



Pedagogická
fakulta
Faculty
of Education

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Pedagogická fakulta
Katedra aplikované fyziky a techniky

Bakalářská práce

Návrh a konstrukce přístroje na simulaci degradace materiálů

Vypracoval: Radek Slavík
Vedoucí práce: Mgr. Pavel Černý, Ph.D.

České Budějovice 2023

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem autorem této kvalifikační práce a že jsem ji vypracoval pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu použitých zdrojů.

V Českých Budějovicích dne 12. dubna 2023

Slavík Radek

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce panu Mgr. Pavlovi Černému, Ph.D. za trpělivost, vstřícný přístup, cenné rady a výbornou spolupráci. Rovněž bych chtěl poděkovat mé rodině, která mě v průběhu celého studia podporovala.

Abstrakt

Bakalářská práce pojednává o navržení, sestavení a otestování přístroje na simulaci degradace materiálů (PSDM). V PSDM dochází ke generování UV záření, kterému jsou vzorky vystaveny. Vzorky jsou dále vystaveny výkyvům teplot se snahou přiblížit se přírodním klimatickým teplotním výkyvům. Ke generování UV záření se využívá rtuťová výbojka UV black light o výkonu 400 W, která přibližně generuje UVA záření v rozsahu vlnové délky od 350 nm – 400 nm. Dále generují UV záření čtyři žárovky Repti Planet UVB, každá o výkonu 26 W, které přibližně generují UVB záření v rozsahu vlnové délky 290 nm – 350 nm. K simulaci výkyvům teplot je použita konvekční mraznička a chladnička. Dále jsou výkyvům teplot vzorky vystaveny i v PSDM a sušárně s nastavitelnou teplotou. Přístroj byl otestován na pilotní sadě vzorků podle 30denního rozvrhu, který přibližně respektoval povětrnostní podmínky. Po expozici vzorků byla u vzorků provedena analýza výsledků porovnáním hmotností a SEM analýzou pomocí elektronového mikroskopu. U porovnání hmotností vzorků, nastal průměrný pokles hmotností vzorků simulovaných v PSDM o 0,14 % oproti původním hmotnostem vzorků. U SEM analýzy byly pozorovány rozdíly ve struktuře vzorků. U referenčního vzorku byly pozorovány tupější hrany struktury materiálu s minimálním poškozením povrchu. Dále se na povrchu nacházelo malé množství morfologických útvarů s tupými hranami. U vzorku exponovaného v PSDM byly pozorovány ostřejší hrany struktury materiálu a výskyt dutin na povrchu. Dále byla pozorována větší degradace povrchu vzorku. Z výsledků analýz se zdá, že odolnost PLA materiálu pro FDM 3D tisk vůči povětrnostním podmínkám a UVA a UVB záření může být výrazně vyšší, než se obecně předpokládá.

Klíčová slova

Weatherometer, faktory degradace, PLA materiál, UV záření, rtuťová výbojka, xenonová výbojka

Abstract

The bachelor's thesis deals with the design, construction and testing of a device for simulating material degradation (PSDM). In PSDM, UV radiation is generated, to which the samples are exposed. The samples are also exposed to temperature fluctuations in an attempt to approximate natural climatic temperature variations. A 400 W UV black light mercury discharge lamp is used to generate UV radiation, which approximately generates UVA radiation in the wavelength range of 350 nm - 400 nm. In addition, four Repti Planet UVB lamps, each with a power of 26 W, generate UV radiation, approximately generate UVB radiation in the wavelength range of 290 nm - 350 nm. A convection freezer and a refrigerator are used to simulate temperature fluctuations. Furthermore, the temperature fluctuations are applied to the samples in the PSDM and a dryer with adjustable temperature. The device was tested on a pilot set of samples according to a 30-day schedule that approximately respected the weather conditions. After sample exposure, an analysis of the results was performed by comparing the weights and SEM analysis using an electron microscope. In comparing the weights of the samples, an average decrease of 0,14 % in the weights of the samples simulated in PSDM was observed compared to the original weights of the samples. Differences in the structure of the samples were observed in the SEM analysis. The reference sample showed a duller edge structure of the material with minimal surface damage. Furthermore, there was a small amount of morphological formations with blunt edges on the surface. In the sample exposed to PSDM, sharper edge structures of the material and cavities on the surface were observed. Moreover, greater surface degradation of the sample was observed. The results of the analyses suggest that the resistance of PLA material for FDM 3D printing to weather conditions and UVA and UVB radiation may be significantly higher than generally assumed.

Key words

Weatherometer, degradation factors, PLA material, UV radiation, mercury discharge lamp, xenon discharge lamp

Obsah

| | |
|--|-----------|
| Úvod | 8 |
| Cíle práce..... | 10 |
| 1 Teoretická část..... | 11 |
| 1.1 Degradace polymerních materiálů | 11 |
| 1.2 Faktory ovlivňující degradaci | 11 |
| 1.2.1 Teplota | 12 |
| 1.2.2 Vlhkost..... | 14 |
| 1.2.3 Vliv biologické činnosti mikroorganismů | 15 |
| 1.2.4 Vliv světelného záření..... | 16 |
| 1.2.5 Vliv mechanického působení | 19 |
| 1.3 PLA materiál pro 3D tisk | 20 |
| 1.4 Testování odolnosti vůči povětrnostním podmínkám | 21 |
| 1.4.1 Typy laboratorních weatherometerů | 23 |
| 1.4.2 Zdroj světla | 23 |
| 1.4.2.1 Xenonová výbojka | 23 |
| 1.4.2.2 Rtuťová výbojka | 25 |
| 1.4.2.3 Halogenidová výbojka | 26 |
| 2 Materiály a metody | 28 |
| 2.1 Použité materiály | 28 |
| 2.2 Užití metody | 28 |
| 2.2.1 FDM tisk vzorků..... | 28 |
| 2.2.2 Degradace PLA 3D výtisků | 28 |
| 3 Praktická část | 29 |
| 3.1 Návrh a konstrukce přístroje pro testování degradace PLA výtisků.. | 29 |
| 3.1.1 Zdroje simulace..... | 29 |
| 3.1.1.1 Dostupné zdroje UV záření..... | 29 |
| 3.1.1.2 Simulace teplotních výkyvů..... | 32 |
| 3.1.1.3 Simulace vlhkosti..... | 34 |
| 3.1.1.4 Simulace větru | 35 |
| 3.1.2 Konstrukce zařízení | 35 |

| | | |
|---------|--|-----------|
| 3.1.2.1 | Schéma přístroje na simulaci degradace | 36 |
| 3.1.2.2 | UV výbojky | 37 |
| 3.1.2.3 | Zdroj vlhkosti | 38 |
| 3.1.2.4 | Zdroj větru a cirkulace vzduchu | 38 |
| 3.1.2.5 | Box na substrát | 38 |
| 3.2 | Experimentální ověření funkčnosti zařízení | 39 |
| 3.2.1 | Porovnání hmotností vzorků | 40 |
| 3.2.2 | SEM analýza elektronovým mikroskopem | 41 |
| | Diskuze | 44 |
| | Závěr | 45 |
| | Použitá literatura | 46 |

Úvod

Na planetě žije necelých 7,9 miliard lidí a toto číslo bude do budoucna stále stoupat. Každý člověk produkuje odpad v podobě obalů, lahví, kelímků, sáčků a mnoha dalších předmětů. Největším problémem je jejich doba rozkladu. Každý předmět je vyroben z jiného materiálu, který se odlišuje i dobou rozkladu. Ohryzek od jablka se rozkládá kolem 16 dní. Slupka od banánu asi 5 měsíců. Tyto biologicky rozložitelné odpady se rozloží za relativně krátkou dobu a nepředstavují hrozbu pro životní prostředí. Problémem jsou však předměty z jiných materiálů. Igelitový sáček má dobu rozkladu kolem 25 let, plastový kelímek 70 let a PET lahev 100 let. To už představuje pro životní prostředí hrozbu. Dříve, než se tyto předměty rozloží, přibývá další odpad tohoto typu a jeho množství se tak stále navyšuje [1].

Je potřeba se zaměřit na problematiku rozložitelnosti a degradace materiálů, z nichž vzniká opad. Mezi největší hrozby patří polymerní materiály, které mají dobu rozkladu pohybující se minimálně v desítkách let. Na rozklad a degradaci polymerních materiálů má vliv mnoho faktorů. Mezi ně řadíme teplotu, kyslík, UV záření, vodu, zejména v podobě srážek a vlhkost. Za další faktory se dále považuje mechanické namáhání a biologičtí činitelé. Co se týče vysoké teploty, polymerní materiály odolávají teplotám v rozsahu 80 °C – 250 °C. Odolnost vůči nízkým teplotám se nedá přesně vymezit, protože v tom hraje roli více podmínek. Dalším problémem je, že při spalování polymerních materiálů dochází k uvolňování těkavých látek, a to je důvod, proč se hledají jiné cesty pro ekologickou likvidaci polymerních materiálů. UV záření způsobuje degradaci polymerních materiálů od jejich povrchu do hloubky, kde dochází ke změně struktury materiálu. Rozsah způsobené degradace záleží zejména na vlnové délce dopadajícího UV záření a na složení polymeru. Voda způsobuje fyzikální degradaci v podobě nabobtnání či změkčení polymeru. Dále také způsobuje mechanickou degradaci dopadáním dešťových kapek na povrch materiálu. Voda se poté dostane do pórů materiálu a po zamrznutí způsobí degradaci uvnitř materiálu. Mechanická degradace působí vysokým napětím na materiál. Degradace se projeví porušením povrchu, prasknutím, ohnutím, zdeformováním či obdobnými projevy. Biologická degradace působí na polymerní materiály kdekoliv v životním prostředí. Na polymery působí mikroorganismy, bakterie a plísň cestou chemické degradace. Působí na ně i větší organismy, jako jsou savci či hmyz, v podobě mechanické degradace [2].

Odolnost a degradace plastů se testuje mnoha způsoby. Jedním ze způsobů jsou tzv. weatherometry, které simulují podmínky životního prostředí. Tyto podmínky simulují v reálném čase nebo ve zrychleném čase z důvodu větší intenzity jednotlivých faktorů. Weatherometer vyhodnocuje, který faktor má největší či nejmenší vliv na degradaci a který faktor naopak žádnou degradaci nezpůsobuje. Existuje několik druhů weatherometerů, které se rozlišují svojí účinností a finanční, do které se řadí náklady na pořízení údržba a provoz weatherometru. Reálnost simulace ve srovnání s životním prostředím nejvíce záleží na druhu výbojky, která je ve weatherometru

obsažena. Xenonová a rtuťová výbojka jsou druhy výbojek, které se řadí mezi výbojky nejlépe generujícím UV záření [3].

Tato bakalářská práce se zabývá návrhem, konstrukcí, sestavením a kalibrací přístroje na simulaci degradace materiálů (PSDM), který přibližně simuluje životní podmínky v podobné míře jako zmíněný weatherometer. PSDM obsahuje rtuťovou výbojku, která generuje UV záření.

Cíle práce

Tato bakalářská práce se zabývá sestrojením přístroje na simulaci degradace materiálů (PSDM) a výzkumem prvních měření vzorků z PLA materiálu. Cíle bakalářské práce jsou následující:

- navrhnout konstrukci PSDM a součásti, které se v něm použijí;
- sestrojít PSDM dle požadavků;
 - umístění UV výbojky a žárovek;
 - vedení vody z nádoby na kapalinu a odtok vody;
 - zajištění nepřehřívání simulovaného prostoru;
 - bezpečnost PSDM;
- provedení prvních pilotních sad měření a vyhodnocení výsledků;
 - porovnání hmotností vzorků před simulací a po simulaci;
 - pozorování vzorků pod elektronovým mikroskopem.

1 Teoretická část

Proces degradace je dlouhodobou problematikou u všech látek a materiálů. Nejvíce se však zkoumá u materiálů s dlouhou dobou rozkladu, kde se tato doba pohybuje v desítkách či stovkách let. Jedná se o celou řadu materiálů, ale tato práce se zaměřuje na polymerní materiály.

1.1 Degradace polymerních materiálů

Jedná se o proces, kdy u materiálu dochází k nevratnému narušení či změně struktury, a dochází též i ke změně vlastností. Faktorů, které mají vliv na degradaci, je mnoho. Mezi nejdůležitější řadíme zejména dobu (čas), teplotu, mechanické působení, biologické činnosti organismů či mikroorganismů, světelné záření a mnoho dalších faktorů [2].

Polymery jsou velice odolné vůči degradaci, zejména vůči korozi, ale to neznamená, že korozi nepodléhají. Proto se používají na ochranu jiných materiálů, které korozi podléhají více. Jedná se zejména o kovové či dřevěné materiály. Degradace působí mnoho změn v materiálu. Hlavním důsledkem degradace je narušení a pozměnění chemického složení či struktury, což vede k deformaci materiálu a k jeho znehodnocení. [4].

Dochází k fyzikálním a chemickým změnám ve struktuře polymeru. U fyzikálních změn v důsledku degradace dochází k bobtnání polymeru. Polymer vstřebává či absorbuje chemikálii, která způsobí zmiňované bobtnání a později i postupné rozpouštění polymeru. Tento proces degradace se zvrátí odstraněním působící chemikálie. Změna je vratná. Opakem je chemická změna, kdy v důsledku degradace dochází k působení chemické látky na polymer. Mezi chemické látky působící degradaci řadíme zásady, oxidační látky a kyseliny. Odolnost polymeru vůči chemické látce výrazně ovlivňuje krystalická struktura polymeru a každý polymer má chemickou odolnost jinou, což je znázorněno v tabulce 1. Výraznou změnou oproti fyzikální degradaci je zde nevratná změna, tudíž dochází k trvalým změnám vlastností, struktury či složení látky. Odolnost polymerních látek spolu s krystalickou strukturou ovlivňuje také pohyblivost makromolekul, které udávají propustnost plynů a kapalin v polymerech. Plyny a kapaliny taktéž způsobují degradaci polymerních látek. Pokud má polymer hustější strukturu molekul, tak dochází k minimální propustnosti. Naopak, pokud polymer má lineárnější strukturu molekul, propustnost plynů a kapalin je vyšší [4-5].

1.2 Faktory ovlivňující degradaci

Vlastnosti polymerů se mění na základě vnějších působících podmínek a povětrnostních podmínek. Ve většině případů způsobují nevratné a negativní změny u polymeru. Jedná se především o chemickou, fyzikální, mechanickou změnu a vzhled. Polymery mají značnou odolnost vůči povětrnostním a vnějším podmínkám, a proto jsou i hojně využívány. [4, 6].

| Polymer | | Stupeň odolnosti | | | | |
|-------------------------|---------------------------|------------------|----------|--------|--------|---------------|
| | | vodě | kyselině | zásadě | oxidům | rozpouštědlům |
| Termoplast | PLA – kyselina polyléčná | 1÷2 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| | Polyethylen | 1 | 1 | 1 | 2÷3 | 1÷2 |
| | Polypropylen | 1 | 1 | 1 | 2÷3 | 1÷2 |
| | Polytetrafluorethylen | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Polyvinylchlorid | 1 | 1÷2 | 1÷2 | 2÷3 | 1÷3 |
| | Standartní polystyren | 1 | 1÷2 | 1 | 2÷3 | 3 |
| Reaktoplast | Fenoplasty | 1 | 1 | 3 | 2÷3 | 1÷2 |
| | Aminoplasty | 1÷2 | 1÷2 | 1÷3 | 3 | 1÷2 |
| Vulkanizovaný elastomer | Přírodní kaučuk | 1 | 1÷2 | 1 | 3 | 3 |
| | Butadien-styrenový kaučuk | 1 | 1÷2 | 1 | 3 | 3 |

Tabulka 1: Polymerní sloučeniny a jejich chemická odolnost [5].

Faktorů, které ovlivňují vlastnosti a životnost polymerů je mnoho. Některé faktory jsou silnější a dokáží u polymerů vyvolat značnou degradaci. Naopak méně významné faktory vyvolávají jen malou degradaci či ji ani vyvolat nedokáží. Mezi významné faktory řadíme čas, teplotu, vlhkost či vodu, mikrobiologickou činnost organismů, světelné záření, zejména UV záření a mechanické působení. Všechny tyto faktory dokáží způsobit degradaci i bez přítomnosti jakéhokoliv jiného faktoru, a proto jsou považovány za významné [2, 5].

Pro udání stupně degradace a jejího závěrečného působení se používají tři základní faktory:

1. způsoby, kterými k degradaci u polymeru dochází (současně či po sobě následující);
2. v jakých podmínkách se polymer nachází;
3. závislost na chemickém složení polymeru bez ohledu na výskyt polymeru [6].

1.2.1 Teplota

Faktor teploty ovlivňuje degradaci polymerů různými způsoby. Teplota ovlivňuje rychlost degradace a chemickou strukturu polymerů. Rychlost degradace ovlivňuje zejména zvyšující se teplota prostředí. Pokud teplota stoupne o 10°C, dochází ke dvojnásobně zvyšující se rychlosti degradace, zejména chemických reakcí

probíhající v polymeru (hydrolýza, oxidace či sekundární fotooxidační reakce). Postupné zvyšování teploty a zvyšující se rychlost degradace způsobuje korozi polymeru [7].

Změna chemické struktury může nastat v podobě postupného zkapalnění polymeru díky jeho postupnému změknutí. To nastává ve chvíli, kdy dochází ke zvyšování kinetické energie polymeru takovým způsobem, že překoná přitažlivé síly a nastane postupné zkapalňování polymeru. Dalším procesem v chemické struktuře u polymerů je depolymerace. Proces štěpení makromolekulárních látek na nízkomolekulární látky, v nejzazším případě až na monomer. Polymer si ale zanechá své chemické složení. Proces, ve kterém naopak dojde ke změně chemického složení v polymeru, se nazývá destrukce. Projevuje se ale spíše až ve finálních fázích procesu, a to v podobě vzniku příčných vazeb ve struktuře řetězce polymeru [4].

U polymerů existují mezní teploty, při kterých si polymery uchovávají svoji použitelnost či alespoň polovinu svých vlastností - znázorněno v tabulce 2. Vulkanizované elastomery či pryže si při mezní teplotě zachovávají alespoň polovinu svých vlastností. Mezní teplota u skupin termoplasty či reaktoplasty, je určena podle druhu či typu obsaženého polymeru [4-5].

Polymery podléhají degradaci i při nižších teplotách. Se snižující se teplotou dochází ke zvyšování křehkosti polymeru, ale i ke snižování houževnatosti. Teplota se pohybuje níže, než je teplota skelného přechodu T_g . U teploty skelného přechodu dochází k mírným změnám vlastností polymeru. Naopak při snižování teploty vlastnosti zůstávají stejné. Polymer se ale dostane do teploty křehnutí T_b , kde dojde ke zkřehnutí polymeru. Při zkouškách či testování v této teplotě polymer praskne [8-9].

Degradace PLA materiálu je způsobena také tepelnou nestabilitou. To zapříčiňují esterové skupiny PLA materiálu. Mezi faktory ovlivňující tepelnou degradaci se řadí vlhkost, kyslík a kovové katalyzátory [10-11].

Podle kombinace vnějších sil působících na materiál může nastat čistě tepelná, termooxidační či termomechanická degradace. K tomu dochází za zvýšených teplot. Při termooxidační degradaci nejvíce působí vliv teploty a kyslíku z atmosféry [12].

Tepelná degradace PLA materiálu je spojena s hydrolýzou, která je způsobována vlhkostí. K tepelné degradaci v inertní atmosféře dochází ve chvíli, kdy termoplastický materiál začne měnit svoji charakteristiku z pevné látky na viskózní kapalinu [13].

| Polymer | | Mezní teplota [°C] |
|-------------------------|---------------------------|--------------------|
| Termoplast | PLA – kyselina polymléčná | 80÷120 |
| | Polyvinylchlorid | 60 |
| | Polyethylen | 75 |
| | Standartní polystyren | 80 |
| | Polypropylen | 100 |
| | Polytetrafluorethylen | 250 |
| Reaktoplast | Aminoplasty | 80÷140 |
| | Fenoplasty | 100÷150 |
| Vulkanizovaný elastomer | Přírodní kaučuk | 70 |
| | Butadien-styrenový kaučuk | 80 |

Tabulka 2: Mezní teploty použitelnosti jednotlivých polymerů [5].

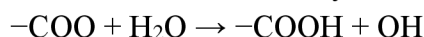
1.2.2 Vlhkost

Důležitou vlastností polymerů je odolnost vůči vodě či vlhkosti. Každý polymer odolává vodě jinou mírou absorpce. Některé druhy polymerů vodu neabsorbují vůbec, jiné druhy polymerů naopak vodu absorbují ve velkém množství. Pokud u polymerů hovoříme o vlastnosti nasákavost, tak se jedná o vlastnost, kdy polymer přijímá vodu přímo z kapalně fáze či z kapaliny. Pokud hovoříme o vlastnosti navlhavost, tak polymer přijímá vodu z plynné fáze nebo z vodní páry. Nejběžněji polymer přijímá vodu ze vzduchu, ve kterém se nachází voda v plynné fázi a využívá svoji vlastnost nazývanou navlhavost [8].

Velkou roli ve faktoru vlhkosti či přijímání vody hraje polarita a zmíněná navlhavost polymerů. Nepolární polymery vodu nepřijímají vůbec. Naopak polární polymery vodu přijímají výrazně více. Je to podmíněno výskytem hydrofilních skupin, které se v dané molekule objevují. V řetězci polárních polymerů se nachází silně elektronegativní prvky jako kyslík, dusík a chlor, které navlhání napomáhají. Roli v absorpci vody hrají i další faktory jako expozice, teplota, povrch a tvar polymeru. Navlhavost je charakterizována rovnovážným obsahem vlhkosti mezi prostředím a polymerem. První skupinou jsou silně navlhavé polymery, jejichž navlhavost dosahuje nad 2 %. Druhou skupinou jsou středně navlhavé polymery. U nich hodnota navlhavosti dosahuje hodnot od 0,5 % až 2 %. Třetí skupinou jsou málo navlhavé polymery, které dosahují velice nízkých hodnot v rozmezí 0,1 % až 0,5 %. Poslední, čtvrtou skupinou jsou polymery nenavlhavé. Hodnota této skupiny se pohybuje pod 0,1 % navlhavosti. Existují výjimky, které se neřadí do žádné skupiny z důvodu svých odlišných vlastností vůči absorpci vody. Jedná se o polymery, které se ve vodě samy rozpustí [2, 8].

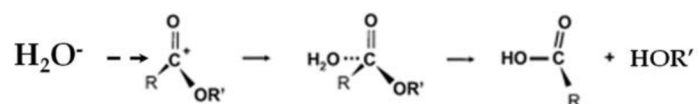
Veliký podíl na degradaci polymerů a zejména PLA materiálu má hydrolyza. V průběhu této reakce dochází ke štěpení esterové skupiny hlavního řetězce. Štěpení probíhá do doby, než se polymer přemění na rozpustné oligomery a monomery [14-16].

V následující chemické rovnici se esterové vazby PLA materiálu pomocí hydri-
onu rozdělí a jako produkty vznikne alkohol a karboxylová kyselina:



Pokud v chemické reakci není přítomen katalyzátor, PLA materiál spotřebovává mnohem více energie. Hydrolyzu probíhající ve vodě lze charakterizovat jako neenzymatické štěpení [17-18].

Hydrolyza je obecně výsledkem vzájemného působení mezi chemickou hydrolyzou a difúzí vody a oligomerů. Pokud se nahlíží na hydrolyzu z hlediska organické chemie, tak se jedná o reakci bimolekulární nukleofilní substituce znázorněné na obrázku 1, která může být katalyzována zásadami nebo kyselinami. Jedná se o reakci, do které vstupuje činidlo či nukleofil s volným elektronovým párem a odstupuje skupina s dvojicí elektronů [19-20].



Obrázek 1: Schéma nukleofilní substituční reakce [20].

Mezi faktory, které ovlivňují průběh hydrolyzy PLA materiálu řadíme teplotu, pH, krystalinitu vzorku a relativní vlhkost. Při zvyšování teploty roste i rychlost hydrolyzy. Důvodem je urychlování štěpení řetězce [20].

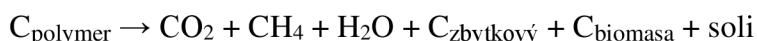
1.2.3 Vliv biologické činnosti mikroorganismů

Činnost mikroorganismů způsobuje u polymerů biodegradaci. Ta může probíhat zároveň i s degradací. Pro biodegradaci jsou nejdůležitější chemické a fyzikální vlastnosti polymerů spolu se strukturou. Intenzita biodegradace u polymerů závisí na dvou klíčových vlastnostech polymeru, mezi které řadíme molekulovou či molární hmotnost a krystalinitu [21].

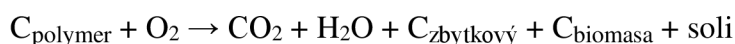
Aby mohla biodegradace vůbec probíhat, je důležitý výskyt správných mikroorganismů, které obsahují vhodný metabolický aparát, díky kterému pak nastává enzymová syntéza či zmiňovaná biodegradace. V polymerním řetězci pak dochází ke štěpení, jehož důsledkem je vznik kratších segmentů. Ke štěpení dochází díky hydrolyze, která může probíhat dvěma způsoby. Prvním způsobem je neenzymatická hydrolyza, kde dochází ke štěpení bez přítomnosti enzymů. Druhým způsobem je enzymatická katalyzovaná hydrolyza, při které dochází k působení jak mimobuněčných, tak buněčných enzymů na polymer. Enzymy v polymeru způsobují štěpení vnitřních vazeb v řetězci. Existují dvě skupiny enzymů. První skupinou jsou endoenzymy.

Ty štěpí nahodile vnitřní vazby, které se nacházejí uvnitř základního řetězce. Druhou skupinou jsou exoenzymy. Ty štěpí monomerní terminální jednotky uvnitř polymeru. Důsledkem působení endoenzymů a exoenzymů na polymer nastává postupné snižování molární hmotnosti polymeru [6, 22].

Biodegradace, které je způsobena činností mikroorganismů a která způsobuje změny v polymerech probíhá v přírodě za dvou různých podmínek. Průběh biodegradace je ovlivněn přístupem vzduchu. První způsob probíhá anaerobně, což znamená, že v celém procesu nijak nepůsobí vzduch. Chemická reakce anaerobní biodegradace je následující:



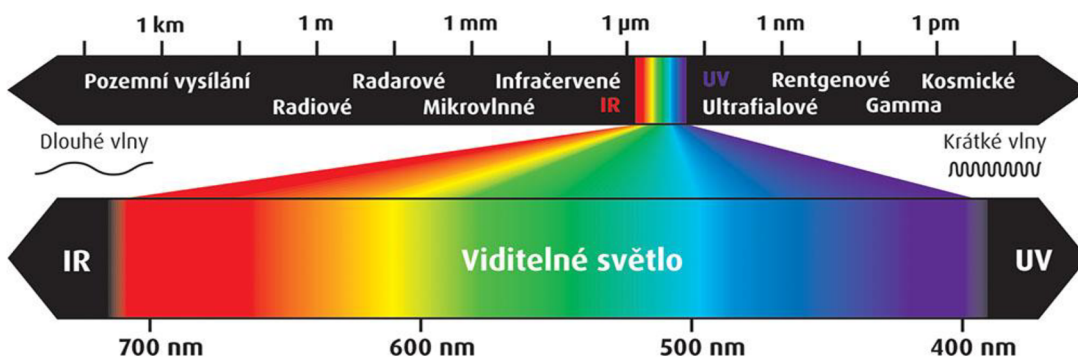
Druhým způsobem je aerobní cesta, což znamená, že v celém procesu biodegradace je přítomný vzduch. Chemická reakce aerobní degradace je následující:



Oba procesy, aerobní a anaerobní biodegradace, probíhají v životním prostředí, zejména v půdním a ve vodním prostředí [22].

1.2.4 Vliv světelného záření

Záření je souhrnný pojem, který označuje pohyb a šíření elektromagnetických vln či částic nazývaných fotonů, v prostředí. Zdrojem, odkud pochází elektromagnetické záření, je Slunce. Záření se dostává na povrch Země skrze atmosférický obal planety a je důležitou složkou pro procesy v přírodě a pro život na Zemi. Každé záření má svojí vlnovou délku a kmitočet, díky kterým vzniká spektrum záření, které je znázorněno na obrázku 2. Důležitou oblastí ve spektru záření je optické záření, které se nachází mezi rádiovými vlnami a rentgenovým zářením. Důležité je z hlediska člověka a jeho zraku, protože oblast optického záření, nazývaná viditelné světlo, dokáže u člověka vyvolat jev, kterému se říká zrakový vjem. Ve spektru existují další dvě významné oblasti. První oblast se nazývá infračervené záření, které se díky své kratší vlnové délce řadí před viditelné světlo. Druhá významná oblast se nachází za viditelným světlem z důvodu delší vlnové délky a nazývá se ultrafialové záření [23].



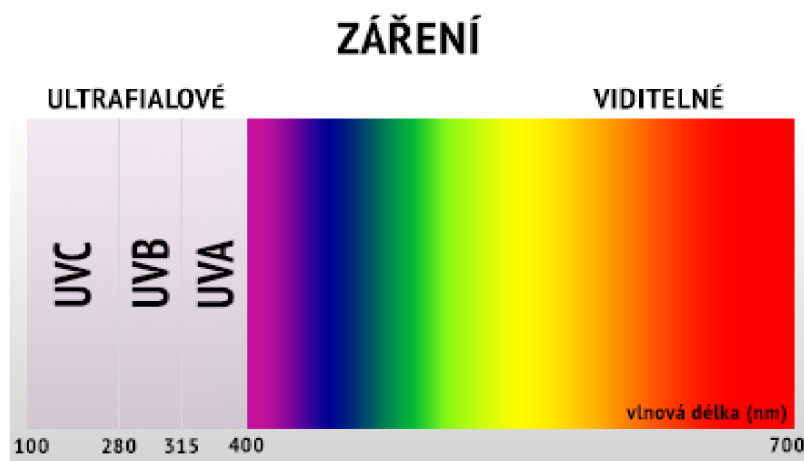
Obrázek 2: Elektromagnetické spektrum [24].

Veliký vliv na degradaci polymerů má ultrafialové záření (UV záření), které se nachází ve spektru záření za viditelným světlem. Ultrafialové záření má vlnovou délku od 50 do 400 nm. V této oblasti se rozděluje na tři typy znázorněné na obrázku 3 [25].

Prvním typem je ultrafialové záření typu A. Tento typ má nejdelší vlnovou délku ze všech typů a je nejméně nebezpečné. Je schopné pronikat sklem či mlhovinou. Pro člověka je tento typ v menší dávce prospěšný a potřebný, ve větší dávce může být velice nebezpečný z důvodu způsobení poškození a degenerace kůže [25].

Druhým typem je ultrafialové záření typu B. Nachází se díky své střední vlnové délce mezi typy A a C. Je několikanásobně nebezpečnější a agresivnější než záření typu A. U člověka se nedostává tak hluboko pod kůži [25].

Třetím typem ultrafialového záření je typ C. Má nejkratší vlnovou délku. Je nebezpečné a silně škodlivé pro všechna živá stvoření na Zemi. Země je chráněna ozonovou vrstvou, která pohlcuje tento typ nebezpečného záření. Výjimkou jsou však ozonové díry, které propustí záření na povrch Země [25].



Obrázek 3: Ultrafialové záření a jeho typy [26].

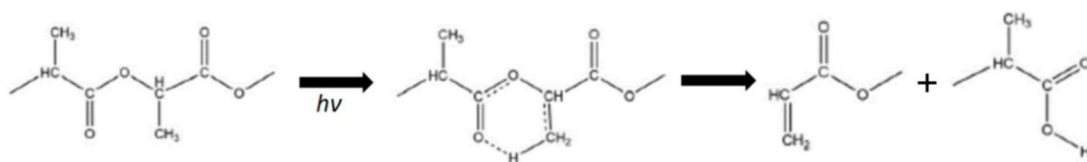
Co se týče degradace polymerů, UV záření způsobuje stárnutí polymerů. Záleží na množství UV záření, které dopadá na daný polymer a podle jeho množství dochází k dané výši degradace. Po dopadu UV záření polymer vstřebává energii a tím vytváří volné radikály. Ty se poté spojí s kyslíkem a v polymeru se vytvoří hydroperoxydy, díky kterým nastane degradace. Vzhledem k tomu, že UV záření neproniká příliš pod povrch polymeru, rozsah degradace závisí na tloušťce polymeru. Z toho vyplývá, že k degradaci dochází zejména na povrchu polymeru [27].

U každého polymeru způsobuje degradaci jiná vlnová délka UV záření, znázorněno v tabulce 3. Proces, kdy UV záření způsobuje degradaci, se nazývá fotodegradace. Intenzita a množství dopadajícího UV záření na polymer jsou faktory, které ovlivňují průběh fotodegradace. Fotodegradaci mohou způsobovat i umělé podmínky. Umělé zdroje UV záření představují rtuťové výbojky, xenonové výbojky, fluorescenční či další světelné zdroje [28-29].

| Polymer | Vlnová délka (nm) |
|-----------------------------|-------------------|
| PLA – kyselina polymléčná | 280 – 320 |
| PE – Polyethylen | 330 – 360 |
| PP – Polypropylen | 335 – 360 |
| PET – Polyethylentereftalát | 315 – 325 |
| PVC – Polyvinylchlorid | 320 |

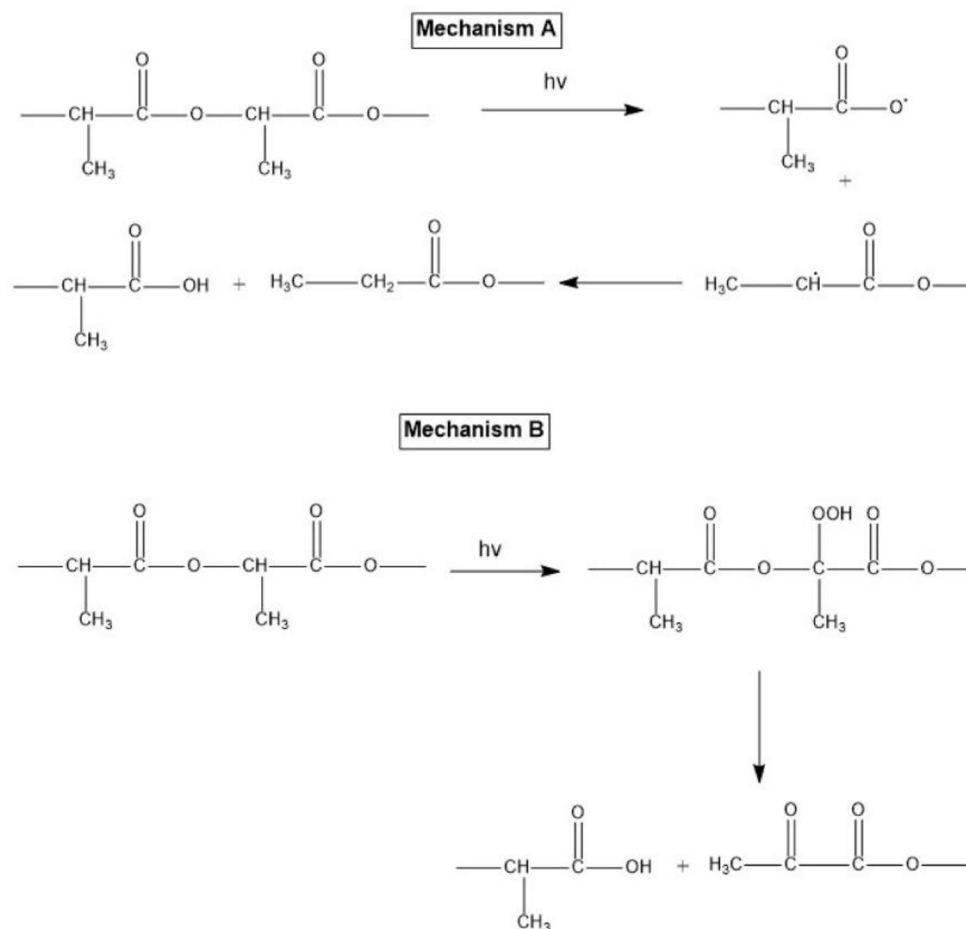
Tabulka 3: Hodnoty vlnových délek způsobující degradaci u polymerů [4, 30-32].

Degradace u PLA materiálu způsobuje lom ve struktuře či odbarvení odstínu barvy. Mechanismus, díky kterému k degradaci dochází, je tzv. norský typ fotoštěpení. Tento mechanismus je typický pro polymery s karbonylovými skupinami. Mechanismus probíhá ve dvou fázích. V první fázi se transformuje řetězec polymeru pomocí fotoionizace. Tato fáze je nazývána jako Norský typ I. Ve druhé fázi se řetězec polymeru rozštěpí. Tato fáze, která je nazývána jako Norský typ II, je znázorněná na obrázku 4 [14, 17-18, 33].



Obrázek 4: Schéma fotodegradace Norským typem II [14].

Podle studií Janorkar a kol. dochází u PLA materiálu k adsorpci fotonů z UV záření a dalších příbuzných skupin při vlnové délce 200 – 300 nm. Tato vlnová délka způsobila fotodegradaci zkoumaných vzorků. Díky této studii byly vytvořeny dva různé druhy mechanismů fotodegradace znázorněné na obrázku 5. První typ, mechanismus A, probíhá na bázi fotolytické reakce, která přetrhne v hlavním chemickém řetězci vazbu mezi uhlíkem a kyslíkem. Druhý typ, mechanismus B, probíhá jiným způsobem než mechanismus A. Dochází k fotooxidaci PLA materiálu. Poté vznikne hydroperoxidový derivát, který po následné degradaci obsahuje karboxylovou kyselinu [34].



Obrázek 5: Mechanismy způsobující fotodegradaci PLA materiálu [34].

1.2.5 Vliv mechanického působení

Mechanické působení způsobující degradaci polymeru závisí na několika faktorech souvisejících přímo s polymerem. Mezi nejdůležitější faktory se řadí mechanické vlastnosti, které souvisí s chemickými vlastnostmi a složením polymeru, dále na tvaru a velikosti molekul a na molekulárních strukturách polymeru. Důležitým faktorem je také teplota při procesu mechanického působení [8].

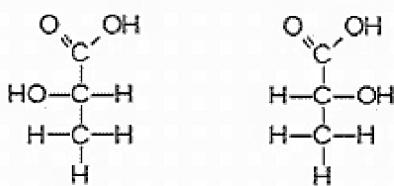
Mechanické působení patří mezi vnější vlivy, které způsobuje chemické a řetězové reakce v polymeru. Poté následuje mechanická degradace. U mechanické degradace dochází ke styku polymeru a vzdušného kyslíku, což způsobí změnu a zkrácení polymerních řetězců. Mezi mechanické působení můžeme zařadit hnětení, mletí, válcování či působení tlaku a tahu na polymer. Dochází ke korozní poruše polymeru spolu s mechanickou degradací. Průběh závisí také na pevnosti iontových vazeb a to tak, že může probíhat iontově či radikálově. Jako důsledek dochází k rozdělení vazeb mezi uhlíky. Dochází k poklesu molekulové hmotnosti v první fázi a to tak, že dochází k přetrhávání nejdelších řetězců. Proces se zastaví v momentu, kdy délka

řetězce dosáhne délky kritické, která signalizuje zastavení procesu trhání řetězců [4, 35].

Polymery se řadí do dvou skupin díky svým mechanickým vlastnostem. První skupina má krátkodobé mechanické vlastnosti. Doba, kdy dojde ke stanovení jejich vlastností v krátkém časovém úseku, v rámci několika minut. Opakem je skupina s dlouhodobými mechanickými vlastnostmi. Ke stanovení jejich mechanických vlastností je potřeba delší časový interval. Dlouhodobé mechanické vlastnosti jsou charakteru dynamického při proměnlivé síle nebo charakteru statického při klidně působící síle [8].

1.3 PLA materiál pro 3D tisk

Nejběžnější materiál pro 3D tisk je kyselina polymléčná, nazývaná jako PLA materiál. Jedná se o biologický a biodegradabilní materiál, řadící se do skupiny termoplastů a karboxylových kyselin. Kyselina polymléčná, jak název napovídá, je odvozena od kyseliny mléčné označované 2 – hydroxypropanová kyselina. Struktura kyseliny mléčné na obrázku 6 se dělí na dva druhy podle izomeru, na L izomer kyseliny mléčné a D izomer kyseliny mléčné [36].



Obrázek 6: Struktura L – kyseliny mléčné a D – kyseliny mléčné [37].

Co se týče výskytu a vlastností, jedná se o jednu z nejčastěji se vyskytujících kyselin na Zemi. Vlastnosti závisí na rozložení L a D polymerů, teplot při zpracování a molekulové hmotnosti. Tyto faktory ovlivňují zejména teplotu tání a krystalizaci. V souladu s těmito faktory je PLA materiál semikrystalický nebo amorfní. Mezi semikrystalické PLA materiály se řadí PLLA a PDLA z důvodu jejich optické čistoty. U amorfních PLA materiálů je optická čistota nižší, a proto se mezi ně řadí ataktické polylaktidy. PLA materiál je velice křehký při běžných teplotách pohybujících se kolem 20°C. Jedná se o bezbarvý materiál s vysokou adhezí, nerozpustný ve vodě, a proto je tak oblíbený při 3D tisku. V tabulce 4 jsou znázorněny důležité fyzikální, mechanické a tepelné vlastnosti PLA materiálu. [36, 38-39].

Využití PLA materiálu je široké. Velké využití nachází v medicínském průmyslu, kde se využívá na stehy, jako chirurgické nitě či stenty. Důvodem využití v medicíně je vlastnost biokompatibility s lidským tělem a vlastnost degradace v lidském těle. Dalším pozitivním faktorem pro použití v medicíně je to, že materiál není karcinogenní a toxický. Největší využití má v potravinářském průmyslu jako obaly. Hledisko a míra použití závisí na finančních možnostech, protože náklady jsou vyšší

než u jiných materiálů používaných na obaly. Základní využití je pro výrobu kelímků, folií, příborů, nádobí atd. [40].

| Fyzikální vlastnosti | |
|--------------------------------|-----------|
| ITT [g/10 min] | 4,3–2,4 |
| Hustota [g/cm ³] | 1,25 |
| Zakalení | 2,2 |
| Index žlutosti | 20-60 |
| Mechanické vlastnosti | |
| Napětí na mezi kluzu [MPa] | 53 |
| Tažnost [%] | 10-100 |
| Ohybový modul [MPa] | 3500-4500 |
| Tepelné vlastnosti | |
| Teplota skelného přechodu [°C] | 55-56°C |
| Teplota tání [°C] | 120-170°C |

Tabulka 4: Vlastnosti PLA materiálu [41].

Existují také modifikace PLA materiálu. Modifikace souvisí zejména s poměrem a rozložením L a D izomerů polymeru PLA. Na modifikaci má vliv i používání různých přípravků, změkčovadel, činidel a modifikátorů. Při použití změkčovadel dochází ke zvýšení limitů PLA materiálu. Jedná se o limity rázové houževnatosti, kapalnosti a pružnosti materiálu. Po použití změkčovadel dochází u materiálu ke zhoršení mechanických vlastností. Změkčovadla způsobují v PLA materiálu změnu vzdálenosti mezi makromolekulami a dochází ke změně sil, které mezi makromolekulami působí. To je jedním z důvodů vzniku modifikací PLA materiálu. Existují i modifikace spojené s povrchovou modifikací. To se využívá zejména v medicinském průmyslu. Jedná se o trvalé a nestálé modifikace. Mezi trvalé modifikace řadíme filtrace v kapalné či plynné formě, konjugaci apod. Mezi nestálé modifikace se řadí úprava povrchu, potáhnutí povrchu jiným materiálem, úprava pomocí plazmy či potahování povlakem. [40].

1.4 Testování odolnosti vůči povětrnostním podmínkám

Ke zkoumání a testování odolnosti materiálu vůči přírodním podmínkám se využívá weatherometer, který je zobrazen na obrázku 7. U tohoto způsobu testování se jedná o dlouhodobý proces probíhající v delších časových intervalech. Jedná se zejména o řády měsíců či roků. Weatherometer je přístroj, který generuje ultrafialové UV záření, vlhkost, tepelné podmínky atd. Nejdůležitějším a nejvýraznějším faktorem je ale generování UV záření. Je to z důvodu, že UV záření má největší vliv na degradaci materiálů. Nejčastějšími materiály, který se ve weatherometeru testují, jsou polymerní materiály. Materiály se používají v čisté podobě, tzn. bez jakýchkoliv

chemických přísad, povlaků, modifikací, nátěrů a ošetření. Používají se jako referenční vzorky [3].



Obrázek 7: Xenonový obloukový weatherometer [42].

Co se týče samotného testování, ke generování UV záření se používají vysoce výkonné a intenzivní xenonové výbojky, uhlíkové žárovky a metalhalogenidové žárovky. Záleží na typu a účelu simulování. Xenonové výbojky slouží pro různé světelné frekvence vnitřního a venkovního prostoru. Uhlíkové žárovky se používaly pro generování světelného záření. Od přelomu 20. a 21. století byly uhlíkové žárovky nahrazeny metalhalogenidovými žárovkami z důvodu náročné údržby. Pravidelně se musely vyměňovat uhlíkové elektrody, které se rychle opotřebovávaly. Proto byly nahrazeny méně údržbově náročnými metalhalogenidovými žárovkami [3].

K výzkumu dochází díky srovnání zkoumaných předmětů z weatherometru a z přírody. Ve weatherometru se používají vzorky, které jsou bez jakékoliv úpravy a modifikace. Nechají se ve weatherometru určitý časový interval, po kterém se vyzkoušejí a dochází k analýze vzorků. Druhé vzorky se umístí do přírody po stejný časový interval jako do weatherometru. Po uplynutí časového intervalu se u vzorků provede také analýza. Po srovnání analýz se zjistí doba rozkladu materiálu, degradace materiálu a změna vlastností. U změn vlastností se nejčastěji projevují barevné změny či ztráta barvy, ke kterým dochází z důvodu působení UV záření na pigmenty vyskytující se na materiálu. Dále má na barevné změny vliv teplota či teplotní změny, u kterých se zjistí, jak moc je materiál odolný vůči teplu, vystavení UV záření a dešti. Dále ve weatherometru můžeme zjišťovat, jak působí slaná či sladká voda na změny v materiálu nebo také co se týče deště, více či méně kyselý déšť [3, 43].

1.4.1 Typy laboratorních weatherometerů

Rozlišují se zpravidla dva typy weatherometerů, a to podle zdroje UV záření. Weatherometry se mohou dále lišit podle rozsahu spektra zdrojů UV záření, schopnosti napodobení přírodních podmínek a UV záření, podle finanční a ekonomické dostupnosti a náročnosti na obsluhu [44].

První typ je nazýván ultrafialový fluorescenční weatherometer. Tento weatherometer obsahuje osm silných UV fluorescenčních lamp. Tyto lampy generují hodnotu světelného spektra v rozmezí 300 nm do 500 nm. Důvod použití těchto lamp v hodnotách spektra kolem 400 nm je ten, že způsobují silnou degradaci u polymerních materiálů. Co se týče obsluhy, tento typ se řadí mezi méně náročné na obsluhu z důvodu dlouhého časového horizontu výměny lamp. Ekonomicky je přijatelný, protože náklady na pořízení nejsou příliš vysoké a cena lamp je taktéž přijatelná [44].

Druhým typem je tzv. Xenon-Arc weatherometer. Největším rozdílem je zde zdroj UV záření. Jedná se o xenonovou lampu s dlouhým obloukem. Ve weatherometeru se vyskytuje pouze jedna lampa nebo minimální počet lamp. Z důvodu velkého zahřívání těchto lamp musí obsahovat weatherometer vodní chlazení, který tuto lampu chladí. Největším pozitivem tohoto typu je generování podmínek nejpodobnějších a nejbližších životnímu prostředí. Lampa generuje UV záření v hodnotách spektra kolem 295 nm. Tato hodnota má také silné účinky na degradaci polymerních materiálů. Proces tohoto typu weatherometeru probíhá v cyklech trvajících 120 minut. 75 % času či 90 minut běží samotná xenonová lampa, 25 % času či 30 minut běží vodní sprcha a xenonová lampa. Důvodů použití vodní sprchy je více. Jedná se o zchlazení testovaného materiálu, způsobení vlhkosti a generování deště. Náročnost na údržbu je vysoká. Xenonové výbojky se nesmí se často zapínat a vypínat a je třeba o ně dobře pečovat. Také dochází k časté výměně xenonových lamp z důvodu jejich krátké životnosti. Největším problémem je však pořizovací hodnota tohoto typu weatherometeru. Je mnohem vyšší než u prvního typu a hodnota xenonových lamp je taktéž vysoká. Z uvedených důvodů je tento typ finančně a ekonomicky méně dostupný oproti prvnímu typu, ač je přesnější, co se týče expozice životního prostředí, a zejména UV záření [44].

1.4.2 Zdroj světla

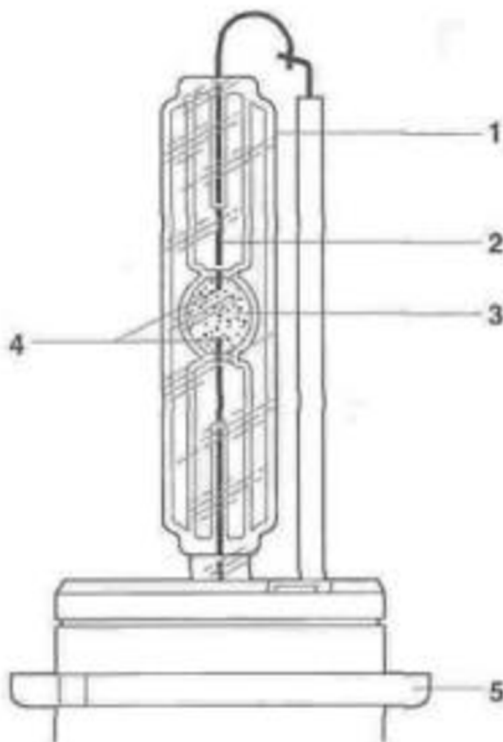
1.4.2.1 Xenonová výbojka

Xenonová výbojka je řazena do skupiny vysokotlakých výbojek z důvodu výskytu vyššího tlaku, který překračuje desetiny barů. Vyznačuje se zejména výbornou svítivostí a svým složením světelného spektra se nejvíce podobá a přibližuje UV záření. Výboj, ke kterému uvnitř xenonové výbojky dochází, má veliký jas, a to je důvod vysoké svítivosti. Největším problémem je však životnost svítivosti. Doba životnosti se udává kolem 2000 hodin, což ve srovnání s jinými typy výbojek je o dost méně. Dalším negativem je vysoká pořizovací cena. Xenonová výbojka je na tom nejlépe,

co se týče generování světelného záření, ale nejhůře co se týče poměru životnosti a ceny [45].

Ke vzniku světelného záření dochází mezi dvěma elektrodami, které jsou umístěny uvnitř skleněné baňky znázorněné na obrázku 8. Baňka je vyrobená z taveného křemene a je vyplněná inertním plynem. Ke vzniku výboje dojde ve výparech xenonu. Výboj obsahuje halogenidy a s růstem teploty v baňce roste obsah halogenidů ve výboji. Poté se začnou štěpit spolu s příměsí kovů na menší částice. Tyto částice se projeví zářením. Světelné záření má odstín bílé barvy, ale může se měnit podle inertního plynu, kterým je skleněná baňka vyplněná [46].

Využití xenonových výbojek je zejména v automobilovém průmyslu do xenonových světlometů. Dále se také využívají v projekční a osvětlovací technice ve filmovém a divadelním průmyslu. V současné době xenonové výbojky nahrazují halogenové žárovky z důvodu své dobré svítivosti a životnosti. Problémem je však pořizovací cena, která často náhradu neumožní [45-46].



Obrázek 8: Schéma xenonové výbojky – skleněná baňka s filtrem (1), elektrická průchodka (2), prostor pro vybíjení (3), elektrody (4), patice (5) [47].

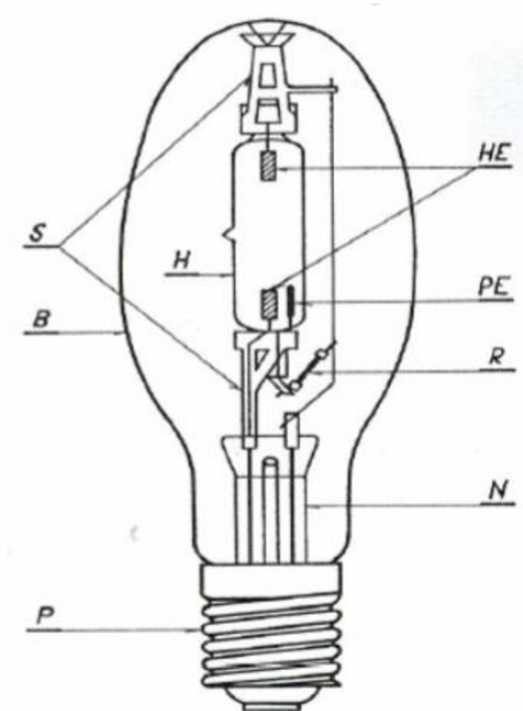
1.4.2.2 Rtuťová výbojka

Jedná se o výbojku, která se řadí do skupiny vysokotlakých výbojek. Viditelné světlo, které rtuťová výbojka vyzařuje, je pouhých 15 % z celkové energie, která proudí do výbojky. Zbylých 85 % energie je transformováno na světlo, které je pro lidské oko neviditelné. Barva světla, které z rtuťové výbojky vyzařuje, se pohybuje mezi odstíny modré, zelené a bílé. Mezi odstíny se nevyskytuje červená barva, protože se v rtuťové výbojce nevyskytuje spektrum o vlnové délce kolem 600 nm. V některých případech se přidává tzv. luminofor, který způsobí přeměnu UV záření do spektra, ve kterém se červená barva vyskytuje. Poté se jedná o rtuťovou výbojku s luminoforem, která obsahuje světlo červeného odstínu světelného spektra [45].

Provoz a životnost výbojky závisí na jejím používání. Výbojka by se neměla často zapínat a vypínat, protože to zkracuje její životnost. Životnost se pohybuje mezi 12 000 a 15 000 hodinami svícení, podle používání. Výbojka začne plně svítit a působit až po 5 minutách provozu. Pokud se výbojka vypne a je potřeba ji znovu zapnout, je potřeba počkat kolem 5 minut z důvodu snížení tlaku rtuťové páry. Konec životnosti se u výbojky pozná tak, že výbojka přestane svítit. U rtuťové výbojky nedochází k efektu postupného snižování světelnosti. Svítí stále stejně, až do momentu, kdy přestane svítit [45].

Rtuťová výbojka se skládá z několika důležitých částí, které jsou znázorněny na obrázku 9. Proces vzniku světla ve výbojce začíná v hořáku, který v sobě obsahuje rtuť. Část světla vznikne ve výboji mezi elektrodami, což vytvoří část světelného spektra. Zbylá, a větší část světla, vznikne přeměnou UV záření pomocí luminoforu a par rtuti. Tento proces vytvoří zbylou část světelného spektra, kterou rtuťová výbojka vyzařuje. Dále luminofor pokrývá vnitřní část baňky. Množství luminoforu udává, jaké složení světlo vyzařující z výbojky bude mít. Jedná se zejména o část spektra pokrývající červený odstín [45, 48].

Použití rtuťových výbojek je široké. Používají k osvětlení přírodních prostor, parků, sportovních areálů, přírodních objektů. Dále se také používají jako venkovní průmyslové osvětlení. Nevyužívají se na osvětlování komunikací, obrazů, soch, bytových zařízení z důvodu vysoké náročnosti na kvalitu světla a postupným nahrazováním halogenidovými výbojkami. Jejich produkce mírně klesá a v horizontu několika desítek let se počítá s nahrazením rtuťových výbojek jinými druhy, zejména halogenidovými či sodíkovými výbojkami [45, 48].



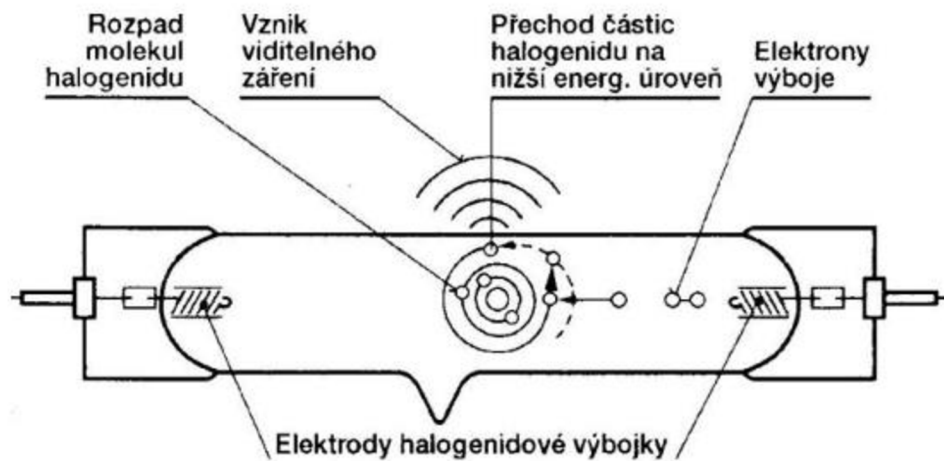
Obrázek 9: Schéma rtuťové výbojky – patice (P), nosný systém (N), vnější baňka (B), rezistor (R), pomocná elektroda z molybdenu (PE), hlavní elektrody (HE), hořák (H), stojánky (S) [45].

1.4.2.3 Halogenidová výbojka

Tento typ výbojky se řadí do skupiny vysokotlakých výbojek. Svými vlastnostmi se nejvíce podobají rtuťovým výbojkám, v některých případech se uvádí jako typ výbojky ze skupiny rtuťových výbojek. Velká podobnost s rtuťovými výbojkami spočívá v tom, že halogenidová výbojka obsahuje rtuť, argon, a navíc ještě halogenidy s příměsí kovů. Halogenidy zlepšují vznik výboje a příměsí kovů vylepšují světelné spektrum výboje. Jedná se zejména o kovy vzácných zemin, protože mají velice dobře a velmi zahuštěně zastoupené světelné spektrum. Nepoužívají se ale v ryzím stavu [45, 48].

Světelné záření vzniká mezi elektrodami, které jsou znázorněné na obrázku 10, ve skleněné baňce z výparů rtuti a produktů štěpení halogenidových prvků, thalia, galia, sodíku a dalších prvků. Halogenidy spolu s ostatními prvky se vždy vrací zpět ke středu hořáku, který způsobuje vznik výboje a tento proces se stále opakuje. Materiál, ze kterého je hořák složen, je z křemenného skla. Tento materiál začíná být nahrazován keramickým materiálem. Je to z důvodu lepší a větší prostupnosti světelného spektra, větší odolnosti vůči teplotní a mechanické degradaci. Teploty, kterých hořák dosahuje, se pohybují mezi 700°C až 800°C. Důležitou součástí k zažehnutí hořáku je externí zapalovač, který způsobí zažehnutí a poté vznik výboje [45, 48].

Využití halogenidových výbojek z důvodu doby životnosti svítivosti blížící se 20 000 hodin je široké. Výbojky osvětlují prostory, kde je vyžadována vysoká kvalita záření a nároky na barevné možnosti světla. Dále se používají v optickém průmyslu výbojky s krátkým obloukem. Důležité využití této výbojky je v automobilovém průmyslu z důvodu svého dobrého světelného průtoku. Halogenidové výbojky se často používají v oblastech, kde se využívají rtuťové výbojky, a to z důvodu své vysoké podobnosti. Největším konkurentem jsou však sodíkové výbojky [45, 48].



Obrázek 10: Schéma halogenidové výbojky [48].

2 Materiály a metody

2.1 Použité materiály

Vzorky, které jsou určeny ke kalibraci a testování v PSDM na simulaci degradace materiálů, jsou z PLA materiálu, jinak nazývaného jako kyselina polyléčná. Materiál je pořízen z firmy Filament PM, který spolupracuje s firmou PRUSA. Materiál je transparentní, bez barevných příměsí. Tloušťka materiálu pořízeného pro tisk vzorků je 1,75 mm s tolerancí 0,05 mm. Hmotnost cívky s navinutým materiálem výrobce udává 1 kg. Při tisku tohoto materiálu musí mít tryska na 3D tiskárně teplotu v rozmezí 200°C – 220°C. Podložka na 3D tiskárně musí být vyhřáta na 60°C.

Výrobce udává, že tento filament, ze kterého jsou vytisknuty vzorky, se hodí na tisk předmětů s malými detaily, u tohoto filamentu nedochází k deformaci výtisků a snadno se tiskne. Materiál má výborné mechanické vlastnosti. Filament se vyrábí v České republice.

2.2 Užití metody

2.2.1 FDM tisk vzorků

Pro výtisk předmětů se používá FDM metoda. Důvod výběru této metody je nízká finanční náročnost a dostupnost. Při použití této metody se tisknou výrobky ve vrstvách 0,05 – 0,3 mm. Tyto hodnoty postačují pro vytisknutí vzorků do PSDM pro simulaci. Při výtisku předmětů se používá tiskárna od firmy PRUSA. Jedná se o model PRUSA i3 MK2. Rozměry tiskárny jsou 250x210x200 mm, což umožňuje prostor pro výtisky o velikosti 10500 cm². Materiál, který se používá ve 3D tiskárně je PLA materiál o tloušťce 1,75 mm. Obsahuje trysku o velikosti 0,4 mm. Dále má na přední části LCD displej, který umožňuje nastavit si procentuální výplň tisknutého předmětu, ukazuje teplotu podložky a trysky, stav tisknutí atd. Obsahuje také vstup USB, kam vložíme flash disk s namodelovanými předměty. Předměty se namodelují v programu Solidworks.

2.2.2 Degradace PLA 3D výtisků

Vzorky 1 až 6 byly simulovány v PSDM. Po vytisknutí na 3D tiskárně byly vzorky pomocí laboratorní pinzety umístěny do uzavíratelných sáčků. Před začátkem simulujícího cyklu byly zváženy na laboratorní váze. Poté se vzorky 1 až 6 simulovaly podle rozvrhu. Vzorky se střídavě vyskytovaly v mrazáku, chladničce, vypnutém PSDM, sušárně a v zapnutém PSDM. Podle rozvrhu se vzorky testují v mrazáku 9 dní, v chladničce 15 dní, ve vypnutém PSDM 6 dní, v sušárně 6 dní a v zapnutém PSDM 24 dní.

3 Praktická část

Hlavní podstatou této práce bylo navržení přístroje, který by dokázal přibližně simulovat životní podmínky. Po navržení přístroje následovalo sestavení přístroje do provozuschopného stavu a posledním krokem bylo ověření, zda přístroj běží a funguje. Následovalo vyhodnocení prvních výsledků ze zkoumaných vzorků.

3.1 Návrh a konstrukce přístroje pro testování degradace PLA výtisků

Nejdříve se do PSDM musely vybrat správné zdroje pro přibližnou simulaci životních podmínek, poté vytvořit konstrukci, která vyhovuje dílům či zdrojům a posledním krokem bylo experimentální ověření, zda PSDM běží bez komplikací a provést analýzu prvních vzorků z PSDM.

3.1.1 Zdroje simulace

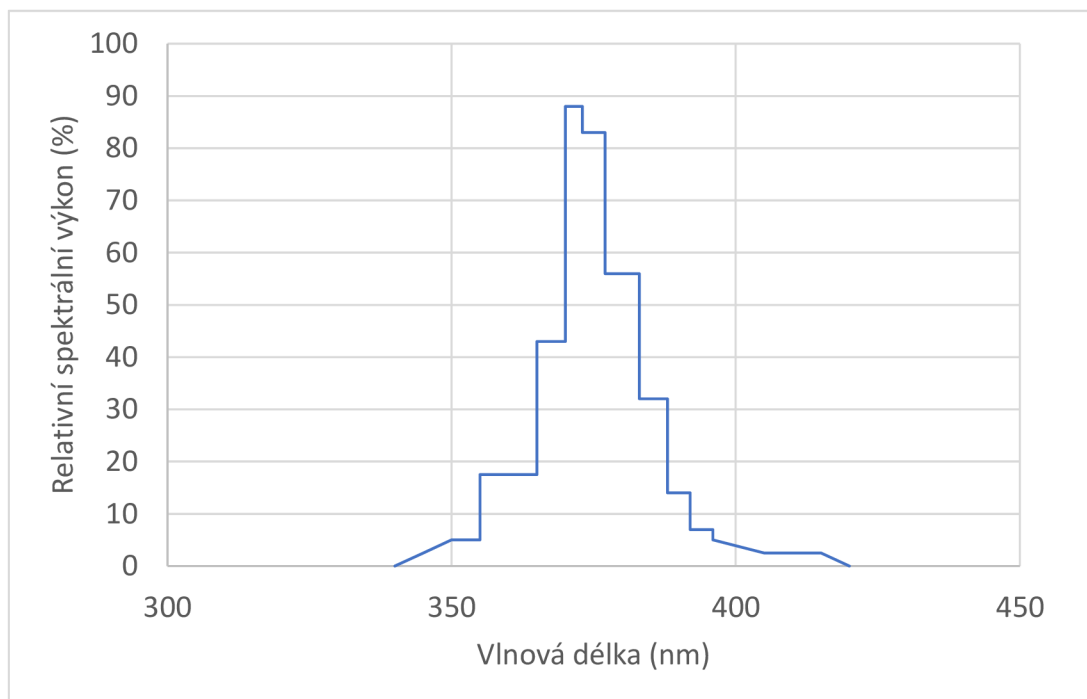
Prvním krokem bylo zvolit a vybrat zdroje, které by generovaly jednotlivé složky životního prostředí. Mezi generované složky řadíme UV záření, teplotní výkyvy v průběhu celého kalendářního roku, vlhkost či déšť a vítr. Po jejich zvolení se musely vybrat zdroje, které by dokázaly jednotlivé složky generovat. Výběr zdrojů musel být finančně dostupný a montáž proveditelná v podmínkách dílen fakulty.

3.1.1.1 Dostupné zdroje UV záření

Nejdůležitější součástí PSDM je zdroj generující UV záření. Je to z důvodu, že UV záření má největší vliv na degradaci materiálů. Bylo potřeba vybrat správný typ výbojky, která bude mít dostačující velikost záření a správnou vlnovou délku. Nejlepší možností byla xenonová výbojka, která se používá ve weatherometeru. U xenonové výbojky byla problémem vysoká pořizovací hodnota, která se pohybuje v desítkách tisíc korun a dalším problémem je údržba, protože se xenonová výbojka nesmí často zapínat a vypínat. Životnost také není příliš dlouhá, což by dosti zasahovalo do finanční stránky PSDM. Druhou a nejlepší možností byla rtuťová výbojka, která dokáže výborně generovat UV záření a ve svých vlastnostech se podobá xenonové výbojce. Byla to nejlepší volba, co se týče poměru cena výkon. Finančně byla mnohem dostupnější, ceny se pohybují ve vyšších řádech stovek či v nižších řádech jednotek tisíc korun. Délka svítivosti je dostačující a údržba není příliš náročná. Také by se neměla příliš často zapínat a vypínat, ale rtuťová výbojka není v tomto směru tolik problémová jako xenonová výbojka.

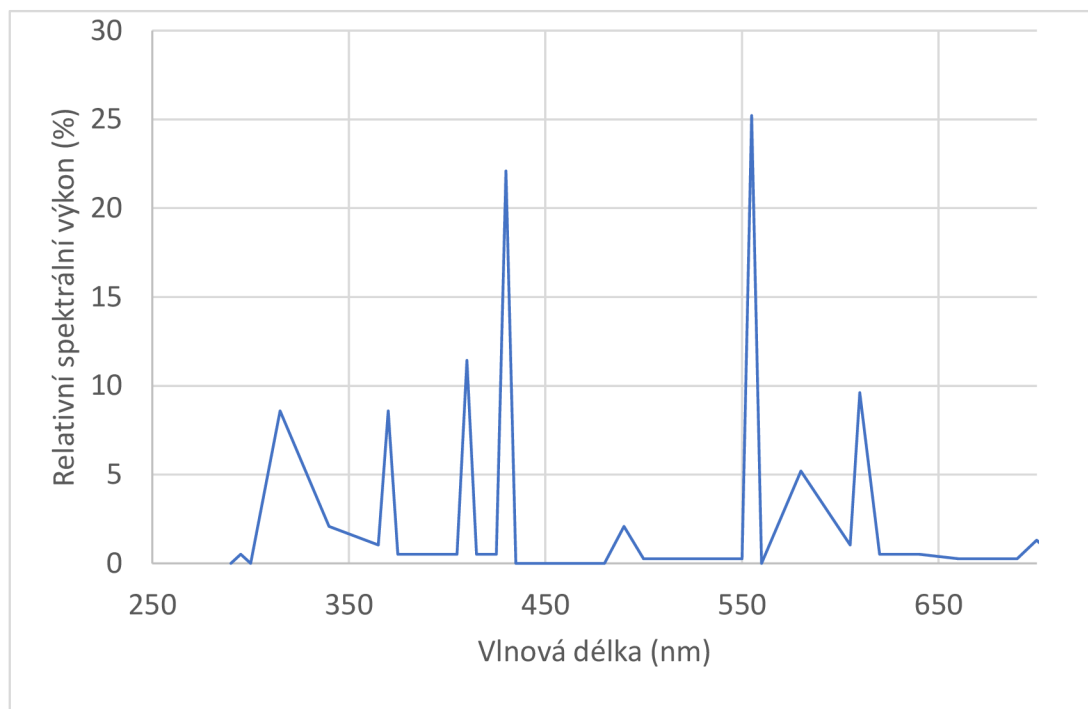
Byla pořízena rtuťová výbojka UV black light 400 W o výkonu 400 W. Délka výbojky je 30 cm a průměr baňky se pohybuje kolem rozměru 11,5 cm. Životnost výbojky se udává v průměru kolem 2000 h, ale záleží na použití. Pro PSDM je výbojka dostačující, protože testování probíhá 8 hodin za den a výbojka vydrží v PSDM v rozmezí 1–2 roky a poté se pořídí nová. Xenonová výbojka by se musela vyměnit dříve a byla by několikanásobně dražší. Ke rtuťové výbojce se musela poříditi patice, aby mohla výbojka v PSDM řádně fungovat. Jedná se o typ patice E40.

Významným parametrem této UV výbojky je vyzařovaná vlnová délka, která je udávána v rozmezí od 350 do 400 nm, což je znázorněno v grafu 1. Nejvyšší spektrální výkon výbojky blížící se k 90 % je ve vlnové délce mezi 370 až 380 nm. Spektrální výkon rtuťové výbojky mimo hodnoty vlnové délky 350 až 400 nm je minimální až nulový. Tato výbojka generuje typ UV záření UVA. Vyzařované světlo není lidským okem téměř viditelné, lze jej vidět jen přes určené prostředky. Viditelné světlo je téměř z většiny pohlceno. Do žárovky není doporučeno nahlížet z důvodu nebezpečí poškození zraku, a z toho důvodu jsou na PSDM neprůhledné stěny a z přední strany sklo, které by mělo zabránit procházení UV záření. Na PSDM se nachází také upozornění na nebezpečí UV záření.



Graf 1: Světelné spektrum rtuťové výbojky UV black light 400 W.

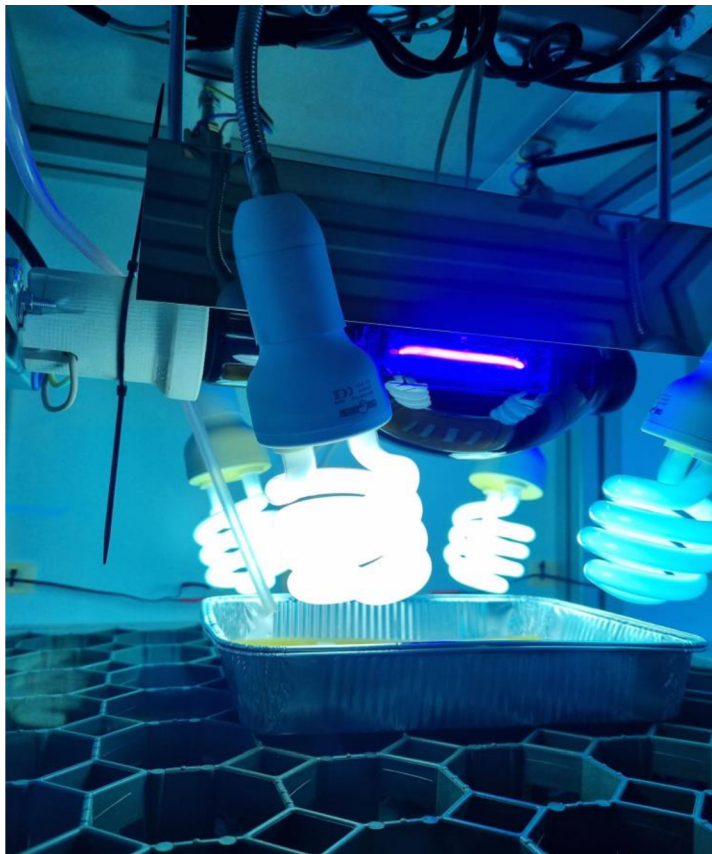
V PSDM se nachází další 4 žárovky Repti Planet UVB 26 W, které generují jinou část světelného spektra. Jsou zobrazeny na obrázku 11. Jedná se o žárovky o výkonu 26 W a generují UVB záření. Tuto oblast žárovky generují 25 % svého spektrálního výkonu. Generují i malou část typu UVA záření. Tyto žárovky mají několik tzv. peaků, znázorněno v grafu 2. Nejvíce pokryjí vlnovou délku zmiňovaného UVB záření v oblastech světelného spektra od 290 nm do 350 nm. Jedná se o první významný peak žárovky. Druhou oblastí čili peakem je velká účinnost kolem 370 nm, dalším peakem je hodnota světelného spektra 410 nm. Následujícím peakem žárovka dosahuje vysokého spektrálního výkonu ve vlnové délce kolem 430 nm. Největší peak žárovky se nachází ve vlnové délce 555 nm. Z hlediska pokrytí světelného spektra je tak žárovka dosti komplexní. Problémem jsou však jen nárazové peaky, které dokáží pokrýt hodnoty jednotek nm světelného spektra. Jedinou a hlavní silnou oblastí žárovky je oblast UVB záření, kterou právě PSDM a výzkum potřebuje.



Graf 2: Světelné spektrum žárovek Repti Planet UVB 26 W.

Světlo, které žárovka vyzařuje, je viditelné pro lidské oko a má odstín bílé barvy. Není příliš nebezpečné ve srovnání se zářením z rtuťové výbojky a pro jeho viditelnost lidským okem není potřeba určených prostředků. Z finančního hlediska je tento typ žárovky velice dostupný, cena se pohybuje v řádech stovek korun. Údržba je nenáročná a snadná. Pokud se tento typ žárovky často zapíná a vypíná, tak to žárovka vydrží, ale pro delší životnost by se mělo příliš častému zapínání vyvarovat. U žárovky nedochází k průběžnému poklesu svítivosti ukončení životnosti je charakterizováno tím, že žárovka přestane najednou zcela svítit.

V PSDM je umístěno 5 zdrojů UV záření viz. Obrázek 11. Hlavní rtuťová výbojka UV black light 400 W generující UVA záření a 4 žárovky Repti Planet UVB 26 W generující UVB záření.



Obrázek 11: Rtuťová výbojka UV black light 400 W (uprostřed) a žárovky Repti Planet UVB 26 W.

3.1.1.2 Simulace teplotních výkyvů

Vystavení vzorků teplotě a teplotním výkyvům probíhala ve 4 stupních. Teplota se rozdělila na velice chladnou teplotu pod 0°C, kterou generovala konvekční mraznička. Dalším stupněm byla chladná teplota v rozmezí od 0°C do 10°C v chladničce. Poté následuje rozmezí kolem pokojové teploty ve vypnutém PSDM, kde se teplota udržuje. Posledním stupněm je vysoká teplota v sušárně v rozmezí mezi 70°C až 80°C.

Vystavení velice chladné teplotě pod 0°C je druhý nejvíce generovaný stupeň. Dochází jím ke znázornění chladných měsíců a chladného období. K expozici dochází na začátku a na konci cyklu, který proběhne při simulačním cyklu. V mrazničce se dají nastavit různé teploty, ale pro expozici postačí, pokud je v mrazničce teplota pod bodem mrazu. Zde dochází k velké degradaci, protože mráz má na degradaci značný vliv a díky velkým teplotním výkyvům se narušuje povrch a struktura daného materiálu.

Dalším stupněm je chladná teplota v rozmezí od 0°C do 10°C. Ta je napodobována v chladničce. Jedná se o nejvíce využívaný stupeň, který je zařazen zejména buďto po velice chladné teplotě na počátku cyklu anebo před chladnou teplotou ke konci cyklu. Tento stupeň probíhá polovinu doby testování. Jedná se o přechodnou oblast mezi mrazničkou a vypnutým PSDM. V chladničce je možno nastavovat různé teploty, ale hlavní podmínkou je, aby se teplota v chladničce pohybovala ve vytyčeném rozmezí od 0°C do 10°C. K degradaci zde dochází, ale k méně rozsáhlé než v mrazničce či sušárně. Nedochozí k příliš velikým teplotním výkyvům, a proto se příliš nenaruší struktury materiálu. Tento stupeň musí být zahrnut z důvodu expozice povětrnostních podmínek celého kalendářního roku.

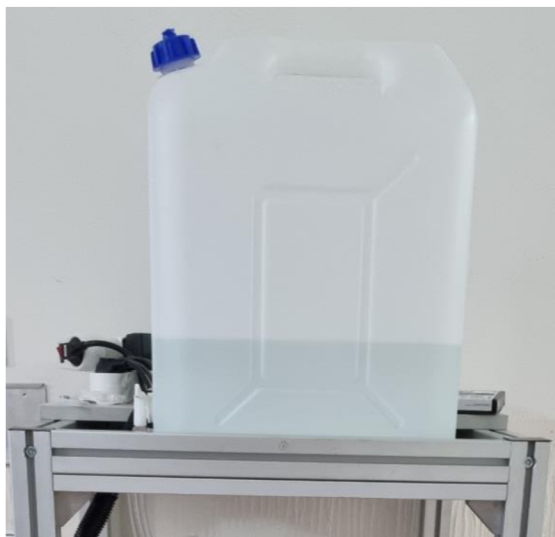
Třetím stupněm je expozice vzorků ve vypnutém PSDM, kde se teplota pohybuje v rozmezí pokojové teploty. Jedná se o nejméně generovaný stupeň spolu se čtvrtým stupněm. Jde o přechodnou teplotu mezi chladničkou a sušárnou. Zde dochází k velice malé degradaci materiálu, ale z hlediska přibližné simulace povětrnostních podmínek celého kalendářního roku musí být toto teplotní rozpětí v procesu zahrnuto. Prostor vypnutého PSDM je uzavřen dvířky z boční strany, takže teplota se tam drží po celou dobu vypnutí téměř stejná. Ve vypnutém PSDM probíhá přibližná simulace stejně dlouhou dobu jako v sušárně. Dalším důvodem je, že sušárna se nesmí nechat bez odborného dozoru a vypnutý PSDM naopak může.

Posledním stupněm je vystavení vzorků vysokým teplotám v sušárně v rozmezí 70°C až 80°C. Jedná se o vysokou teplotu. V sušárně je možné nastavit různé rozpětí teplot. Vzhledem k tomu, že v kalendářním roce není stále stejné teplo, v sušárně se suší dané vzorky na 3 různé teploty rozdělené na stejné doby sušení. Suší se v teplotě 80°C stupňů, poté se teplota sníží o 5°C na 75°C a nejnižší teplota v sušárně dosahuje teploty 70°C. Všechny teploty probíhají stejnou dobu a jsou rozděleny v testování stejnou částí. Dochází k velké degradaci kvůli vysokým teplotám, které narušují povrch a strukturu materiálu, podobně jako velice nízká teplota v mrazničce. Díky velikým teplotním výkyvům materiál degraduje. Je potřeba brát zřetel na to, aby se vzorky do sušárny dávaly suché a nebyly nijak vlhké, protože by se zkroutily a došlo by ke znehodnocení výzkumu a jeho výsledků. Vzorky se musí po vyndání z PSDM otřít a osušit, teprve poté vložit do sušárny. Co se doby expozice týče, jedná se společně se třetím stupněm či vypnutým PSDM o nejméně využívaný stupeň.

Všechny využívané stupně jsou rozloženy podle povětrnostních podmínek v životním prostředí. Doby jsou rozdělené dle výpočtu ročních teplot a podle toho se také nastavily teploty na daných přístrojích. Díky teplotním výkyvům, ať malým či velikým, dochází k degradaci materiálu a narušení struktury materiálu stejně jako v přírodních podmínkách, což je účelem tohoto testování.

3.1.1.3 Simulace vlhkosti

Další generovanou přírodní složkou je vlhkost či déšť. Vlhkost má důležitý podíl na degradaci materiálu, protože celoročně dochází ke srážkám, ať mírným či velice prudkým. Vlhkost se v PSDM generuje nádobou, která obsahuje větší množství vody, znázorněno na obrázku 12. Na nádobě je přidělaný kohoutek, aby mohl být přívod vody uzavřen. Na kohoutku je připojena hadička, která vede skrz horní patro PSDM do prostoru expozice. Tam je hadička navedena do bočnice boxu na substrát. Z nádoby voda skrz hadičku proteče do boxu, kde se box přiměřeně zaplaví a vzorky se smáčí. Box na substrát se nikdy nezaplaví úplně, a hladina tak nikdy není nad úroveň vzorků. Hladina vody by snížila účinnost UV záření, které na vzorky vyzařuje. V boxu na substrát se také nachází molitanová hmota, která v sobě po určitou dobu udržuje vodu a vytváří tak pro vzorky vlhkost. Pokud molitan začne vysychat, otevře se kohoutek na nádobě s vodou a voda se opět doplní tak, aby molitan zvlhnul. Molitan se po určitých cyklech musí měnit, protože se po několika navlhnutích začne rozkládat. Molitan napodobuje půdu bez jakýkoliv biologických a mikrobiologických složek. Na počáteční expozici používá destilovaná voda. U vody je možno měnit kyselost (pH) vody, protože to nijak neovlivní průtok vody z nádoby do boxu na substrát. Počet napuštění boxu na substrát je určen podle množství srážek za celý kalendářní rok. Jedná se o reálné hodnoty, které jsou upraveny do 30 denního testovacího cyklu.



Obrázek 12: Nádoba na kapalinu v přístroji na simulaci degradace materiálů (PSDM).

Podle počtu napuštění boxu na substrát vodou dělíme proces do tří částí. V první části napouštíme box 1krát za testovací den, což znázorňuje malé množství srážek a malou vlhkost. Ve druhé části napouštíme box 2krát za testovací den, což značí větší množství srážek a větší vlhkost. Obě části jsou v testovacím cyklu zastoupeny stejným množstvím testovacích dní. Nejméně je však zastoupena třetí část, ve které

se box na substrát napouští 3krát za den a značí největší srážky a nejvyšší vlhkost v celém roce. U této části dochází k intenzivnějšímu napouštění boxu a v testovací den, kdy dochází k takto intenzivnímu napouštění, molitan nikdy nevyschne.

3.1.1.4 Simulace větru

Mezi další generovanou složku životního prostředí je vítr či cirkulace vzduchu uvnitř prostoru testování. Na bočnicích PSDM jsou umístěny ventilátory, díky kterým dochází k cirkulaci vzduchu uvnitř prostoru testování viz obrázek 13. Jeden ventilátor vhání vzduch do prostoru testování a druhý ventilátor naopak odvádí vzduch ven z prostoru testování. Ventilátory jsou dostatečně výkonné na to, aby dokázaly vytvořit proudění vzduchu. Dalším důvodem umístění ventilátorů také bylo to, že simulovaný prostor se vzorky se častokrát přehříval, protože byl uzavřen. Nebyl tam žádný přívod vzduchu a rtuťová výbojka vytvářela kromě záření také přebytek tepla. Proto bylo potřeba namontovat na PSDM ventilátory, aby bylo teplo odváděno pryč z prostoru testování. Ventilátory také prodlouží životnost rtuťové výbojky, protože nebude docházet k jejímu přehřívání.



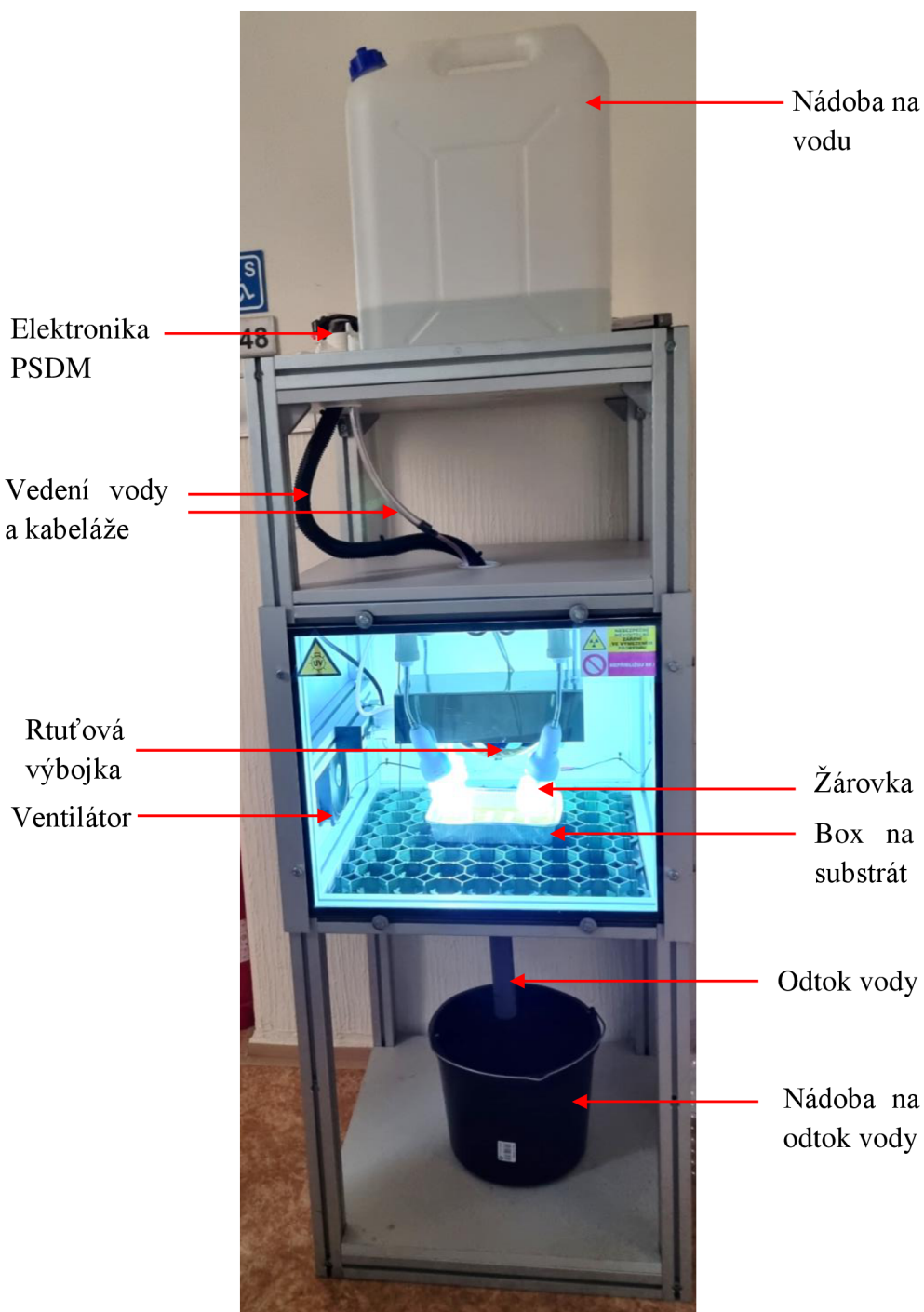
Obrázek 13: Ventilátory zajišťující nepřehřívání prostoru v přístroji na simulaci degradace materiálů (PSDM).

3.1.2 Konstrukce zařízení

Druhým krokem, po výběru vhodných zdrojů, které přibližně simulují životní podmínky, byla konstrukce PSDM a průběžné přizpůsobování dané konstrukce jednotlivým generujícím zdrojům, které se do konstrukce montovaly. Nejdříve se připravilo uchycení pro rtuťovou výbojku a žárovky ke konstrukci PSDM. Dalším krokem bylo umístění nádrže na zdroj vlhkosti na horní patro konstrukce a zavedení hadičky skrz konstrukci do testovacího prostoru z nádrže. Poté byly upevněny ventilátory způsobující vítr na bočnice PSDM. Posledním krokem bylo vytvořit box na substrát, ve kterém se vzorky testují.

3.1.2.1 Schéma přístroje na simulaci degradace

Přístroj na simulaci degradace materiálů se skládá z několika základních částí, které jsou znázorněny na obrázku 14. Na schématu je nádoba na vodu, dále vedení vody z nádoby do boxu na substrát a samotný box na substrát, vedení a zdroj elektroniky, ventilátory vytvářející cirkulaci vzduchu, rtuťová výbojka a žárovky generující UV záření.

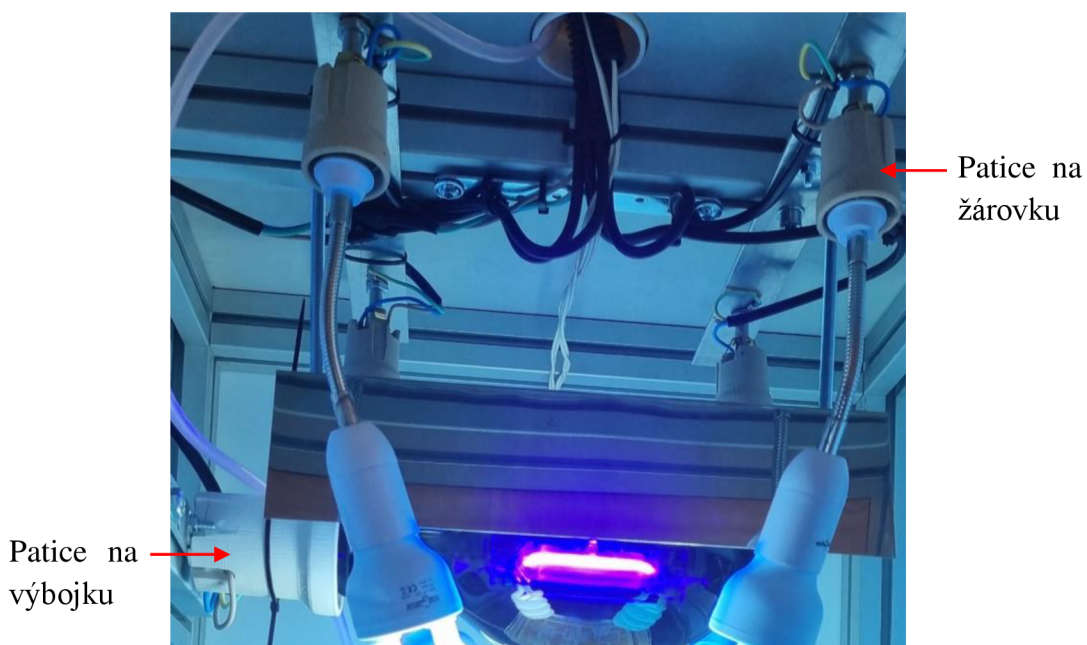


Obrázek 14: Schéma přístroje na simulaci degradace materiálů (PSDM).

3.1.2.2 UV výbojky

Uvnitř testovacího prostoru se nachází jeden kus rtuťové výbojky a čtyři kusy žárovek. Každý kus musí být uchycen a připevněn ke konstrukci PSDM. K uchycení se využívají tzv. patice znázorněné na obrázku 15. K uchycení rtuťové výbojky musela být použita patice, plátek plechu a šrouby. Co se týče patice, byl použit typ patice E40 z keramického materiálu, takže je třeba postupovat obezřetně, aby se patice nepoškodila. Spodní strana patice obsahuje připravené montážní části k připevnění konstrukce. Ta byla připevněna pomocí šroubů na boční stěnu PSDM, kde se nachází hliníková příčka. Patice byla upevněna ve vodorovném směru, a to z důvodu, že rtuťová výbojka musí být upevněna také vodorovně. Přes špičku rtuťové výbojky by prošlo pouze minimum záření a přes boční stranu baňky projde záření mnohem více, protože je tam sklo slabší. Na způsobení degradace materiálu umístěného v testovacím prostoru je potřeba vynaložit co největší množství záření.

Zbylé čtyři žárovky jsou uchyceny v patičích ve stropní části testovacího prostoru. Byla použita patice typu E27 z keramického materiálu s glazurovým povrchem. Každá z patic je upevněna jedním šroubem do hliníkové příčky nacházející se ve stropní části testovacího prostoru. Do patice je namontována prodloužená a ohýbatelná objímka na žárovky. Prodloužená a ohýbatelná je z důvodu, aby se každá žárovka mohla natočit či namířit přímo na vzorky. Pokud by se testoval větší vzorek či vzorky, prodloužené objímky je možno vymontovat a žárovky umístit přímo do patic, které jsou namontované ve stropní části.



Obrázek 15: Upevnění rtuťové výbojky UV black light 400 W a žárovek Repti Planet UVB 26 W pomocí patic.

3.1.2.3 Zdroj vlhkosti

Pro generování srážek a vlhkosti se využívá nádoba, ve které je několik litrů kapaliny. Nádoba je umístěna na vrchním patře konstrukce. Je umístěna za přední hliníkovou příčkou. Z druhé strany je zabezpečena deskou, ze které je i horní patro. Deska je nad úrovní kohoutku vedoucího z nádrže, protože na desce je umístěna elektronika PSDM. Pro případ, že by došlo k úniku vody, deska je umístěna v dostatečné výšce.

Z nádrže vede kohoutek, kterým je možné regulovat průtok vody. Kohoutek je umístěn téměř u dna, aby mohla z nádrže vytékat většina vody a zároveň nebyl problémem se silou proudu vody. Na kohoutek je nasazena hadička, která vede skrz horní patro PSDM, ve kterém je vyvrtán otvor na hadičku s vodou a na elektroniku PSDM. Dále vede hadička s elektronikou skrz stropní část testovacího prostoru, která je též provrtána uprostřed desky. Hadička je dále navedena přímo do boxu na substrát. V boxu se nachází vzorky, na které poté nateče určité množství vody. Část vody se vsákne do materiálu v boxu na substrát, který poté vytváří vlhkost.

V nádrži nemusí být pouze destilovaná voda. Nádrž je velice odolná, proto se může v nádrži nacházet voda s různým pH a s různou kyselostí a tvrdostí, popřípadě jiné druhy kapalin.

3.1.2.4 Zdroj větru a cirkulace vzduchu

Na stěnách PSDM jsou připevněny dva ventilátory, které zajišťují cirkulaci vzduchu, jeho proudění dovnitř a ven a také zajišťují, aby nedocházelo k přehřívání testovacího prostoru. Ventilátory je možno vypnout, případně nechat zapnutý pouze z jeden z ventilátorů. Ventilátory jsou z vnější strany kryté pletivem, které zabraňuje vniknutí cizích předmětů a úrazu.

První ventilátor je připevněný na boční stranu bez dvířek. Tento ventilátor zajišťuje proudění vzduchu do prostoru testování. Ventilátor je upevněn pomocí čtyř šroubů do stěny. Elektronika z ventilátoru je zavedena skrz otvor ve stropním prostoru, dále skrz horní patro PSDM, kde je připojena na desku s elektronikou vedle nádrže na vodu.

Druhý ventilátor je namontován na protilehlé stěně. Ve stěně jsou namontována dvířka z důvodu možnosti manipulace s testovacími vzorky. Ve dvířkách byl vyříznut otvor kruhového tvaru, aby mohl ventilátor odvádět vzduch ven z prostoru testování. Tento ventilátor je rovněž připevněn čtyřmi šrouby do dvířek, která se nachází ve stěně testovacího prostoru. Elektronika z tohoto ventilátoru je vedena stejně jako z druhého, a to skrz stropní část a poté skrz horní patro na desku s elektronikou.

3.1.2.5 Box na substrát

V testovacím prostoru se nachází box na substrát, do kterého jsou umístěny vzorky na výzkum, viz obrázek 16. Box je vyroben z materiálu, který příliš nepodléhá degradaci, a to z důvodu, aby po dobu výzkumu degradace vzorků samotný box vydržel. Box má obdélníkový půdorys se čtyřmi stěnami. Na dně boxu se nachází molitan, který do sebe nasaje vodu a způsobuje tak vlhkost na umístěných vzorcích. Na vzorky

je vyroben pomocný rastr, který napomáhá udržení vzorků na molitanu, popřípadě tomu, aby vzorky byly upevněny a voda, která tam nateče nepohybovala se vzorky po boxu. V případě testování větších či jiných druhů vzorků je možné pomocný rastr odejmout.

Box na substrát je umístěn na spodním patře testovacího prostoru, který je vyroben z odolného plastového materiálu. Spodní patro má velké otvory, které umožňují odtok vody v případě velkého přísunu vody. K tomu by došlo, pokud by voda přetekla okraj boxu či by se v boxu zavedl odtokový kanálek. Spodní patro je pevně umístěno na dno.

Pod spodním patrem se nachází dno prostoru. To je vytvořeno ve tvaru jehlanu, aby mohla bez problémů odtékat voda. Je vyrobeno z vysoce odolného materiálu. Dno je upevněno k hliníkové konstrukci PSDM pomocí plíšků a šroubů.

Box na substrát je možné zaměnit za jiný box. Záleží na druhu vzorků, které se v PSDM testují a analyzují.



Obrázek 16: Box na substrát umístěný v přístroji na simulaci degradace materiálů (PSDM).

3.2 Experimentální ověření funkčnosti zařízení

PSDM se po navržení a sestavení otestoval. Bylo třeba ověřit, zda chod PSDM je bez komplikací a zkontrolovat bezpečnost. Poté provést simulaci první pilotní sady měření a provést analýzu výsledků.

Analýza výsledků byla provedena porovnáním hmotnosti vzorků před testováním a po testování. Dále se provedlo srovnání struktury vzorků před testováním a po testování SEM analýzou pod elektronovým mikroskopem. Jako třetí analýza vzorků se zrealizovala tahová zkouška a opět se porovnaly výsledky vzorků před testováním a po testování.

3.2.1 Porovnání hmotností vzorků

První analýzou u testovaných vzorků bylo porovnání hmotnosti jednotlivých vzorků. Jednalo se o porovnání hmotnosti před testovacím cyklem a po testovacím cyklu. Vzorky se vážily na laboratorní váze. Celkem se porovnálo 12 vzorků.

První polovina vzorků byla referenčních, které sloužily k porovnání. Druhá polovina vzorků byla testována v PSDM.

U referenčních vzorků došlo k minimálním rozdílům. V tabulce 5 je vidět, že nejmenší rozdíl hmotností nastal u vzorku II., kde rozdíl hmotností byl 0,0015 g. Největší rozdíl hmotností je u vzorku V. a rozdíl dosahuje hodnoty 0,0057 g. Vzorky IV. a VI. dosahují podobných rozdílů hmotností jako vzorek V. Vzorky I. a III. jsou svými rozdíly hmotností nejbližší vzorku II.

| Vzorky referenční | Hmotnosti před testováním [g] | Hmotnosti po testování [g] | Δm [g] | Δm [%] |
|-------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------|----------------|
| Vzorek I. | 3,0303 | 3,0321 | 0,0018 | 0,06 |
| Vzorek II. | 3,0393 | 3,0408 | 0,0015 | 0,05 |
| Vzorek III. | 3,0330 | 3,0350 | 0,0020 | 0,07 |
| Vzorek IV. | 3,0295 | 3,0351 | 0,0056 | 0,18 |
| Vzorek V. | 3,0194 | 3,0251 | 0,0057 | 0,19 |
| Vzorek VI. | 3,0272 | 3,0324 | 0,0052 | 0,17 |

Tabulka 5: Hmotnosti referenčních vzorků před a po simulujícím cyklu z přístroje na simulaci degradace materiálů (PSDM).

V tabulce 6 je znázorněno, že k největším rozdílům hodnot došlo u vzorků simulovaných v PSDM. Změny hmotností se pohybují v řádech tisícín. Nejnižší hodnotu změny hmotnosti vykazuje vzorek 4, kde hodnota dosahuje 0,0032 g. Nejvyšší hodnotu změny hmotnosti vykazuje vzorek 3, který dosahuje hodnoty 0,0053 g.

| Vzorky simulované v PSDM | Hmotnosti před testováním [g] | Hmotnosti po testování [g] | Δm [g] | Δm [%] |
|--------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------|----------------|
| Vzorek 1 | 3,0446 | 3,0396 | - 0,0050 | 0,16 |
| Vzorek 2 | 3,0509 | 3,0471 | - 0,0038 | 0,12 |
| Vzorek 3 | 3,0409 | 3,0356 | - 0,0053 | 0,17 |
| Vzorek 4 | 3,0234 | 3,0202 | - 0,0032 | 0,11 |
| Vzorek 5 | 3,0224 | 3,0182 | - 0,0042 | 0,14 |
| Vzorek 6 | 3,0568 | 3,0521 | - 0,0047 | 0,15 |

Tabulka 6: Hmotnosti simulujících vzorků před a po simulujícím cyklu z přístroje na simulaci degradace materiálů (PSDM).

3.2.2 SEM analýza elektronovým mikroskopem

Další analýzou výsledků byla SEM analýza pod elektronovým mikroskopem JEOL JSM-7410F, který je zobrazen na obrázku 17. Vzorky byly nejprve vysušeny sušičkou, protože v elektronovém mikroskopu musí vzorky obsahovat minimální množství kapaliny. Poté se vzorek vložil do komory a posunul se přímo do jádra mikroskopu.

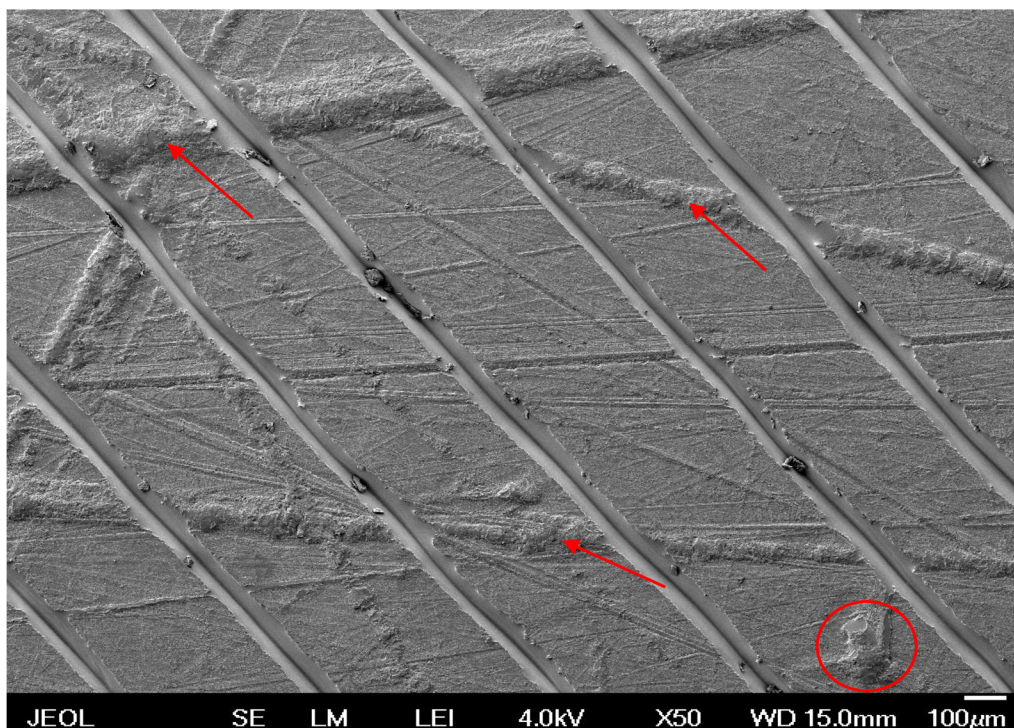
Na jednotlivé vzorky se pod elektronovým mikroskopem nahlíželo od minimálního přiblížení 50x až do maximálního přiblížení 50 000x. U vzorku se pozoroval zejména povrch vzorku a odlišnosti v jednotlivých vrstvách.



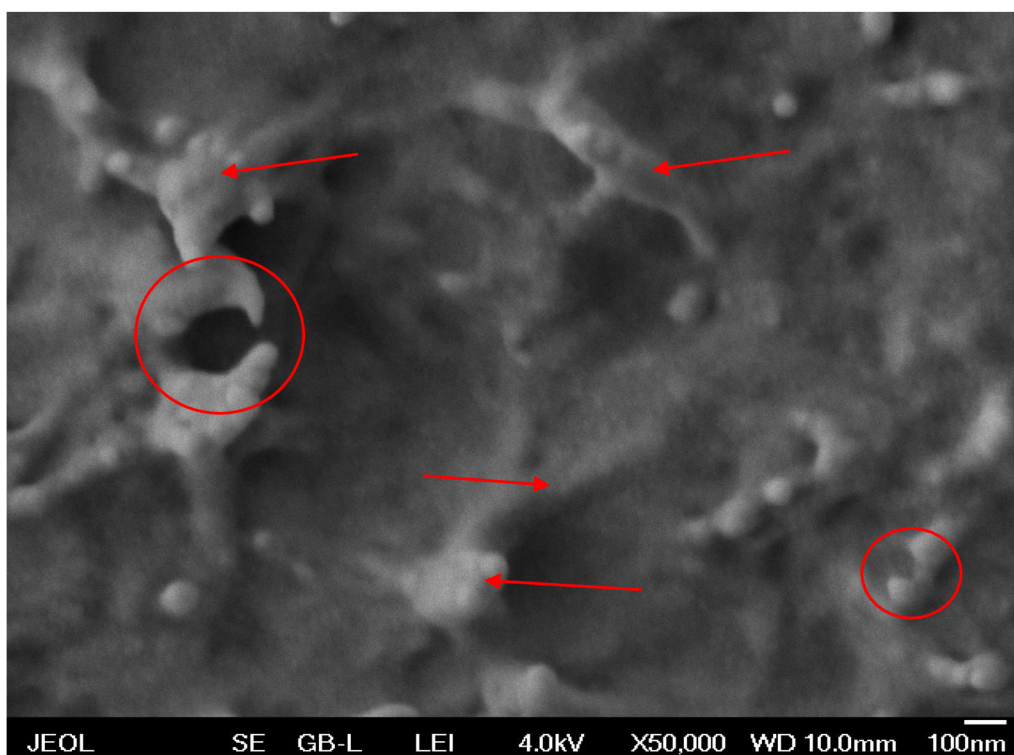
Obrázek 17: Elektronový mikroskop JEOL JSM-7401F.

Na obrázcích 18 a 19 jsou znázorněny snímky referenčního vzorku ze SEM analýzy elektronového mikroskopu. Vzorek slouží k porovnání struktury a změn povrchu vůči simulovanému vzorku. Na obrázku 18 je snímek z elektronového mikroskopu, kde referenční vzorek je přiblížený 50x. Na obrázku 19 je snímek z elektronového mikroskopu, kde referenční vzorek je přiblížený 50 000x.

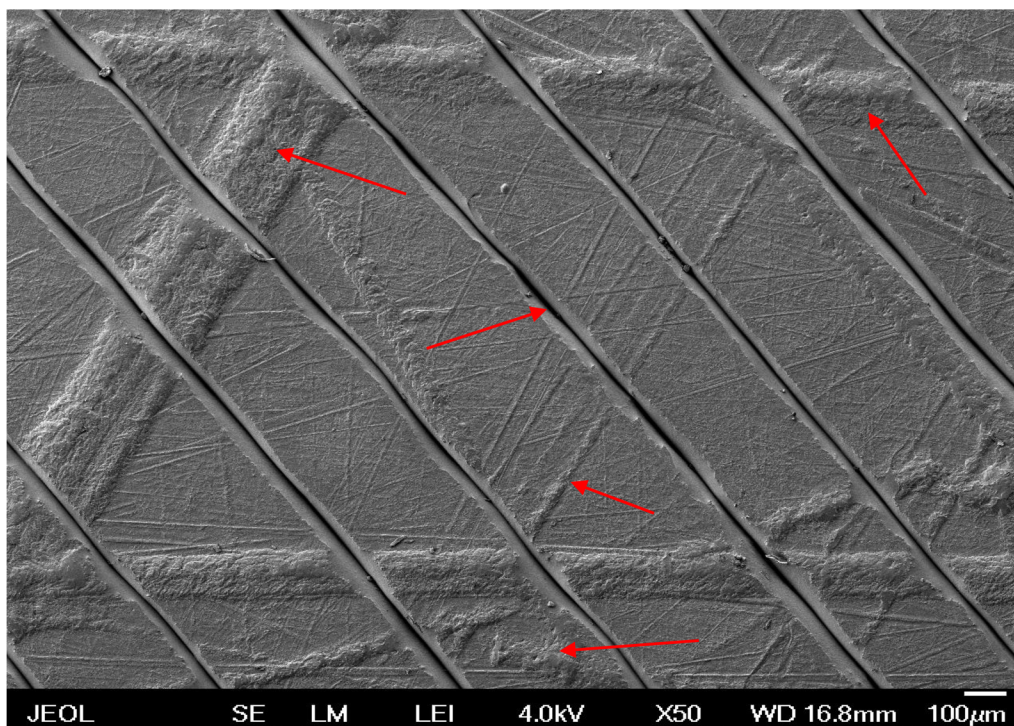
Na obrázcích 20 a 21 jsou snímky simulovaného vzorku ze SEM analýzy elektronového mikroskopu. Na obrázku 20 je snímek simulovaného vzorku z PSDM přiblížený 50x. Na obrázku 21 je snímek simulovaného vzorku z PSDM přiblížený 50 000x.



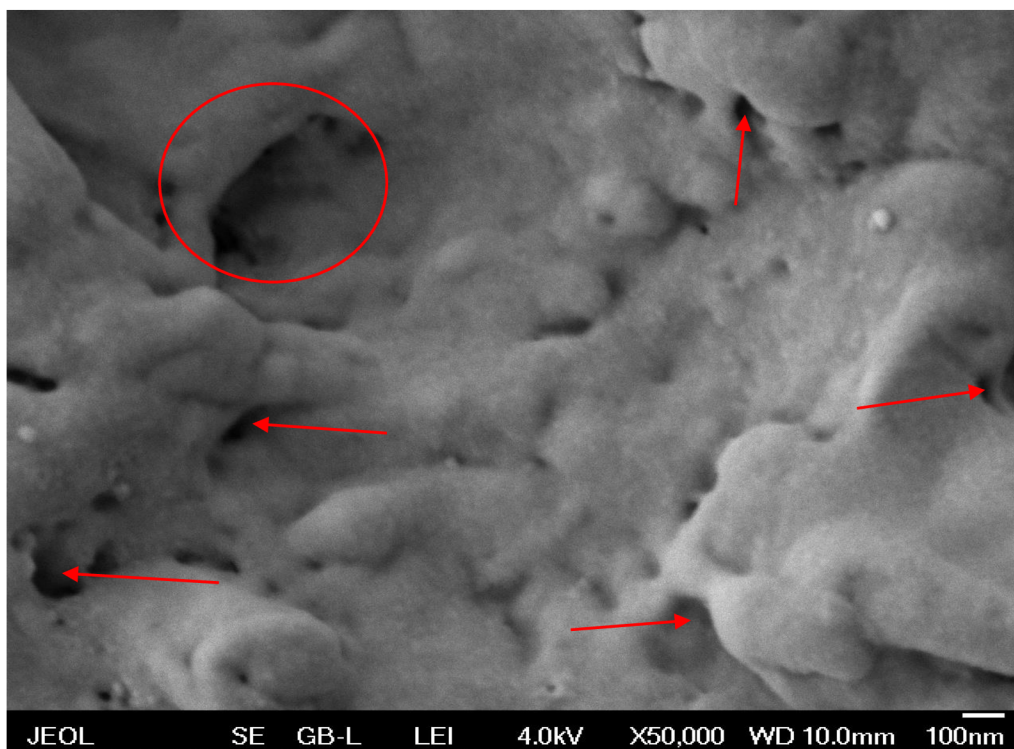
Obrázek 18: Snímek elektronového mikroskopu referenčního vzorku z přístroje na simulaci degradace materiálů (PSDM) přibližného 50x.



Obrázek 19: Snímek elektronového mikroskopu referenčního vzorku z přístroje na simulaci degradace materiálů (PSDM) přibližného 50 000x.



Obrázek 20: Snímek elektronového mikroskopu simulovaného vzorku z přístroje na simulaci degradace materiálů (PSDM) přibližného 50x.



Obrázek 21: Snímek elektronového mikroskopu simulovaného vzorku z přístroje na simulaci degradace materiálů (PSDM) přibližného 50 000x.

Diskuze

U referenčních vzorků I. až VI., které byly zváženy před testovacím cyklem a po testovacím cyklu došlo k minimálním odchylkám hmotností u všech vzorků. Může se jednat o nepřesnosti v měření na laboratorní váze či o výskyt nečistot na vzorcích. Hmotnosti vzorků I. až VI. se odchylojí o nízké jednotky tisícín gramu. Sloužily jako srovnávací vzorky pro vzorky po testovacím cyklu, aby se mohly porovnat změny z cyklu z PSDM.

K největším odchylkám v hmotnostech došlo u vzorků 1 až 6 simulovaných v PSDM. Vzorky byly zváženy před a po testovacím cyklu. U všech vzorků nastal pokles hmotnosti. U vzorků 1, 2, 3 a 5 došlo k poklesu v řádu setin gramu. Vliv na pokles hmotností vzorků má pravděpodobně vliv UV záření a vlhkost. Vlhkost byla ověřena pomocí sušárny s nastavitelnou teplotou. Po vysušení vzorků v sušárně došlo k poklesu hmotností všech vzorků. Tím je dokázán vliv vlhkosti na hmotnosti vzorků.

Z hodnot hmotností uvedených v tabulkách 5 a 6 je zřejmé, že k největší degradaci došlo u vzorků 1 až 6, které byly testovány v PSDM. U referenčních vzorků k přílišným změnám nedošlo, spíše se u nich objevily malé odchylky v nízkých řádech, což mohlo způsobit nepřesnosti v měření.

Pokud jde o SEM analýzu, referenční vzorek byl použit k porovnání změn struktury povrchu. Na obrázku 18 jsou pomocí šipek znázorněny nerovnosti na povrchu materiálu. Jedná se pravděpodobně o lehké poškození povrchu. Pomocí kružnice je znázorněna větší nerovnost či poškození. Na obrázku 19 se u vzorku příliš nevyskytují praskliny, ostré hrany, ani velké množství neznámých objektů a struktur. Pomocí kružnic je znázorněno malé množství zvláštních objektů na povrchu. Pomocí šipek jsou znázorněny tupé hrany a struktury. Povrch je poměrně homogenní. Důvodem je, že referenční vzorek nebyl vystaven působení UV záření či jiným působícím přírodním vlivům. Nejvíce rozdílů je viditelných na vzorku z PSDM. Na obrázku 20 jsou vidět ostřejší hrany u jednotlivých vrstev a větší poškození povrchu, které je znázorněno pomocí šipek. Na obrázku 21 jsou vidět na povrchu ve větším přiblížení obrazce, které vytváří dutinky v povrchu a mají ostřejší hrany. Na povrchu vzorku se vyskytují morfologické útvary připomínající malé krátery. Dutinky a objekty jsou na povrchu znázorněny pomocí šipek a kružnice. To je důsledek působení velkého množství UV záření na vzorek. Povrch je značně heterogenní.

Závěr

- Byl navrhnut a sestaven přístroj na simulaci degradace materiálů (PSDM), který zahrnoval následující kroky:
 - ke konstrukci byly upevněny čtyři objímky na UVB žárovky a UVA výbojka s reflektorem;
 - bylo zajištěno nepřehřívání testovacího prostoru pomocí ventilátorů;
 - byl navržen a zhotoven box na substrát umístěný v testovacím prostoru pro exponované vzorky;
 - byl zajištěn přívod destilované vody do testovacího prostoru ze zásobníku, tak aby nedošlo k poškození elektroinstalace.
- Byla vytisknuta první pilotní sada vzorků na 3D tiskárně, která byla otestována podle 30denního rozvrhu v PSDM.
- Po testovacím cyklu pilotní sady vzorků v PSDM byla provedena analýza výsledků. Analýza byla provedena porovnáním hmotností vzorků před a po expozici a SEM analýzou pomocí elektronového mikroskopu.
 - U analýzy porovnání hmotností vzorků z PSDM došlo k poklesu hmotnosti u všech vzorků. Průměrný pokles hmotnosti vzorků po testovacím cyklu v PSDM byl 0,14 % oproti původní hmotnosti vzorků.
 - U SEM analýzy pomocí elektronového mikroskopu byly nalezeny změny v povrchové morfologii. Na povrchu vzorku exponovaného v PSDM se vyskytla mírná degradace. Dále byly na povrchu pozorovány ostřejší hrany a objekty v podobě dutinek.
- Z výsledků analýz se zdá, že odolnost PLA materiálu pro FDM 3D tisk vůči povětrnostním podmínkám a UVA a UVB záření může být výrazně vyšší, než se obecně předpokládá.

Použitá literatura

- [1] ČERNÝ, Pavel. Environmentální a ekologická rizika spojená s používáním plastů [online]. In: DVUF, 2019 [cit. 2023-02-20].
- [2] Vimrová A., Degradace polymerů. [Online] <https://k123.fsv.cvut.cz/media/subjects/files/D23IMP/prednaska-7.pdf> [Přístup získán 24.9.2022]
- [3] REED, Paul. What Is a Weatherometer? Wisegeek [online]. 2023 [cit. 2023-02-08]. Dostupné z: https://www-wise-geek-com.translate.google/what-is-a-weatherometer.htm?_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=cs&_x_tr_hl=cs&_x_tr_pto=sc
- [4] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [5] Běhálek L., Polymery. [Online] <https://publi.cz/books/180/16.html> [Přístup získán 24.9.2022]
- [6] KROISOVÁ, Dora. Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9
- [7] KUČEROVÁ, Irena. Koroze a degradace polymerních materiálů [online]. 8 [cit. 2022-11-16]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/8226249-3-2-faktory-zpusobujici-korozi-a-degradaci-polymeru.html>
- [8] KREBS, Josef. Teorie zpracování nekovových materiálů. Vyd. 2. Liberec: Technická univerzita, 2001. ISBN 80-7083-449-8.
- [9] ČERNÝ, Pavel. Materiály a technologie II.: Přednáška č. 3 – Přejímové teploty polymerů [online]. [cit. 2022-11-16].
- [10] Gupta, M.C.; Deshmukh, V.G. Thermal oxidative degradation of polylactic acid Part I. Colloid Polym. Sci. 1982, 260, 308–311.
- [11] Oliveira, M.; Santos, E.; Araújo, A.; Fachine, G.J.; Machado, A.V.; Botelho, G. The role of shear and stabilizer on PLA degradation. Polym. Test. 2016, 51, 109–116.
- [12] Cuadri, A.; Martín-Alfonso, J. Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal properties. Polym. Degrad. Stab. 2018, 150, 37–45
- [13] Lucas, N.; Bienaime, C.; Belloy, C.; Queneudec, M.; Silvestre, F.; Nava-Saucedo, J.-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques—A review. Chemosphere 2008, 73, 429–442.

- [14] Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016, 107, 333–366.
- [15] Södergård, A.; Stolt, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 1123–1163.
- [16] Karamanlioglu, M.; Preziosi, R.; Robson, G.D. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review. *Polym. Degrad. Stab.* 2017, 137, 122–130.
- [17] Qi, X.; Ren, Y.; Wang, X. New advances in the biodegradation of Poly(lactic) acid. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 2017, 117, 215–223
- [18] Zaaba, N.F.; Jaafar, M. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation. *Polym. Eng. Sci.* 2020, 60, 2061–2075
- [19] Araújo, A.; Oliveira, M.; Oliveira, R.; Botelho, G.; Machado, A.V. Biodegradation assessment of PLA and its nanocomposites. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013.
- [20] Lyu, S.; Schley, J.; Loy, B.; Lind, D.; Hobot, C.; Sparer, R.; Untereker, D. Kinetics and Time–Temperature Equivalence of Polymer Degradation. *Biomacromolecules* 2007, 8.
- [21] GOMIERO, Alessio. *Plastics in the Environment. BoD – Books on Demand*, 2019. ISBN 1838804927.
- [22] GRIMA, Sophie, Véronique BELLON-MAUREL, Pierre FEUILLOLEY a Françoise SILVESTRE. Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions: A Review of Environmental and Physicochemical Parameter Settings in Laboratory Simulations. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2000, 8(4) [cit. 2022-11-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1023/A:1015297727244>
- [23] HABEL, Jiří. *Světlo a osvětlování*. Praha: FCC Public, 2013. ISBN 9788086534213.
- [24] DUŠEK, Jiří. Zelené a UV lasery. In: <https://www.mega-blog.cz/lasery/zelene-a-uv-lasery/> [online]. *Megazín*, 2012 [cit. 2022-11-19]. Dostupné z: <https://www.mega-blog.cz/files/2012/03/spectrum.jpg>
- [25] MILITKÝ, Jiří. *Textilní vlákna: klasická a speciální*. V Liberci: Technická univerzita, c2012. ISBN 978-80-7372-844-1.
- [26] Co je to UV záření? In: [Solárianovotný.cz](https://img.solarianovotny.cz/images/clanky/co-je-to-UV-zareni-solaria-novotny-cz.png) [online]. [cit. 2022-11-19]. Dostupné z: <https://img.solarianovotny.cz/images/clanky/co-je-to-UV-zareni-solaria-novotny-cz.png>
- [27] MAXWELL, A S, W R BROUGHTON, G DEAN a G D SIMS. Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for

- polymeric materials [online]. In: 2005, s. 82 [cit. 2022-11-19]. ISSN 1744-0270.
- [28] GUILLET, James. *Plastics and the Environment* [online]. Springer, Dordrecht. 2002 [cit. 2022-11-19]. ISBN 978-90-481-6091-4.
- [29] KRČMA, Ladislav. *Degradace textilních vláken a ochrana proti ní*. 1. Praha: SNTL, 1923.
- [30] HU, X. Wavelength sensitivity of photo-oxidation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 55. 1997, 131–314 [cit. 2023-03-21].
- [31] ZHANG, Z, X HU a L ZUBO. Wavelength sensitivity of photo-oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 51. 1996, 93–97 [cit. 2023-03-21].
- [32] HIRT, R.C. a N.Z. SEARLE. Wavelength Sensitivity or Activation Spectra of Polymers. *SPE, Retec*, June, pp. 1964, 286–302 [cit. 2023-03-21].
- [33] Ikada, E. Photo- and Bio-degradable Polyesters. *Photodegradation Behaviors of Aliphatic Polyesters*. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 1997, 10, 265–270.
- [34] Janorkar, A.V.; Metters, A.T.; Hirt, D.E. Degradation of poly(L-lactide) films under ultraviolet-induced photografting and sterilization conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 106, 1042–1047
- [35] HAGEN, Vladislav. *Únava stárnutí polymeru*. Brno, 1977.
- [36] AHMED, Jasim a Sunil K. VARSHNEY. *Poly lactides—Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review*. *International Journal of Food Properties* [online]. 2011, 14(1), 37-58 [cit. 2023-02-03]. ISSN 1094-2912. Dostupné z: doi:10.1080/10942910903125284
- [37] *Der Milchsäure auf der Spur*. 2006. Dostupné z: <https://www.ufz.de/index.php?de=35728#top>
- [38] REN, Jie. *Biodegradable poly(lactic acid): synthesis, modification, processing and applications*. New York: Springer, c2010. ISBN 978-3-642-17595-4.
- [39] *Materiál pro 3D: Materiálový slovník* [online]. [cit. 2023-02-03]. Dostupné z: <https://www.materialpro3d.cz/materialovy-slovník/pla/>
- [40] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, 35(3), 338-356 [cit. 2023-02-03]. ISSN 00796700. Dostupné z: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003

- [41] MADHAVAN NAMPOOTHIRI, K., Nimisha RAJENDRAN NAIR a Rojan PAPPY JOHN. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research: Technologie biologických zdrojů. Elsevier. 2010.
- [42] Wewon Enviromental Chambers, Meteorologický měřič se systémem chlazení vzduchem, 80 litrů, 175 litrů, 225 litrů <https://www.wewon-tech.com/pic/170309012.jpg>
- [43] ZHOUYING, He, Gao TONGZHAI, H. Hihara LLOYD, Shokouhi Mehr HAMIDEH a D. Soucek MARK. Progress in Organic Coatings: Outdoor exposure and accelerated weathering of polyurethane/polysiloxane hybrid coatings [online]. 2019, (Svazek 130), 44-57 [cit. 2023-02-08]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944018312657?via%3Dihub>
- [44] SUITS, L.David a Y.Grace HSUAN. Geotextiles and Geomembranes: Assessing the photo-degradation of geosynthetics by outdoor exposure and laboratory weatherometer [online]. 2003, (Svazek 21), 111-122 [cit. 2023-02-08]. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266114402000687?casa_token=9TIL598mQDoAAAAA:VxL7cHfOQ6dZYO6bZQlAxSI5YSyIai6KUYifZl3SX3dk9wd0ZxOdAGzO6lJR6lfzBM6rcGQk
- [45] KUBÍN, Jiří. Zdroje světla – výbojky [online]. Technická univerzita Liberec, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 2017 [cit. 2023-02-09]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/17783722-Zdroje-svetla-vybojky.html>
- [46] SOKANSKÝ, Karel. Světelná technika. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011. ISBN 9788001049419.
- [47] VLK, František. Automobilová elektronika. Brno: František Vlk, 2006. ISBN 80-239-7062-3.
- [48] JANEČKOVÁ, Lenka. Elektrické zdroje světla: Žárovky [online]. 2017 [cit. 2023-02-09]. Dostupné z: <https://adoc.pub/elektricke-zdroje-svtla2d703fcfa7025b95dad55c271d6c605b71159.html>