



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV BIO-PIGMENTŮ NA VLASTNOSTI PLA MATERIÁLŮ PRO 3D TISK

THE EFFECT OF BIO-PIGMENTS ON THE PROPERTIES OF PLA MATERIALS FOR 3D PRINTING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Vacula

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Přemysl Menčík, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1998/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Jan Vacula**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Přemysl Menčík, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Vliv bio-pigmentů na vlastnosti PLA materiálů pro 3D tisk

Zadání diplomové práce:

Rešerše na téma pigmenty v komerční plastikářské sféře.
Možné alternativy komerčních syntetických pigmentů barvivy přírodního původu.
Výběr bio-barviv a jejich charakterizace.
Příprava koncentrační řady vzorků na bázi PLA pro zpracování 3D tiskem.
Charakterizace tiskových vlastností a vlivu pigmentů na termické a mechanické vlastnosti připravených materiálů.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.4.2024:

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

Bc. Jan Vacula
student

Ing. Přemysl Menčík, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá studiem vlivu barviv přírodního původu na vlastnosti kyseliny polymléčné (PLA) pro 3D tisk metodou FDM. V případě výroby 3D tiskových strun bylo důležité znát chování bio-barviv v materiálu. K zjištění termické stability bio-barviv byla provedena termogravimetrická analýza (TGA). Na základě výsledných termických stabilit bylo následně vybráno sedm bio-barviv, ze kterých byly připraveny koncentrační řady ve formě 3D tiskových strun. Pomocí gelové permeační chromatografie (GPC) byl definován vliv přidání bio-barviv do polymerní matrice kyseliny polymléčné. Pro stanovení vlivu bio-barviv na mechanické vlastnosti připravených materiálů byla vybrána tahová zkouška a třibodová ohybová zkouška. Bylo zjištěno, že přidáním bio-barviv nedochází k výraznému poklesu mechanických vlastností. Dále byla zkoumána UV stabilita pomocí urychlené expozice v komoře s xenonovou výbojkou. Pomocí kolorimetrického vyhodnocení byl definován vliv UV záření na jednotlivá bio-barviva. Výsledky byly klíčové pro další vývoj a optimalizaci využití přírodních barviv ve výrobním procesu 3D tiskových strun.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kyselina polymléčná (PLA), přírodní barviva, 3D tisk, FDM, aditivace, mechanické testy, termická stabilita, světlostálost

ABSTRACT

This thesis deals with the influence of naturally derived dyes on the properties of polylactic acid (PLA) for 3D printing using the FDM method. In the production of 3D printing filaments, it was crucial to understand the behavior of bio-dyes within the material. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed to determine the thermal stability of the bio-dyes. Based on the resulting thermal stabilities, seven bio-dyes were selected from which concentration series were prepared in the form of 3D printing filaments. The influence of adding bio-dyes to the PLA polymer matrix was defined using gel permeation chromatography (GPC). To assess the impact of bio-dyes on the mechanical properties of the materials, tensile testing and three-point bending tests were chosen. It was found that adding bio-dyes does not significantly reduce mechanical properties. Furthermore, UV stability was investigated through accelerated exposure in a chamber with a xenon lamp. The influence of UV radiation on individual bio-dyes was defined through colorimetric evaluation. The results were key for further development and optimization of the use of natural dyes in the manufacturing process of 3D printing filaments.

KEYWORDS

Polylactic acid (PLA), natural dyes, 3D printing, FDM, additivation, mechanical testing, thermal stability, lightfastness

VACULA, Jan. *Vliv bio-pigmentů na vlastnosti PLA materiálů pro 3D tisk* [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-04-29]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156297>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Přemysl Menčík.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval panu Ing. Přemyslu Menčíkovi Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování diplomové práce. Současně bych chtěl poděkovat Mgr. Radku Přikrylovi Ph.D. a celému týmu za odbornou pomoc při vypracování této práce. V neposlední řadě patří obrovské poděkování mé rodině, bez které bych tuto práci nemohl dokončit.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Materiály pro 3D tisk.....	9
2.1.1	Syntetické polymery.....	10
2.1.1.1	Akrylonitrilbutadienstyren (ABS)	10
2.1.1.2	Polyethylentereftalát – glykol (PET-G)	10
2.1.2	Biodegradabilní polymery.....	11
2.1.2.1	Kyselina polyléččná (PLA)	11
2.1.2.2	NonOilen.....	12
2.2	Pigmenty a barviva	13
2.2.1	Pigmenty.....	13
2.2.1.1	Vlastnosti	13
2.2.1.2	Anorganické pigmenty	15
2.2.1.3	Organické pigmenty	16
2.2.2	Barviva	17
2.2.3	Barvení plastů.....	19
2.3	Zpracovatelské metody.....	19
2.3.1	Extruze	19
2.3.2	Fused Deposition Modeling (FDM).....	21
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1	Výroba vzorků	23
3.1.1	Barviva přírodního původu	23
3.1.1.1	Anatto.....	24
3.1.1.2	β-Karoten	24
3.1.1.3	Blauholextrakt.....	24
3.1.1.4	Catechu	24
3.1.1.5	Indigo Blatter	24
3.1.1.6	Indigo Echt.....	24
3.1.1.7	Kurkuma	24
3.1.1.8	Lac Dye.....	25
3.1.1.9	MayaBlau.....	25
3.1.1.10	Redbeet	25
3.1.1.11	Santalové dřevo.....	25

3.1.2	Příprava masterbatchů	25
3.1.3	Příprava 3D tiskových strun – filamentů.....	27
3.1.4	Příprava zkušebních těles – FDM tiskárna.....	28
3.2	Charakterizační metody	30
3.2.1	Termogravimetrická analýza	30
3.2.2	Gelová permeační chromatografie	30
3.2.3	Reologie připravených masterbatchů	30
3.2.4	Světlostálost	30
3.2.5	Tahová zkouška	31
3.2.6	Ohybová zkouška	31
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	32
4.1	Termická stabilita vybraných bio-barviv	32
4.2	Vliv bio-barviv na molekulové hmotnosti masterbatchů	33
4.3	Optická mikroskopie masterbatchů	34
4.4	Vliv bio-barviv na reologii připravených masterbatchů.....	36
4.5	Výroba 3D tiskových strun.....	36
4.6	Světlostálost.....	37
4.7	Tiskové vlastnosti	39
4.8	Tahová zkouška	43
4.8.1	Korekce naměřených hodnot.....	43
4.8.2	Vliv koncentrace bio-barviva na mechanické vlastnosti materiálů v tahu.....	46
4.8.3	Vliv bio-barviv na mechanické vlastnosti materiálů v tahu.....	50
4.9	Ohybová zkouška	54
4.9.1	Korekce naměřených hodnot.....	54
4.9.2	Vliv koncentrace bio-barviva na mechanické vlastnosti materiálů v ohybu.....	57
4.9.3	Vliv bio-barviv na mechanické vlastnosti materiálů v ohybu.....	62
5	ZÁVĚR.....	65
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	66
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	72
7.1	Seznam použitých zkratk	72
7.2	Seznam použitých symbolů	73

1 ÚVOD

V současné době se aditivní technologie stávají čím dál používanějšími v různých průmyslových i domácích aplikacích díky svému širokému spektru využití. Producenti aditivních výrobních zařízení vyvíjejí stále nové technologie, které např. snižují dobu výroby požadovaných produktů. Doba výroby je totiž jedním z limitujících faktorů použití této technologie. Dále dochází ke zjednodušování softwarového rozhraní zařízení, čímž se rozšiřuje dostupnost a použitelnost aditivní výroby pro širší spektrum uživatelů.

Aditivní technologie nabízí široké spektrum využitelných materiálů pro výrobu. Každá technika nabízí různé možnosti. V případě polymerů se jedná například o FDM (Fused Deposition Modeling). Jedná se o nejpoužívanější typ aditivní technologie rozšířený i v domácích aplikacích. Kovové materiály a jejich slitiny se dají nejčastěji zpracovávat pomocí Powder Bed Fusion (PBF) a Direct Energy Deposition (DED). Jedná se o technologie, které využívají vysoce výkonný zdroj k tavení kovového prášku. Dále lze zmínit použití kompozitních a keramických materiálů [1].

K barvení polymerních materiálů se nejčastěji používají syntetická barviva a pigmenty, jelikož dosahují lepších vlastností než barviva přírodního původu. U nižších koncentrací je intenzita zbarvení znatelnější a jsou stabilnější než koloranty přírodního původu. Nicméně tyto syntetické koloranty mohou mít negativní dopad na zdraví, včetně možných alergických až karcinogenních účinků. Se zvyšujícím se zájmem o ekologickou bezpečnost dochází k vývoji přírodních barviv k barvení polymerů. Přírodní barviva, která se získávají z rostlin, živočichů a minerálů představují udržitelné produkty s minimálním negativním vlivem na životní prostředí. Tato barviva se začínají používat nejen při barvení textilií, ale i jako složky do potravin a kosmetických přípravků [2]. V posledních letech dochází ke komercializaci těchto přírodních barviv, jelikož výrobci se snaží o vývoj udržitelných zdrojů těchto přírodních kolorantů. Společnosti jako Lifocolor Farben GmbH & Co.KG a BASF SE postupně představují koncentráty z přírodních surovin, které slouží jako prekurzory k barvení polymerních materiálů.

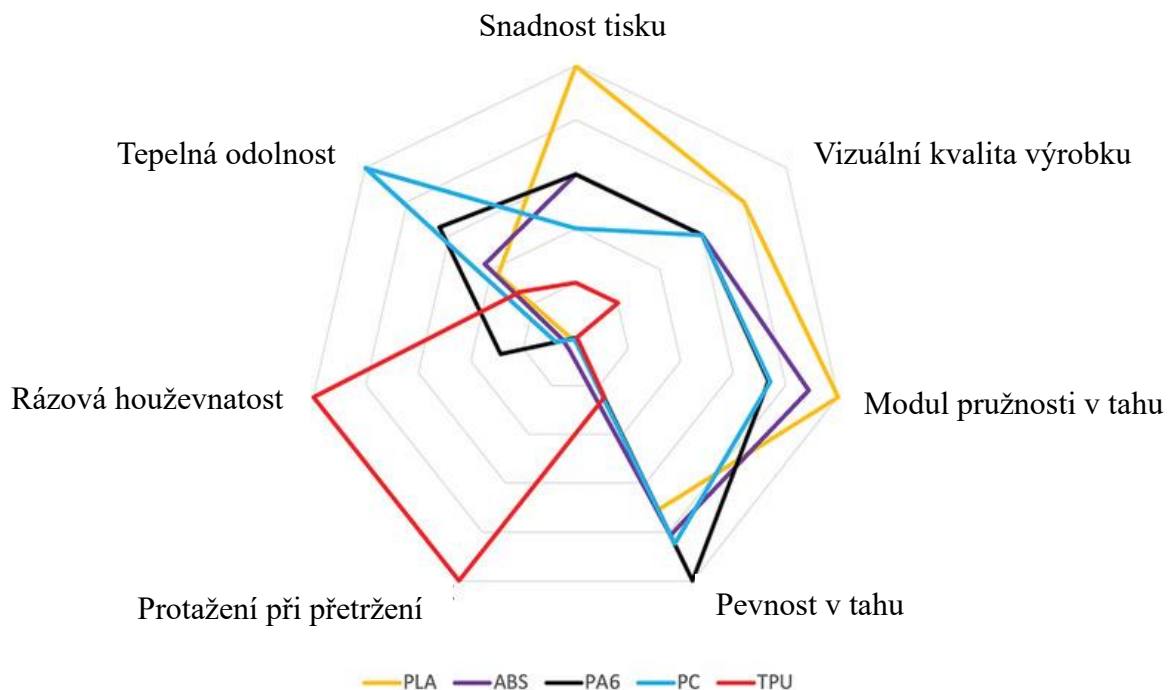
Cílem diplomové práce je identifikovat vhodná přírodní barviva, připravit z nich barevné koncentráty (masterbatche) a následně pomocí těchto masterbatchů připravit koncentrační řadu 3D tiskový strun. Dále je cílem charakterizovat jejich tiskové vlastnosti, vliv na termické a mechanické vlastnosti připravených materiálů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Materiály pro 3D tisk

Pomocí 3D tisku lze vyrobit vzorky z různých materiálů. V současné době se především používají polymery, kovy, keramika a jejich různé kombinace ve formě kompozitních materiálů. Pro metodu Fused Deposition Modeling (FDM) se používají termoplasty, jako např. kyselina polyléčná, akrylonitril butadien styren (ABS) a polyethylentereftalát glykol (PET-G). V poslední době se dají zpracovávat i termoplasty s vyššími teplotami tání, jako jsou např. polyetheretherketon (PEEK) a polymethylmethakrylát (PMMA). Dochází totiž ke zdokonalování tiskáren, které jsou schopné operovat ve vyšších teplotách. Avšak tyto polymerní materiály vyžadují určitou zkušenost s ovládním a nastavením parametrů tisku [3].

Sola A. ve své práci popisuje vlastnosti vybraných materiálů souvisejících s FDM. Tyto vlastnosti jsou vzájemně porovnány v grafu na **obr. 1**. Graf obsahuje informace o kyselině polyléčné (PLA), akrylonitril butadien styrenu (ABS), polyamidu 6 (PA 6), polykarbonátu (PC) a termoplastickém uretanu (TPU).



Obr. 1: Srovnání vybraných vlastností nejpoužívanějších materiálů na 3D tisk [4]

Dle těchto výsledků lze potvrdit, že neexistuje univerzální materiál, ale že každý je nějakým způsobem unikátní. Kyselina polyléčná je považována za termoplast, který je nejsnáze tisknutelný, bohužel její mechanické vlastnosti jsou horší v porovnání s ostatními polymery. PLA je velmi křehký, což je limitujícím faktorem při použití ke konstrukčním účelům.

Vývoj nových materiálů pro FDM technologii představuje náročný proces. Lze zmínit např. plnění termoplastů elektricky vodivými aditivami. Nicméně se zvyšujícím se zastoupením plniva schopnost tisku klesá, jelikož se výrazně mění reologické vlastnosti materiálu. Momentálně je velká pozornost věnována kompozitním materiálům a různým polymerním směsím [4].

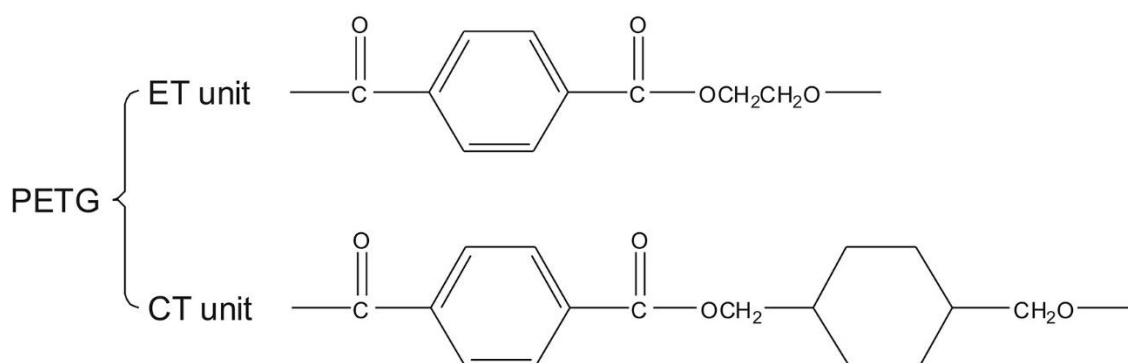
2.1.1 Syntetické polymery

2.1.1.1 Akrylonitrilbutadienstyren (ABS)

ABS je jeden z nejběžněji používaných materiálů v 3D tisku. Jedná se o amorfni polymer, jelikož polybutadien není chemicky kompatibilní se styren-akrylovými řetězci (SAN). Tato skutečnost mu navíc dodává možnost ovlivňovat výsledné vlastnosti při změně poměru polybutadien/SAN. Tento polymer vyniká dobrou houževnatostí, rozměrovou stálostí a dobrými vlastnostmi za nízkých teplot [5].

2.1.1.2 Polyethylentereftalát – glykol (PET-G)

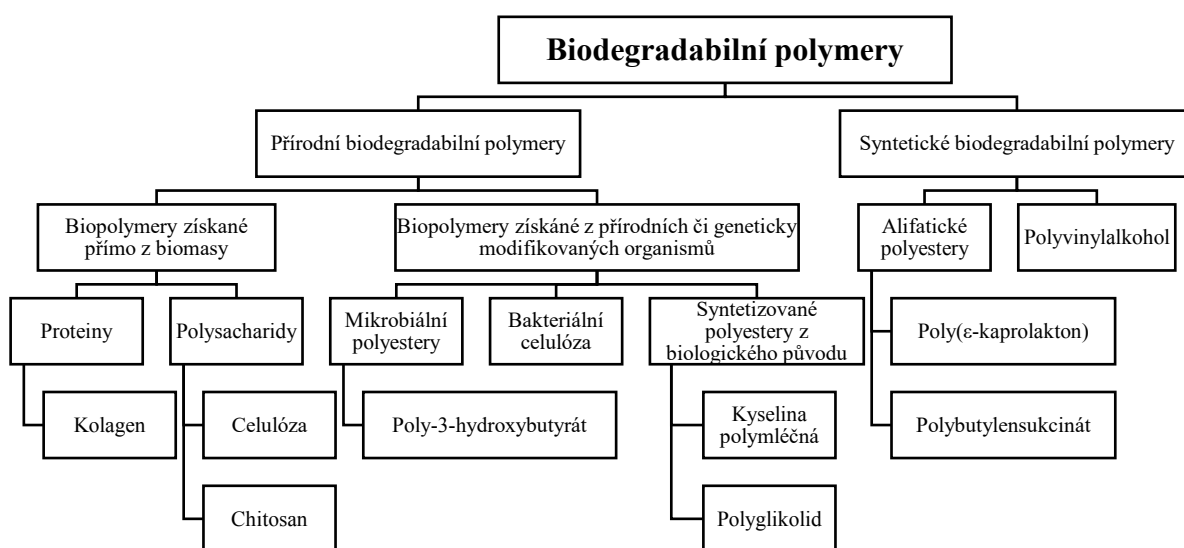
PET-G se řadí mezi běžně používané materiály na 3D tisk. Jedná se o kopolymer polyethylentereftalátu a 1,4-cyklohexandimethanolu. Díky této modifikaci dochází ke zlepšení jeho zpracovatelnosti. Při kopolymeraci se částečně nahrazují ethylen glykolové skupiny přítomné v PET pomocí 1,4-cyklohexandimethanolu. Přítomnost objemných skupin 1,4-cyklohexandimethanolu výrazně ovlivňuje schopnost těsného uspořádání řetězců [6]. Díky tomu je materiál PET-G amorfni. Stupeň krystalinity kopolymeru PET-G se však dá řídit změnou obsahu přítomných skupin 1,4-cyklohexandimethanolu v řetězci PET-G. Při obsahu 32–62 % je polymer amorfni [7; 8]. Z chemického hlediska se jedná o statistický kopolymer skládající se z jednotek ethylen tereftalátu (ET) a cyklohexandimethanol tereftalátu (CT). Na **obr. 2** jsou zobrazeny chemické strukturní jednotky PET-G [9].



Obr. 2: Strukturní jednotky kopolymeru PET-G [8]

2.1.2 Biodegradabilní polymery

Biodegradabilní polymery jsou považovány za nástupce konvenčních plastů na bázi ropy. Syntetické polymery při spalování uvolňují jedovaté emise, jako jsou třeba oxid uhelnatý, chlór a styren. Tyto emise následně znečišťují ovzduší a mohou způsobit vážné ekologické problémy. Taktéž je nutné zmínit přítomnost mikroplastů v přírodě, jelikož polymery na bázi ropy jsou velmi odolné vůči biologickému rozkladu [10]. Biodegradabilní polymery jsou tudíž ekologickou alternativou ke konvenčním plastům na bázi ropy. Na **obr. 3** je uvedeno rozdělení biodegradabilních polymerů.



Obr. 3: Schématické rozdělení polymerů na bázi přírodního původu [11]

Přestože biopolymery získané přímo z biomasy jsou nejhodněji zastoupené v přírodě, v technologiích se upřednostňují syntetické polymery, u kterých lze dosáhnout požadovaných fyzikálních a chemických vlastností. Biodegradabilní polymery našly uplatnění v 3D tisku, nanotechnologiích, tkáňovém inženýrství a lze je použít i při výrobě sanitačních pomůcek [12].

2.1.2.1 Kyselina polyléčná (PLA)

V případě technologie tisku FDM je kyselina polyléčná (PLA) jedním z nejpoužívanějších polymerních materiálů. Jedná se o alifatický biodegradabilní polyester, který lze syntetizovat z obnovitelných zdrojů. Výchozí molekula, kyselina mléčná, je chirální molekulou, takže existují dva enantiomery L- a D-. Tato skutečnost způsobuje, že lze vyrobit PLA ve třech formách stereoizomerů: poly(L-laktid) (PLLA), poly(D-laktid) (PDLA), a poly(DL-laktid) (PDLLA). PLLA a PDLA jsou semikrystalické varianty, zatímco PDLLA je ataktický polymer,

tudíž se jedná o amorfni polymer. Míra krystalinity má velký vliv na mechanické a degrační vlastnosti PLA [13].

Výhodou PLA v porovnání s ostatními biopolymery je biodegradabilita, biokompatibilita a zpracovatelnost. Na druhou stranu má určitá omezení, na která je potřeba se zaměřit při použití tohoto materiálu. Jako první lze zmínit nízkou houževnatost. Jedná se o křehký polymerní materiál [14]. *Lay M. a spol.* porovnávali mechanické vlastnosti PLA, ABS a Nylonu 6. V případě PLA hodnota prodloužení při přetržení dosahovala méně než 5 %. ABS a Nylon 6, které vykazovaly mnohem větší hodnoty resp. 12,5 % a 25 %. V případě ostatních zkoumaných mechanických vlastností (pevnost v tahu a Youngův modul pružnosti) se hodnoty relativně podobaly [15]. Nicméně mechanické vlastnosti jsou stále limitujícím faktorem při použití tohoto materiálu v technologii FDM. Dalším problémem je pomalá rychlost degradace. Degradace je způsobena hydrolyzou hlavního řetězce na esterových skupinách. Vzniká kyselina mléčná, jejíž přítomnost snižuje hodnotu pH. Toto snížení pH má za následek urychlení procesu degradace a působí tedy jako autokatalyzátor degradace. V případě amorfniho PDLA je čas degradace 11–15 týdnů, kdežto PLLA degraduje 12–18 týdnů. Nicméně v tkáňovém inženýrství jsou tyto vlastnosti využity, jelikož mírou krystalinity lze řídit dobu degradace [16]. Nakonec je třeba zmínit absenci reaktivních skupin na postranním řetězci, bez kterých lze těžce modifikovat vlastnosti materiálů [17].

2.1.2.2 *NonOilen*

Materiál NonOilen[®] byl vyvinut společností Panara. Firma Fillamentum tento materiál zpracovává do 3D tiskové struny. Jedná se o směs kyseliny polymléčné (PLA) a polyhydroxybutyrátu (PHB). Díky obsahu PHB dosahuje materiál lepší houževnatosti a teplotní odolnosti. Oproti PLA je jednodušší jej rozložit v kompostu. Výrobce uvádí, že rozklad je asi 3x rychlejší než v případě PLA [18].

2.2 Pigmenty a barviva

Pigmenty se od barviv liší primárně chováním v matrici. Zatímco pigmenty jsou prakticky nerozpustné v médiu, ve kterém jsou zabudovány, v případě barviv dochází k jejich rozpouštění, přičemž ztrácejí svou krystalickou nebo částicovou strukturu. Pigment je rovnoměrně dispergován v polymerní tavenině a následně po ochlazení dochází k fyzikálnímu zadržování v polymerní matrici. Významný rozdíl je taktéž ve velikosti částic. Pigmenty mají výrazně větší velikost částic než barviva, a proto jsou UV stabilní [19]. Lze tedy říci, že se pigmenty a barviva odlišují spíše fyzikálními vlastnostmi než chemickým složením. Rizikem při použití pigmentů a barviv je jejich tepelná nestabilita. Při zpracování se dosahuje vyšších teplot, a proto je zapotřebí vybírat takové sloučeniny, které tyto zpracovatelské teploty vydrží. Pro barvení plastů se upřednostňují pigmenty, a to z důvodu jejich vynikající stálosti a odolnosti vůči migraci [20; 21].

2.2.1 Pigmenty

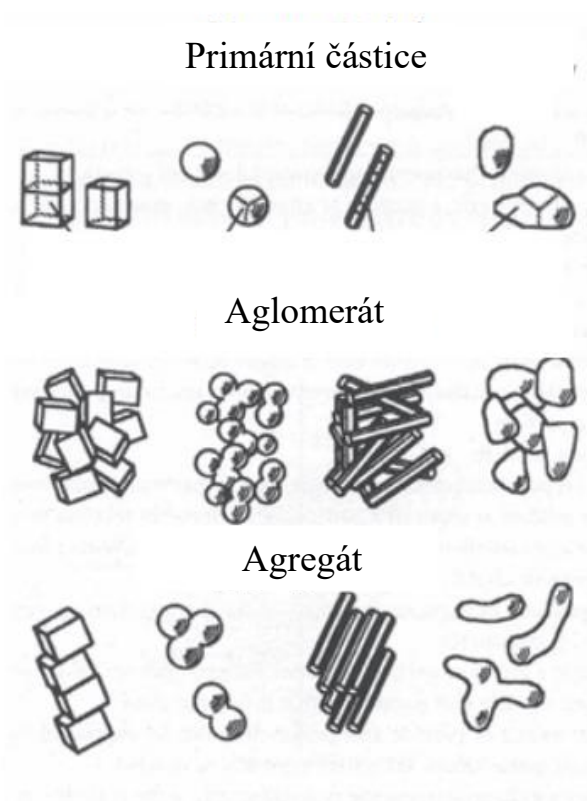
Pigmenty se obecně dělí na anorganické a organické. Nejdůležitějšími aplikacemi pigmentů jsou automobilové a průmyslové nátěry, plasty, barvy a kosmetické přípravky.

2.2.1.1 *Vlastnosti*

Vlastnosti pigmentů jsou primárně určovány jejich chemickým složením. Zejména krystalografická struktura pigmentu a její různé formy mohou mít vliv na výsledné vlastnosti. Zde lze zmínit např. polymorfismus oxidu titaničitého, jehož modifikace mají odlišné vlastnosti. Dalšími faktory ovlivňujícími především intenzitu zabarvení jsou velikost, tvar a povaha povrchů částic, které mohou mít vliv na disperzní vlastnosti použitého pigmentu [20].

Vliv pigmentů obsažených v polymeru je především ovlivněn mezifázovým rozhraním mezi částicemi pigmentu a polymerem. Nezanedbatelný vliv má také distribuce částic. Bylo zjištěno, že ftalocyaninové pigmenty jsou schopné měnit míru krystalinity polymeru, jelikož fungují jako nukleační činidla. Při výběru je tedy důležité vědět, jestli vybraný pigment nějakým výraznějším způsobem neovlivňuje vlastnosti výsledného materiálu. Taktéž by měl být pigment tepelně a UV stabilní, aby nedocházelo k jeho degradaci uvnitř polymerní matrice, což by mělo za následek zhoršení nejenom vizuálních vlastností, ale také mechanických [22].

Velikost, struktura a tvar anorganických pigmentů nabízí velkou variabilitu. V pigmentech se mohou vyskytovat následující útvary: primární částice, aglomeráty a agregáty. Na **obr. 4** jsou zobrazena možná uskupení, která tvoří částice pigmentu.



Obr. 4: Schématická reprezentace možných útvarů [23]

- Primární částice

Jedná se o lehce rozpoznatelné částice, např. pomocí mikroskopů, jejich přítomnost je nejžádanější.

- Agglomeráty

Agglomeráty jsou tvořeny primárními částicemi nebo agregáty a tyto jednotky jsou spojeny pomocí adheze (slabých fyzikálních interakcí). Lze je mechanicky rozdělit na menší uskupení, až na primární částice. Pigmenty organické povahy mají tendenci vytvářet aglomeráty, které následně mohou způsobit místy odlišnou intenzitu zbarvení. Tyto agregáty pigmentů mají za následek nižší aktivní povrch.

- Agregáty

Primární částice jsou ve společném kontaktu na svém povrchu. Formují se v nepravidelné tvary. Agregáty vytváří společnou krystalickou strukturu. Z fyzikálně-chemického hlediska by se tento jev dal přirovnat k tvorbě keramické vazby – slinování [23]. V tomto případě je těžší nebo nemožné je rozdělit mechanickou silou. Jedná se o nežádaný jev z hlediska aplikace [24].

Podle způsobu interakce s viditelným spektrem se pigmenty rozdělují do několika skupin (**tab. 1**).

Tab. 1: Rozdělení pigmentů podle způsobu interakce s viditelným světlem [24]

Pigmenty	Optický efekt
Bílé	Neselektivní rozptyl
Barevné	Selektivní absorpce + rozptyl světla
Černé	Neselektivní absorpce
Luminiscentní	Absorpce a následná emise světla s větší vlnovou délkou: se zpožděním (fosforescence), bez zpoždění (fluorescence)

2.2.1.2 Anorganické pigmenty

Většina anorganických pigmentů je zastoupena oxidy/sulfidy kovů např. Ti, Zn, Cd a Cr. Nevýhodou těchto pigmentů je recyklace materiálu obsahujícího tyto kovy, protože ty se mohou dostat do přírody a způsobit zdravotní komplikace [25]. V **tab. 2** jsou uvedeni zástupci nejvíce používaných anorganických pigmentů.

Tab. 2: Používané pigmenty [24]

Barva	Anorganický pigment
Bílá	TiO ₂ , ZnO/ZnS
Černá	Saze, Fe ₃ O ₄
Žlutá	Žlutý oxid železitý (α -FeOOH), kadmiová žlut' (CdS)
Červená	Červený oxid železitý α -Fe ₂ O ₃ , kadmiová červeň (Cd(S, Se))
Modrá	Kobaltová modř (CoAl ₂ O ₄)
Hnědá	Směs různých oxidů železa

- Titanová běloba (TiO₂)

Titanová běloba je bílý pigment, jehož primární složkou je TiO₂. Lze ji vyrábět dvěma způsoby. První z nich, použitý již v roce 1916, je označován jako sulfátový. Vstupní surovinou pro výrobu titanové běloby je ilmenit. Druhý způsob byl poprvé použit v roce 1960 a jedná se o chloridový proces. Tento druh výroby zpracovává přírodní nebo syntetický rutil na pigment TiO₂ [24]. Pigmentový oxid titaničitý je inertní, netoxický, termodynamicky stabilnější než ostatní pigmenty. Funguje na principu rozptylu světla, při vhodné velikosti dosahuje lepšího rozptylu světla při nižších nákladech, než je tomu u ostatních pigmentů. Existují dvě krystalografické modifikace TiO₂: rutil a anatas. Rutil má nejvyšší index lomu z bezbarvých stabilních látek. Díky tomu se rutil upřednostňuje v nátěrových a polymerních aplikacích [26].

2.2.1.3 Organické pigmenty

Organické pigmenty se většinou rozdělují podle chemického složení. Jsou tvořeny především uhlíkovými řetězci a cykly. Podle rozdílného chemického složení lze tyto organické pigmenty dělit na azo a neazo (polycyklické) pigmenty.

- Azo pigmenty

Tyto pigmenty je možné rozdělit na mono a disazo pigmenty, ve kterých je přítomna azo skupina (–N=N–).

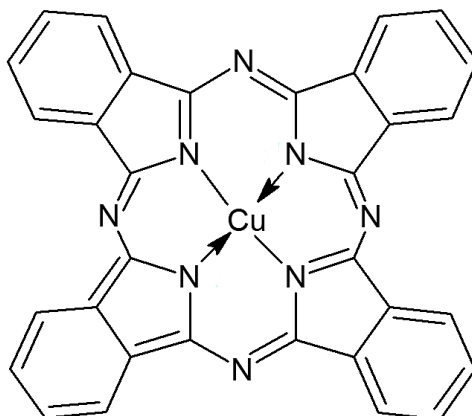
Monoazo pigmenty jsou žluté a oranžové barvy. Všechny pigmenty spadající do této skupiny vynikají dobrou světlostálostí, jejich nevýhodou je ale malá odolnost vůči migraci. Tyto negativní vlastnosti ovlivňují možnosti použití.

Barevná škála disazo pigmentů je od zelenožluté až po oranžovou a červenou. Oproti monoazo pigmentům mají horší světlostálost, ale lepší odolnost vůči migraci. Výroba těchto pigmentů je nákladná a obvykle se používají ve speciálních aplikacích v plastikářském průmyslu [21].

- Polycyklické pigmenty

Chemická struktura těchto organických pigmentů je tvořena heterocykly a kondenzovanými aromatickými systémy. Obecně vynikají dobrou světlostálostí a odolností vůči migraci. Nevýhodou je ale jejich vyšší cena. Nejvýznamnějším zástupcem této skupiny jsou ftalocyaninové pigmenty, které jsou jako jediné levnější než azo pigmenty. Jedná se o deriváty tetraazo tetrabenzoporphininu. Hlavním zástupcem jsou ftalocyaninové komplexy obsahující měď. Představují modré a zelené organometalické sloučeniny s porfyrickou strukturou, kterou

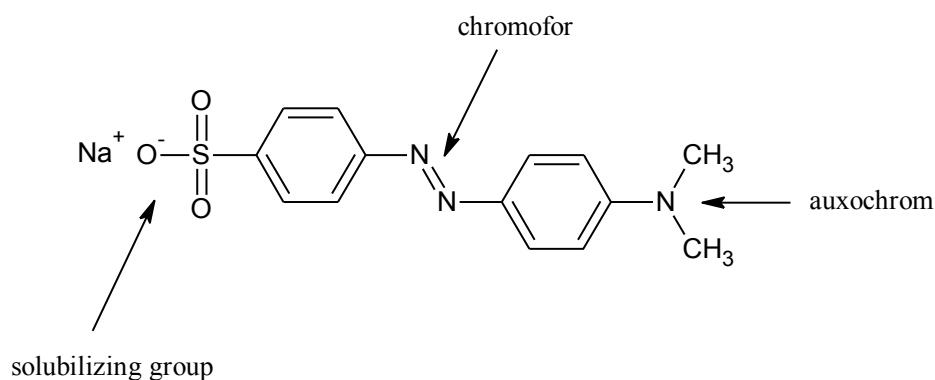
Ize vidět na **obr. 5** [21; 27]. CuPh krystaluje v různých krystalových strukturách. Nejprostudovanější formy jsou α a β . V případě α modifikace se jedná o metastabilní modifikaci, která se při zahřátí nad teplotu 250 °C mění na stabilní β modifikaci [28].



Obr. 5: Chemická struktura ftalocyaninu mědnatého [27]

2.2.2 Barviva

Barviva jsou sloučeniny, které jsou schopny selektivně absorbovat světlo ve viditelném spektru (380 až 760 nm). Tato jejich schopnost je podmíněna přítomností chromoforu. Jedná se o skupiny, které způsobují absorpci a následný odraz dopadajícího elektromagnetického záření v úzkém pásmu viditelného světla [29]. Chromofory obecně obsahují heteroatomy, jako jsou dusík, kyslík a síra [30]. Příkladem mohou být chromofory: $-C=C-$; $-C=N-$; $-C=O-$; $-N=N-$. Barviva obsahují i elektron-donorové substituenty, jejichž úkolem je zvýšit celkovou polaritu molekuly barviva. Jedná se o tzv. auxochromy. Nejdůležitější skupiny jsou $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ a aminové skupiny $-NH_2$. Součástí molekuly barviva mohou být skupiny, které zlepšují rozpustnost barviva. Na **obr. 6** jsou vyznačeny skupiny přítomné v barvivu methyloranž.



Obr. 6: Rozdělení přítomných skupin v barvivu methyloranž [31]

Absorpce UV a viditelného světla je způsobena přechody mezi molekulovými orbitaly. Energii absorbovaného záření lze určit pomocí **rovnice 1**:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (1),$$

kde E vyjadřuje energii molekuly (J), h je Planckova konstanta ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), ν je hodnota pro frekvenci elektromagnetického záření (Hz), c je rychlost světla ve vakuu (3×10^8 m·s⁻¹) a λ je vlnová délka záření (nm) [32].

Častým příkladem barvení polymerů je barvení textilních, polymerních vláken v průmyslovém měřítku. Textilní barviva se rozdělují podle přítomných chromoforních skupin v molekule barviva. Nejznámějšími zástupci jsou např. azo, anthraquinon, cyanin, phtalein, nitro, nitroso. Barviva se také rozdělují podle způsobu použití. V **tab. 3** jsou uvedeny jednotlivé skupiny barviv podle způsobu aplikace a včetně jejich zástupců.

Tab. 3: Rozdělení barviv podle způsobu aplikace [33]

Skupina	Způsob aplikace	Zástupci podle chromoforů
Bazická	Bazické barvicí lázně	Cyanin
Disperzní	Vodní disperze aplikovaná vysokoteplotním/tlakovým nosičem	Azo, anthraquinone, nitro
Kyselá	Neutrální až kyselé barvicí lázně	Azo, nitro, nitroso
Přímá	Neutrální/ slabě alkalické lázně s přídavkem elektrolytu	Azo, ftalocyanin
Reaktivní	Reakce s funkční skupinou na text. vláknu	Azo, antrachinon, ftalocyanin
Solventní	Rozpuštění v substrátu	Azo, trifenylmethan

Pro označení barviv se v průmyslu využívá tzv. Color index C.I. Tento index kombinuje dvě jednotlivá rozdělení barviv podle chemické konstituce a způsobu aplikace. Je známo přes 8 000 chemicky odlišných syntetických barviv pod 40 000 obchodními názvy [34].

2.2.3 Barvení plastů

Pro barvení plastů se ve většině případů využívá tzv. masterbatchů. Nejpoužívanější verze masterbatchů jsou prodávány ve formě granulátu. Lze použít i kapalně koncentráty, které se používají například v případě barvení polyethylentereftalátu (PET). Jedná se o koncentráty pigmentů, které jsou dispergovány v polymerní matrici [35]. Barevné masterbatche obsahují pouze polymerní matrici s barvivem/pigmentem. Existují však i varianty masterbatchů (aditivní), které kombinují odlišná aditiva, např. UV stabilizátory. Spojením těchto dvou variant lze dosáhnout tzv. kombinovaných masterbatchů [36]. Proces výroby masterbatchů se nazývá kompaundace. Pro dosažení vhodné disperze jsou tyto masterbatche zpracovávány pomocí dvoušnekových extrudérů a pro zvýšení účinnosti kompaundace je možno přidat různá aditiva, jako např. kluzná činidla. Koncentrace pigmentů v masterbatchi se pohybuje od 15 % do 80 %. Pigmenty lze použít i jako suché prášky. Nevýhodou použití pigmentů ve formě prášku je prašnost, nesnadné čištění strojů, tvorba aglomerátů a může docházet k absorbování vlhkosti při transportu. Kapalně koncentráty se používají v případě PVC materiálů, kde se koncentrace pigmentu pohybuje od 12 % do 70 % [37].

2.3 Zpracovatelské metody

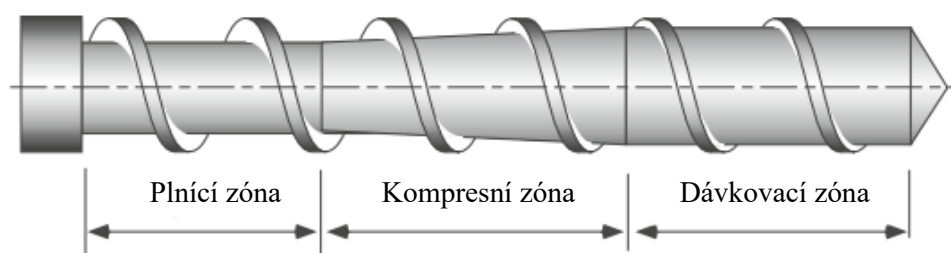
Zpracovatelské metody mají v polymerním průmyslu velký význam. Termoplasty se nejčastěji zpracovávají pomocí extruze, lisování a vstřikování. V případě přípravy nového materiálu je potřeba zdokonalit vlastnosti na základě podmínek použití. K úpravě materiálu se používá extruze, pomocí které dochází k homogenizaci polymerní matrice s přidanými aditivami. Extruzi lze využít k přípravě 3D tiskových strun.

2.3.1 Extruze

Extruze je jednou z nejpoužívanějších zpracovatelských metod v plastikářském průmyslu. Jedná se o energeticky náročný proces, ve kterém dochází pomocí vedení tepla, působením elektrických ohříváčů k postupnému tavení polymeru ve formě granulátu. Během tavení dochází k viskóznímu střihu, který je způsoben otáčením šneku [38]. V polymerním průmyslu existuje několik druhů extrudérů. Nejpoužívanějšími jsou šnekové extrudéry, které lze rozdělit na jednošnekové a dvoušnekové.

Jednošnekové extrudéry obsahují jeden otáčející se šnek v kovovém stacionárním barelu. Díky tomu jsou přítomné třecí síly mezi jednotlivými komponentami. Do té doby, než je materiál roztaven, jsou právě tyto třecí síly zodpovědné za přesun materiálu do dalších částí šneku.

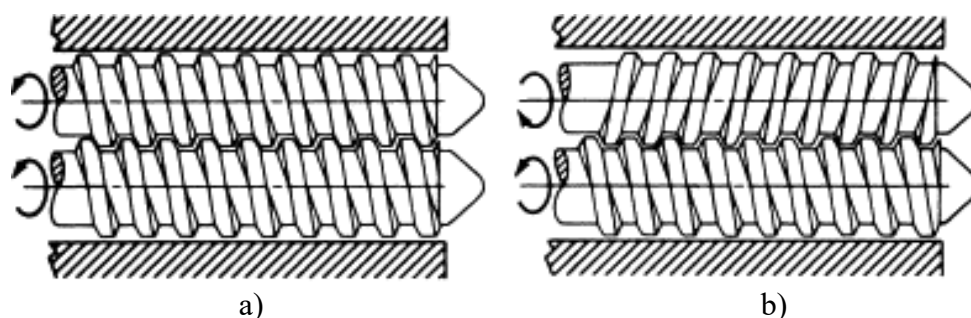
Na **obr. 7** lze vidět obecnou geometrii šneku, který se skládá ze tří částí. Zpracovávaný materiál se pomocí násypky dostává do plnicí zóny.



Obr. 7: Jednotlivé části šneku [39]

Důležitou charakteristikou je tzv. L/D poměr. Jedná se o poměr délky šneku ku průměru šneku. Dva extrudéry o stejném průměru s rozdílným L/D poměrem budou mít rozdílné výrobní kapacity. Výhodou delších šneků je jejich schopnost delší dobu homogenizovat taveninu. Naopak výhodou menších zařízení je jejich nižší pořizovací cena, náročnost na provoz a případné nahrazení jednotlivých komponent v případě poruchy. Typické hodnoty L/D poměru jsou následující: 18 : 1; 20 : 1; 24 : 1; 30 : 1; 36 : 1 a 40 : 1 [40]. Jednošnekový extrudér se využívá k extruzi 3D tiskové struny.

Dvoušnekové extrudéry obsahují dva rovnoběžné šneky, které se otáčejí uvnitř válcového barelu. Na **obr. 8** lze vidět dvě možná uspořádání šneku v případě dvoušnekových extrudérů.

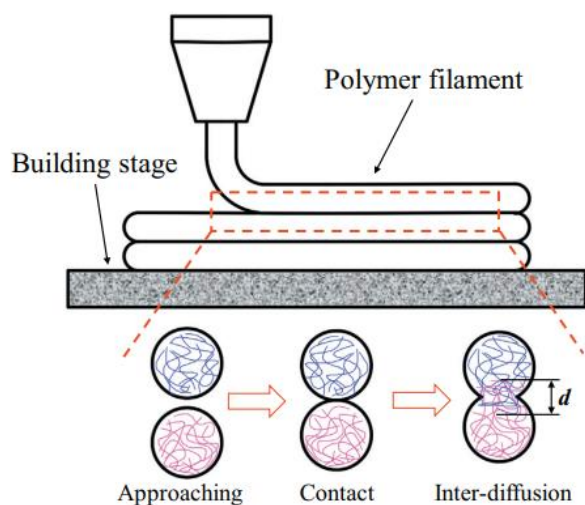


Obr. 8: Uspořádání šneků u dvoušnekových extrudérů: stejnoběžné (a) a protiběžné (b) [41]

Protiběžné dvoušnekové extrudéry se využívají pro vytlačování profilů díky své schopnosti maximálně vytlačit polymerní materiál. V případě stejnoběžných dvoušnekových extrudérů se dosahuje výrazně lepší míchací schopnosti, tudíž se používají především ke kompondaci [42]. Dvoušnekové extrudéry vynikají v míchací schopnosti a procesní kapacitě. Proto se používají při kompondaci pigmentu/barviva do polymerní matrice. Nevýhodou je však vysoká pořizovací cena oproti jednošnekovému extrudéru [43].

2.3.2 Fused Deposition Modeling (FDM)

Fused Deposition Modeling (FDM), označovaný taktéž jako Fused Filament Fabrication (FFF), je jedna z nejvyžívanějších 3D tiskových metod. V prototypování nachází uplatnění díky nižším nákladům a přijatelné povrchové kvalitě v porovnání s ostatními 3D tiskovými technologiemi. Jedná se o technologii, ve které dochází k extruzi tiskové struny (filamentu) a následné depozici na nahřivanou podložku. Ve většině případů je průměr filamentu roven 1,75 mm, lze najít i filamenty o průměru 2,85 mm [44]. Ještě před samotnou výrobou je důležité navrhnout požadovaný tvar finálního výrobku. K tomu slouží počítačový modelovací software, „Computer-Assisted Design“ (CAD), nebo různá internetová úložiště, kde si lze stáhnout již hotový soubor. K vytvoření 3D modelů lze využít i 3D skenery [45]. Nevýhodou metody FDM jsou nízké a anizotropní mechanické vlastnosti připravených těles v porovnání s ostatními zpracovatelskými metodami. To je způsobeno slabší vazbou mezi jednotlivými vrstvami výtisku, která vzniká při depozici materiálu po vrstvách v průběhu tisku [46]. Na **obr. 9** lze vidět jednotlivé etapy tvorby mezivrstevové vazby.

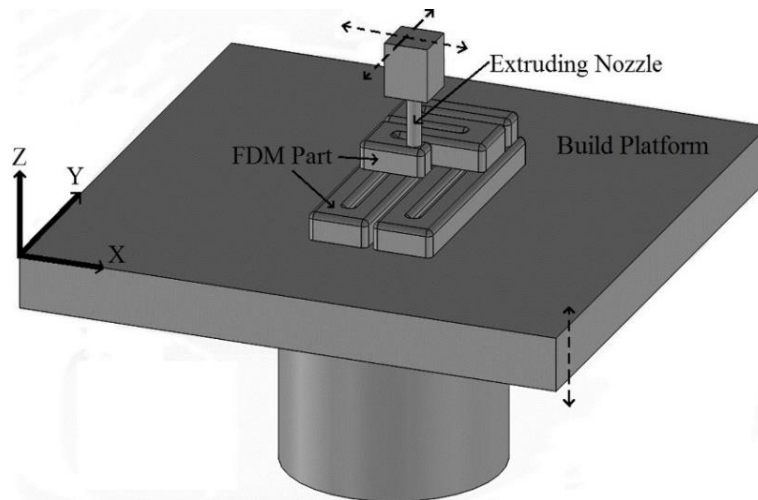


Obr. 9: Schéma jednotlivých kroků při vzniku mezivrstevové vazby [47]

V první části dochází k povrchovému kontaktu jednotlivých vrstev. Po kontaktu dochází k růstu krčku a k intermolekulární difúzi polymeru. Stupeň intermolekulární difúze následně určuje sílu mezivrstevové vazby [47]. Většina dílů vyrobených 3D tiskem slouží spíše k prototypování než k součástkám, které jsou mechanicky namáhány.

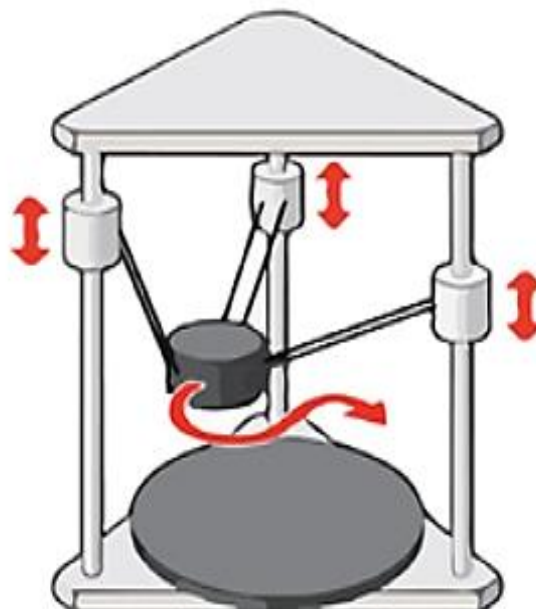
Většina tiskáren fungujících na principu Fused Deposition Modeling (FDM) využívá kartézský systém pohybu. Na **obr. 10** je zobrazen jeden z principů technologie FDM. V tomto případě se může extruzní hlava pohybovat pouze v osách X a Y. K pohybu po ose Z slouží vyhřívání

podložka, která se pohybuje směrem dolů. Nicméně existuje i varianta, kde se extruzní hlava může pohybovat po ose Z.



Obr. 10: Princip FDM [48]

Dalším používaným typem pohybu je tzv. delta pohyb. V případě tohoto pohybu je extrudérová hlava uchycena třemi rameny a tisková plocha je nehybná. Tento typ tiskárny byl navržen pro rychlejší tisk. Avšak tato vlastnost se negativně projevuje na přesnosti tisku. Tento druh pohybu se obvykle v domácnostech nepoužívá, kvůli náročnosti oprav. Je totiž zapotřebí větších znalostí k ovládní takové tiskárny [49]. Na **obr. 11** je zobrazen princip delta pohybu.



Obr. 11: Schéma pohybu delta [50]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST












V experimentální části diplomové práce byla nejprve vybrána barviva přírodního původu. Použití těchto bio-barviv bylo podmíněno prokazatelným původem z rostlin nebo živočichů. Následně byla definována minimální termická stabilita, aby se zamezilo případné degradaci bio-barviva uvnitř zpracovatelského zařízení. Tato případná degradace by mohla například způsobit napěnění materiálu. Z takto selektovaných barviv byly následně připraveny barevné koncentráty (masterbatche), které byly použity pro přípravu koncentračních řad jednotlivých bio-barviv. Tyto koncentrační řady byly zpracovány do formy 3D tiskového filamentu. Pro mechanické zkoušky byly připraveny vzorky metodou FDM pro každou zkoumanou koncentraci v rámci koncentrační série. Pro porovnání vzhledových vlastností byly připraveny 3D Benchy modely, které se používají pro hodnocení tiskových vlastností filamentů.

3.1 Výroba vzorků

3.1.1 Barviva přírodního původu

V rámci rešerše byla vybrána barviva přírodního původu od výrobce Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, která byla určena pro barvení textilií. Zbytek bio-barviv byl distribuován firmou FF Servis spol. s r.o. V **tab. 4** jsou uvedena vybraná barviva přírodního původu, která byla zkoumána v diplomové práci. Uvedeny jsou též dostupné informace ohledně pořizovací ceny a barvy těchto barviv.

Tab. 4: Vybraná přírodní barviva pro přípravu masterbatchů

Bio-barvivo	Cena (Kč/50 g)	Barva
Anatto	81	
β-Karoten	349	
Blauholzextrakt	315	
Catechu	85	
IndigoBlatter	121	
Indigo Echt	333	
Kurkuma	18	
Lac Dye	381	
MayaBlau	454	
Redbeet	35	
Santalové dřevo	61	

3.1.1.1 *Anatto*

Anatto je přírodní barvivo získané ze semen stromu achiote (*Bixa orellana*). Tato semena jsou známa jako jediný přírodní zdroj bixinu, karotenoidu, který má právě barvicí schopnosti využívající se v potravinářském průmyslu jako barvivo [51].

3.1.1.2 *β -Karoten*

β -Karoten je významný karotenoid. Tato barviva se nachází ve většině rostlin a zvířat. Všechny karotenoidy jsou polyizoprenoidy a obsahují systém konjugovaných dvojných vazeb. Tato struktura funguje jako chromofor, který následně způsobuje žluté a oranžové zabarvení [52].

3.1.1.3 *Blauholextrakt*

Jedná se o přírodní výtažek ze dřeva kempešku (*Haemotoxylum campechianum*). Kempeškové dřevo (borůvkový strom) pochází z jihu státu Campeche v Mexiku. Obsahuje především hematoxylin, glukosidy a sloučeniny s obsahem železa působící zelený odstín tříslovin. Barevné označení je Natural Black 1, C.I. 75290.

3.1.1.4 *Catechu*

Toto barvivo se vyrábí pomocí extrakce z několika druhů akácie vroucí vodou a odpařením výsledné směsi. Tato výsledná směs má vysoký obsah rostlinných tříslovin (tannins). Barevné označení je C.I. Přírodní hnědá 3 (*Areca catechu*).

3.1.1.5 *Indigo Blatter*

Indigo listy jsou práškové barvivo z rostliny *Indigofera tinctoria*. Barevné označení je NB 1,75780.

3.1.1.6 *Indigo Echt*

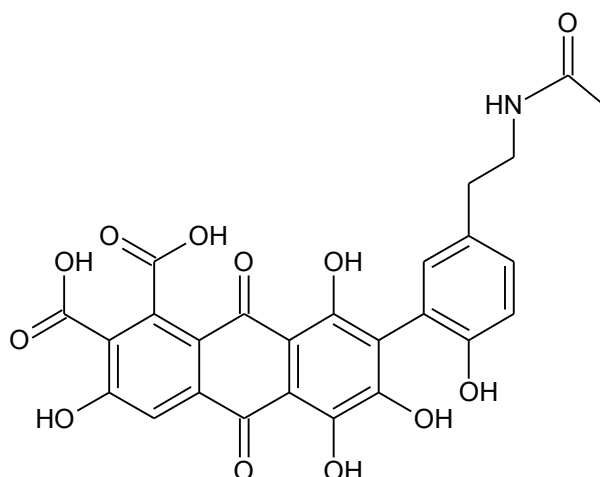
Přírodní indigo je získáváno z čerstvých listů indigové rostliny (*Indigofera tinctoria* L.) přirozeným kvašením. Hlavní složkou barviva je indigotin. Výrobce uvádí u světlostálosti hodnotu 8, což je podle hodnocení nejvyšší odolnost vůči UV záření. Pravé indické indigo má typickou inherentní vůni. Barevné označení je Přírodní modř 1, C.I. 75780.

3.1.1.7 *Kurkuma*

Jedná se o běžně dostupné koření ze sušeného mletého oddenku kurkumovníku dlouhého (*Curcuma longa*) z čeledi zázvorovitých, *Zingiberaceae*. Barevné označení je C.I. Natural Yellow 3.

3.1.1.8 Lac Dye

Toto barvivo se vyrábí ze sekretu hmyzu skupiny *Coccus Lacta*. Barevné označení je C.I. Natural Red 25. Kyselina mléčná se používá ke katalýze při tvorbě derivátů antrachinonu. Jedná se o skupinu pěti derivátů antrachinonu s označením A až E. Na **obr. 12** lze vidět chemickou strukturu derivátu A.



Obr. 12: Chemická struktura Laccic acidu A [53]

3.1.1.9 MayaBlau

Jedná se o thiondigo obsahující hořečnatohlinitý vrstvený silikát. Dle materiálového listu obsahuje 99 % bentonitu a 1 % thioindiga. Lze usoudit, že v tomto případě bude bentonit sloužit jako nosič barviva.

3.1.1.10 Redbeet

Jedná se o barvivo (betanin) přítomné v červené řepě. Získává se z extraktu šťávy červené řepy. Díky své nezávadnosti se používá jako červené barvivo, jelikož ostatní zdroje červené barvy jsou v potravinářství zakázány [55].

3.1.1.11 Santalové dřevo

Jedná se o jemně mleté santalové dřevo (piliny), Lignum Santali rubri (*Pterocarpus santalin*. Linné). Barevné označení je C.I. Přírodní červená 22.

3.1.2 Příprava masterbatchů

Pro přípravu masterbatchů byla vybrána kyselina polymléčná s názvem Ingeo™ 4043D. Jedná se o typ PLA přímo určený pro výrobu 3D tiskových strun. V **tab. 5** jsou uvedené fyzikální vlastnosti použité PLA.

Tab. 5: Fyzikální vlastnosti použité PLA [54]

Parametr	Hodnota
Měrná hmotnost	1,24 g/cm ³
MFI (210 °C; 2,16 kg)	6 g/10 min
Teplota skelného přechodu	55–60 °C
Teplota tání T _m	145–160 °C
Teplota na trysce při 3D tisku	190–230 °C

Masterbatche (MB), o 5% hmotnostní koncentraci bio-barviva v polymerní matrici PLA, byly připraveny pomocí dvoušnekového extrudéru na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně. Před zpracováním byla PLA sušena při teplotě 80 °C po dobu jedné hodiny. Celková navážka pro přípravu masterbache byla 700 g: 665 g kyseliny polymléčné a 35 g barviva. Tato navážka byla vždy rozdělena do tří menších navážek, které byly následně smíchány v plastovém sáčku, jak lze vidět na **obr. 13**.



Obr. 13: Příprava navážky masterbache o 5% hmotnostní koncentraci bio-barviva v PLA

Tímto způsobem bylo zajištěno kvalitnější smíchání jednotlivých komponent, jelikož prášek bio-barviva byl schopen obalit granulát PLA. Během přípravy navážek byly nastaveny

zpracovatelské podmínky na dvoušnekovém extrudéru. Tyto podmínky jsou zaznamenány na **obr. 14**.



Obr. 14: Zpracovatelské podmínky dvoušnekového extrudéru při přípravě masterbatchů

Teploty na topných zónách byly nastaveny v rozmezí 120–185 °C. Hodnota nastavených otáček na extrudéru byla 22 RPM. Připravené navážky byly nejprve nasypany do automatického dávkovače, pomocí kterého byl materiál kontinuálně dávkován do dvoušnekového extrudéru. Tavenina byla vytlačována do vodní lázně a pomocí granulovacího zařízení byly masterbatche nagraňulovány.

3.1.3 Příprava 3D tiskových strun – filamentů

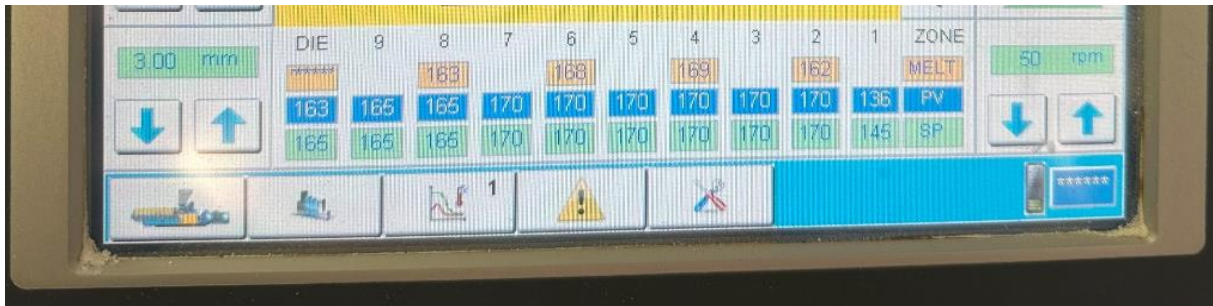
Příprava 3D tiskových strun byla provedena na dvoušnekovém extrudéru. Byly připraveny tiskové struny o hmotnostních koncentracích barviva v matrici **0,25; 0,5; 1 a 2 %**. Hmotnosti jednotlivých komponentů pro přípravu koncentračních řad jsou uvedeny v **tab. 6**.

Tab. 6: Hmotnosti pro přípravu koncentrační řady

Koncentrační řada (%)	m (MB) [g]	m (PLA) [g]
2	120	180
1	60	240
0,5	30	270
0,25	15	285

Postup přípravy byl následující: Nejdříve byly promíchány navážky masterbatche a čisté PLA v plastové kádince, aby došlo k co nejlepší homogenizaci. Po promíchání byly připravené koncentrace postupně nadávkovány do násypky dvoušnekového extrudéru. Tavenina byla vytlačována do vodní lázně. Z vodní lázně byl materiál odtahován pomocí zařízení na odtah a návin 3D tiskových strun. Pomocí rychlosti odtahu byl korigován průměr navíjené struny, a to na hodnotu 1,75 mm. Na **obr. 15** jsou uvedeny zpracovatelské teploty použité při přípravě

3D tiskových strun. Teploty se pohybovaly v rozmezí 145–170 °C. Otáčky byly nastaveny na hodnotu 50 RPM. Na **obr. 16** je zobrazeno uspořádání zařízení pro odtah a navíjení 3D tiskového filamentu.



Obr. 15: Zpracovatelské podmínky dvoušnekového extrudéru při přípravě koncentračních řad

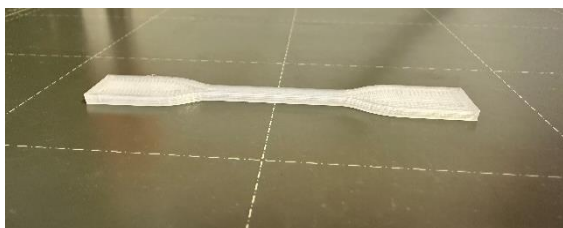


Obr. 16: Použité zařízení na přípravu filamentu

A) Dvojice válců zajišťující odtah filamentu B) Rastrovací zařízení C) Navíjecí zařízení

3.1.4 Příprava zkušebních těles – FDM tiskárna

Pro přípravu zkušebních těles na mechanické zkoušky byla použita tiskárna „i3 MK3 Desktop“ od firmy Prusa Research a.s. Pro tahovou zkoušku byl použit model zkušebního tělesa: typ 5A (tvar dog-bone) (**obr. 17**). Pro ohybovou zkoušku byla připravena tělesa o rozměru: 80 × 10 × 4 mm (**obr. 18**). Zkušební tělíska byla tisknuta při teplotě trysky 215 °C a teplotou podložky 60 °C.



Obr. 17: Zkušební tělíčko pro tahovou zkoušku



Obr. 18: Zkušební tělíčko pro ohybovou zkoušku

Použitá 3D tiskárna funguje na principu „Fused Deposition Modeling“ (FDM). Materiál je zpracováván ve formě tiskové struny o průměru 1,75 mm. Extruzní hlava vytlačující materiál se pohybuje ve dvou osách (X, Z) a podložka po ose Y. V **tab. 7** jsou shrnuty technické specifikace použité tiskárny. Na **obr. 19** je uvedena použitá tiskárna i3 MK3 Desktop.

Tab. 7: Technické specifikace použité 3D tiskárny [56]

Specifikace	
Maximální tisková velikost	250×210×210 mm
Výška vrstvy	0,05–0,35 mm
Rychlost tisku	30–200 mm/s
Maximální teplota trysky	300 °C
Maximální teplota podložky	120 °C
Doporučené materiály k tisku	ABS, PLA, PET, Nylon



Obr. 19: FDM tiskárna použitá na 3D tisk zkušebních těles

3.2 Charakterizační metody

3.2.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) byla provedena na zařízení TGA Q500 od firmy TA Instruments. Metoda měření stability vybraných přírodních barviv byla následující:

- 1) teplota na 40 °C s minutovou výdrží,
- 2) ohřev do teploty 550 °C v inertní atmosféře dusíku rychlostí 10 °C·min⁻¹,
- 3) přepnutí inertní atmosféry na vzduch a ohřev do teploty 600 °C rychlostí 20 °C·min⁻¹.

3.2.2 Gelová permeační chromatografie

Připravené masterbatche byly charakterizovány pomocí metody gelové permeační chromatografie (GPC) s refraktometrickým analyzátozem na stroji Agilent Technologies 1100 s průtokem elučního činidla (chloroform) 1 ml/min. Pomocí této metody byly zjištěny hodnoty číselného (M_n) a hmotnostního (M_w) středu molekulové hmotnosti.

3.2.3 Reologie připravených masterbatchů

Pro všechny připravené masterbatche byla provedena frekvenční rampa. Postup měření byl následující:

- 1) předehřátí na teplotu 210 °C, nadávkování granulátu a nastavení normálové síly na hodnotu 1 N,
- 2) vypnutí kontroly normálové síly,
- 3) průběh frekvenční rampy s deformací 1 % a frekvencemi od 0,1 do 100 Hz,
- 4) ochlazení na teplotu 110 °C,
- 5) pro každý vzorek (masterbatch) bylo měření provedeno třikrát.

3.2.4 Světlostálost

Světlostálost byla provedena na zařízení Q-Sun s xenonovou výbojkou. Intenzita záření byla nastavena na hodnotu 0,47 W/m² v oblasti krátkých vlnových délek: 340 nm. Změny zabarvení byly pozorovány na 3D tištěných tělesech o rozměrech: 20 × 20 × 1 mm. Vyhodnocení bylo provedeno na základě vizuálního srovnání a pro přesnější porovnání byly stanoveny pro každý odběr souřadnice L*; a*; b* v barevném prostoru CIELAB. Měření souřadnic bylo provedeno po 117, 307 a 500 hodinách. Z těchto hodnot byl následně spočítán parametr ΔE pomocí **rovnice 2**, Tento parametr udává vzdálenost mezi dvěma body v 3D barevném prostoru CIELAB [57]. Hodnota ΔE 2,3 se definuje jako Just Noticeable Difference (JND). Od této hodnoty lze tedy pozorovat změnu barvy i vizuálně.

$$\Delta E = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2} \quad (2).$$

3.2.5 Tahová zkouška

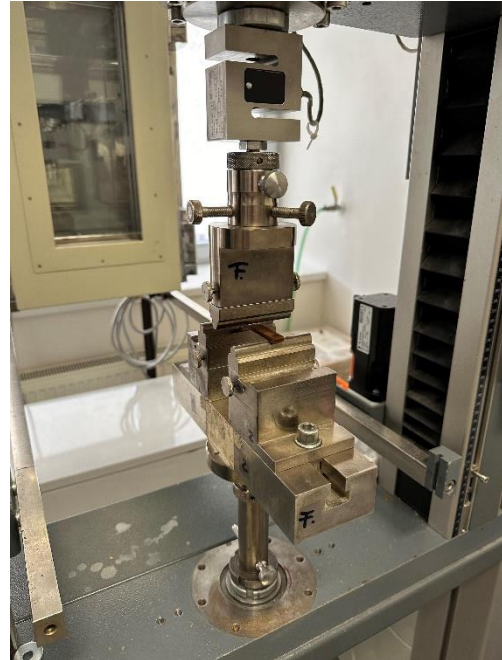
Tahová zkouška probíhala dle normy ČSN EN ISO 527. Jako testovací těleso bylo použito 3D vytištěné těleso typu 5 A (3.1.4). Pro tahovou zkoušku byl použit přístroj ZWICK Z 010 s měřicí hlavou 10 kN a čelistmi 2,5 kN. Testovací rychlost byla nastavena na hodnotu 2 mm/min v intervalu měření modulu pružnosti a následně byla rychlost přepnuta na hodnotu 10 mm/min. Modul pružnosti v tahu byl vyhodnocen v rozmezí 0,05 až 0,25 % poměrného prodloužení. Na obr. 20 je zobrazeno uchycení vzorku do čelistí.

3.2.6 Ohybová zkouška

Ohybová zkouška probíhala dle normy ČSN EN ISO 178. Byla použita měřicí hlava (10 kN) společně s testovacími ohybovými geometriemi. V rámci jedné koncentrace bylo podrobena ohybové zkoušce celkem 6 vzorků, jejichž rozměry jsou uvedeny v kapitole (3.1.4). Před každým měřením byl měřený vzorek zvážen a byly zapsány jeho rozměry. Testovací rychlost byla nastavena na 5 mm/min. Modul pružnosti v ohybu byl vyhodnocen v rozmezí 0,05 až 0,25 % deformace. Dle použité normy byla definována hodnota vzdálenosti podpěr 64 mm. Na obr. 21 je uvedena počáteční pozice tříbodové ohybové zkoušky.



Obr. 20: Uchycení vzorku do čelistí při tahové zkoušce



Obr. 21: Uchycení vzorku při tříbodové ohybové zkoušce

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

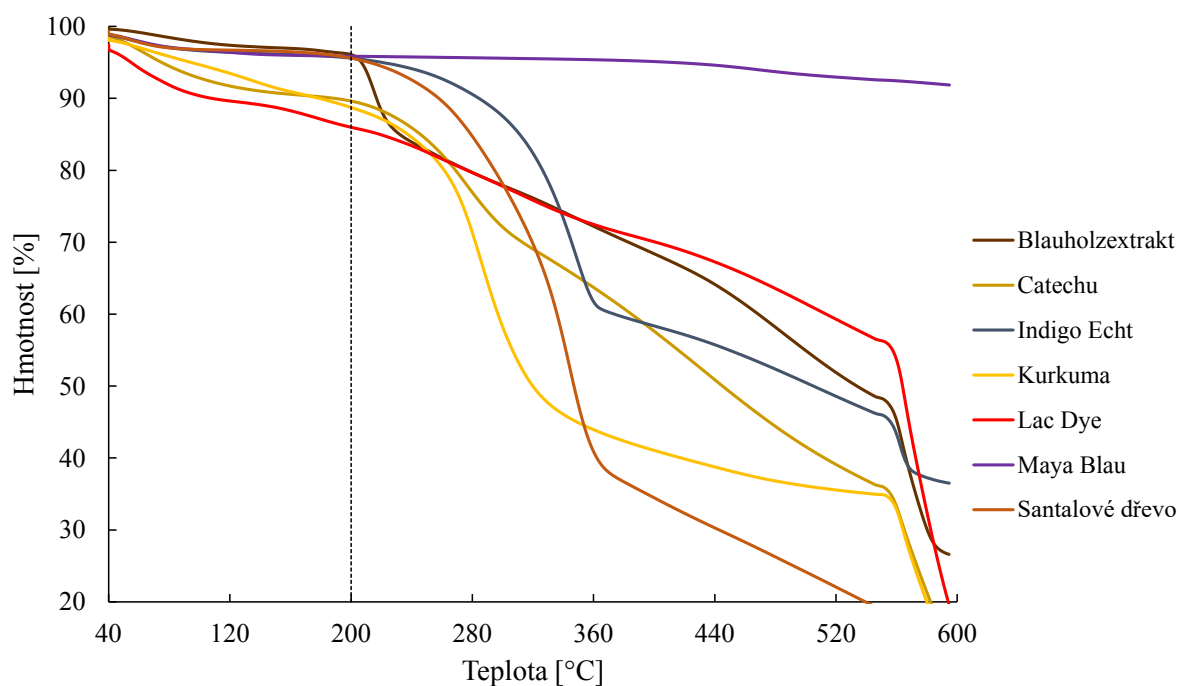
4.1 Termická stabilita vybraných bio-barviv

Při výběru bio-barviva pro použití v polymerním materiálu byla důležitým kritériem jeho termická stabilita, aby se zamezilo degradaci bio-barviva během zpracování. Jakožto kritérium termické stability studovaných barviv byla definována teplota počátku rozkladu bio-barviva od teploty 200 °C. V **tab. 8** jsou uvedeny hodnoty teplot počátků rozkladu z křivky úbytku hmotnosti a z křivky derivace úbytku hmotnosti pro vybraná bio-barviva metodou TGA.

Tab. 8: Naměřené hodnoty počátků rozkladů pro vybraná bio-barviva metodou TGA

Vzorek	Počátek rozkladu (°C)	
	Z křivky úbytku hmotnosti	Z derivace křivky hmotnosti
Anatto	186	153
β-Karoten	200	185
Blauholzextrakt	207	198
Catechu	236	195
IndigoBlatter	204	139
Indigo Echt	299	205
Kurkuma	261	213
Lac Dye	Kontinuální rozklad	
MayaBlau	Neměřitelný pokles	
Redbeet	197	186
Santalové dřevo	251	192

Z hodnot teplot počátku rozkladu bylo zjištěno, že předpoklad termické stability splňuje 7 bio-barviv (v **tab. 8** vyznačeny tučně): Blauholextrakt, Catechu, Indigo Echt, Kurkuma, Lac Dye, Maya Blau a Santalové dřevo. Další bio-barviva nebyla vybrána, protože v případě bio-barviva Anatto docházelo k rozkladu již od teplot 153 °C, což pro zpracovatelské teploty nebylo dostačující. Bio-barvivo β-karoten mělo počátek rozkladu od teploty 185 °C. Nejnižší teplotu počátku rozkladu mělo bio-barvivo IndigoBlatter, kde docházelo k rozkladu již při teplotě 139 °C. Bio-barvivo RedBeet se rozkládalo při podobných hodnotách teplot rozkladu jako bio-barvivo β-karoten. Na **obr. 22** je zobrazen úbytek hmotnosti vybraných bio-barviv v závislosti na teplotě.



Obr. 22: Závislost úbytku hmotnosti na teplotě vybraných bio-barviv

4.2 Vliv bio-barviv na molekulové hmotnosti masterbatchů

Pomocí hodnot získaných z GPC analýzy molekulových hmotností připravených masterbatchů bylo možno určit, zdali studovaná bio-barviva reagovala s použitou polymerní matricí. V **tab. 9** jsou uvedeny hodnoty výsledných středů molekulových hmotností pro připravené masterbatche a referenční matici PLA.

Tab. 9: Naměřené hodnoty číselných a hmotnostních středů molekulových hmotností masterbatchů obsahující studovaná bio-barviva a PLA reference

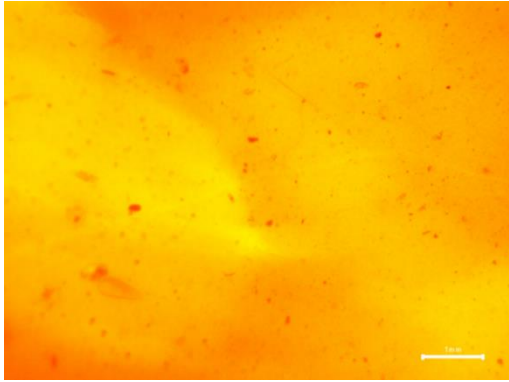
Vzorek	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]
Blauholzextrakt	67590	179000
Catechu	63380	181800
Indigo Echt	64120	172700
Kurkuma	67750	184200
Lac Dye	69430	183000
Maya Blau	68540	180800
Santalové dřevo	70990	191000
PLA reference	65450	173400

Z naměřených hodnot molekulových hmotností bylo patrné, že obsažená barviva v masterbatchích, oproti PLA referenci, zásadním způsobem neovlivnila číselné ani hmotnostní středy molekulových hmotností PLA polymerní matrice.

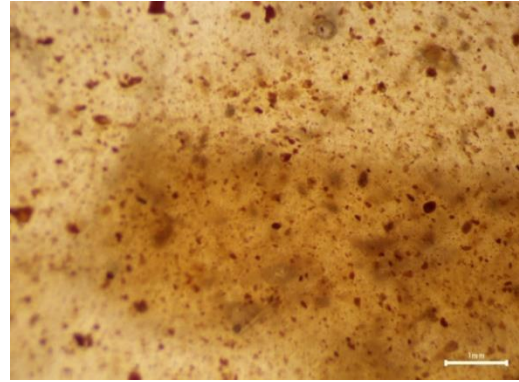
4.3 Optická mikroskopie masterbatchů

V rámci zjištění míry rozpustnosti a případné charakteristiky nerozpuštěných částic bio-barviv v polymerní matrici byly zhotoveny fólie o tloušťce přibližně 1 mm. Na **obr. 23** až **obr. 29** jsou uvedeny snímky prosvícených fólií studovaných masterbatchů o koncentraci 5 % bio-barviva v polymerní matrici. Snímky byly pořízeny pomocí optického mikroskopu BMS 133 TRINO při zvětšení 30x.

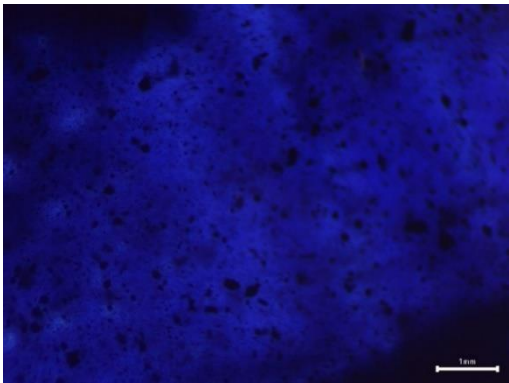
Dle nafocených snímků bylo možné zjistit chování bio-barviv v matrici PLA. Bio-barvivo Blauholzextrakt bylo schopné výraznější rozpustnosti v matrici PLA i při nejvyšší připravené koncentraci (5 % bio-barviva v PLA). V případě bio-barviva Catechu bylo možné vidět, že při nejvyšší koncentraci bio-barviva dochází ke shluku částic tohoto bio-barviva. Stejným způsobem byla pozorována tvorba shluků částic i u následujících bio-barviv: Indigo Echt, Lac Dye a Maya Blau. Na **obr. 26** bylo pozorováno, že struktura masterbatche Kurkumy byla tvořená shluky částice, ale taktéž i většími částicemi bio-barviva v matrici. Toto bylo pravděpodobně způsobeno širší distribucí velikostí částic kurkumy v použitém prášku. Výskytu těchto velkých částic by se zabránilo síťováním prášku kurkumy před samotným zpracováním. V masterbatchi Santalového dřeva byla přítomná dřevěná vlákna, jelikož se jednalo o jemně mleté dřevo na rozdíl od bio-barviv Blauholzextrakt a Catechu, kde se jednalo o extrakty. Ve všech případech bylo možné, že při zpracování bio-barviv do masterbatchové formy docházelo k napalování použitých prášků bio-barviv uvnitř dvoušnekového extrudéru.



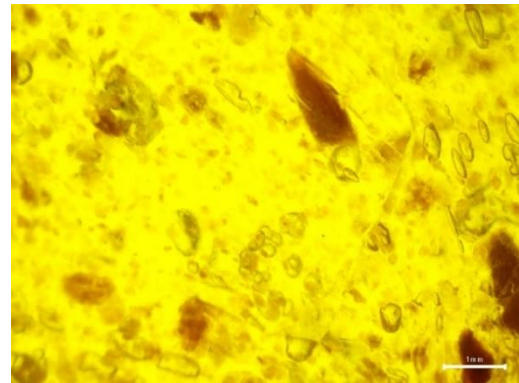
Obr. 23: Blauholzextrakt



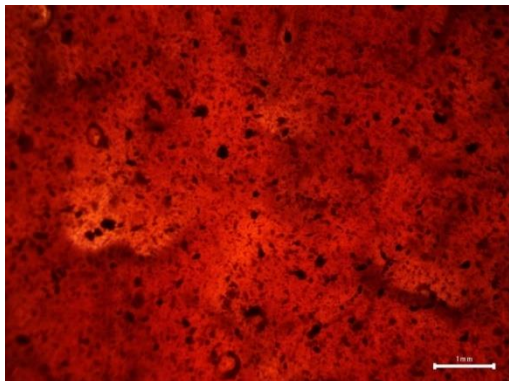
Obr. 24: Catechu



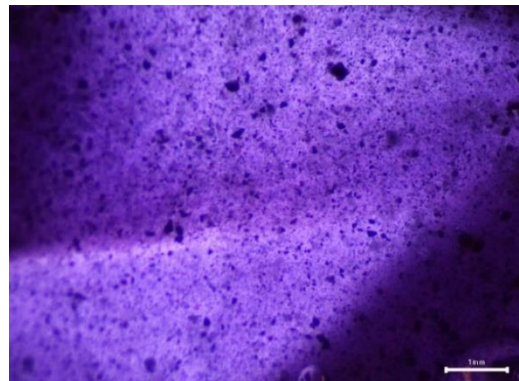
Obr. 25: Indigo Echt



Obr. 26: Kurkuma



Obr. 27: Lac Dye



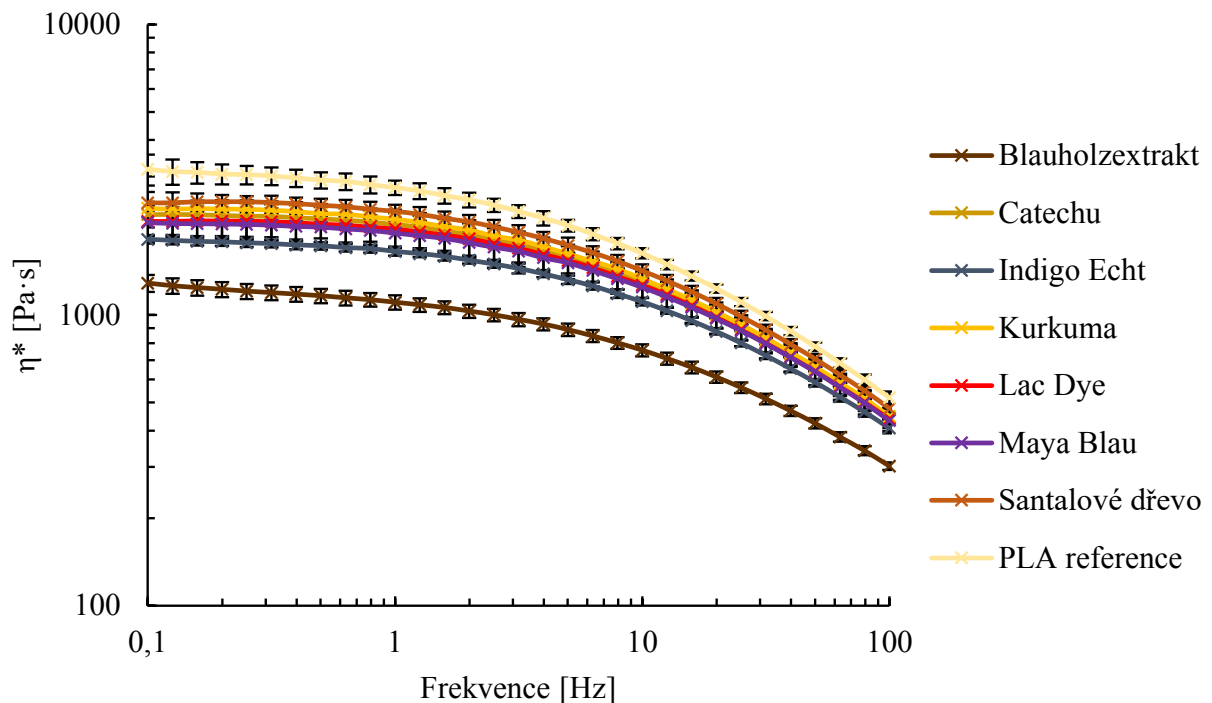
Obr. 28: Maya Blau



Obr. 29: Santalové dřevo

4.4 Vliv bio-barviv na reologii připravených masterbatchů

Vliv bio-barviv na reologii masterbatchů je zobrazen na **obr. 30**, na kterém je uvedena závislost komplexní viskozity na frekvenci.



Obr. 30: Frekvenční rampa při teplotě 195 °C připravených masterbatchů

U všech zkoumaných materiálů byl naměřen stejný trend, komplexní viskozita klesala se zvyšující se hodnotou frekvence. Při nižších frekvencích je odezva materiálu vždy viskózní. Dle naměřených dat bylo možné říci, že ve všech případech přidání bio-barviva do PLA dochází ke snížení komplexní viskozity. Nejnižší hodnoty komplexní viskozity na frekvenci byly zaznamenány pro bio-barvivo Blauholzextrakt. Tato skutečnost by se dala vysvětlit pomocí **obr. 23**, kde lze vidět, že rozpustnost tohoto bio-barviva byla v případě nejvyšší připravené koncentraci největší, a tudíž by mohlo nejvíce ovlivňovat reologii na úrovni polymerních řetězců. Bylo také pozorováno, že všechny vzorky mají špatnou adhezi k matrici, jelikož hodnoty komplexních viskozit jsou menší než v případě PLA reference.

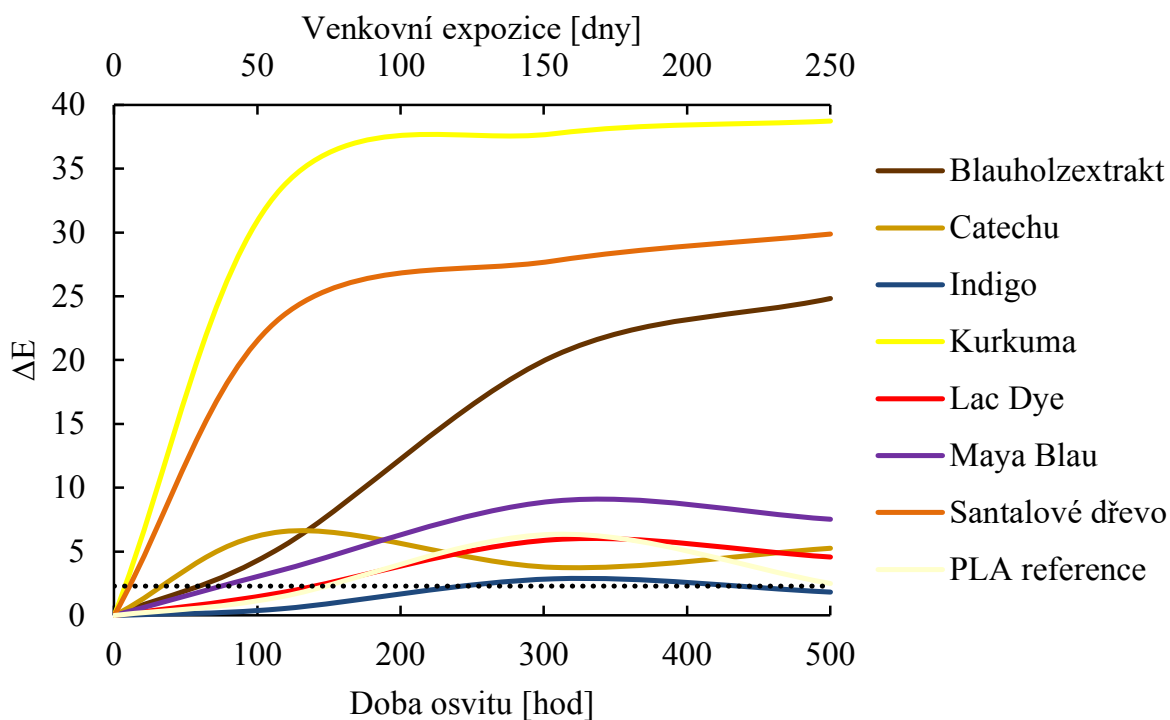
4.5 Výroba 3D tiskových strun

Při přípravě 3D tiskových strun bylo zapotřebí navíjet takovou rychlostí, aby se průměr struny rovnal 1,75 mm. Během extruze na dvoušnekovém extrudéru byl objem extrudovaného materiálu nekonstantní, což se projevilo na průměru vyrobených 3D tiskových strun. Jejich průměr varioval od hodnot 1,60 mm až 1,85 mm. Tato nepřesnost následně způsobila, že při

tištění zkušebních vzorků docházelo k nekonstantní extruzi objemu materiálu, což bylo pozorováno na hmotnostech vytištěných vzorků.

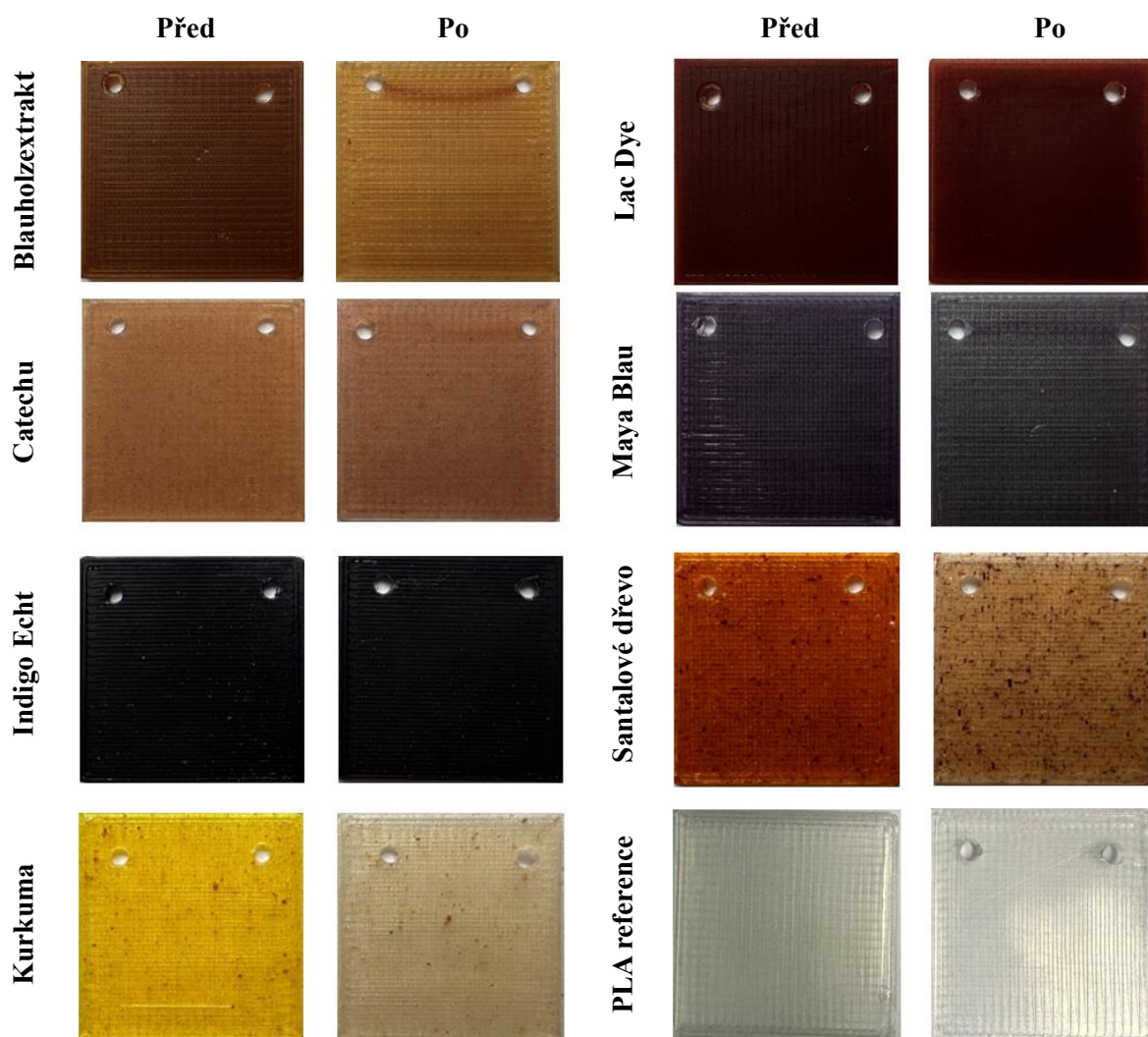
4.6 Světlostálost

Světlostálost byla vyhodnocena pomocí kolorimetrického měření změny barvy po určité době expozice na UV záření. Na **obr. 31** je uvedena závislost ΔE na době osvitů v expoziční komoře zařízení Q-Sun s xenonovou lampou.



Obr. 31: Závislost ΔE na době osvitů

Z grafu závislosti ΔE na době osvitů bylo možné definovat světlostálost jednotlivých barviv. Nejnižší světlostálost byla zaznamenána v případě bio-barviva Kurkuma. Tato nízká odolnost vůči UV záření byla zjištěna již při prvním měření po 117 hodinách osvitů, kde bylo vidět, že testovaný vzorek již ztratil svoji původní barvu. Výrazné změny byly pozorovány i v případech bio-barviv Blauholzextrakt a Santalové dřevo. Jediné bio-barvivo, které bylo v čase 500 h pod úrovní hodnoty ΔE 2,3 bylo bio-barvivo Indigo Echt. Vypočtené hodnoty byly ověřeny pomocí vizuálního srovnání testovaných vzorků jednotlivých bio-barviv (**obr. 32**) Na **obr. 32** jsou vyfoceny testovaná tělíčka před expozicí a po 500 h osvitů v zařízení Q-Sun. Tyto destičky byly vytisknuty na tiskárně z 2% koncentrace bio-barviva v polymerní matrici.



Obr. 32: Vizuální hodnocení změny barvy testovaných vzorků před a po UV expozici

Lze si všimnout, že bio-barviva, u kterých byla spočítána vysoká hodnota ΔE ve skutečnosti ztratila výrazně svoji barvu. Dělo se tak u bio-barviva Kurkumy a Santalového dřeva, kde došlo k velmi výraznému odbarvení. V případě bio-barviva Blauholzextrakt bylo pozorováno zesvětlení, nikoliv naprosté odbarvení. Testovaný vzorek bio-barviva Maya Blau byl po 500 hodinách světlejší než původní vzorek. Podobné zesvětlení nastalo i v případě bio-barviva Lac Dye a Catechu. Nejméně ovlivněné testované bio-barvivo bylo Indigo Echt. Nicméně v tomto případě bylo možné, že změna nebyla pozorovatelná z důvodu velmi vysoké intenzity zbarvení.

4.7 Tiskové vlastnosti

Pro vyhodnocení tiskových vlastností a následně vzhledových vlastností byly připraveny modely lodiček – 3D Benchy modely, na kterých proběhlo vizuální vyhodnocení úrovně zpracování filamentu a taktéž chování barviva v koncentrační řadě. Tyto koncentrační řady jsou zdokumentovány na **obr. 33** až **obr. 39**. Koncentrace barviva je rostoucí zleva doprava. Pouze v případě Indigo Echt se jedná o koncentrace 0,1; 0,25; 0,5 a 2 %. V ostatních případech byla koncentrační řada připravena podle **tab. 6**.

Tiskové vlastnosti připravených koncentračních řad bio-barviv byly nejvíce ovlivněny hodnotou průměru 3D tiskové struny. Tuto nepřesnost lze vidět na **obr. 33**, kde na modelu lodičky 2% koncentrace jsou špatně vytisknuté poslední vrstvy modelu, což bylo pravděpodobně způsobeno menším průměrem struny. V případě bio-barviv: Kurkuma a Santalové dřevo docházelo při 2% koncentraci k ucpávání trysky. Tento nedostatek by se pravděpodobně podařilo odstranit síťováním, jelikož větší kusy způsobují ucpávání trysky. Přidání bio-barviva neovlivnilo teploty použité u tisku. Všechny vzorky byly vytištěny při stejných teplotách: 215 °C na trysce a 60 °C na podložce.



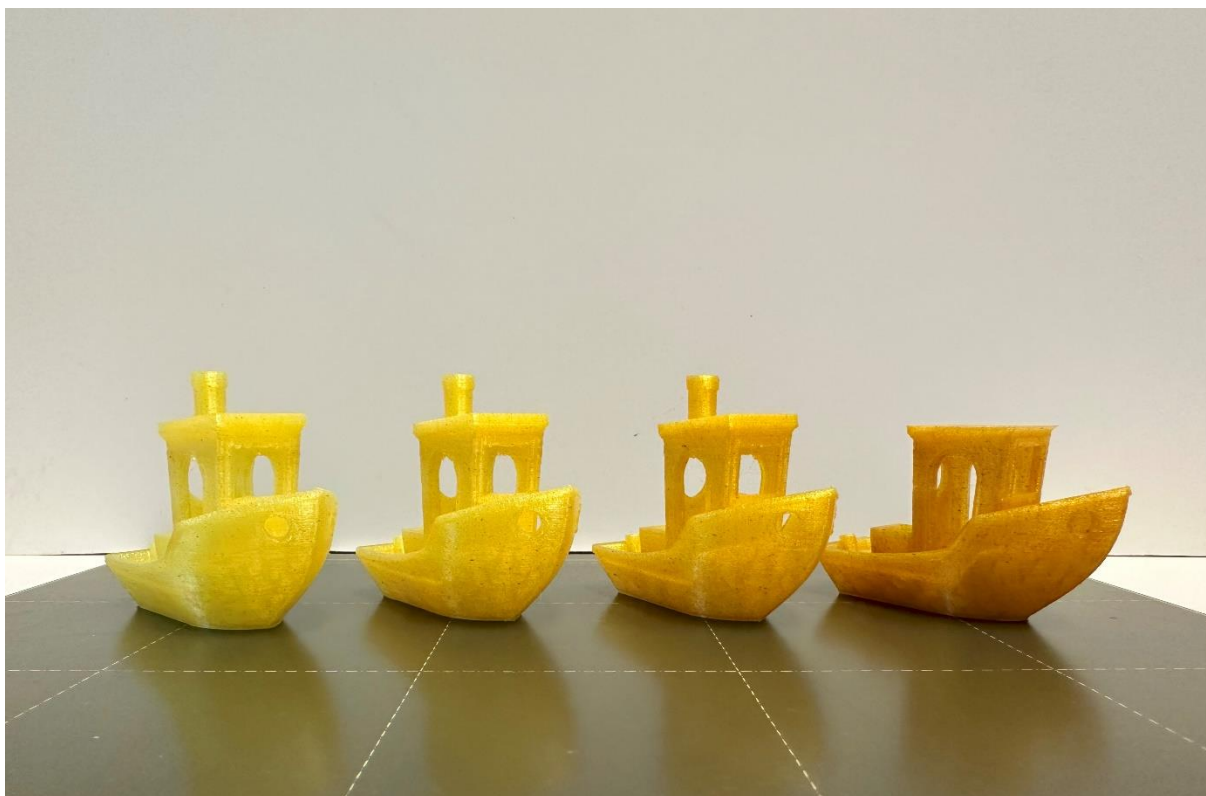
Obr. 33: Koncentrační řada bio-barviva Blauholzextract zleva 0,25 %; 0,5 %; 1 % a 2 %



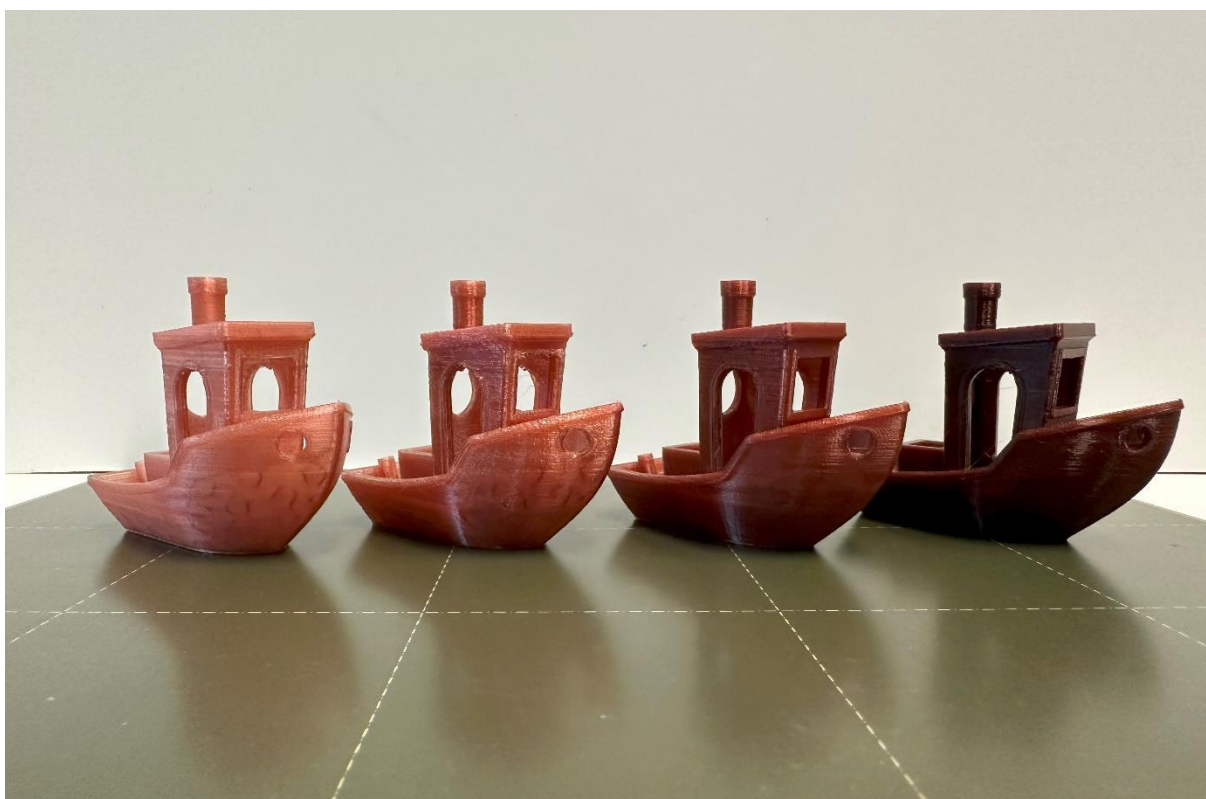
Obr. 34: Koncentrační řada bio-barviva Catechu zleva 0,25 %; 0,5 %; 1 % a 2 %



Obr. 35: Koncentrační řada bio-barviva Indigo Echt zleva 0,1 %; 0,25 %; 0,5 % a 2 %



Obr. 36: Koncentrační řada bio-barviva Kurkuma zleva 0,25 %; 0,5 %; 1 % a 2 %



Obr. 37: Koncentrační řada bio-barviva Lac Dye zleva 0,25 %; 0,5 %; 1 % a 2 %



Obr. 38: Koncentrační řada bio-barviva Maya Blau zleva 0,25 %; 0,5 %; 1 % a 2 %



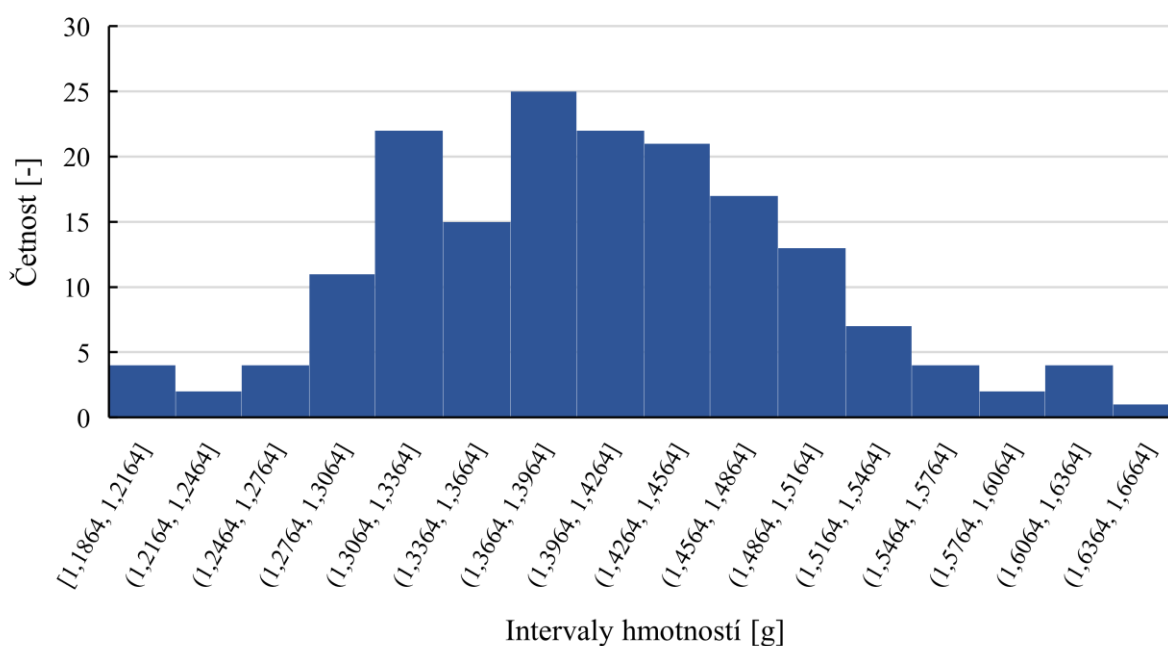
Obr. 39: Koncentrační řada bio-barviva Santalové dřevo zleva 0,25 %; 0,5 %; 1 % a 2 %

4.8 Tahová zkouška

V rámci této kapitoly byly nejdříve korigovány naměřené hodnoty zkoumaných mechanických vlastností v tahu. Dále bylo provedeno srovnání korigovaných mechanických vlastností v tahu v rámci koncentrační řady pro každé bio-barvivo. Nakonec byly porovnány korigované hodnoty mechanických vlastností pro bio-barviva vůči referenční PLA.

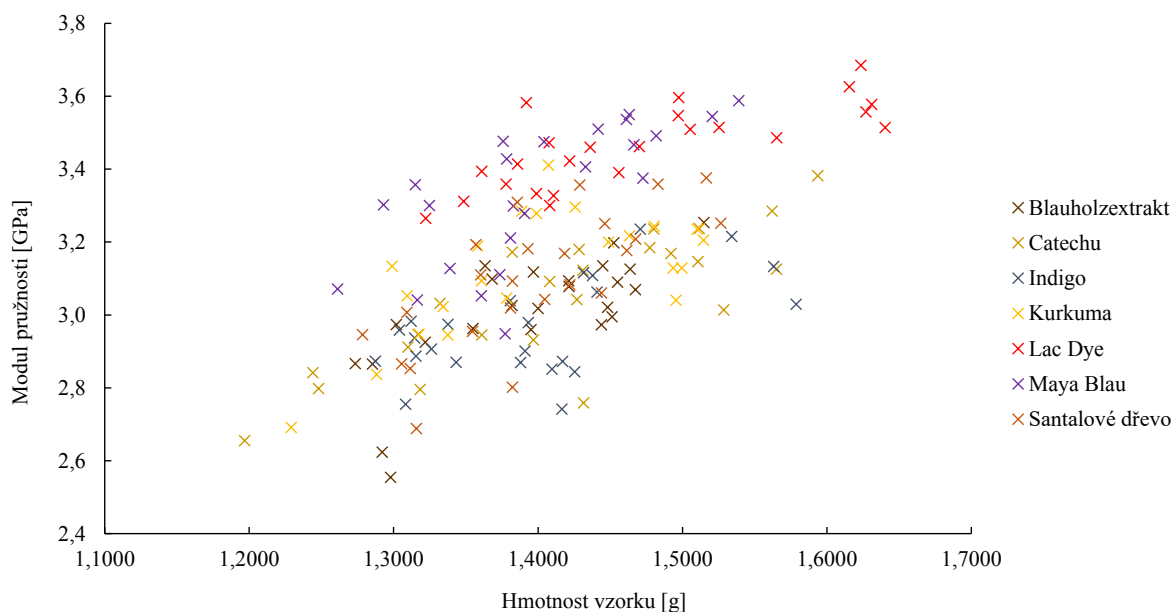
4.8.1 Korekce naměřených hodnot

Kvůli variabilitě průměru připravených strun (viz kap. 4.5) nebylo možné během výroby zkušebních těles nastavit konstantní podmínky extruze. Nepřesnost průměrů strun tak měla negativní vliv na kvalitu tisknutých těles, což bylo pozorováno na hmotnosti daných těles. Proto byly před provedením mechanických zkoušek vzorky zváženy a změřeny jejich rozměry. Na **obr. 40** lze vidět četnosti hmotností testovaných těles připravených pro tahovou zkoušku rozdělených do hmotnostních intervalů.

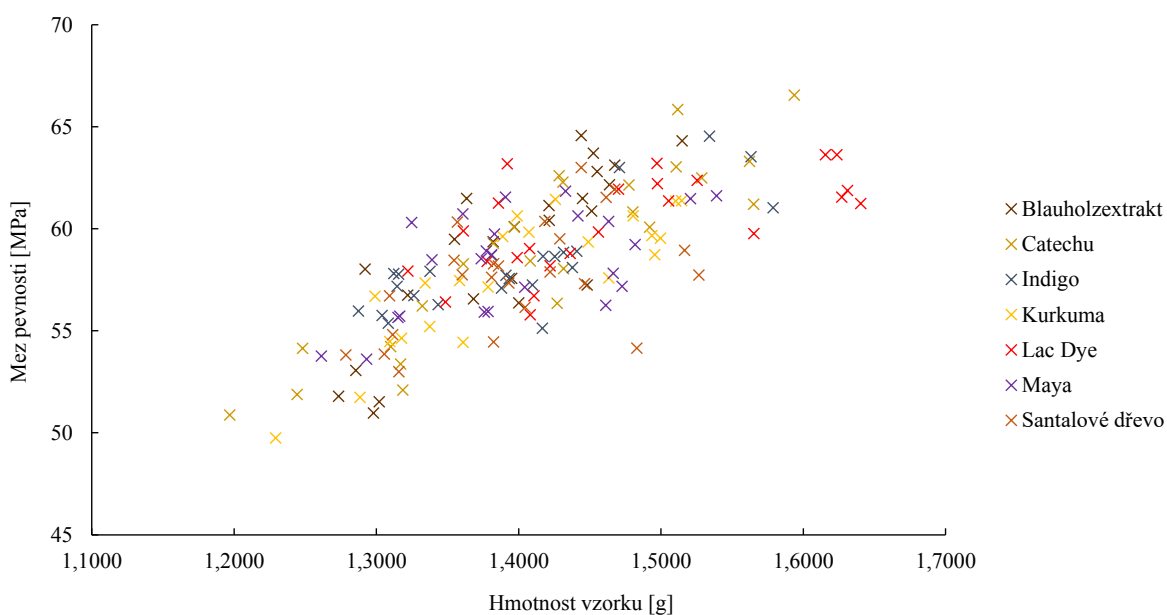


Obr. 40: Hmotnosti vzorků pro tahovou zkoušku rozdělené do intervalů o velikosti 0,03 g

Toto rozdělení hmotností vzorků způsobovalo velkou odchylku v naměřených hodnotách modulu pružnosti a meze pevnosti v tahu. Na **obr. 41** a **obr. 42** jsou uvedeny závislosti naměřených hodnot mechanických vlastností na hmotnostech testovaných těles.



Obr. 41: Závislost naměřených hodnot modulu pružnosti v tahu na hmotnosti vzorku



Obr. 42: Závislost naměřených hodnot meze pevnosti v tahu na hmotnosti vzorku

Lze pozorovat, že se zvyšující se hmotností se zvyšují i hodnoty modulu pružnosti a meze pevnosti v tahu. Hodnoty, které prokazatelně neodpovídaly předpokladu, nebyly do průměrných hodnot započítány. Pro eliminaci chybějícího nebo přebývajícího materiálu v testovaném vzorku byly tyto hodnoty korigovány následujícím způsobem.

Pro korekci naměřených hodnot bylo zapotřebí stanovit hmotnost vzorků vyrobených z kalibrované struny 1,75 mm. Příprava vzorků probíhala stejným způsobem (viz kap. 3.1.4). Výsledná průměrná hmotnost tohoto referenčního vzorku byla **1,4804 g**.

Korekce naměřených hodnot byla provedena skrze korekční parametr, který byl spočítán podle **rovnice 3**:

$$\text{Korekční parametr} = \frac{m_{reference}}{m_{vzorek}} \quad (3).$$

Pro výpočet korigovaných hodnot mechanických vlastností byly následně použity rovnice (4; 5):

$$E_{kor.} = \text{korekční parametr} \cdot E_{experiment.} \quad (4),$$

$$\sigma_{kor.} = \text{korekční parametr} \cdot \sigma_{experiment.} \quad (5).$$

Příklad korekce pro bio-barvivo Blauholzextrakt a koncentraci barviva 0,25 %:

V **tab. 10** jsou uvedeny naměřené hmotnosti vzorků (v rámci jedné koncentrace bylo vždy šest vzorků podrobena tahové zkoušce), hodnoty modulu pružnosti (E) a meze pevnosti (σ) a následně jejich hodnoty zkorigované pomocí korekčního parametru.

Tab. 10: Naměřené a korigované hodnoty modulu pružnosti a meze pevnosti v tahu pro bio-barvivo Blauholzextrakt o koncentraci 0,25 %

Vzorek	m [g]	E [GPa]	σ_Y [MPa]	E_{kor} [GPa]	σ_{Ykor} [MPa]	Korekční parametr [-]
1	1,3820	3,03	59,4	3,24	63,6	1,0712
2	1,2980	2,55	51,0	2,91	58,1	1,1405
3	1,3220	2,93	56,7	3,28	63,5	1,1198
4	1,4512	2,99	60,9	3,05	62,1	1,0201
5	1,3549	2,96	59,5	3,24	65,0	1,0926
6	1,2921	2,62	58,0	3,01	66,5	1,1457

Příklad výpočtu pro vzorek 1:

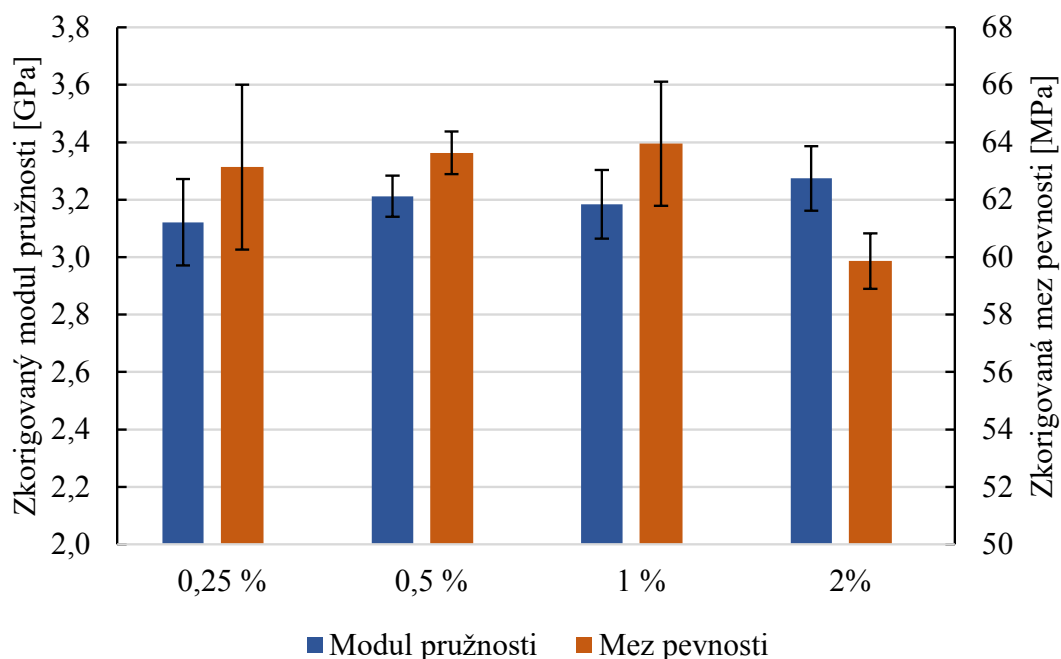
$$\text{Korekční parametr} = \frac{1,4804}{1,3820} = 1,0712 [-]$$

$$E_{kor.} = 1,0712 \cdot 3,03 = 3,24 \text{ [GPa]}$$

$$\sigma_{kor.} = 1,0712 \cdot 59,4 = 63,6 \text{ [MPa]}$$

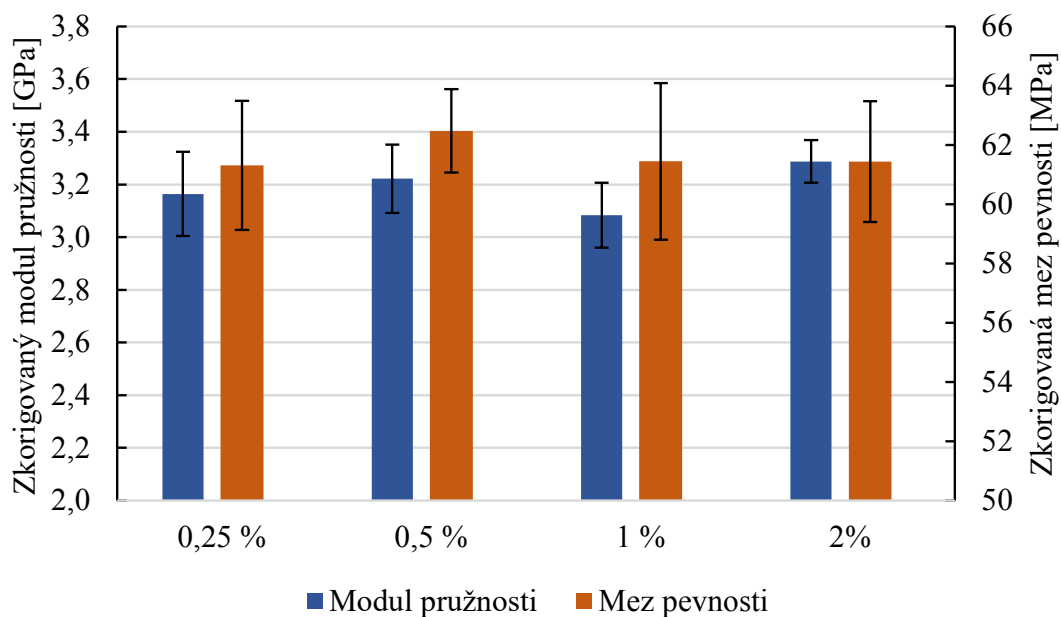
4.8.2 Vliv koncentrace bio-barviva na mechanické vlastnosti materiálů v tahu

Na základě použití korekce výsledných dat (viz kapitola 4.8.1) byly vyhodnoceny mechanické vlastnosti připravených testovacích těles. Na **obr. 43** až **obr. 49** jsou uvedeny zkorigované hodnoty modulu pružnosti v tahu a meze pevnosti v tahu pro zkoumaná bio-barviva v rámci koncentračních řad.



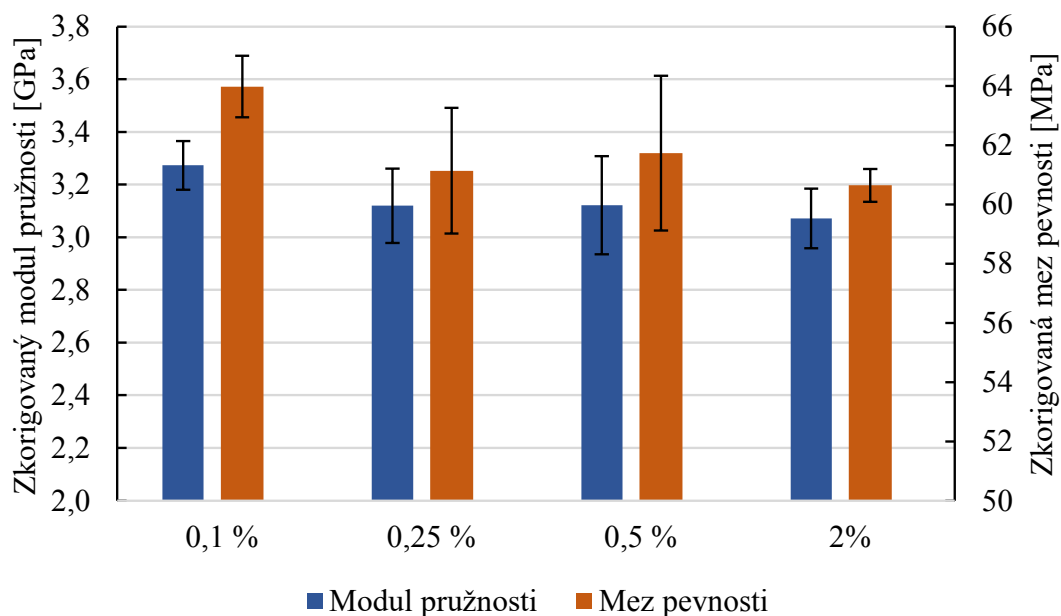
Obr. 43: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v tahu pro různé koncentrace bio-barviva Blauholzextrakt

V případě bio-barviva Blauholzextrakt nebyl z korigovaných hodnot modulu pružnosti v tahu pozorován žádný patrný trend. Naměřené hodnoty byly v rámci chybových úseček. Lze pouze vidět snížení meze pevnosti při koncentraci 2 % v matrici PLA, což bylo pravděpodobně způsobeno přítomnými částicemi bio-barviva (viz **obr. 23**), které působily jako defekty ve výsledném materiálu.



Obr. 44: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v tahu pro různé koncentrace bio-barviva Catechu

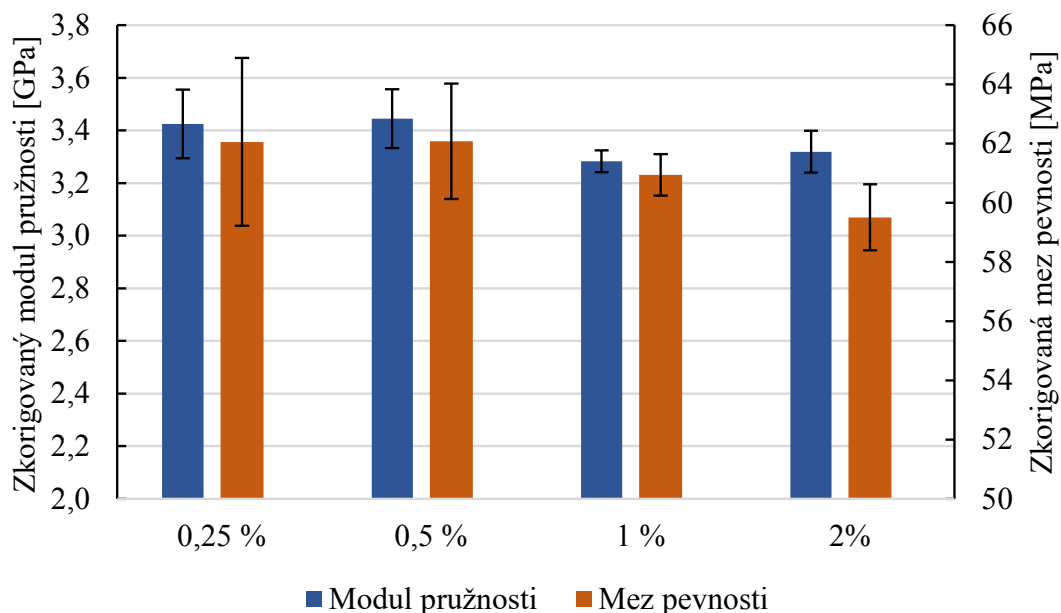
Zvyšující se koncentrace bio-barviva Catechu v koncentrační řadě nezpůsobovala výraznou změnu mechanických vlastností v tahu, jelikož všechny zkorigované hodnoty byly v rámci chybových úseček.



Obr. 45: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v tahu pro různé koncentrace bio-barviva Indigo Echt

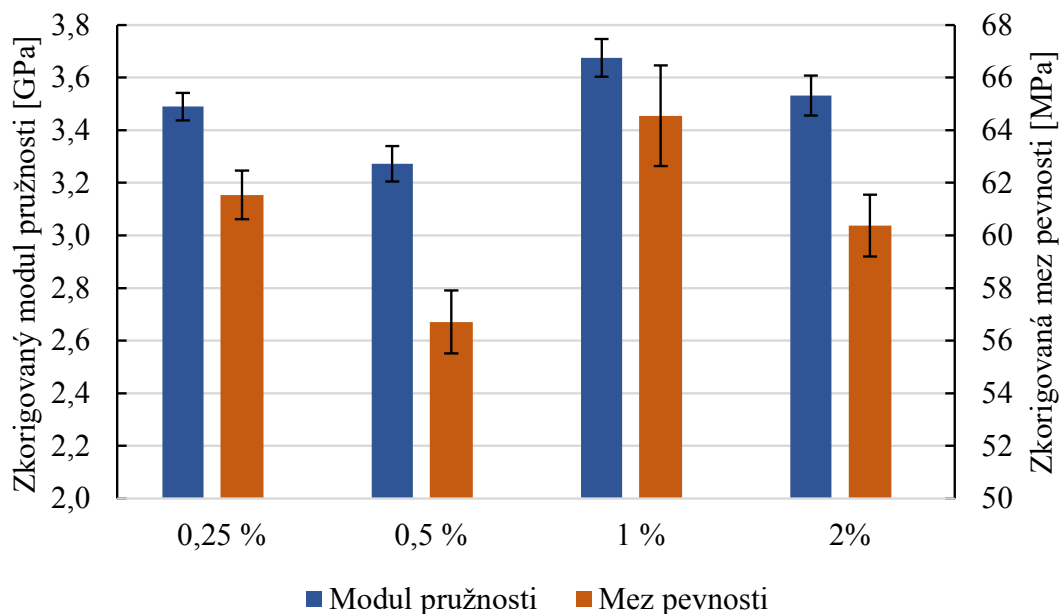
Koncentrační řada bio-barviva Indigo Echt byla odlišná od ostatních, jelikož při přípravě 3D tiskových strun byla provedena příprava 0,1 % místo 1 % koncentrace z důvodu vysoké

barevné intenzity. Z korigovaných hodnot jasně vyplývá, že koncentrace 0,1 % nejméně ovlivňovala mechanické vlastnosti materiálu. Následně od koncentrace 0,25 % docházelo ke snížení měřených hodnot, nicméně hodnoty byly znovu v rámci chybových úseček, což znamenalo, že zvětšením koncentrace tohoto typu bio-barviva do 2% koncentrace nedocházelo ke snížení meze pevnosti v tahu podobným způsobem jak u ostatních částicových bio-barviv.



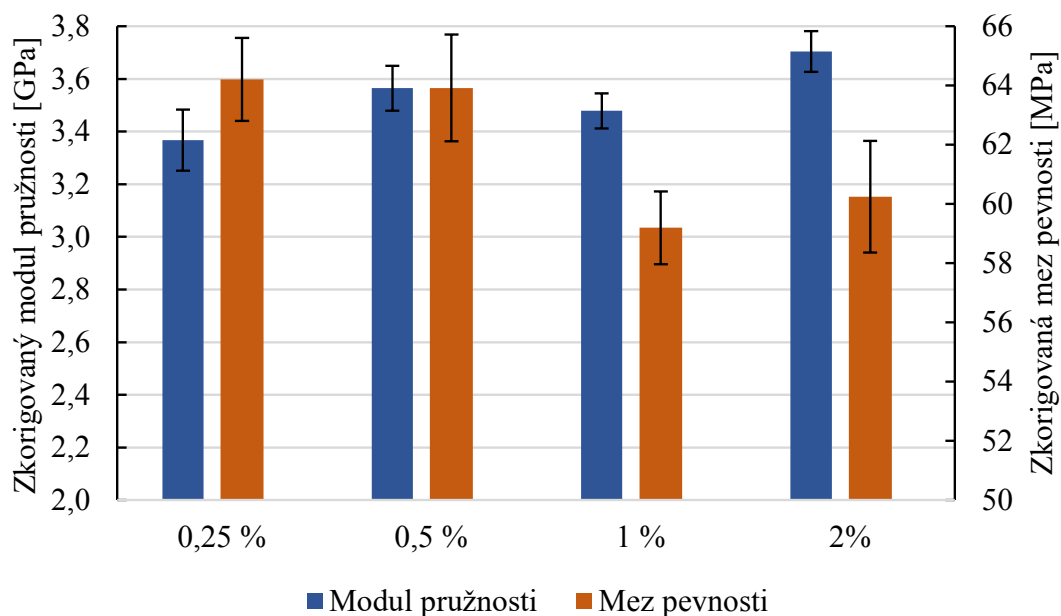
Obr. 46: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v tahu pro různé koncentrace bio-barviva Kurkuma

Jak už bylo řečeno, masterbatch bio-barviva Kurkuma obsahoval různě veliké, i tvarově odlišné částice kurkumy, což se projevilo i na hodnotách mechanických vlastností jednotlivých měřených koncentrací. Lze pozorovat snížení modulu pružnosti v tahu a meze pevnosti v tahu od 1% koncentrace.



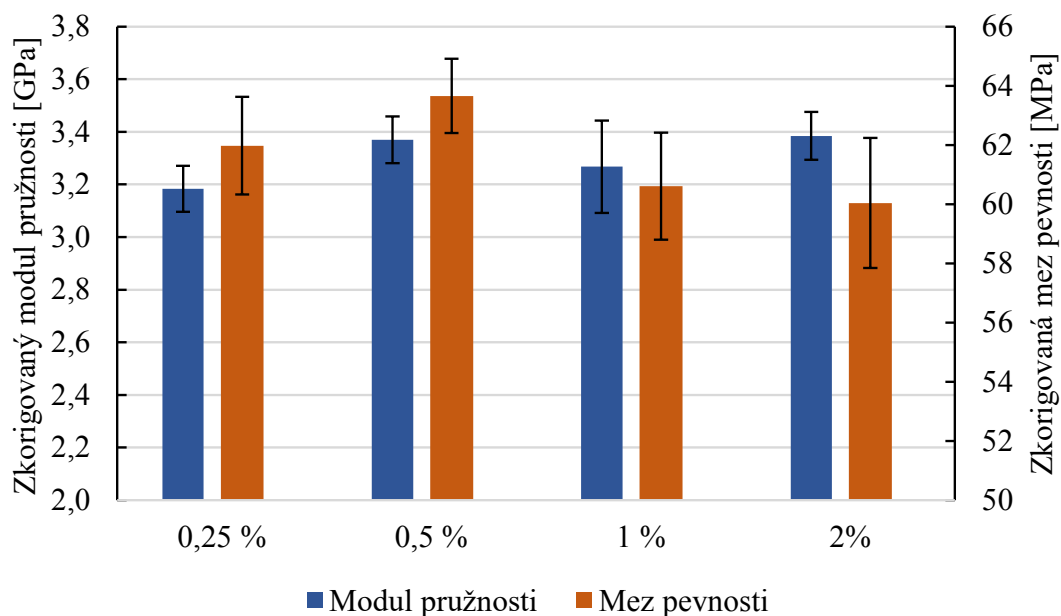
Obr. 47: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v tahu pro různé koncentrace bio-barviva Lac Dye

V případě koncentrační řady bio-barviva Lac Dye nelze jednoznačně určit trend změn hodnot mechanických vlastností. Tyto změny v rámci série by se daly vysvětlit špatnou přípravou vzorků na 3D tiskárně.



Obr. 48: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v tahu pro různé koncentrace bio-barviva Maya Blau

Koncentrace bio-barviva Maya Blau zásadně ovlivňuje mez pevnosti od 1% koncentrace. V intervalu koncentrace 0,5 % až 1 % dochází ke snížení meze pevnosti v důsledku zvýšení počtu částic, které působí jako defekty v materiálu.

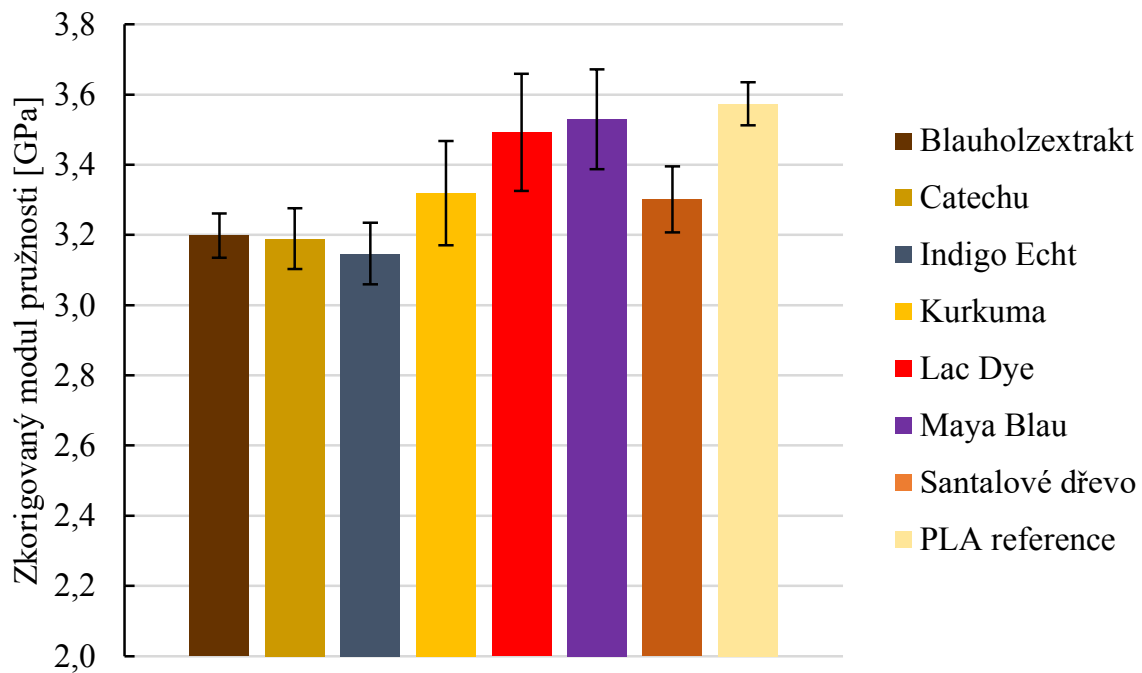


Obr. 49: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v tahu pro různé koncentrace bio-barviva Santalové dřevu

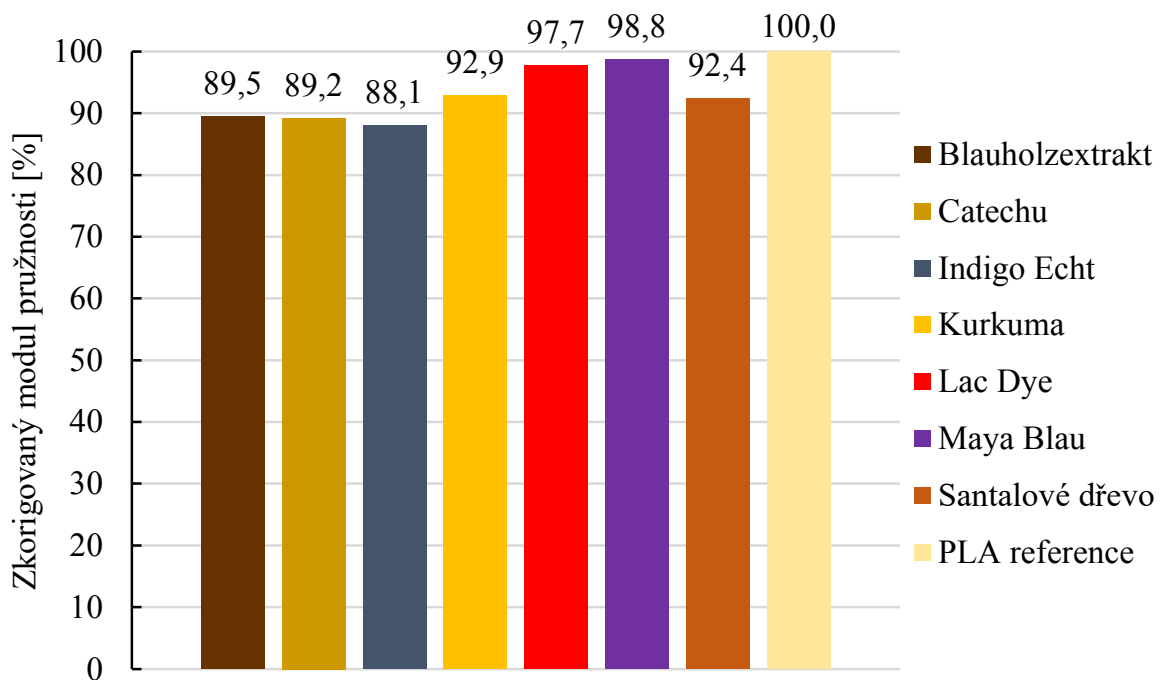
Přítomnost Santalového dřeva v polymerní matrici prokazatelně snížila hodnotu meze pevnosti se zvyšující se koncentrací. V tomto případě dřevěná vlákna neměla vyztužovací charakter.

4.8.3 Vliv bio-barviv na mechanické vlastnosti materiálů v tahu

V této podkapitole budou porovnána bio-barviva a jejich vliv na mechanické vlastnosti v tahu. V případě modulu pružnosti byly výsledné hodnoty zprůměrovány, neboť v rámci této analýzy nebyl patrný jasný efekt zvýšení koncentrace bio-barviva na zkorigovaný modul pružnosti. Na **obr. 50** jsou uvedeny průměrné zkorigované hodnoty modulu pružnosti pro jednotlivé série bio-barviv. Pro jasnější srovnání byly zkorigované hodnoty vyjádřeny v procentech vůči PLA referenci (**obr. 51**).



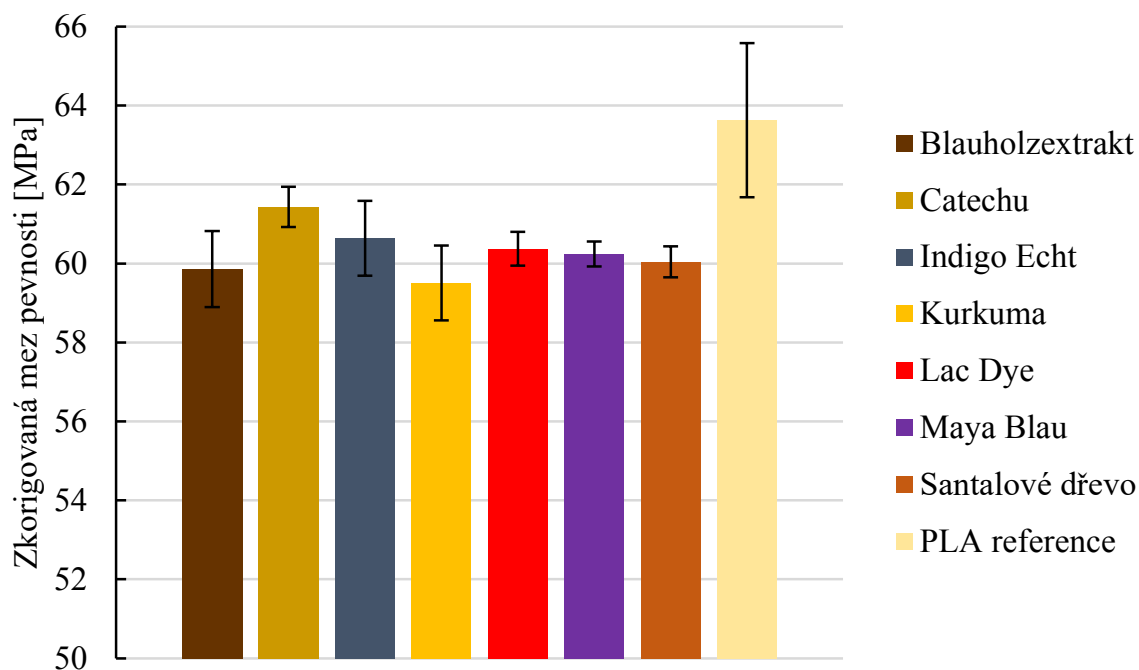
Obr. 50: Průměrné hodnoty zkorigovaného modulu pružnosti při tahové zkoušce



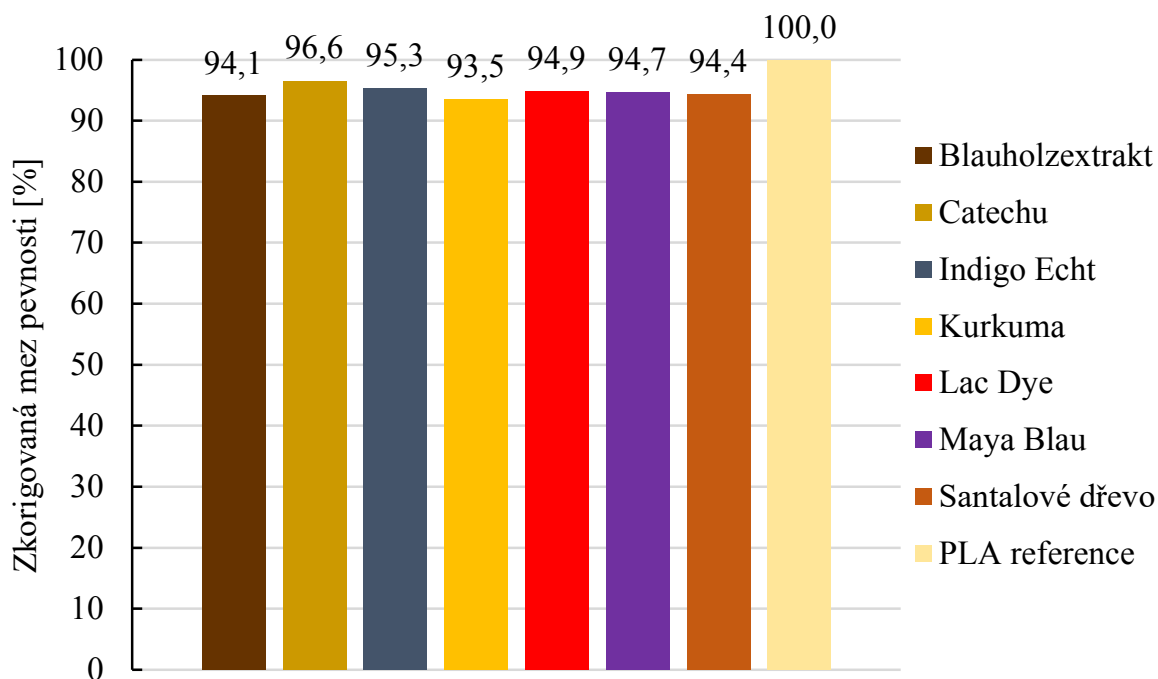
Obr. 51: Procentuální vyjádření odchylky modulu pružnosti v tahu vůči PLA referenci

Při srovnání hodnot korigovaného modulu pružnosti lze konstatovat, že bio-barviva zásadním způsobem neovlivnila tuto mechanickou charakteristiku v tahu. Nejmenší vliv na mechanické vlastnosti v tahu měla bio-barviva Lac Dye a Maya Blau. Následovala Kurkuma společně se Santalovým dřevem. Největší vliv na modul pružnosti v tahu měla bio-barviva Blauholzextrakt, Catechu a Indigo Echt.

Jako další byly srovnány hodnoty korigované meze pevnosti pro 2% koncentraci bio-barviva v PLA (**obr. 52**). Pro viditelnější srovnání jsou tyto zkorigované hodnoty vyjádřeny v procentech vůči PLA referenci (**obr. 53**).



Obr. 52: Průměrné hodnoty korigované meze pevnosti pro koncentrační řadu 2 % při tahové zkoušce



Obr. 53: Procentuální vyjádření odchylky meze pevnosti v tahu vůči PLA referenci

Studovaná bio-barviva při 2% koncentraci v matrici významným způsobem neovlivňovala mez pevnosti materiálu. Při porovnání meze pevnosti jednotlivých barviv vůči PLA referenci se u všech bio-barviv procentuální hodnoty meze pevnosti v tahu blížily hodnotě 95 % vůči PLA referenci.

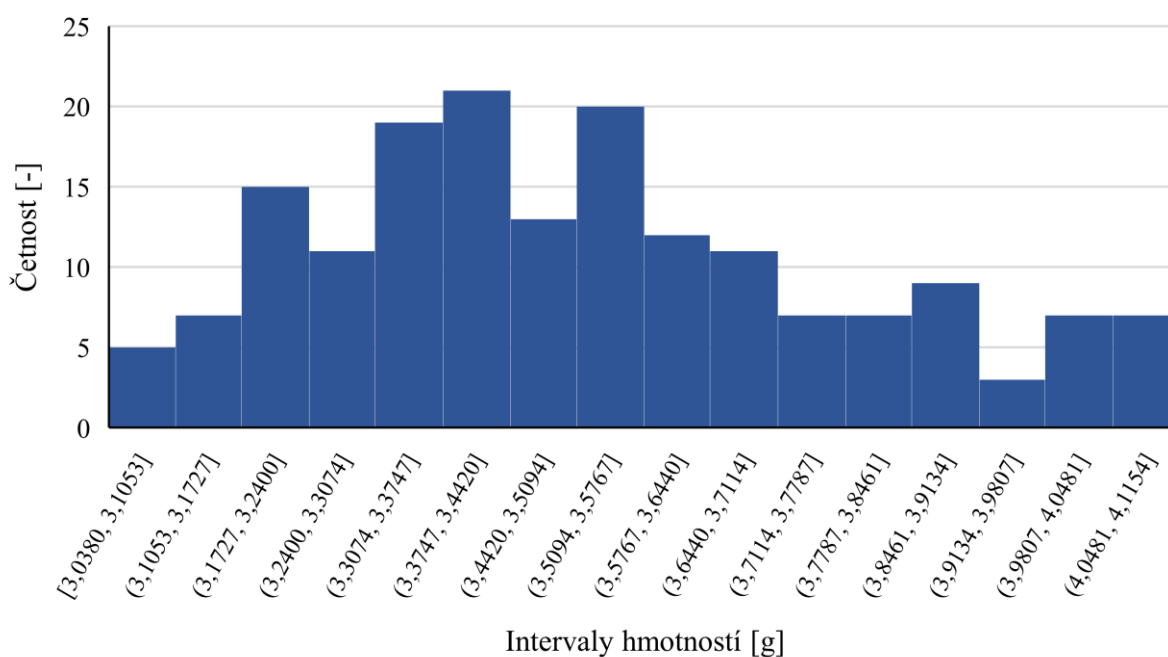
Při vyšších koncentracích bio-barviva bylo prokázáno, že nerozpuštěné částice/vlákná ovlivňují v rámci koncentrační řady mez pevnosti. Ve většině případů se tak dělo při 1% koncentraci barviva v polymerní matrici. Tudíž lze usoudit, že mezi koncentracemi 0,5 % a 1 % bio-barviva v polymerní matrici se nacházel práh rozpustnosti těchto barviv. Nicméně přítomnost bio-barviv nezhoršuje výrazným způsobem mechanické vlastnosti materiálu v tahu.

4.9 Ohybová zkouška

Podobně jako v kapitole (4.8) byla provedena korekce naměřených modulů pružnosti v ohybu a meze pevnosti v ohybu, kvůli odlišným průměrům 3D tiskové struny. Dále bylo provedeno srovnání korigovaných mechanických vlastností ohybu v rámci koncentrační řady pro každé bio-barvivo. Nakonec byly porovnány korigované hodnoty mechanických vlastností v ohybu pro bio-barviva vůči referenční PLA.

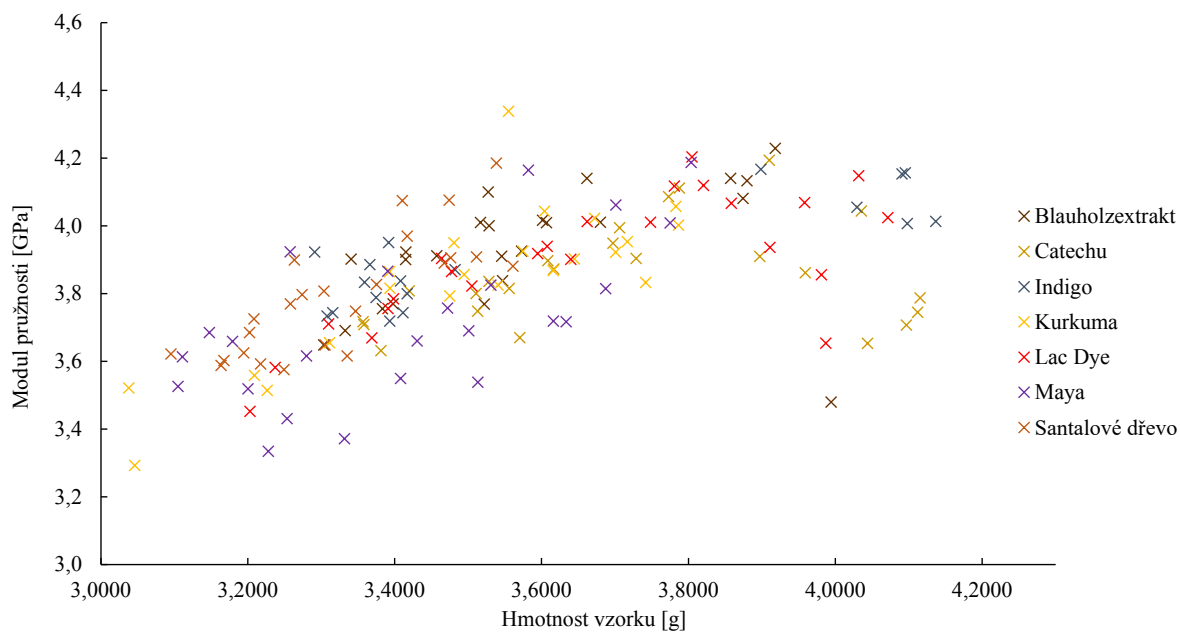
4.9.1 Korekce naměřených hodnot

Na **obr. 54** jsou rozděleny hmotnosti vytištěných vzorků do intervalů po 0,07 g. V tomto případě byla odchylka hmotností značnější než v případě tahové zkoušky, jelikož zkušební tělíčko na ohybovou zkoušku vyžadovalo více materiálu na přípravu, tudíž průměr struny byl v tomto ohledu důležitější než u přípravy zkušebních tělísek na tahovou zkoušku. Z kalibrované struny PLA byla definována ideální hmotnost zkušební vzorku na ohybovou zkoušku: **3,6502 g**.

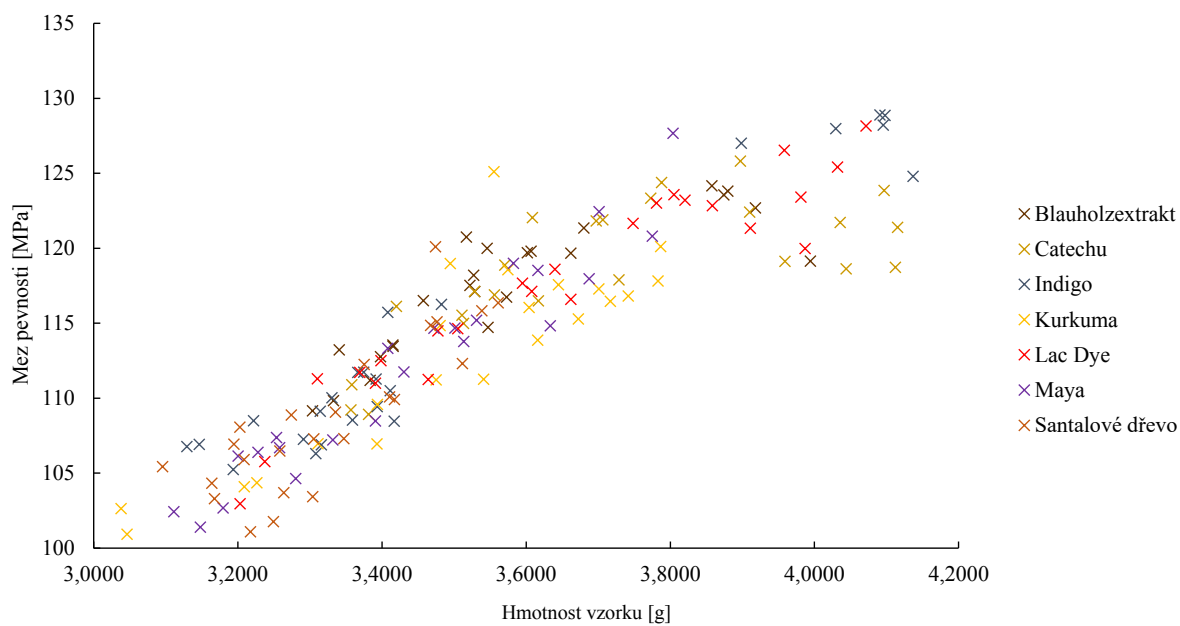


Obr. 54: Hmotnosti vzorků pro ohybovou zkoušku rozdělené do intervalů o velikosti 0,07 g

Na **obr. 55** a **obr. 56** jsou uvedeny závislosti měřených mechanických charakteristik na hmotnostech vzorku. V případě meze pevnosti je naprosto zřejmé, že hodnoty se zvyšují se zvyšující se hmotností.



Obr. 55: Závislost naměřených hodnot modulu pružnosti v ohybu na hmotnosti vzorku



Obr. 56: Závislost naměřených hodnot meze pevnosti v ohybu na hmotnosti vzorku

Příklad korekce pro bio-barvivo Blauholzextrakt a koncentraci barviva 0,25 %:

V **tab. 11** jsou uvedeny naměřené hmotnosti vzorků (v rámci jedné koncentrace bylo vždy proměřeno šest vzorků), hodnoty modulu pružnosti (E) a meze pevnosti (σ) a následně jejich zkorigované hodnoty pomocí korekčního parametru.

Tab. 11: Naměřené a korigované hodnoty modulu pružnosti a meze pevnosti v ohybu pro bio-barvivo Blauholzextrakt o koncentraci 0,25 %

Vzorek	m [g]	E [GPa]	σ_Y [MPa]	E_{kor} [GPa]	σ_{Ykor} [MPa]	Korekční parametr [-]
1	3,5286	4,00	117,1	4,14	121,1	1,0345
2	3,5273	4,10	118,2	4,24	122,3	1,0348
3	3,5727	3,92	116,7	4,01	119,3	1,0217
4	3,3835	3,75	111,2	4,05	120,0	1,0788
5	3,3406	3,90	113,2	4,26	123,7	1,0927
6	3,6069	4,01	119,8	4,06	121,2	1,0120

Příklad výpočtu pro vzorek 1:

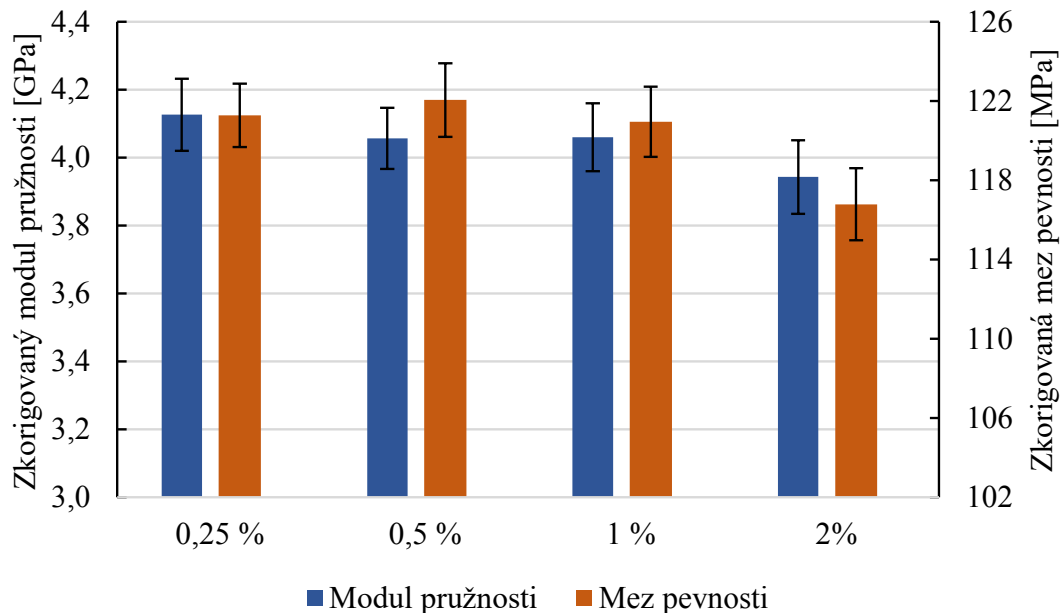
$$\text{Korekční parametr} = \frac{3,6502}{3,5286} = 1,0345 [-]$$

$$E_{kor.} = 1,0345 \cdot 4,00 = 4,14 \text{ [GPa]}$$

$$\sigma_{kor.} = 1,0345 \cdot 117,1 = 121,1 \text{ [MPa]}$$

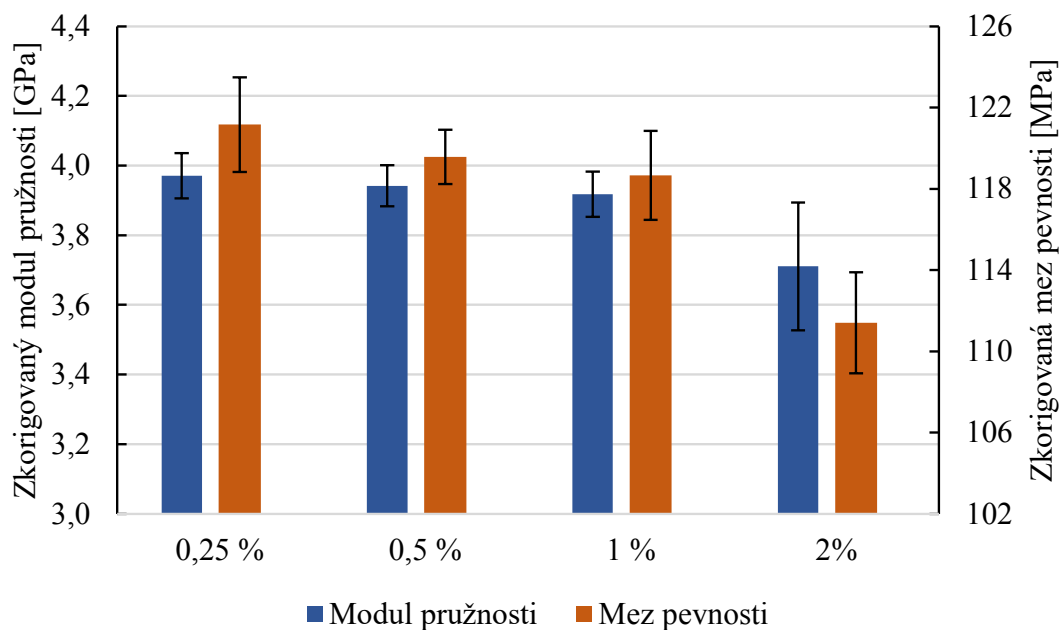
4.9.2 Vliv koncentrace bio-barviva na mechanické vlastnosti materiálů v ohybu

V návaznosti na korekci naměřených dat (viz kapitola 4.9.1) byly vyhodnoceny mechanické vlastnosti připravených testovacích těles. Na obr. 57 až obr. 63 jsou uvedeny zkorigované hodnoty modulu pružnosti v ohybu a meze pevnosti v ohybu pro zkoumaná bio-barviva v rámci koncentračních řad.



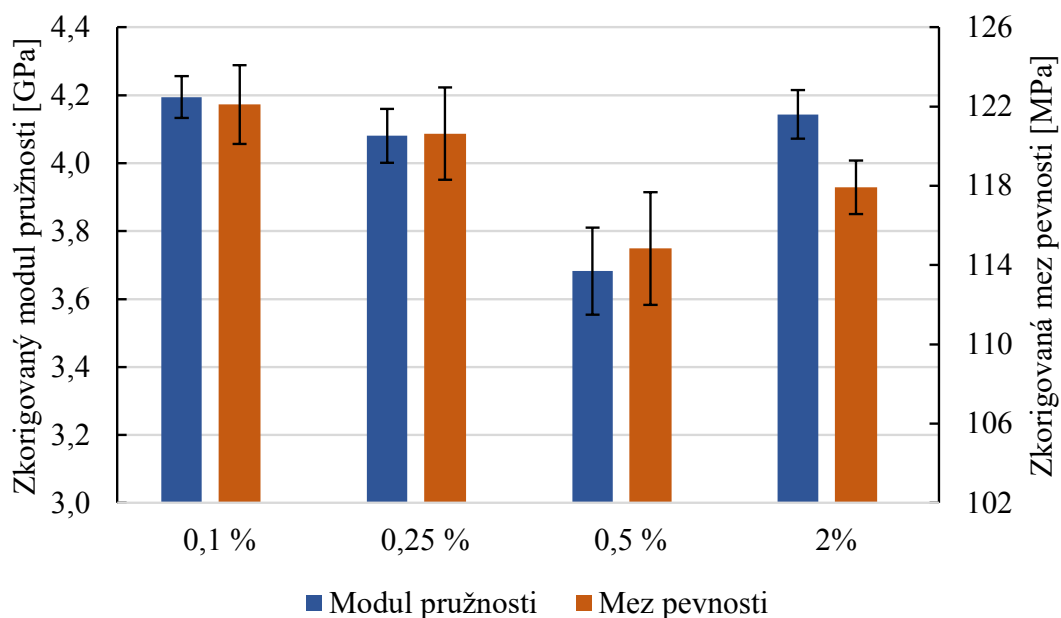
Obr. 57: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v ohybu pro různé koncentrace bio-barviva Blauholzextrakt

Podobným způsobem se mění mechanické vlastnosti této koncentrační řady jako v případě tahové zkoušky. Hodnoty korigovaného modulu pružnosti a meze pevnosti výrazně klesly u 2% koncentrace barviva Blauholzextrakt v PLA.



Obr. 58: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v ohybu pro různé koncentrace bio-barviva Catechu

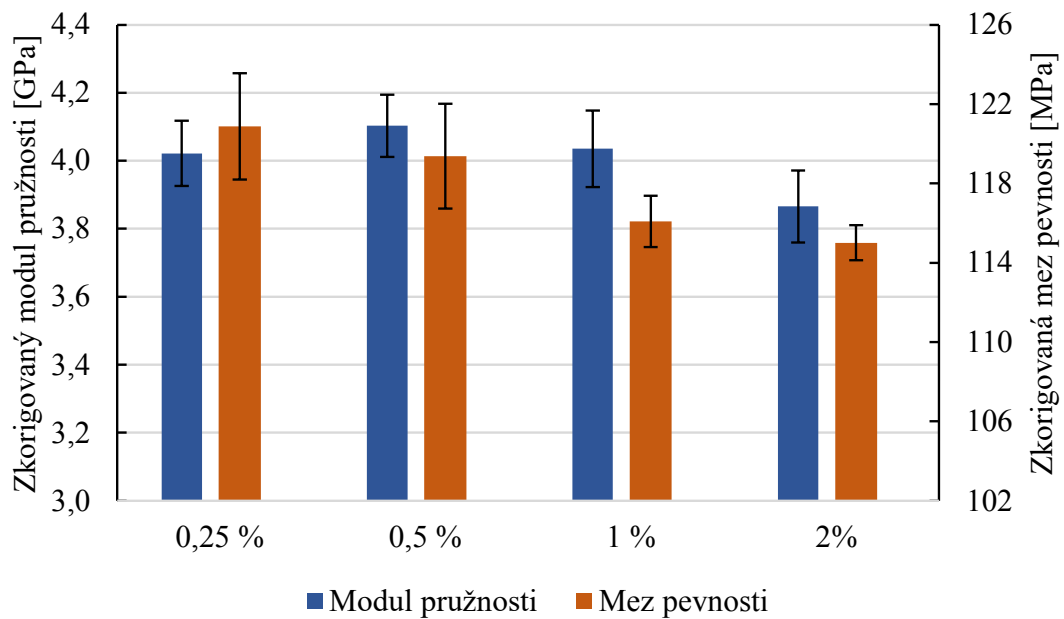
Bio-barvivo Catechu, podobně jako Blauholextrakt, vykazuje relativně podobný trend modulu pružnosti v rámci koncentrační série a dochází k výraznému snížení meze pevnosti při 2% koncentraci. V obou případech bylo snížení nejspíše způsobeno shluky částic bio-barviv, jak již bylo potvrzeno optickou analýzou a tahovou zkouškou.



Obr. 59: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v ohybu pro různé koncentrace bio-barviva Indigo Echt

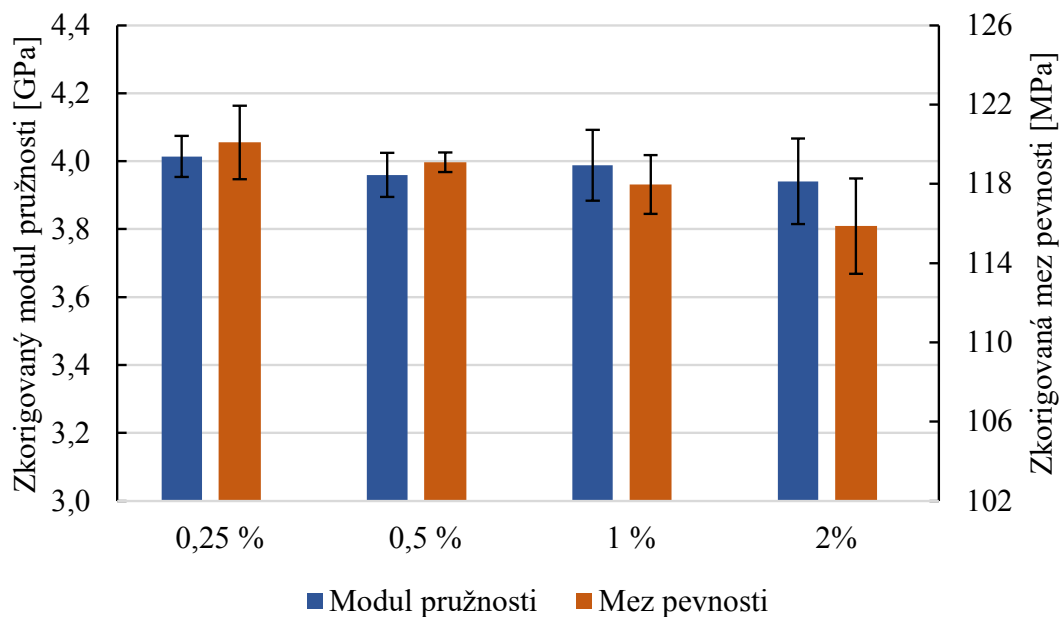
Koncentrační řada Indigo Echt vykazuje snížení meze pevnosti od koncentrace 0,5 %. Modul pružnosti zůstal neměnný v rámci odchylek kromě koncentrace 0,5 %. V případě této

koncentrace došlo pravděpodobně k chybě měření, jelikož tato série vzorků měla největší hmotnosti, ale naměřené hodnoty mechanických vlastností tomu neodpovídaly. Taktéž bylo možné, že tyto vzorky byly špatně vytisknuty.



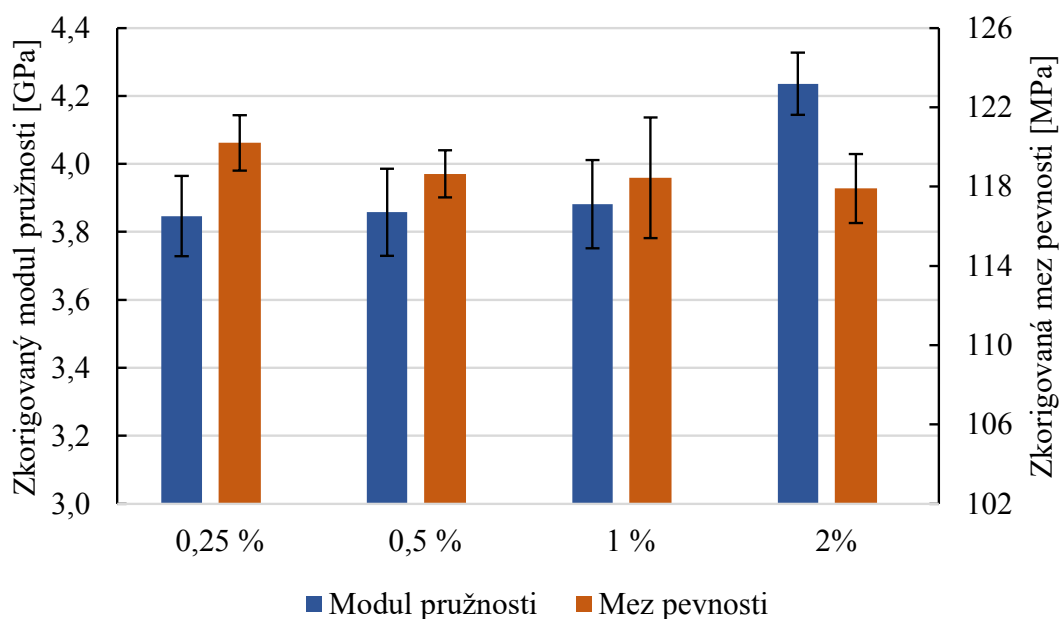
Obr. 60: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v ohybu pro různé koncentrace bio-barviva Kurkuma

Podobných výsledků, jako u tahové zkoušky dosáhlo také bio-barvivo Kurkuma. Došlo k poklesu meze pevnosti od 1% koncentrace. Toto bylo způsobeno přítomnými shluky částic nebo velkými částicemi, které narušovaly celistvost materiálu.



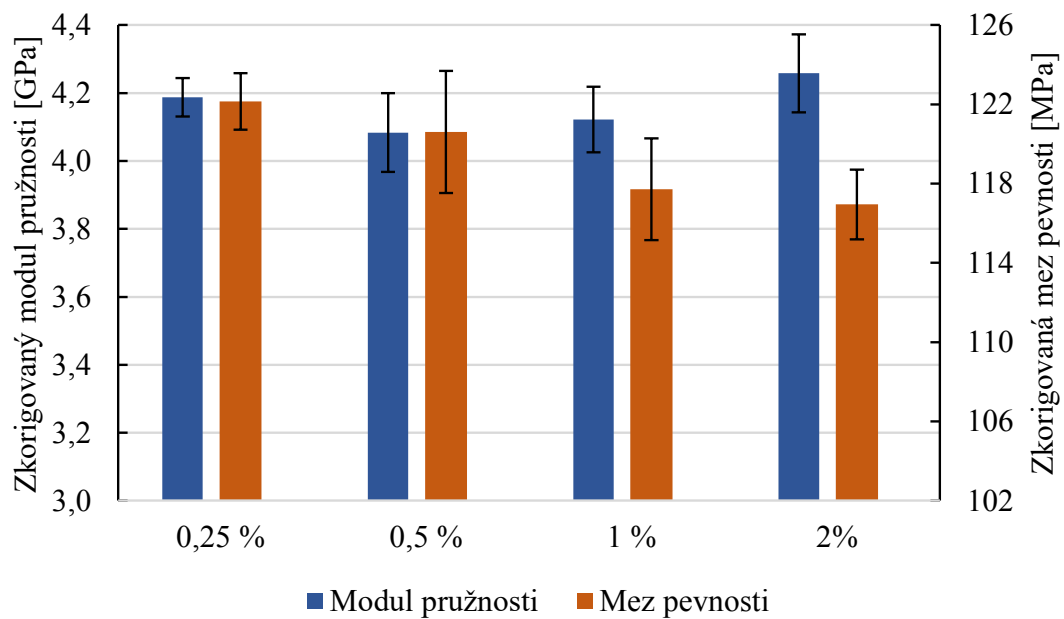
Obr. 61: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v ohybu pro různé koncentrace bio-barviva Lac Dye

Dle korigovaných dat, koncentrace Lac Dye v polymerní matrici nebyla zásadním parametrem, který by ovlivňoval mechanické vlastnosti v ohybu.



Obr. 62: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v ohybu pro různé koncentrace bio-barviva Maya Blau

Při nejvyšší zkoumané koncentraci byl vliv bio-barviva Maya Blau ztelnější u modulu pružnosti, kde došlo k prudkému nárustu. Toto bylo způsobeno vysokým obsahem bentonitu, který měl modul pružnosti větší než samotný modul pružnosti PLA. V rámci koncentrační řady nedošlo ke změně meze pevnosti, zůstaly v rámci odchylky.

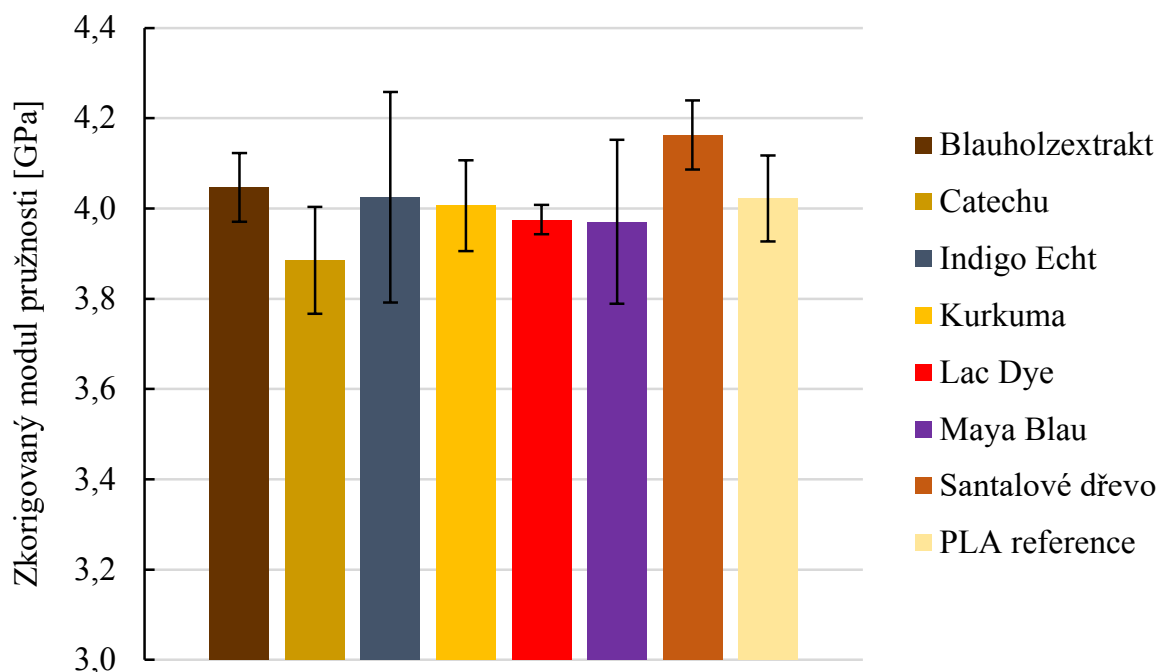


Obr. 63: Zkorigované hodnoty měřených mechanických vlastností v ohybu pro různé koncentrace bio-barviva Santalové dřevo

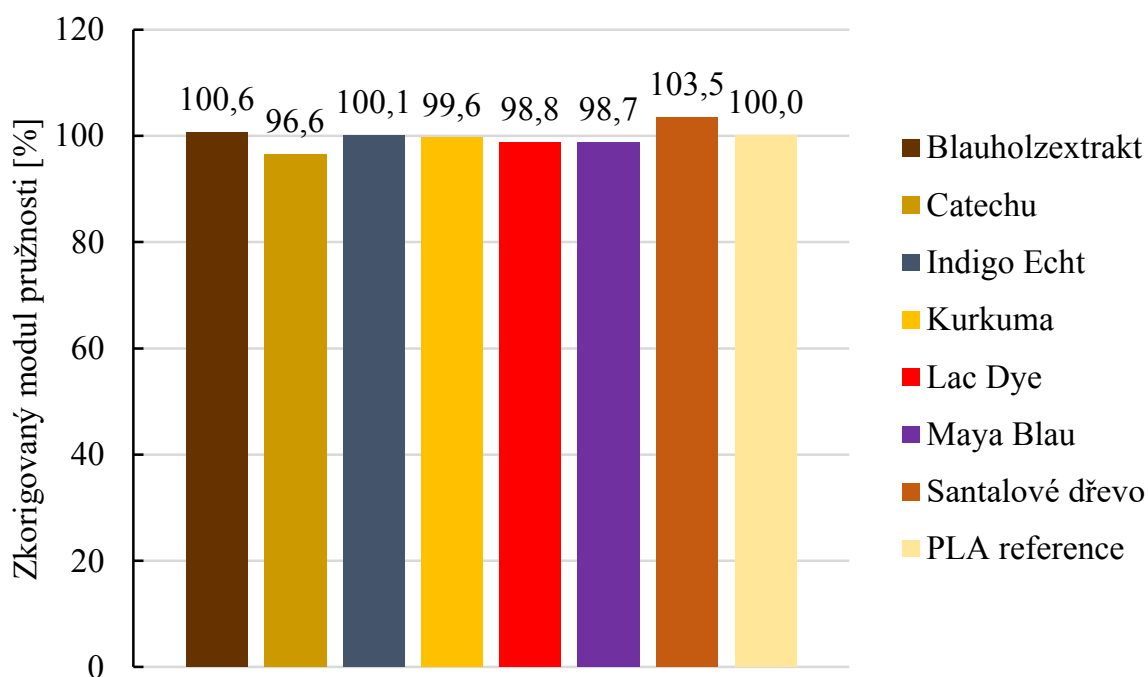
Při vyšších koncentracích, bio-barviva Santalové dřevo, dochází k poklesu meze pevnosti v rámci koncentrační série. Modul pružnosti zůstal v rámci odchylek.

4.9.3 Vliv bio-barviv na mechanické vlastnosti materiálů v ohybu

V této podkapitole byly srovnány jednotlivé zkorigované hodnoty modulu pružnosti a meze pevnosti v ohybu pro bio-barviva. Na **obr. 64** jsou uvedeny průměrné a zkorigované hodnoty modulu pružnosti v ohybu pro zkoumané série bio-barviv. Na **obr. 65** jsou zkorigované hodnoty modulu pružnosti v ohybu vyjádřeny v procentech vůči PLA referenci.



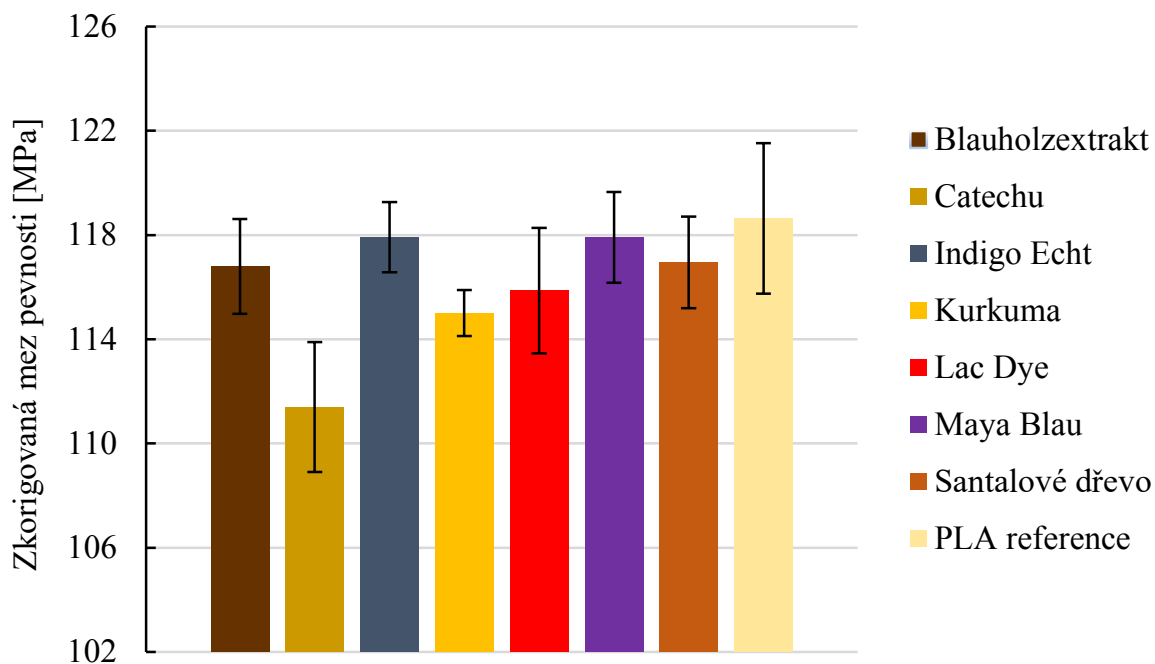
Obr. 64: Průměrné hodnoty zkorigovaného modulu pružnosti při ohybové zkoušce



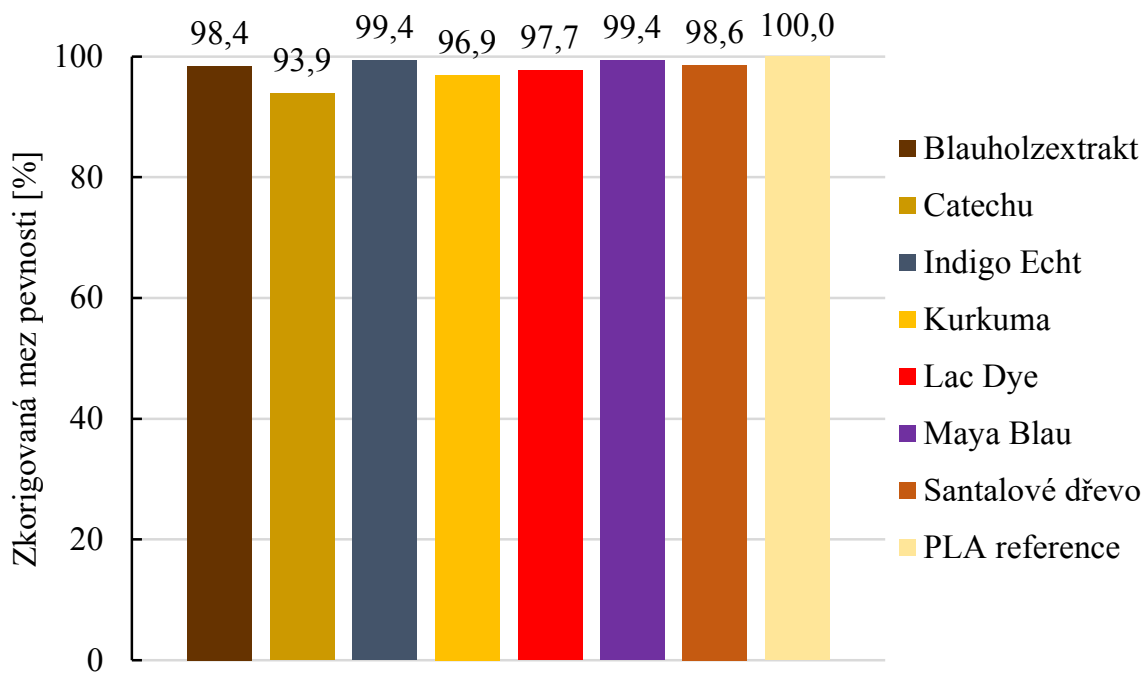
Obr. 65: Procentuální vyjádření odchylky modulu pružnosti v ohybu vůči PLA referenci

Při procentuálním vyjádření modulu pružnosti v ohybu vůči PLA referenci vyplývá, že modul pružnosti v ohybu nebyl ovlivněn přidáním bio-barviv. Pouze v případě bio-barviva Catechu by se dalo mluvit o zanedbatelném vlivu na modul pružnosti, nicméně při uvažování odchylek se hodnota modulu pružnosti podstatně nelišila od hodnoty PLA reference. Ve třech případech dokonce došlo k nárůstu modulu pružnosti oproti čisté matici. Nicméně při pohledu na chybové úsečky nebylo možné uvažovat nárůst modulu pružnosti v ohybu ve dvou případech za prokazatelný. Pouze v případě Santalového dřeva lze pozorovat mírný pozitivní vliv na hodnotu modulu pružnosti.

Porovnání korigovaných hodnot meze pevnosti pro zkoumané bio-barviva bylo provedeno pro 2% koncentraci, obdobně jako u tahové zkoušky. Na **obr. 66** jsou graficky porovnány zkorigované hodnoty meze pevnosti pro jednotlivá bio-barviva. Proběhlo i porovnání vůči hodnotě meze pevnosti referenční matrice PLA (**obr. 67**).



Obr. 66: Průměrné hodnoty zkorigované meze pevnosti pro koncentraci 2 % barviva v PLA při ohybové zkoušce



Obr. 67: Procentuální vyjádření odchylky meze pevnosti v ohybu vůči PLA referenci

K výraznějšímu poklesu meze pevnosti dochází pouze v případě bio-barviva Catechu a Kurkumy. Ostatní hodnoty meze pevnosti se při uvažování chybových úseček podobaly hodnotě meze pevnosti čisté matrice PLA.

5 ZÁVĚR

Prvním cílem této diplomové práce byl výběr možných alternativ komerčních syntetických pigmentů. V rámci rešerše bylo vybráno celkem jedenáct možných alternativ ke komerčně dostupným syntetickým variantám. V rámci charakterizace byla provedena analýza termické stability, aby během zpracování při vyšších teplotách nedocházelo k degradaci uvnitř výrobních zařízení.

V rámci experimentální části byla nejdříve vybraná bio-barviva charakterizována pomocí termogravimetrické analýzy (TGA). Z naměřených závislostí úbytků hmotnosti na teplotě bylo selektováno sedm barviv přírodního původu na základě podmínky minimální termické stability, do minimálně teploty 200 °C. Následně byly připraveny masterbatche o koncentraci 5 % barviva přírodního původu z vybraných bio-barviv. Vliv přidání bio-barviva do matrice kyseliny polymléčné (PLA) byl zkoumán pomocí gelové permeační chromatografie (GPC) a provedením frekvenční rampy na reometru. Z masterbatchů byla zhotovena koncentrační řada 3D tiskových strun o následujících koncentracích bio-barviva v PLA: 0,25 %; 0,5 %; 1 % a 2 %. Nakonec byla zkoumána stabilita jednotlivých bio-barviv vůči UV záření. Vzorky pro mechanické zkoušky a vizuální hodnocení byly připraveny na 3D tiskárně fungující na principu Fused Deposition Modeling (FDM).

Z naměřených hodnot středů molekulových hmotností bylo zjištěno, že bio-barviva neovlivňují strukturu matrice. V případě reologie docházelo ke snižování komplexní viskozity připravených masterbatchů oproti referenčnímu vzorku kyseliny polymléčné. Jelikož bylo naměřeno, že bio-barviva nemění výrazným způsobem hodnoty středů molekulových hmotností, lze říci, že přidáním bio-barviv dochází ke snadnějšímu pohybu polymerních řetězců a bio-barviva tudíž mají lubrikační funkci. Mechanické zkoušky neprokázaly zřejmý vliv na mechanické vlastnosti připravených materiálů. V případě tahové i ohybové zkoušky při zvyšující se koncentraci bio-barviva v PLA docházelo ke snižování meze pevnosti materiálu, jelikož nerozpuštěné částice/vlákna způsobovaly vyšší pravděpodobnost porušení materiálu.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BHATIA, Akash a SEHGAL, Anuj Kumar. Additive manufacturing materials, methods and applications: A review. Online. Materials today: proceedings. 2023, roč. 81, s. 1060-1067. ISSN 2214-7853. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.379>. [cit. 2024-04-21].
- [2] SHAHID, Mohammad a MOHAMMAD, Faqeer. Recent advancements in natural dye applications: a review. Online. Journal of cleaner production. 2013, roč. 53, s. 310-331. ISSN 0959-6526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.03.031>. [cit. 2024-04-23].
- [3] SHAHRUBUDIN, N., T.C. LEE a R. RAMLAN, 2019. An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications. Procedia manufacturing [online]. Elsevier BV, 35, 1286-1296 [cit. 2024-03-05]. ISSN 2351-9789. Dostupné z: [doi:10.1016/j.promfg.2019.06.089](https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.089)
- [4] SOLA, Antonella. Materials Requirements in Fused Filament Fabrication: A Framework for the Design of Next-Generation 3D Printable Thermoplastics and Composites. Online. Macromolecular materials and engineering. 2022, roč. 307, č. 10. ISSN 1438-7492. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/mame.202200197>. [cit. 2024-02-24].
- [5] PETERSON, Amy M. Review of acrylonitrile butadiene styrene in fused filament fabrication: A plastics engineering-focused perspective. Online. Additive manufacturing. 2019, roč. 27, s. 363-371. ISSN 2214-8604. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.03.030>. [cit. 2024-02-24].
- [6] YAN, Catherine; KLEINER, Corinne; TABIGUE, Aaron; SHAH, Veer; SACKS, Gregory et al. PETG: Applications in Modern Medicine. Online. Engineered regeneration. 2024, roč. 5, č. 1, s. 45-55. ISSN 2666-1381. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.engreg.2023.11.001>. [cit. 2024-03-19].
- [7] ROMEIJN, Thomas, Michael BEHRENS, Gavin PAUL a Dongbin WEI, 2022. Instantaneous and long-term mechanical properties of Polyethylene Terephthalate Glycol (PETG) additively manufactured by pellet-based material extrusion. Additive manufacturing [online]. Elsevier B.V, 59, 103145 [cit. 2024-03-16]. ISSN 2214-8604. Dostupné z: [doi:10.1016/j.addma.2022.103145](https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103145)
- [8] CHEN, Tingting; ZHANG, Weikai a ZHANG, Jun. Alkali resistance of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) copolyesters: The role of composition. Online. Polymer degradation and stability. 2015, roč. 120, s. 232-243. ISSN 0141-3910. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.008>. [cit. 2024-03-19].
- [9] SOLEYMAN, E., M. ABEROUMAND, D. RAHMATABADI, K. SOLTANMOHAMMADI, I. GHASEMI, M. BANIASADI, K. ABRINIA a M. BAGHANI, 2022. Assessment of controllable shape transformation, potential applications, and tensile shape memory properties of 3D printed PETG. Journal of materials research and technology [online]. Elsevier B.V, 18, 4201-4215 [cit. 2024-03-16]. ISSN 2238-7854. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jmrt.2022.04.076](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.076)

- [10] MANGARAJ, S.; YADAV, Ajay; BAL, Lalit M.; DASH, S. K. a MAHANTI, Naveen K. Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. Online. Journal of packaging technology and research. 2019, roč. 3, č. 1, s. 77-96. ISSN 2520-1034. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s41783-018-0049-y>. [cit. 2024-04-08].
- [11] GHANBARZADEH, Babak. Biodegradable Polymers. In: . IntechOpen, 2013. ISBN 953511154X. Dostupné z: <https://doi.org/10.5772/56230>.
- [12] MUKHERJEE, Chandrapaul; VARGHESE, Dissa; KRISHNA, J.S.; BOOMINATHAN, T.; RAKESHKUMAR, R. et al. Recent advances in biodegradable polymers – Properties, applications and future prospects. Online. European polymer journal. 2023, roč. 192, s. 112068. ISSN 0014-3057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112068>. [cit. 2024-04-08].
- [13] LOPES, M. Savioli, A.L. JARDINI a R. Maciel FILHO, 2012. Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications. Procedia engineering [online]. Elsevier, 42, 1402-1413 [cit. 2024-02-15]. ISSN 1877-7058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2012.07.534
- [14] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT, 2010. Poly(lactic acid) modifications. Progress in polymer science [online]. Kidlington: Elsevier, 35(3), 338-356 [cit. 2024-02-15]. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003
- [15] LAY, Makara, Nuur Laila Najwa THAJUDIN, Zuratul Ain Abdul HAMID, Arjulizan RUSLI, Muhammad Khalil ABDULLAH a Raa Khimi SHUIB, 2019. Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and nylon 6 fabricated using fused deposition modeling and injection molding. Composites. Part B, Engineering [online]. Elsevier, 176, 107341 [cit. 2024-02-15]. ISSN 1359-8368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2019.107341
- [16] SABIR, Muhammad Iqbal, Xiaoxue XU a Li LI, 2009. A review on biodegradable polymeric materials for bone tissue engineering applications. Journal of materials science [online]. Boston: Springer US, 44(21), 5713-5724 [cit. 2024-02-15]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-009-3770-7
- [17] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT, 2010. Poly(lactic acid) modifications. Progress in polymer science [online]. Kidlington: Elsevier, 35(3), 338-356 [cit. 2024-02-15]. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003
- [18] Fillamentum [online]. [cit. 2024-04-29]. Dostupné z: <https://fillamentum.com/collections/nonoilen-filament/>
- [19] Dyes and Pigments: Novel Applications and Waste Treatment. IntechOpen, 2021. ISBN 9781839686153. Dostupné z: <https://doi.org/10.5772/intechopen.90970>.
- [20] CHRISTIE, R.M., 1998. Pigments for plastics. In: Polymer Science and Technology Series. Springer, Dordrecht., s. 485-498. ISBN 978-94-010-6477-4.
- [21] HERBST, Willy a Klaus HUNGER, 2004. Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications. 3rd ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN 3-527-30576-9.

- [22] FAGELMAN, K.E. a J.T. GUTHRIE, 2006. The effect of pigmentation on the mechanical properties and the crystallisation behaviour of polymer blends (Xenoy ®). *Dyes and pigments* [online]. Elsevier, 69(1), 62-73 [cit. 2024-03-16]. ISSN 0143-7208. Dostupné z: doi:10.1016/j.dyepig.2005.02.017
- [23] DIRK WALTER, 2013. Primary Particles – Agglomerates – Aggregates. In: DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (DFG), ed. *Nanomaterials*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, s. 9-25. ISBN 9783527335718.
- [24] PFAFF, Gerhard, 2022. The world of inorganic pigments. *ChemTexts (Cham)* [online]. Cham: Springer International Publishing, 8(3) [cit. 2024-02-05]. ISSN 2199-3793. Dostupné z: doi:10.1007/s40828-022-00166-1
- [25] AMBROGI, Veronica, Cosimo CARFAGNA, Pierfrancesco CERRUTI a Valentina MARTURANO, 2017. Additives in Polymers. In: JASSO-GASTIEL, Carlos F. a José M. KENNY. *Modification of Polymer Properties*. Elsevier, s. 87-108. ISBN 978-0-323-44353-1.
- [26] BRAUN, Juergen H.; BAIDINS, Andrejs a MARGANSKI, Robert E. TiO₂ pigment technology: a review. *Online. Progress in organic coatings*. 1992, roč. 20, č. 2, s. 105-138. ISSN 0300-9440. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(92\)80001-D](https://doi.org/10.1016/0033-0655(92)80001-D). [cit. 2024-02-05].
- [27] LOMAX, Suzanne Quillen a LEARNER, Tom. A REVIEW OF THE CLASSES, STRUCTURES, AND METHODS OF ANALYSIS OF SYNTHETIC ORGANIC PIGMENTS. *Online. Journal of the American Institute for Conservation*. 2006, roč. 45, č. 2, s. 107-125. ISSN 01971360. Dostupné z: <https://doi.org/10.1179/019713606806112540>. [cit. 2024-02-24].
- [28] TOPUZ, Berna Burcu; GÜNDÜZ, Güngör; MAVIS, Bora a ÇOLAK, Üner. Synthesis and characterization of copper phthalocyanine and tetracarboxamide copper phthalocyanine deposited mica-titania pigments. *Online. Dyes and pigments*. 2013, roč. 96, č. 1, s. 31-37. ISSN 0143-7208. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.06.010>. [cit. 2024-02-24].
- [29] AMANY EL-SIKAILY, AZZA KHALED a AHMED EL NEMR, 2012. Textile Dyes Xenobiotic and Their Harmful Effect. In: *Non-Conventional Textile Waste Water Treatment*. 2012. Nova Science Publishers, s. 31-64. ISBN ISBN 978-1-62100-079-2.
- [30] ALI, Hazrat, 2010. Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. *Water, air, and soil pollution* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 213(1-4), 251-273 [cit. 2024-03-04]. ISSN 0049-6979. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-010-0382-4
- [31] ALOUANI IMANE, M.O.B. IDRISSE, M. DRAOUI a M. BOUATIA, 2016. Review: From screening to application of Moroccan dyeing plants: Chemical groups and botanical distribution. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2016(Vol 8, 10), 21-31. ISSN ISSN- 0975-1491.
- [32] MARZEC, Anna, 2014. The effect of dyes, pigments and ionic liquids on the properties of elastomer composites.
- [33] HUNGER, Klaus, ed., 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. ISBN ISBN 3-527-30426-6.

- [34] BENKHAYA, Said; M' RABET, Souad a EL HARFI, Ahmed. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. Online. Inorganic chemistry communications. 2020, roč. 115, s. 107891. ISSN 1387-7003. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>. [cit. 2024-03-05].
- [35] MARKARIAN, Jennifer, 2009. Back-to-basics: adding colour to plastics. *Plastics additives & compounding* [online]. Elsevier B.V, 11(4), 12-15 [cit. 2024-03-16]. ISSN 1464-391X. Dostupné z: doi:10.1016/S1464-391X(09)70106-0
- [36] Co jsou to masterbatche? Lifocolor [online]. [cit. 2024-03-16]. Dostupné z: <https://www.lifocolor.de/cz/produkty/masterbatche/>
- [37] KUTZ, Myer, 2011. Applied Plastics Engineering Handbook. In: Applied Plastics Engineering Handbook. United States: Elsevier Science & Technology Books. ISBN 9781437735147.
- [38] VERA-SORROCHE, Javier; KELLY, Adrian; BROWN, Elaine; COATES, Phil; KARNACHI, Nayeem et al. Thermal optimisation of polymer extrusion using in-process monitoring techniques. Online. *Applied thermal engineering*. 2013, roč. 53, č. 2, s. 405-413. ISSN 1359-4311. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.04.013>. [cit. 2024-02-28].
- [39] RAUWENDAAL, Chris. Polymer Extrusion (5th Edition). 1. München: Hanser Publishers, 2014. ISBN 1569905169. Dostupné z: <https://doi.org/10.3139/9781569905395>.
- [40] GILES JR, Harold F, Eldridge M MOUNT III a John R WAGNER JR., 2004. Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook. In: Extrusion. United States: Elsevier Science & Technology Books. ISBN 0815514735.
- [41] STEVENSON, James F., 1996. 10 - Extrusion of Rubber and Plastics. In: ALLEN, Geoffrey a John C. BEVINGTON, ed. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*. Elsevier, s. 303-354. ISBN 9780080967011.
- [42] Comparison of the Flow in Co-Rotating and Counter-Rotating Twin-Screw Extruders, 2004. In: ANTEC 2004 Plastics: Annual Technical Conference, Volume 1. Society of Plastics Engineers, s. 1-5. ISBN 0975370707.
- [43] MISHRA, Vishal; NEGI, Sushant; KAR, Simanchal; SHARMA, Anup Kumar; RAJBAHADUR, Yadav Narendra Kumar et al. Recent advances in fused deposition modeling based additive manufacturing of thermoplastic composite structures: A review. Online. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2023, roč. 36, č. 7, s. 3094-3132. ISSN 0892-7057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/08927057221102857>. [cit. 2024-03-16].
- [44] YADAV, Aniket, Piyush ROHRU, Atul BABBAR, Ranvijay KUMAR, Nishant RANJAN, Jasgurpreet Singh CHOCHAN, Raman KUMAR a Manish GUPTA, 2023. Fused filament fabrication: A state-of-the-art review of the technology, materials, properties and defects. *International journal on interactive design and manufacturing* [online]. Paris: Springer Paris, 17(6), 2867-2889 [cit. 2024-03-05]. ISSN 1955-2513. Dostupné z: doi:10.1007/s12008-022-01026-5
- [45] RAYNA, Thierry a Ludmila STRIUKOVA, 2016. From rapid prototyping to home fabrication: How 3D printing is changing business model innovation. *Technological*

- forecasting & social change [online]. NEW YORK: Elsevier, 102, 214-224 [cit. 2023-10-13]. ISSN 0040-1625. Dostupné z: doi:10.1016/j.techfore.2015.07.023
- [46] GAO, Xia; QI, Shunxin; KUANG, Xiao; SU, Yunlan; LI, Jing et al. Fused filament fabrication of polymer materials: A review of interlayer bond. Online. Additive manufacturing. 2021, roč. 37, s. 101658. ISSN 2214-8604. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101658>. [cit. 2024-02-24].
- [47] YIN, Jun, Chaohua LU, Jianzhong FU, Yong HUANG a Yixiong ZHENG, 2018. Interfacial bonding during multi-material fused deposition modeling (FDM) process due to inter-molecular diffusion. Materials & design [online]. Elsevier, 150, 104-112 [cit. 2024-03-05]. ISSN 0264-1275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2018.04.029
- [48] MCLOUTH, Tait D., Joseph V. SEVERINO, Paul M. ADAMS, Dhruv N. PATEL a Rafael J. ZALDIVAR, 2017. The impact of print orientation and raster pattern on fracture toughness in additively manufactured ABS. Additive manufacturing [online]. Elsevier B.V, 18, 103-109 [cit. 2024-03-05]. ISSN 2214-8604. Dostupné z: doi:10.1016/j.addma.2017.09.003
- [49] PRUSA RESEARCH A.S. Types of printers and their differences [online]. [cit. 2024-04-15]. Dostupné z: https://help.prusa3d.com/article/types-of-printers-and-their-differences_112464
- [50] SHAIK, Yousuf Pasha; SCHUSTER, Jens a SHAIK, Aarif. A Scientific Review on Various Pellet Extruders Used in 3D Printing FDM Processes. Online. OALib (Online). 2021, roč. 8, č. 8, s. 1-19. ISSN 2333-9721. Dostupné z: <https://doi.org/10.4236/oalib.1107698>. [cit. 2024-04-15].
- [51] CARDARELLI, Claudia R.; BENASSI, Marta de Toledo a MERCADANTE, Adriana Z. Characterization of different annatto extracts based on antioxidant and colour properties. Online. Food science & technology. 2008, roč. 41, č. 9, s. 1689-1693. ISSN 0023-6438. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.10.013>. [cit. 2024-04-14].
- [52] BECHTOLD, Thomas a Rita MUSSAK, ed., 2009. Handbook of Natural Colorants. John Wiley. ISBN 9780470511992.
- [53] Laccaic acid A. PubChem [online]. [cit. 2024-03-16]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Laccaic-acid-A>
- [54] Ingeo™ Biopolymer 4043D Technical Data Sheet [online]. [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_4043D_3D-monofilament_pdf.pdf
- [55] Nisa, Alim & Hina, Sajila & Kalim, Imran & Saeed, Mohammad & Ahmad, Ijaz & Zahra, Naseem & Mazhar, Sania & Masood, Shahid & Ashraf, Muhammad & Syed, Qurat-ul-Ain & Shad, Rabia. (2021). Quality Assessment and Application of Red Natural Dye from Beetroot (Beta Vulgaris). Pakistan Journal of Agricultural Research. 34. 10.17582/journal.pjar/2021/34.3.552.558.
- [56] Original Prusa i3 MK3. Blog.prusa3d.com [online]. [cit. 2024-04-05]. Dostupné z: https://blog.prusa3d.com/cs/original-prusa-i3-mk3-je-tady-je-pekelné-chytra_7201/

- [57] GÓMEZ-POLO, Cristina; PORTILLO MUÑOZ, María; LORENZO LUENGO, Mari Cruz; VICENTE, Purificación; GALINDO, Purificación et al. Comparison of two color-difference formulas using the Bland-Altman approach based on natural tooth color space. Online. The Journal of prosthetic dentistry. 2016, roč. 115, č. 4, s. 482-488. ISSN 0022-3913. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2015.07.013>. [cit. 2024-04-25].
- [58] SHARMA, Gaurav. Digital color imaging: handbook. Boca Raton: CRC Press, 2003. ISBN 0-8493-0900-X.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

7.1 Seznam použitých zkratek

ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
C. I.	Color index
CAD	Computer-aided Design
CT	Cyklohexandimethol tereftalát
CuPh	Ftalocyanin mědnatý
DED	Direct Energy Deposition
DLP	Digital Light Processing
D-PLA	D-izomer kyseliny polyléčné
ET	Ethylen tereftalát
FDM	Fused Deposition Modeling
FFF	Fused Filament Fabrication
GPC	Gelová Permeační Chromatografie
MB	Masterbatch
PA 6	Polyamid 6
PBF	Powder Bed Fusion
PC	Polykarbonát
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylentereftalát
PET-G	Polyethylentereftalát-glykol
PMMA	Polymethylmethakrylát
PHB	Polyhydroxybutyrát
PLA	Kyselina polyléčná
PDLLA	poly(DL-laktid)
PDLA	poly(D-laktid)
PLLA	poly(L-laktid)
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
RPM	Revolutions Per Minute
SAN	Styren-akrylové řetězce
SLS	Selective Laser Sintering
TGA	Termogravimetrická analýza
TPU	Termoplastický uretan
UV	Ultrafialové záření (UltraViolet)

7.2 Seznam použitých symbolů

c	Rychlost světla
E	Energie molekuly
E	Modul pružnosti
ΔE	Vzdálenost mezi dvěma body v CIELAB
h	Planckova konstanta
m	Hmotnost
M_n	Číselný střed molekulových hmotností
M_w	Hmotnostní střed molekulových hmotností
T_g	Teplota skelného přechodu
T_m	Teplota tání
α	Vlnová délka
ν	Frekvenci elektromagnetického záření
σ	Mez pevnosti
