kvality výtisku metodou FDM. Předmětem posuzování kvality jsou především mechanické vlastnosti výtisku a jejich přesnost s ohledem na rozměry a problém warpingu.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

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

Bc. Matyáš Horálek
student(ka)

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tématem předkládané diplomové práce je příprava a charakterizace biokompozitního materiálu na bázi poly-3-hydroxybutyrátu. Biokompozitní materiály byly připravovány s ohledem na jejich použití v oblasti 3D tisku. V rámci diplomové práce byla vyvinuta metodika pro hodnocení různých materiálů, jejich vhodnosti pro 3D tisk, termických a mechanických vlastností. V první části této práce byla pozornost zaměřena zejména na sledování vlivu teploty a procentuálního plnění na vizuální kvalitu tištěného výrobku a dále pak tendence materiálu k warpingu při 3D tisku. Pro vyhodnocení získaných dat byla použita metoda plánovaného experimentu. Bylo prokázáno, že obsah kaolinu a tributyl citrátu má pozitivní účinek na snižování warpingu. Optimalizací receptur biokompozitů bylo dosaženo zvýšení hodnot modulu pružnosti v tahu, tažnosti, meze pevnosti, ale také vrubové i rázové houževnatosti

ABSTRACT

The submitted diploma thesis deals with preparation and characterization of biocomposite based on poly-3-hydroxybutyrate. Biocomposites were fabricated with respect to later use in 3D printing. The methodology for testing different kinds of materials and their suitability for 3D printing as well as evaluation of mechanical and thermal properties was established. The first part of this work was focused on the experiments with print temperature and the material flow rate and its influence on the look of 3D printed object and on the material tendency to warp during 3D printing. The design of the experiment method was used for the analyzing of obtained data. It was proven that the amount of kaolin and tributyl citrate has positive influence in reducing warping. By optimization of the biocomposite recipe it was achieved improvement in tensile modulus of elasticity, ductility, tensile strength, notched and unnotched toughness.

KLÍČOVÁ SLOVA

bioplasty, poly(3-hydroxybutyrát), kompozit, 3D tisk, FDM

KEY WORDS

bioplastics, poly(3-hydroxybutyrate), composite, 3D printing, FDM

HORÁLEK, Matyáš. *Biokompozity na bázi polyhydroxybutyrátu pro 3D tisk*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113593>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radek Přikryl.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu Mgr. Radkovi Přikrylovi Ph.D. za vstřícnost, odborné vedení, připomínky a čas, který mi věnoval při řešení této diplomové práce. Stejně tak Ing. Přemyslovi Menčíkovi a Ing. Veronice Melčové za doplňující rady, ochotu a trpělivost.

Obsah

1 Úvod.....	7
2 Teoretická část.....	8
2.1 Technologie výroby polyhydroxyalkanoátů	8
2.2 Poly(3-hydroxybutyrát)	9
2.3 Kyselina polymléčná	10
2.3.1 Technologie výroby	10
2.3.2 Fyzikální a chemické vlastnosti	11
2.4 Směšování a aditivace polymerů.....	12
2.4.1 Polymerní směsi	12
2.4.2 Změkčování polymerů.....	13
2.4.3 Biokompozity.....	13
2.5 Technologie 3D tisku	14
2.5.1 FDM - Modelování depozicí taveniny	15
2.5.2 SLA - Stereolitografie.....	16
2.5.3 SLS - Selektivní laserové slinování.....	17
2.5.4 EBM Tavení elektronovým paprskem	18
2.6 Nežádoucí jevy při 3D tisku	19
2.6.1 Warping.....	20
2.6.2 Delaminace.....	21
2.6.3 Nežádoucí tok taveniny.....	21
2.6.4 Přemostování	22
2.7 Limitující faktory FDM technologie	23
2.7.1 Teplota tisku.....	23
2.7.2 Teplota podložky.....	24
2.7.3 Výška vrstvy.....	25
3 Současný stav řešené problematiky.....	26
4 Experimentální část.....	27
4.1 Použitý materiál a přístroje	27
4.1.1 PHB.....	27
4.1.2 PLA.....	27
4.1.3 Kaolin.....	27
4.1.4 Tributyl citrát.....	27
4.1.5 3D tiskárna	27
4.2 Charakterizační metody	28
4.2.1 Mechanická zkouška v tahu	28

4.2.2	Teplota změknutí	29
4.2.3	Rázová zkouška v ohybu metodou Charpy	29
4.2.4	Warping.....	29
4.2.5	Optická mikroskopie	30
4.3	Příprava vzorků.....	30
4.3.1	Kompaundace kompozitů	30
4.3.2	Výroba filamentu.....	32
4.4	Optimalizace tisku	33
4.4.1	Optimalizace teploty	33
4.4.2	Optimalizace dávky	34
4.5	Plánovaný experiment.....	34
5	Výsledky a diskuze.....	36
5.1	Stanovení tiskové teploty	36
5.2	Stanovení warpingu.....	36
5.3	Optimalizace dávky.....	40
5.4	Vyhodnocení plánovaného experimentu	42
5.4.1	Vyhodnocení modulu pružnosti.....	42
5.4.2	Vyhodnocení meze pevnosti	44
5.4.3	Vyhodnocení tažnosti.....	45
5.4.4	Vyhodnocení rázové houževnatosti	46
5.4.5	Vyhodnocení vrubové houževnatosti	47
5.4.6	Vyhodnocení warpingu	48
5.4.7	Optimalizace receptur.....	49
6	Závěr.....	50
7	Seznam Použitých zdrojů.....	52
8	Seznam použitých zkratk.....	54

1 ÚVOD

Většina plastů, které v současné době lidstvo využívá, se skládá jak z anorganických, tak organických sloučenin na bázi uhlíku, vodíku, dusík, kyslíku a chloru. Základní suroviny pro výrobu plastů jsou získávány převážně z ropy, uhlí a zemního plynu. Tradičně vyráběné polymery jsou vysoce odolné vůči napadání mikroorganismy. Vysoká odolnost polymerů pramení z nedostatečného času pro adaptaci jednoduchých živých organismů a jejich metabolických drah na nové materiály vyvinuté člověkem².

Celosvětová produkce plastů za rok 2015 dosahovala celkem 381 milionů tun. Přičemž do roku 2015 bylo vyprodukováno celkem 7,8 miliard tun plastů. V současnosti je možné tvrdit, že na každého člověka žijícího na planetě Zemi připadá v přepočtu více jak jedna tuna plastů. Přitom pouze 20 % bylo v roce 2015 nějakým z možných způsobů recyklováno. Zbývající plasty byly odvezeny na skládky (55 %) případně spalovány (25 %)².

Nedostatečná biodegradabilita a uzavírání skládek s odpadem za současného zhoršování čistoty vody a půdy vede velkou část společnosti k zamyšlení nad užíváním plastů. Nadměrná produkce plastových výrobků klade vysoký tlak na stále se zmenšující kapacity míst pro likvidaci odpadů. Rozšiřující se povědomí o narůstajícím problému s odpady a jeho dopadu na životní prostředí probudil zájem o vývoj nových biodegradabilních polymerů, které již nebudou významně zatěžovat naši planetu. V posledních letech se bioplasty v komerční sféře stávají čím dál více populární. Mezi hlavní příčinou jejich úspěchu je technologický pokrok, výrazné snížení nákladů na jejich výrobu a narůstající povědomí široké veřejnosti o ekologických dopadech polymerů. Výhod bioplastů oproti tradičně vyráběným polymerům je nespočet. Biopolymery, ze kterých se bioplasty vyrábí, jsou oproti ropným frakcím trvale udržitelným zdrojem. Pro tvorbu biopolymerů navíc může sloužit celá řada různých obnovitelných surovin. V průmyslu začíná být kladen důraz nejen na materiálové vlastnosti, ale také na ekologickou stopu daného materiálu. S narůstajícím podílem ekologicky smýšlejících firem se začínají dostávat na trh i nové druhy materiálů, mezi které patří i biopolymery. Jednou z možných cest je využití nativních polymerů jako jsou například polyhydroxyalkanoáty³.

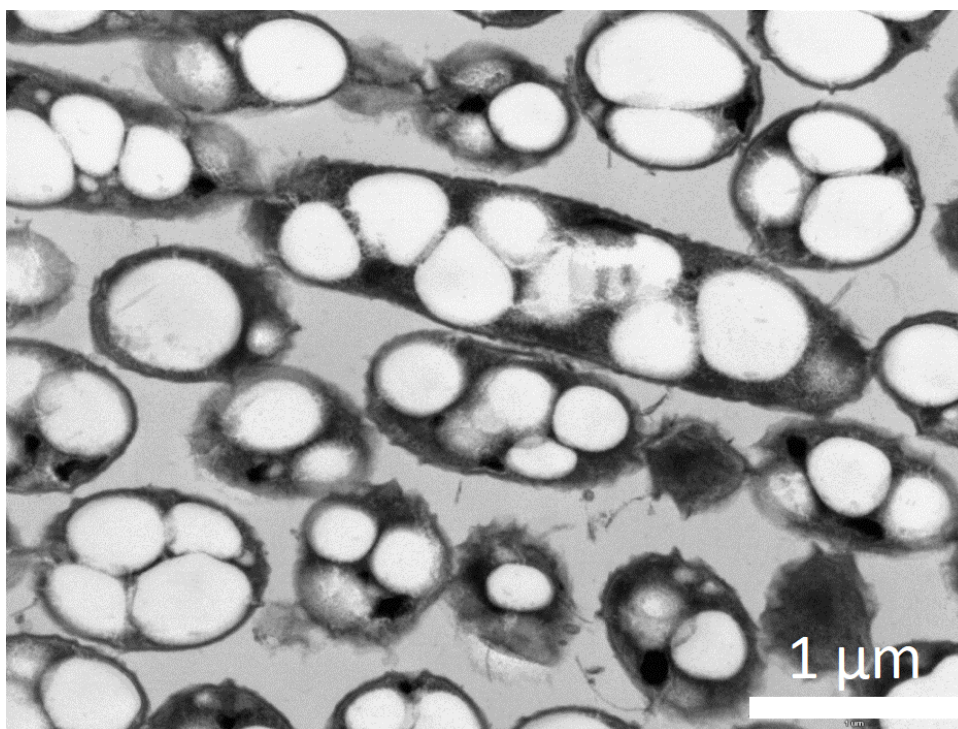
Značný pokrok ve většině technologických odvětví za poslední roky, především v oblasti miniaturizace mechanických a elektrických součástek, vedl ke vzniku zcela nových způsobů výroby. Jedním z nich je právě 3D tisk. Tato technologie umožňuje rychlou, levnou a snadnou výrobu prototypů, čímž se značným způsobem urychluje celý proces vývoje nových výrobků. 3D tisk vděčí za svůj úspěch zejména svým uživatelům, kterým je umožněno se relativně snadno zapojovat do vývoje ať už mechanických součástek 3D tiskáren, nebo jejich ovládacího softwaru. V současné době je hlavní nevýhodou 3D tisku nedostatečné množství dobře tisknutelných materiálů a nízká rychlost tisku. Tento stav výrazně limituje a brzdí jeho použití v medicíně, automobilovém a spotřebním průmyslu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Technologie výroby polyhydroxyalkanoátů

Technologie výroby využívá schopnosti určitých kmenů bakterií (např. *Cupriavidus necator*) akumulovat polyhydroxyalkanoáty (PHA). Pro tyto bakterie slouží PHA jako zásobárna energie v případě nedostatku zdroje dusíku, síry, fosforu, železa nebo hořčíku. V současnosti se tyto polyestery řadí mezi nejslibnější alternativy k syntetickým polymerům. Mezi nejdůležitější zkoumané polymery ze skupiny PHA patří poly([R]-3-hydroxybutyrát) neboli zkráceně P3HB. Pomocí moderních biotechnologických postupů je možné získávat P3HB z obnovitelných zdrojů nebo průmyslového odpadu (např. lignocelulózový odpad, syrovátka, cukr, glycerol, odpadní tuky)^{1,4}.

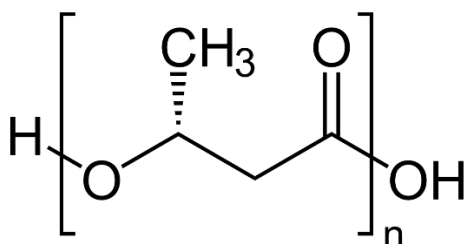
Vznikající P3HB se nachází uvnitř buněk ve formě vysoce amorfního polymeru (Obr. 1). Po kulturačním kroku, kdy bakterie dosáhly dostatečné velikosti, následuje extrakce polymeru. Extrakci lze provádět několika způsoby, avšak jejich detaily jsou pod ochranou výrobců. V případě, že je polymer z buňky izolován, tak ihned dochází k jeho krystalizaci. Krystalizace je navíc ještě urychlena přítomností velkého množství nečistot ve směsi. Souběžně s procesem extrakce probíhá ještě přečišťování. Přečišťování může probíhat i v několika následujících krocích, jejichž úkolem je rozrušit membrány a zbavit polymer proteinů, genetické informace, případně nespotřebované potraviny. Důležitým krokem je také inaktivace DNA polymerázy, která by mohla denaturovat řetězce PHA. Pro extrakci je možné využít rozpustnost PHA v některých organických rozpouštědlech (např. chloroform, 1,2-dichlorethan, atd.). Takto rozpuštěný polymer lze následně extrahovat buďto odpařením rozpouštědla, nebo vysrážením v roztoku s nízkou hodnotou rozpustnosti daného polymeru^{5,6}.



Obr. 1: Snímek bakterií *Cupriavidus necator* s akumulovaným P3HB¹

2.2 Poly(3-hydroxybutyrát)

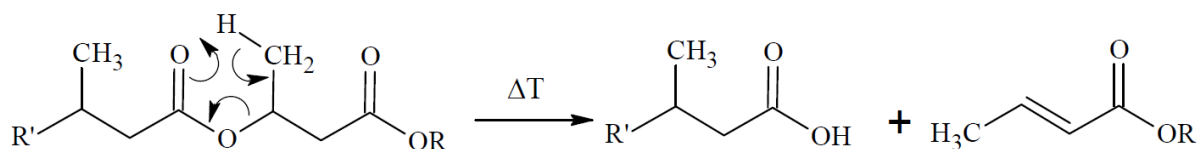
Poly(3-hydroxybutyrát) neboli zkráceně P3HB, jehož molekulová struktura je zobrazena na obr. 2, je nejlépe charakterizovaná a nejvíce rozšířená sloučenina ze skupiny polyhydroxyalkanoátů. PHA patří do skupiny opticky aktivních biogenních polyesterů, které se přirozeně vytváří u některých kultur mikroorganismů. PHA mohou být zpracovány běžnými technologiemi, jakou jsou např. extruze, vstřikování, vyfukování, atd. Plasty na bázi PHA lze používat na výrobu obalů v potravinářském průmyslu, povrchovou úpravu papíru, lepidla, netkané textilie a folie⁷.



Obr. 2: Molekulový vzorec poly[(R)-3-hydroxybutyrátu]⁸

P3HB je lineární polyester kyseliny 3-hydroxybutanové. Molekulová hmotnost (M_w) P3HB je závislá převážně na druhu použitých mikroorganismů, podmínkách růstu a metodě extrakce. Hodnoty M_w se mohou pohybovat rozsahu od 50 000 až přes 1 000 000 g·mol⁻¹. Na rozdíl od syntetických polymerů je P3HB metabolickým produktem bakterií. Původ tohoto polymeru hraje klíčovou roli při jeho degradaci. Po skončení užité doby tohoto polymeru mohou další organismy snadno zapojovat P3HB do některé ze svých metabolických drah, což jej činí zcela biodegradabilním. Za aerobních podmínek je tedy schopen kompletně degradovat na vodu a oxid uhličitý.

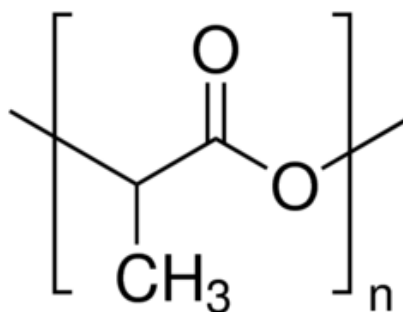
Z hlediska zpracovatelnosti a konečných aplikací dosahuje P3HB zajímavých termoplastických a biodegradabilních vlastností. Jedná se o semikrystalický polymer, jehož krystalinita se pohybuje v rozmezí 55 až 80 %. Teplota tání (T_m) se nachází v rozsahu 170–180 °C. Teplota skelného přechodu (T_g) je přibližně 0–6 °C. Při krystalizaci z roztoku tvoří P3HB lamelární struktury, avšak při krystalizaci z taveniny tvoří sférolity. Čisté P3HB obsahuje navíc jen velice nízkou hustotu nukleačních zárodků, což má za následek velký rozměr vznikajících sférolitů. Relativně vysoká krystalinita a s tím spjatá i vysoká křehkost je jednou z hlavních nevýhod tohoto polymeru. Dalším omezujícím faktorem může být fakt, že u konečných výrobků dochází již za laboratorní teploty k sekundární krystalizaci. Tento jev může mít za následek anizotropní smrštění a postupné křehnutí výrobku. Pro P3HB je typická velice úzká teplotní oblast zpracovatelnosti. Tepelná degradace může probíhat dvěma základními mechanismy: intramolekulární transesterifikací a cis-eliminací. V případě cis-eliminace (Obr. 3) jsou řetězce polymeru náhodně štěpeny, čímž se výrazně snižuje molekulová hmotnost a viskozita taveniny. Reakce má rychlý postup a jejími hlavními produkty jsou kyselina krotonová a směs oligomerů^{4,9}.



Obr. 3: schéma průběhu degradace PHB cis-eliminací⁹

2.3 Kyselina polymléčná

Základní stavební jednotkou kyseliny polymléčné (PLA) je kyselina mléčná (kyselina 2-hydroxypropanová). PLA je jedním z nejvíce komerčně vyráběných biodegradabilních a kompostovatelných plastů. Po strukturní stránce se řadí do skupiny alifatických polyesterů odvozených od kyseliny mléčné. Kyselina mléčná je sloučenina zcela běžně se nacházející v přírodě. Z tohoto důvodu je možné, aby se snadno stala součástí některé z metabolických drah u mnohých organismů. Konečným produktem těchto metabolických drah je oxid uhličitý a voda. Na Obr. 4 je uvedena struktura kyseliny polymléčné¹⁰.



Obr. 4: Molekulový vzorec kyseliny polymléčné⁸

2.3.1 Technologie výroby

Komerčně se vyrábí kyselina mléčná (LA) dvěma způsoby: chemickou syntézou nebo fermentačně. Chemická syntéza vychází z ropy, zatímco pro fermentační postup slouží jako výchozí surovina škrob obsažený např. v rýži, kukuřici atd. Fermentace je anaerobní metabolický proces, při kterém dochází k mikrobiální fermentaci sacharidů, jako jsou glukóza, sacharóza nebo fruktóza, z velké části na kyselinu mléčnou, ale vznikají také vedlejší produkty jako je kyselina octová a etanol. Míra zastoupení jednotlivých složek závisí vždy na použité kultuře mikroorganismů a vstupních surovinách. Při fermentaci lze použít levné a obnovitelné suroviny. Na rozdíl od chemické syntézy lze fermentačním postupem získat opticky čisté produkty. Z toho důvodu se v současnosti většina světové produkce PLA vyrábí fermentační metodou. Nejčastěji se pro fermentaci používají bakterie z rodu *Lactococcus*, *Streptococcus* a *Enterococcus*. Tyto bakterie následně produkují bez přístupu kyslíku kyselinu mléčnou. Zvyšující se koncentrace kyseliny mléčné má za následek pokles rychlosti její produkce. Z tohoto důvodu je nutná nepřetržitá kontrola pH směsi. Fermentační proces probíhá jak kontinuálně, tak i diskontinuálně, přičemž doba jednoho cyklu je zpravidla 2-5 dní^{10,11}.

Výrobu homopolymeru PLA z kyseliny mléčné lze provádět několika způsoby. V současnosti nejpoužívanější a nejvíce prozkoumanou metodou je polymerace za otevření kruhu (ROP) laktidu. Prvním krokem je syntéza laktidu, která se běžně provádí polykondenzací LA za vzniku oligomerů kyseliny mléčné (OLA). V následujícím kroku dochází k depolymerizaci OLA za vzniku surového laktidu. Po přečištění následuje samotná

polymerizace, která využívá jako monomer syntetizovaný laktid za přítomnosti katalyzátoru. Výhodou této techniky je, že při polymeraci nevznikají žádné vedlejší produkty, které by se začleňovaly do hlavního řetězce, a proto je možné získat vysokomolekulární PLA. ROP laktidů může probíhat v tavenině, emulzní či blokovou polymerací. Jednou z dalších metod syntézy PLA je pomocí přímé polykondenzace, při které kyselina mléčná esterifikuje přímo v tavenině a bez použití rozpouštědel. Nevýhodou tohoto přístupu je, že při polykondenzaci se uvolňuje jako vedlejší produkt voda, kterou je nutné odstraňovat zvýšenou teplotou a za sníženého tlaku. Jedná se o velmi levný způsob výroby, avšak výsledný produkt dosahuje nízké molekulové hmotnosti, což je pro většinu aplikací zcela nevhodné. Mezi nejmodernější postupy výroby se řadí azeotropická polykondenzace. Voda vzniklá při polykondenzaci je kontinuálně odváděna azeotropní destilací. Do reakční nádoby se přidává kromě katalyzátoru i difenylester a molekulová síta. Polymerace probíhá bez použití extenderů. Výhodou tohoto přístupu je, že azeotropní destilace probíhá za nižších teplot (130 °C) než přímá polykondenzace v tavenině. Polymer díky kontinuální azeotropní destilaci nepřichází do kontaktu s tak velkým množstvím vody, jako u přímé polykondenzace. Touto technologií je tedy možné získat PLA s vysokou molekulovou hmotností^{12,13}.

2.3.2 Fyzikální a chemické vlastnosti

Za účelem snižování ekologického dopadu na životní prostředí nalézá PLA v současnosti široké uplatnění v celé řadě aplikací jako jsou např. jednorázové obalové materiály nebo biokompatibilní a zcela v těle odbouratelné materiály. Je to snadno zpracovatelný termoplast s vysokým modulem pružnosti a pevností¹⁴.

PLA obsahuje ve své struktuře na rozdíl od jiných polyesterů značné množství kyslíku. Tato skutečnost propůjčuje PLA unikátní vlastnosti. Kvůli značnému počtu vodíkových můstků dosahuje PLA vysokého modulu pružnosti v tahu. Naopak tažnost PLA je velice nízká a běžně se pohybuje v řádech jednotek procent. Existuje však mnoho strukturálních typů PLA, jejichž vlastnosti jsou srovnatelné s mnohými velkoobjemovými polymery. Největším omezujícím faktorem, který brání PLA v rozsáhlejších aplikacích, je jeho nízká teplota skelného přechodu T_g (~ 60 °C). Nad touto teplotou dochází k výrazné ztrátě mechanických vlastností. Rychlé zhoršení mechanických vlastností je připisováno právě přítomnosti vodíkových můstků, které při zvýšených teplotách zanikají. Velice jednoduchá základní strukturální jednotka PLA má při zániku vodíkových můstků za následek volnou rotaci kolem atomu kyslíku. S tím je spjatá nízká vlastní tuhost PLA za teploty vyšší než T_g . Kyselina polymléčná biologicky degraduje jednoduchou hydrolyzou esterové vazby a pro její chod není nutná přítomnost enzymů. Rychlost degradace je závislá zejména na molekulové hmotnosti, času a teplotě. K tepelné degradaci PLA dochází od teploty 200 °C. PLA lze zpracovávat vstříkovaním, vyfukováním a extruzí, avšak polymer musí být vhodně stabilizován. Homopolymer má teplotu skelného přechodu okolo 55 °C a teplotu tání 175 °C. Teplota zpracování proto musí přesahovat 185–190 °C. Při těchto teplotách už může docházet ke štěpení řetězce a ztrátě molekulové hmotnosti^{14,15}.

2.4 Směšování a aditivace polymerů

2.4.1 Polymerní směsi

Směšování různých polymerů je efektivním způsobem, jak lze získat nové materiály s požadovanými vlastnostmi. Polymerní směs je definována jako alespoň dvousložkový systém skládající se ze dvou různých polymerů či kopolymerů, jenž každá přítomná složka tvoří více jak 2 hm.%. Důležitou roli na konečné mechanické vlastnosti směsi hraje také morfologie mísených polymerů. Přestože u dvou vzájemně nemísitelných polymerů není možné hovořit o dobré mezifázové adhezi, může dojít ke značnému zlepšení mechanických vlastností vlivem propletení makromolekul. Tvorba zapletenin má pak zásadní vliv při přenosu napětí na výsledné mechanické vlastnosti¹⁶.

Pro polymerní zpracovatelský průmysl je hlavní nevýhodou PHB jeho nízká tepelná stabilita a zpracovatelnost. Relativně vysoká krystalinita PHB limituje jeho použití například v obalových materiálech. Z tohoto důvodu se uvažuje o polymerních směsích jako o jednom ze slibných řešení. Ze současného vývoje v oblasti biopolymerů vyplývá, že směsi na bázi PHB/PLA nabízejí svojí vzájemnou kombinací zlepšenou zpracovatelnost, tak i tepelnou stabilitu. Důležitou vlastností je u polymerních směsí jejich kompatibilita. Míru afinity polymerů lze předpovědět teoretickým výpočtem parametru rozpustnosti (δ) každé ze složek směsi. Rozdíl δ mezi PHB a PLA je poměrně nízký, a proto lze předpokládat dobrou mísitelnost těchto dvou polymerů¹⁶.

Mísitelnost polymerních směsí je popsána Flory-Huggins teorií, která bere v potaz interakce mezi makromolekulami a zavádí pojem interakční parametr. V rovnici je zahrnuta struktura polymeru, molekulová hmotnost, distribuce molekulových hmotností, složení směsi, tlak, teplota atd. Pro mísitelné směsi vychází volná směšovací energie v záporných hodnotách a pro nemísitelné směsi v kladných hodnotách¹⁷.

Jednou z používaných metod pro sledování mísitelnosti polymerů je měření T_g . Tato veličina je však velice citlivá na míru dispergace jednotlivých komponent. V případě dobré homogenizace je možné i u nemísitelných polymerů naměřit jednu hodnotu T_g . Parametr rozpustnosti je možné u polymerů stanovit i celou řadou dalších metod. Hodnocení konkrétního typu rozpouštědla lze pro daný polymer stanovit přímým pozorováním chování lineárního polymeru v řadě kapalin s rostoucí polaritou. Další metoda spočívá v roztoku polymeru u kterého postupným způsobem snižujeme kvalitu rozpouštědla až do kritického okamžiku, kdy polymer přestane být rozpustný a systém se rozdělí na dvě fáze¹⁷.

Ve směsích obsahujících majoritní podíl PLA (90 %) se PHB nachází ve formě dobře dispergovaných kapének. Obsah drobných kapének PHB vede ke zlepšení celkových vlastností materiálu. Polymerní směs PLA/PHB dosahuje vyšší teploty změknutí (HDT) a pevnosti v tahu oproti čistému PLA. Z důvodu relativně vysoké krystalinity PHB je pro jeho zpracování nutná relativně vysoká teplota, blízká se nebo značně přesahující teplotu tání (T_m). Za takto vysokých teplot však PHB již často podléhá degradaci. Obecně lze předpokládat, že tento problém je možné vyřešit snížením bodu tání krystalické fáze nebo případnou modifikací polymerního řetězce. Z hlediska možné změny biodegradability není možnost zasahování do struktury polymeru uvažována. Z toho důvodu je jediným možným způsobem, jak zlepšit tuhost a zpracovatelnost skrze přídavky různých aditiv (např. změkčovačů, nukleačních činidel, plniva). Oproti polymerním směsím, které mohou být jednofázové, jsou

kompozity multifázový systém skládající se ze vzájemně nemísitelné matrice a výztuže. Protože napětí se přenáší z matrice na výztuž přes rozhraní, je klíčovou vlastností u těchto materiálů míra adheze matrice k vyztužující fázi. Pro zlepšení adheze mezi složkami je možné směs upravit tzv. kompatibilizací. Jedná se o proces, který fyzikálně či chemicky zanesse do materiálu funkční skupiny schopné lépe interagovat s dalšími polymery, což vede ke zlepšení mísitelnosti dříve nekompatibilních polymerů. Kompatibilizace lze dosáhnout několika způsoby: přidávkem roubovaných polymerů, společným síťováním jednotlivých komponent, chemickou modifikací jedné nebo více složek^{17, 18}.

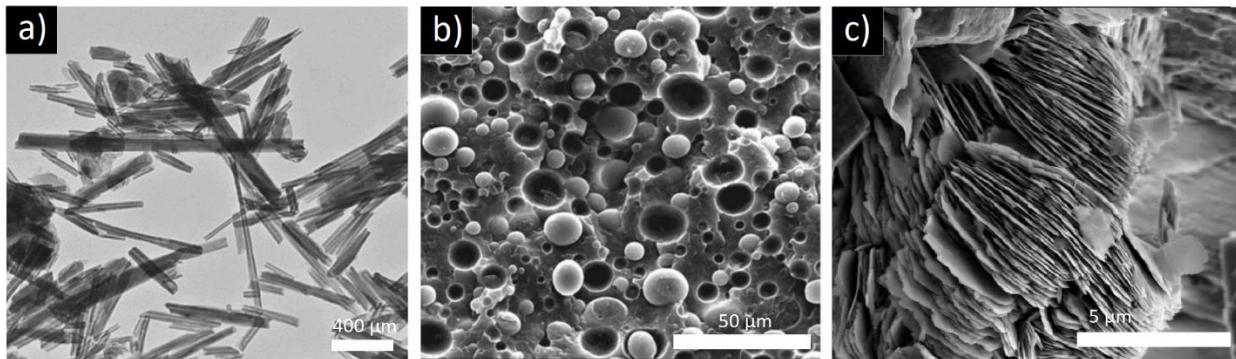
2.4.2 Změkčování polymerů

S narůstajícím zastoupením polymerů v běžném životě jsou na tyto materiály kladeny čím dál větší nároky. V současné době jsou vyvíjeny snahy, aby materiály měly schopnost si zachovávat své mechanické vlastnosti v co nejširším rozsahu teplot a podmínek. Určitými změnami ve struktuře nebo složení je možné například posunovat modul pružnosti směrem k nižším teplotám. Tento proces se označuje jako změkčování. Změkčováním lze řídit celou řadu vlastností, jako je např. tuhost, tažnost, houževnatost, křehkost, HDT, atd. Změkčovadla tvoří přibližně třetinový podíl na trhu s aditivy. Princip změkčování spočívá ve snížení vnitřních a mezimolekulových vazeb v polymeru. Tohoto jevu lze obecně dosáhnout zavedením atomových skupin nebo molekul, které dokáží zvětšit vzdálenost mezi řetězci polymeru. Změkčovadla lze rozdělit podle způsobu navázání změkčujících skupin do dvou kategorií. Pokud jsou změkčující skupiny navázány přímo na řetězec změkčovaného polymeru, potom hovoříme o tzv. vnitřním změkčování (flexibilizaci). Pokud změkčující skupiny nejsou vázány přímo na polymer a dojde pouze dojde k jejich přimíšení, hovoříme o tzv. vnějším změkčování (plastifikaci). Rozsah měkčení a jeho účinnost lze vyhodnocovat například z měření teploty skelného přechodu T_g . Plastifikátory se běžně přidávají pro zlepšení ohebnosti a snížení tuhosti a teploty skelného přechodu (T_g). V současnosti je kladen velký důraz na ekologii a biodegradabilitu nejen samotného polymeru, ale také všech použitých aditiv. Z tohoto důvodu je celá řada běžně používaných aditiv zcela nevhodná. Pro PHB se v současnosti jeví jako perspektivní změkčovadla např. polyestery (Lapol 108), acetyltributyl citrát (ATBC), polyetylen glykol (PEG) a limonen^{18, 19}.

2.4.3 Biokompozity

Biokompozity jsou definovány jako kombinace alespoň dvou nebo více vzájemně nemísitelných složek lišících se významným způsobem svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Obecně lze za kompozit však označit pouze ty materiály, které vykazují vlastnosti, jenž není možné dosáhnout pouze součtem vlastností jednotlivých jeho složek. Společnou kombinací složek se projevuje tzv. synergický efekt. Přičemž pro biokompozity musí také platit, že alespoň jedna z jeho složek, musí pocházet z obnovitelných zdrojů či být biodegradabilní. Obecně lze tvrdit, že běžný biokompozit se skládá z jedné nebo více nespojitých fází, které jsou rozptýleny obvykle do jedné spojitě fáze. Obvykle materiál, označovaný jako nespojitá fáze, slouží jako vyztužující prvek. Spojitá fáze označuje matici, ve které jsou vyztužující komponenty rozptýleny. Dvofázové biokompozity lze rozdělit dle geometrie použité výztuže na dva základní typy: vláknové a částicové. Částicová plniva mohou nabývat různých tvarů a velikosti (viz Obr. 5) v závislosti na materiálu a technologii jejich zpracování. Plniv existuje celá řada, avšak mezi v současnosti nejpoužívanější se řadí

vápenec, silika a mastek. Princip výztuhy pomocí částic se odvíjí především od jejich geometrie a velikosti. V případě, že velikost použitých částic je menší než $0,5\ \mu\text{m}$, dochází vlivem jejich relativně velkého povrchu k značným interakcím s matricí vedoucí až k imobilizaci polymerních řetězců. V případě, že velikost částic přesahuje $0,5\ \mu\text{m}$, dochází pouze k náhradě objemu matrice vysokomodulovým plnivem. Obecně platí, že tuhost kompozitního materiálu se výrazně zvyšuje s rostoucím obsahem neizometrického plniva²⁰.



Obr. 5: Snímky struktury běžně používaných plniv, a) halloysit, b) silika a c) kaolinit, SEM²⁰⁻²²

2.5 Technologie 3D tisku

Aditivní výroba, neboli též 3D tisk, je technologie pro výrobu 3D objektů tvořených postupným vrstvením materiálu na podložku. Technologií 3D tisku existuje celá řada (SLS, EBM, SLA, atd), avšak v současné době nejrozšířenější z nich je FDM. Převážně kvůli její jednoduchosti a technické nenáročnosti jsou technologie 3D tisku hojně používány i v oblastech s vysokými nároky na mechanické vlastnosti např. v automobilovém průmyslu, letectví a při tvorbě prototypů.

Na úplném počátku vývoje 3D tisku stál projekt nazývaný *rapid replicating prototyper* neboli zkráceně RepRap světu představil zcela nový koncept tvorby prototypů. Podstatou toho projektu byli roboti, kteří využívají technologii FDM (*fused deposition modeling*) a jsou schopni vrstvu po vrstvě tvořit technické součástky z termoplastických polymerů. Celý koncept RepRap je postaven na naprosté otevřenosti pro veřejnost. Z tohoto důvodu je vývoj budoucích generací přístrojů RepRap tak rychlý. Základním cílem RepRap byl vývoj nízkonákladové 3D tiskárny, která je schopna vyrábět většinu dílů potřebných pro její sestavení. Tvůrci projektu RepRap přichází též s myšlenkou, že pokud se 3D tiskárna nebude právě replikovat, může sloužit lidem k tvorbě spotřebního zboží různého druhu. Mezi hlavní výhody RepRap oproti běžným výrobním technologiím patří snadné automatické počítačové ovládání, vysoká výrobní všestrannost a také skutečnost, že pro tvorbu 3D objektů jsou potřeba mnohem nižší síly při porovnání např. s obráběním²³.

Technologie 3D tisku lze rozdělit několika způsoby. Jedním z nich může být rozdělení podle způsobu ukládání materiálu - fotopolymerací uvnitř nádoby, extruzí, tryskáním materiálu, tryskáním pojiva, slinováním prášku, laminací, atd. Dále se mohou řadit do podskupin dle toho, jakým konkrétním způsobem dochází k tvorbě objektu při materiálovém tisku. Do této podskupiny patří například technologie - stereolitografie SLA (*stereolitography*), selektivní spékání laserem SLS (*selective laser sintering*), tavení

elektronovým paprskem EBM (*electron beam melting*) a v současnosti nejvíce rozšířená technologie modelování depozicí taveniny FDM (*fused deposition modeling*)²⁴.

2.5.1 FDM - Modelování depozicí taveniny

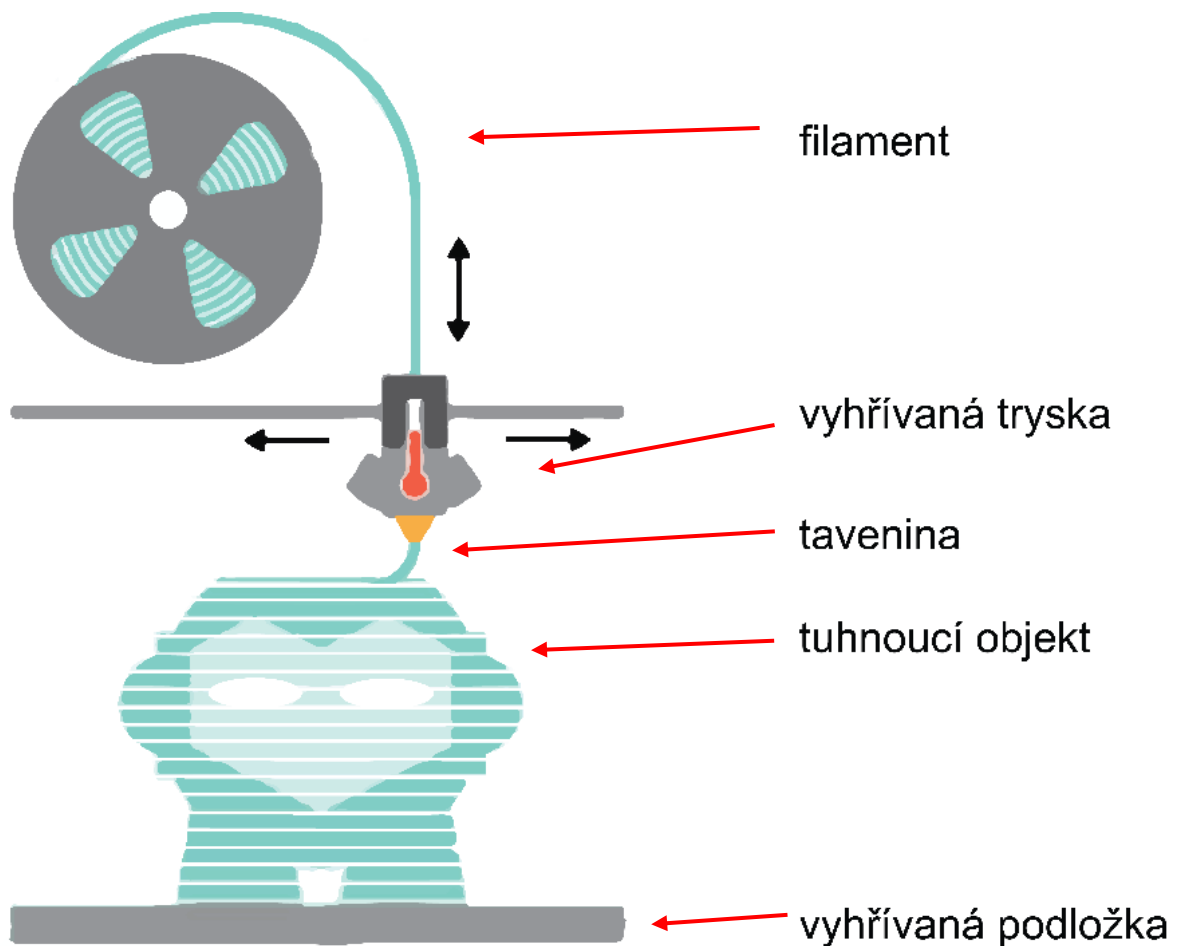
Proces 3D tisku začíná u FDM tiskáren při výběru materiálu tiskové struny, též nazývané filament. Filament je následně veden z vinutí na cívce do vyhřívané trysky uvnitř 3D tiskárny, kde dochází ke ztekucení termoplastického polymeru. Jakmile je materiál převeden do taveniny, může být jeho přesné množství danou rychlostí a při dané teplotě dávkováno po určité trajektorii. Trajektorie trysky je získána z počítačového softwaru (Slicer), který je schopen převést virtuální 3D objekt vytvořený v modelovacím softwaru do řezů. Těmto řezům je následně přiřazena hodnota v ose Z a jednotlivým bodům, ze kterých se řezy skládají, jsou přiřazeny souřadnice v osách XY. Jakmile je materiál extrudován do jedné z vrstev tisknutého objektu, tavenina na podložce ztuhne, čímž poskytne základy pro tvorbu dalších vrstev. Proces extruze a tuhnutí pokračuje do té doby, dokud objekt není zcela dokončen²⁴. Výběr nejdůležitějších nastavitelných hodnot a jejich rozsah je uveden v *Tab. 1*.

Tab. 1: Nejdůležitější nastavitelné parametry tisku na 3D tiskárně Prusa i3 MK3

Nastavitelné parametry	rozsah hodnot
teplota tisku první vrstvy [°C]	0 až 270
teplota tisku dalších vrstev [°C]	0 až 270
teplota tiskové podložky [°C]	0 až 115
max. rychlost tisku [mm/s]	1–200
rychlost tisku výplně [mm/s]	1–200
rychlost přejezdů [mm/s]	1–200
výška vrstvy [mm]	0,05–0,8
šířka vrstvy [mm]	0,10–0,75
překryv vrstev [%]	0–100
výplň objektu [%]	0–100
typ výplně	13 druhů
počet obvodových stěn	libovolný
průměr filamentu [mm]	1,5–1,9
retrakce filamentu [mm]	0–5

Technika FDM je v současnosti nejdostupnější výrobní technologií schopná produkovat nízkonákladové objekty s konečným tvarem. Umožňuje použití běžně dostupných termoplastů jako jsou například: kyselina polymlečná (PLA), akrylonitrilbutadienstyren (ABS), polyetylentereftalát (PET) nebo polyamid 6. Tato skutečnost otevírá možnosti uplatnění v celé řadě průmyslových aplikací. FDM se běžně používá pro výrobu levných prototypů. V medicíně může sloužit například pro tvorbu sluchových pomůcek zcela přizpůsobených na ucho konkrétního uživatele nebo náhrad kostí při tříštivých zlomeninách. Další možností je výroba protéz pro děti, u kterých je možné levně přizpůsobovat velikost náhrady rychlému růstu dítěte. FDM se též používá v antropologii pro tisk kostí nebo třeba

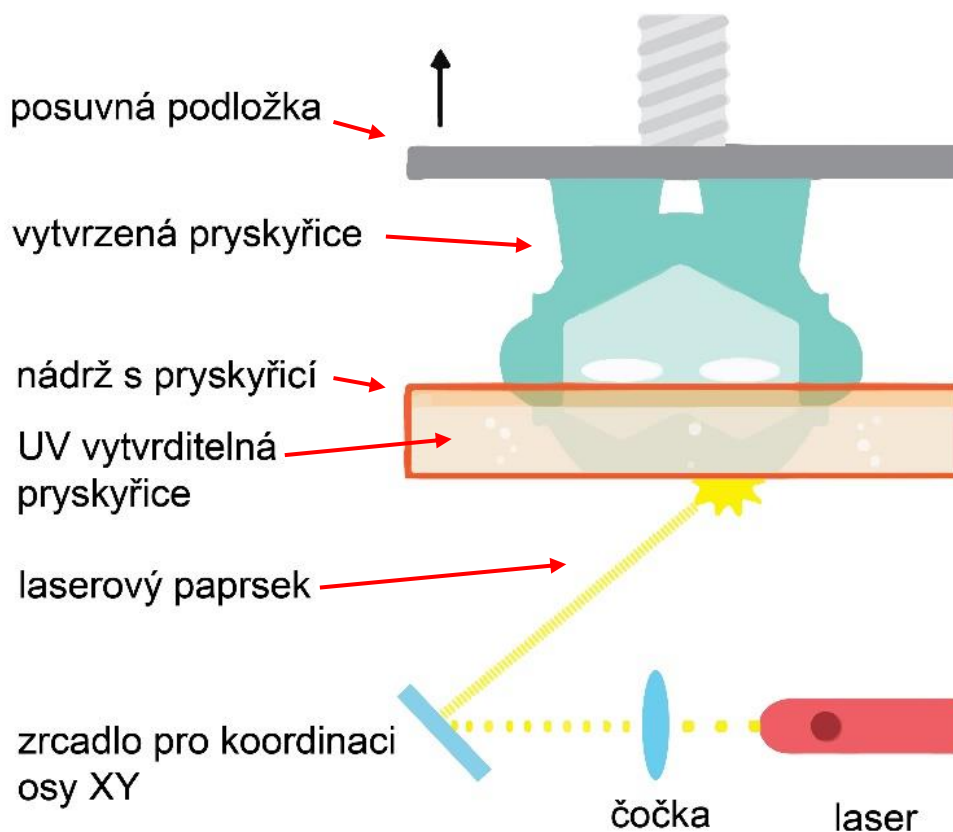
v architektuře pro snadné vizualizace domů. V poslední době se však na trh dostává také spotřební zboží, které bylo namísto tradičního vstřikování vyrobeno technologií 3D tisku. Mohou to být například sluchátka, boty, elektronika, případně i šperky. FDM poskytuje výrobky konečného tvaru a barvy bez nutnosti dalších úprav. Další výhodou pro výrobce je oproti tradičním technologiím výrazně lepší možnost odezvy na požadavky trhu²⁴. Schéma FDM 3D tiskárny je uvedeno na *Obr. 6*. Tato metoda tisku bude podrobněji popsána v dalších částech diplomové práce.



Obr. 6: Schéma FDM 3D tiskárny²⁵

2.5.2 SLA - Stereolitografie

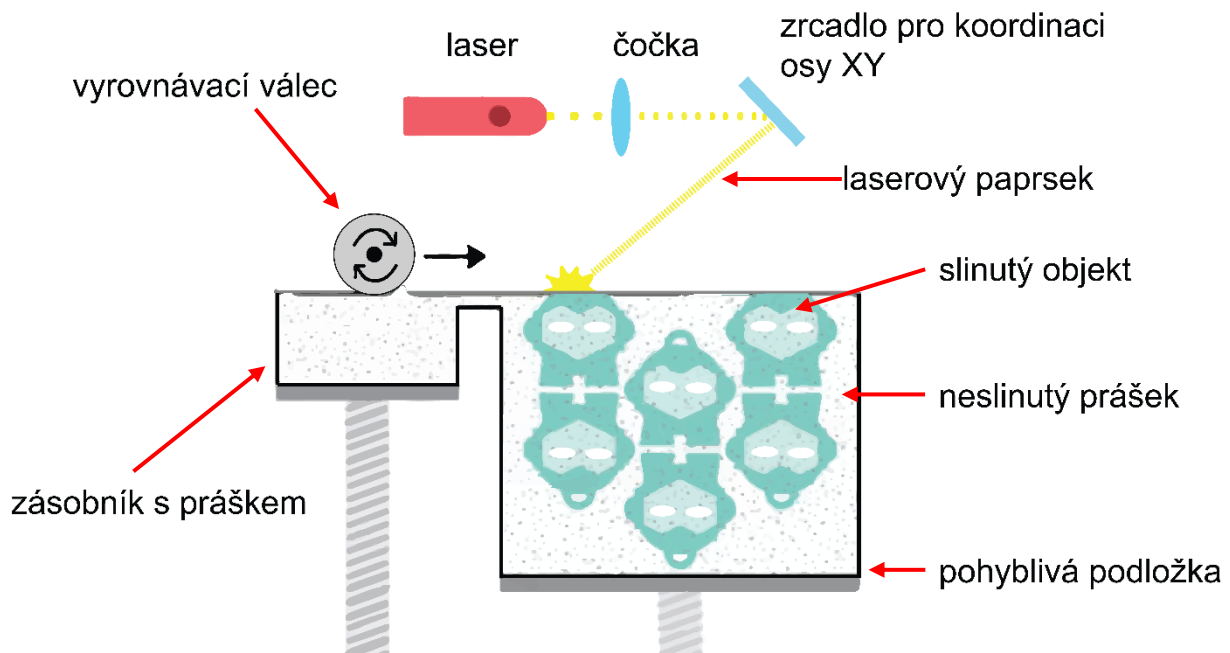
Stereolitografie je technika využívající k tvorbě 3D tištěných objektů tekutý fotopolymer, který je následně vytvrzován zdrojem UV záření. Na začátku tisku je pohyblivá platforma zanořena do fotopolymeru. Po zanoření platformy začne laser pod průhlednou nádobou po vrstvách mapovat tištěných objekt, čímž dojde v místě ozáření laserem k polymeraci a ztuhnutí fotopolymeru. Po dokončení jedné vrstvy se platforma zvedne o definovanou výšku a proces mapování objektu laserem se opakuje. Výsledné objekty mají v porovnání s FDM tiskárnami lepší rozměrovou přesnost a relativně hladký povrch²⁴. Princip SLA 3D tiskárny je uveden na *Obr. 7*.



Obr. 7: Princip SLA 3D tiskárny²⁵

2.5.3 SLS - Selektivní laserové slinování

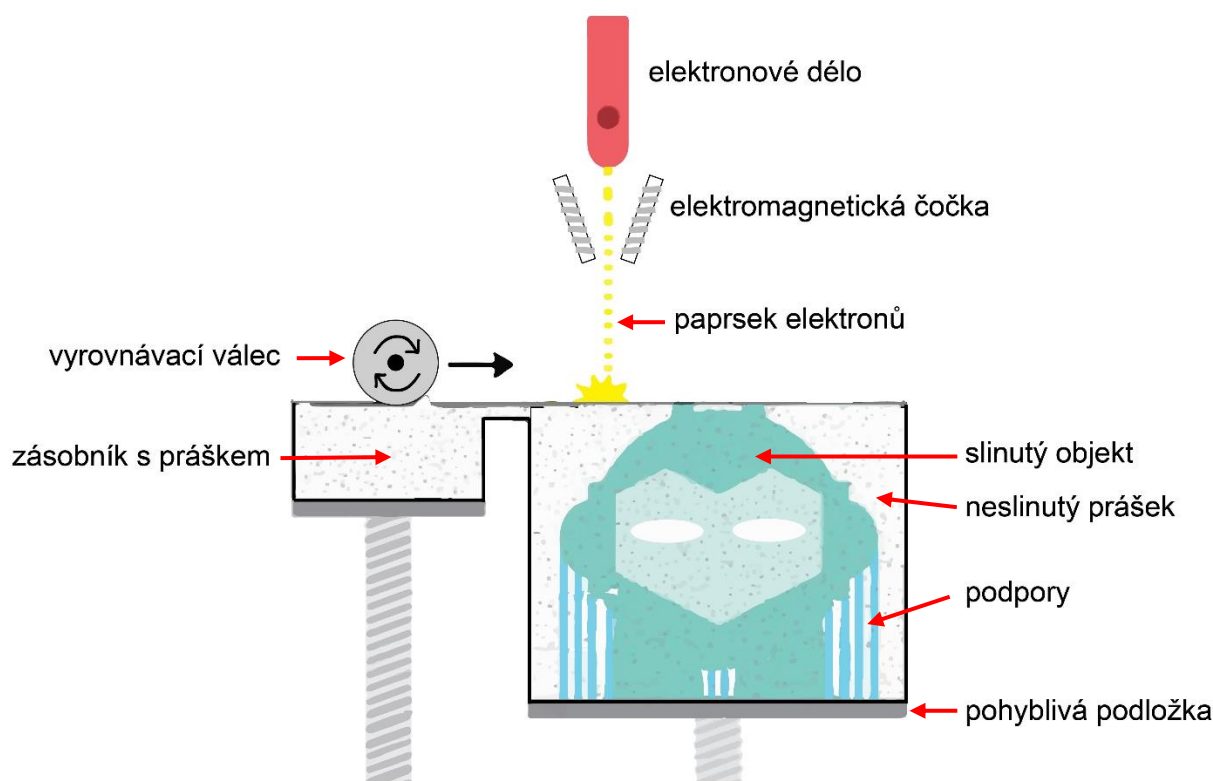
Selektivní slinování laserem využívá záření k slinování práškového materiálu do tvaru požadovaného objektu. SLS tiskárny mají běžně dvě pohyblivé podložky. Po započetí tisku laser mapuje první vrstvu objektu na prášek, který se v určitých místech sline, případně roztaví. Jakmile tato vrstva ztuhne, tisková podložka se definovaně posune dolů, zatímco druhá podložka obsahující zásobní prášek se posune nahoru. Následně se pomocí válce rozhrne tenká vrstva prášku na právě ztuhlou první vrstvu tisknutého objektu. Následuje opět selektivní slinování případně tavení a posuv obou podložek. Tento proces se opakuje až do vytištění celého objektu. Technologie SLS je hojně využívána při průmyslovém tisku a nachází uplatnění převážně pro tvorbu funkčních prototypů i dílů. Největší výhodou SLS je téměř absolutní volnost v designu tisknutých objektů. Nadbytečný neslinutý prášek uvnitř tiskové komory slouží zároveň jako tzv. podpory. Podpory slouží k uchycení a stabilizaci objektů s velmi komplikovanou geometrií. Mimo jiné mohou zabránit také deformaci ještě tvárného objektu, který by se jinak zborčil pod svojí vlastní vahou²⁴. Princip SLS 3D tiskárny je uveden na Obr. 8.



Obr. 8: Princip SLS 3D tiskárny²⁵

2.5.4 EBM Tavení elektronovým paprskem

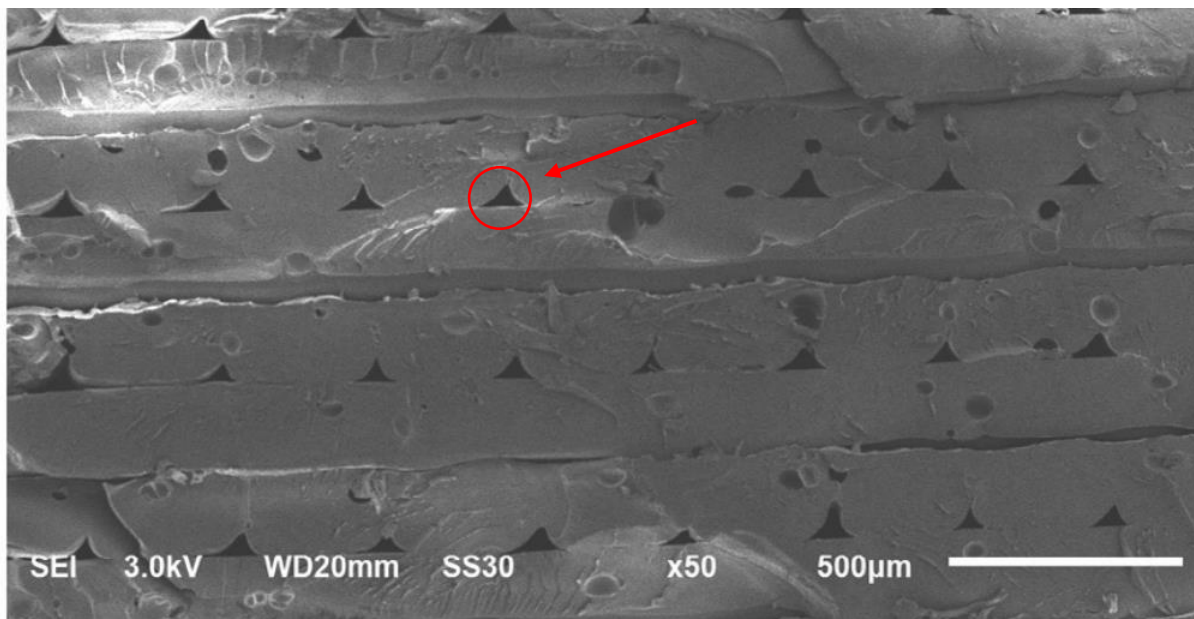
Tavení elektronovým paprskem je jedna z nejvíce používaných technik pro 3D tisk kovů. Stejně tak jako SLS, tato technika vytváří objekty z tenké vrstvy prášku selektivním natavováním určitých oblastí. Jelikož kovy mají mnohem vyšší teplotu tání než polymery, je na jejich roztavení potřeba dodat mnohem větší množství energie. Zdrojem energie je v tomto případě elektronové dělo. Proces tisku probíhá tak, že pomocí posuvného válce je na tiskovou podložku nanášena tenká vrstva kovového prášku, který je následně na konkrétních místech roztaven paprskem elektronů. Tisková podložka se následně definovaně sníží a válec opět nanese tenkou vrstvu jemného kovového prášku přes celou tiskovou plochu. Proces tavení a nanášení tenké vrstvy prášku se opakuje, dokud není tisknuté těleso dokončené. Na rozdíl od SLS tiskáren u EBM jsou pro tisk tělesa potřeba podpory. Tyto podpory drží objekt, případně převislé struktury na místě. Pomáhají také odvádět přebytečné teplo z roztaveného prášku. Celý výrobní cyklus je nutné provádět ve vakuu, aby bylo omezeno přebytečné tepelné namáhání objektu a také pro efektivnější srážky elektronů s povrchem prášku. EBM se hojně využívá při průmyslovém tisku zejména však v letectví, automobilovém průmyslu nebo také v medicíně. Pro tisk lze použít prášky vyrobené z různých slitin např. oceli, titanu, hliníku atd. Vytisknuté výrobky metodou EBM dosahují z hlediska mechanických vlastností, mikrostruktury a chemického složení téměř rovnocenných výsledků s výrobky připravenými klasickými výrobními technologiemi²⁴. Princip EBM 3D tiskárny je uvedeno na Obr. 9.



Obr. 9: Princip EBM 3D tiskárny²⁵

2.6 Nežádoucí jevy při 3D tisku

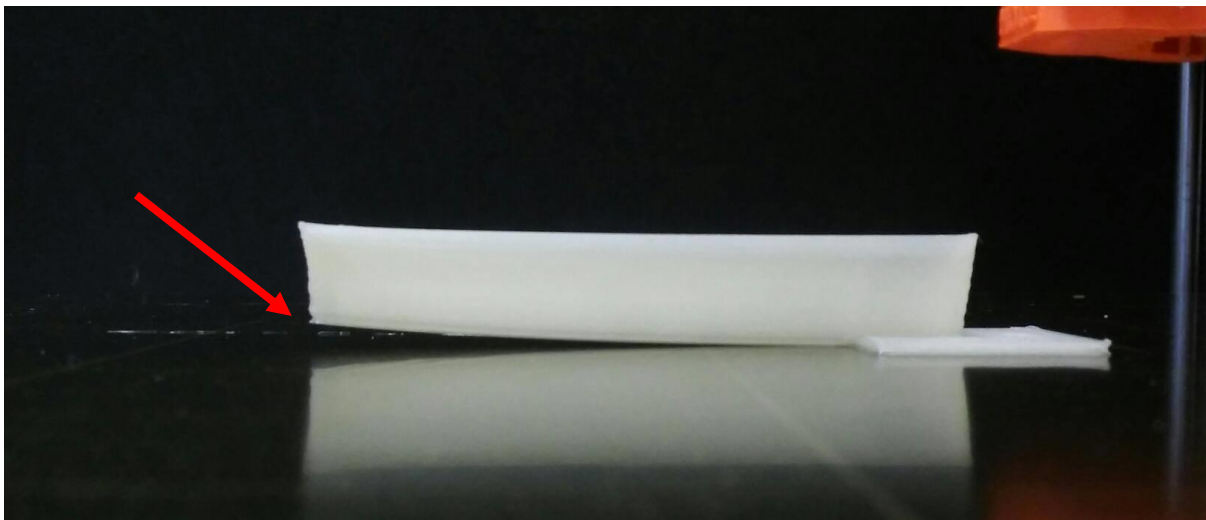
Přestože technologie FDM poskytuje mnoho výhod, výsledná tělesa mají obvykle horší mechanické vlastnosti (např. pevnost v tahu) než tělesa připravená klasickými zpracovatelskými technologiemi (např. vstřikování, extruze, vyfukování). Mechanické vlastnosti 3D tisknutých těles jsou převážně určeny materiálem, geometrií tělesa, množstvím výplně, kohezí tištěných vrstev a jejich prostorovou orientací. Poněvadž u FDM technologie dochází k postupnému nanášení vrstev roztaveného termoplastu na podložku, tvoří se na jejich rozhraních určitý spoj s charakteristickými vlastnostmi. Míra spojení jednotlivých vrstev může mít klíčový vliv na mechanické vlastnosti výtisků. Při spojování vrstev dochází k tvorbě krčků a zároveň dutin mezi nimi. Z toho vyplývá, že hlavním nedostatkem 3D tištěných těles je strukturální nehomogenita (viz Obr. 10), která vychází ze samotného principu FDM technologie. Vzhledem ke stále náročnějším aplikacím 3D tištěných těles je naprosto nezbytné pochopení vztahů tiskových parametrů na výsledné mechanické vlastnosti výrobků^{26, 27}.



Obr. 10: SEM snímek dutin v 3D tištěném objektu metodou FDM, ²⁸

2.6.1 Warping

Jedním z vůbec nejrozsáhlejších a dosud ne zcela eliminovaných problémů nejen u FDM technologie je smršťování neboli warping. Warping má původ nejen v závislosti objemu materiálu na teplotě, ale také ve schopnosti některých polymerů uspořádat řetězce do krystalických struktur a tím zmenšit svůj objem. Při tisku dochází k nanášení polymerní taveniny ve vrstvách na sebe, kdy tyto vrstvy pak v průběhu tisku chladnou a v případě semikrystalického polymeru navíc krystalizují. S těmito procesy spjaté objemové smrštění vede k rozměrovým změnám tištěného výrobku. Jelikož tištěný objekt většinou drží pevně na podložce, dochází ke zdvihání materiálu na jeho okrajích směrem od podložky. V případě, že materiál vykazuje během tisku silný warping, může dojít až k tomu, že se objekt odlepí od tiskové podložky a těleso se nedotiskne (viz Obr. 11). Při zdvižení materiálu nad aktuální tištěnou vrstvu může dojít také k tomu, že tryska bude přicházet do kontaktu s již vytištěnými částmi výrobku. Tato kolize může mít fatální následky jak pro výtisk, tak i pro samotnou 3D tiskárnu. Existuje však několik přístupů, jak tyto jevy alespoň v průběhu tisku potlačit. Na počátku rozvoje FDM technologie byly snahy omezit warping pomocí různých adheziv. Pro tyto účely se nejčastěji na tiskovou podložku nanášely adheziva např. na bázi polyvinylalkoholu (PVAI) nebo akrylonitrilbutadienstyrenu (ABS). Tyto přístupy však nebyly příliš praktické, a proto se od nich z velké části upustilo. Představení vyhřívané podložky bylo pak dalším milníkem v oblasti FDM technologie. Zvýšením teploty podložky bylo z velké části potlačeno teplotní smrštění materiálu, což v době, kdy se mezi nejpoužívanější materiály řadilo ABS, znamenalo velký pokrok. Při vyhřívání podložky výrobek neměl tendence se během tisku separovat od podložky. Přes její nepochybné výhody je však nutné u každého materiálu zvážit míru jejího použití. U semikrystalických polymerů se totiž mohou odehrávat dva souběžné děje. Již zmíněné teplotní smrštění, ale také krystalizace. U polymerů, které vykazují nízké tepelné smrštění, avšak mají vysokou krystalinitu, dochází vlivem dlouhodobě zvýšené teploty k urychlení krystalizace, což vede k zesílení projevu warpingu tělesa.



Obr. 11: Separace tištěného tělesa od podložky vlivem warpingu

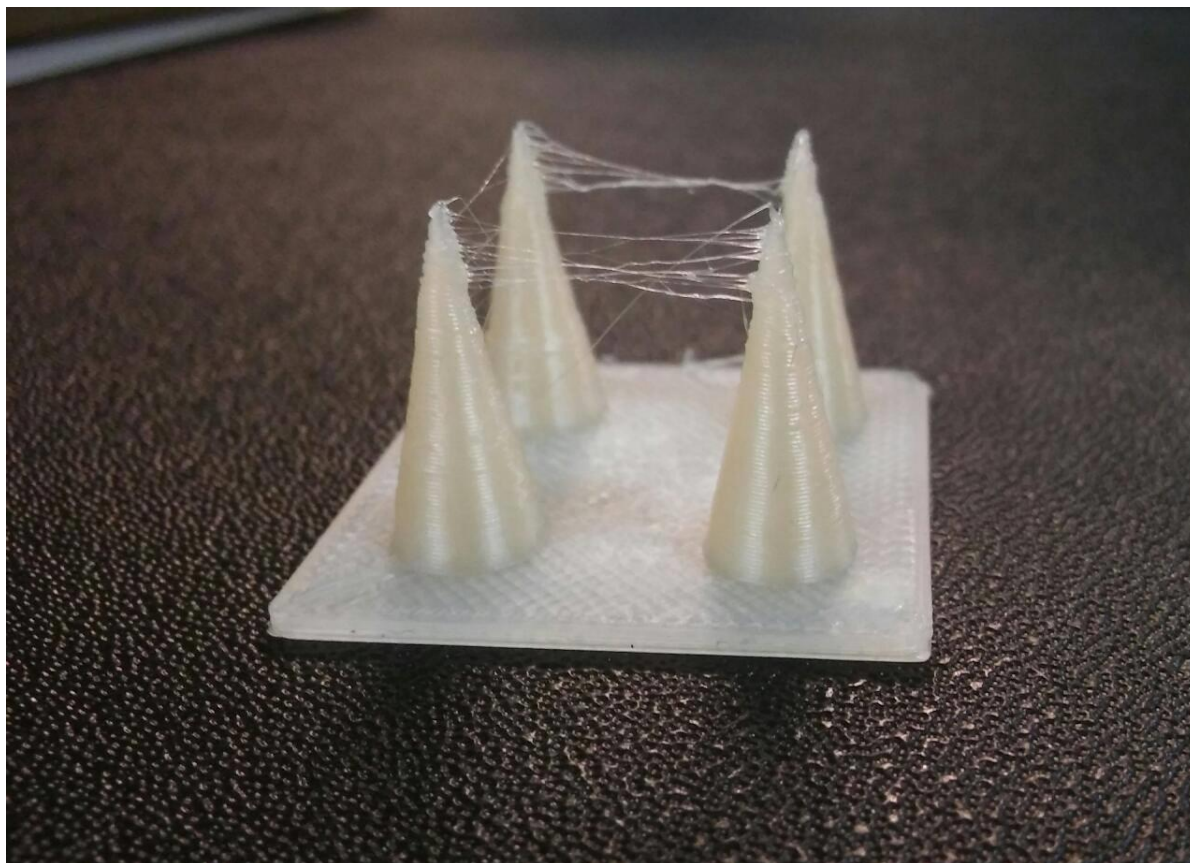
2.6.2 Delaminace

Delaminace vrstev je jedním z dalších projevů warpingu, ale může souviset také s teplotou tisku. Obecně lze tvrdit, že k delaminaci dochází převážně u vyšších a dutých objektů, avšak důležitým parametrem je také geometrie tělesa. Tento fakt souvisí s mírou ochlazování tištěného výrobku. U tenkostěnného tělesa probíhá chlazení mnohem efektivněji než u uzavřeného. Volbou nevhodné geometrie může docházet k lokální delaminaci i u tlustostěnných výrobků. Delaminaci vrstev je však velice obtížné předvídat, jelikož se projevuje až v pokročilém stádiu tisku případně až po dotištění výrobku. Z tohoto důvodu se v dnešní době materiály s tendencí k delaminaci často tisknou v uzavřených a vyhřívaných komorách. Tímto způsobem je zpomaleno nehomogenní smršťování během tisku, které vede k delaminaci. K oddělení vrstev může však docházet i u materiálů s nízkou teplotní roztažností. Pokud je zvolená teplota tisku příliš blízko teplotě tání daného polymeru, může na mezifázovém rozhraní lamin docházet k jejich nedostatečnému spojení. Špatná mezifázová adheze pak vede k oddělení vrstev již při nízkých zatíženích. V krajních případech lze u čirých materiálů pozorovat špatnou adhezi změnou optických vlastností, avšak u barvených filamentů se tato vada projevuje až po mechanickém namáhání. Odstranit tuto vadu lze zvýšením teploty tisku případně slinutím vrstev v peci za zvýšené teploty. Další možností je změna orientace výrobku při tisku (např. otočení o 90°).

2.6.3 Nežádoucí tok taveniny

Další vadou, která se při 3D tisku některých materiálů může objevit, je tažení tenkého vlákna polymeru mezi dvěma objekty neboli tzv. stringing (viz Obr. 12). Jelikož tryska nemá ve své konstrukci zabudované žádné zařízení, které by přerušilo tok taveniny, zanechává tryska při přejezdu mezi dvěma místy tenké vlákno polymeru. Jedním ze způsobů, jak tento problém odstranit je skrze tzv. retrakci. Touto vlastností lze řídit, jak daleko a rychle je filament zatažen zpět do podavače. Zatažením filamentu je sníženo množství polymeru v trysce a tím i množství natažených vláken. Retrakce je však vhodná pouze pro tuhé polymery jako např. PLA, ABS nebo PET. V případě tisku z termoplastických elastomerů není použití retrakce možné. Při pokusu o zatažení flexibilního filamentu zpět do podavače dojde z velké části pouze k zatažení části filamentu a nikoliv taveniny. Dalšími faktory, které mají vliv na stringing je např. teplota a rychlost tisku. Při zvýšené teplotě klesá viskozita taveniny,

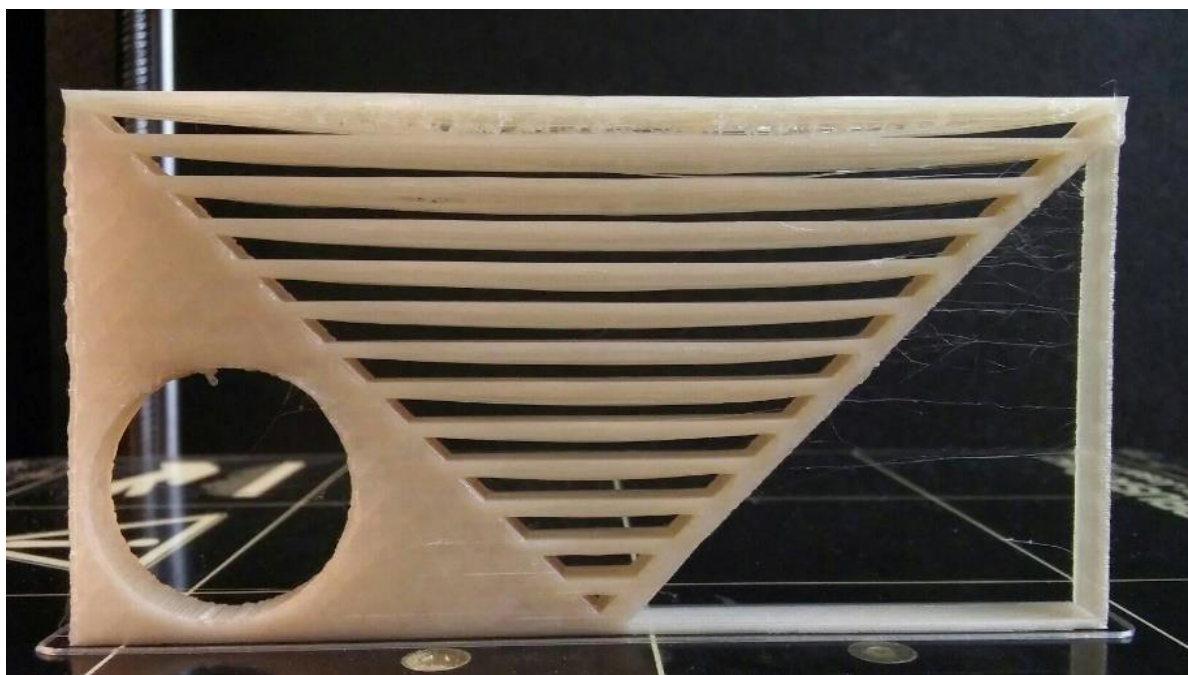
a proto při přejezdech lze očekávat i výraznější tvorbu vláken než při nižších teplotách. V případě zvolení nižších teplot je vhodné snížit i rychlost tisku, jelikož může docházet k dávkování menšího množství taveniny. Zatímco rychlost tisku je třeba zpomalit, tak rychlost přejezdů mezi objekty je vhodné zrychlit. Tavenina totiž nebude mít dostatek času, aby z trysky unikla a vytvořila tak vlákno. Stringing je problém, který ovlivňuje pouze vzhled objektu, avšak nikoliv jeho mechanické vlastnosti²⁷.



Obr. 12: Test míry nežádoucí extruze při přejezdech mezi objekty

2.6.4 Přemostování

Při modelování 3D objektů je v určitých případech nutné vytvořit různé druhy děr a otvorů. Zatímco otvory kolmé k podložce nepředstavují pro 3D tisk relativně žádný problém, otvory směřující v horizontální rovině mohou být někdy nepřekonatelnou překážkou. Zejména problematické jsou pravoúhlé otvory. Problém totiž nastává, když tryska musí extrudovat polymer a vytvořit vrstvu bez přítomnosti jakýchkoliv podpor (most) (viz Obr. 13). Pokud jsou totiž materiál a tiskové podmínky nevhodně zvoleny, může dojít k značnému průvěsu tištěné vrstvy. Takový průvěs je nejen optickou vadou, ale zásadním způsobem přispívá ke zhoršení rozměrové přesnosti. Důležitou materiálovou vlastností je tedy vzdálenost, na jakou dokáže tiskárna vytvořit vrstvu bez jakýchkoliv podpor. Tato vzdálenost se nazývá most neboli též bridge. Její hodnota se získává empirickým měřením při tisku různě dlouhých mostů. Získané hodnoty se pak využívají pro přizpůsobení návrhu 3D modelu.



Obr. 13: Test přemostovací vzdálenosti

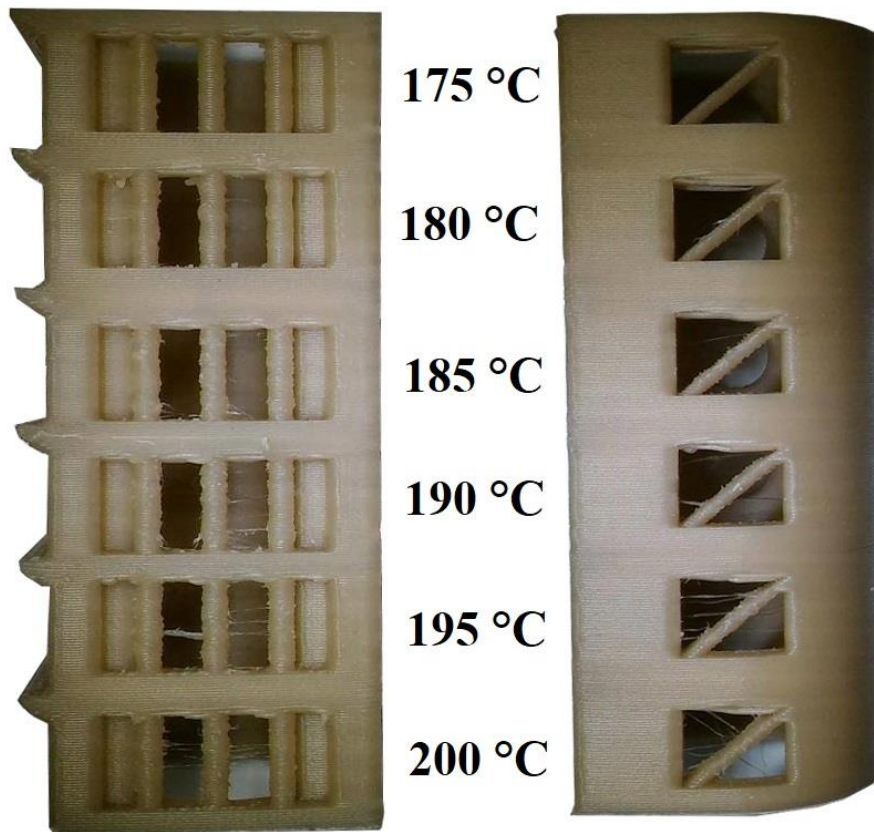
2.7 Limitující faktory FDM technologie

2.7.1 Teplota tisku

Z pohledu adheze vrstev je teplota tisku zcela klíčovým parametrem. Její hodnota rozhoduje, zdali dojde ke spojení vytištěných vrstev, či nikoliv. Míra adheze je tedy úzce spjata s mechanickými vlastnostmi konečného výrobku. Pro spojení je tedy nutné dodat materiálu dostatečné množství tepelné energie. V případě nedostatku energie vzniká mezi vrstvami rozhraní, které se chová jako lomová plocha. Po této ploše se pak velice snadno může šířit případná trhlinka. Teplota tisku závisí na konkrétním typu polymeru, použitých aditivech případně vyztužujících komponent. Ideální teplota tisku je pojem, který nevyjadřuje konkrétní teplotu, ale spíše její interval. Ideální teploty je možné dosáhnout pouze pro konkrétní materiál, objekt a aplikaci v kombinaci s dalšími důležitými tiskovými parametry (teplota podložky, tzn. „bedu“, výška vrstvy, rychlost tisku, atd.). Z tohoto důvodu výrobci filamentů uvádějí na svých produktech pouze teplotní interval tisku, který se běžně pohybuje v rozmezí ± 30 °C.

V případě, že se zvolená teplota tisku nachází pod jejím optimem, může materiál mít problém již při průchodu tryskou. V případě, že již tryskou projde materiál v dostatečném množství, může nastat problém se soudržností vrstev. Výhodou tisku při nižších teplotách je dosažení přesnějších rozměrů finálního výrobku. Nízká teplota umožňuje rychlejší chladnutí pod teplotu zpracovatelnosti, čímž se zamezuje deformaci stěn, na které je nanášena další vrstva taveniny. Při vysokých teplotách mají polymery tendenci degradovat, čímž může docházet k tvorbě těžko odstranitelných připálenin uvnitř trysky. Výrobky vytištěné z degradovaného polymeru navíc vykazují zhoršené mechanické vlastnosti. Při teplotách přesahujících optimální hodnoty může docházet k nedostatečně rychlému chlazení taveniny. Tento jev vede ke kolapsu stěn, a tudíž i ke ztrátě jejich definovaných rozměrů. Podstata tohoto problému tkví v samotném principu FDM tiskáren, kdy objekt je tvořen postupným

nanášením polymeru ve vrstvách. Pokud je polymer zahřátý vysoko nad hranici své zpracovatelnosti, může dojít k tomu, že po vytištění nebude mít spodní vrstva ještě dostatečnou pevnost a další vrstvy, které budou na ni nanášeny, způsobí její deformaci nebo kolaps. Dalším efektem, který se může projevat při nevhodně zvolené teplotě, je nadměrné dávkování taveniny (z angl. jazyka *over extrusion*). Vlivem snížené viskozity taveniny zanechává tryska za sebou v nepravidelných intervalech drobné (0,5 mm) kapky polymeru. Tvorba těchto nepravidelných útvarů výrazně zhoršuje nejen přesnost výrobků, ale také jejich vzhled a povrch. Opakem tohoto jevu je pak podměrečné dávkování taveniny (z angl. jazyka *under extrusion*), které je důsledkem příliš vysoké viskozity taveniny. Ideální teplota tisku je také úzce spjata s rychlostí tisku, která je pro každou 3D tiskárnu charakteristickou vlastností. Z tohoto důvodu je nutné optimalizovat teplotu tisku vždy pro konkrétní těleso, materiál a 3D tiskárnu²⁹. Příklad rozdílného chování za různých teplot je znázorněn teplotní věží na *Obr. 14*.



Obr. 14: Teplotní věž v rozsahu 200-175 °C pro vzorek č. 13

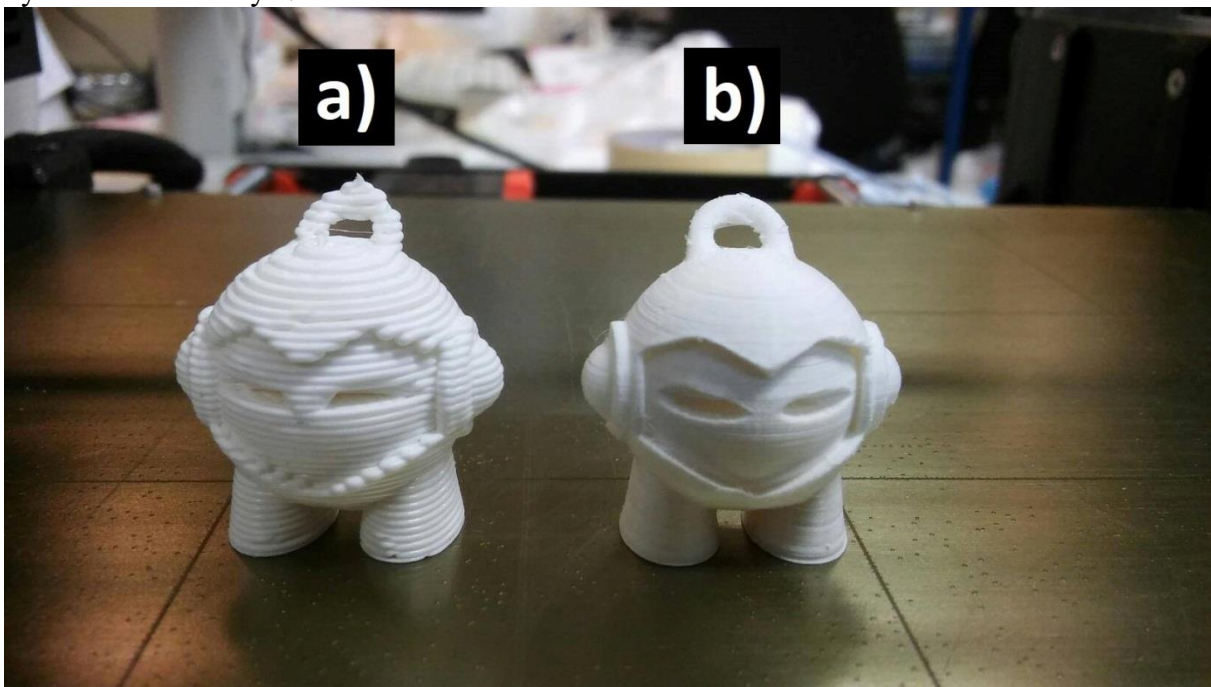
2.7.2 Teplota podložky

Nejvýznamnějším a zároveň jedním z nejzávažnějších projevů warpingu je separace tištěného objektu od tiskové podložky. V případě oddělení objektu od podložky mnohdy dochází ke kolizi trysky s výrobkem, čímž dojde k jeho posuvu z původního místa. Tiskárna není schopna na tuto změnu jakkoliv reagovat, a proto většinou dochází k extruzi taveniny mimo tištěné těleso, což vede k selhání tisku. Pro předcházení tohoto typu problému byla vynalezena vyhřívaná podložka. Jejím úkolem je dočasně omezit teplotní smršťování výrobku

během tisku. Zvýšená teplota má navíc pozitivní vliv i na mechanické vlastnosti tištěných objektů. Zvýšená teplota umožňuje difúzi makromolekul na rozhraní vrstev, čímž se zvyšuje interlaminární pevnost. Nevýhodou vyhřívání podložky je fakt, že zároveň u semikrystalických polymerů urychluje uspořádávání řetězců. Následná krystalizace vede k ještě výraznějšímu warpingu než při teplotním smršťování. Z tohoto důvodu je výhodné u polymerů s vysokou krystalinitou vyhřívání podložku nepoužívat.

2.7.3 Výška vrstvy

Výška vrstvy je jedním z klíčových parametrů při nastavování tisku. Udává, o jakou hodnotu se bude tryska posouvat v ose Z po dokončení vrstvy. Výšku vrstvy je nutné zvolit pro konkrétní geometrii a její aplikaci. Obecně lze tvrdit, že pro hladší povrch tištěného objektu a jeho lepší rozměrovou přesnost je vhodnější zvolit nižší výšku vrstvy. Pro trysku o průměru 0,4 mm se nejčastěji používána výška vrstvy pohybuje v rozmezí 0,15-0,2 mm. Výška vrstvy výrazným způsobem ovlivňuje i dobu tisku. Příliš vysoká výška vrstvy se na vytištěném objektu projeví charakteristickým schodovitým povrchem (viz Obr. 15). Tento fakt však platí hlavně u objektů s ostře zakřivenými plochami. Naopak u objektů bez zkosených hran a oblouků je možné výrazně zkrátit dobu tisku použitím vyšší výšky vrstvy, aniž by došlo k výraznému zhoršení kvality povrchu. Kupříkladu těleso a) zachyceno na Obr. 15 bylo tištěno 10 min, zatímco těleso b) 1 hod 20 min. Jediný rozdíl mezi těmito tělesy je ve výšce tiskové vrstvy²⁷.



Obr. 15: Vliv různé výšky vrstvy na kvalitu povrchu tištěného objektu: a) 0,6 mm, b) 0,1 mm

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Ve své publikaci³⁰ se Tatiana F. Pereira a kolektiv zabývali přípravou 3D tištěných porézních struktur z poly(3-hydroxybutyrátu) technologií SLS. Porézní struktury nacházejí široké uplatnění zejména v medicíně, kde mohou sloužit při léčbě zlomenin či jako nosiče léčiv. Natavování práškové vrstvy o tloušťce 0,18 mm, bylo prováděno laserem o výkon 16 W. Tisková podložka byla vyhřívána na 100 °C. Přípravené krychličky o velikosti 10,407×10,350×10,140 mm byly rozměrově velice přesné kopie digitální předlohy. Kostičky již krátce po vytištění byly odolné proti poškození při manipulaci. Po 32,15 hod tisku PHB prášek nejevil žádné změny termických vlastností ani chemického složení. Zkoumané objekty byly vytištěny bez pozorovatelných tiskových vad jako je např. delaminace.

Alankar A. Vaidya a kolektiv se ve svém článku³¹ věnují využití vedlejších produktů dřevozpracovatelského průmyslu v oblasti 3D tisku. Experimenty prováděli na 3D tiskárně MakerGear™ V2, která funguje na principu FDM. Tisk byl prováděn při teplotě trysky 190 °C na podložkovou vyhřívanou na 40 °C. S ohledem na velikost použitých částic plniva autoři pro svůj výzkum zvolili trysku o průměru 0,75 mm a výšku tiskové vrstvy 0,3 mm. Pro své experimenty použili jako plnivo biorafinovaný lignin pocházející z dřevní štěpky a jako matrici polyhydroxybutyrát. Lignin byl přimícháván bez jakékoliv povrchové úpravy nebo kompatibilizačního činidla přímo do taveniny. Po průchodu dvojnásobným extruderem byla vzniklá struna nasekána. Granulát byl následně zkoumán infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR), rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM), termogravimetrickou analýzou (TGA) a diferenciální srovnávací kalorimetrií (DSC). Autoři článku zjistili, že přídavek ligninu neměl významný vliv na teplotu degradace, tání ani krystalizace. Ve svých závěrech autoři uvádějí 34 až 78% snížení warpingu u vzorku s 20 hm. % ligninu ve srovnání s čistým PHB. Obsah ligninu v PHB matrici navíc změnil reologické chování taveniny, přičemž došlo ke zlepšení adheze tištěných vrstev.

Bin Duan a Min Wang ve svém článku³² využívají vývoj v oblastech rychlé tvorby prototypů a tkáňového inženýrství. Jejich práce je zaměřena na spojení pokročilých 3D tiskových technologií s výrobou biogenních struktur s řízenou porozitou. Pro svoji práci si zvolili kompozit na bázi poly(hydroxybutyrát-ko-valerát), zkráceně PHBV. Pro zlepšení biokompatibility autoři přidali do směsi nanočástice fosforečnanu vápenatého. Autoři zkoumali možnost výroby různých biogenních struktur s možností přizpůsobení pro konkrétní aplikaci a pacienta. Zkoumali také vliv geometrie a tvaru pórů na cytocompatibilitu. Výsledné porézní struktury mohou sloužit jako substrát pro růst a regeneraci různých tkání jako jsou například kosti, chrupavky, cévy, míchy, apod. Veškeré experimenty byly prováděny na modifikované 3D tiskárně Sinterstation 2000 využívající technologii SLS. Pro tvorbu 3D modelů byla využita počítačová tomografie lidské stehenní kosti s následným přídavkem pórů o velikosti 2 mm. Veškeré objekty byly tištěny laserem o výkonu 15 W s podložkou vyhřívanou na 35 °C. V článku autoři experimentálně potvrzují možnost přípravy složitých porézních struktur s řízenou dobou degradace a vysokou mírou biokompatibility. Bylo prokázáno, že osteoblasty dokáží prostupovat tištěnou strukturou a šířit se skrze výtisk. V budoucnosti tento druh materiálu může tedy sloužit například při léčbě komplikovaných zlomenin.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použitý materiál a přístroje

4.1.1 PHB

PHB - Biomer® ve formě prášku, jehož základní fyzikální a chemické vlastnosti jsou shrnuty v *Tab. 2*.

Tab. 2: Základní vlastnosti materiálu Biomer®

hustota, ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1,23
molekulová hmotnost, M_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	410 000
teplota tání, T_m [$^{\circ}\text{C}$]	173-174 $^{\circ}\text{C}$ (DSC, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 2. tání)
teplota skelného přechodu, T_g [$^{\circ}\text{C}$]	0–6 $^{\circ}\text{C}$
HDT [$^{\circ}\text{C}$] (ISO 75/A – 1,82 MPa)	108

4.1.2 PLA

PLA Natureworks Ingeo™ 4060D (amorfní) ve formě granulátu od firmy NatureWorks LLC. V *Tab. 3* jsou uvedeny základní fyzikální a chemické vlastnosti materiálu.

Tab. 3: Základní vlastnosti materiálu Ingeo™ 4060D

hustota, ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1,24
molekulová hmotnost, M_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	180 000
teplota skelného přechodu, T_g [$^{\circ}\text{C}$]	55–60

4.1.3 Kaolin

Pro experimenty byl použit kaolin Sedlec Ia vyráběný společností- Sedlecký kaolin a.s. Jeho hlavní složkou je kaolinit (až 90 %). Příměsi tvoří slídové minerály a malé množství křemene.

4.1.4 Tributyl citrát

Jako změkčovadlo byl použit tributyl citrát od firmy Vertellus, pod obchodním označením Citroflex® 4.

4.1.5 3D tiskárna

Pro veškeré experimenty byla použita FDM tiskárna Prusa Research model i3 MK3. Tiskárna je zobrazena na *Obr. 16*. Extruzní hlava je standardně osazena mosaznou tryskou E3D V6 o průměru 0,4 mm.



Obr. 16: 3D tiskárna Prusa Research i3 MK3

Výčet základních podmínek tisku na tiskárně Prusa MK3 je uveden v Tab. 4. Další tiskové parametry se lišily v závislosti na zkoumaném materiálu.

Tab. 4: Základní tiskové parametry

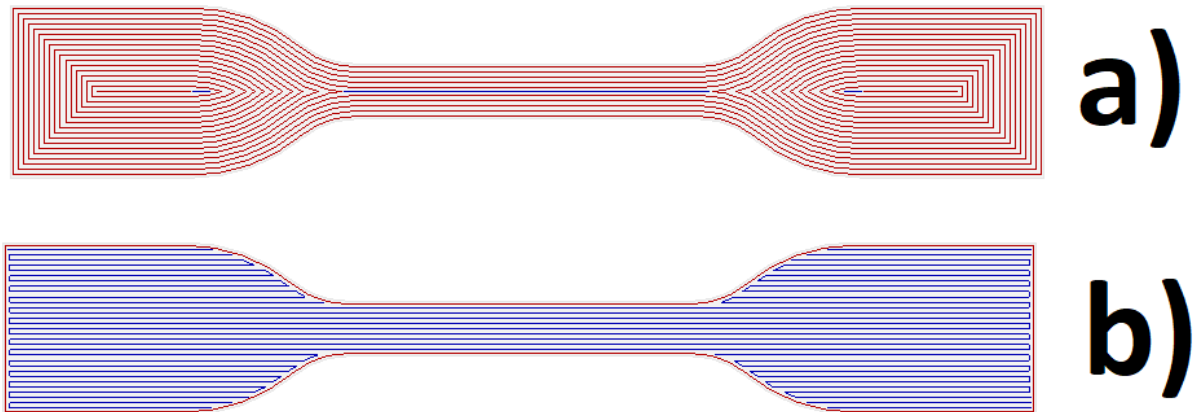
průměr filamentu [mm]	1,75
průměr trysky [mm]	0,4
výška vrstvy [mm]	0,2
šířka tisknuté vrstvy [mm]	0,45
rychlost tisku perimetrů [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]	45
rychlost tisku výplně [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]	200
teplota vyhřívané podložky [$^{\circ}\text{C}$]	20
výkon chladicího větráku [%]	100

4.2 Charakterizační metody

4.2.1 Mechanická zkouška v tahu

Měření bylo provedeno na univerzálním zkušebním zařízení pro mechanické zkoušky ZWICK Z 010 s testovací hlavou 10 kN. Upínací délka vzorků typu 5A mezi čelistmi byla zvolena dle normy na 50 mm. Rychlost deformace byla zvolena na $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ v oblasti měření modulu pružnosti s přepnutím na $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ve zbývající části zkoušky. Youngův modul pružnosti v tahu E byl vyhodnocený z počáteční lineární oblasti tahové křivky z dvou hodnot napětí při deformacích 0,05 a 0,25 %. Toto rozmezí bylo zvoleno z důvodu nelineární odezvy deformace na napětí v oblasti deformací stanovených normou. Měření probíhalo za laboratorní teploty. Vzorky byly testovány ve formě 3D tištěného dogbonu 5A s odpovídajícími rozměry dle normy ČSN EN ISO 527-1. Testovací těleso bylo navrženo

s ohledem na dosažení co nejlepších mechanických vlastností. Z tohoto důvodu byl záměrně zvolen směr tisku ve směru zatěžování (viz *Obr. 17*). Testovací těleso se skládalo celkem z 10 vrstev, přičemž pro zvýšení soudržnosti lamin docházelo k pravidelnému střídání vrstvy a) a b).



Obr. 17: Znárodnění střídavé orientace perimetrů u testovacího tělesa.

4.2.2 Teplota změknutí

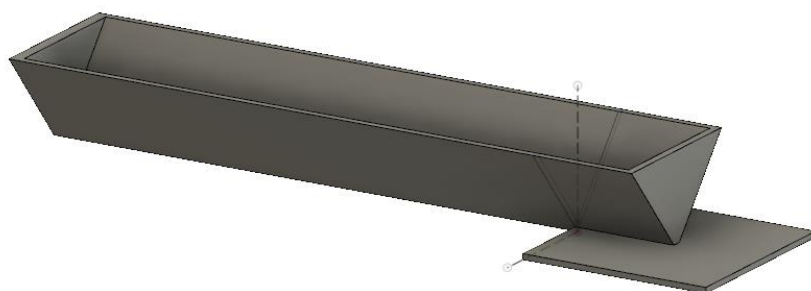
Veškeré kompozitní vzorky byly podrobeny zkoušce tvarové stálosti za zvýšené teploty (*heat distortion temperature*, HDT). Zkouška byla prováděna dle normy ČSN EN ISO 294-4. Testovaná tělesa měla rozměry 80×10×4 mm. Zkouška byla prováděna pod hladinou tepelně vodivého média (silikonový olej), přičemž na vzorek bylo shora trnem působeno konstantním napětím 1,82 MPa (metoda A). Teplota média byla zvyšována rychlostí 2 °C za minutu, dokud nedošlo k průhybu tělesa o 0,2 %, což odpovídá absolutnímu průhybu 341 μm. Měření byly vždy dvě tělesa zároveň pro dané zatížení³³.

4.2.3 Rázová zkouška v ohybu metodou Charpy

Rázové zkoušky byly provedeny dle normy ČSN EN ISO 179 na rázovém kladivu Resil Impactor Junior vyrobeném firmou CEAST. Měření bylo prováděno při pokojové teplotě. Pro měření vrubové houževnatosti bylo zařízení vybaveno kladivem o energii 2,7 J a pro měření rázové houževnatosti kladivem o energii 10,8 J. U každé zkoušky byla testována vždy 3 zkušební tělesa pro každý vzorek. Pro hodnocení rázové houževnatosti byla použita zkušební tělesa bez vrubu (ČSN EN ISO 179-1/1eA) a pro stanovení vrubové houževnatosti tělesa s vrubem (ČSN EN ISO 179-1/eU). Směr rázu při zkoušce byl ve všech případech veden na užší podélnou plochu zkušební tělesa (směr rázu označován jako *edgewise*). Měřenou veličinou rázových zkoušek byla energie s odečtenou ztrátovou energií zkušebního zařízení³³.

4.2.4 Warping

V současné době není dostupná jakákoliv normovaná metoda schopná snadno, rychle a opakovatelně měřit warping 3D tištěných materiálů. Z tohoto důvodu bylo navrženo testovací těleso, splňující požadavky na opakovatelné měření warpingu. Těleso se skládá z plošky o čtvercovém půdorysu a vetknutého nosníku, který drží na podložce pouze jednou obvodovou stěnou (perimetrem). Nákres nosníku je zobrazen na *Obr. 18*.



Obr. 18: 3D model navrženého nosníku

Při tisku testovacího tělesa dochází vlivem warpingu ke zdvihání nosníku na jeho opačném konci od plošky. Při měření byla sledována výška vrstvy, kdy dojde k prvnímu oddělení nosníku od podložky. Teoretická celková výška warpovacího tělesa byla následně podělena získanou hodnotou, díky čemuž byl vypočítán warpovací koeficient. Z rovnice (1) vyplývá, že čím nižší je warpovací koeficient, tím později se začne uplatňovat negativní vliv warpingu a materiál je tak lépe tisknutelný.

$$\text{warp koeficient} = \frac{\text{výška warp tělesa}}{\text{výška tělesa dosažená při tisku}} \quad (1)$$

4.2.5 Optická mikroskopie

Optická analýza vzorků probíhala na optickém mikroskopu Olympus SZ51 s horním osvitom. K pozorování byl použit objektiv s maximálním 40 násobným zvětšením.

4.3 Příprava vzorků

4.3.1 Kompaundace kompozitů

Polymerní směsi PHB, PLA s přísadkou změkčovadla tributyl citrátu a částic kaolinu byly připraveny na laboratorním dvoušnekovém extruderu vyrobeného firmou LabTech Engineering (viz Obr. 19). Před započítím samotné kompaundace byly veškeré složky směsi sušeny v sušárně při 60 °C po dobu 2 hodin. Otáčky šneku byly nastaveny na 100 ot/min. Teplotní profil extruderu je uveden v Tab. 5.



Obr. 19: Laboratorní dvoušnekový extruder LabTech Engineering, pracoviště STU

Tab. 5: Nastavení teplotních zón na dvojšnekovém extruderu

zóny	tryska	9	8	7	6	5	4	3	2	1
teplota zón, T [°C]	150	160	170	180	180	180	180	180	170	80

Postupně byly naváženy všechny složky testovacích vzorků dle Tab. 6 a před samotným dávkováním do extruderu řádně homogenizovány. Struna byla tažena skrze vodní lázeň a pomocí laboratorního zařízení odtahována. Následně byla struna sekána na granulovacím zařízení.

Tab. 6: Receptury kompozitních PHB vzorků

Pokus č.	PHB [hm. %]	PLA [hm. %]	tributyl citrát [hm. %]	kaolin [hm. %]
1	69,7	13,8	8,8	7,7
2	78,4	5,1	8,8	7,7
3	66,7	13,2	12,7	7,4
4	75,1	4,9	12,7	7,4
5	63,5	12,6	8,0	15,9
6	71,5	4,6	8,0	15,9
7	61,0	12,1	11,6	15,3
8	68,7	4,4	11,6	15,3

Pokus č.	PHB [hm. %]	PLA [hm. %]	tributyl citrát [hm. %]	kaolin [hm. %]
9	46,8	31,2	10,3	11,8
10	74,1	3,9	10,3	11,8
11	73,6	7,2	7,0	12,2
12	68,6	6,7	13,3	11,4
13	76,9	7,5	11,1	4,4
14	66,0	6,4	9,5	18,0
15	71,0	6,9	10,3	11,8
16	71,0	6,9	10,3	11,8
17	71,0	6,9	10,3	11,8
18	71,0	6,9	10,3	11,8
19	71,0	6,9	10,3	11,8
20	71,0	6,9	10,3	11,8

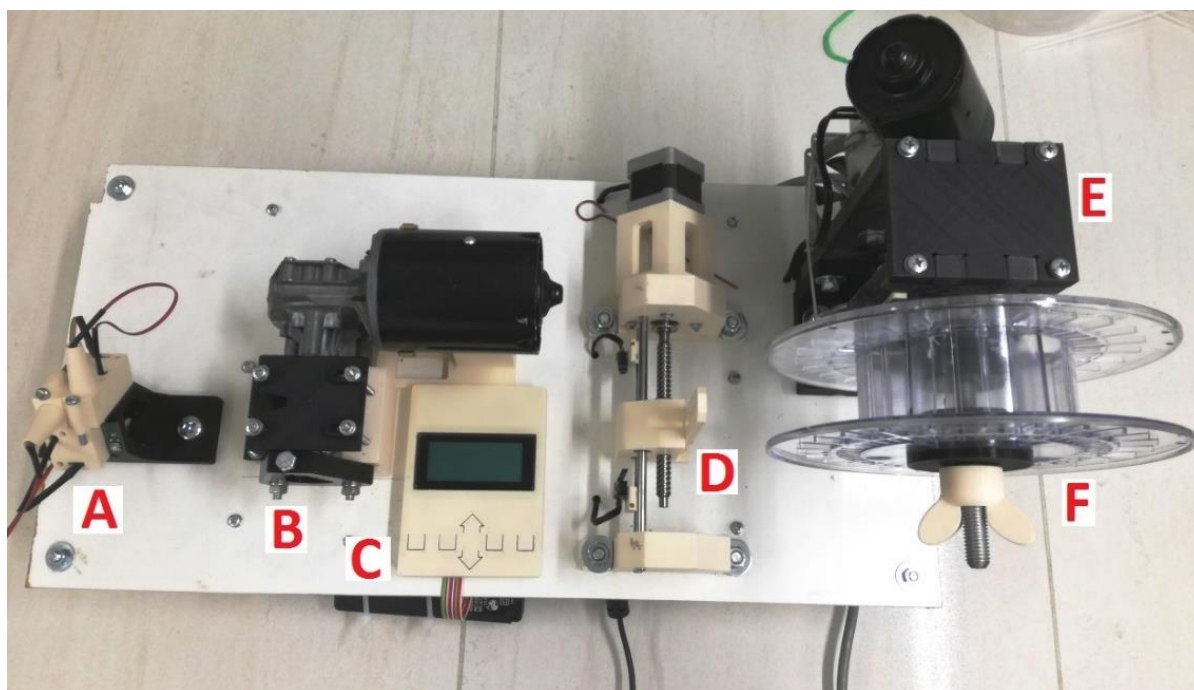
4.3.2 Výroba filamentu

Filament pro 3D tisk byl připravován na laboratorním jednošnekovém extruderu HAAKE od firmy Thermo Fischer Scientific s poměrem $L/D = 25$ a kompresním poměrem 1:4. Extruze byla prováděna na trysce s kruhovým průřezem o průměru 2 mm. Otáčky šneku byly nastaveny na 25 ot/min. Vyhřívané zóny byly nastaveny dle Tab. 7.

Tab. 7: Nastavení teplotních zón na jednošnekovém extruderu HAAKE

zóny	tryska	3	2	1
teplota zón, T [°C]	170	175	180	185

Použitý granulát byl vždy před jeho zpracováním sušen v sušárně při teplotě 60 °C po dobu 2 h. Struna po průchodu tryskou extruderu byla ihned chlazená ve vyhřívané vodní lázni o teplotě 60 °C kvůli umocnění krystalizace obsažené složky PHB. Následně byla struna navijena odtahovacím zařízením. Schéma odtahovacího zařízení je uvedeno na Obr. 20.



Obr. 20: Schéma odtahovacího zařízení a laserové kontroly průměru filamentu. A) Dvouosé laserové měření průměru filamentu, B) regulovatelný odtah filamentu, C) ovládací panel, D) rastrovací zařízení, E) navíjecí zařízení s kluznou spojkou, F) navíjecí cívka filamentu

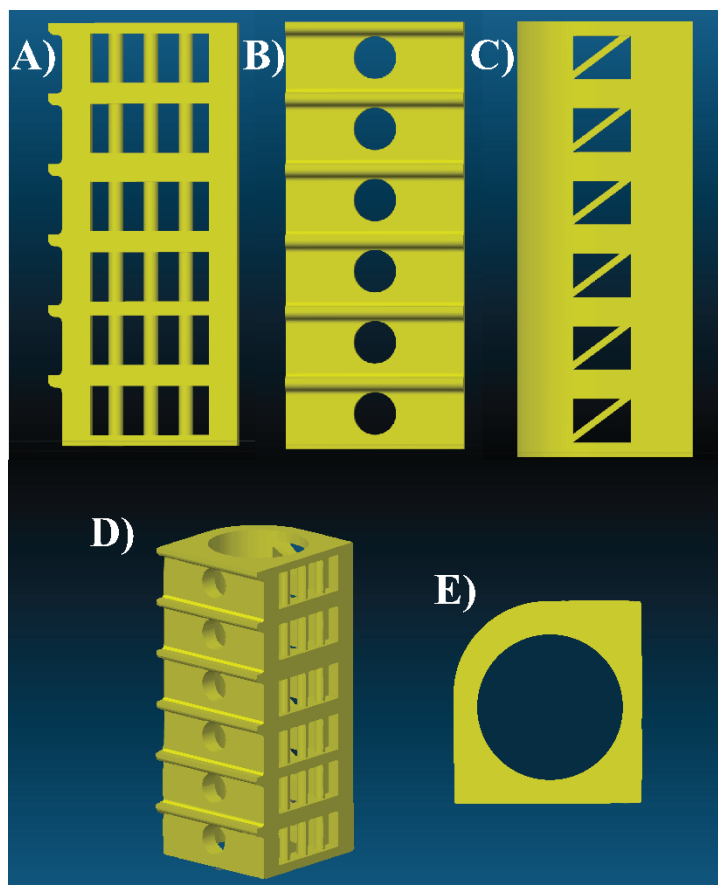
Toto zařízení slouží jako odtah struny a zároveň jako kontrolní a řídicí jednotka jejího průměru. Zařízení je vybaveno laserovými čidly, která umožňují sledovat průměr struny, a to ve dvou vzájemně kolmých osách. Po průchodu tímto segmentem se filament navíjel za pomoci hnacího motoru přímo na cívku.

4.4 Optimalizace tisku

Pro dosažení co nejlepšího výsledku vizuálního vzhledu výtisku, tak i jeho mechanických vlastností bylo nezbytné pro každý materiál najít ideální podmínky pro jeho tisk. Z tohoto důvodu bylo nutné nejdříve vyvinout sérii metod, které by dokázaly reprodukovatelně poskytovat údaje o tisknutelnosti daného materiálu.

4.4.1 Optimalizace teploty

Jednou z nejdůležitějších nastavovaných veličin při 3D tisku je teplota tiskové trysky. Pro zjištění teplotního intervalu tisknutelnosti bylo pomocí softwaru Autodesk Fusion 360 navrženo zkušební těleso tzv. teplotní věž (viz Obr. 21). Věž byla navržena s ohledem na rychlost tisku, množství spotřebovaného materiálu a počet různých geometrických prvků. Věž se skládá celkem ze šesti identických pater, přičemž každé z nich obsahuje 8 různých geometrických prvků. Pro každé patro je možné nastavit libovolnou teplotu tisku. Ideální teplota se následně vizuálně vyhodnocuje porovnáním jednotlivých pater mezi sebou a měřením rozměrových odchylek vytištěných geometrických prvků od softwarové předlohy.



Obr. 21: Model teplotní věže. A), B), C) pohledy z boku, D) axonometrický pohled, E) pohled shora

4.4.2 Optimalizace dávky

Pro zajištění konstantního dávkování taveniny musel být brán ohled na odchylky v průměru filamentu a rozdílné reologické chování u různých biokompozitních vzorků. Pro zajištění úplného vyplnění tělesa materiálem bylo nutné stanovit hustotu každého vzorku, která by následně sloužila jako referenční hodnota při srovnání s 3D tištěným objektem. Pro experimenty byl navržen testovací trámeček o rozměrech 10×4×30 mm. Průměr filamentu byl měřen z 10 různých míst na délce 1 m filamentu. Ze získaných hodnot a znalosti rozměrů testovacího tělesa byla vždy pro konkrétní vzorek vypočtena teoretická hmotnost ideálně vyplněného testovacího tělesa. Následoval tisk za optimálních podmínek zjištěných z teplotní věže a warpovacího tělesa. Po vytištění bylo těleso zváženo a v případě odchylky od teoretických hodnot byla hodnota průtoku taveniny tryskou upravena a tisk opakován. Při experimentech byla sledována změna měrné hmotnosti testovacího tělesa v závislosti na průtoku taveniny. Změny měrné hmotnosti byly sledovány v intervalu od 95 % do 125 % standardního průtoku materiálu tryskou.

4.5 Plánovaný experiment

Hlavním zaměřením této práce je sledování závislosti vybraných vlastností na složení vzorků a jejich optimalizace pro potřeby zákazníka. Pro tyto účely byla použita technika plánovaného experimentu z angl. *design of experiments* neboli zkráceně DoE. Jakost vzorků může být posuzována z různých hledisek. Z hlediska mechanických vlastností, což je ve většině případů rozhodujícím parametrem nebo například použitelnosti daného vzorku pro 3D tisk. V rámci diplomové práce byl sestaven faktorový plán, podle kterého byly prováděny

veškeré další experimenty. Jelikož vstupními proměnnými v experimentu byly 3 různé faktory, byl sestaven třífaktorový, pětiúrovňový plán. Meze experimentu se středy pro jednotlivé faktory v kódovaných a reálných hladinách jsou uvedeny v *Tab. 8*. Hladina spolehlivosti byla určena na $\alpha = 0,05$. Schéma kódovaných hladin pro třífaktorový experiment je uvedeno v *Tab. 9*.

Tab. 8: Meze experimentu se středy pro jednotlivé faktory v kódovaných a reálných hladinách.

faktory	meze experimentu					střed	krok
	-1,682	-1	0	1	1,682		
PHB + PLA	1,5	5,0476	10,249	15,451	18,999	10,249	5,202
tributylcitrát	0,087	0,1051	0,1317	0,1583	0,1765	0,1317	0,027
PHB + PLA kaolin	0,0526	0,0925	0,1509	0,2094	0,2492	0,1509	0,058
PHB + PLA							

Tab. 9: Schéma kódovaných hladin pro třífaktorový plánovaný experiment

pokus č.	kódované hladiny			reálné hladiny		
	PHB + PLA	tributylcitrát PHB + PLA	kaolin PHB + PLA	PHB + PLA	tributylcitrát PHB + PLA	kaolin PHB + PLA
1	-1	-1	-1	5,0476	0,1051	0,0925
2	1	-1	-1	15,451	0,1051	0,0925
3	-1	1	-1	5,0476	0,1583	0,0925
4	1	1	-1	15,451	0,1583	0,0925
5	-1	-1	1	5,0476	0,1051	0,2094
6	1	-1	1	15,451	0,1051	0,2094
7	-1	1	1	5,0476	0,1583	0,2094
8	1	1	1	15,451	0,1583	0,2094
9	-1,681	0	0	1,5	0,1317	0,1509
10	1,681	0	0	18,999	0,1317	0,1509
11	0	-1,681	0	10,249	0,087	0,1509
12	0	1,681	0	10,249	0,1765	0,1509
13	0	0	-1,681	10,249	0,1317	0,0526
14	0	0	1,681	10,249	0,1317	0,2492
15	0	0	0	10,249	0,1317	0,1509
16	0	0	0	10,249	0,1317	0,1509
17	0	0	0	10,249	0,1317	0,1509
18	0	0	0	10,249	0,1317	0,1509
19	0	0	0	10,249	0,1317	0,1509
20	0	0	0	10,249	0,1317	0,1509

Pro vykreslení ploch byl použit matematický rozvoj v následujícím tvaru:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_{11}^2 + b_{22}x_{22}^2 + b_{33}x_{33}^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{32}x_3x_2$$

Přičemž platí, že:

$$x_1 = \frac{PHB}{PLA}; x_2 = \frac{\text{tributyl citrát}}{(PHB+PLA)}; x_3 = \frac{\text{kaolin}}{(PHB+PLA)}$$

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Stanovení tiskové teploty

Analýza tiskové teploty byla prováděna na tělese teplotní věže a u všech vzorků byla prováděna v intervalu od 200 °C do 175 °C při výšce vrstvy 0,2 mm a hustotě výplně 5 %. Veškerá data získaná z tisku jsou uvedena v *Tab. 10*.

Tab. 10: Optimalizované teploty tisknutelnosti

Vzorek č.	optimální teploty tisku [°C]	Vzorek č.	optimální teploty tisku [°C]
1	185–175	14	180–175
2	180–175	15	180–175
3	175 a 200	16	180–175
4	200–195 a 175	17	185–175
5	200–195 a 180–175	18	180–175
6	200 a 180–175	19	175
7	200–195 a 175	20	175
8	200–195 a 180–175	21	200 a 180–175
9	200–175	22	180–175
10	175	23	175
11	180–175	24	180–175
12	180–175	25	180–175
13	200	26	200–175

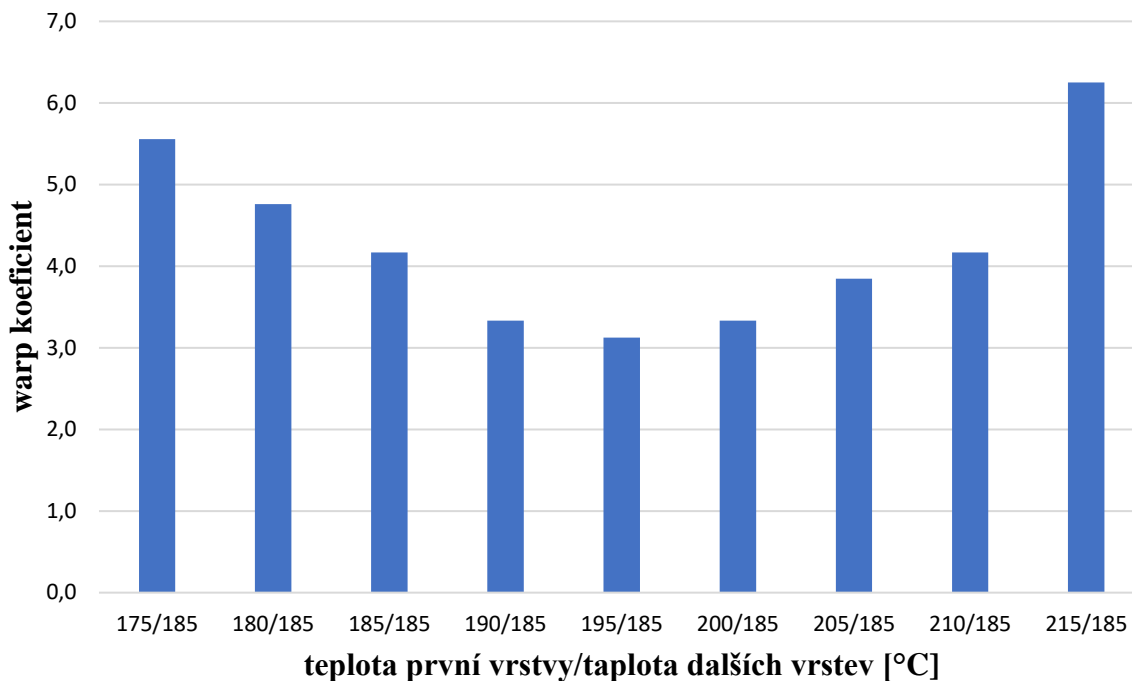
Z naměřených hodnot vyplývá, že nalezené ideální teploty tisknutelnosti se nacházejí v celém analyzovaném rozpětí teplot. Nejčastěji zastoupené rozmezí se nachází v intervalu od 185 °C do 175 °C.

Teploty tisknutelnosti u pěti referenčních vzorků se stejným složením (vz. č. 15 až 20) byly stanoveny na 180 ± 5 °C. Z naměřených dat je tedy možno usuzovat, že teplota tisknutelnosti je stanovena s přesností přibližně 5 °C, což je srovnatelné s odchylkou regulace teploty tiskové trysky.

5.2 Stanovení warpingu

Po nalezení intervalů tisknutelnosti na teplotní věži byly následně tyto hodnoty použity při měření warp koeficientu. Již při ověřování této metody bylo zjištěno, že zcela zásadní roli na tisknutelnost hraje nejen teplota tisku, ale především teplota tisku první vrstvy. Z prvotní studie navíc vyplývá, že teplota tisku první vrstvy a tisku ostatních vrstev se navíc pro dosažení co nejnižšího warp koeficientu nemusí shodovat. Z tohoto důvodu byly nejdříve provedeny experimenty s cílem zjistit ideální teplotu tisku první vrstvy.

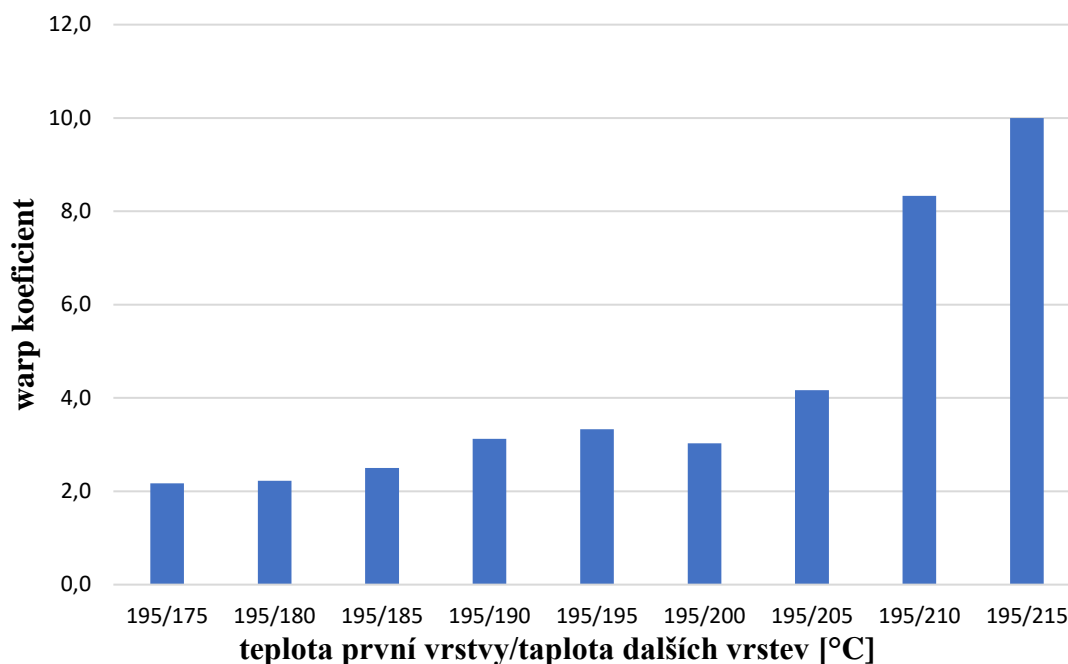
Studie byla provedena na vzorku č. 26. Vycházela z dat získaných z teplotní věže, které byly použity jako teplota tisku, přičemž bylo použito několik různých teplot pro první vrstvy. Byla měřena výška poslední vytištěné vrstvy, než došlo k separaci od tiskové podložky. Získané hodnoty jsou uvedeny na *Obr. 22*.



Obr. 22: Graf závislosti warp koeficientu na teplotě první vrstvy u vzorku č. 26

Z experimentálních dat je patrné, že negativní projev warpingu je závislý na teplotě první vrstvy T_p . Pro vzorek č. 26 tedy platí, že nejnižšího warpingu a nejvyšší vytištěné vrstvy bylo dosaženo při $T_p=195\text{ °C}$ a teploty dalších vrstev $T_d=185\text{ °C}$. Z výsledků vyplývá, že v případě nízké T_p se s vysokou pravděpodobností na rozhraní mezi první vrstvou nevytvoří dostatečná adhezní vrstva. Rozhraní podložky a první vrstvy následně není schopno odolat značnému pnutí vznikajícímu při tisku, a proto záhy dochází k odchlípnutí tištěného objektu od podložky. Přestože u hodnot T_p vyšších než 195 °C bylo dosaženo srovnatelných hodnot warpingu jako u T_p pod touto teplotou, efekt, který se v tomto případě projevuje, je zcela odlišný. Vysoká teplota prodlužuje dobu krystalizace PHB, čímž se umocňuje projev warpingu. Tento fakt má za následek, že i relativně dobré spojení na rozhraní tiskové podložky a první tištěné vrstvy nedokáže vydržet zvýšené pnutí při krystalizaci, což vede k oddělení výrobku od podložky.

V následujícím experimentu byla teplota tisku dalších vrstev ještě zpřesněna, kdy u všech zkoušek byla T_p pevně stanovena na 195 °C , přičemž docházelo k variaci teplot T_d . Výsledky tohoto měření jsou uvedeny na Obr. 23.



Obr. 23: Graf závislosti warp koeficientu na T_d při $T_p = \text{konst.}$ u vzorku č. 26

Data zobrazená na Obr. 23 potvrzují, že s nárůstem T_d se vliv warpingu postupně zvyšuje. Nejnižší hodnoty warp koeficientu byly naměřeny při $T_p = 195$ °C a $T_d = 175$ °C.

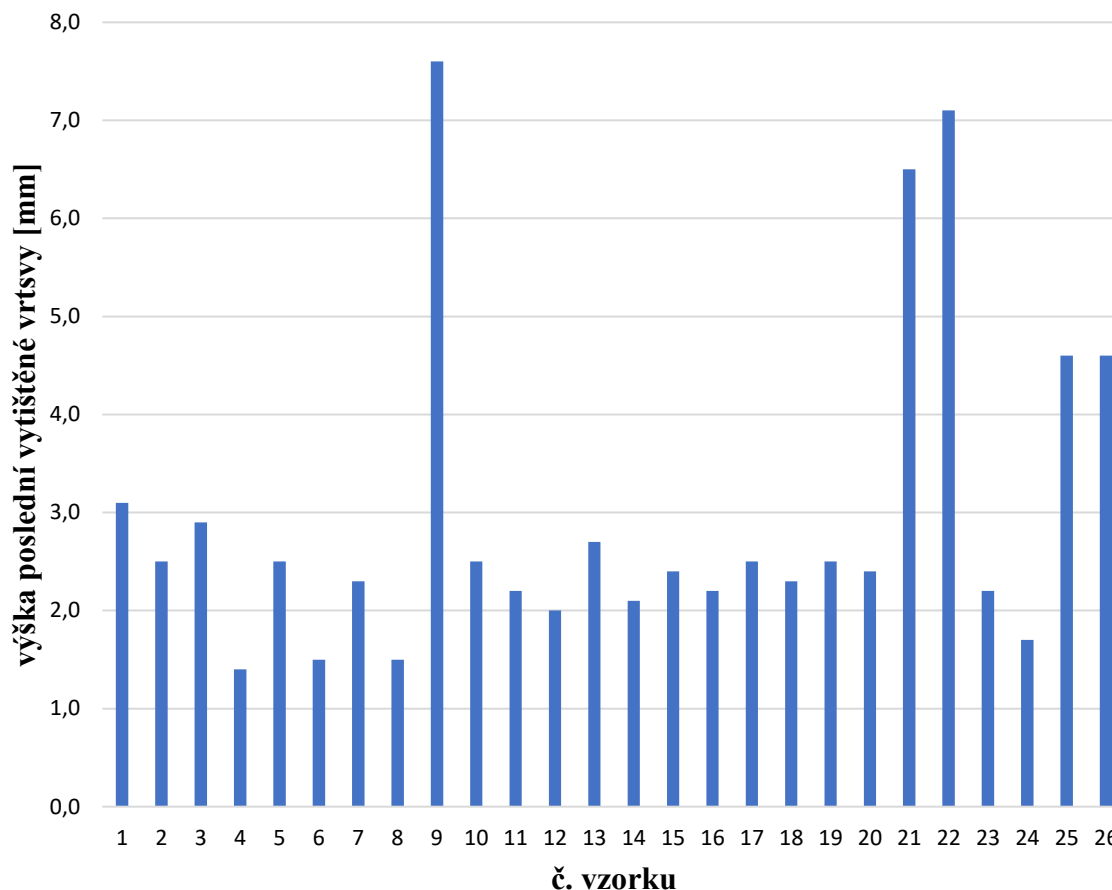
Z důvodu časové náročnosti měření byla pro veškeré další experimenty zvolena teplota první vrstvy konstantně na 195 °C. Pro měření warpingu u zbývajících vzorků byla nastavena teplota první vrstvy $T_p = 195$ °C a byl sledován vliv teploty tisku dalších vrstev na výšku vytištěného testovacího tělesa. Pro každý vzorek byly na základě předchozích měření vybrány tři různé teploty nacházející se v oblasti ideální tisknutelnosti získané z teplotní věže. Z takto naměřených výsledků byla pro každý vzorek vybrána teplota, při které se vliv warpingu nejméně uplatňoval. Tyto vybrané hodnoty teplot byly použity pro další následující experimenty. Naměřená data jsou uvedena v Tab. 11.

Tab. 11: Stanovené ideální teploty tisknutelnosti získané měřením warp koeficientu

Vzorek č.	T_p [°C]	T_d [°C]
1	195	185
2	195	185
3	195	195
4	195	185
5	195	185
6	195	185
7	195	185
8	195	185
9	195	185
10	195	185
11	195	185
12	195	185
13	195	190

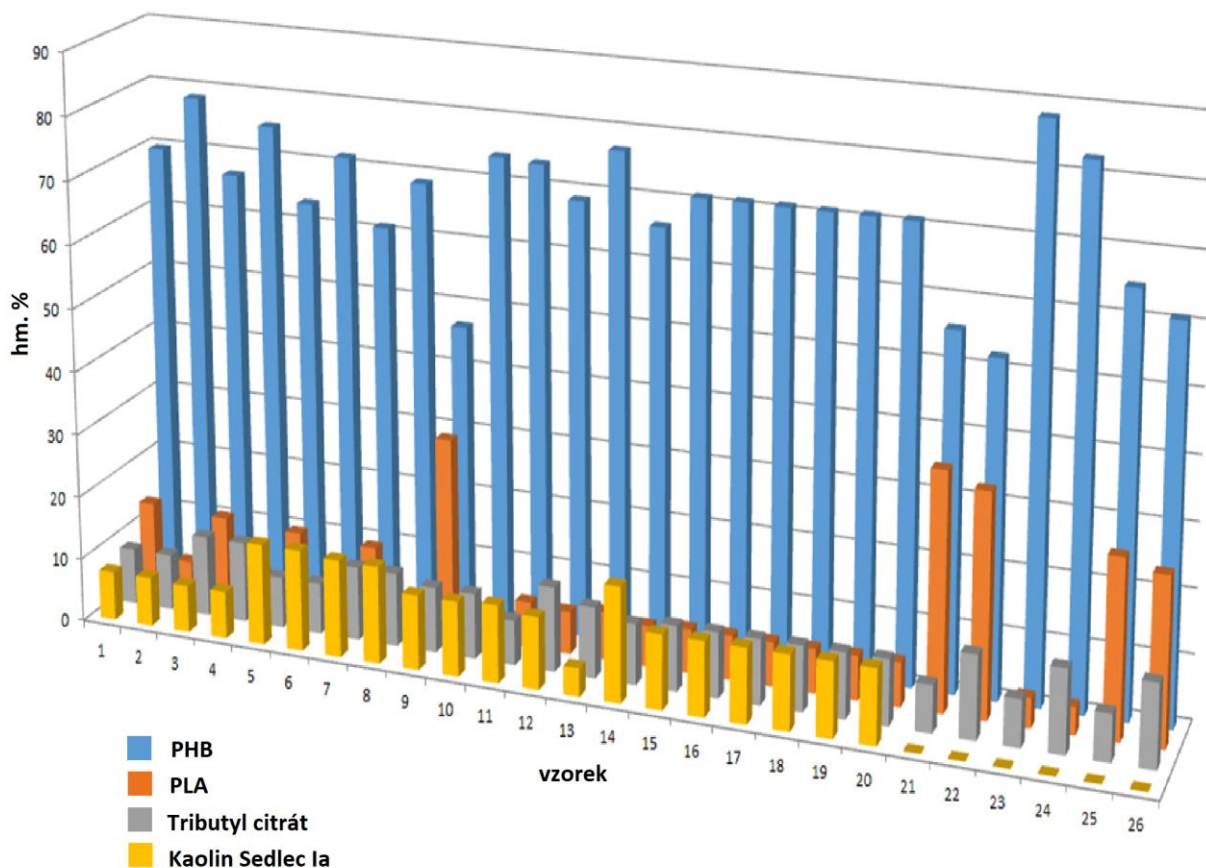
Vzorek č.	T_p [°C]	T_d [°C]
14	195	185
15	195	185
16	195	195
17	195	185
18	195	185
19	195	185
20	195	185
21	195	185
22	195	185
23	195	185
24	195	185
25	195	185
26	195	190

Po stanovení ideální teploty tisku pro každý vzorek bylo možné provést měření warpingu, které bude vypovídat o skutečném chování materiálu při tisku a nebude zkreslené nevhodně zvolenými podmínkami. Hodnoty warpingu pro vzorky tištěné za optimálních podmínek uvedených v Tab. 11 jsou uvedeny na Obr. 24.



Obr. 24: Stanovení warpingu vzorků při 3D tisku za ideálních teplotních podmínek

Z Obr. 24 je patrné, že u vzorků č. 9, č. 21, č. 22, č. 25 a č. 26 došlo ke skokovému zvýšení tisknutelnosti oproti ostatním vzorkům. Při porovnání dosažených výsledků se složením daných vzorků uvedeným na Obr. 25 bylo zjištěno, že warping úzce souvisí nejen s poměrem PHB a PLA ve směsi, ale také s množstvím kaolinu. Možným vysvětlením výrazného snížení warpingu může být náhrada části objemu vysoce krystalického PHB látkou s nízkou nebo žádnou krystalinitou.



Obr. 25: Znárodnění hmotnostního složení vzorků

5.3 Optimalizace dávky

Při studiu optimalizace dávky byla tištěna testovací tělesa se základním nastavením tiskárny. Objem dávkované taveniny při tisku byl korigován nastavením procentuální hodnoty dávkování extruze. Vypočtené teoretické objemové hmotnosti stoprocentně vyplněného tělesa společně s experimentálně naměřenou měrnou hmotností vytištěného vzorku jsou uvedeny v Tab. 12. Při nízkých hodnotách plnění bylo v tištěném výrobku obsaženo velké množství volného prostoru mezi nedostatečně slinutými tiskovými perimetry. Příliš vysoké procentuální plnění pak působí vyboulení tělesa a nedodržení požadovaných rozměrů. Hodnoty extruze, při kterých bylo dosaženo nejvyšší shody experimentálních a teoretických měrných hmotností, byly následně použity při tisku zkušebních těles.

Tab. 12: Experimentálně získané hustoty vzorků

č. vzorku	teor. hustota [g·cm ⁻³]	max. dosažená hustota [g·cm ⁻³]	relativní hustota [%]	extruze [%]
1	1,289	1,241	96,2	95
2	1,271	1,266	98,2	100
3	1,216	1,244	96,4	100
4	0,900	1,225	95	90
5	1,325	1,274	98,8	100
6	1,326	1,266	98,2	100
7	1,331	1,268	98,4	100
8	1,302	1,244	96,5	100
9	1,313	1,260	97,7	100
10	1,259	1,225	95	100
11	1,294	1,262	97,9	100
12	1,303	1,252	97,1	100
13	1,288	1,188	92,1	95
14	1,382	1,284	99,6	100
15	1,332	1,270	98,5	100
16	1,256	1,267	98,3	100
17	1,296	1,204	95,4	100
18	1,274	1,258	97,5	100
19	1,316	1,237	95,9	100
20	1,300	1,232	95,5	110
21	1,225	1,186	92	110
22	1,212	1,145	88,8	100
23	1,231	1,196	92,8	100
24	1,211	1,093	84,7	95
25	1,178	1,179	91,4	100
26	1,219	1,189	92,2	105

5.4 Vyhodnocení plánovaného experimentu

Veškerá data použitá pro plánovaný experiment jsou uvedena v

Tab. 13.

Tab. 13: Naměřená experimentální data

vzorek č.	E [GPa]	ReH [MPa]	R_m [MPa]	ε Fmax [%]	ε break [%]	rázová houž. [kJ/m ²]	vrubová houž. [kJ/m ²]	warp koeficient	HDT [°C]
1	1,51	25,39	25,4	7,12	12	50,09	3,72	3,2	54
2	1,68	24,05	23,6	3,67	4,3	11,99	4,14	4,0	56
3	1,12	21,26	21,3	8,39	14	63,53	4,53	3,4	53
4	1,54	22,24	22,2	4,64	7,7	47,48	4,87	7,1	54
5	2,05	24,48	24,5	4,91	13,5	31,28	3,76	4,0	58
6	2,22	24,64	24,4	3,03	3,6	31,24	4,02	6,7	58
7	1,54	22,2	22,2	6,93	14,3	72,68	5,02	4,3	54
8	1,82	23,04	23	3,95	4,9	40,93	5,42	6,7	56
9	1,28	-	21,4	12,19	154,1	78,13	4,84	1,3	51
10	1,71	24,89	24,6	4,14	4,7	34,94	4,45	4,0	57
11	2,02	27,08	27,1	4,36	7,8	39,60	3,85	4,5	60
12	1,21	21,79	21,8	5,53	6,9	44,00	4,42	5,0	53
13	1,16	24	24	5,74	7,9	56,33	3,91	3,7	55
14	1,5	25,02	25	4,11	5,8	26,95	5,30	4,8	57
15	1,76	24,25	24,3	5,17	6,8	48,38	3,97	4,2	55
16	1,92	-	25,5	-	7,9	42,02	4,26	4,5	56
17	1,65	-	23	-	4,8	32,74	4,75	4,0	55
18	1,73	23,02	23	4,63	7	44,36	4,50	4,3	54
19	1,76	23,82	23,8	4,32	5,8	35,36	4,23	4,0	55
20	1,69	23,03	23,1	4,09	4,5	18,36	4,77	4,2	62
21	1,75	29,14	29,1	3,27	63,3	26,55	3,10	1,5	44
22	0,75	-	20,5	-	184,1	190,65	6,72	1,4	47
23	1,62	-	27,7	-	9,9	37,69	2,10	4,5	56
24	1,24	-	23,8	-	16,2	53,58	4,25	5,9	54
25	1,67	-	27,7	-	58,1	52,08	5,40	2,2	50
26	0,75	-	20,05	-	154,7	167,24	7,11	2,2	52

5.4.1 Vyhodnocení modulu pružnosti

U modulu pružnosti bylo zjištěno, že koeficient b_1 je kladný a koeficient b_{11} záporný, to znamená, že s rostoucí hodnotou podílu PHB ku PLA se hodnota modulu E lineárně posouvá k vyšším hodnotám a zároveň prochází v závislosti na poměru PHB ku PLA maximem. Obsah PHB ku PLA je významným faktorem pro modul pružnosti.

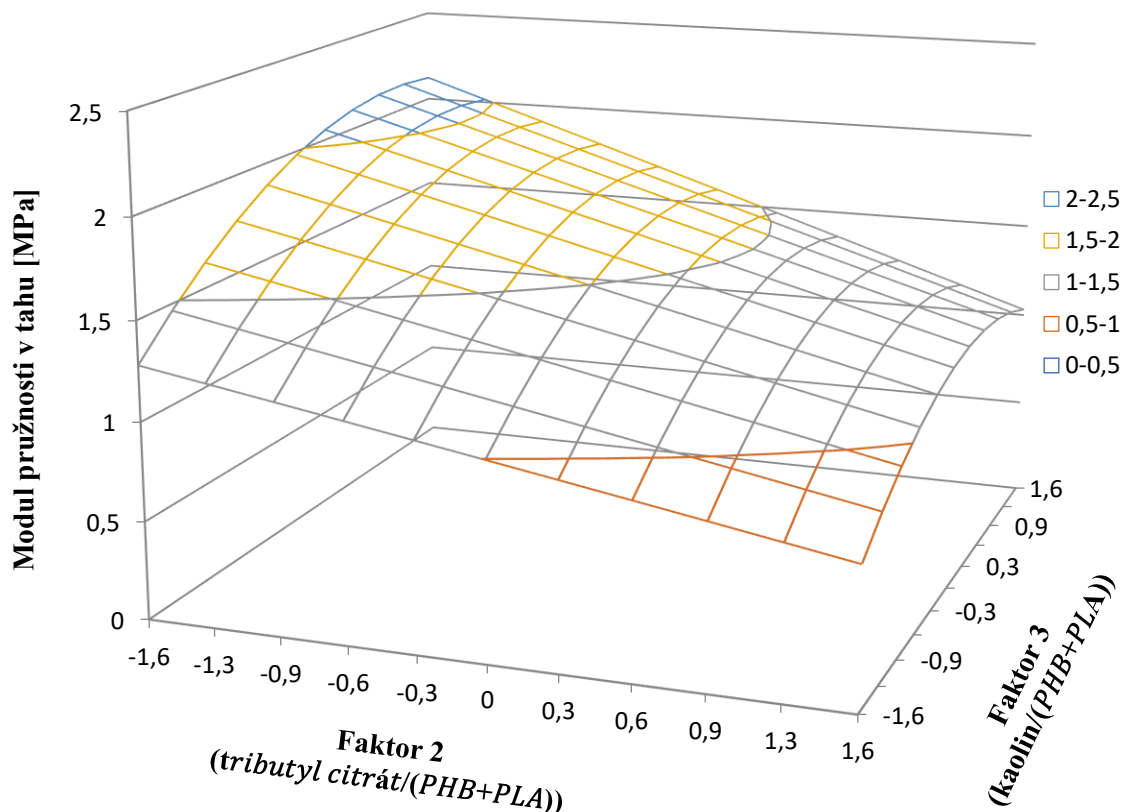
Znaménko u koeficientu b_2 je záporné a zároveň jeho absolutní hodnota je větší než hodnota koeficientu b_{22} . Z výsledků tedy vyplývá, že s rostoucí hodnotou podílu změkčovadla ve směsi PHB a PLA se hodnota modulu E lineárně posouvá k nižším hodnotám. Globální minimum E v závislosti na poměru změkčovadla ku PHB + PLA se nachází mimo rozsah experimentu. Obsah změkčovadla ve směsi PHB a PLA je dalším významným faktorem ovlivňujícím modul pružnosti.

Z výsledku DoE vyplývá, že koeficient b_3 je kladný a koeficient b_{33} záporný, což vypovídá o tom, že s rostoucí podílem kaolinu ve směsi PHB + PLA se hodnota modulu pružnosti E lineárně posouvá k vyšším hodnotám a zároveň prochází v závislosti na poměru PHB ku PLA maximem. Obsah kaolinu ve směsi PHB + PLA je tedy také významným faktorem pro modul pružnosti.

Na Obr. 26 je vykreslená plocha závislosti modulu pružnosti na dvou různých faktorech. Na osy grafu byla zaznačena závislost E na množství tributyl citrátu ve směsi PLA + PHB a závislost E na množství kaolinu ve směsi PHB + PLA. Plocha znázorněná na Obr. 26 vyjadřuje již zmíněné závislosti při konstantním poměru PHB + PLA.

Se zvyšujícím se podílem kaolinu ve směsi lze pozorovat v různých oblastech složení strmý nárůst E . Z grafu je navíc patrné, že celá plocha je zakřivená, a tudíž má při konkrétním poměru změkčovadla ku směsi PHB + PLA maximum. Z toho důvodu lze usuzovat, že po překročení určitého množství kaolinu nemají jeho další přídavky do směsi na E pozitivní účinek. Z experimentu též vyplývá, že se zvyšujícím se podílem tributyl citrátu ve směsi PHB/PLA se hodnota E lineárně posouvá k nižším hodnotám.

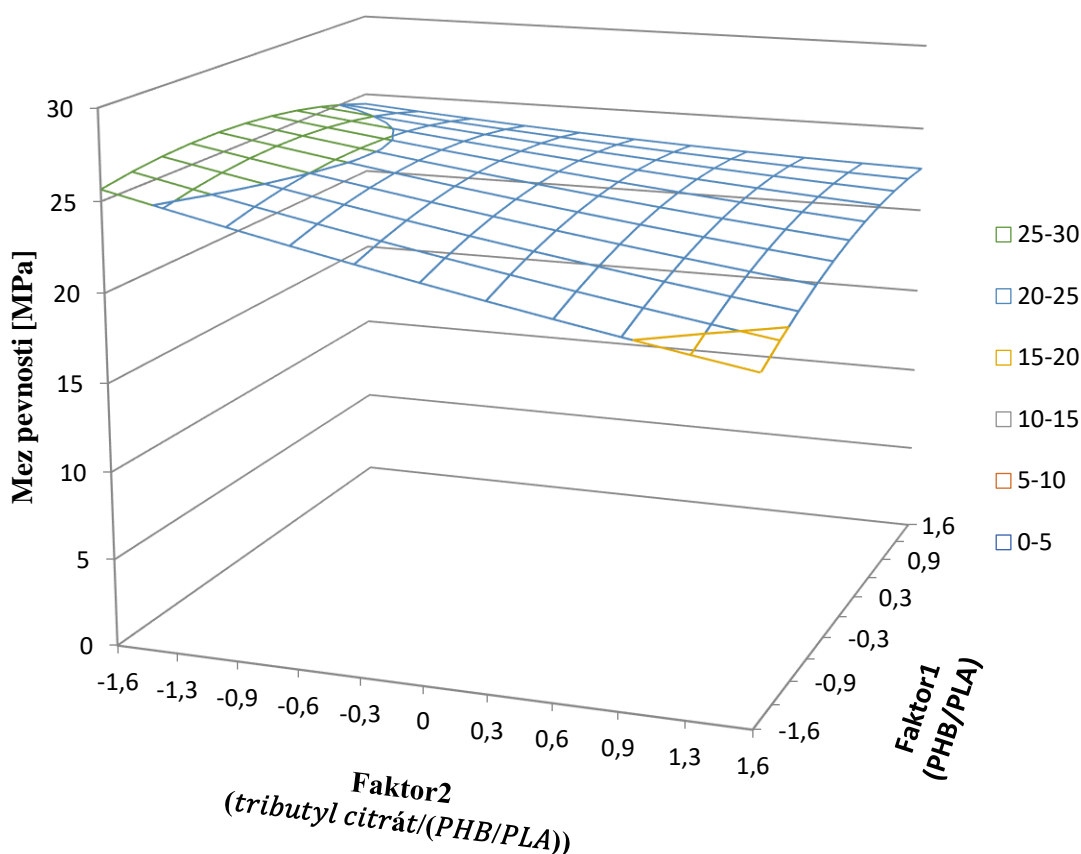
Hodnota „lack of fit“, nebo-li vhodnost rovnice pro popis daného experimentu, se nachází na hranici, kdy je možné ji ještě použít. Pokud by tuto hranici hrubě přesáhla, získané předpovědi chování by se nemusely shodovat s realitou, případně by výsledky byly zatíženy relativně vysokou chybou.



Obr. 26: Plocha závislosti modulu pružnosti na poměru tributyl citrátu a kaolinu v poměru ku směsi PHB + PLA pro faktor1 = -1

5.4.2 Vyhodnocení meze pevnosti

Z výsledků vyplývá, že statisticky významný vliv má pouze koeficient b_2 . Nejmenší vliv na mez pevnosti měl koeficient b_3 , a proto byl v grafu zvolen jako konstantní. V kódovaných hladinách mu byla přiřazena hodnota faktor3 = 0. Na Obr. 27 je vykreslená plocha závislosti meze pevnosti na dvou různých faktorech. Na osy grafu byla zaznačena závislost meze pevnosti R_m na kódovaných hladinách množství tributyl citrátu ve směsi PHB + PLA a závislost R_m na kódovaných hladinách poměru PHB ve směsi PHB + PLA. Plocha znázorněná na Obr. 27 vyjadřuje již zmíněné závislosti při konstantním poměru obsahu kaolinu. Platí, že se zvyšujícím se obsahem tributyl citrátu dochází k lineárnímu poklesu meze pevnosti. Tento jev je projevem účinného změkčení, které způsobují plastickou deformaci i při nízkých zatíženích. Ze závislosti meze pevnosti na poměru PHB + PLA si lze všimnout mírného nárůstu R_m se zvyšujícím se obsahem PHB ve směsi. Zakřivení plochy grafu je však dáno převážně chybou měření, a proto tyto hodnoty nelze považovat za statisticky významné. Hodnota „lack of fit“ je mnohem menší než její kritická hodnota, a proto lze usuzovat, že rovnice použita pro vygenerování plochy grafu je pro tyto účely vhodná.



Obr. 27: Plocha závislosti meze pevnosti na poměru tributyl citrátu a PHB ve směsi PHB/PLA pro faktor3 = 0

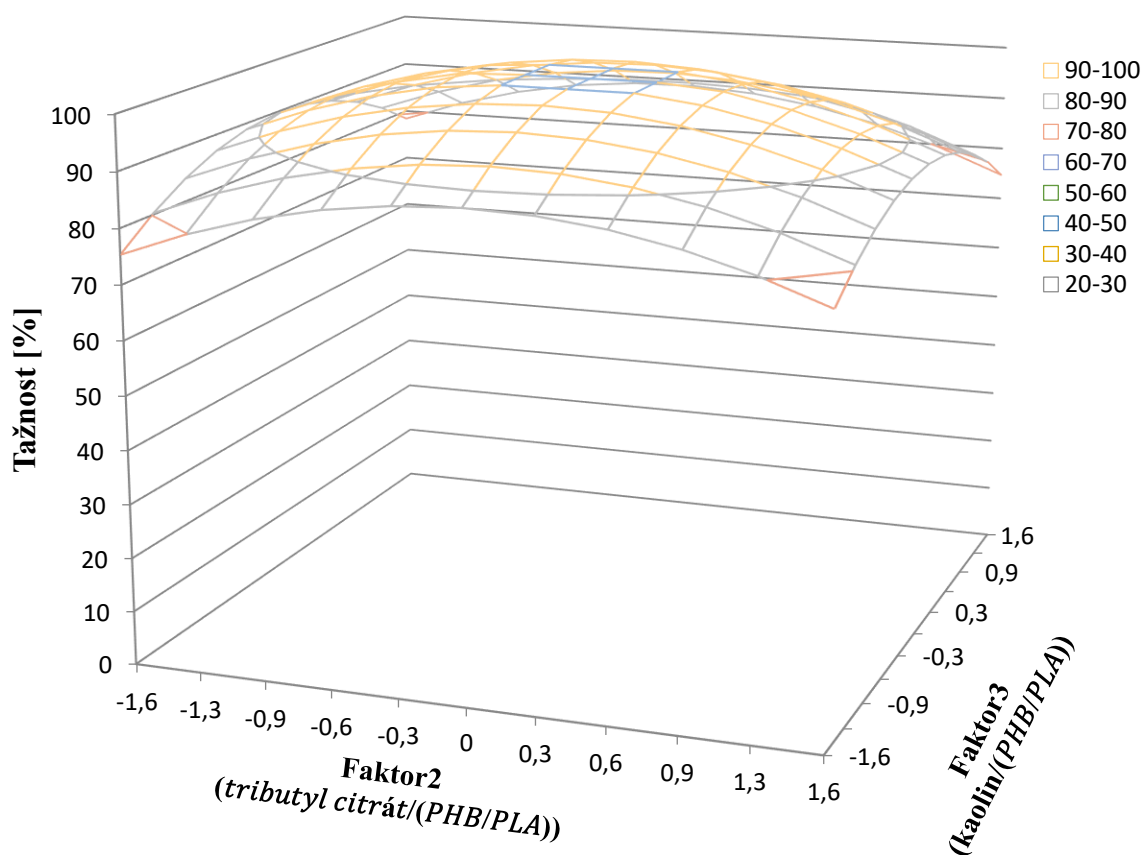
5.4.3 Vyhodnocení tažnosti

Z výsledků měření tažnosti bylo zjištěno, že s rostoucí hodnotou podílu PHB ku PLA se tažnost lineárně posouvá k nižším hodnotám. Obsah PHB ku PLA je statisticky významným faktorem pro tažnost.

Dalším statisticky významným faktorem je obsah změkčovadla ve směsi PHB + PLA. Z výsledků vyplývá, že se změnou podílu tributyl citrátu ke směsi PHB + PLA se hodnota tažnosti mění nelineárně. V měřeném rozsahu složení byla zjištěna závislost konkávního charakteru. Z Obr. 28 je patrné, že maximum tažnosti bylo dosaženo v případě, že poměr změkčovadla ku směsi PHB + PLA se nacházel na kódované hladině nesoucí hodnotu 0. Tato hodnota se nachází ve středu testovaného rozsahu množství změkčovadla. Další přídavky změkčovadla vedly už pouze ke snižování hodnoty tažnosti.

Podobná závislost jako u tributyl citrátu byla nalezena i v případě poměru kaolinu ke směsi PHB + PLA. Závislost je též nelineární, konkávního charakteru. Maximum křivky se nachází na kódované hladině nesoucí hodnotu 0.

Hodnota „lack of fit“ se nachází na hranici, kdy je možné ji ještě použít k vyhodnocení. Z tohoto důvodu mohou být získané vypočtené výsledky zatíženy relativně vysokou statistickou chybou.



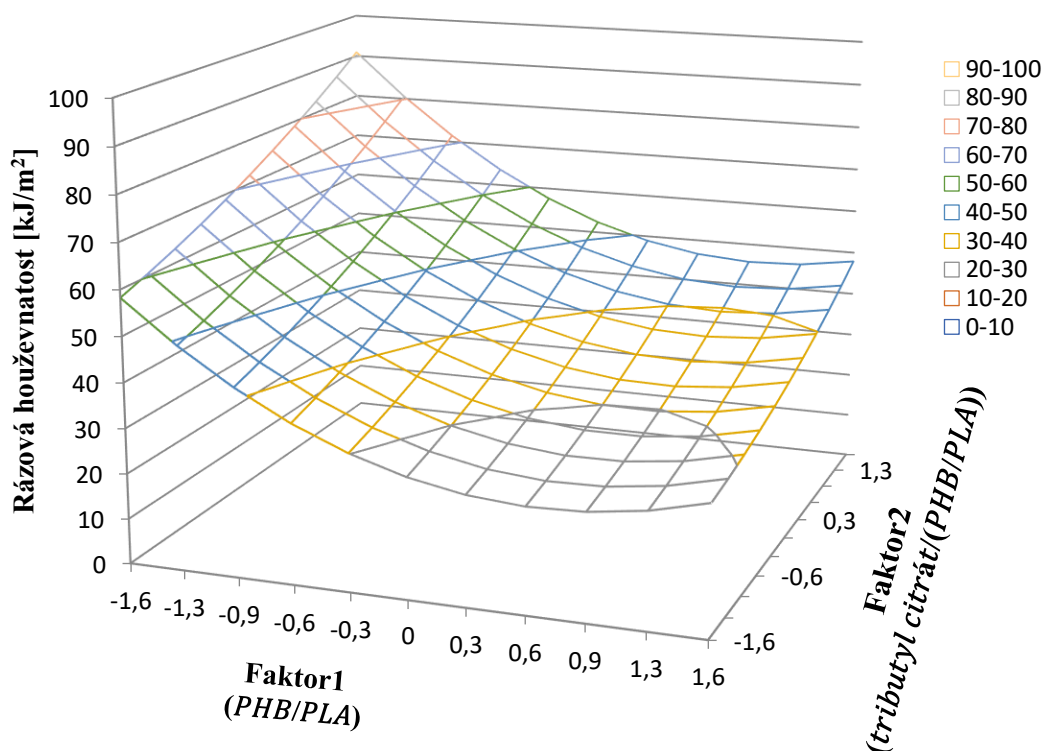
Obr. 28: Plocha závislosti tažnosti na poměru tributyl citrátu a kaolinu ve směsi PHB/PLA pro faktor1 = -1,682

5.4.4 Vyhodnocení rázové houževnatosti

Z výsledků vyplývá, že statisticky významný vliv na rázovou houževnatost má pouze koeficient b_1 a b_2 . Nejmenší vliv na mez pevnosti měl koeficient b_3 , a proto byl zvolen pro účely tvorby grafu jako konstantní. V kódovaných hladinách mu byla přiřazena hodnota faktor3 = 0. Na Obr. 29 je vykreslena plocha závislosti meze pevnosti na dvou různých faktorech. Na osy grafu byla zaznačena závislost rázové houževnatosti na poměru PHB ve směsi PHB/PLA a závislost na množství tributyl citrátu ve směsi PHB + PLA. Plocha znázorněná na Obr. 29 vyjadřuje již zmíněné závislosti při konstantním poměru kaolinu ku směsi PHB + PLA.

Bylo zjištěno, že se změnou podílu PHB v celkové směsi se hodnota rázové houževnatosti mění nelineárně. V měřeném rozsahu složení byla zjištěna závislost konvexního charakteru. Z Obr. 29 je patrné, že maximum rázové houževnatosti bylo dosaženo v případě, že obsah PHB ve směsi PHB + PLA byl v měřeném rozsahu složení minimální. Minimálních hodnot rázové houževnatosti bylo dosaženo při faktor1 = 0,6.

Při analýze vlivu tributyl citrátu bylo zjištěno, se zvyšujícím se obsahem tributyl citrátu dochází k lineárnímu nárůstu rázové houževnatosti. Tento jev je pravděpodobně způsoben lepším promísením vzorku, ke kterému docházelo s narůstajícím podílem tributylcitrátu. Změkčovadlo v tomto případě mohlo působit jako mazadlo a tím lépe rozdispergovat shluky částic, které by jinak mohly působit jako iniciátory trhlin. Hodnota „lack of fit“ je mnohem menší než její kritická hodnota, a proto lze usuzovat, že rovnice použitá pro vygenerování plochy grafu je pro tyto účely vhodná.



Obr. 29: Plocha závislosti rázové houževnatosti na poměru tributyl citrátu a PHB ve směsi PHB/PLA pro faktor3 = 0

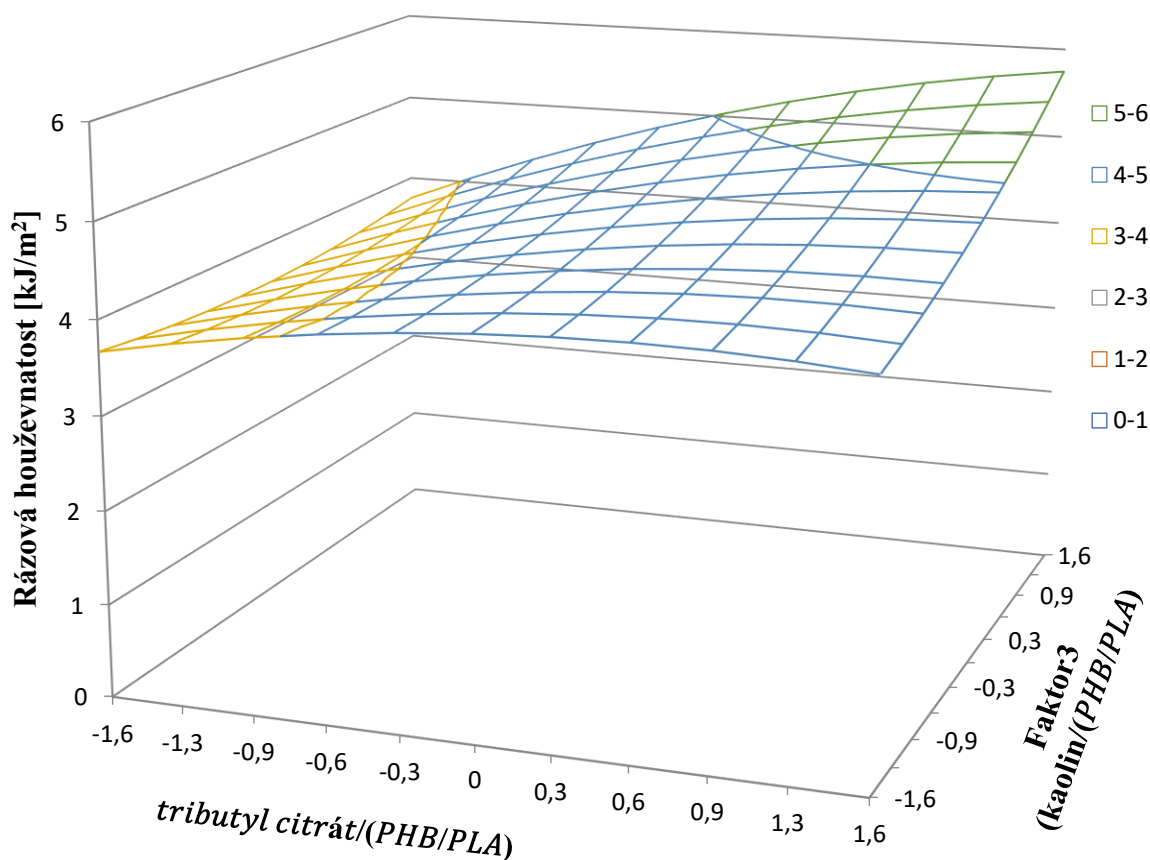
5.4.5 Vyhodnocení vrubové houževnatosti

Z výsledků vyplývá, že statisticky významný vliv na vrubovou houževnatost má pouze koeficient b_2 a b_3 . Nejmenší vliv na vrubovou houževnatost měl koeficient b_1 , a proto byl zvolen pro účely tvorby grafu jako konstantní. V kódovaných hladinách mu byla přiřazena hodnota faktor1 = 0. Na Obr. 30 je vykreslena plocha závislosti vrubové houževnatosti na dvou různých faktorech. Na osy grafu byla zaznačena závislost vrubové houževnatosti na poměru PHB ve směsi PHB + PLA a závislost na množství tributyl citrátu ve směsi PHB + PLA. Plocha znázorněná na Obr. 30 vyjadřuje již zmíněné závislosti při konstantním poměru obsahu PHB ve směsi PHB + PLA.

Bylo zjištěno, že závislost vrubové houževnatosti na obsahu tributyl citrátu ve směsi PHB/PLA je mírně zakřivená a rostoucí s obsahem změkčovadla. Minimálních hodnot rázové houževnatosti bylo dosaženo při nejnižším obsahu tributyl citrátu.

Při analýze vlivu obsahu kaolinu ve směsi PHB + PLA bylo zjištěno, že s jeho zvyšujícím se obsahem dochází k lineárnímu nárůstu vrubové houževnatosti. Tento jev je pravděpodobně způsoben spotřebováním většího množství energie při šíření trhliny. Lom se totiž nemůže šířit skrze částice, a proto se musí propagovat energeticky náročnější cestou.

Hodnota „lack of fit“ je mnohem menší než její kritická hodnota, a proto lze usuzovat, že rovnice použítá pro vygenerování plochy grafu je pro tyto účely vhodná.



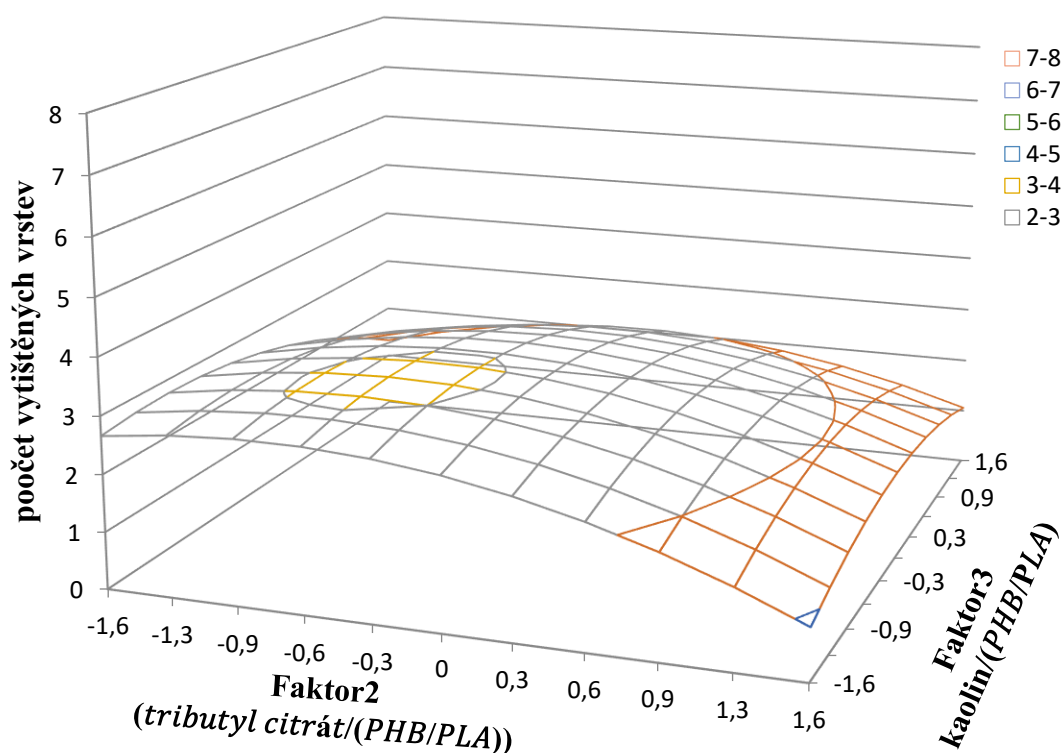
Obr. 30: Plocha závislosti vrubové houževnatosti na poměru tributyl citrátu a kaolinu ve směsi PHB/PLA pro faktor1 = 0

5.4.6 Vyhodnocení warpingu

Z výsledků vyplývá, že statisticky významný vliv mají koeficienty b_1 , b_2 , b_3 , b_{11} , b_{22} , b_{23} a b_{33} . Nejvýznamnější vliv na warping měl koeficient b_1 nebo-li zastoupení PHB ve směsi PHB + PLA. Z důvodu již objasněného vlivu PHB na warping byl jeho poměr zvolen jako konstantní na hodnotě faktor1 = 1,682, tedy maximální možný obsah PHB ve směsi PHB + PLA. Na Obr. 31 je vykreslená plocha závislosti warpingu na dvou různých faktorech. Na osy grafu byla zaznačena závislost warpingu na množství tributyl citrátu ve směsi PLA/PHB a závislost warpingu na poměru kaolinu ve směsi PHB + PLA. Plocha znázorněná na Obr. 31 vyjadřuje již zmíněné závislosti při konstantním poměru PHB + PLA.

Bylo zjištěno, že se změnou podílu tributyl citrátu ve směsi PHB + PLA se počet vytištěných vrstev mění nelineárně. V měřeném rozsahu složení byla zjištěna závislost konkávního charakteru. Z Obr. 31 je patrné, že maxima bylo dosaženo v případě, že kódované hladiny poměru tributyl citrátu ve směsi PHB + PLA byly v rozsahu od -0,9 do -0,6. Minimálního počtu vytištěných vrstev bylo dosaženo při experimentech s maximálním množstvím tributyl citrátu ve směsi.

Analýzu vlivu kaolinu na počet vytištěných vrstev prokázala, že při experimentech dochází k nelineárním změnám. Do určitého množství dokáže kaolin snížit míru warpingu. Jedním z možných mechanismů jeho fungování bude prostá náhrada části objemu vysoce krystalického PHB. Dalším možným mechanismem, který se může v tomto případě uplatnit, je zpomalení krystalizace během tisku, což vede k menšímu warpingu. Maximálního počtu vytištěných vrstev bylo dosaženo při obsahu kaolinu kódovaném hladinami v rozsahu -0,6 do 0. Hodnota „lack of fit“ je větší než její kritická hodnota, a proto lze usuzovat, že rovnice použitá pro vygenerování plochy grafu není pro tyto účely úplně vhodná.



Obr. 31: Plocha závislosti warpingu na poměru tributyl citrátu a kaolinu ve směsi PHB/PLA pro faktor1 = 1,682

5.4.7 Optimalizace receptur

Z hodnot vypočtených při plánovaném experimentu je možné kombinací jednotlivých vlastností optimalizovat receptury. V *Tab. 14* jsou uvedeny výsledné receptury, které by dle matematických výpočtů měly dosahovat co nejlepších výsledků u dané vlastnosti. Výsledky výpočtu nebyly nikterak omezovány, a proto u některých receptur došlo u ε_{\max} k zisku záporných hodnot.

Tab. 14: Optimalizované receptury pro jednotlivé vlastnosti

označení receptury	kódované hladiny			teoreticky dosažitelné hodnoty parametrů						
	X ₁	X ₂	X ₃	E [GPa]	R _m [MPa]	ε _{max} [%]	a _{cU} [kJ/m ²]	a _{cN} [kJ/m ²]	warp	HDT [°C]
O ₁	0,369	-1,682	1,200	2,25	26,19	-18,32	21,79	3,60	0,73	60,91
O ₂	-0,049	-1,682	1,682	2,22	26,39	-18,28	22,93	3,67	0,42	61,34
O ₃	-1,682	0,001	0,078	1,42	21,97	101,30	73,44	4,56	5,99	52,18
O ₄	-1,682	1,682	-1,682	0,43	18,59	75,16	108,95	4,19	4,65	48,43
O ₅	-1,682	1,682	1,682	0,84	19,54	75,29	83,25	5,86	4,45	50,06
O ₆	-1,682	-0,141	-0,739	1,23	22,43	98,02	79,19	4,33	6,12	51,43
O ₇	0,436	-1,682	1,682	2,22	26,29	-25,19	21,72	3,69	0,22	61,53

6 ZÁVĚR

V rámci diplomové práce byly připraveny biokompozitní materiály na bázi poly(3-hydroxybutyrátu) a kyseliny polymléčné s důrazem na jejich použití v technologii 3D tisku. Byl sledován vliv poměru PHB vůči PLA i dalším přidávaným látkám (kaolin, tributyl citrát) na mechanické a termické vlastnosti tištěných objektů. Pro tvorbu směsí vhodných pro mechanické testování bylo nutné směsi kompaundovat na dvojšněkovém extruderu. Pro docílení nejvyšší možné přesnosti získaných dat bylo navíc pořadí vzorků randomizováno, tak aby se předešlo zkreslení výsledků. Experimentální chyba byla stanovena vložním 5 vzorků o stejném složení do řady ostatních vzorků.

V první části diplomové práce byl kladen velký důraz na optimalizaci tiskových podmínek a vývoj nových metod pro testování materiálů určených pro 3D tisk. Zejména objektivně a opakovatelně hodnotit vliv jednotlivých složek na míru warpingu. V dalších částech byla pozornost zaměřena na vyhodnocení plánovaného experimentu.

Pro zjištění ideální teploty tisku pro konkrétní vzorek bylo navrženo testovací těleso nazývané teplotní věž. Z experimentálních dat vyplývá, že ideální teploty tisku se pro všechny zkoumané vzorky nacházely v intervalu od 175–200 °C.

Vyhodnocením modulu pružnosti v tahu z plánovaného experimentu bylo zjištěno, že E je v lineární oblasti významně statisticky závislý na všech 3 testovaných faktorech, a to na poměru PHB/PLA, kaolin/(PHB + PLA) i tributyl citrát/(PHB + PLA). Z experimentálních dat bylo zjištěno, že modul pružnosti v tahu se lineárně posouvá k vyšším hodnotám a zároveň prochází v závislosti na poměru PHB ku PLA maximem. Zvyšující se podíl tributyl citrátu ve zkoumaných směsích měl za následek lineární pokles E . Vliv zvyšujícího se zastoupení kaolinu ve směsi PHB + PLA vedl k lineárnímu nárůstu E .

Při analýze meze pevnosti v tahu bylo zjištěno, že statisticky významný vliv na jeho hodnotu má pouze obsah tributyl citrátu ve směsi PHB + PLA. Bylo prokázáno, že s jeho zvyšujícím se podílem dochází k lineárnímu poklesu R_m . Nejmenší vliv na hodnotu meze pevnosti mělo ze všech sledovaných faktorů množství kaolinu.

Ze statistické analýzy vyplývá, že nejvýznamnějším faktorem pro tažnost je poměr PHB ku PLA. S rostoucím podílem PHB ve směsi dochází k lineárnímu poklesu tažnosti. Bylo prokázáno, že dalším statisticky významným parametrem ovlivňujícím tažnost byl obsah tributyl citrátu ve směsi PHB + PLA. Závislost tažnosti na obsahu tributyl citrátu měla konkávní průběh s maximem nalezeným při středním poměru tributylcitrátu ve směsi PHB + PLA. Tvarově podobná závislost jako u tributyl citrátu byla nalezena i u kaolinu, kde maximum bylo též nalezeno při středním poměru kaolinu ve směsi PHB + PLA.

Z výsledků rázové houževnatosti vyplývá, že na její hodnotu má významný statistický vliv poměr PHB vůči PLA a poměr tributyl citrátu ve směsi PHB + PLA. Bylo zjištěno, že se změnou podílu PHB ve vzorku se mění hodnota rázové houževnatosti nelineárně. Maximálních hodnot rázové houževnatosti bylo dosaženo vždy v případě minimálního obsahu PHB. U vlivu tributyl citrátu na rázovou houževnatost byla nalezena lineární závislost. Se zvyšujícím se obsahem tributylcitrátu ve směsi PHB + PLA docházelo k nárůstu rázové houževnatosti.

Při analýze vrubové houževnatosti (a_{cN}) bylo zjištěno, že na její hodnotu mají významný statistický vliv poměr tributyl citrátu vůči směsi PHB + PLA a poměr množství kaolinu vůči

směsi PHB + PLA. Největší vliv na a_{cN} měl obsah tributyl citrátu, jehož křivka byla mírně zakřivená a rostoucí se zvyšujícím se podílem změkčovadla. Z experimentálních dat byla také prokázána lineární závislost a_{cN} na množství kaolinu ve směsi PHB + PLA, přičemž s jeho rostoucím obsahem docházelo k nárůstu hodnot a_{cN} .

Pro účely měření warpingu byla vyvinuta metodika, díky které je možné relativně spolehlivě porovnávat jednotlivé směsi. Ze statistické analýzy experimentálních dat vyplývá, že warping je ze všech sledovaných parametrů ovlivněn největším počtem faktorů. Na jeho hodnotu má vliv podíl PHB vůči PLA, podíl tributyl citrátu ve směsi PHB + PLA, ale i množství kaolinu ve směsi PHB + PLA. Bylo prokázáno, že největší příspěvek na míru warpingu má podíl PHB vůči PLA. Bylo zjištěno, že počet vytištěných vrstev se zvyšuje se snižujícím se podílem PHB ve směsi. Z experimentálních měření také vyplývá, že se počet vytištěných vrstev mění s obsahem tributyl citrátu nelineárně a křivka závislosti má konkávní tvar. V měřeném rozsahu složení bylo nalezeno maximum počtu vytištěných vrstev, které se nacházelo v oblasti nižšího obsahu tributyl citrátu. Z experimentů vyplývá, že závislost počtu vytištěných vrstev na obsahu kaolinu ve směsi PHB + PLA má nelineární průběh. Bylo prokázáno, že kaolin do určitého obsahu může snížit warping materiálu při 3D tisku.

Byla provedena optimalizace receptur, díky které je možné dosáhnout u kombinace PHB, PLA, TBC a kaolinu při 3D tisku jejich maximálních mechanických vlastností a hodnot tisknutelnosti. Bylo zjištěno, že u receptury O₁ je možné dosáhnout E až 2,25 GPa. U receptury O₂ byla R_m byla optimalizována až na hodnotu 26,39 MPa. Maximálních hodnot ε_{Fmax} dosahuje receptura O₃, která předpovídá tažnost až 101 %. U receptury O₄ byla optimalizována a_{cU} až na hodnotu 108,95 kJ/m². Pro dosažení maximální hodnoty a_{cN} byla optimalizována receptura O₅ až na hodnotu 5,86 kJ/m². Pro dosažení nejlepší tisknutelnosti byla optimalizována receptura s označím O₆. Při optimalizaci receptury O₇ s cílem zvýšení hodnot HDT nedošlo k výraznému zlepšení. Nejvyšší hodnota HDT dosahovala 62 °C.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Obruca, S.; Snajdar, O.; Petrik, S.; Marova, I., Production of polyhydroxyalkanoates from waste substrates employing mutants of *Cupriavidus necator*. *New Biotechnology* **2012**, *29*, S64-S64.
2. Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L., Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* **2017**, *3* (7), 5.
3. Shah, A. A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S., Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* **2008**, *26* (3), 246-265.
4. Khanna, S.; Srivastava, A. K., Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process Biochemistry* **2005**, *40* (2), 607-619.
5. Lee, E. Y.; Choi, C. Y., Biosynthesis and biotechnological production of degradable polyhydroxyalkanoic acid. *Biotechnology and Bioengineering* **1997**, *2* (1), 1-10.
6. Terada, M.; Marchessault, R. H., Determination of solubility parameters for poly(3-hydroxyalkanoates). *International Journal of Biological Macromolecules* **1999**, *25* (1-3), 207-215.
7. Bugnicourt, E.; Cinelli, P.; Lazzeri, A.; Alvarez, V., Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *Express Polymer Letters* **2014**, *8* (11), 791-808.
8. Steinbüchel, A.; Hofrichter, M., *Biopolymers*. Wiley-VCH: Chichester, 2001.
9. Kopinke, F. D.; Remmler, M.; Mackenzie, K., Thermal decomposition of biodegradable polyesters .1. Poly(beta-hydroxybutyric acid). *Polymer Degradation and Stability* **1996**, *52* (1), 25-38.
10. Kongo, M., *Lactic Acid Bacteria-R & D for Food, Health and Livestock Purposes*. 2013.
11. Hamad, K.; Kaseem, M.; Yang, H. W.; Deri, F.; Ko, Y. G., Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express Polymer Letters* **2015**, *9* (5), 435-455.
12. Castro-Aguirre, E.; Iniguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R., Poly(lactic acid)-Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2016**, *107*, 333-366.
13. Garlotta, D., A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment* **2001**, *9* (2), 63-84.
14. Wee, Y. J.; Kim, J. N.; Ryu, H. W., Biotechnological production of lactic acid and its recent applications. *Food Technology and Biotechnology* **2006**, *44* (2), 163-172.
15. LLC, N. Ingeo™ Biopolymer 4060D Technical Data Sheet. https://www.natureworkslc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_4060D_films_pdf.pdf.
16. Arrieta, M. P.; Samper, M. D.; Aldas, M.; Lopez, J., On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications. *Materials* **2017**, *10* (9), 26.
17. Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M., Review - Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. *Journal of Materials Science* **2000**, *35* (3), 523-545.
18. Rapa, M.; Darie-Nita, R. N.; Grosu, E.; Tanase, E. E.; Trifoi, A. R.; Pap, T.; Vasile, C., Effect of plasticizers on melt processability and properties of PHB. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2015**, *17* (11-12), 1778-1784.
19. Mleziva, J., *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Sobotáles: 2000.
20. Liu, X. Q.; Wang, Y.; Yang, W.; Liu, Z. Y.; Luo, Y.; Xie, B. H.; Yang, M. B., Control of morphology and properties by the selective distribution of nano-silica particles with different surface characteristics in PA6/ABS blends. *Journal of Materials Science* **2012**, *47* (11), 4620-4631.

21. Wang, X.; Gong, J. C.; Gui, Z. X.; Hu, T. T.; Xu, X. L., Halloysite nanotubes-induced Al accumulation and oxidative damage in liver of mice after 30-day repeated oral administration. *Environmental Toxicology* **2018**, *33* (6), 623-630.
22. Martin-Martin, J. D.; Gomez-Gras, D.; Sanfeliu, T.; Thiry, M.; Ruiz-Cruz, M. D.; Franco, F., Extensive dickitization of the Permo-Triassic fluvial sandstones from the eastern Iberian Range, Spain. *Clays and Clay Minerals* **2007**, *55* (5), 481-490.
23. Jones, R.; Haufe, P.; Sells, E.; Iravani, P.; Olliver, V.; Palmer, C.; Bowyer, A., RepRap - the replicating rapid prototyper. *Robotica* **2011**, *29*, 177-191.
24. Kaziunas, A., *Make - 3D printing*. Maker Media: Sebastopol, CA, 2013.
25. Berman, B., 3-D printing: The new industrial revolution. *Business Horizons* **2012**, *55* (2), 155-162.
26. Aliheidari, N.; Christ, J.; Tripuraneni, R.; Nadimpalli, S.; Ameli, A., Interlayer adhesion and fracture resistance of polymers printed through melt extrusion additive manufacturing process. *Materials & Design* **2018**, *156*, 351-361.
27. Sukindar, N. A.; Mohd Ariffin, M. K. A.; Jaafar, C. N. A.; Baharuddin, B.; Ismail, M. I. S., Optimization of the Parameters for Surface Quality of the Open-source 3D Printing. **2017**.
28. Wu, W. Z.; Ye, W. L.; Geng, P.; Wang, Y. L.; Li, G. W.; Hu, X.; Zhao, J., 3D printing of thermoplastic PI and interlayer bonding evaluation. *Materials Letters* **2018**, *229*, 206-209.
29. Turner, B. N.; Strong, R.; Gold, S. A., A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyping Journal* **2014**, *20* (3), 192-204.
30. Pereira, T. F.; Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; Silva, J. V. L.; Costa, M. F.; Thire, R., 3D Printing of Poly(3-hydroxybutyrate) Porous Structures Using Selective Laser Sintering. *Macromolecular Symposia* **2012**, *319* (1), 64-73.
31. Vaidya, A. A.; Collet, C.; Gaugler, M.; Lloyd-Jones, G., Integrating softwood biorefinery lignin into polyhydroxybutyrate composites and application in 3D printing. In *Biorefinery lignin-PHB composites*, Materials Today Communications: New Zealand, 2019.
32. Duan, B.; Wang, M., Customized Ca-P/PHBV nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering: design, fabrication, surface modification and sustained release of growth factor. *Journal of the Royal Society Interface* **2010**, *7* (suppl_5), S615-S629.
33. ČSN, E., 179-1 Plasty–Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy–Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška. *Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví* **2010**.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PHA	polyhydroxyalkanoáty
PHB	polyhydroxybutyrát
PLA	kyselina polymléčná
ABS	akrylonitrilbutadienstyrem
ATBC	acetyltributyl citrát
PET	polyetylentereftalát
PEG	polyetylen glykol
PVAI	polyvinylalkohol
DNA	deoxyribonukleová kyselina
OLA	oligomerní kyselina mléčná
LA	kyselina mléčná
ROP	ring-opening polymerization
HDT	heat deflection temperature
FDM	fused deposition modeling
SLA	stereolitography
SLS	selective laser sintering
EBM	electron-beam melting
ČSN	česká technická norma
RepRap	replicating rapid prototyper