



Výzkum vlivu orientace vrstev při 3D tisku technologií Freeformer z materiálu PLA

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály
Autor práce: **Bc. Kamila Fikkerová**
Vedoucí práce: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld





Zadání diplomové práce

Výzkum vlivu orientace vrstev při 3D tisku technologií Freeformer z materiálu PLA

Jméno a příjmení: **Bc. Kamila Fikkerová**
Osobní číslo: S17000237
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojírenská technologie a materiály
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2018/2019**

Zásady pro vypracování:

1. Rešerše aditivních technologií a procesů.
2. Problematika 3D tisku pomocí zařízení Freeformer.
3. Příprava zkušebních vzorků pomocí 3D tisku s rozdílnou orientací.
4. Provedení experimentálních měření a zkoušek.
5. Porovnání vlastností se vstříkovanými díly.
6. Diskuze výsledků, závěr.

Rozsah grafických prací: grafy, obrázky, tabulky
Rozsah pracovní zprávy: cca 50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická



Seznam odborné literatury:

- [1] LENFELD, P. *Technologie vstřikování*. www.etul.publi.cz, 2015. ISBN iOS: 978-80-88058-72-4, ISBN Android: 978-80-88058-73-1.
[2] ZELENÝ, P. a P. POKORNÝ. *Přehled technik využívaných při Rapid Prototyping – učební text*. Liberec: TUL, 2012. Dostupné z: <http://www.ksa.tul.cz/getFile/id:2516>
[3] GEBHARDT A. *Understanding Additive Manufacturing*. Munich: Verlag, 2011. ISBN 978-3-446-42552-1.
[4] Manuály stroje Arburg Freeformer.

Vedoucí práce: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
Katedra strojírenské technologie
Datum zadání práce: 31. října 2018
Předpokládaný termín odevzdání: 30. dubna 2020

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan



doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci 1. listopadu 2018

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

9. 4. 2019

Bc. Kamila Fikkerová

Název diplomové práce

Výzkum vlivu orientace vrstev při 3D tisku technologií Freeformer z materiálu PLA.

Research of the influence of layer orientation in 3D printing using Freeformer technology from material PLA.

Anotace

Diplomová práce se zabývá hodnocením vlivu orientace jednotlivých vrstev vzorků vyrobených aditivní technologií Freeformer. Na závěr je porovnává se vzorky vyrobenými technologií vstřikování. Teoretická část je věnována přehledu aditivních technologií, popisu biodegradovatelných polymerů a technologii vstřikování plastů. Experimentální část obsahuje popis použitého materiálu PLA, přípravu zkušebních těles vyrobených technologií Freeformer, vyhodnocení mechanických vlastností materiálu při statickém namáhání v tahu, v ohybu a při rázovém namáhání metodou Charpy.

Klíčová slova: aditivní technologie, technologie Freeformer, kyselina polylactická (PLA)

Annotation

The thesis deals with the evaluation of the influence of the orientation of individual layers of samples produced by the additive technology Freeformer. Finally, it compares them with samples produced by injection technology. The theoretical part is devoted to an overview of additive technologies, description of biodegradable polymers and injection technology of plastic. The experimental part contains description of used PLA material, preparation of test samples made by Freeformer technology, evaluation of mechanical properties of material under static tensile, bending and Charpy impact loads.

Key words: additive technology, Freeformer technology, polylactic acid (PLA)

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu diplomové práce panu prof. Dr. Ing. Petrovi Lenfeldovi za jeho odborné vedení, cenné rady a za trpělivost a ochotu během vypracování mé diplomové práce.

Rovněž děkuji mému manželovi a rodině za podporu a trpělivost po celou dobu mého magisterského studia.

Obsah

Seznam obrázků	9
Seznam tabulek	11
Seznam použitých zkratk a symbolů	12
1. Úvod	14
2. Teoretická část	15
2.1. Aditivní technologie	15
2.1.1. Definice aditivní technologie	15
2.1.2. Princip výroby s využitím aditivní technologie	16
2.1.3. Historie aditivní technologie	17
2.1.4. Budoucnost aditivní technologie	18
2.1.5. Přehled jednotlivých aditivních metod	18
2.1.5.1. Stereolitografie (SLA)	21
2.1.5.2. Selective Laser Sintering (SLS)	22
2.1.5.3. Laminated Object Manufacturing (LOM)	23
2.1.5.4. Fused Deposition Modeling (FDM)	24
2.1.5.5. PolyJet Matrix	25
2.1.5.6. 3D tisk pomocí zařízení Freeformer	26
2.2. Polymery	28
2.2.1. Materiály používané pro 3D tisk	29
2.2.2. Biopolymery	31
2.2.3. Kyselina polyléčná – polylactic acid (PLA)	35
2.2.3.1. Výroba PLA	38
2.2.3.2. Vlastnosti PLA	39
2.3. Technologie vstřikování	41
3. Experimentální část	43
3.1. Materiál PLA	43

3.2. Geometrické modely zkušebních těles	43
3.3. Příprava tiskových modelů.....	44
3.4. Zařízení pro výrobu vzorků metodou Freeformer.....	48
3.5. Výroba zkušebních těles technologií Freeformer	49
3.6. Přehled zkušebních metod pro hodnocení vybraných vlastností	51
3.7. Zkouška tahem	52
3.7.1. Vyhodnocení tahových vlastností	54
3.8. Zkouška ohybem	57
3.8.1. Vyhodnocení ohybových vlastností	59
3.9. Zkouška rázové houževnatosti	60
3.9.1. Vyhodnocení rázové houževnatosti.....	62
4. Závěr	63
Seznam použité literatury	66
Seznam příloh.....	71

Seznam obrázků

Obr. 1 Využití aditivních technologií dle odvětví [3].....	15
Obr. 2 Princip výroby pomocí AM [30]	16
Obr. 3 První 3D tiskárna SLA-1 [6].....	18
Obr. 4 Princip Stereolitografie princip 2[10]	22
Obr. 5 Princip technologie SLS [14]	23
Obr. 6 Princip technologie LOM [16].....	24
Obr. 7 Princip technologie FDM [18].....	25
Obr. 8 Princip technologie Polyjet Matrix [11]	26
Obr. 9 Princip technologie Freeformer [36]	27
Obr. 10 Díly vytisknuté Freeformerem [36]	28
Obr. 11 Konstituční jednotky makromolekulárního řetězce celulózy [23]	32
Obr. 12 Konstituční jednotky makromolekulárního řetězce škrobu [23]	33
Obr. 13 Konstituční jednotky makromolekulárního řetězce chitinu [23].....	33
Obr. 14 Konstrukční jednotka PLA [23].....	35
Obr. 15 Plocha zemědělské půdy potř. na produkci 1 t biopolymeru [35]	36
Obr. 16 Objem vody potřebný na produkci 1 t biopolymeru [35]	37
Obr. 17 Životní cyklus PLA [24].....	38
Obr. 18 Vznik dimeru kyseliny mléčné [25]	39
Obr. 19 Syntéza polylaktidů [25]	39
Obr. 20 Laktidové kruhy s různou optickou aktivitou [24]	40
Obr. 21 Biodegradace jednorázového kelímku vyrobeného z PLA [32].....	41
Obr. 22 Vstřikovací cyklus [38].....	42
Obr. 23 Vstřikovací stroj ARBURG 270S 400-100 [38].....	42
Obr. 24 3D modely zkušebních těles v konstrukčním programu Catia V5 ...	44
Obr. 25 Úvodní okno programu Freeformer	44
Obr. 26 Umístění zkušebních těles na tiskové ploše	45
Obr. 27 Kontrolní analýza modelů a tloušťek	45
Obr. 28 Přiřazení materiálu k modelům	46
Obr. 29 Orientace tiskových vrstev pro variantu I	46
Obr. 30 Orientace tiskových vrstev pro variantu II	47
Obr. 31 Orientace tiskových vrstev pro variantu III	47
Obr. 32 Zařízení Freeformer 200-3X[35].....	48

Obr. 33 Teplotní parametry pro 3D tisk.....	49
Obr. 34 Tisková komora Freeformeru s pracovní deskou	50
Obr. 35 Vytisknutá tělesa s podložkou.....	50
Obr. 36 100x zvětšená povrchová struktura zkušebního tělesa.....	51
Obr. 37 Porovnání meze pevnosti v tahu.....	55
Obr. 38 Porovnání jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení.....	56
Obr. 39 Porovnání modulu pružnosti	56
Obr. 40 Zkušební zařízení Hounsfield H10KT.....	58
Obr. 41 Porovnání pevnosti v ohybu.....	59
Obr. 42 Porovnání modulu pružnosti v ohybu	60
Obr. 43 Zkušební zařízení Resil 5.5.....	61
Obr. 44 Porovnání rázové houževnatosti Charpy	62

Seznam tabulek

Tabulka 1 Přehled používaných technologií pro 3D tisk [1], [3], [9], [10].....	19
Tabulka 2 Využití daného materiálu u konkrétní technologie	31
Tabulka 3 Vlastnosti materiálu PLA (Ingeo 3251D)	43
Tabulka 4 Přehled použitých metod měření.....	52
Tabulka 5 Střední hodnoty napětí na mezi pevnosti σ_m [MPa].....	53
Tabulka 6 Střední hodnoty poměrného prodloužení ε_{tb} [%] při přetržení	53
Tabulka 7 Střední hodnoty modulu pružnosti v tahu E_t [MPa]	54
Tabulka 8 Střední hodnoty pevnosti v ohybu σ_{fM} [MPa]	58
Tabulka 9 Střední hodnoty modulu pružnosti v ohybu E_f [MPa]	58
Tabulka 10 Střední hodnoty rázové houževnatosti a_{cu} [kJ/m ²].....	61

Seznam použitých zkratk a symbolů

ABS	Acrylonitril-Butadien-Styren
3D	Trojdimenzionální
AM	Additive Manufacturing
CAD	Computer-Aided Design
DLP	Digital Light Processing
DMLS	Direct Metal Laser Sintering
FDM	Fused Deposition Modelling
GNU	General Public License
HIPS	High Impact PolyStyren
LOM	Laminated Object Manufacturing
PA	Polyamid (Nylon)
PETG	Polyethylen teraftalát-glykol
PET	Polyethylen tereftalát
PEI	Polyetherimid
PEEK	Polyetereterketon
H ₂ O	Voda
PLLA	Poly-L-Laktid
PDLA	Poly-D-Laktid
PDLLA	Poly-DL-Laktid
PLA	Polylaktid (polymléčná kyselina)
RP	Rapid Prototyping
RepRap	Replicating Rapid Prototyp
SGC	Solid Groud Cutting
SHS	Selective Heat Sintering
SL	Stereolitografie

SLA		Stereolitografie
SLM		Selective Laser Melting
SLS		Selective Laser Sintering
STL		Formát souboru
APF		Arburg Plastic Freeforming
E_t	[MPa]	Modul pružnosti v tahu
σ_m	[MPa]	Mez pevnosti v tahu
σ_{t1}	[MPa]	Napětí při deformaci 0,05%
σ_{t2}	[MPa]	Napětí při deformaci 0,25%
ϵ_{tb}	[%]	Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení
ϵ_{t1}	[%]	Poměrné prodloužení při deformaci 0,05%
ϵ_{t2}	[%]	Poměrné prodloužení při deformaci 0,25%
E_f	[MPa]	Modul pružnosti v ohybu
σ_{f1}	[MPa]	Napětí při deformaci 0,05%
σ_{f2}	[MPa]	Napětí při deformaci 0,25%
ϵ_{f1}	[%]	Poměrné prodloužení při deformaci 0,05%
ϵ_{f2}	[%]	Poměrné prodloužení při deformaci 0,25%
E_c	[J]	Energie spotřebovaná při přetržení vzorku
a_{cu}	[kJ/m ²]	Rázová houževnatost Charpy
b	[mm]	šířka vzorku
h	[mm]	tloušťka vzorku

1. Úvod

Moderní doba klade stále vyšší požadavky na rychlost produkce a snižování výrobních nákladů. To jsou jedny z důvodů pro bouřlivý rozvoj aditivních technologií v posledních letech. V dnešní době je možné se s nimi setkat napříč všemi odvětvími, a to nejen při vývoji prototypových dílů, ale i při výrobě finálních produktů. Aditivní technologie se pomalu ale jistě stávají běžnou součástí našeho života.

Aditivní technologie dnes využívají široké spektrum materiálů. V poslední době, v souvislosti se stále větším důrazem kladeným na ekologii, se do popředí zájmu dostává trend zpracování snadno rozložitelných biopolymerů. Snížení plastového odpadu, opětovné použití a recyklace jsou hlavní body vedoucí k potírání problému s rostoucím množstvím plastového odpadu. Sen je vytvořit kruhovou plastovou ekonomiku, kde jsou výrobky 100% recyklovatelné, používané co nejdéle a jejich odpad je minimalizován. Nová plastová budoucnost, ve které by biologicky odbouratelné polymery nahradily běžné plasty, se jeví jako správný směr. PLA je považován za nejslibnějšího kandidáta na náhradu stávajících plastů. Na rozdíl od jiných syntetických biodegradovatelných polymerů, a dokonce i běžných plastů, které jsou vyráběny z petrochemikálií, je PLA připravována z obnovitelných zdrojů. Pokud by se však takové biologicky odbouratelné polymery vyráběly v průmyslovém měřítku, může se stát problémem soutěž o půdu s potravinářskými plodinami.

Hlavním cílem této diplomové práce je hodnocení vlivu orientace tiskových vrstev na vybrané vlastnosti dílů vyrobených aditivní technologií Freeformer z materiálu PLA.

Teoretická část této diplomové práce je věnována přehledu aditivních technologií, popisu biodegradovatelných polymerů a technologii vstřikování plastů. Praktická část se zabývá porovnáním materiálových vlastností dílů vyrobených technologiemi Freeformer a vstřikování. Hodnoceny jsou mechanické vlastnosti vzorků, které jsou zhotoveny technologií Freeformer v závislosti na orientaci tiskových vrstev, se vzorky vyrobenými technologií vstřikování. V závěru diplomové práce jsou získané výsledky shrnuty a vyhodnoceny.

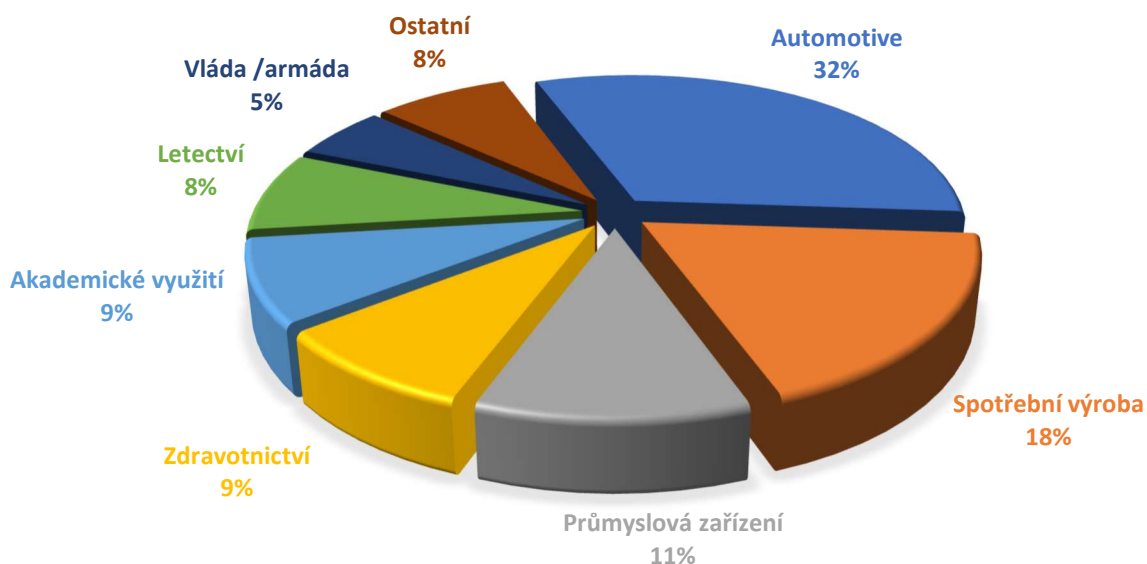
2. Teoretická část

Na základě zadání diplomové práce je úvodní teoretická část věnována přehledu aditivních technologií. U vybraných technologií je popsán základní princip, jejich výhody a nevýhody. Vzhledem k použitému materiálu jsou v další části textu uvedeny samostatné kapitoly s týkající se biopolymerů a materiálu PLA. Teoretickou část uzavírá popis technologie vstřikování.

2.1. Aditivní technologie

2.1.1. Definice aditivní technologie

Termínem aditivní technologie, ve světě označované jako AM (Additive Manufacturing), jsou obvykle označovány procesy, jenž dovolují vytvořit z třírozměrného datového souboru reálný fyzický díl. Na rozdíl od obvyklých způsobů výroby, jako je například frézování nebo obrábění, kde je materiál při stavbě modelu odebírán, je naopak při použití aditivní technologie materiál přidáván. 3D model vzniká postupným nanášením tenkých vrstev materiálu na sebe. Vrstvy materiálu se spojují vzájemným tavením nebo lepením. Aditivní technologie umožňují výrobu složitých geometrií včetně detailů vnitřních součástí. Aditivní technologie jsou laicky nazývány také 3D tisk. [1], [2]



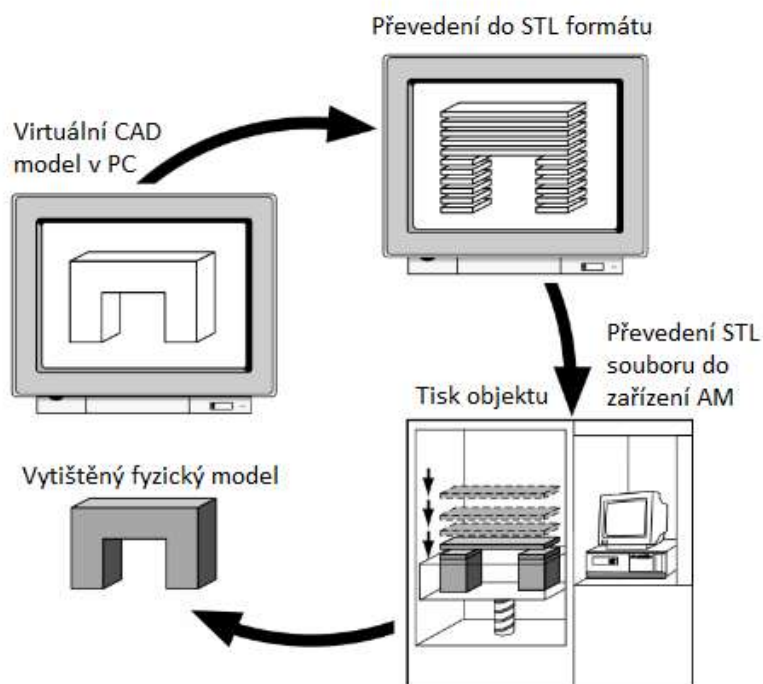
Obr. 1 Využití aditivních technologií dle odvětví [3]

Použitím těchto technologií nevzniká žádný odpad jako je to u konvenční výroby, nevznikají náklady na výrobu spojené s výrobou nástrojů a vyrobené díly jsou velice přesné. Díky flexibilitě je 3D tisk využíván ve většině odvětvích,

nejvíce však v automobilovém průmyslu (viz obr. 1). Důvodem je především rychlá produkce bez potřeby výrobních nástrojů, jako je například forma pro technologii vstřikování, což umožňuje okamžité ověření funkčnosti dílu ve fázi vývoje, ale i tlouštěk a testů, zástavby dílů. Někteří výrobci a restaurátoři automobilů využívají 3D tisk k výrobě náhradních dílů. [4]

2.1.2. Princip výroby s využitím aditivní technologie

Výchozím bodem pro jakýkoliv proces 3D tisku je 3D digitální model, který lze vytvořit naskenováním 3D skenerem nebo pomocí různých 3D softwarových aplikací (CAD – Computer-aided design). K dispozici je celá řada počítačových programů, od jednodušších až po složité, umožňující kromě modelace 3D dat provádět i další operace. CAD programy umí vytvářet výstupní formát souborů STL (stereolithography). Tento typ formátu většina programů pro AM umí zpracovat. Soubory ve tvaru STL jsou nahrány do odpovídajícího programu AM, kde je možnost menších úprav jako jsou orientace a velikost při tisku, dále stanovení typu materiálu, ze kterého bude tisknuto apod. Program vygeneruje soubor, který je následně importován do zařízení AM. V dalším kroku je nutné na zařízení AM nastavit potřebné hodnoty pro tisk. Mezi tyto hodnoty patří teploty, množství materiálu, rychlost, časování aj. Po nastavení všech potřebných parametrů je možné zahájit tisk požadovaného objektu.



Obr. 2 Princip výroby pomocí AM [30]

Samotný tisk většinou probíhá bez obsluhy. Po ukončení tisku je vytištěný objekt vyjmut ze zařízení a následně může být očištěn od přebytečného nebo podpůrného materiálu. Takto vytištěný a upravený výrobek je možné následně použít nebo dle požadavku na díl. Celý princip výroby je znázorněn na obrázku 2. [3]

2.1.3. Historie aditivní technologie

3D tisk je relativně nová technologie. První 3D tiskové technologie se objevily koncem 80. let 20. století, kdy byly nazývány technologie Rapid Prototyping (RP). Za průkopníka je považován Charles Hull jenž v roce 1986 vydal patent pod názvem „Stereolitografie“ zkráceně uváděné SLA. Principem bylo tuhnutí tekutého polymeru při působení UV záření. První 3D tiskárna byla vyrobena v roce 1987 a měla označení SLA-1 (viz obr. 3). [5]

V roce 1988 se objevují další technologie, které jsou podobné Stereolitografii. A to technologie Fused Deposition Modelling (FDM) od Scotta Crumpa a Selective Laser Sintering (SLS) od Carla Deckarda. [1]

Na přelomu 20. a 21. století byly úspěšně transplantovány první orgány vytištěné pomocí AM. Jednalo se o močový měchýř a miniaturní plně funkční ledvinu.

Zásadní zlom v historii 3D tisku přišel v roce 2005 kdy byl na University of Bath založen projekt RepRap (replicating rapid prototyp). Doktor Adrian Bowyer přišel s myšlenkou vytvořit zařízení, které dokáže vytisknout většinu svých součástí. Veškerou dokumentaci, firmware a řídicí software, které jsou potřebné pro sestavení uvolnil pod licencí GNU (General Public License). Tímto krokem umožnil snížit náklady na výrobu a zvýšil tak dostupnost i pro domácí uživatele. [3], [7]

V roce 2016 společnost Stratasys představila novou generaci 3D tisku a překonala tak bariery výkonu a efektivity. Poprvé se v souvislosti s aditivní výrobou objevují pojmy „nekonečný 3D tisk“ nebo „robotický 3D tisk“. [8]



Obr. 3 První 3D tiskárna SLA-1 [6]

2.1.4. Budoucnost aditivní technologie

Budoucnost 3D tisku přináší řadu netušených možností. Avšak přínos 3D tisku je potřeba posuzovat pro jednotlivé obory individuálně a teprve budoucnost ukáže možnosti AM.

Řada výrobců aditivních technologií se domnívá, že vývoj technologií 3D tisku bude mít zásadní dopad na obchod – koncoví uživatelé si budou moci řadu výrobků vyrábět sami místo toho, aby je nakupovali tradičním způsobem. 3D tiskárny schopné produkovat barevné a vícevrstvé materiály již existují a budou se i nadále zlepšovat.

Pro některé producenty se otevrou možnosti levně uspokojit požadavky zákazníků na malosériovou nebo dokonce kusovou produkci s využitím 3D tisku. Dalším perspektivním odvětvím pro využití AM je lékařství. Do budoucna se rozšíří možnosti vytisknout pacientovi na míru výrobky jako jsou naslouchátka, ortopedické vložky do bot, personalizovaná protetika a jednorázové implantáty pro pacienty trpící onemocněními jako je osteoartritida, osteoporóza, rakovina či oběti nehod a úrazů.

2.1.5. Přehled jednotlivých aditivních metod

V současnosti je vyvinuto velké množství aditivních technologií. Podle použitých materiálů a principu tvorby modelu se mezi sebou odlišují. Přiložený

přehled technologií 3D tisku (viz tab. 1) znázorňuje rozmanitost současně dostupných technologií.

Tabulka 1 Přehled používaných technologií pro 3D tisk [1], [3], [9], [10]

Název technologie	Stručný popis
Stereolitografie (SLA, SL)	Velmi přesná technologie využívající laser pro vytvrzení vrstvy fotopolymerové pryskyřice (polymer, který mění vlastnosti při vystavení světlu).
Selective Laser Sintering (SLS)	Technologie velmi podobná SLA. Namísto tekutého polymeru se používá jemný prášek (na bázi polyamidu, kovových nebo keramických hmot), který je pomocí laseru spékán.
Fused Deposition Modeling (FDM)	Principem této technologie je vytlačování roztaveného termoplastu a následné nanášení bod po bodu na modelovací desku, kde rychle tuhne.
Direct Metal Laser Sintering (DMLS)	Podobná technologie jako SLS. Ke spékání se používá pouze kovový prášek. Díly vyrobené touto technologií mají shodné vlastnosti jako díly z kovových materiálů vyrobené obráběním. Z důvodu vysokých teplot tání kovů (cca 1550°C) je zapotřebí použít laser s vysokým výkonem, aby byla dosažena potřebná teplota.
Digital Light Processing (DLP)	Proces této technologie je stejný jako u SLA, neboť i tato technologie pracuje s fotopolymery. Hlavní rozdíl je však

	<p>v použití světelného zdroje. Používá se tzv. DLP projektor. Ten osvítí (tzv. vytvrdí) celou pracovní plochu v jedné vrstvě.</p>
<p>Selective Heat Sintering (SHS)</p>	<p>Tenká vrstva termoplastického prášku je nanášena na pracovní plochu. Tisková hlava s topným tělesem vytvrzuje prášek v místech, kde má být vytvořen hotový model. Po vytvrzení se stůl s modelem posune o tloušťku vrstvy dolů a celý proces se opakuje.</p>
<p>Laminated Object Manufacturing (LOM)</p>	<p>Jednotlivé vrstvy z plastu nebo papíru jsou vyříznuty a následně přilepeny na plochu předchozí vrstvy. Folie s materiálem je navinuta na cívce, která se odvíjí přes pracovní plochu na druhou cívku. Na pracovní ploše dojde k zastavení a vyříznutí vrstvy. Vyřezávání probíhá nožem nebo laserovým paprskem.</p>
<p>PolyJet Matrix</p>	<p>Tato technologie umožňuje simultánní multi-materiálový 3D tisk. Funguje na principu tryskání nejmodernějších fotopolymerních materiálů v ultratenkých vrstvách a v mnoha barevných odstínech.</p>
<p>Solid ground Cutting (SGC)</p>	<p>Tenká vrstva fotopolymerní pryskyřice je nanášena na nosnou desku. Nad deskou je umístěna šablonová deska, která prošla ikonografickým procesem (nanášení speciálního toneru). Po</p>

	krátkém působení UV lampy dojde k vytvrzení pryskyřice. Následně je nevytvrzená pryskyřice vakuově odsáta. Poté je nanesen výplňový vosk, který má funkci podpory pro další vrstvu.
Selective Laser Melting (SLM)	Další z technologií podobných SLS. Kovový prášek (slitiny titanu, kobalt-chrom) je spékán pomocí laseru. Vhodné pro díly s dutinami a kanálky.
Freeformer	Tato technologie umožňuje tisknout přímo ze standardního plastového granulátu. Roztavený plast je po kapkách nanášen pomocí trysky na pracovní desku. Kapky se po ochlazení automaticky spojují.

V tabulce č. 1 jsou uvedeny jen vybrané aditivní technologie. Ve skutečnosti jich existuje mnohem více. Tato diplomová práce pojednává o dílech vyrobených 3D tiskem, bude v dalších kapitolách podrobněji popsáno několik vybraných procesů z výše uvedených metod vhodných pro využití polymerních materiálů.

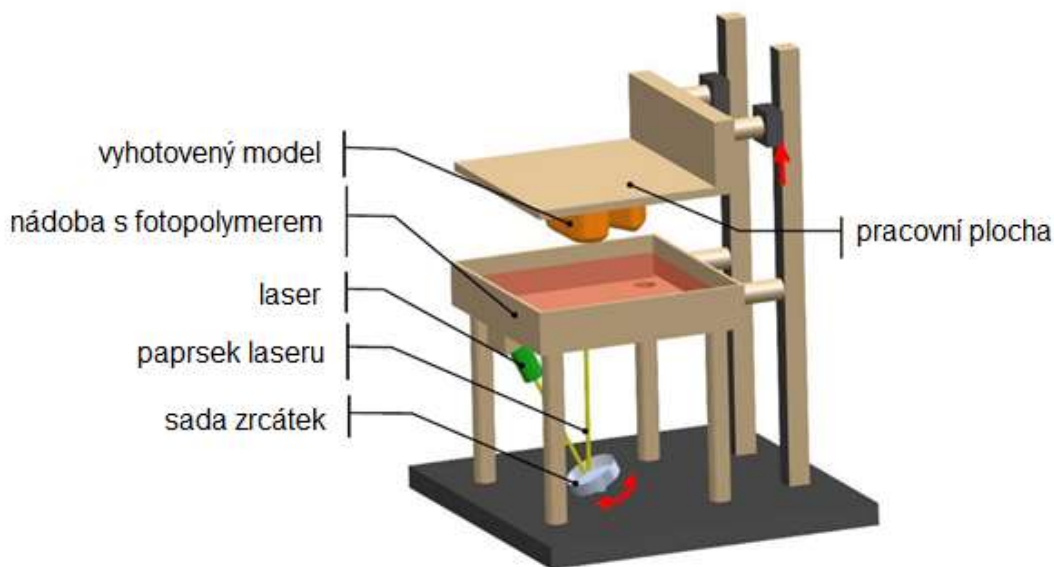
2.1.5.1. Stereolitografie (SLA)

Technologie stereolitografie (SLA) byla první technologií 3D tisku na světě. V roce 1987 byla firmou 3D Systems, Inc. uvedena na trh. Svou přesností, kvalitou povrchu a spolehlivostí má stále navrch před ostatními aditivními technologiemi. I proto je tato technologie dodnes nepoužívanější.

SLA technologie je založena na dvou principech. Oba principy používají laserový paprsek usměrněný pomocí optické soustavy do roztoku pryskyřice. Ta je v místě dopadu laserového paprsku vytvrzována. Trojrozměrný díl je vytvářen na nosné desce, která je na začátku tisku přímo na hladině roztoku. S přibývajícimi vytvrzenými vrstvami pryskyřice dochází v prvním případě k

ponožování nosné desky hlouběji do roztoku. Po každém vytvrzení a nanesení další vrstvy tekuté pryskyřice je nutné pomocí stírací čepele přebytečnou pryskyřici zarovnat na požadovanou výšku vrstvy. V druhém případě se pracovní deska naopak pohybuje směrem vzhůru (viz obr. 4). Laserový paprsek svítí ze spodu skrz nádobu s roztokem pryskyřice. Vytvořený trojrozměrný díl je fakticky vytahován ven z roztoku. Jednotlivé vrstvy jsou v tloušťce od 0,05 mm do 0,15 mm. [3], [10], [12]

Výhodou této technologie, jak už bylo zmíněno, je přesnost, spolehlivost, kvalitní povrch, ale i rychlost produkce a možnost výroby objemnějších modelů. Nevýhodou je nutnost dodatečné úpravy povrchu, včetně opracování v UV komoře. Dále požadavek na stavbu dočasných podpor, které je třeba po vyhotovení modelu odstranit, a v neposlední řadě i vysoká pořizovací cena. [3], [10], [12].



Obr. 4 Princip Stereolitografie princip 2[10]

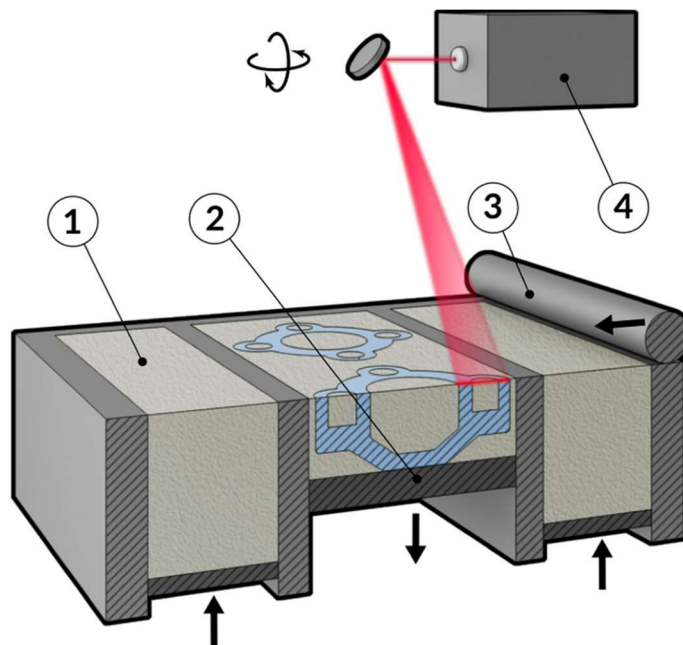
2.1.5.2. Selective Laser Sintering (SLS)

Podstata této technologie je podobná technologii SLA. Rozdíl je ve formě použitého materiálu. Tím je prášek (plast, kov, keramika, speciální písky), který je laserovým paprskem nataven a spečen pouze v požadovaném místě. Okolní materiál zůstává nedotčený a plní funkci podpory. Po vytvoření první vrstvy se nosná deska posune směrem dolů a speciálním válečkovým mechanismem je nanášena další vrstva práškového materiálu (viz obr. 5).

Celý proces se opakuje do vytvoření požadovaného dílu. Výška vrstvy je cca 0,1 mm. [9], [12]

Jednou z hlavních výhod SLS je nevyžadování podpůrných struktur, které jsou nutné u mnoha dalších technologií AM. Tyto struktury zabraňují zhroucení konstrukce během výroby. Vzhledem k tomu, že výrobek leží ve vrstvě prášku, nejsou nutné žádné další podpěry. Díky tomu lze pomocí technologie SLS vytvářet geometrie, které nelze vyrobit žádnou jinou technologií. Kromě toho je eliminováno případné poškození dílu při odstraňování podpěr. Výsledkem je zkrácení času výroby. Charakteristickou vlastností dílů vyrobených touto technologií je vysoká odolnost a pevnost. [13]

Naopak mezi nevýhody SLS patří vysoké nároky tiskárny na prostor a energii. Navíc, s ohledem na velikost zrna práškového materiálu, je nízká kvalita povrchu (v porovnání s ostatními technologiemi). [12]



Obr. 5 Princip technologie SLS [14]

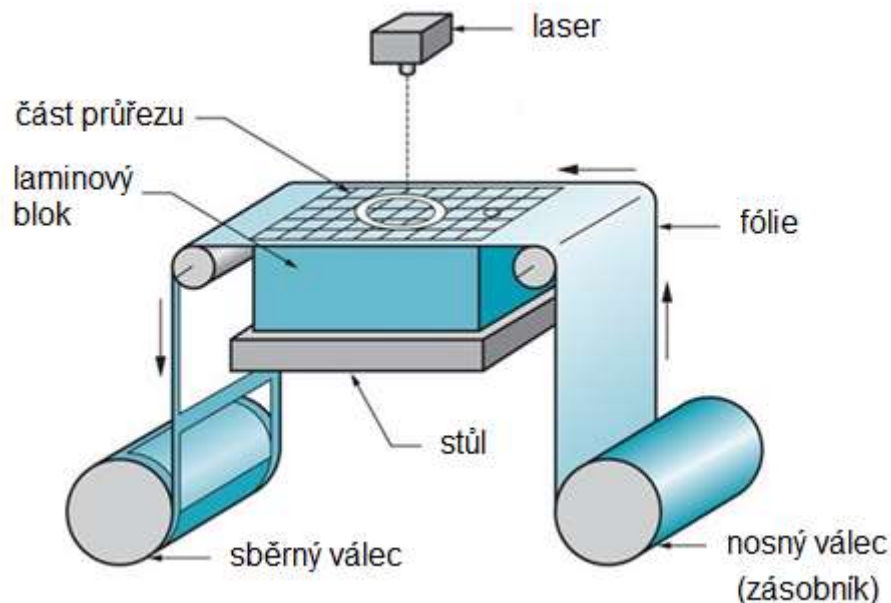
1 - zásobník s práškem, 2 - nosná deska, 3 - válec, 4 - laser

2.1.5.3. Laminated Object Manufacturing (LOM)

Principem technologie LOM je laminování vrstev na sebe. Materiálem je v tomto případě folie, která je navinuta na válcí a která může být tvořena plastem (nylon, polyester), papírem nebo keramikou. Tloušťka folie je 0,1 – 0,2 mm. Na jedné straně folie je nanesen přilnavý nátěr. Ten je po odvinutí folie

z nosného válce zažehlen působením tepla a tlaku na předchozí vrstvu vyhříváním válcem. Jednotlivé vrstvy modelu jsou pomocí laseru vyřezávány (viz obr. 6). Okolní materiál, který zůstane po vyřezání, je rozřezán a prozatím zůstává na místě. Tvoří tak podporu vznikajícího dílu. Po ukončení tisku je odstraněn. [12], [15]

Mezi výhody technologie LOM patří její rychlost, velký výběr materiálů, ale i možnost modely po vytištění dále upravovat např. vrtáním, frézováním i soustružením. Nevýhodou metody je nevhodnost použití pro díly s tenkou stěnou, nízká pevnost dílů, velké množství odpadu (zhruba 50 %) a možnost poškození dílu při odstraňování nadbytečného materiálu, který tvoří podporu. [12], [15]



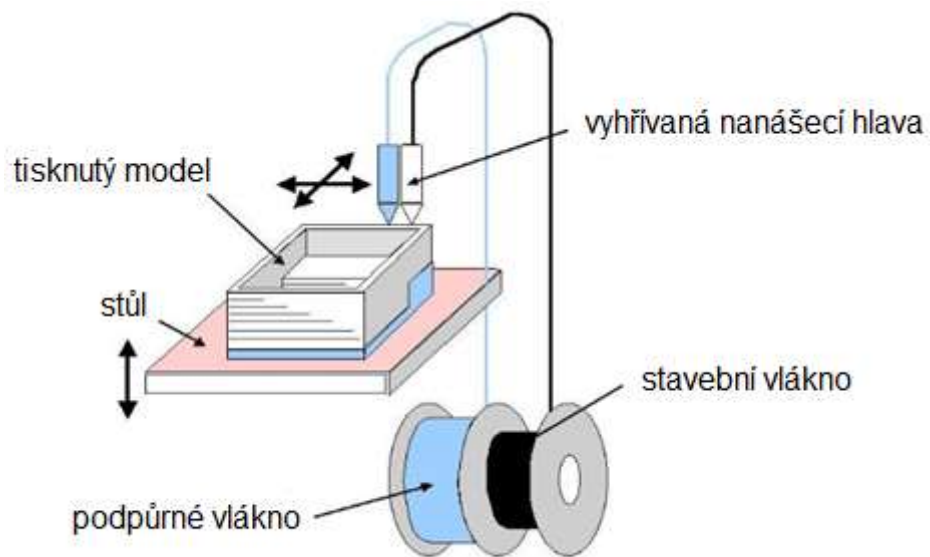
Obr. 6 Princip technologie LOM [16]

2.1.5.4. Fused Deposition Modeling (FDM)

Podstatou metody FDM je tavení vlákna stavebního materiálu a nanášení po vrstvách na vyhřívanou pracovní desku. Nutná je také přítomnost podpurného materiálu, který se musí lišit od stavebního materiálu, aby se dal posléze odstranit mechanickou nebo chemickou cestou (např. rozpuštěním v lázni). Oba materiály jsou navinuty na cívkách, z nichž jsou soustavou kladek jednotlivá vlákna vtlačována do vyhřívané trysky (viz obr. 7). Ta je součástí tiskové hlavy, která se pohybuje v osách X a Y. Po dokončení jedné vrstvy se

pracovní deska posune v ose Z. Celý proces se opakuje. Výška vrstvy je dána typem 3D tiskárny i použitým stavebním materiálem a pohybuje se v rozmezí od 0,127 mm do 0,33 mm. [1], [12], [17]

Díly vytvořené touto technologií mají vysokou pevnost a jsou přesné. Lze je vystavit teplotám až do 190 °C, chemikáliím a mechanickému namáhání. Mezi další výhody patří nízká pořizovací cena i minimální množství odpadu. Ten je tvořen pouze materiálem použitým na podpory. Nevýhodou je dlouhá doba výroby, kterou nelze urychlit. [1], [12], [17]

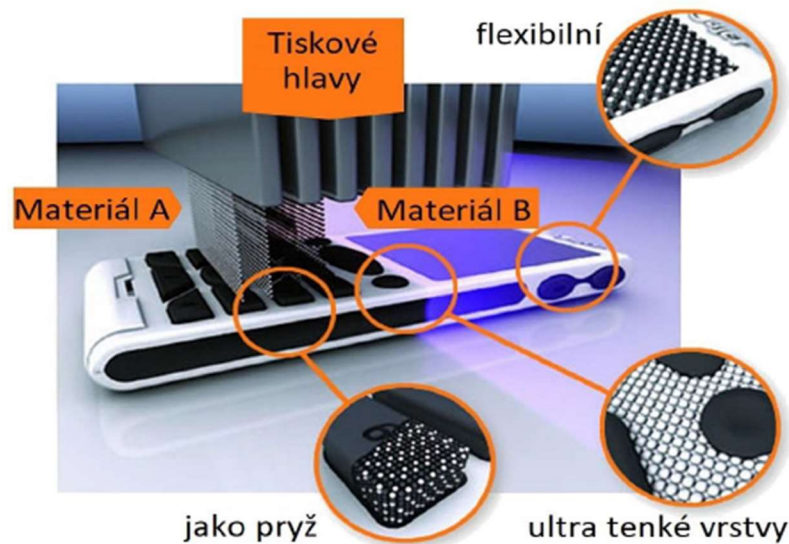


Obr. 7 Princip technologie FDM [18]

2.1.5.5. PolyJet Matrix

Technologie PolyJet Matrix je unikátní v tom, že umožňuje dvoukomponentní tisk. Tzn., že při jednom tisku lze tisknout dva různé materiály v různých poměrech. Výsledný výrobek může být zároveň jak tvrdý a pevný, tak i pružný. [11]

Stavební materiál, který je v tekutém stavu, je vytlačován přes trysku na pracovní desku (viz obr. 8). Výška jednotlivých vrstev je velice malá. Pohybuje se v rozmezí 16 až 30 μm . Bezprostředně po vytištění každé vrstvy dochází k vytvrzení UV světlem. Hotový díl je možné okamžitě použít, aniž by bylo potřeba dodatečné vytvrzování. [11]

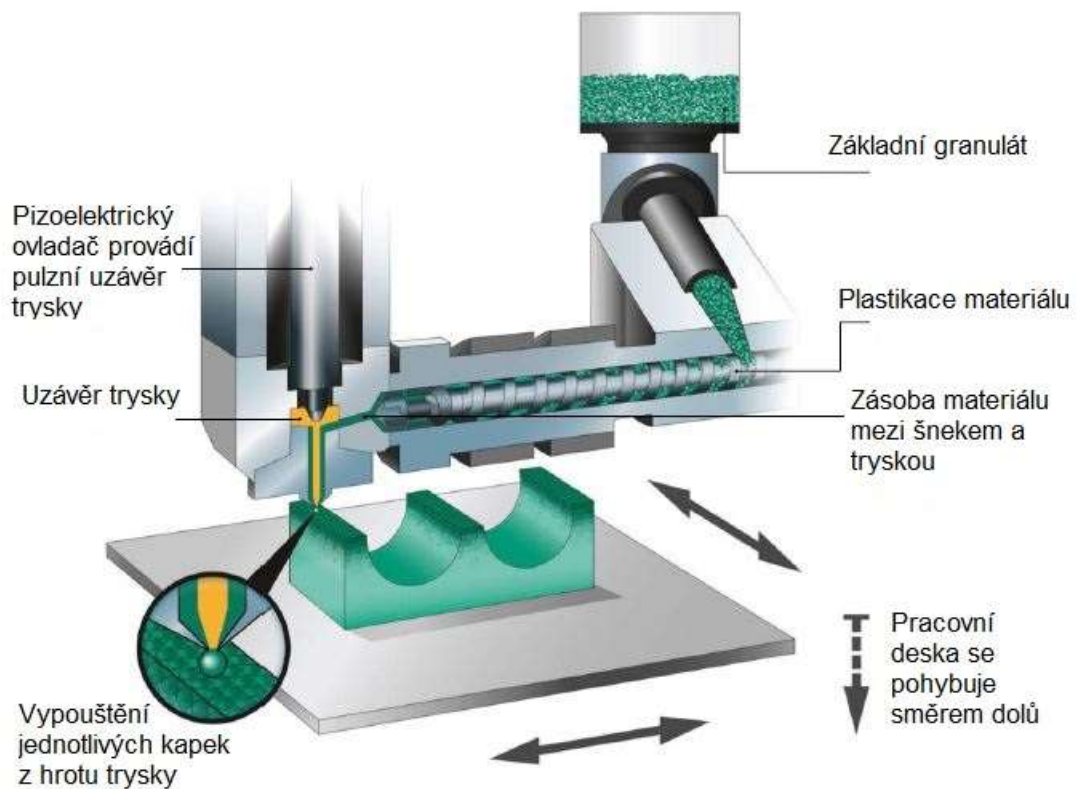


Obr. 8 Princip technologie Polyjet Matrix [11]

2.1.5.6. 3D tisk pomocí zařízení Freeformer

V roce 2014 byla poprvé v České republice představena nová 3D tiskárna s názvem Freeformer od německé společnosti ARBURG GmbH + Co KG. Jde o vůbec první 3D tiskárnu, která umožňuje tisknout přímo ze standardního plastového granulátu. To přináší široké materiálové možnosti, finanční úsporu i ekologické výhody.

Společnost ARBURG GmbH + Co KG má více jak padesátileté zkušenosti s vývojem a výrobou vstřikovacích strojů. Své bohaté zkušenosti přenáší i do světa aditivních technologií. Na rozdíl od běžných tiskáren používajících k tisku technologii FDM, pracuje Freeformer na odlišném principu. Je vybaven technologií zvanou APF (Arburg Plastic Freeforming). Tato technologie umožňuje zpracovávat standardní plastové granule, které jsou speciálním plastikačním šnekem roztaveny a následně vysokofrekvenčním taktovaným uzávěrem trysky nanесeny v podobě drobných kapek do přesné polohy díky polohovatelnému nosiči pracovní desky (viz obr. 9). [35], [36]



Obr. 9 Princip technologie Freeformer [36]

Nanesené kapky se spojují automaticky, jak se ochlazují. To umožňuje tisknout vrstvu po vrstvě a spojovat je tak, aby vytvářely trojrozměrný díl. Průměr nanášených kapek je mezi 0,18 a 0,30 mm. To dovoluje tisknout různou povrchovou strukturu. Čím menší je průměr kapičky, tím jemnější je povrch. Díky kapkové technologii dokáže Freeformer, na rozdíl od klasických FDM systémů, které tisknou krátké úsečky, vytvořit bod a tisknout tak i drobné detaily. [35], [36]

Jak již bylo zmíněno, Freeformer využívá granulát různých plastů – například ABS, PC, PA, TPE, TPU, PP, PMMA, SEBS, Biopolyamid a PLA. Freeformer je vybaven dvěma tryskami umožňujícími vícekomponentní tisk. Problémem nejsou ani pružné materiály v kombinaci např. s ABS nebo jinými termoplasty. Avšak z důvodu ucpávání trysky nejsou vhodné plastové materiály se skleněnými vlákny. [36], [37]

Při tisku nevzniká prach ani žádné emise škodlivých látek a na rozdíl od standardních vstřikovacích strojů není potřeba vznikající díly chladit vodou nebo jiným chladícím médiem. Je tedy vhodný i pro použití v kanceláři. [37]

Své uplatnění nachází v celé řadě odvětví, například v automobilovém a obalovém průmyslu, v elektronice a v medicíně (viz obr. 10), je vhodný pro tisk prototypů i funkčních dílů. V porovnání se vstříkovanými díly dosahují výtisky z Freeformeru 80 až 95% pevnosti. [35] Ověřením těchto informací je také jedním z dílů této diplomové práce.



Obr. 10 Díly vytisknuté Freeformerem [36]

2.2. Polymery

Na produkty získané z uměle vyrobených organických polymerů narážíme v každodenním životě velmi často. Vzhledem k tomu, že výrobní náklady jsou většinou nízké a rozsah použití je díky jejich různorodým vlastnostem velký, staly se polymery neodmyslitelnou součástí běžného života. Navzdory mnoha výhodám má tato skupina materiálů i některé zásadní nevýhody. Polymery jsou obvykle vyráběny z fosilních paliv a ceny jsou tak silně závislé na kolísajících cenách těchto komodit. I jejich následná likvidace je obtížná. Často se nekompostovatelné polymery používají pouze jako jednorázový obalový materiál. Množství odpadu tedy neustále roste. Jeho správná likvidace nebo recyklace je nákladná a časově náročná. Nesprávná likvidace navíc může vést k poškození životního prostředí. S cílem usnadnit likvidaci, snížit závislost na fosilních zdrojích a učinit plastové výrobky šetrnější k životnímu prostředí je již

několik let podporován výzkum a vývoj biopolymerů a výrobků z nich vyrobených. [31]

2.2.1. Materiály používané pro 3D tisk

Aditivní technologie se velmi rychle vyvíjejí a stejné je to i s materiály, které jsou pro 3D tisk využívány. To, co bylo v minulosti nemyslitelné, je dnes již standardem.

Klíčovým faktorem pro vhodnost materiálu pro AM je jeho schopnost měnit v závislosti na teplotě své skupenství bez ohledu na to, o jaký druh materiálu se jedná.

Každá aditivní technologie používá jiné materiály. Lze použít fotopolymery, termoplasty, speciálně upravený papír, kovové prášky, sklo, ale i materiály na bázi keramiky nebo potravinářské a organické materiály.

Vstupní materiál může být v různých formách (tekutina, prášek, vlákno, pelety, granule, pryskyřice). [19]

Z důvodu nízké ceny, dostupnosti a flexibility těchto materiálů i jednoduchosti potřebné technologie jsou nejvíce rozšířeny plasty. Nejpoužívanějšími a nejuniverzálnějšími tiskovými materiály jsou PLA (polylactic acid – polymléčná kyselina) a ABS (acrylonitril-butadien-styren). Materiál **PLA** je standardním materiálem používaným při 3D tisku. Vzhledem k tomu, že byl použit jako materiál pro tisk zkušebních těles, bude popsán v samostatné kapitole (2.2.3). **ABS** má v porovnání s PLA vyšší teplotu tání a je tak vhodný pro výrobky, které jsou vystaveny vyšším teplotám (60 °C - 105 °C). Nevýhodou je však zmenšující se objem při chladnutí modelu, které může vést k jeho deformaci, popřípadě k odlupování modelu od pracovní desky. V praxi jsou díly vyrobené 3D tiskem z ABS materiálů a polymerních směsí PC/ABS nejvíce rozšířené v prototypové výrobě automobilového průmyslu. Tyto díly se svými mechanickými vlastnostmi přibližují vlastnostem vstříkovaných dílů. 3D modely z ABS se vyznačují dobrou tuhostí, rázovou houževnatostí, chemickou odolností a velmi dobrou odolností proti korozi pod napětím. Avšak při zpracovávání ABS materiálu se nesmí zapomínat na dobré odvětrávání pracovních prostor, neboť vznikající výpary mohou způsobit lehké dýchací problémy. [12], [19], [20], [21], [22]

Stejně komplikace při tisku jako u ABS má **HIPS** (High Impact Polystyren – polystyren s vysokou houževnatostí), který má podobné vlastnosti. V porovnání s ABS má menší tepelné smrštění a tím je vhodnější pro tisk objemnějších objektů. HIPS se používá převážně k tisku podpurných konstrukcí, které je možné následně rozpustit Limonenem. Vzhledem k tomu, že tento materiál je zdravotně nezávadný, je využíván v potravinářském průmyslu (např. jogurtové kelímky). HIPS má teplotu tavení okolo 230°C. [21], [22]

Dalším materiálem používaným k 3D tisku je **PETG** (polyetylen tereftalát-glykol), který je prakticky stejný jako materiál PET. Je však méně křehký. To je způsobeno přidáním glykolu v průběhu výrobního procesu. Na rozdíl od jiných termoplastů byl PETG speciálně vyvinut pro 3D tisk. Velkou výhodou tohoto materiálu je vysoká flexibilita, dlouhá životnost a pevnost. Má vysokou odolnost proti nárazům, a tak je ideální pro výrobu mechanických dílů. V porovnání s ABS má PETG menší tepelné smrštění, a proto je v mnoha případech používán jako jeho náhrada. Stejně jako materiál PET je tento materiál zdravotně nezávadný. [21]

Pro 3D tisk lze využít také **PA** (Polyamid). Díky polokrystalickým strukturám nabízí polyamid téměř optimální kombinaci mechanických a chemických vlastností včetně stability, pružnosti, pevnosti a odolnosti proti nárazům. Polyamid umožňuje vyrobit modely s vysokou úrovní detailů ve vynikající kvalitě. Stejně jako PLA, PET či HIPS je PA zdravotně nezávadný. Mezi jeho nevýhody patří sklon k absorpci vody a omezená adheze k sousedním vrstvám modelu což může vést k rozpadu na jednotlivé vrstvy. Vzhledem k výše uvedenému nachází polyamid využití při výrobě převodovek, v letectví, robotice, v automobilovém průmyslu, v protetice (výroba lékařských protéz) a vstřikovacích forem. [22]

Pro modely, které vyžadují zachování vlastností při vysokých teplotách, popřípadě odolnost proti hoření, se využívá **PEI** (Polyeterimid) a **PEEK** (Polyetereterketon). Oba dva materiály jsou díky své biokompatibilitě zajímavé i pro lékařskou oblast. PEI se používá hlavně pro výrobu plastových dílů určených pro použití v elektronice, automobilovém a leteckém průmyslu. Jeho teplota zpracování leží mezi 320 až 400 °C a je potřeba ho vysušit na

zbytkovou vlhkost 0,05 %. Z důvodu vysokých teplot tisku je nutné používat celokovové extrudery. Stejně platí i pro materiál PEEK, který má též teplotu zpracování 400 °C. Nevýhodou PEEK je příliš vysoká pořizovací cena. [19]

Výše uvedené materiály jsou jenom výběrem z palety polymerních materiálů, které se využívají pro 3D tisk. Ve skutečnosti je na trhu podstatně větší výběr a tato oblast se stále vyvíjí.

Pro lepší porozumění spojení technologií 3D tisku a materiálů je v tabulce č. 2 jednoduchý přehled možností použití materiálů s popsány aditivními technologiemi. [12], [19], [20], [21], [22]

Tabulka 2 Využití daného materiálu u konkrétní technologie

		Aditivní technologie					
		FDM	SLS	SLA	LOM	Polyjet Matrix	Freeformer
Materiál	PLA	X	X	X			X
	ABS	X		X		X	X
	HIPS	X		X		X	X
	PETG	X			X		X
	PA	X	X		X		X
	PEI	X					X
	PEEK	X		X			

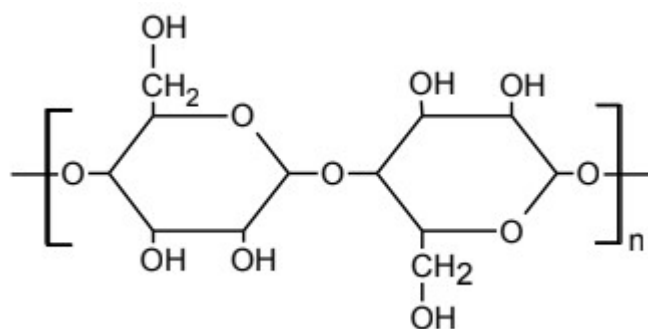
2.2.2. Biopolymery

Pro termín biopolymer není dosud jednotná definice. Jako biopolymery se však obvykle označují polymery vyráběné z obnovitelných surovin a/nebo biologicky rozložitelné. Biopolymery mají řadu užitečných vlastností. Jsou například charakteristické svojí odolností vůči UV záření, jsou průhledné a odolné. V závislosti na složení a přísadách jsou rychle až těžko biologicky odbouratelné. [31]

Biopolymery je možné rozdělit do dvou základních kategorií. Do první kategorie lze zařadit biopolymery přírodního původu. Ty jsou produkovány živými organismy jako vysokomolekulární látky. V současnosti jsou přírodní

polymery synteticky produkovány v bioreaktorech. Jejich využití je zejména v medicíně. Do druhé kategorie spadají speciální biopolymery (označované také jako syntetické). Jedná se o materiály, které jsou syntetizovány z tzv. biomolekul. Ty se v přírodě nacházejí, ale nemají parametry vysokomolekulární látky. Aby získaly vlastnosti skutečných biopolymerů je potřeba využít chemických reakcí, jenž z nich vytvářejí biodegradovatelné polymery. [23]

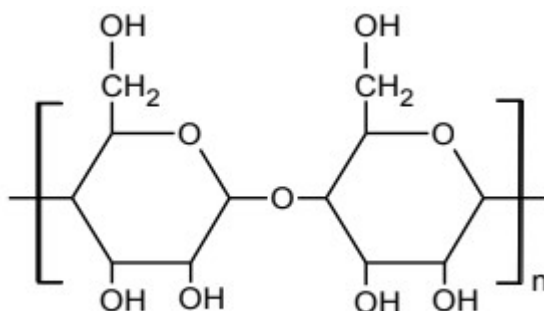
První kategorii tzv. biopolymerů přírodního původu tvoří polysacharidy (cukry), proteiny (bílkoviny) a polyestery vytvářené mikroorganismy. Do skupiny **polysacharidů** patří lignin, škrob, chitin, hemicelulóza a v neposlední řadě i celulóza (viz obr. 11). Tu lze označit za nejběžnější biopolymer vyskytující se na Zemi. Celulóza se ale nevyskytuje v přírodě samostatně. Vždy je ve spojení s dalšími látkami (např. s hemicelulózou, ligninem, pektiny). Pro průmyslové využití je třeba celulózu zbavit nečistot. Výsledkem je buničina, která se používá převážně v papírenském průmyslu. Pro výrobu polymerů na bázi celulózy musí být celulóza dále modifikována. [23], [31]



Obr. 11 Konstituční jednotky makromolekulárního řetězce celulózy [23]

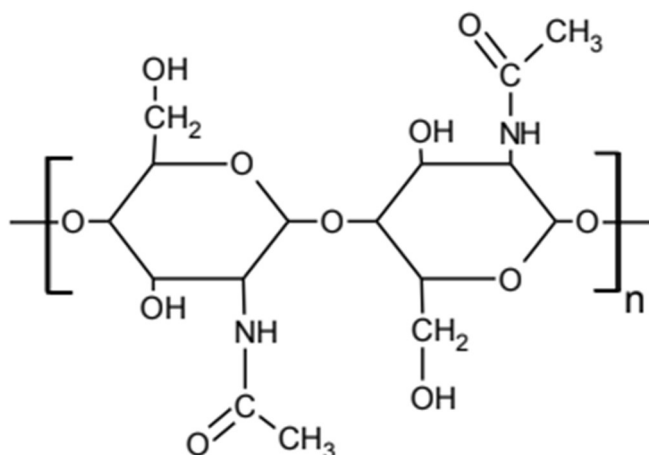
Dalším hojně se vyskytujícím polysacharidem je škrob (viz obr. 12). Ten se vyskytuje ve formě škrobových zrn jako energická zásoba rostlin sloužící k jejich růstu. Nachází se v bramborách, kukuřici, obilí, rýži atd. Škrob je nutné z plodin získat mechanickou cestou – plodiny jsou rozdrceny a škrobová zrna jsou oddělována vypíráním. Vzhledem k tomu, že tato přírodní surovina je k dispozici ve velkém množství a poměr cena/výkon je příznivý, zaujímají polymery na bázi škrobu vedoucí pozici mezi biopolymery. Samotný škrob je velmi křehký. Proto se přidávají přírodní změkčovadla a plastifikátory, čímž se získá termoplastický škrob. Použití těchto postupů usnadňuje zpracování

biopolymerů na bázi škrobu. Tyto plasty se často používají pro výrobu produktů s krátkou životností, které jsou biologicky rozložitelné a kompostovatelné. [23]



Obr. 12 Konstituční jednotky makromolekulárního řetězce škrobu [23]

Do skupiny polysacharidů patří i chitin a chitosan. Chitin se nachází v houbách, v tkáních hmyzu i ve schránkách mořských živočichů (např. krabů a humrů). Právě ze schránek mořských živočichů je chitin nejčastěji získáván. Stavební jednotky jeho makromolekulárního řetězce jsou zobrazeny na obr. 13. Z něj je chemickou cestou připravován chitosan. Oba tyto materiály mají podobné vlastnosti, jsou biokompatibilní, mají schopnost zastavovat krvácení a snižují srážlivost krve. Liší se ale rozpustností ve zředěných roztocích slabých kyselin. Kromě medicíny je využíván také v potravinářském průmyslu a v zemědělství. [23]



Obr. 13 Konstituční jednotky makromolekulárního řetězce chitinu [23]

Celkově polysacharidy tvoří asi 75 % rostlinné organické hmoty na Zemi. [23]

Skupinu **proteinů** je možné rozdělit na dvě části, a to na živočišnou a rostlinou. Jedná se o makromolekulární látky, které tvoří základ všech živých organismů.

Mají funkci stavební, transportní, skladovací, regulační, řídicí, ochrannou a obrannou. Mezi živočišné proteiny patří např. kasein, keratin, kolagen, želatina. Kolagen tvoří až 30 % proteinů v tělech savců a je jeden z neznámějších. Má poměrně dobrou tuhost a je nerozpustný ve vodě. Druhým neznámějším proteinem je želatina. Ta je získávána z kolagenu. Její výhodou je vstřebatelnost přímo v organismu. V neposlední řadě je důležitý i protein kasein. Ten je extrahovatelný z mléčných bílkovin. Proteiny je možné nalézt také ve schránkách mořských živočichů kde slouží jako spojovací materiál uhličitanových destiček, z nichž jsou schránky vystavěny. Podíl proteinů je pouze pár procent, ale má zásadní vliv na požadovanou houževnatost těchto kompozitních struktur. Do části rostlinné se řadí proteiny získané z brambor a sóji. [23]

Poslední z kategorie biopolymerů přírodního původu jsou **polyestery**. Ty jsou produkovány mikroorganismy – bakteriemi. Ty vytvářejí některé přírodní polyestery v případě, kdy mají k dispozici nadbytek uhlíku. Patří sem např. polyhydroxyalkanoáty (PHA), mezi které se řadí polyhydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyvalerát (PHV) a jejich kopolymer polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV). [23]

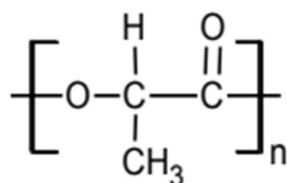
Druhou kategorií biopolymerů tvoří **speciální biopolymery**. Ty vznikají z monomerů, které byly podrobeny polymeraci. Získané polymery, označované jako „syntetické polymery“, mají vlastnosti biopolymerů. Mezi jejich nejdůležitější vlastnosti patří biodegradovatelnost. Do této kategorie řadíme kyselinu mléčnou (laktidovou), triglyceroly (triglyceridy) a různé aminokyseliny. Neznámější a nejvíce používanou je kyselina mléčná (laktidová). Ta je získávána chemickou syntézou z rostlinných zdrojů (např. z kukuřice nebo z cukrové řepy). Patří do skupiny karboxylových kyselin a je základní stavební jednotkou kyseliny polymléčné označované PLA. [23] Vzhledem k tomu, že experimentální část této diplomové práce se věnuje právě PLA, je detailnější popis tohoto speciálního biopolymeru předmětem následující kapitoly.

2.2.3. Kyselina polymléčná – polylactic acid (PLA)

PLA byla objevena ve 30. letech 20. století a je nejznámějším zástupcem biopolymerů. Základní jednotkou tohoto polymeru je kyselina mléčná (viz. obr. 14) a patří do skupiny polyesterů. Polymléčnou kyselinu lze vyrobit jak synteticky, tak i mikrobiologicky, přičemž při výrobě jsou použity v posledních letech oblíbené znovu obnovitelné zdroje (jako například cukr a škrob). Díky své biokompatibilitě a rozložitelnosti se využívají v lékařství jako nitě k šití, které se v definovaném časovém období svévolně rozloží. Její biodegradační vlastnosti jsou využívány i v potravinářském a obalovém průmyslu (fólie, jogurtové kelímky, jednorázové talíře a příbory). [24]

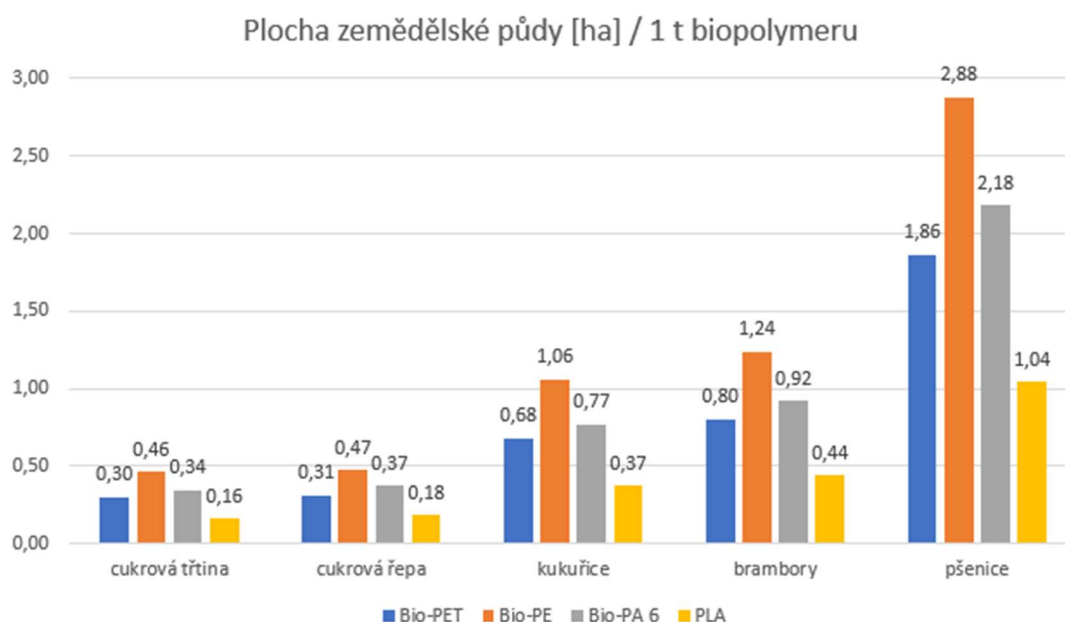
PLA je možné zpracovávat vstřikováním, vytlačováním, vyfukováním a v neposlední řadě i 3D tiskem (zejména technologií FDM). Většina problémů vzniklých při zpracování je způsobena nedostatečným vysušením. I malé množství vody například ze zachycené okolní vlhkosti, může zapříčinit rozpad polymerních řetězců i zhoršení mechanických vlastností. Výhodou tohoto materiálu je velmi nízká teplotní roztažnost, která přispívá k tomu, že není nutné při 3D tisku použít vyhřívané pracovní desky. S tímto materiálem lze vytisknout i díly větších rozměrů (přes 20 cm). Při výrobě nevznikají nepříjemné pachy, které se objevují například u ABS. Po ochlazení se příliš nedeformuje.

Kromě výše uvedených průmyslových odvětví (potravinářský a obalový průmysl a lékařství) nachází velké uplatnění PLA i v automobilovém průmyslu. Ten neustále hledá způsoby, jak vyrábět vozidla šetrná k životnímu prostředí. PLA je ideální volbou, neboť ji lze použít jak na výrobu prototypů, tak i pro plně funkční součástky. Opodál nezůstává ani spotřební průmysl. I zde PLA nachází své uplatnění.



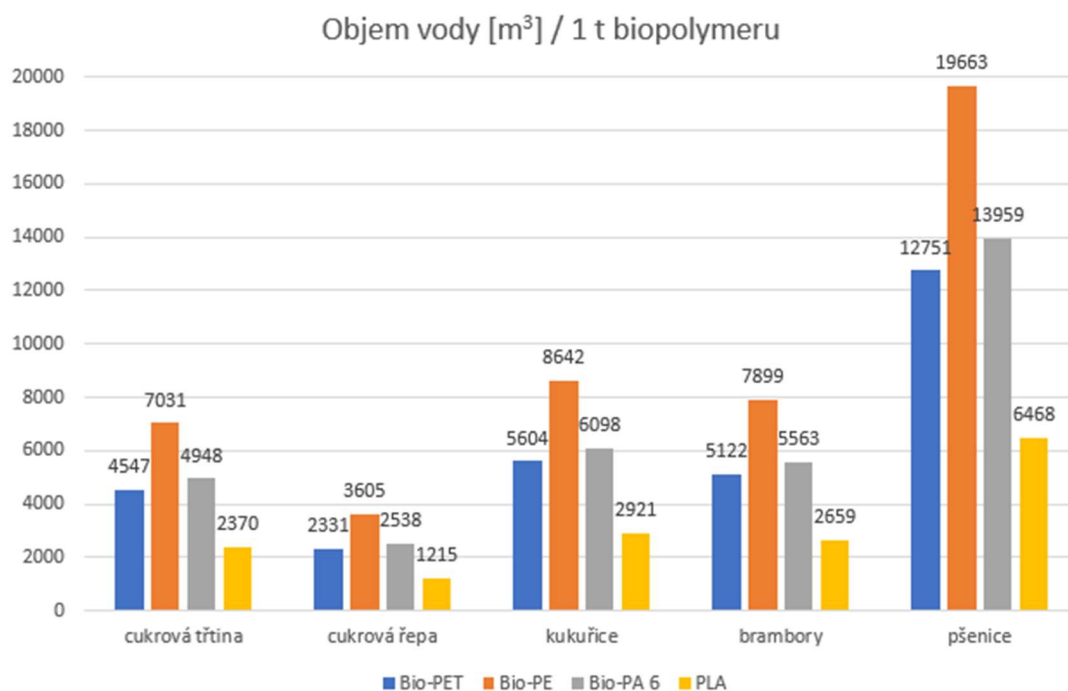
Obr. 14 Konstrukční jednotka PLA [23]

Jak již bylo zmíněno v úvodu této diplomové práce, při masové produkci biopolymerů se může stát problémem soutěž o zdroje s potravinářskými plodinami. Zatímco plocha využitelné zemědělské půdy se mění pouze minimálně, světová populace neustále, i když zpomalujícím se tempem, roste. Aktuální počet obyvatel Země je odhadován na více než 7,7 miliard, s ročním přírůstkem více než 80 milionů. Klíčovým faktorem, který může rozhodnout o úspěchu či neúspěchu daného materiálu, může být mj. plocha zemědělské půdy potřebná pro vyprodukování 1 t biopolymeru. Na obr. 15 je graf s porovnáním tohoto parametru pro čtveřici populárních biopolymerů – Bio-PET, Bio-PE, Bio-PA 6 a PLA. [33], [34]



Obr. 15 Plocha zemědělské půdy potř. na produkci 1 t biopolymeru [35]

Další komoditou, jejíž význam postupně roste, je voda. V důsledku globálních změn klimatu bude velmi pravděpodobně docházet k anomáliím v objemu srážek, následným sociálním nepokojům, regionální nestabilitě a v nejhorším případě i k válečným konfliktům. I proto mají šanci na úspěch pouze biopolymery, které pro svou produkci nepotřebují příliš mnoho vody. Na obr. 16 je graf porovnávající stejnou čtveřici biopolymerů s ohledem na objem vody potřebný na produkci 1 t materiálu.



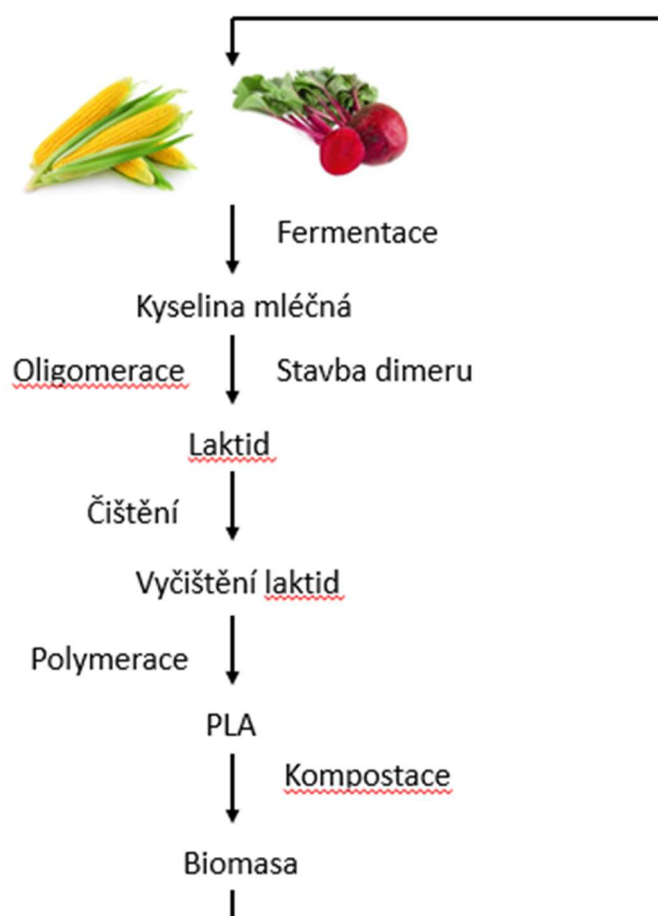
Obr. 16 Objem vody potřebný na produkci 1 t biopolymeru [35]

Dva výše uvedené grafy ukazují jednoznačnou převahu PLA ve sledovaných parametrech. Nezáleží na tom, zda je zdrojem po výrobu biopolymeru cukrová třtina, cukrová řepa, kukuřice, brambory či pšenice. Na výrobu 1 t PLA je ve všech pěti případech potřebná nejmenší plocha zemědělské půdy (od 0,16 ha do 1,04 ha), stejně jako nejmenší objem vody (od 2 370 m³ do 6 468 m³). Na opačném konci žebříčku se ve všech případech nachází bio-polyetylen. Zbývající dva materiály (bio-polyethylentereftalát a bio-polyamid 6) vykazují velmi podobné parametry o něco lepší než bio-polyetylen.

Pokud mezi sebou porovnáme zdrojové plodiny, tak se jako nejvýhodnější jeví cukrová řepa. V případě plochy zemědělské půdy potřebné na produkci 1 t biopolymerů sice nepatrně zaostává za cukrovou třtinou, ale spotřeba vody je v porovnání s cukrovou třtinou zhruba poloviční. Tyto údaje jsou zajímavé i z jiného důvodu – Československou bývalo řepařskou velmocí a Česká republika nadále patří mezi její významné producenty. Naopak jako zcela nevhodným zdrojem pro produkci biopolymerů se zdá být pšenice. Ta jednak vykazuje pro všechny materiály zdaleka nejhorší výsledky (ve všech případech více než dvojnásobek druhé nejhorší hodnoty), ale má také nezastupitelné místo v potravinářském průmyslu. [36]

2.2.3.1. Výroba PLA

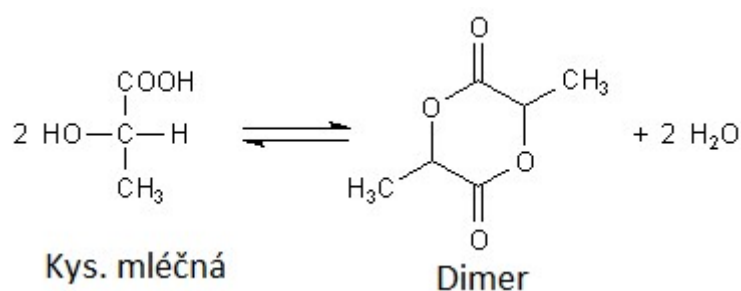
PLA nepatří k přírodním biopolymerům, je nutné ji získat vícestupňovou syntézou z cukru. Při této syntéze je cukr fermentován na mléčnou kyselinu (viz obr. 17) a následně polymerizován. Takto lze získat jak PLA s nízkou molekulovou hmotností, tak i s vysokou molekulovou hmotností. Při použití přímé kondenzace kyseliny mléčné vzniká PLA s nízkou molekulovou hmotností. Pro výrobu vysoce molekulární PLA se využívá polykondenzace za přítomnosti rozpouštědla (xylen), které odvádí při kondenzaci vznikající vodu (H₂O). [25]



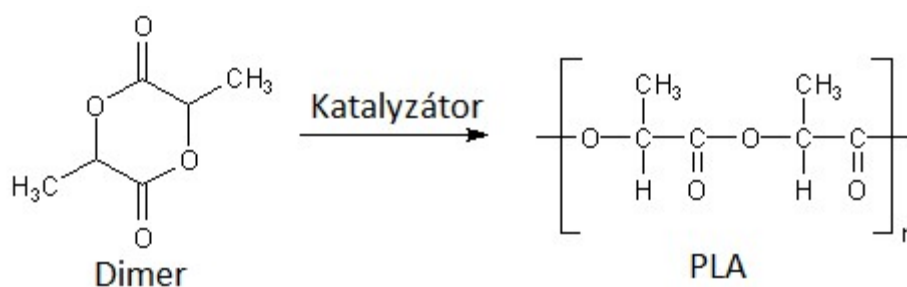
Obr. 17 Životní cyklus PLA [24]

V současnosti nejvíce používaným způsobem je otevírání a řetězení laktidových kruhů kyseliny mléčné. U kyseliny mléčné dochází mezi jednotlivými molekulami spontánně ke kondenzační reakci, při které otevřené řetězce kyseliny mléčné vytváří za vzniku vody cyklické estery, tzv. laktidy

(dimery). Tyto dimery reagují navzájem za vysokých teplot, přičemž dochází k jejich otevírání. V tomto případě mluvíme o polymerizaci otevíráním kruhů. Tato reakce je katalyzovaná pomocí různých kovových solí, typickým zástupcem je například chlorid cínatý (tzv. katalyzátor Lewisovy kyseliny). Celý tento postup je zjednodušeně znázorněn chemickými reakcemi na obr. 18 a 19. [24], [25]



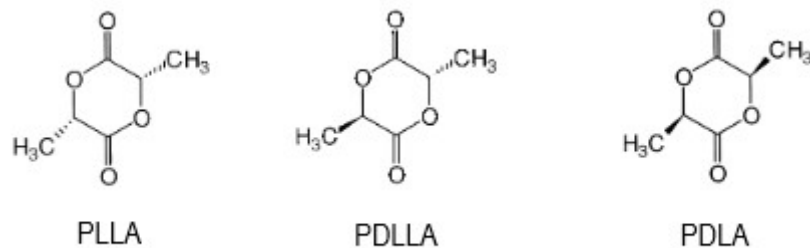
Obr. 18 Vznik dimeru kyseliny mléčné [25]



Obr. 19 Syntéza polylaktidů [25]

2.2.3.2. Vlastnosti PLA

Vlastnosti PLA jsou závislé na stupni krystalizace, molekulové hmotnosti, zpracovatelských teplotách a zejména na optické aktivitě kyseliny mléčné. Ta může být tvořena dvěma typy izomerů D a L. Mohou tak vznikat opticky čisté polylaktidy a to poly-D-laktid (PDLA) a poly-L-laktid (PLLA) nebo jejich směs poly-DL-laktid (PDLLA), viz obr. 20. [24]



Obr. 20 Laktidové kruhy s různou optickou aktivitou [24]

PLLA, který je častěji využíván (kyselina L-mléčná je dostupnější), a PDLA mají podobné vlastnosti, jsou semikrystalické, tvrdé, pomalu biologicky rozložitelné, liší se pouze stereochemií. Se stereoregularitou řetězců klesá schopnost krystalizace. Pokud klesne pod 43% optické čistoty, krystalizace nenastane. Naproti tomu PDLLA je amorfní, je měkčí a snáze podléhá rozkladu. Skládá se z racemických laktátových jednotek a je krystalický pouze tehdy, když se D a L jednotky pravidelně střídají. Takový polymer se nazývá poly-mezo-laktid. [24], [26]

V amorfním stavu má PLA dobré bariérové a optické vlastnosti, hustota se pohybuje okolo $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$. Hustota u krystalické PLA je v rozmezí $1,37 - 1,49 \text{ g.cm}^{-3}$. Podmínky zpracování jsou pro stupeň krystalinity stejně důležité jako optická čistota. Aby došlo k tvorbě krystalů, je nutné pomalé chlazení, což je časově náročné. [27]

Mechanické vlastnosti PLA se mohou do značné míry měnit, a to zejména v závislosti na molekulové hmotnosti. Čím je vyšší, tím pevnost v tahu roste. Mechanické vlastnosti semikrystalické PLA jsou v porovnání s amorfní PLA lepší. Semikrystalická PLA má tahový modul přibližně 3 GPa, tahovou pevnost 50-70 MPa, modul pružnosti ohybu 5 GPa, pevnost v ohybu 100 MPa a prodloužení při přetržení asi 4 % [27].

Molekulová hmotnost, stupeň krystalinity i optická čistota ovlivňují také tepelné vlastnosti PLA. Při pokojové teplotě je PLA tuhá. Teplota zeskenění (T_g) se pohybuje od 50 do 65 °C. Stejně tak i teplota tání (T_m) se liší. Čisté L-laktidy a D-laktidy mají T_m 160–170 °C. Ta se dá ale modifikovat jejich vhodným poměrem. Rozptyl T_m je pak 130–230 °C. [28]

PLA je rozpustná v polárních aprotických (neodštěpujících protony) rozpouštědlech (například pyridin, ethylacetát, 1,4-dioxan, dichlormetan, chloroform nebo acetonitril), ale nerozpustná v polárních protických (obsahujících odštěpitelný proton, například methanol, ethanol, ethylen glykol, glycerol a voda) a nepolárních rozpouštědlech (isopropyl ether, alkany – hexan, heptan či oktan). [29]

Mezi hlavní vlastnosti PLA patří biologický rozklad. Ten spočívá v rozpadu esterových řetězců a v hydrolyze. Za působení tepla a vlhkosti dochází k rozložení PLA na biomasu.

Na obrázku č. 21 je názorně čas rozkladu jednorázového kelímku vyrobeného z PLA.



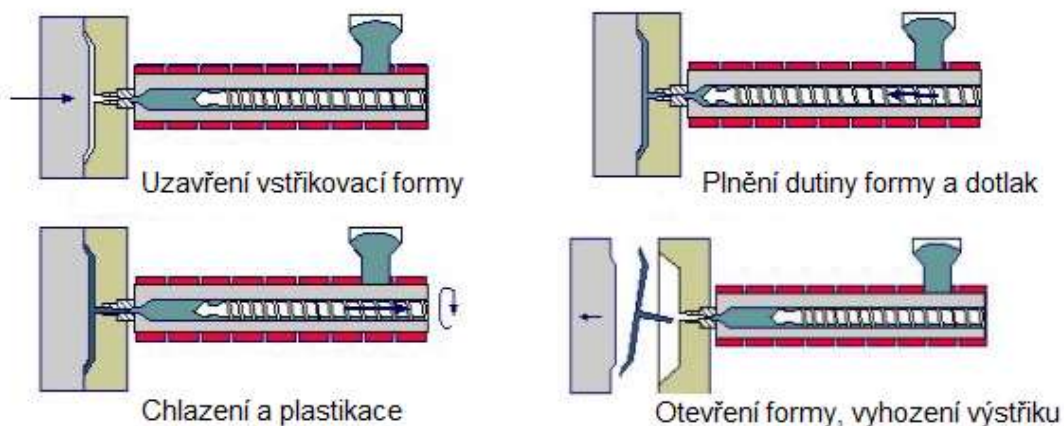
Obr. 21 Biodegradace jednorázového kelímku vyrobeného z PLA [32]

2.3. Technologie vstřikování

Jde o nejpoužívanější technologii zpracovávající velké množství polymerních materiálů, mezi něž patří termoplasty, termoplastické elastomery, polymerní směsi, reaktoplasty, kaučuky i pryže. Svým principem je podobná technologii lití kovů pod tlakem, jen je výrazně jiná teplota při zpracování materiálu. Principem technologie vstřikování je, že dávka roztaveného plastu je velkou rychlostí z plastikační komory dopravena pomocí šneku nebo pístu do uzavřené dutiny vstřikovací formy, kde v důsledku chlazení tuhne ve finální výrobek. [37]

Vstřikovací cyklus je tvořen přesně specifikovanými po sobě jdoucími úkony. Za počátek celého cyklu lze považovat okamžik, kdy dochází k uzavření formy.

Následuje plnění formy, dotlak, chlazení, během kterého probíhá tzv. plastikace (roztavení materiálu a současně prohnětení), a nakonec znovu otevření formy a vyhození výstřiku (viz obr. 22). [38]



Obr. 22 Vstříkovací cyklus [38]

Ke vstříkování plastů se používají vstříkovací stroje. Ty mohou být dle typu pohonu hydraulické, elektrické nebo hybridní. Jsou tvořeny dvěma na sobě nezávislými jednotkami – vstříkovací a uzavírací, jenž jsou ovládány řídicím mikroprocesorem. Příklad vstříkovacího stroje je uveden na obr. č. 23. [38]



Obr. 23 Vstříkovací stroj ARBURG 270S 400-100 [38]

Výhodou technologie je vysoká rozměrová a tvarová přesnost hotových výrobků. Ty mohou mít hmotnost menší jak 0,1 g, ale i několik kilogramů. Jejich maximální rozměr je dán velikostí vstříkovacího stroje. Technologie je vhodná pro sériovou a hromadnou výrobu. Nevýhodou jsou vysoké pořizovací náklady spojené s nákupem vstříkovacího stroje a formy i velikost strojního vybavení. [37]

3. Experimentální část

Experimentální část této diplomové práce se věnuje výzkumu vlivu orientace tiskových vrstev u technologie Freeformer na vybrané vlastnosti a jejich porovnání s díly vyrobenými technologií vstřikování. Zkoumána byla tělesa zhotovená z čistého PLA.

3.1. Materiál PLA

Pro testování mechanických vlastností byl použit materiál PLA (obchodní označení Ingeo™ Biopolymer 3251D) od firmy Nature Works LLC. Jeho vybrané vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 3. Kompletní materiálový list je uveden v příloze 1 této diplomové.

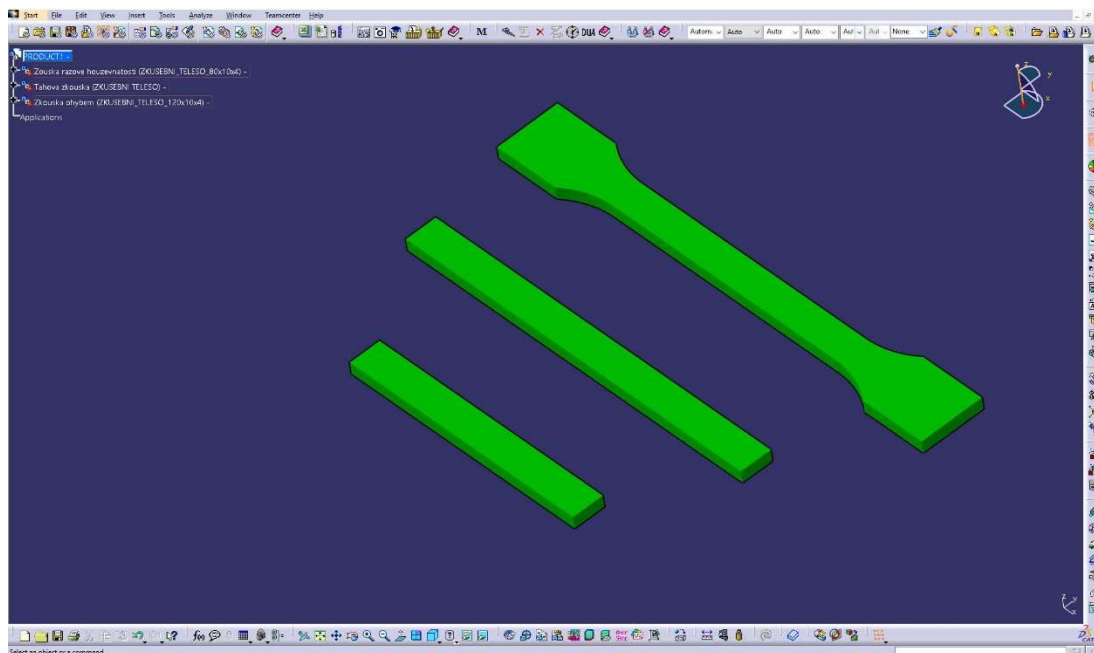
Tabulka 3 Vlastnosti materiálu PLA (Ingeo 3251D)

Vlastnosti materiálu PLA (Ingeo 3251D)	
Hustota [g/cm ³]	1,24
Teplota tání [°C]	155-170
Teplota zesklenní [°C]	55-60
Mez pevnosti v tahu [MPa]	62
Mez pevnosti v ohybu [MPa]	108
Relativní prodloužení [%]	3,5

Tento materiál je vhodný pro 3D tisk i pro vstřikování. Oproti jiným typům PLA má Ingeo vyšší stupeň toku taveniny. To umožňuje snadnější tvarování tenkostěnných dílů.

3.2. Geometrické modely zkušebních těles

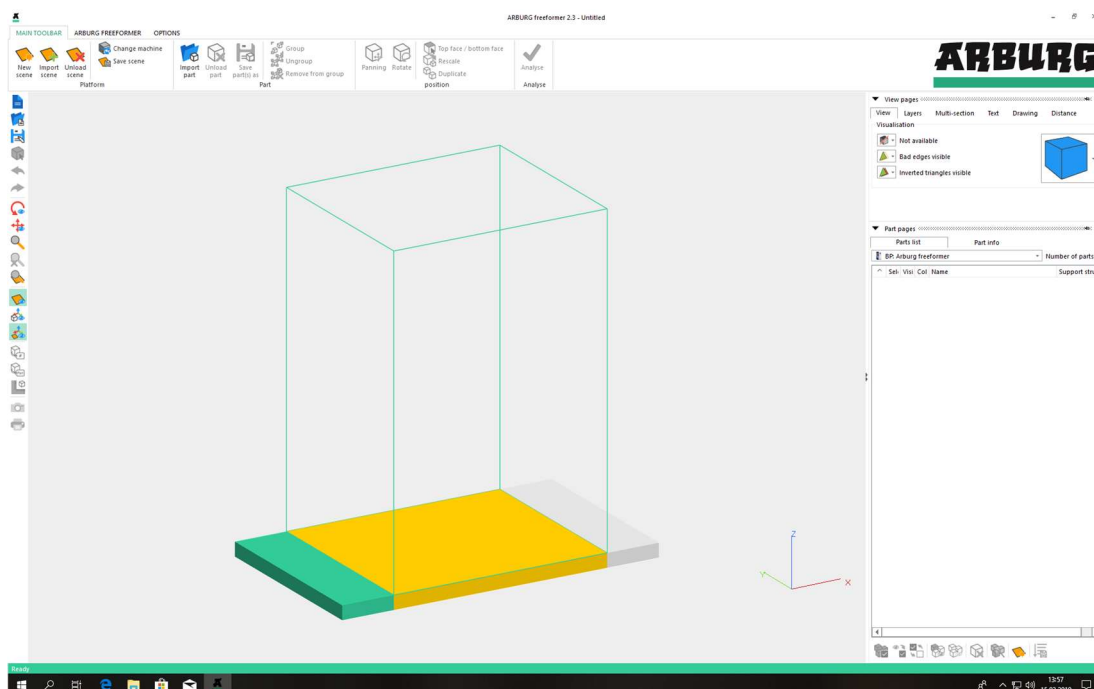
V prvním kroku bylo nutné vytvořit 3D modely zkušebních těles. Ty byly vyhotoveny v konstrukčním počítačovém programu Catia V5 (viz obr. 24). Jednalo se o typ tělesa 1A dle ČSN EN ISO 527-2 a tělesa pravoúhlého hranolu obdélníkového průřezu dle ČSN EN ISO 179-1 a ČSN EN ISO 180. Následně byla vytvořená CAD data 3D modelů vyexportována pomocí aplikace Catia V5 do souboru ve formátu STL.



Obr. 24 3D modely zkušebních těles v konstrukčním programu Catia V5

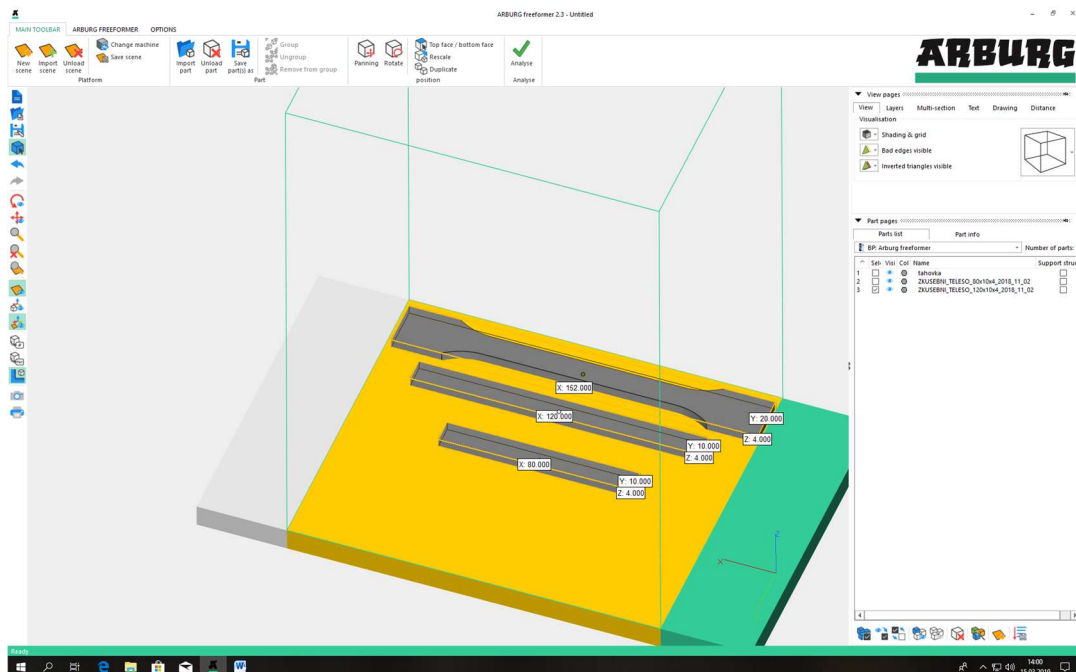
3.3. Příprava tiskových modelů

Soubor ve formátu STL byl nahrán na přenosné datové úložiště a následně načten v aplikaci ARBURG Freeformer 2.3. Úvodní okno programu je zobrazeno na obr. 25.



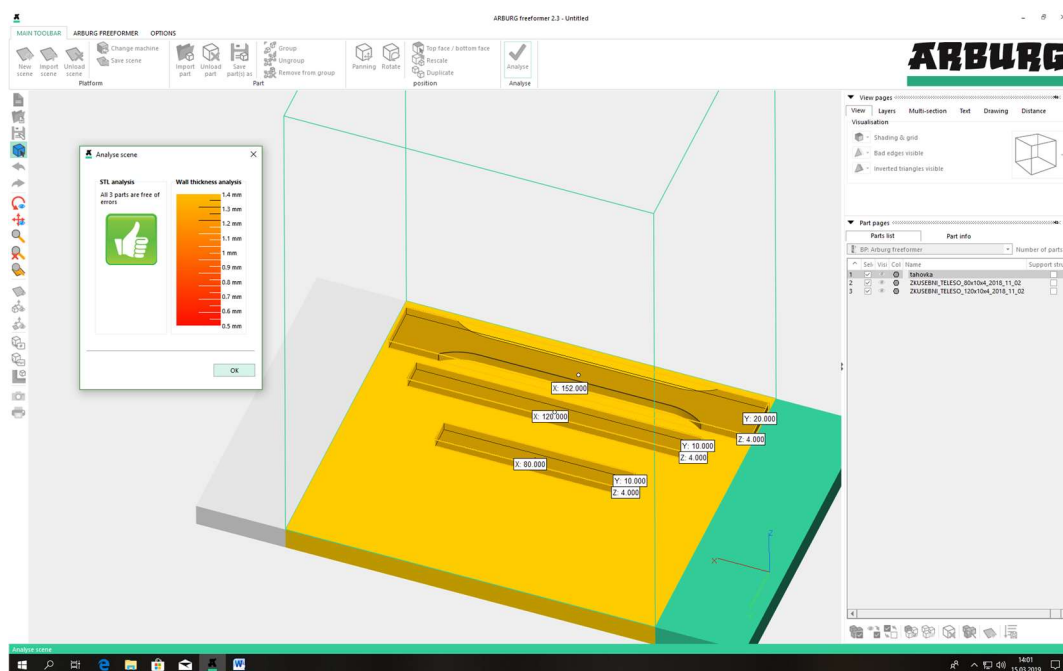
Obr. 25 Úvodní okno programu Freeformer

V dalším kroku byla zkušební tělesa byla umístěna na tiskové ploše, zkontrolovány plochy a usazení v rovině (viz obr. 26).

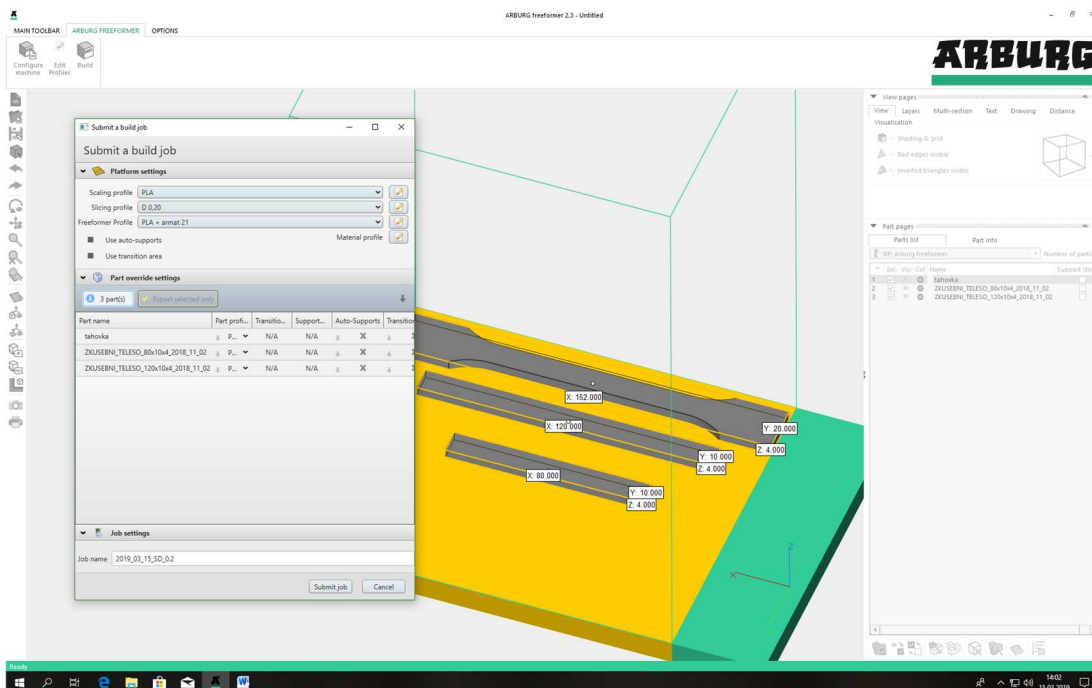


Obr. 26 Umístění zkušebních těles na tiskové ploše

Následně byla provedena analýza tloušťky (viz obr. 27) a kontrola spojitosti jednotlivých vrstev. Na závěr byl nastaven typ materiálu, v tomto případě materiál PLA (viz obr. 28), velikost kapky a definovaly se vstupní a výstupní parametry procesu (orientace vrstev rychlost tisku, apod.).



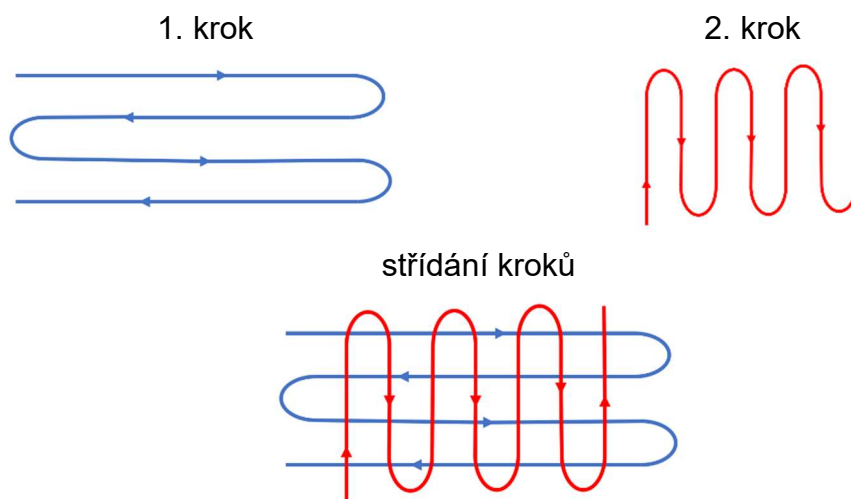
Obr. 27 Kontrolní analýza modelů a tloušťek



Obr. 28 Přřazení materiálu k modelům

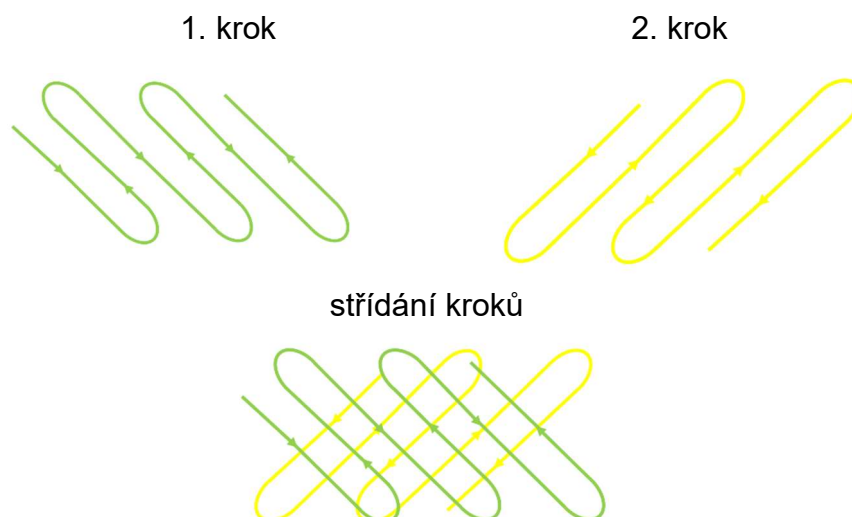
Pro tisk zkušebních těles byly připraveny soubory z materiálu PLA s rozdílnou orientací tiskových vrstev vůči pracovní desce (3 samostatné soubory). Varianty orientací byly následující:

Varianta I: vrstvy pod úhlem 0° a 90° (viz obr. 29)



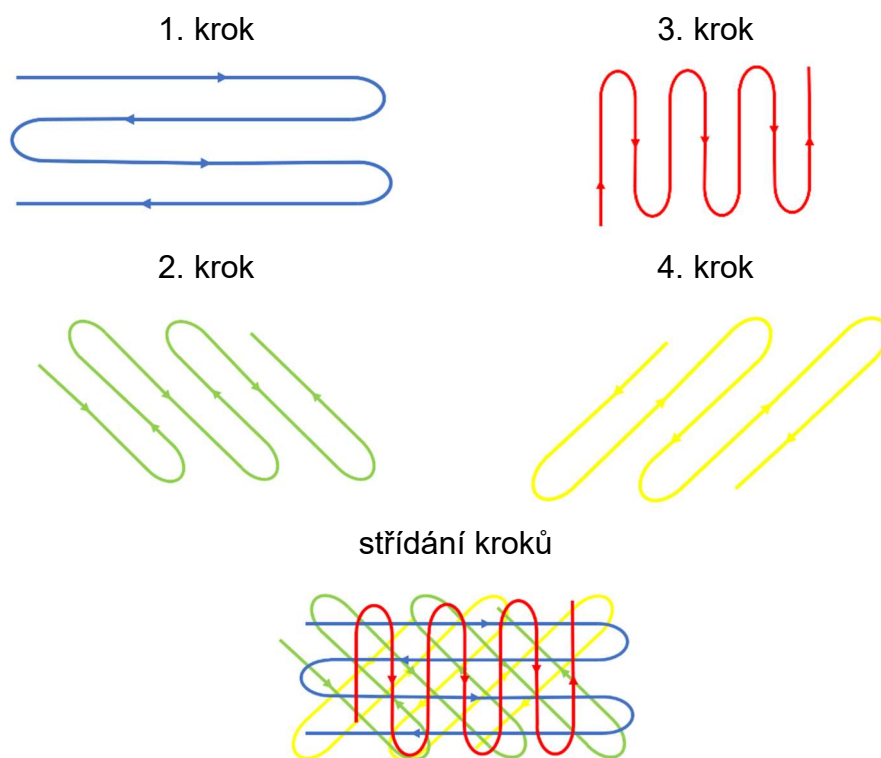
Obr. 29 Orientace tiskových vrstev pro variantu I

Varianta II: vrstvy pod úhlem 45° a 135° (viz obr. 30)



Obr. 30 Orientace tiskových vrstev pro variantu II

Varianta III: vrstvy pod úhlem 0°, 45°, 90°, a 135° (viz obr. 31)



Obr. 31 Orientace tiskových vrstev pro variantu III

Po provedení jednotlivých kroků bylo vygenerování souboru pro tisk. Tento soubor byl přenesen opět pomocí přenosného datového úložiště do zařízení Freeformer

3.4. Zařízení pro výrobu vzorků metodou Freeformer

Zkušební vzorky byly vyhotoveny tiskárnou Freeformer 200-3x od firmy ARBURG GmbH + Co KG (viz obr. 32). Tato tiskárna je vybavena technologií zvanou APF (Arburg Plastic Freeforming), umožňující zpracovávat standardní plastové granule, které jsou speciálním plastikačním šnekem roztaveny a následně vysokofrekvenčním taktovaným uzávěrem trysky nanесeny v podobě drobných kapek do přesné polohy díky polohovatelnému nosiči pracovní desky.

Model Freeformer 200-3x je zařízení o rozměrech 800 x 1240 x 1885 mm. Využitelná velikost konstrukční komory (usable build chamber space) je 189 x 134 x 230 mm. Ta je vyhřívána uzavřeným vzduchovým okruhem na teplotu až 120 °C. Maximální pracovní teplota taveniny je 350 °C a je vstřikována pod tlakem 800 barů.

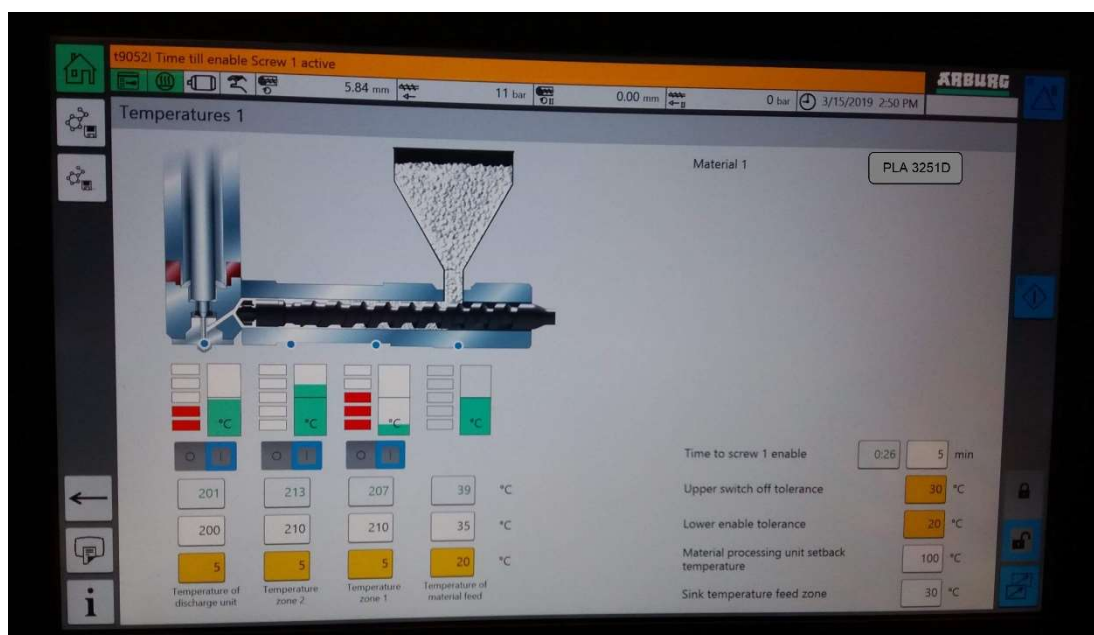
Doba tisku je závislá na geometrii dílu, na použitém materiálu, na velikosti trysky a na parametrech tiskového procesu (tloušťka vrstvy a rychlost posuvu). Množství vypouštěného materiálu se v závislosti na velikosti použitých trysek pohybuje v rozmezí 2-10 cm³/h. Dle nastavení lze tedy tisknout pomaleji díly ve vysokém rozlišení nebo rychleji hrubé modely.



Obr. 32 Zařízení Freeformer 200-3X[35]

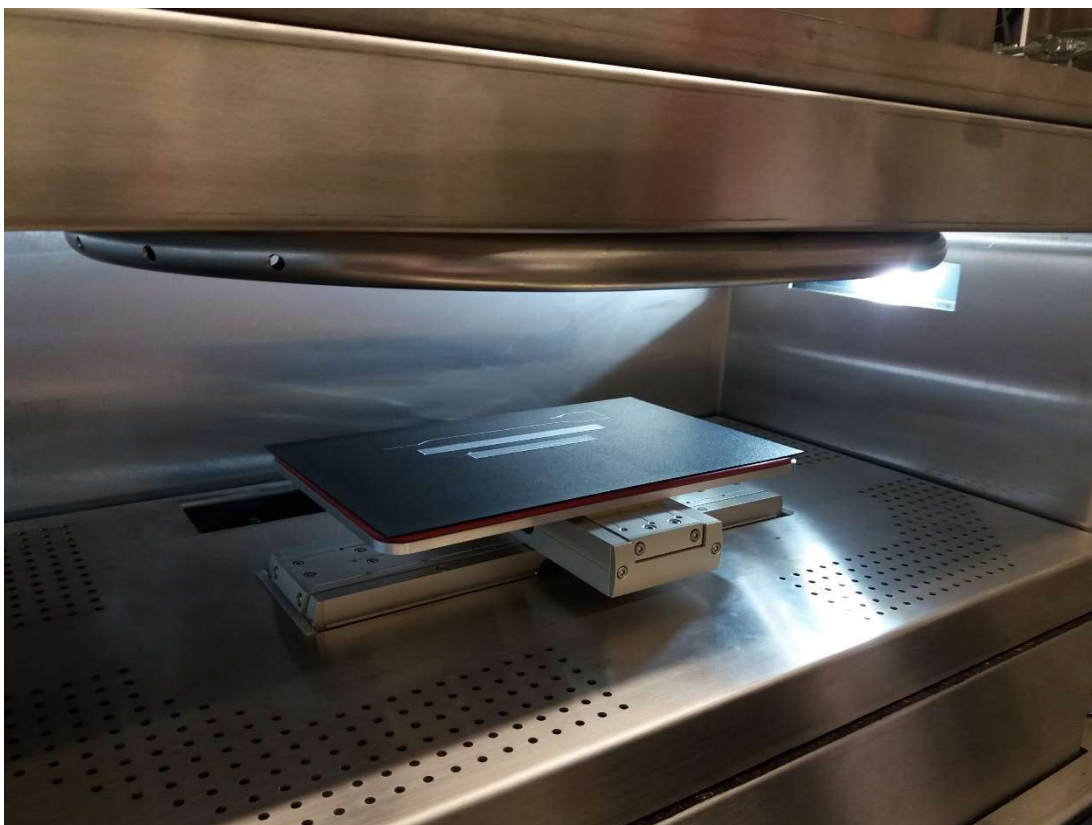
3.5. Výroba zkušebních těles technologií Freeformer

Po přenesení souborů do zařízení Freeformer, jejich načtení pro tisk a kontrole materiálu byly nastaveny teplotní parametry materiálu a komory, vzdálenost trysky od podložky, zpětný tlak, tlak šneku, velikosti objemu apod. Následovalo zahájení tisku postupně pro jednotlivé varianty orientace vrstev. byl přenesen do tiskového zařízení. (viz obr. 33).



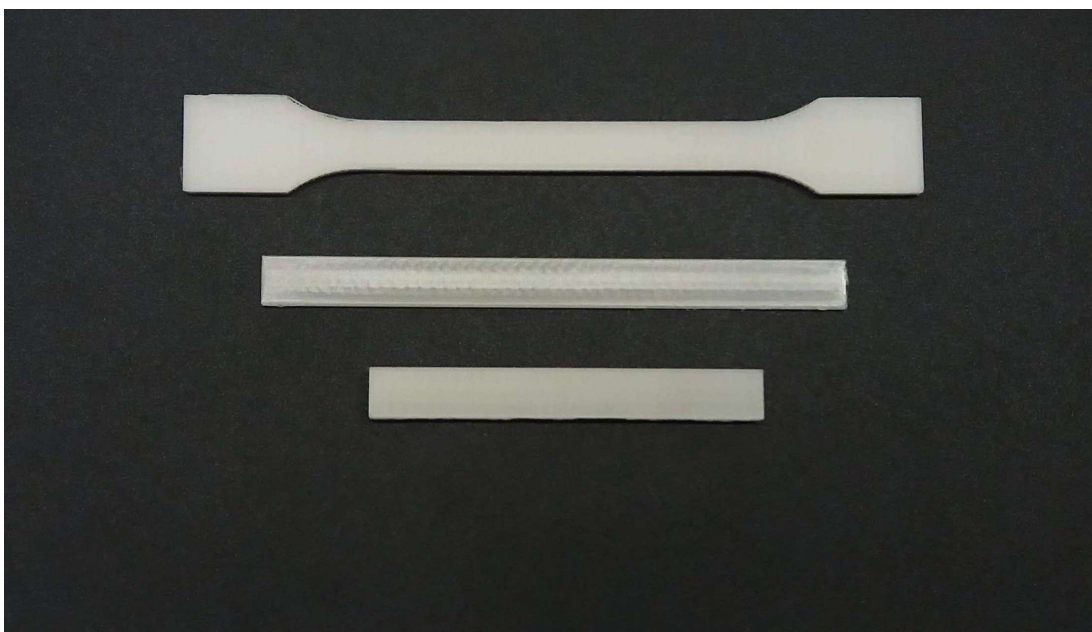
Obr. 33 Teplotní parametry pro 3D tisk

Konstrukční komora s pracovní deskou a s částečně vytisknutými vzorky je zobrazena na obr. 34.



Obr. 34 Tisková komora Freeformeru s pracovní deskou

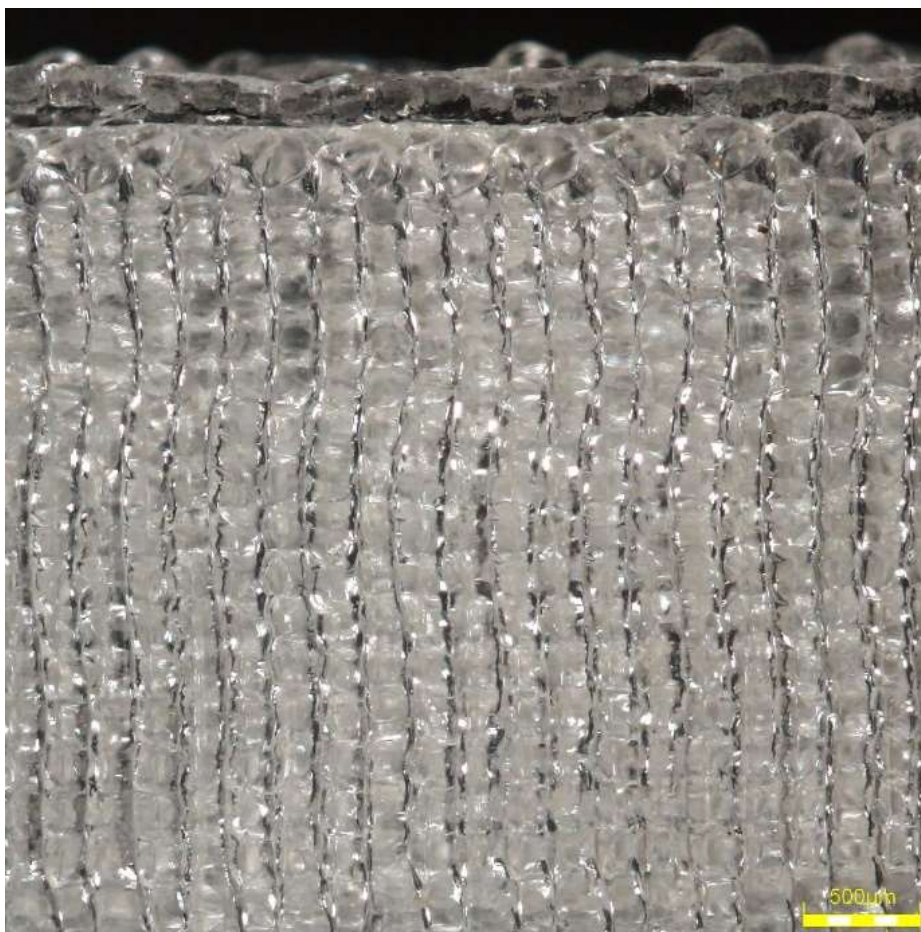
Po ukončení tisku byla tělesa spolu s podložkou vyjmuta z tiskové komory (viz obr. 35).



Obr. 35 Vytisknutá tělesa s podložkou

Následně byla tělesa snadným odloupenutím odebrána z podložky. Pro každou variantu tisku byly vyrobeny 3 sady těles po 5-ti kusech. Celkem bylo pomocí technologie Freeformer vytištěno 45 vzorků.

Povrchová struktura zkušebních těles pro vybranou orientaci tiskové vrstvy (90°) byla nasnímána digitálním mikroskopem Olympus DSX510, kde je vidět i velikost jednoho tiskového bodu viz obr. 36. (žlutá úsečka = 500 μm)



Obr. 36 100x zvětšená povrchová struktura zkušebního tělesa

3.6. Přehled zkušebních metod pro hodnocení vybraných vlastností

Mechanické vlastnosti aditivní technologií vyrobených zkušebních těles byly stanoveny při statickém zatěžování v tahu a ohybu a při rázovém namáhání. Přehled použitých metod měření je uveden v tabulce 4. Pro každou variantu tisku bylo danou zkouškou hodnoceno 5 vzorků.

Tabulka 4 Přehled použitých metod měření

Zkoumané vlastnosti	Název metody	Norma	Měření
Mechanické	Zkouška tahem	ISO 527	Modul pružnosti v tahu
			Napětí na mezi kluzu
			Poměrné prodloužení při přetržení
	Zkouška ohybem	ISO 178	Modul pružnosti v ohybu
			Pevnost v ohybu
Zkouška rázem	ISO 179-1	Rázová houževnatost	

Po každém měření byla vypočítána střední hodnota (\bar{x}) a směrodatná odchylka (s), viz rovnice (1) a (2).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

kde je:

\bar{x} ...střední hodnota výběru,

x_i ...dílní hodnota i-tého prvku výběru,

n ...počet prvků výběru.

Výroba a testování zkušebních těles z materiálu PLA připravených technologií vstřikování nebyla předmětem této diplomové práce. Výsledky byly pro vzájemné porovnání převzaty z bakalářské práce „Analýza vlastností biopolymeru s nanokrystaly celulózy povrchově upravené ligninem“. [42]

3.7. Zkouška tahem

Tahová zkouška se řadí mezi základní metody určené k hodnocení mechanických vlastností materiálu. Jedná se o tzv. destruktivní zkoušku. Zkušební těleso je natahováno ve směru podélné osy konstantní rychlostí do přetržení nebo do dosažení zvolených hodnot. V průběhu zkoušky je měřeno

zatížení, které působí na zkušební těleso a prodloužení. Doba zkoušky od zahájení až po přetržení by neměla být delší jak 60 sekund.

Zkouška byla provedena dle ČSN EN ISO 527. [43] Zkušební těleso typu A bylo upevněno v čelistech zkušebního stroje TiraTest 2300 a následně natahováno ve směru jeho podélné osy zvětšující se silou až do okamžiku, kdy došlo k jeho přetržení. Zkušební rychlost byla konstantní, 5 mm/min. V průběhu zkoušky byly zaznamenávány hodnoty působící síly a prodloužení těles a vypočteny hodnoty napětí na mezi pevnosti a poměrného prodloužení pro jednotlivé varianty orientace tiskových vrstev, které byly následně vyhodnoceny (průměrné hodnoty i se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 5, 6).

Tabulka 5 Střední hodnoty napětí na mezi pevnosti σ_m [MPa]

Napětí na mezi pevnosti σ_m [MPa]		
Vzorek	\bar{x}	s
PLA – vstřikování	71,5	±0,6
PLA – tisk I	41,7	±8,2
PLA – tisk II	40,7	±1,5
PLA – tisk III	46	±3,5

Tabulka 6 Střední hodnoty poměrného prodloužení ϵ_{tb} [%] při přetržení

Poměrné prodloužení při přetržení ϵ_{tb} [%]		
Vzorek	\bar{x}	s
PLA – vstřikování	4,9	±0,5
PLA – tisk I	3,3	±0,5
PLA – tisk II	3,7	±0,3
PLA – tisk III	4,1	±0,7

Modul pružnosti v tahu (E_t) byl získán z tahové zkoušky s rychlostí zatěžování 1 mm/min dle normy ISO 527. K měření byl použit průtahoměr Epsilon

3542010M-025-ST, s nastavenou počáteční délkou měření 50 mm. Modul pružnosti byl stanoven dle rovnice (3)

$$E_t = \frac{\sigma_{t2} - \sigma_{t1}}{\varepsilon_{t2} - \varepsilon_{t1}} \quad (3)$$

kde je:

σ_{t1} ...hodnota napětí v tahu při deformaci 0,05 % [MPa]

σ_{t2} ...hodnota napětí v tahu při deformaci 0,25 % [MPa]

ε_{t1} ...hodnota poměrného prodloužení při deformaci 0,05 % [%]

ε_{t2} ...hodnota poměrného prodloužení při deformaci 0,25 % [%]

Obdobně jako u hodnot napětí a poměrného prodloužení byly pro jednotlivé varianty orientace tiskových vrstev vypočítány hodnoty modulu pružnosti dle vzorce 3, jejichž statistické vyhodnocení je uvedeno v tab. 7

Tabulka 7 Střední hodnoty modulu pružnosti v tahu E_t [MPa]

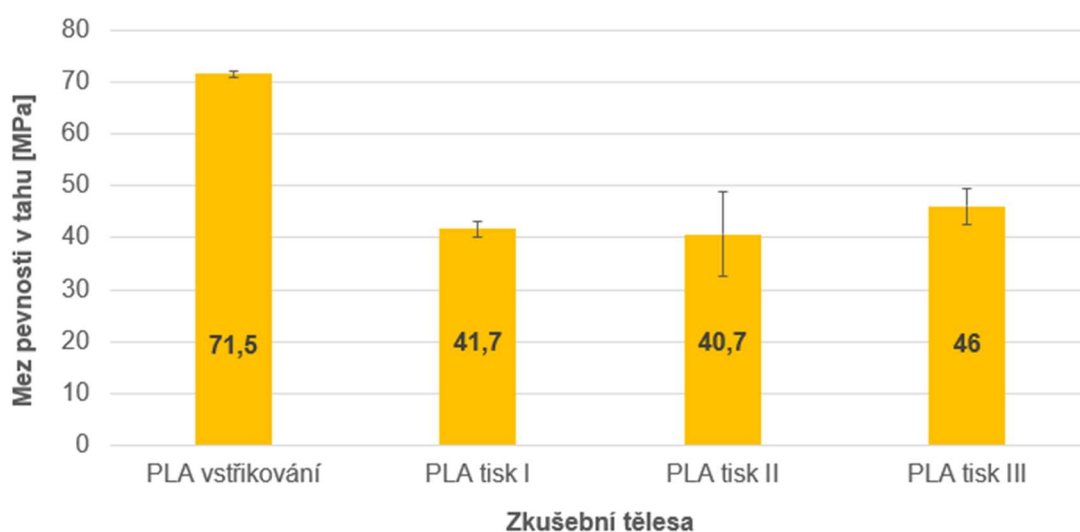
Modul pružnosti v tahu E_t [MPa]		
Vzorek	\bar{x}	s
PLA – vstřikování	3880	±55
PLA – tisk I	3408	±42
PLA – tisk II	3117	±127
PLA – tisk III	3379	±89

3.7.1. Vyhodnocení tahových vlastností

Na základě naměřených a vypočtených hodnot, uvedených v tab. 5-7, bylo vytvořeno grafické srovnání meze pevnosti v tahu, jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení a modulu pružnosti v tahu.

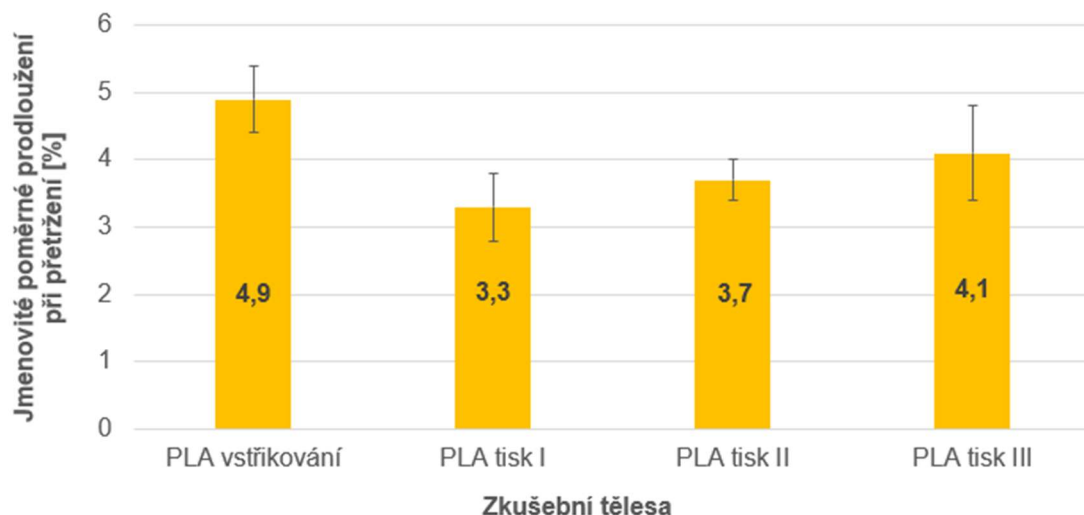
Hodnoty **meze pevnosti v tahu** vykazují u zkušebních těles vytištěných technologií Freeformer výrazný pokles, a to přibližně o 40 % v porovnání se vzorky vyrobenými technologií vstřikováním (viz obr. 37). U variant tisku I a II

je pokles cca 40 % (hodnoty mezi variantami se liší nepatrně). Obě dvě varianty byly tisknuty ve dvou krocích, kdy osy tisku byly na sebe kolmé, lišily se pouze v primárním kroku natočení osy pohybu trysky vůči pracovní desce. Dle výsledků lze tedy říci, že u těchto dvou variant změna orientace tisku nemá na pevnost v tahu vliv. U varianty tisku III je vidět zvýšení o cca 5 %. V tomto případě tisk probíhal ve čtyřech krocích.



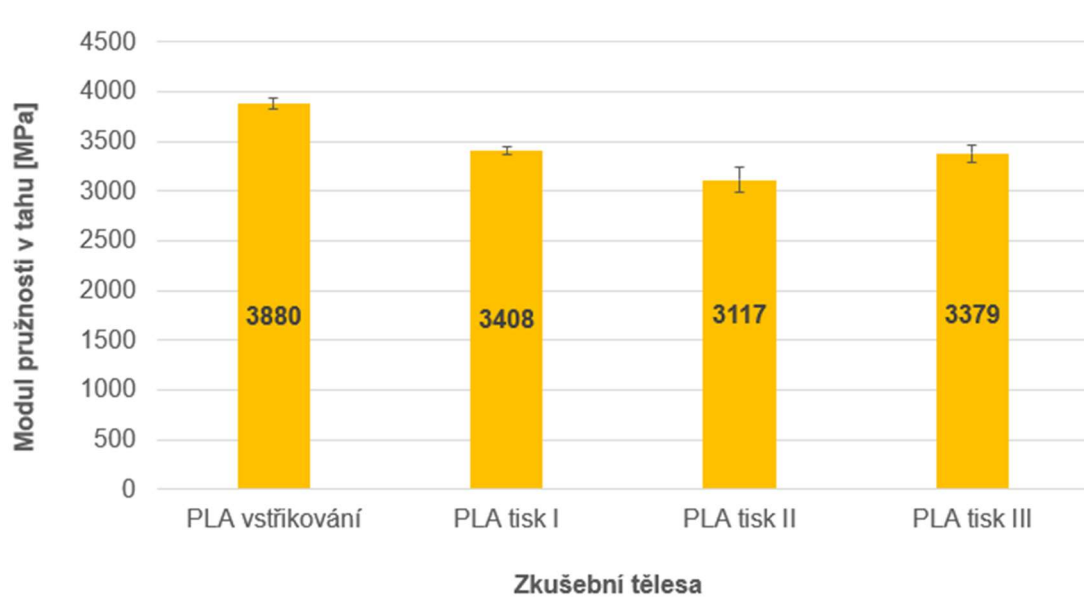
Obr. 37 Porovnání meze pevnosti v tahu

Další měřenou hodnotou bylo **jmenovité poměrné prodloužení při přetržení**. I v tomto případě výsledky naměřené pro „Freeformer vzorky“ vykazují nižší hodnoty než u těles vyrobených vstřikováním (viz obr. 38), ale rozdíl již není tak markantní, průměru cca 25 %. Navíc jsou výrazné rozdíly v závislosti na orientaci tisku vrstev zkušebních těles. Nejvíce se vstřikovaným vzorkům přiblížila varianta III – rozdíl je přibližně 17 %. U varianty II je rozdíl cca 25 % a varianty cca 32 %.



Obr. 38 Porovnání jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení

Poslední měřenou a vypočtenou hodnotou byl **modul pružnosti v tahu** (viz obr. 39). Nejvyšší hodnoty dosáhly i v tomto případě vstřikované vzorky, ale vzorky vyrobené 3D tiskem dosahují 80 % a více, což potvrzuje tvrzení výrobce. Rozdíly mezi jednotlivými variantami tisku jsou, ale nejedná se o žádné velké výkyvy. Nejvyšší modul pružnosti v tahu vykazuje varianta I (cca 88 %), nejnižší varianta II (cca 80 %)



Obr. 39 Porovnání modulu pružnosti

3.8. Zkouška ohybem

Zkouška ohybem dává důležité informace o chování těles při namáhání v ohybu. Principem zkoušky je zatěžování zkušebního tělesa ve tvaru hranolu, které je umístěno na dvou podpěrách, silou působící uprostřed těchto podpor do té doby, dokud se těleso nezlomí nebo dokud maximální hodnota deformace nedosáhne 5 %. Jde o tzv. tříbodový ohyb. Zkouška se řadí mezi destruktivní.

Zkouška ohybem byla provedena dle ČSN EN ISO 178 [44] na stroji Hounsfield H10KT. Zkušební těleso tvaru obdélníkového průřezu o rozměrech 80 x 10 x 4 mm bylo volně položeno na dvou podpěrách a následně zatěžováno trnem ležícím uprostřed těchto podpěr konstantní rychlostí 2 mm/min. (viz obr. 40) Těleso bylo zatěžováno do doby, dokud se nezlomilo nebo deformace nedosáhla hodnoty 5 %. Pevnost v ohybu (σ_{fM}) byla odečtena z grafu jako nejvyšší hodnota napětí v ohybu před porušením zkušebního tělesa. Modul pružnosti v ohybu (E_f) byl následně vypočítán dle rovnice (4) na základě hodnot napětí, které odpovídají hodnotám deformace ohybem $\varepsilon_{f1} = 0,05$ % a $\varepsilon_{f2} = 0,25$ %.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \cdot 100 \quad (4)$$

kde je:

E_f ...modul pružnosti v ohybu [MPa]

σ_{f1} ...napětí v ohybu při deformaci $\varepsilon_{f1}=0,05$ % [MPa]

σ_{f2} ...napětí v ohybu při deformaci $\varepsilon_{f2}=0,25$ % [MPa]



Obr. 40 Zkušební zařízení Hounsfield H10KT

Výsledné střední hodnoty pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu jsou uvedeny i se směrodatnými odchylkami v tab. 8, 9.

Tabulka 8 Střední hodnoty pevnosti v ohybu σ_{fm} [MPa]

Pevnost v ohybu σ_{fm} [MPa]		
Vzorek	\bar{x}	s
PLA – vstřikování	80,9	±2,1
PLA – tisk I	60,2	±10,5
PLA – tisk II	65,2	±5,9
PLA – tisk III	61,2	±3,6

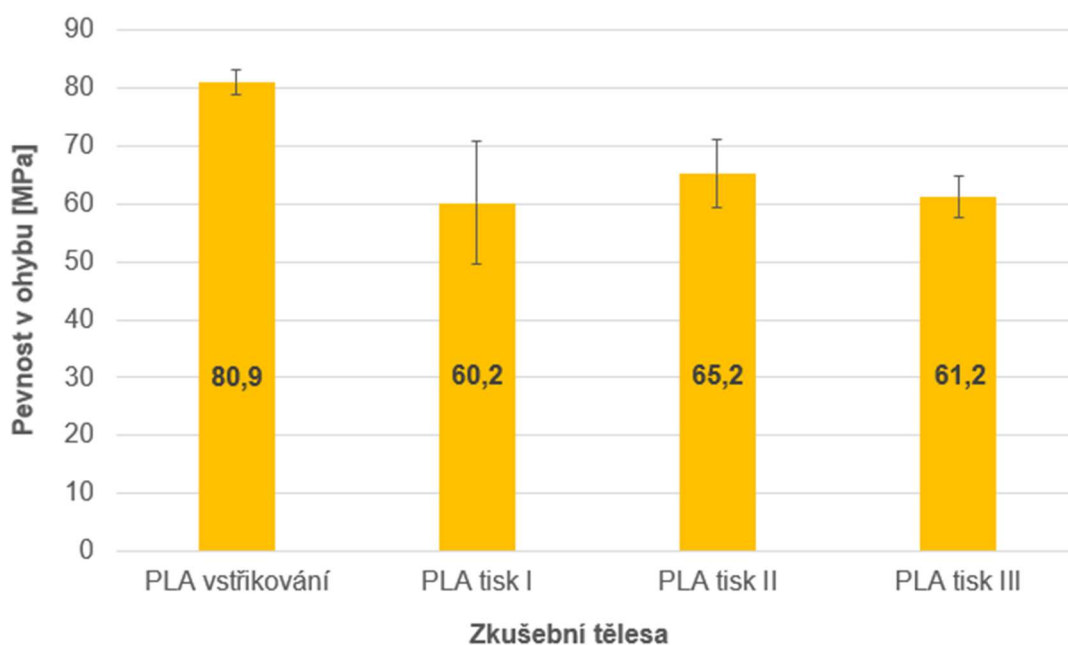
Tabulka 9 Střední hodnoty modulu pružnosti v ohybu E_f [MPa]

Modul pružnosti v ohybu E_f [MPa]		
Vzorek	\bar{x}	s
PLA – vstřikovaná	3223	±49
PLA – varianta I	3037	±47
PLA – varianta II	2836	±17
PLA – varianta III	2960	±58

3.8.1. Vyhodnocení ohybových vlastností

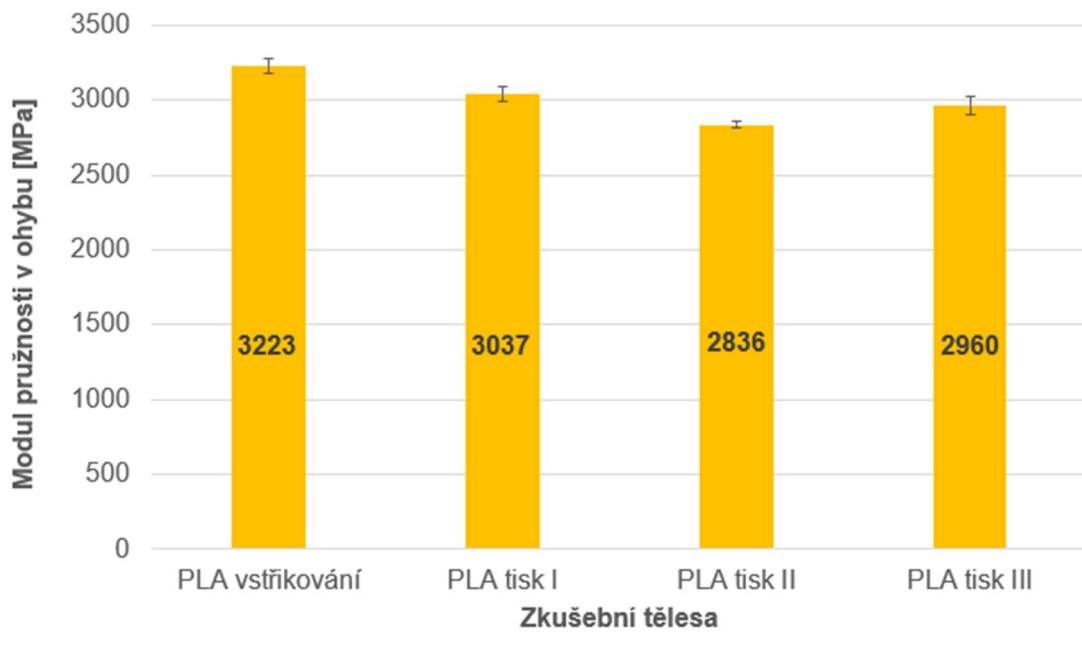
Na základě naměřených a vypočtených hodnot, uvedených v tab. 8 a 9, bylo vytvořeno grafické srovnání pevnosti v ohybu (viz obr. 41) a modulu pružnosti v ohybu (viz obr. 42).

Vzorky vyrobené technologií vstřikování vykazovaly vyšší **pevnost v ohybu** oproti vzorkům vyrobených technologií Freeformer (viz obr. 41). U variant tisku I a III v porovnání se vzorky vstřikovanými byla pevnost v ohybu o 25 % nižší. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u varianty tisku II. I zde byla střední hodnota nižší v porovnání se vstřikovanými vzorky, cca 17 %.



Obr. 41 Porovnání pevnosti v ohybu

Na obr. 42 jsou znázorněny střední hodnoty **modulu pružnosti v ohybu** pro vstřikovaná a tištěná tělesa. U těchto hodnot je patrný nejmenší rozdíl mezi vstřikovanými tělesy a tělesy vyrobenými 3D tiskem, průměru o cca 8 %. Stejně jako u předešlých zkoušek i v tomto případě vykazují vstřikované vzorky nejvyšších hodnot. Při vyhodnocení vzorků z Freeformeru je u varianty I pokles oproti vstřikovaným vzorkům o cca 5 %, u varianty III je pokles cca 8 % a u varianty II je pokles o 12,0 %. Z výsledků je zřejmé, že změna orientace tisku má na modul pružnosti v ohybu pouze minimální vliv.



Obr. 42 Porovnání modulu pružnosti v ohybu

3.9. Zkouška rázové houževnatosti

Principem zkoušky rázové houževnatosti je namáhání tělesa rázem (síla působící velmi krátkou dobu). Zkoumá rázové chování zkušebních těles za určitých podmínek rázu a hodnotí křehkost nebo houževnatost zkušebních těles s danými podmínkami zkoušky. Jedná se o zkoušku dynamickou, destruktivní.

Rázová zkouška houževnatosti byla provedena dle ISO 179-1 [45] na zařízení Resil 5.5 (viz obr. 43), které bylo před provedením zkoušky kalibrováno (tzn. rázové kladivo bylo volně spuštěno, aby bylo možné stanovit ztráty vzniklé odporem vzduchu). Zkušební těleso o rozměrech 80 x 10 x 4 mm bylo volně položeno na podpěry tak, aby směr rázu směřoval na užší stranu a následně bylo přeraženo. Energie potřebná k přeražení byla zaznamenána. Následně byla vypočtena z rovnice (5) rázová houževnatost (a_{cu}). Výsledné průměrné hodnoty rázové houževnatosti i se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 10.

$$a_{cu} = \frac{E_c}{h * b} \quad (5)$$

kde je:

E_c energie spotřebovaná při přeražení zkušební tělesa [J]

h tloušťka zkušební tělesa [mm]

b šířka zkušební tělesa [mm]

a_{cu} rázová houževnatost Charpy [kJ/m²]



Obr. 43 Zkušební zařízení Resil 5.5

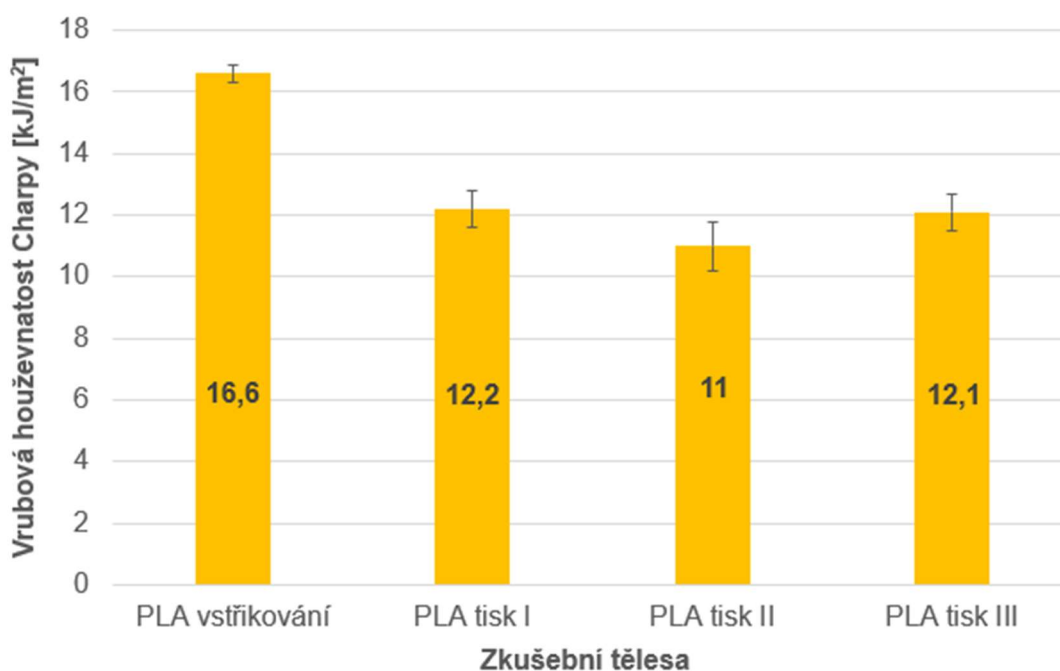
Tabulka 10 Střední hodnoty rázové houževnatosti a_{cu} [kJ/m²]

Rázová houževnatost a_{cu} [kJ/m ²]		
Vzorek	\bar{x}	s
PLA – vstřikovaná	16,6	±0,3
PLA – varianta I	12,2	±0,6
PLA – varianta II	11,0	±0,8
PLA – varianta III	12,1	±0,6

3.9.1. Vyhodnocení rázové houževnatosti

Stanovení a vyhodnocení rázové houževnatosti bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 179-1. Z naměřených a vypočtených hodnot bylo vytvořeno grafické porovnání výsledků.

Naměřené hodnoty **rázové houževnatosti Charpy** vykazují u zkušebních těles vytištěných technologií Freeformer pokles, a to přibližně průměru o 29 % v porovnání se vzorky vyrobenými vstřikováním (viz obr. 44). U variant tisku I a III se střední hodnoty liší nepatrně. Nejhorší výsledky byly získány u tiskové varianty II kde je rozdíl cca 34 %. Získaná data ukazují na souvislost orientace tiskových vrstev s rázovou houževnatostí. Varianta I je výhodnější než varianta II, což ovlivňuje i výsledky varianty III, která je kombinací předchozích dvou variant.



Obr. 44 Porovnání rázové houževnatosti Charpy

4. Závěr

Diplomová práce vypracována na téma: „Výzkum vlivu orientace vrstev při 3D tisku technologií Freeformer z materiálu PLA“ byla rozdělena na část teoretickou a část experimentální.

V teoretické části byl uveden stručný přehled aditivních technologií (se zaměřením na stereolitografii, Selective Laser Sintering, Laminated Object Manufacturing, Fused Deposition Modeling, PolyJet Matrix a Freeformer), popis biodegradovatelných polymerů (samostatná kapitola byla věnována kyselině polyléčné) a technologie vstřikování plastů.

Experimentální část byla věnována přípravě tiskových modelů, výrobě zkušebních těles a zejména testování a zhodnocení mechanických a rázových vlastností vzorků zhotovených technologií Freeformer v porovnání se vzorky vyrobenými technologií vstřikování. Cílem zkoušek bylo mj. ověřit tvrzení výrobce ARBURG GmbH + Co KG, že díly ze zařízení z Freeformeru dosahují pevnosti 80 až 95 % pevnosti vstřikovaných dílů.

Detailní výsledky porovnávající naměřené hodnoty z jednotlivých zkoušek mechanických a rázových vlastností vzorků vyrobených vstřikováním a pro technologii Freeformer tři varianty lišící se orientací tiskových vrstev jsou uvedeny v odpovídajících kapitolách experimentální části.

Souhrnné porovnání vzorků vyrobených technologiemi vstřikování a technologií Freeformer je provedeno v tabulce 11. Označení „PLA tisk Freeforme“ je průměrná hodnota ze tří variant orientace tiskových vrstev. Poslední sloupec tabulky uvádí procentuální rozdíl hodnot u vzorků vyrobených technologií vstřikování a technologií Freeformer.

Získané výsledky částečně potvrdily tvrzení výrobce ARBURG GmbH + Co KG ohledně srovnatelnosti konečných vlastností se vstřikovanými díly (viz kap. 2.1.5.6). Odpovídajících výsledků lze dosáhnout jak u modulu pružnosti v tahu, tak i v ohybu, kde je hodnota modulu u tištěných dílů téměř srovnatelná se vstřikovanými díly. Hodnoty kolem 80 % dosahují ještě i pevnost v ohybu a rázová houževnatost. Naopak u napětí na mezi pevnosti při zkoušce tahem je na cca 60 % vstřikovaných dílů. I tak se však u tištěných dílů dosahuje velmi zajímavých hodnot při srovnání s konvenčními díly. Ke zlepšení těchto hodnot

by mohla vést změna teploty tiskové komory, případně změna teploty polymeru, resp. změna hodnoty „přeplnění“ kuličky, což může být dalším tématem pro diplomovou práci.

Pokud bych měla hodnotit vliv orientace tiskových vrstev, tak změna orientace tisku má rozdílné, ale zároveň nevýrazné (jednotky procent) dopady u jednotlivých hodnocených vlastností. Lze tedy konstatovat, že orientace tiskových vrstev u technologie Freeformer nemá výrazný vliv na konečné vlastnosti u dílů vyrobených technologií 3D tisku.

Tabulka 11 Souhrnné porovnání vzorků

	PLA vstřikování \bar{x}	PLA tisk \bar{x}	Rozdíl %
Napětí na mezi kluzu σ_m	71,5 MPa	42,8 MPa	60 %
Poměrné prodloužení při přetržení ϵ_{tb}	4,9 %	3,7 %	75 %
Modul pružnosti v tahu E_t	3880 MPa	3301 MPa	85 %
Pevnost v ohybu σ_{fm}	80,9 MPa	62,2 MPa	77 %
Modul pružnosti v ohybu E_t	3223 MPa	2944 MPa	92 %
Rázová houževnatost a_{cu}	16,6 l/mm ²	11,8 l/mm ²	71 %

Výsledky této diplomové práce potvrdily hlavní výhody aditivních technologií, kterými jsou rychlost, flexibilita a nízké náklady. Tyto technologie jsou tedy vhodnou a použitelnou metodou pro malovýrobu, tisk prototypů a aplikační možnosti nových technologií. Pro velkosériovou produkci jsou ale zatím stále preferovány tradiční technologie.

Aditivní technologie od svých počátků 80. letch 20. století urazily značný kus cesty, ale než se stanou běžnou součástí výrobních procesů budou muset ještě velký kus cesty urazit. Zde se otevírá velký prostor pro akademickou i komerční sféru zaměřenou na zdokonalování stávajících i objevování nových technologií a materiálů.

Seznam použité literatury

[1] CHAPULA, Michal. Novinky od ČÚZK. *pk model* [online]. 2012 [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <http://www.pkmodel.cz/images/geobusiness-2012-01-3Dtisk.pdf>

[2] *Principles of Additive Manufacturing.*, UKESSAYS [online]. UK, 2018 [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <https://www.ukessays.com/essays/engineering/principles-of-additive-manufacturing-engineering-essay.php>

[3] HODEK, Josef. Aditivní technologie. *Docplayer* [online]. Dobřany, 2013 [cit. 2019-02-02]. Dostupné z <http://docplayer.cz/18792004-Aditivni-technologie-zprava-o-stavu-3d-tisku-pro-ceskou-technologickou-platformu-strojitenstvi-o-s-josef-hodek.htm>

[4] What is 3D Printing?. *3D PRINTING.COM* [online]. 2019 [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <https://3dprinting.com/what-is-3d-printing/>

[5] The Free Beginner's Guide. *3D PRINTING INDUSTRY* [online]. 2017 [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <http://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide#02-history>

[6] obrázek: *První 3D tiskárna SLA-1* [online]. [cit. 2019-03-09] <https://3dprintingindustry.com/news/honey-like-inks-lead-new-3d-printing-method-106565/>

[7] PRŮŠA, Josef a Michal PRŮŠA. *Základy 3D tisku* [online]. Praha, 2014 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <https://www.prusa3d.cz/wp-content/uploads/zaklady-3d-tisku.pdf>

[8] Kam směřuje budoucnost 3D tisku. *MCEA* [online]. 2016 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <https://www.mcae.cz/cs/kam-smeruje-budoucnost-3d-tisku/>

[9] MATĚJKA, Jaroslav. *Problematika 3D tisku transparentního materiálu* [online]. Liberec, 2015 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/25727/Problematika_3D_tisku_t_ransparentniho_materialufin.pdf?sequence=-1&isAllowed=y. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.

- [10] Přehled technologií 3D tisku. *dk metal* [online]. 2018 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <http://www.dkmp.cz/o-nas/detail/Prehled-technologii-3D-tisku>
- [11] Polyjet Matrix. *3d PRINTERS CANADA* [online]. [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <http://www.3dprinterscanada.com/polyjet-matrix.php>
- [12] Aditivní technologie – metody Rapid Prototyping [online]. Brno [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: http://ust.fme.vutbr.cz/obrabeni/podklady/sto_bak/cv_STV_04_Aditivni_technologie_metody_Rapid_Prototyping.pdf
- [13] Selective Laser Sintering. *3D SYSTEMS* [online]. 2019 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <https://www.3dsystems.com/selective-laser-sintering>
- [14] obrázek: *Princip technologie SLS* [online]. [cit. 2019-03-09] <https://www.manufacturingguide.com/en/selective-laser-sintering-sls>
- [15] JERMANN, Michael. Laminate object manufacturing: LOM. *Makes Parts Fast* [online]. 2013 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <https://www.makepartsfast.com/laminate-object-manufacturing-lom/>
- [16] obrázek: *Princip technologie LOM* [online]. [cit. 2019-03-09] <https://slideplayer.com/slide/3836455/>
- [17] FDM Technology. *TECH-LABS* [online]. [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <https://tech-labs.com/fdm-technology>
- [18] Přehled technik využití při Rapid Prototyping [online]. Liberec, 2012 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: http://www.kvs.tul.cz/download/rapid_prototyping/P%C5%99ehled%20technik%20vyu%C5%BE%C3%ADvan%C3%BDch%20p%C5%99i%20Rapid%20Prototyping.pdf
- [19] 3D-Drucker-Material-Die große Übersicht der Materialien für den 3D-Druck. *3D Grenzenlos Magazin* [online]. 2018 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <https://www.3d-grenzenlos.de/3d-drucker-material/>
- [20] 3D tiskové materiály – jak fungují. *3D tiskárny* [online]. [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <http://www.3dtiskarny.info/recenze/srovnani-3d-tiskovych-strun/>
- [21] PRŮŠA, Josef. Průvodce materiály. *Prusa Research* [online]. 2019 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <https://www.prusa3d.cz/materialy/>

- [22] Fenomén dneška se jmenuje 3D tisk. *MKF* [online]. [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <https://mk-eshop.cz/info/prehled-a-popis-materialu-pro-3d-tisk>
- [23] KROISOVÁ, D. *Biodegradovatelné polymery*, Liberec, Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9
- [24] JACOBSEN, Sven. *Poly lactide: Biologisch abbaubare Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen für neue Anwendungen* [online]. 2000 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <https://elib.uni-stuttgart.de/bitstream/11682/1537/1/jacobsen.pdf>
- [25] WIECHOCZEK, Dagmar. Der spezielle Polyester: Polymilchsäure. *Chemieunterricht* [online]. 2009 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <http://www.chemieunterricht.de/dc2/plaste/poly-ms.htm>
- [26] THOMAS, S., Y. GROHENS a P. JYOTISHKUMAR. *View Table of Contents for Characterization of Polymer Blends Characterization of Polymer Blends* [online]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015 [cit. 2019-03-09]. ISBN 9783527645602. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527645602>
- [27] Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *MIT* [online]. 2016 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <https://dspace.mit.edu/openaccess-disseminate/1721.1/1112940>
- [28] HENTON, D. GRUBER, P. LUNT, J. RANDALL, J. *Poly lactic acid technology. Natural fibers, biopolymers and biocomposites*. 2005, s. 527 – 578.
- [29] SHUICHI, Sato a Gondo DAIKI. Effects of various liquid organic solvents on solvent-induced crystallization of amorphous poly(lactic acid) film. *Wiley* [online]. 2012 [cit. 2019-03-10]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.38833>
- [30] obrázek: GEBHARDT, Andreas. *Rapid prototyping*. 1st ed. Munich: Hanser Publishers, 2003, xv, 379 s. ISBN 34-462-1259-0
- [31] Biopolymere. *3-N* [online]. 2019 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <https://www.3-n.info/themenfelder/stoffliche-nutzung/biopolymere.html>

- [32] obrázek: *Biodegradace jednorázového kelímku vyrobeného z PLA* [online]. [cit. 2019-03-09] https://www.researchgate.net/figure/Biodegradation-of-a-disposable-cup-made-from-PLA-Time-sequence-1-day-15-days-30-days_fig6_276060634
- [33] *2019 World Population by Country* [online]. [cit. 2019-03-03]. Dostupné z: <http://worldpopulationreview.com/>
- [34] *World Population Prospects: The 2017 Revision* [online]. 21.6.2017 [cit. 2019-03-03]. Dostupné z: <https://www.un.org/development/desa/publications/world-population-prospects-the-2017-revision.html>
- [35] LENFELD, Petr. *Strojírenské fórum - Moderní výrobní technologie a materiály: Příroda se dostává do průmyslu* [online]. [cit. 2019-03-29]. Dostupné z: https://www.strojirenskeforum.cz/prednasky-liberec-2019_mw37
- [36] VENCLOVÁ, Barbora. *Cukrová řepa, plodina s vysokým produkčním potenciálem* [online]. 3.10.2018 [cit. 2019-03-29]. Dostupné z: <https://www.uroda.cz/cukrova-repa-plodina-s-vysokym-produkcnim-potencialem/>
- [37] LENFELD, Petr. *Technologie vstříkování* [online]. Liberec, 2015 [cit. 2019-03-03]. ISBN 978-80-88058-74-8. Dostupné z: <https://publi.cz/books/184/Impresum.html>
- [38] *Vstříkování plastů. KSP. TUL* [online]. Liberec [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/04.htm
- [39] ZLOCH, Marek. *Freeformer. Marek ZLoch* [online]. 2014 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <http://www.marekzloch.cz/freeformer/>
- [40] *Aditivní výroba. ARBURG* [online]. [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: <https://www.arburg.com/cs/cz/spektrum-sluzeb/aditivni-vyroba/>
- [41] *Layered Functional Parts on an Industrial Scale. ARBURG* [online]. 2014 [cit. 2019-03-09]. Dostupné z: https://www.arburg.com/fileadmin/redaktion/sonstiges/arburg_ku_additive_manufacturing_2014_8.pdf

[42] FRIEDA, Tomáš. *Analýza vlastností biopolymeru s nanokrystaly celulózy povrchově upravené ligninem* [online]. Liberec, 2017 [cit. 2019-03-25].

Dostupné z:

https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/151001/bakalarska_prace_2017_Tomas_Frieda.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

Bakalářské práce. Technická univerzita Liberec. Vedoucí práce Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

[43] ČSN EN ISO 527-1,2. Plasty – Stanovení vlastností. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012. Řadící znak 64 0604.

[44] ČSN EN ISO 178. Plasty – Stanovení ohybových vlastností. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. Řadící znak 64 0607.

[45] ČSN EN ISO 179-1. Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. Řadící znak 64 0612.

Seznam příloh

Příloha 1 Materiálový list Ingeo 3251D

Příloha 1: PLA materiálový list PLA Ingeo 3251D

Ingeo™ Biopolymer 3251D



Injection Molding Process Guide

Ingeo biopolymer 3251D is designed for injection molding applications. This polymer grade has a higher melt flow capability than other Ingeo resin grades currently in the marketplace. The higher flow capability allows for easier molding of thin-walled parts.

It is designed for injection molding applications, both clear and opaque, requiring high gloss, UV resistance and stiffness.

Processing Information

Ingeo biopolymer 3251D can be processed on conventional injection molding equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. Mold flow is highly dependent on melt temperature. In order to control melt temperature, it is recommended to balance screw speed, back pressure, and process temperature. Injection speed should be medium to fast.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 3251D is not compatible with a wide variety of other resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymer into the extruder at the operating conditions used in step one.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

Typical Material & Application Properties		
Physical Properties	Ingeo 3251D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	80	D1238
MFR, g/10 min (190°C, 2.16kg)	35	D1238
Relative Viscosity	2.5	
Crystalline Melt Temperature (°C)	155-170	D3418
Glass Transition Temperature (°C)	55-60	D3418
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	9,000 (62)	D638
Tensile Elongation, %	3.5	D638
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Flexural Strength (MPa)	15,700 (108)	D790
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

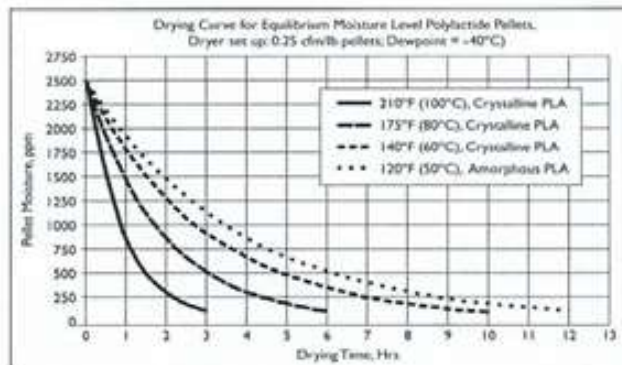
Note: These are starting points and may need to be optimized.

Drying

Inline drying is recommended for Ingeo biopolymers. A moisture content of less than 0.010% (100 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Polymer is supplied in foil-lined boxes or bags dried to <250 ppm. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly dry and reseal any unused material. The drying curves for both amorphous and crystalline resins are shown to the right.

Note: Amorphous polymer must be dried below 120F (50C).

Processing Temperature Profile		
Melt Temp.	370-410°F	188-210°C
Feed Throat	70°F	20°C
Feed Temp.	330-350°F	166-177°C
Compression Section	360-380°F	182-193°C
Metering Section	370-400°F	188-205°C
Nozzle	370-400°F	188-205°C
Mold	75°F	25°C
Screw Speed	100-200 rpm	
Back Pressure	50-100 psi	
Mold Shrinkage	.004 in/in. +/- .001	



Příloha 1: PLA materiálový list PLA Ingeo 3251D

Ingeo™ Biopolymer 3251D



Compostability

Composting is a method of waste disposal that allows organic materials to be recycled into a product that can be used as a valuable soil amendment. Ingeo biopolymer is made of polylactic acid, a repeating chain of lactic acid, which undergoes a 2-step degradation process. First, the moisture and heat in the compost pile attack the polymer chains and split them apart, creating smaller polymers, and finally, lactic acid. Microorganisms in compost and soil consume the smaller polymer fragments and lactic acid as nutrients. Since lactic acid is widely found in nature, a large number of organisms metabolize lactic acid. At a minimum, fungi and bacteria participate in this degradation process. The end result of the process is carbon dioxide, water and also humus, a soil nutrient. This degradation process is temperature and humidity dependent. Regulatory guidelines and standards for composting revolve around four basic criteria: Material Characteristics, Biodegradation, Disintegration, and Ecotoxicity. Description of the requirements of these testing can be found in the appropriate geographical area: DIN V 54900-1 (Germany), EN 13432 (EU), ASTM D 6400 (USA), GreenPla (Japan). This grade of Ingeo biopolymer meets the requirements of these four standards with limitation of maximum thickness 3.2mm.

Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa-fcn.html>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Commission Directive 2002/72/EC as amended by 2004/19/EC, 2005/79/EC, 2007/19/EC, 2008/39/EC, and 2009/975/EC. No SML's for the above referenced grade exist in Commission Directive 2002/72/EC or as amended by 2004/19/EC, 2005/79/EC, 2007/19/EC, 2008/39/EC, 2009/975/EC.

NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU-Directive 2002/72/EC, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with EU-Directive 2002/72/EC the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in EU-Directives 93/8/EEC (amending 82/711/EEC) and 85/572/EEC

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11. It is recoverable in the form of material recycling, energy recovery, composting, and biodegradable per Annex II point 3, subject to the standards of the local community. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

Příloha 1: PLA materiálový list PLA Ingeo 3251D

Ingeo™ Biopolymer 3251D



Safety and Handling Considerations

Material Safety Data (MSD) sheets for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks LLC. MSD sheets are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations, such as OSHA (U.S.A.), MAK (Germany), or WHMIS (Canada). MSD sheets are updated regularly; therefore, please request and review the most current MSD sheets before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion, or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication. Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator. Pellets or beads may present a slipping hazard. Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 170°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions.

Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses if there is a potential for exposure to particles which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, use a full-face respirator. No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred options include recycling into the process or sending to an industrial composting facility, if available; otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. (For example, in the U.S.A., see 40 CFR, Part 261, "Identification and Listing of Hazardous Waste.") All disposal methods must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets are not a problem in the environment except under unusual circumstances when they enter the marine environment. They are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by waterfowl or aquatic life, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the ocean or any other body of water.

Product Stewardship

NatureWorks LLC has a fundamental duty to all those that make and use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, then take appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks LLC encourages its customers and potential users of its products to review their applications for such products from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks LLC literature, including Material Safety Data sheets, should be consulted prior to the use of the company's products. These are available from your NatureWorks LLC representative.

NOTICE: No freedom from any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR USE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: NatureWorks LLC does not recommend any of its products, including samples, for use as: Components of, or packaging for, tobacco products; Components of products where the end product is intended for human or animal consumption; In any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues; As a critical component in any medical device that supports or sustains human life; In any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women; and in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).

NatureWorks LLC
15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345