



Středoškolská technika 2023

Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT

Vliv tepelných úprav na mechanické vlastnosti 3D tisků

Tadeáš Jiráček

Gymnázium Teplice

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

VLIV TEPELNÝCH ÚPRAV NA
MECHANICKÉ VLASTNOSTI 3D TISKŮ

THE INFLUENCE OF THERMAL
POST-PROCESSING ON MECHANICAL
PROPERTIES OF 3D PRINTS

AUTOR Tadeáš Jirák

ŠKOLA Gymnázium Teplice, Čs.
Dobrovolců

KRAJ Ústecký

ŠKOLITEL Mgr. Matěj Ryston, PhD.

OBOR 2. Fyzika

Teplice 2023

Prohlášení

Prohlašuji, že svou práci na téma *Vliv tepelných úprav na mechanické vlastnosti 3D tisků* jsem vypracoval/a samostatně pod vedením Mgr. Matěje Rystona, PhD. a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Dále prohlašuji, že tištěná i elektronická verze práce SOČ jsou shodné a nemám závažný důvod proti zpřístupňování této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V Teplicích dne: _____

Tadeáš Jirák

Poděkování

Děkuji Matěji Rystonovi, PhD. za věcné připomínky, pomoc s vymezením tématu práce a za čas, který se mnou strávil konzultacemi.

Děkuji Magdě Škvorové, PhD. a Univerzitě Jana Evangelisty Purkyně za přístup k viskozimetru, pomoc s měřením a konzultace v oblasti viskozimetrie.

Děkuji Ing. Jakubovi Mráčkovi, za konzultace v oblasti chemie a poskytnutí příslušné literatury.

Anotace

Účelem této práce je změřit a zdokumentovat vliv tepelných úprav na mechanické vlastnosti 3D tištěných dílů z materiálů PLA, ABS a PET-G a vysvětlit jak a proč dochází při tepelných úpravách ke změnám fyzikálních vlastností.

Klíčová slova

3D tisk, ABS, PET-G, PLA, pevnost v tahu

Annotation

The goal of this work is to measure and document the influence of thermal post-processing methods on 3D printed parts made out of PLA, ABS and PET-G and explain the changes in physical properties induced by thermal post-processing.

Keywords

3D printing, ABS, PET-G, PLA, tensile strength

Obsah

Úvod	9
1 Teoretická část	10
1.1 FDM 3D tisk	10
1.1.1 FDM	10
1.1.2 FDM 3D tiskárny	11
1.2 Vliv struktury vrstev	11
1.2.1 Slicer	12
1.2.2 Výplň a perimetry	12
1.2.3 Orientace vrstev	15
1.2.4 Nečistoty a nepřesnosti	17
1.3 Prostorové uspořádání polymerních molekul	19
1.3.1 Polymerní molekula	19
1.3.2 Molární hmotnost polymeru	20
1.3.3 Krystalinita polymerů	20
1.4 Termické chování termoplastů	21
1.4.1 Termoplasty	21
1.4.2 Teplota skelného přechodu T_g	22
1.4.3 Chování termoplastů nad T_g	23
1.5 Vybrané materiály	23
1.5.1 PLA	23
1.5.2 ABS	24
1.5.3 PET-G	26

1.6	Viskozimetrie	27
1.6.1	Princip měření molární hmotnosti	28
1.6.2	Markova-Houwinkova rovnice	29
2	Experimentální část	30
2.1	Viskozimetrie	30
2.1.1	Viskozimetr Anton Paar Lovis 2000ME	30
2.1.2	Metoda měření molární hmotnosti polymeru	31
2.1.3	Molární hmotnost PLA	32
2.1.4	Molární hmotnosti ABS a PET-G	32
2.2	Metoda měření tržné síly podélných vzorků	32
2.2.1	Použitá tiskárna	33
2.2.2	Měřené podélné vzorky	33
2.2.3	Trhací stroj	36
2.2.4	Zpracování dat	38
2.2.5	Konkrétní filamenty	38
2.3	Annealing	39
2.3.1	Metoda úpravy	40
2.4	V sádře přetavené tisky	40
2.4.1	Metoda úpravy	40
2.4.2	Vliv na pevnost v ohybu	41
2.5	Výsledky měření podélných vzorků	41
2.5.1	Neupravené tisky	41
2.5.2	Annealing	43
2.5.3	V sádře přepečené tisky	44
2.6	Diskuse k měření podélných vzorků	49
2.6.1	Srovnání vnitřní struktury podélných vzorků PLA zapečených v sádře	49
2.6.2	Krystalinita semi-krystalických vzorků přepečených v sádře	51
2.6.3	Semi-krystalické termoplasty (PLA a PET-G)	51
2.6.4	Amorfnní termoplasty (ABS)	53

2.6.5	Annealing vs. Zapékání v sádře	53
2.7	Plánované měření příčných vzorků	56
2.7.1	Metoda měření	56
2.7.2	Rozdíly mezi příčnými a podélnými vzorky	56
Závěr		57
	Literatura	61
	Seznam obrázků	63
	Seznam tabulek	64
	Seznam vzorců	65

Úvod

3D tisk je nová prospektivní technologie, která v poslední dekádě zažila velký rozmach. Využití najdeme v širokém spektru různých oblastí. Díky 3D tisku lze vyrábět součástky, které dříve nebylo možno vyrobit, ať už pomocí CNC strojů či jinými metodami.

Sám jsem si téma tepelných úprav vybral, protože 3D tisk je mým velkým koníčkem a chtěl jsem si rozšířit obzory a podívat se na 3D tisk jinak než skrz elektrotechniku a software.

Technologie 3D tisku má bohužel, jako každá jiná, své meze. V této práci se budu zabývat veřejně nejrozšířenější formou 3D tisku, FDM. Výtisky z těchto tiskáren jsou občas velmi nevhledné nebo mají nějaké nevhodné fyzikální vlastnosti.

Mým cílem je prozkoumat a zdokumentovat některé metody tepelných úprav a jejich vliv na mechanické vlastnosti výtisků ale také na jejich vzhled. Tyto změny vlastností jsou v experimentální části práce změřeny nebo alespoň sepsány. Při těchto úpravách se pokusím využívat běžné předměty z domácnosti.

Dále také v teoretické části práce přístupnou formou popisuji jak nadmolekulární strukturu 3D výtisků, tak molekulární strukturu termoplastů, které jsou používány jako materiál pro FDM 3D tisk. Následně se pokusím dát tyto strukturní vlastnosti výtisků do souvislosti s vlastnostmi upravených výtisků z experimentální části.

Teoretická část

V teoretické části práce zavedu pojmy důležité pro měření prováděná v experimentální části. Konkrétně zde uvedu strukturu 3D tisků, jak na molekulární tak na nadmolekulární úrovni. Dále vysvětlím pro tuto práci důležité vlastnosti termoplastů. Nakonec zde uvádím viskozimetrii.

Tyto informace poté porovnáám se svými naměřenými výsledky.

1.1 FDM 3D tisk

V této sekci ve zkratce představím FDM 3D tisk a k tomu přidružené pojmy, které dále v práci používám. FDM 3D tisk je nám znám už od roku 1989, kdy si společnost Stratasys pojem FDM patentovala jako chráněnou značku. Od té doby celý proces prošel řadou změn.[1]

1.1.1 FDM

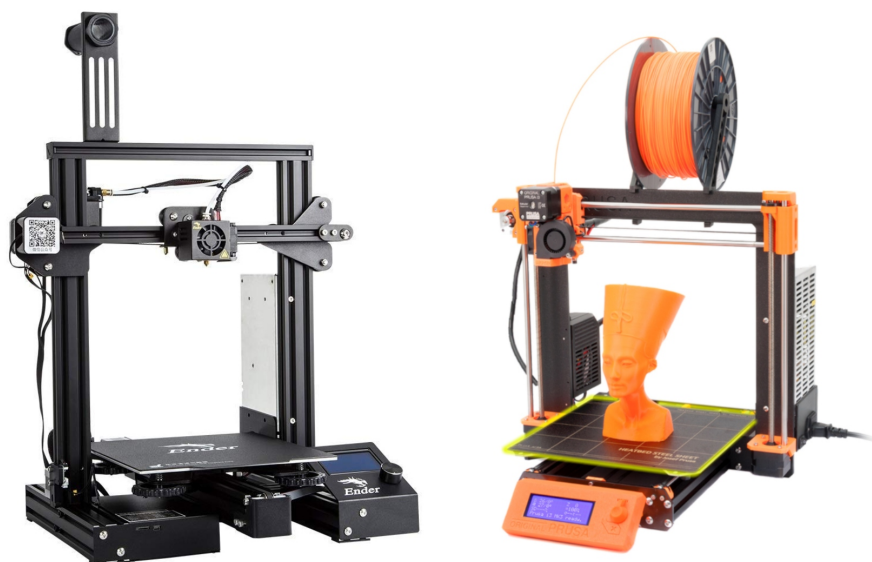
FDM, zkratka pro *fused deposition modelling*¹, je aditivní výrobní proces. Dochází při něm k ukládání roztaveného materiálu po tenkých vrstvách do kýženého tvaru. Typickým příkladem FDM jsou běžné 3D tiskárny. V takovém případě je materiálem termoplast v podobě struny o průměru typicky

¹Někdy také FFF - *fused filament fabrication*

1,75mm.[2]

1.1.2 FDM 3D tiskárny

Typickými FDM 3D tiskárnami jsou například *Prusa i3 MK3* a *Creality Ender 3*. Tiskárny tohoto typu zažily velký rozmach v poslední dekádě a 3D tisk se stal díky nim dostupným každému. FDM 3D tiskárny jsou hojně využívány nejen veřejností, ale i v průmyslu. Tam slouží většinou k rychlému prototypování nebo k malovýrobě výrobě produktů s velkým počtem iterací.[2]



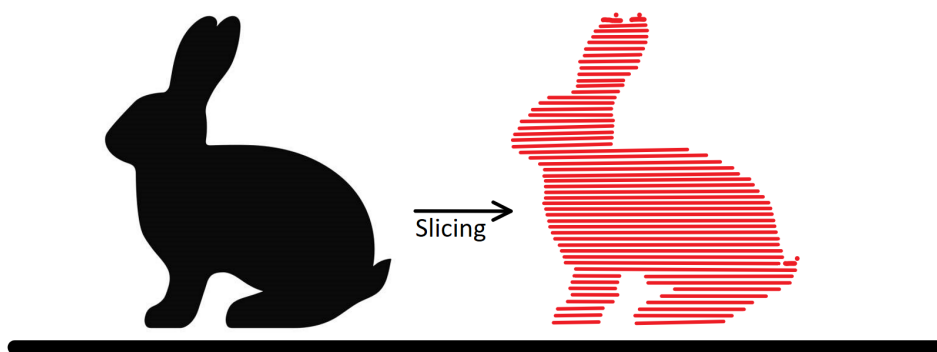
Obrázek 1.1: Průša i3 MK3 a Creality Ender 3[3]

1.2 Vliv struktury vrstev

Kvůli postupnému přidávání materiálu při aditivní výrobě není daný výrobek homogenní. Narozdíl třeba od vstřikovaných plastových součástek musíme u těch tištěných hledět na více faktorů při jejich výrobě. Tato sekce se zabývá strukturou FDM tištěných součástek a vlivy této struktury na mechanické vlastnosti.

1.2.1 Slicer

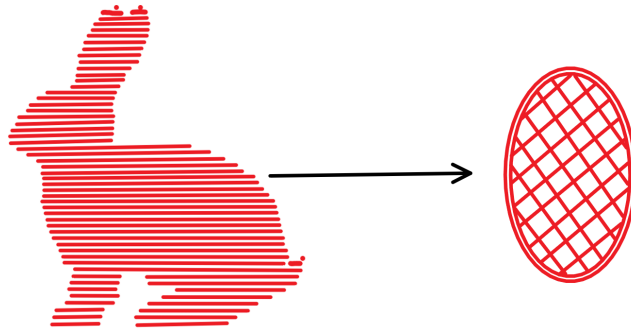
Aby bylo možné nějaký 3D model vytisknout, musí být nejdřív naslicován. Z anglického slova *slice* - plátek. A přesně to se s modelem také děje. Je digitálně rozřezán na tenké plátky, pro FDM standardně 0.05mm-0.3mm. Ty se stanou jednotlivými vrstvami, tedy krokem tiskárny do výšky. Toto slicování provádí tzv. slicer. Mezi oblíbené slicery dnes patří například PrusaSlicer, Cura nebo SuperSlicer.



Obrázek 1.2: Slicing králíčka

1.2.2 Výplň a perimetry

Pro jednotlivé vrstvy jsou pak generovány perimetry a výplň. Perimetry jsou okraje dané vrstvy, jeden má typicky šířku 0.3-0.6mm. Minimální počet perimetrů ve většině případů jsou dva. Výplň se využívá hlavně kvůli rychlosti a úspoře materiálu. Její hustota je daná procentem objemu, který výplň zaujímá.

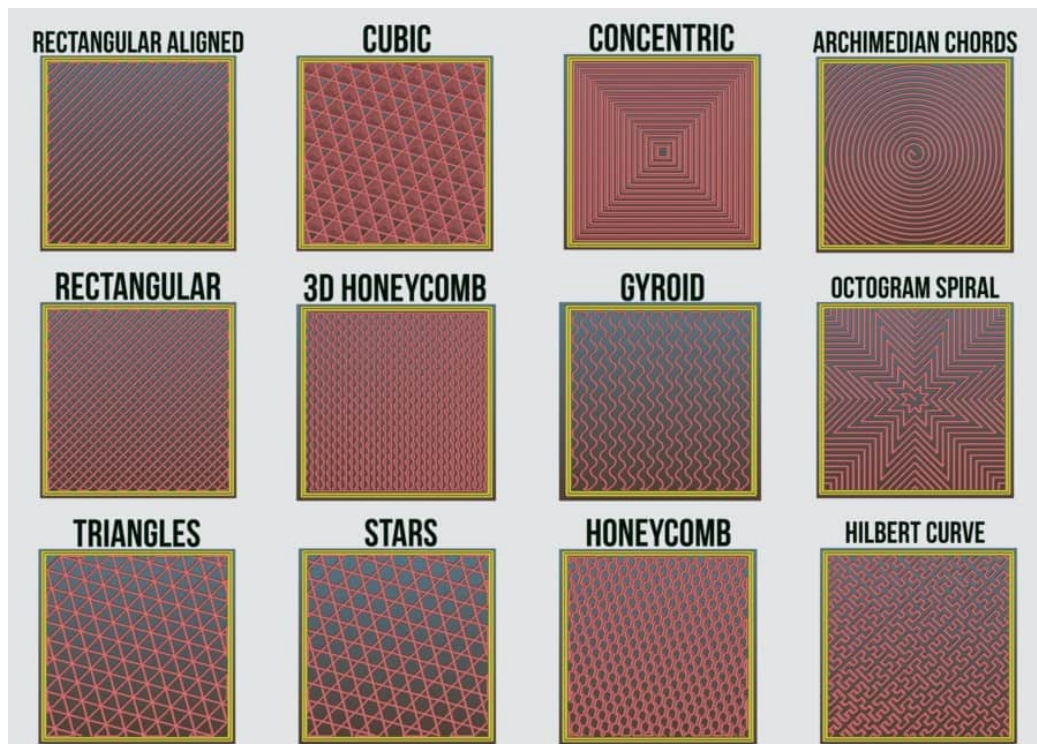


Obrázek 1.3: Pohled na vrstvu shora

Vzory výplně

Výplň může mít různé vzory, které mají dále vliv na její vlastnosti. Níže můžeme vidět vzory výplně z programu Slic3r[4]. Můžeme volit různé výplně pro různé směry zátěže. K nejsilnějším patří například *triangles* - trojúhelníková nebo *rectangular* - mřížka. Naopak *rectangular aligned* - přímočarý patří k nejslabším².

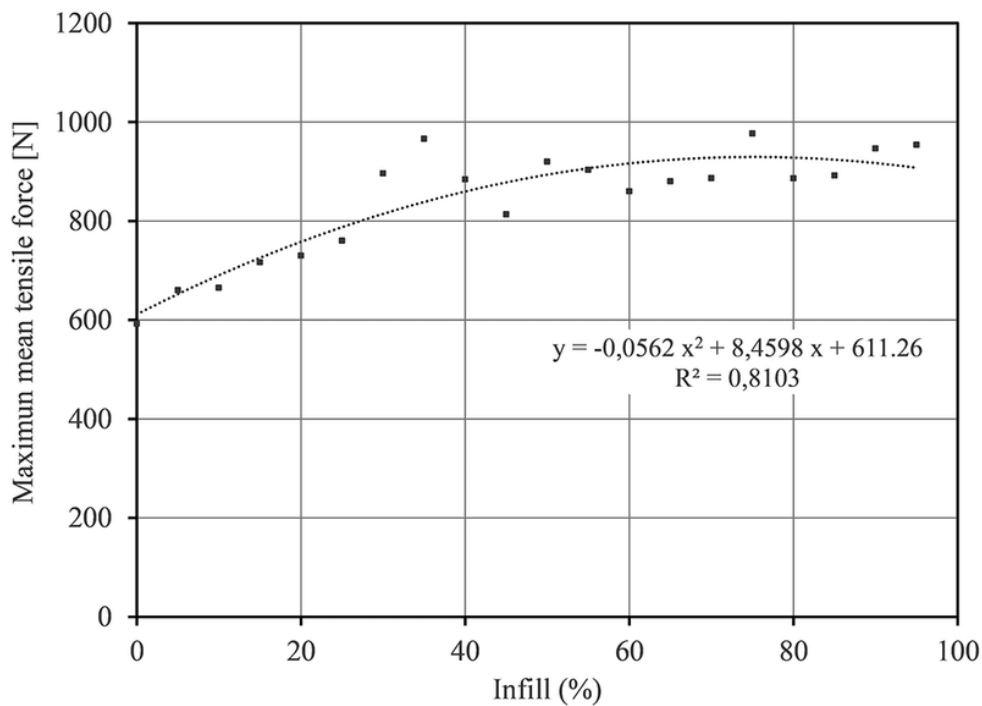
²Záleží na hustotě, patří ke vzorům které lze tisknout 100%, v takovém případě je velmi pevný



Obrázek 1.4: Vzory výplně z programu Slic3r[4]

Hustota a vzor výplně mají vliv na mechanické vlastnosti výtisku. Níže můžeme vidět graf, který tuto závislost zaznamenává. Konkrétně byla v této studii měřena tahová síla. Nelze tady mluvit o pevnosti v tahu, protože plocha na průřezu se kvůli zvyšujícímu se procentu výplně mění. Až na drobné odchylky lze jasně vidět, že síla roste s výplní. Tyto odchylky autoři vysvětlují jako vliv drobných nepřesností a nečistot mimo jejich kontrolu. Výsledek se 100% výplní byl z grafu odstraněn, vzor výplně se totiž lišil od vzorů použitých u předchozích výplní. Pro představu uvedu čísla: 954N pro 95% výplně a 1438N pro 100% výplně³. Jedná se tedy o téměř 50% nárůst.[5]

³Vzor 100% výplně byl *rectangular aligned* - přímočarý



Obrázek 1.5: Maximální střední tahová síla vs. procento výplně

1.2.3 Orientace vrstev

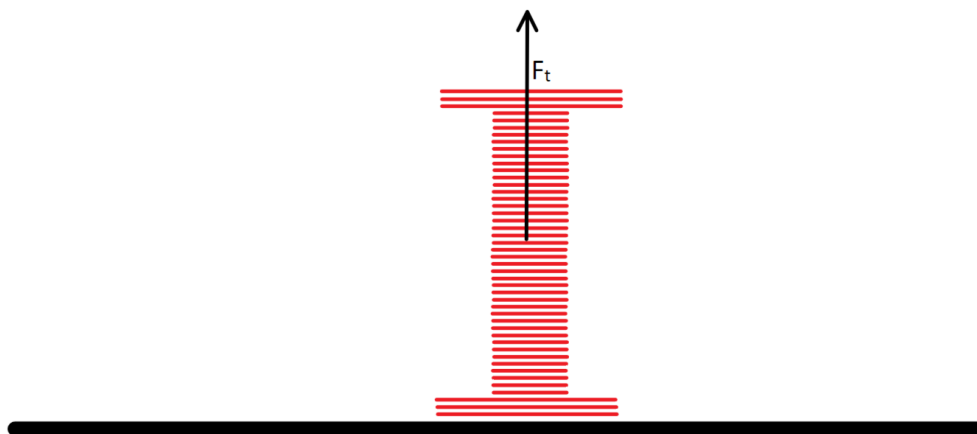
Orientace vrstev vůči tiskové podložce⁴ je obrovským vlivem u jakékoliv aditivně vytvořené součástky. U FDM 3D tisku je tento vliv umocněn extruzí materiálu do tvaru výplně a perimetrů, viz předchozí sekce. Každá taková linie výplně či perimetru je homogenní. Z toho můžeme soudit, že tištěné součástky budou pevnější, budou-li namáhány ve směru těchto linií.



Obrázek 1.6: Podélné vrstvy

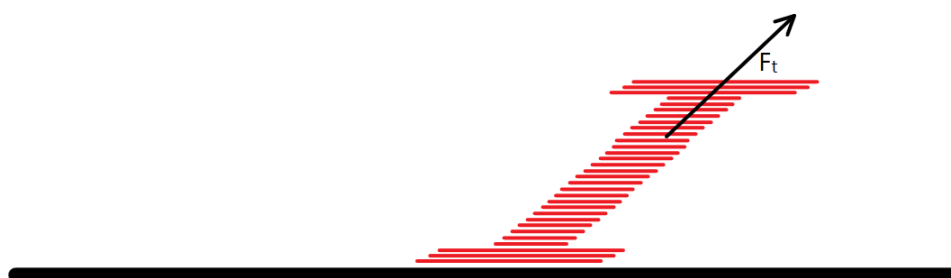
⁴Často také hotbed, buildplate nebo vyhřívaná podložka

Oproti tomu vazebná síla mezi dvěma vrstvami je řádově nižší. Budeme-li tedy součástku namáhat ve směru kolmém na vrstvy, selže při řádově nižší zátěži. Takové selhání pravděpodobně proběhne kolmo na směr námahy, jako separace vrstev.



Obrázek 1.7: Příčné vrstvy

Ne vždy je však možné orientovat součástku tím či oným směrem, ať už kvůli limitům FDM či zátěži ve více směrech. V takových případech je možnost vytisknout daný objekt nějak nakloněný. V konkrétním příkladě na obrázku síla nepůsobí kolmo na vrstvy, v tomto směru námahy tudíž výtisk vydrží větší zátěž.



Obrázek 1.8: Vrstvy s jiným úhlem

1.2.4 Nečistoty a nepřesnosti

Velký vliv na výsledné mechanické vlastnosti 3D výtisku má také obsah nečistot a nepřesností vzniklých při tisku. V případě, že se někde taková nečistota či nepřesnost vyskytne, jedná se o oslabené místo. Nejedná se o výrazné porušení struktury, řádově mohou mít tyto nečistoty a nepřesnosti velikost v desetinách milimetrů, problém nastává až v okamžiku, kdy je jich více. V důsledku nečistot a nepřesností může dojít k výraznému zhoršení některých vlastností výtisků.

Nepřesnosti

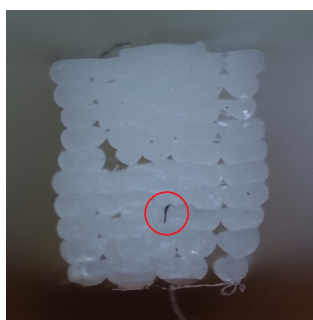
Nepřesnosti vznikají hlavně kvůli nežádoucím pohybům tiskárny a nepřesnosti průměru filamentu. Čím vyšší je tisková rychlost, tím více tiskárna vibruje. Pokud vibruje, jsou vytištěné linie zubaté a nepravidelné. Nepřesnost na filamentu je poměrně častá vada z výroby, hlavně u filamentů levnějších. Na každém filamentu je uvedena tolerance průměru, nejčastěji $\pm 0,05\text{mm}$. Pokud dojde k výraznější odchylce od tohoto průměru, bude daná vytištěná linie buď silnější nebo slabší. Důležitým komponentem tiskárny, který ovlivňuje tyto nepřesnosti, je také extruder. Pokud krokový motor extruderu přeskakuje kroky, případně pokud se extruder z nějakého důvodu zasekne, dochází k tzv. *under extrusion*, česky podextruze nebo nedostatečná extruze. Vytištěného

materiálu je poté výrazně méně, případně jsou v tisku mezery. Příklad nepřesnosti je na obrázku 1.9 kde vidíme na stěnách průřezu tiskem, že jednotlivé vrstvy neleží úplně přesně nad sebou, ale mají odchylku cca $\pm 0.1\text{mm}$.⁵ Nelze dosáhnout 100% přesnosti, ale rozdíl mezi domácí tiskárnou pro veřejnost a robustní průmyslovou tiskárnou je v tomto ohledu znatelný.

Nečistoty

Nečistoty vznikají hlavně spálením filamentu nebo kontaminací tiskového prostoru. Ke spálení filamentu může dojít poměrně snadno, pokud tiskneme na příliš vysokou teplotu nebo pokud po výměně filamentů zůstane v trysce zbytek filamentu s nižší tiskovou teplotou. K tomuto spálení také poměrně často dochází, když se kus filamentu zachytí na trysce a zůstane tam po delší dobu. Takto vzniklý spálený kousek se pak může vtisknout do výtisku. Ke kontaminaci tiskového prostoru dochází nejčastěji prachem, v dílnách často také pilinami. U těch pak opět může dojít k vtisknutí do výtisku. Pokud se někde ve výtisku nachází cizí objekt, dochází v tom místě k výraznému oslabení.

Drobnou nečistotu, nejspíše kus spáleného PLA, můžeme vidět v červeném kroužku na obrázku 1.9, tato nečistota znatelný vliv na výslednou pevnost neměla.



Obrázek 1.9: Nečistota na průřezu tiskem

⁵Výška jedné vrstvy je 0.2mm

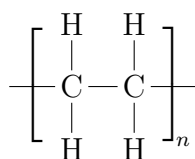
1.3 Prostorové uspořádání polymerních molekul

V této sekci budu popisovat co je polymerní molekula a jak se vyskytuje v prostoru. Všechny materiály pro FDM 3D tisk jsou polymery a jejich molekulární struktura tak také určuje vlastnosti 3D výtisků.

Také v této sekci využívám jako příklad polyethylen, ten však v práci v praxi nikde nevyžívám. Je ale vhodným příkladem k vysvětlení některých vlastností polymerů.

1.3.1 Polymerní molekula

Polymerní molekula, někdy také makromolekula, je molekula složená z mnoha monomerních jednotek⁶, které se více či méně pravidelně opakují. Jako příklad můžeme uvést nejjednodušší polymer, tedy polyethylen. Vzniká polymerací ethenu a využívá se k výrobě plastových sáčků a jiných nádob. Jeho molekula je lineární. To znamená že se nějakým způsobem nevětví, ani netvoří prostorové sítě viz. obrázek 1.10 kde (1) je lineární makromolekula stočená v tzv. klubku, (2) rozvětvená makromolekula a (3) je sesíťovaný polymer. Rozvětvené makromolekuly mají typicky hlavní řetězec, na který jsou po stranách napojeny další řetězce. Sesíťované polymery tvoří trojrozměrnou prostorovou síť.[6]



Vzorec 1.1: Polyethylen

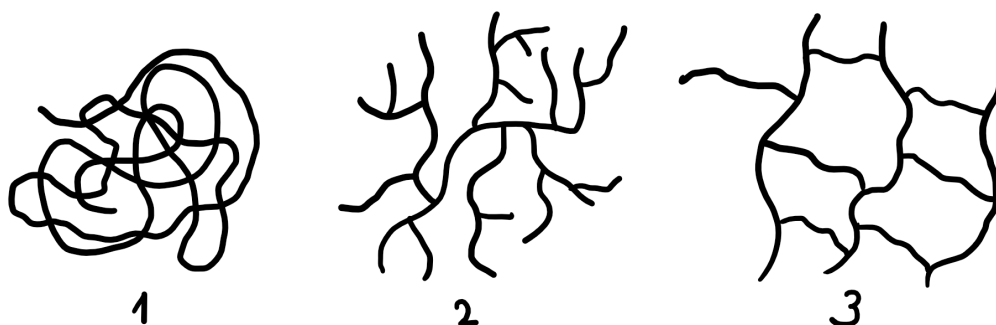
⁶mono - jedna, poly - hodně

1.3.2 Molární hmotnost polymeru

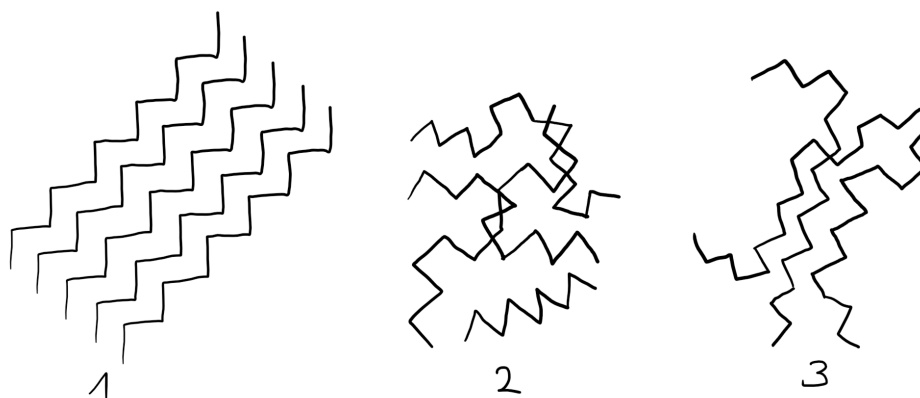
U makromolekuly má pojem molární hmotnosti trochu jiný význam než u běžné molekuly. Polymerní řetězce nejsou všechny stejně dlouhé, proto molární hmotnost lineárního polymeru určuje průměrnou délku řetězce. U rozvětvených nám určuje průměrný počet monomerních jednotek a u sesíťovaných průměrnou vzdálenost mezi dvěma uzly sítě. Molární hmotnost polymeru je určujícím parametrem pro jeho fyzikální vlastnosti. Na příkladu nejjednoduššího polymeru, polyethylenu (vzorec 1.1), můžeme opět uvést rozdíly mezi nízkomolekulární a vysokomolekulární formou. Nízkomolekulární polyethylen s molární hmotností 5000 gmol^{-1} je velmi měkký a má voskovitý charakter, polyethylen s molární hmotností 10^5 gmol^{-1} se využívá k výrobě obalových materiálů a igelitových sáčků a polyethylen s molární hmotností 10^6 gmol^{-1} je využíván k výrobě lehkých neprůstřelných vest.[6]

1.3.3 Krystalinita polymerů

Běžně řetězová molekula polyethylenu nesetrvává ve své plně natažené poloze. Místo toho se různě ohýbá a kroučí. To znázorňuje (1) na obrázku 1.10, která představuje tzv. klubko. Ovšem polyethylen jak ho známe netvoří ani pouze klubka. Jedná se o semi-krystalický polymer. První zleva na obrázku 1.11 je znázorněn plně krystalický polyethylen, který tvoří uspořádanou krystalickou strukturu. Uprostřed naopak vidíme plně amorfní polyethylen, který je volně uspořádaný. Úplně vpravo je polyethylen semi-krystalický, ve kterém můžeme vidět kombinaci amorfní a krystalické fáze. Některé části molekul jsou volně rozmístěny a různě se kroučí, některé jsou uspořádány v pevné krystalické mřížce. Podíl krystalické fáze určuje vlastnosti materiálu. Polyethylen s vyšším podílem krystalické fáze známe jako krabičky na oběd, je tvrdý, sklovitý a nepřilíš ohebný. Polyethylen s nižším podílem krystalické fáze známe jako igelitové sáčky, které jsou velmi ohebné a plastické.[7]



Obrázek 1.10: Lineární, rozvětvená a sesíťovaná makromolekula



Obrázek 1.11: Krystalický, amorfní a semi-krystalický polyethylen

1.4 Termické chování termoplastů

V této sekci zavedu pojmy důležité pro charakterizaci chování výtisků, s nimiž pracuji v experimentální části této práce, při vyšší teplotě.

1.4.1 Termoplasty

Termoplastem se rozumí takový polymer, který lze opakovaně zahřát do plastické nebo také tvárné podoby tak, aby si po ochlazení zachoval svůj

získaný tvar. Tato teplota se pohybuje řádově v desítkách až stovkách °C. V tomto stavu mohou být vytvarovány například vstřikováním, vakuovým tvářením nebo právě FDM tiskem. Všechny polymery využívané k 3D tisku jsou termoplasty. Termoplasty mají typicky dlouhé lineární molekuly⁷, mezi nimiž působí slabé ne vazebné interakce jako například van der Waalsovy síly, vodíkové můstky nebo přitažlivá síla mezi dvěma dipóly. Ke známým termoplastům patří třeba polykaprolaktam (nylon) nebo polymethylmethakrylát (plexisklo). Z oblasti 3D tisku je v jiných odvětvích známý a využívaný například kopolymer ABS.[8]

Reaktoplasty

Termoplastům podobná skupina, reaktoplasty, jsou skupina polymerů charakteristická tím, že ji lze vytvarovat pouze jednou. Toto tvarování nazýváme vytvrzování, probíhá obvykle pomocí tepla, působením katalyzátoru nebo třeba pomocí UV záření. Opětovné vytvrzení již není možné. Při vytvrzování totiž reaktoplasty vytvářejí tzv. sesíťovaný polymer. Jednotlivé lineární řetězce se v takovém případě začnou spojovat v prostorovou síť. Ohřevem již není možné tuto síť rozdělit zpět na lineární řetězce. Typickými zástupci této skupiny jsou například kaučuky, jenž se vytvrzují tzv. vulkanizací. Z oblasti 3D tisku můžeme uvést například epoxidové pryskyřice používané v resinových⁸ tiskárnách, které se vytvrzují UV zářením. Na obrázku 1.10 můžeme vidět rozdíl mezi sesíťovaným (3) a lineárním (1) polymerem.[9]

1.4.2 Teplota skelného přechodu T_g

Teplota skelného přechodu určuje hranici mezi pevnou sklovitou látkou a pružnou tvárnou látkou. Při dosažení teploty skelného přechodu dochází k uvolnění některých ne vazebných interakcí, což umožňuje volný pohyb některých segmentů řetězce. Látka ale ještě není v kapalném stavu, kdy po sobě mohou jednotlivé makromolekuly volně klouzat, jednotlivé řetězce do sebe mohou

⁷molekula PLA využívaného v této práci má délku cca 30 000 monomerních jednotek

⁸anglicky resin - česky pryskyřice

být stále 'zamotané'. Překročení teploty skelného přechodu mění vlastnosti dané látky. Některé změny jsou výrazné, například změna modulu pružnosti. Některé mohou být drobnější.[10]

1.4.3 Chování termoplastů nad T_g

Při překročení teploty skelného přechodu může být materiál vzhledem k volnému pohybu některých segmentů řetězců deformován. Při menší deformaci je možný návrat do původního tvaru, ovšem při větší deformaci dochází k 'rozpletení' jednotlivých řetězců a materiál bude deformován trvale. Pokud budeme dále zvyšovat teplotu, budou dále zeslabovat jednotlivé nevazebné interakce mezi řetězci, až zmizí úplně. V takovém případě jsme dosáhli teploty tečení, materiál zaujímá svou plastickou podobu. V plastickém stavu se chová jako viskózní kapalina. Dosažení plastického stavu je nezbytnou podmínkou pro většinu výrobních procesů, včetně FDM 3D tisku.[10]

Krystalické polymery

V případě krystalického polymeru nelze mluvit o teplotě skelného přechodu. Krystalický polymer má uspořádané, 'nezamotané' řetězce. Pokud dojde k výraznému oslabení nevazebných interakcí, přechází rovnou do stavu kapalného.

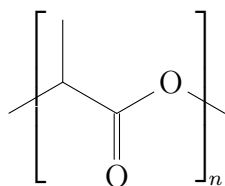
1.5 Vybrané materiály

V této sekci uvedu základní informace o materiálech se kterými pracuji. Dále uvedu jejich chování při FDM 3D tisku.

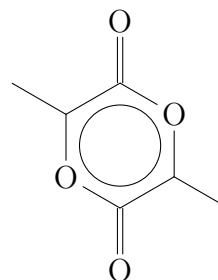
1.5.1 PLA

PLA nebo také kyselina polymléčná (anglicky polylactic acid, z toho PLA) je lineární polymer vyráběný kondenzací kyseliny mléčné nebo polymerizací laktidu, při které dochází k otevření a řetězení cyklických dimerů laktidu (vzo-

rec 1.3). Jedná se o tzv. biopolymer, připravit ho lze například z kukuřičného škrobu. Je biodegradovatelný, při řízeném rozkladu se rozloží za 45 až 90 dní. Má široké spektrum využití, například jednorázové přístroje nebo různé implantáty, jejichž rozklad v těle trvá mezi šesti měsíci a dvěma lety.[11] Právě kvůli využití v medicíně je tento materiál velmi dobře zdokumentován. PLA je semikrystalický polymer.[12]



Vzorec 1.2: Kyselina polylactidová (PLA)



Vzorec 1.3: Laktid (dimer)

Tiskové vlastnosti

PLA je pro FDM 3D tisk velmi vděčný materiál. Lze ho tisknout při relativně nízkých teplotách, neohýbá se a nevydává při tisku žádný zápach. Využívá se pro tisk okrasných předmětů. Ze všech materiálů užitých v této práci s ním lze tisknout nejvyšší úhly převisu. Lze ho využít i k tisku mechanických dílů, ovšem v tomto ohledu ho předčí ABS a PET-G, hlavně kvůli nízké teplotní odolnosti PLA a špatné odolnosti proti únavě. Další jeho nevýhodou bývá slabší adheze jednotlivých vrstev.

1.5.2 ABS

ABS je kopolymer vyráběný polymerizací akrylonitrilu a styrenu společně s butadienem. Produktem je lineární makromolekula, obsahující dlouhé polybutadienové řetězce, ve kterých se vyskytují kratší segmenty akrylonitrilu a styrenu viz. obrázek 1.5. Poměr jednotlivých monomerů je proměnlivý, většinou se však pohybuje v rozsahu 15-35 % akrylonitrilu, 5-30 % butadienu

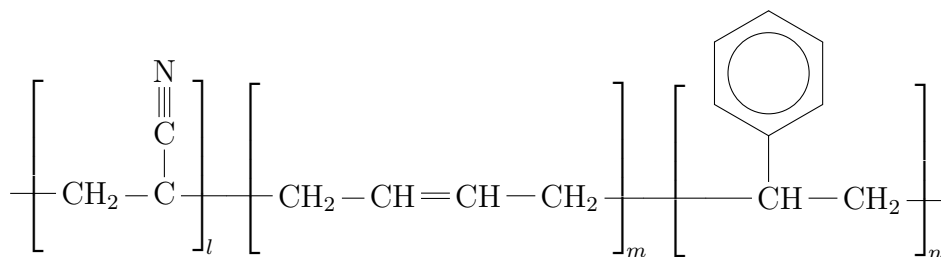
a 40-60 % styrenu. Jednotlivé monomery dodávají výslednému kopolymeru kýžené vlastnosti.

Akrylonitril obsahuje nitrilovou skupinu. Ta je polární a vytváří tak poměrně silné ne vazebné interakce mezi jednotlivými řetězci. Také zlepšuje odolnost proti únavě, chemickou odolnost, teplotní odolnost, přidává pevnost a tuhost.

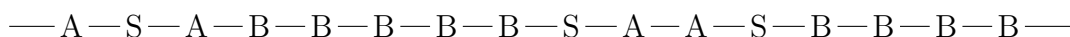
Styren dodává tvrdost, pevnost a zjednodušuje práci s materiálem při výrobě.

Butadien zajišťuje mechanickou odolnost a tvárnost při nižších teplotách, ale snižuje tuhost a teplotní odolnost.

Jedná se o polymer amorfní, což je způsobeno hlavně jeho nepravidelným uspořádáním. Netvoří tedy žádné krystalické struktury.[13][14][15]



Vzorec 1.4: Akrylonitrilbutadienstyren (ABS)



Vzorec 1.5: ABS struktura

Tiskové vlastnosti

ABS je ze všech materiálů užitých v této práci nejnáročnější na tisk. Tiskne se při relativně vysokých teplotách jak podložky, tak trysky. ABS je téměř nutné tisknout ve vyhřívané tiskové komoře. Při nižší teplotě okolního prostředí má sklon k ohýbání a odlepování od podložky. Příčinu tohoto ohýbání můžeme hledat u teplotní roztažnosti. Vyšší vrstvy, které již nejsou ohřívány podložkou, se stahují a ohýbají tak vrstvy nižší a teplejší. Dalším benefitem tiskové ko-

mory je zachycení zápachu, který ABS při zahřátí vydává. Takový pach lze dále zachytávat filtrem s aktivním uhlím, neboť není dlouhodobě pro zdraví bezpečný. Tento náročný tisk se ovšem vyplácí, neboť ABS má ze všech materiálů užitých v této práci nejlepší mechanické vlastnosti.

1.5.3 PET-G

PET-G je ze všech materiálů užitých v této práci nejnovější. Jeho hlavní využití, narozdíl od PLA a ABS, je FDM 3D tisk. Jedná se o derivát polyethylentereftalátu, známějšího jako PET. Přidané -G na konci znamená glykol, který snižuje tiskové teploty a zajišťuje lepší tiskové vlastnosti.

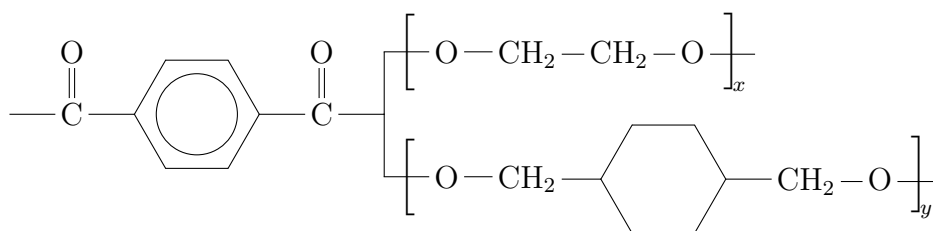
Glykol konkrétně v tomto případě znamená přidaný CHDM (cyklohexyldimethanol). V materiálu se tak občas místo ethylenu vyskytuje zbytek této látky. To naznačuje vzorec 1.6, kde x je zbytek ethylenglykolu a y je zbytek CHDM.

CHDM může být mezi 20 a 50 %.[16]

Krystalinita

Co se krystalinity PET-G týče, neexistuje na toto téma mnoho dobrých zdrojů. Běžný PET může být amorfní i semikrystalický, podle způsobu zpracování.[17] Dle mého názoru je PET-G se kterým pracuji, hlavně po úpravě zapékáním, semi-krystalické.

Někde se však hovoří také o tom, že procento přidaného CHDM určuje krystalinitu výsledného materiálu, tedy čím více CHDM, tím méně krystalický.[16]



Vzorec 1.6: Polyethylen tereftalát modifikovaný glykolem (PET-G)

Tiskové vlastnosti

PET-G se tiskne opět při relativně vysoké teplotě. Není třeba ho tisknout v uzavřené komoře, neohýbá se a na podložce drží ze všech materiálů užitých v této práci zdaleka nejlépe. V posledních letech získal velkou oblibu coby materiál pro mechanické díly. V tomto ohledu má podobné vlastnosti jako ABS, ale práce s ním je výrazně snazší. Jeho nevýhodou oproti ABS je nižší teplotní odolnost a obvykle vyšší cena.

PET

Je možné tisknout i nemodifikovaný PET, to je ale poměrně náročné. Je totiž velmi citlivý na teplotu trysky, podložky i okolí. Při špatném nastavení teploty může dojít k ohýbání, odlepování od podložky, připalování materiálu nebo ucpání trysky. Také ho není možné téměř ničím lepit a je velmi špatně rozpustný. I přesto je v posledních letech více populární, hlavně kvůli přibývajícím nabídkám PET filamentu z recyklovaných materiálů.

1.6 Viskozimetrie

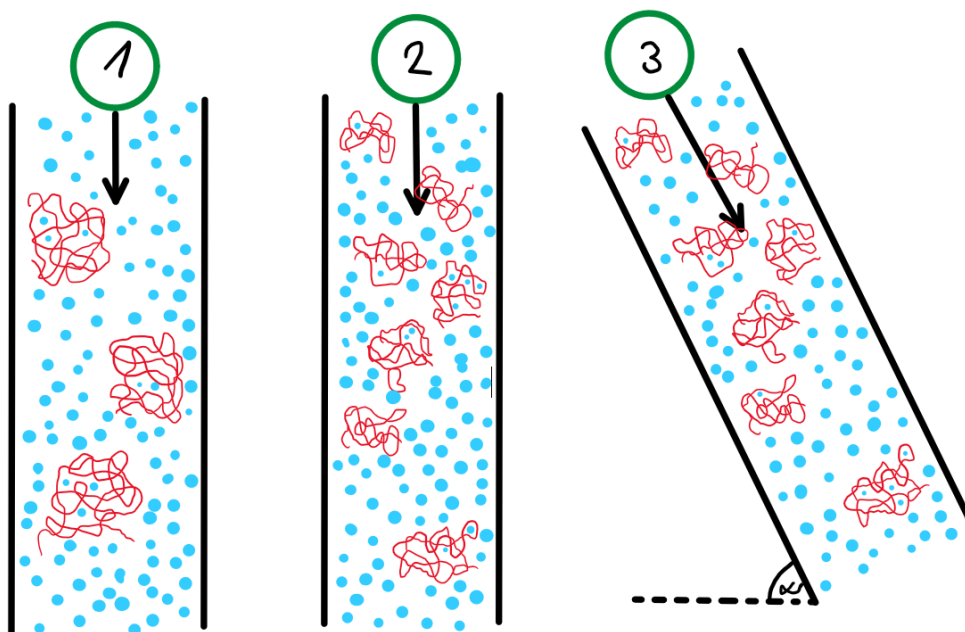
Viskozimetrie je analytická metoda zkoumající viskozitu kapaliny. Viskozitu můžeme velmi zjednodušeně definovat jako vnitřní odpor kapaliny vůči toku. V oblasti zkoumání polymerů zaujímá důležité místo, neboť pomocí této metody můžeme změřit molární hmotnost polymeru, která je důležitým parametrem určujícím mechanické, elektromagnetické či tepelné vlastnosti daného

materiálu, viz. 1.3.2[18]

V experimentální části této práce viskozimetrii využívám ke zjištění molární hmotnosti PLA.

1.6.1 Princip měření molární hmotnosti

Viskozimetr použitý na toto měření je tzv. rolling-ball viscosimeter, rolling-ball můžeme přeložit jako kutálející se kulička. Kulička ovšem není tak úplně kutálející ale spíše padající. Padá kapilárou ve které je měřená kapalina. Ve viskóznějších kapalinách padá pomaleji než v těch méně viskózních, právě kvůli rozdílnému vnitřnímu odporu. Nyní se podívejme na obrázek 1.12 a představme si následující situaci: Máme dva vzorky stejného polymeru, jeden s vyšší a jeden s nižší molární hmotností. Oba jsou rozpuštěny ve stejném rozpouštědle a hmotnostní koncentraci mají oba roztoky stejnou. Zelená kulička 1 padá skrz roztok polymeru s vyšší molární hmotností. Můžeme zde tedy vidět větší červená klubka a malé modré molekuly rozpouštědla. Kulička 2 padá skrz roztok polymeru s nižší molární hmotností, tudíž vidíme více menších červených klubek. Tyto dva roztoky budou mít rozdílnou viskozitu a na základě rozdílné viskozity jsme tedy schopní určit molární hmotnost.[18]



Obrázek 1.12: Kulička a polymerní roztoky

1.6.2 Markova-Houwinkova rovnice

Markova-Houwinkova rovnice popisuje závislost vnitřní viskozity na molární hmotnosti dle následujícího vztahu:

$$[\eta] = KM^a$$

Kde $[\eta]$ je vnitřní viskozita, zjednodušeně míra interakce polymerní molekuly s molekulami rozpouštědla.

K a a jsou konstanty Markovy-Houwinkovy rovnice, které jsou pro spoustu polymerů tabelované.

M je molární hmotnost polymeru.

Experimentální část

V experimentální části práce uvedu výsledky svých měření. Konkrétně měření molární hmotnosti polymeru pomocí viskozimetrie a tahové zkoušky tepelně upravených vzorků. Následně tyto výsledky srovnám s teoretickou částí a zhodnotím jednotlivé metody úpravy.

2.1 Viskozimetrie

V této sekci uvedu postup a výsledky měření molární hmotnosti PLA pomocí viskozimetrie.

2.1.1 Viskozimetr Anton Paar Lovis 2000ME

Na obrázku 2.1 je vyfocen viskozimetr s hustoměrem použitý ke změření molární hmotnosti PLA. Viskozimetr je horní část přístroje, vpravo můžeme vidět naklápějící se část, do které se vkládá kapilára s kuličkou a roztokem. Viskozimetr následně měří rychlost průchodu kuličky kapilárou při různých úhlech.



Obrázek 2.1: Viskozimetr s hustoměrem Anton Paar

2.1.2 Metoda měření molární hmotnosti polymeru

Viskozimetr má zabudovaný program na měření molární hmotnosti polymeru. Ten změří nejprve samotné rozpouštědlo a pak tři roztoky s relativní viskozitou v rozsahu 1,25 až 2,5. Z toho je následně schopen dosadit do Markovy-Houwinkovy rovnice s užitím konstant K a a které jsme mu zadali předem.

Relativní viskozita a navážky roztoků

Relativní viskozita je poměr dynamické viskozity roztoku vůči dynamické viskozitě rozpouštědla, tedy:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Použité rozpouštědlo bylo chloroform, pro které jsme našli konstanty Mark-Houwinkovy rovnice při 25°C[19]:

$$K = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ mlg}^{-1} \quad a = 0,82$$

Co se navážky roztoků týče, provedli jsme nejprve jedno orientační měření abychom získali přibližný odhad a mohli navázat roztoky s relativní viskozitou v požadovaném rozsahu:

Navážky PLA v chloroformu			
m PLA	m chloroform	objem	koncentrace
g	g	ml	g/ml
0,02391	18,24969	17,28916	0,0014
0,05815	17,60708	16,64643	0,0035
0,08484	23,09769	17,19036	0,0049

Tabulka 2.1: Navážky PLA v chloroformu

2.1.3 Molární hmotnost PLA

Roztoky s tabulky 2.1 byly změřeny pomocí programu pro měření molární hmotnosti polymeru na přístroji Anton Paar. Změřená molární hmotnost PLA použitého v této práci je:

$$M_{PLA} = 2004610,977 \text{ g mol}^{-1}$$

2.1.4 Molární hmotnosti ABS a PET-G

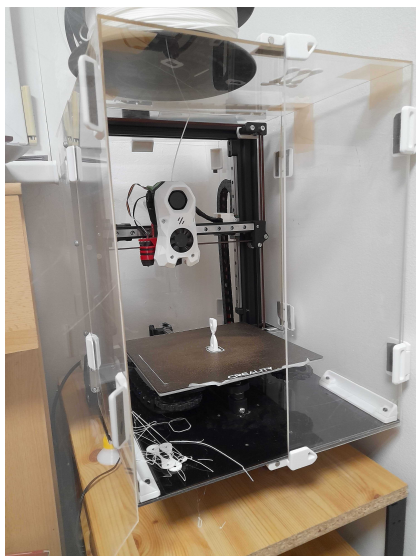
Co se týče molárních hmotností ABS a PET-G, nejsem v současnosti schopen je změřit pomocí viskozimetrie. Nedohledal jsem nikde hodnoty konstant do Markovy-Houwinkovy rovnice. Pro moje konkrétní ABS nejspíše ani neexistují, neboť neznám přesný poměr jednotlivých monomerů. Existují jiné metody měření molární hmotnosti polymerů, například pomocí kryoskopie nebo pomocí osmotického tlaku, ke kterým tyto konstanty znát nepotřebujeme. K žádné takové metodě bohužel nyní nemám přístup, ovšem rád bych se v budoucnu o takové měření pokusil.

2.2 Metoda měření tržné síly podélných vzorků

V této sekci naleznete můj postup pro změření tržné síly podélného vzorku, od návrhu vzorku přes tisk a následné úpravy až po samotné trhání.

2.2.1 Použitá tiskárna

K tisku všech vzorků je použita jedna tiskárna. Jedná se o CoreXZ bedslinger po vzoru opensource tiskárny Voron Switchwire.[20] Důležitá je pro spolehlivé výsledky s ABS uzavřená tisková komora.



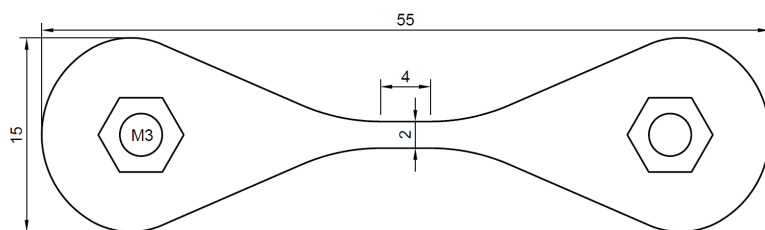
Obrázek 2.2: Tiskárna použitá k tisku vzorků

2.2.2 Měřené podélné vzorky

Na obrázku 2.3 je nákres měřeného podélného vzorku. Je plochý a hluboký 2mm. Průřezem na zúžené části je tedy čtverec o obsahu 4mm^2 .

Na okrajích jsou znázorněny otvory na M3 matky, kterými se vzorek upíná do trhačího stroje

Postupné zúžení zajišťuje roztrhnutí ve správném místě, viz. následující srovnání s první verzí vzorku.



Obrázek 2.3: Nákres měřeného podélného vzorku [mm]

První verze vzorku

Na obrázku 2.4 vidíme první verzi vzorku, který jsem chtěl použít pro příčné i podélné tisky. Jeho průřezem byl šestiúhelník o hraně 2mm o obsahu přibližně $10,4\text{mm}^2$. Ukázalo se ovšem, že podélné vzorky s tímto průřezem jsou příliš pevné a příčné vzorky s tímto průřezem jsou na tisk příliš úzké.¹ Z toho důvodu jsem se rozhodl vytvořit dva vzorky, které sice mají jiný obsah na průřezu, ovšem data s nimi naměřená budou mnohonásobně méně náchylná k chybě.

Dalším výrazným rozdílem je zkrácení zúžené části. U příčného vzorku je zúžená část vysoká pouze 0.6mm nebo také tři vrstvy. U podélného je dlouhá 4mm. Důvodem byla hlavně úspora materiálu a času. U příčného vzorku můžeme předpokládat, že se nebude příliš prodlužovat před roztrhnutím. U podélného v některých případech k prodloužení docházelo, ovšem nebylo natolik výrazné aby bylo třeba dřívější desetkrát delší zúžené části.

U nových vzorků je viditelnou změnou také zakulacení v některých oblastech. U příčného vzorku nemá toto zakulacení žádný velký vliv, jelikož od sebe odtrháváme jednotlivé vrstvy. Záleží tak hlavně na styčné ploše vrstev. U podélného vzorku je tento vliv ovšem velmi výrazný, neboť ostrá zatáčka v linii perimetru vytvářela výrazně slabší místo. Starsí vzorky se tudíž trhaly na koncích zúžené části.²

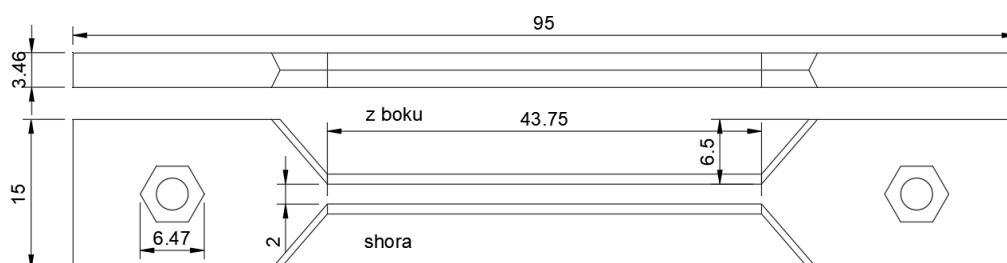
¹Vrstvy byly nepravidelné, v důsledku toho vznikala četná slabá místa.

²Hovořím zde i o příčném měření, které jsem zatím v práci pro technickou náročnost nestihl a plánuji ho doplnit. Nicméně myslím si, že v tomto kontextu je důležité ho zmínit.

Síla v ohybu

Samozřejmě se také nabízí měřit sílu v ohybu, o to jsem se i pokusil. Tyto pokusy ovšem selhaly z toho důvodu, že úhel při zlomení v některých případech přesahoval 90°. Kvůli tomu jsem nebyl schopen změřit tuto sílu pouze za využití síly tíhové, jako s tahovými vzorky.

S pomocí svěráku, úhloměru a kamery by bylo možné změřit alespoň úhel zlomení. To jsem zatím nestihl a je to prostorem k dalšímu rozšíření této práce.



Obrázek 2.4: Nákres první verze měřeného vzorku [mm]

Tisková nastavení

Tato tisková nastavení, není-li uvedeno jinak, platí ve všech následujících měřeních. Vzorky byly naslicovány v programu PrusaSlicer a tisknuty ve várkách po 5 kusech pro podélně orientované vrstvy a po 10 kusech pro příčně orientované vrstvy. Příčně orientované vzorky byly tisknuty s 10mm límcem.

Výplň

Výplň všech vzorků je 100% přímočará. 100% výplň není hojně využívána, ovšem s ohledem na zapékání tisků viz sekce 2.4 je 100% výplň nutností. Daly by se jistě změřit i rozdíly mezi různými výplněmi, viz sekce 1.2.2, to Tento vzorek jsem navrhoval i pro měření příčné a to ovlivnilo jeho podobu.

ovšem není cílem této práce.

Perimetry

Počet perimetrů je 2 napříč všemi vzorky.

Tiskové teploty

PLA 215/60, PET-G 240/80, ABS 250/100 ³

Další nastavení

V příloze této práce naleznete profil z programu PrusaSlicer, kde jsou uvedena všechna další tisková nastavení.

2.2.3 Trhací stroj

Z ocelových jeklů o hraně 25mm jsem postavil konstrukci viz. 2.6. Aktuálně je ve stroji uchycen vlevo dole podélný vzorek, závaží je povoleno a leží vpravo dole na staré podrážce, která slouží jako nárazový tlumič. Celá konstrukce je sešroubovaná šrouby M8.

Na pravé straně jsou závaží (2) společně se siloměrem (1), který snímá LabQuest (3). Siloměr má rozsah 50N a závaží jsou vůči němu zavěšena paralelně. Tímto závěsem je možné dosáhnout vyšší síly bez přetížení siloměru. Jedno závaží má hmotnost 2,5kg, jsou to olovené ingoty používané jako zátěž při přístrojovém potápění.

Další důležitou součástí je systém kladek (4). Vlevo vidíme dvě volné kladky, tudíž síla působící na pravé straně je na levé straně čtyřnásobná. Zavěsíme-li tedy na pravé straně závaží o hmotnosti 2,5kg, na levé straně bude působit silou 100N. Je nutné zmínit že závaží nejsou naprosto identická, jsou mezi nimi hmotnostní rozdíly řádově v jednotkách gramů.

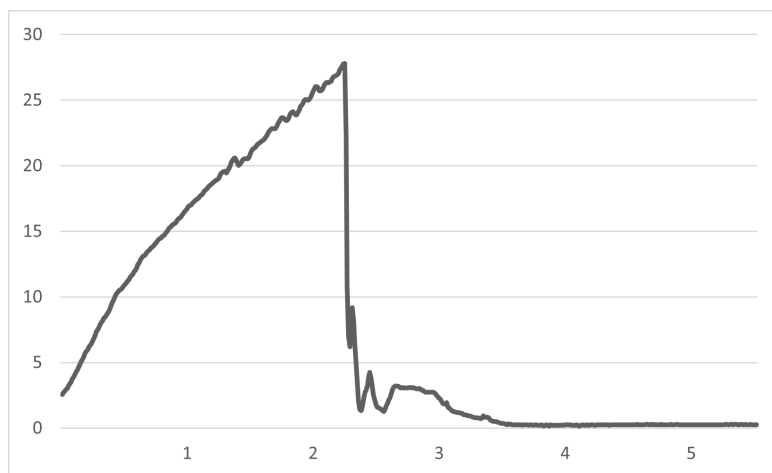
Červeně znázorněno je 2mm ocelové lanko o nosnosti 1 tuny. Vzorek (5) je napevno uchycen dole a k pohyblivé části nahoře. Působící síly jsou tedy

³Tryska/tisková podložka, v °C

tíhová (F_g) a síla kterou jsem vyvíjel (F_m) na siloměr, který snímal LabQuest.

Data z Labquestu

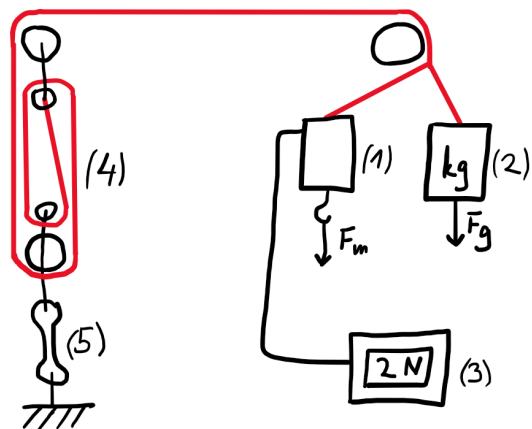
LabQuest zachytával 100 hodnot za sekundu a každou hodnotu vynesl jako bod do grafu závislosti síly na čase. Nejvyšší hodnota v tomto grafu je pak síla při roztrhnutí vzorku. Sílu jsem se snažil navyšovat vždy stejně a lineárně. To bylo samozřejmě velmi nekonzistentní, ovšem na výsledky měření to vliv nemělo. Graf 2.5 zobrazuje závislost síly na čase z měření příčného vzorku z PLA.



Obrázek 2.5: Graf závislosti síly na čase z LabQuestu



Obrázek 2.6: Trhací stroj



Obrázek 2.7: Schéma trhacího stroje

Vnitřní odpor stroje

Vnitřním odporem stroje je myšleno hlavně tření a pnutí ocelového lanka. To se pohybuje v jednotkách N. Ve výsledcích bude zanedbáváno, neboť všechny vzorky byly měřeny stejným způsobem na stejném stroji.

2.2.4 Zpracování dat

Všechna měření, není-li uvedeno jinak, jsou průměrem z pěti naměřených hodnot. Hodnoty jsem zaokrouhloval na celá čísla.

2.2.5 Konkrétní filamenty

V této sekci uvedu konkrétní filamenty použité k tisku vzorků a vysvětlím, podle jakých kritérií jsem je zvolil. V příloze práce naleznete datalisty od výrobců těchto konkrétních filamentů.

Výrobci

PET-G a ABS jsou výrobkem české firmy Plasty Mladeč, známé v oblasti 3D tisku spíše jako FilamentPM. Tento výrobce dodává firmě Průša první roli stříbrného PLA, kterou přibalují jako dárek ke své MK3S tiskárně.⁴ Roli PLA od firmy Aurapol jsem již měl nevyužitou doma. Opět se jedná o českou, tentokrát ovšem relativně novou firmu.

Barva

Všechny mé filamenty, které využívám v této práci, jsou bílé. Důvodem je to, že jsem nejdříve měl doma roli bílého PLA. Bílého barviva se musí přidávat oproti jiným barvám výrazně vyšší množství, aby byl filament co nejbělejší. To může mít drobné vlivy na mechanické vlastnosti filamentu.

Nakonec sice není mým cílem srovnávat filamenty mezi sebou navzájem, ovšem když jsem kupoval filament pro tuto práci tak jsem o tom stále uvažoval. Proto jsem chtěl mít všechny bílé. Nakonec to bylo spíše kontra-produktivní, neboť se mi vzorky občas popletly a musel jsem je pořádně značit.

2.3 Annealing

Annealing, česky také žihání či temperování, je proces při kterém výtisk zahřejeme nad jeho teplotu skelného přechodu a chvíli ho na této teplotě udržíme. Následně ho necháme pomalu vychladnout zpět na okolní teplotu. To umožní volnější pohyb molekul uvolněním některých nevazebných interakcí a rekrystalizaci.

Annealing zlepšuje mechanické vlastnosti a teplotní odolnost. Nevýhodou annealingu je možnost deformace daných výtisků, ke které bohužel docházelo poměrně často. Annealing jsem zkoumal pouze pro PLA.

⁴Je také levnější než jejich in-house Prusament

2.3.1 Metoda úpravy

PLA vzorky byly vždy umístěny na běžný plech do trouby, která byla předem předehřátá na požadovanou teplotu. Ihned po vložení vzorků byla trouba vypnuta a poté pomalu chladla až na pokojovou teplotu.

Nepekl jsem v tomto případě vzorky po delší dobu, jako u zapékání v sádře, neboť by se poměrně rychle roztekly či jinak zdeformovaly.

2.4 V sádře přetavené tisky

Annealingu velmi podobná metoda je zapékání v sádře. Principem se jedná o totéž, s tím rozdílem že okolní udusaná sádra zabraňuje tepelné deformaci výtisku. Tím pádem je tedy možné i zapékání na vyšších teplotách, o které jsem se pokusil. Aby byla tato vyšší teplota dosažitelná, musí mít výtisk 100% nebo téměř 100% výplň. Pokud takovou výplň nemá, zhroutlí se do sebe a ztratí tvar.

2.4.1 Metoda úpravy

Elektrickou troubu jsem předehřál na danou teplotu, mezitím jsem v kovové nádobě v dostatečném množství sádry výtisky zahrabal a důkladně sádru udusal. Do výtisků jsem vkládal matky už před pečením, a to kvůli zmenšení ke kterému v průběhu pečení docházelo, v opačném případě by je už po přepečení nebylo možno vložit. Následně jsem za konstantní teploty výtisky upekl a nechal poté v sádře pomalu chladnout.

Výhodou této metody je stejně jako u annealingu zlepšení některých mechanických vlastností a teplotní odolnosti. Narozdíl od annealingu nedochází tak často k deformaci⁵. Nevýhodou je zhoršení jiných mechanických vlastností.

⁵Ovšem ne vždy, nějaký výtisk se stejně někdy pokroutil

2.4.2 Vliv na pevnost v ohybu

Na obrázku 2.8 vidíme dva rozlomené vzorky. Oba byly rozlomeny silou působící kolmo na rovinu vrstev. Vzorek vlevo nebyl tepelně upraven a vzorek vpravo byl pečen v sádře při teplotě 165°C po dobu 60 minut. Na zlomu vlevo si můžeme všimnout delaminace vrstev, zatímco vpravo vidíme zlom mnohem více podobný zlomu z homogenního materiálu. To zapříčinilo prolnutí vrstev které probíhá při zapékání. Lámání nebylo jakýmkoliv způsobem změřeno, změření pevnosti v ohybu takových vzorků je prostorem k dalšímu zkoumání v rámci této práce.



Obrázek 2.8: Zlomené vzorky, síla kolmá na rovinu vrstev

2.5 Výsledky měření podélných vzorků

V této sekci se nachází výsledky měření z tahových zkoušek podélných vzorků. V tabulce s výsledky jsou vždy uvedeny naměřené hodnoty a jejich průměr. Naměřené hodnoty jsem zaokrouhloval na celá čísla.

2.5.1 Neupravené tisky

Měření neupravených tisků jsem provedl abych získal základ k porovnání s upravenými tisky. Tisky byly vytištěny s parametry viz. 2.2.2

PET-G neupravené podélné			
Pořadí	Změřená síla[N]	Počet závaží	Celková síla[N]
1	41	1	264
2	39	1	256
3	42	1	268
4	41	1	264
5	42	1	268
Průměr	41	1	264

Tabulka 2.2: PET-G neupravené podélné

PLA neupravené podélné			
Pořadí	Změřená síla[N]	Počet závaží	Celková síla[N]
1	29	2	316
2	30	2	320
3	29	2	316
4	28	2	312
5	30	2	320
Průměr	29,2	2	316,8

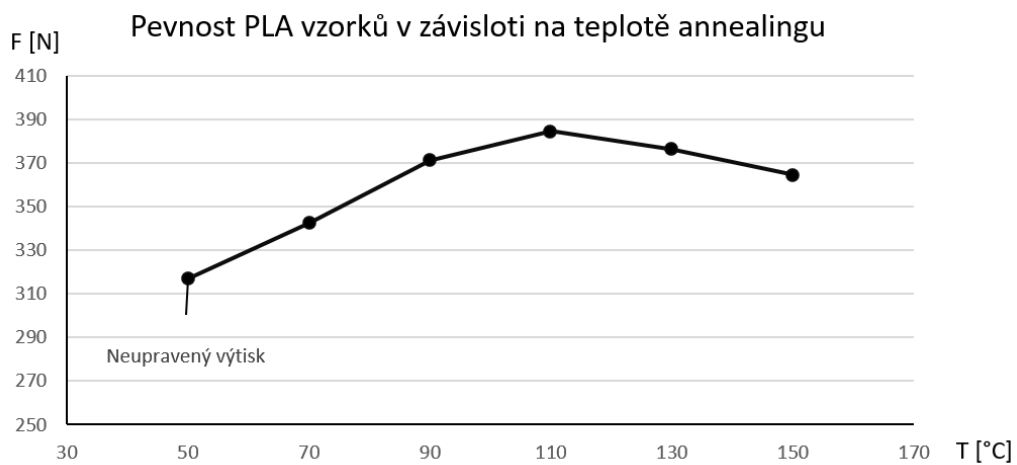
Tabulka 2.3: PLA neupravené podélné

ABS neupravené podélné			
Pořadí	Změřená síla[N]	Počet závaží	Celková síla[N]
1	23	1	192
2	25	1	200
3	23	1	192
4	26	1	204
5	24	1	196
Průměr	24,2	1	196,8

Tabulka 2.4: ABS neupravené podélné

2.5.2 Annealing

Annealované tisky byly upraveny dle sekce 2.3.1



Obrázek 2.9: Závislost pevnosti vzorků upravených annealingem na teplotě

Do grafu 2.9 jsem nanesl průměrné hodnoty síly z tahových zkoušek PLA vzorků, které byly upraveny při různých teplotách.

2.5.3 V sádře přepečené tisky

V sádře přepečené tisky byly upraveny dle sekce 2.4

PET-G

PET-G 185°C 1h podélné			
Pořadí	Změřená síla[N]	Počet závaží	Celková síla[N]
1	36	1	244
2	34	1	236
3	38	1	252
4	36	1	244
5	35	1	240
Průměr	35,8	1	243,2

Tabulka 2.5: PET-G 185°C 1h podélné

Výtisky z měření 2.5 byly velmi pružné a ohebné. Před roztrhnutím se podélně deformovaly.

PET-G 185°C 2h podélné			
Pořadí	Změřená síla[N]	Počet závaží	Celková síla[N]
1	30	2	320
2	29	2	316
3	23	2	292
4	28	2	312
5	26	2	304
Průměr	27,2	2	308,8

Tabulka 2.6: PET-G 185°C 2h podélné



Obrázek 2.10: Vzorek PET-G 185°C 4h vs. neupravený vzorek

Výtisky z měření 2.6 byly o něco málo křehčí než výtisky z měření 2.5. Také už u nich nedocházelo k žádné deformaci, trhaly se podobně jako vzorky z PLA, s rovným průřezem na místě utržení.

PET-G 185°C 4h podélné			
Pořadí	Změřená síla[N]	Počet závaží	Celková síla[N]
1	27	0	108
2	31	0	124
3	26	0	94
4	26	0	94
5	29	0	116
Průměr	26,8	0	107,2

Tabulka 2.7: PET-G 185°C 4h podélné

Výtisky z měření 2.7 měly ve stěnách vpečené větší množství sádry, viz. obrázek 2.10. Byly také výrazně křehčí než předchozí PET-G vzorky. Opět se před roztrhnutím nedeformovaly.

PLA

PLA 165°C 1h podélné			
Pořadí	Změřená síla[N]	Počet závaží	Celková síla[N]
1	29	2	316
2	30	2	320
3	29	2	316
4	29	2	316
5	31	2	324
Průměr	29,8	2	318,4

Tabulka 2.8: PLA 165°C 1h podélné

Výtisky z měření 2.8 byly méně ohebné a křehčí než nepřepečené výtisky. Na první pohled nebyl znatelný rozdíl.

PLA 165°C 2h podélné			
Pořadí	Změřená síla[N]	Počet závaží	Celková síla[N]
1	36	1	244
2	36	1	244
3	36	1	244
4	36	1	244
5	36	1	244
Průměr	36	1	244

Tabulka 2.9: PLA 165°C 2h podélné

Výtisky z měření 2.9 byly na první pohled menší oproti nepřepečeným výtiskům. Zmenšily se ve všech rozměrech o přibližně 10%. Navzájem mezi nimi nebyly větší rozdíly. Došlo k zakulacení ostrých hran. Opět došlo k snížení pružnosti, tentokrát už poměrně výraznému. Vrstvy byly okem ne-

rozpoznatelné. Totéž se dá říct o liniích extruze, s výjimkou některých úseku první vrstvy. Celkově se výtisky podobaly více homogennímu výrobku, než výtisku z FDM tiskárny. Také došlo ke značné změně barvy, tu si vysvětlují vpečením sádry, která je oproti výtisku tmavší, do stěn tisku.

PLA 165°C 4h podélné			
Pořadí	Změřená síla[N]	Počet závaží	Celková síla[N]
1	45	1	280
2	39	1	256
3	36	1	244
4	41	1	264
5	37	1	248
Průměr	39,6	1	258,4

Tabulka 2.10: PLA 165°C 4h podélné

Výtisky z měření 2.10 se vzhledově podobaly výtiskům z měření 2.9. Na první pohled mezi nimi byly patrné vzájemné rozdíly, některé se značně deformovaly. Byly velmi křehké a tvrdé. Došlo k úplnému zaoblení všech ostrých hran.



Obrázek 2.11: Vzorek z měření 2.10 vs. neupravený vzorek

ABS

ABS 200°C 1h podélné			
Pořadí	Změřená síla[N]	Počet závaží	Celková síla[N]
1	21	1	184
2	20	1	180
3	22	1	188
4	21	1	184
5	23	1	192
Průměr	21,4	1	185,6

Tabulka 2.11: ABS 200°C 1h podélné

Výtisky z měření 2.11 se trochu zmenšily. Co se pružnosti týče, byly na tom velmi podobně jako nepřepčené vzorky. Vzhledově vypadaly také stejně, jen na nejvrchnější vrstvě došlo k splynutí linií extruze. Vrstvy byly stále rozeznatelné.

ABS 200°C 2h podélné			
Pořadí	Změřená síla[N]	Počet závaží	Celková síla[N]
1	16	1	164
2	14	1	156
3	15	1	160
4	17	1	168
5	15	1	160
Průměr	15,4	1	161,6

Tabulka 2.12: ABS 200°C 2h podélné

Výtisky z měření 2.12 se viditelně zmenšily, vrstvy nebyly okem rozeznatelné. Stále byly vidět některé linie extruze první vrstvy.

ABS 200°C 4h podélné			
Pořadí	Změřená síla[N]	Počet závaží	Celková síla[N]
1	18	0	72
2	19	0	76
3	19	0	76
4	17	0	68
5	16	0	64
Průměr	17,8	0	71,2

Tabulka 2.13: ABS 200°C 4h podélné

Výtisky z měření 2.13 měly ve stěnách vpečené výrazné množství sádry, byly úplně oranžové. Na první pohled došlo k výraznému zmenšení.

2.6 Diskuse k měření podélných vzorků

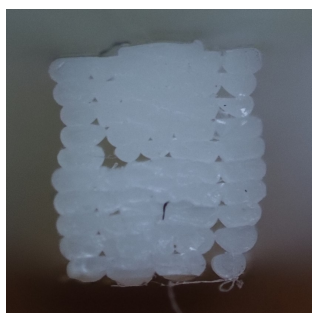
V této sekci naleznete diskusi k výsledkům tahových zkoušek podélných vzorků.

2.6.1 Srovnání vnitřní struktury podélných vzorků PLA zapečených v sádře

Na průřezu který vznikl roztržením měřených vzorků PLA lze ukázkově vidět efekty zapékání na vnitřní strukturu. Na obrázku 2.12 vidíme nepřepečený syrový tisk. V tisku jsou výrazné mezery, jednotlivé linie jsou velmi dobře rozeznatelné.

Výtisk pečený po dobu jedné hodiny jsem do porovnání nepřidával, neboť vypadal velmi podobně výtisku syrovému. Pokud se ale podíváme na výtisk pečený po dobu dvou hodin (obrázek 2.13), můžeme pozorovat splynutí jednotlivých linií extruze s výjimkou několika málo linií z prvních vrstev které jsou stále trochu rozeznatelné.

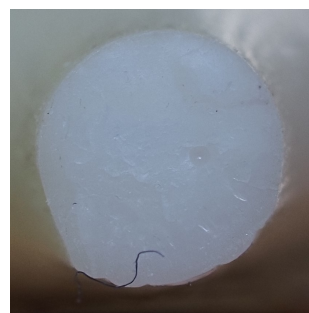
Průřez vzorku pečeného po dobu čtyř hodin (obrázek 2.14) je téměř kulatý, jednotlivé linie extruze už jsou nerozeznatelné. Na tomto vzorku ještě stojí za zmínku malá, téměř přehlédnutelná bublinka. Ve vzorcích pečených delší dobu se tyto kulové bublinky vzduchu vytvořily vždy. Také se vzorek vždy roztrhl v místě s alespoň jednou takovou bublinkou, protože takové místo je mírně slabší.



Obrázek 2.12:
Průřez neupraveným podélným vzorkem PLA



Obrázek 2.13:
Průřez 2h v sádře pečeným podélným vzorkem PLA



Obrázek 2.14:
Průřez 4h v sádře pečeným podélným vzorkem PLA

Důvody objemové komprese

Také lze v tomto splývání hledat příčinu objemové komprese vzorků. Dochází k zaplnění mezer materiálem, tedy ke snížení objemu. Této kompresi jsem chtěl zabránit užitím 100% výplně, bohužel ani ta není úplně bez mezer (viz. obrázek 2.12). Objemovou kompresi vzorků, protože je víceméně konstantní, by šlo kompenzovat zvětšením součástky před tiskem. To jsem zatím nevyzkoušel, nicméně je to prostorem k dalšímu rozšíření této práce.

2.6.2 Krystalinita semi-krystalických vzorků přepečených v sádře

Při zapékání PLA tisků dochází současně ke dvěma důležitým jevům na molekulární úrovni. Probíhá tepelný rozklad řetězců a současně přesun molekul do krystalických struktur. Tyto dva jevy jdou ruku v ruce, neboť kratší řetězce se mohou snáze pohybovat mezi dalšími řetězci a tvořit tak krystalické struktury.

Vliv zkracování řetězců

Čím více tepla materiál pojme, tím více dochází k rozkladu řetězců na kratší řetězce. Když se řetězce zkracují, zhoršují se některé mechanické vlastnosti materiálu, jako například pevnost. Dochází tedy ke snížení molární hmotnosti viz. 1.3.2

Vliv krystalických struktur

Kratší řetězce ochotněji tvoří krystalické struktury. Vyšší podíl krystalické fáze oproti amorfní opět určitým způsobem mění některé vlastnosti materiálu viz. 1.3.3. Vyšší podíl krystalické fáze způsobuje menší ohebnost a větší tvrdost materiálu.

2.6.3 Semi-krystalické termoplasty (PLA a PET-G)

V případě PLA, PET-G a dalších semi-krystalických termoplastů platí, že čím více tepla výtisku dodáme, tím více dojde ke zkrácení řetězců, nebo také snižování molární hmotnosti, a zvyšování podílu krystalické fáze. Je tedy možné dodat výtisku takové množství tepla, aby měl například požadovanou tvrdost, přitom však byl stále dostatečně pevný. V závislosti na užití přepékané součástky tak můžeme dobou pečení ovlivňovat mechanické vlastnosti.

To v mém měření PLA lze vidět na rozdílu mezi měřením 2.9 (PLA 165°C 2h) a 2.10 (PLA 165°C 4h). Výtisky pečené pouze po dobu dvou hodin byly

znatelně slabší než výtisky syrové, ovšem u výtisků pečených po dobu 4 hodin už nejspíše došlo ke vzniku nějakých krystalických struktur, které vzorky trochu posilují.

Naopak u výtisků z 2.8 (PLA 165°C 1h) nejspíše nedošlo jak ke znatelnému rozkladu řetězců, tak ani k tvorbě dalších krystalických struktur. Byly stále velmi podobné nepřepečeným výtiskům. Nejspíše byly pečeny příliš krátce.

U PET-G došlo k největší změně ze všech pečených vzorků. Rozdíl je opět vidět mezi měřením 2.6 (PET-G 185°C 2h) a 2.7 (PET-G 185°C 4h). Při dvouhodinovém zapékání došlo nejspíše k tvorbě krystalických struktur, výtisky byly křehčí a méně ohebné, nedocházelo k podélné deformaci před roztržením. Zároveň byly tyto vzorky výrazně silnější proti vzorkům nepřepečeným.

Naopak u měření 2.7 (PET-G 185°C 4h) nejspíše došlo k výraznému zkrácení řetězců, došlo tedy k výraznému oslabení oproti nepřepečeným vzorkům. Tyto vzorky byly také velmi křehké, jeden jsem zlomil omylem už pouze při šroubování do stroje. To ukazuje na to, že kratší řetězce ochotněji tvoří krystalické struktury, které přidávají materiálu tvrdost a křehkost. Vzorky byly tedy pečeny moc dlouho.

U měření 2.5 (PET-G 185°C 1h) opět nedošlo k výrazné změně, nejspíše tedy byly vzorky pečeny příliš krátce.

Stanovení optimální doby pečení semi-krystalických polymerů

V materiálu dochází současně k tvorbě krystalických struktur, které určité jeho vlastnosti zlepšují a k rozkladu řetězců, což určité jeho vlastnosti zhoršuje. Dala by se tedy najít optimální doba pečení, nebo také optimální dodané množství tepla, při kterém materiál získá námi požadované vlastnosti.

Například pokud bychom chtěli PET-G výtisk, který je pevnější v tahu a zároveň méně ohebný než výtisk nepřepečený, pohybovala by se tato doba někde kolem 2 hodin, viz. 2.6 (PET-G 185°C 2h podélné) vs. 2.2 (PET-G neupravené podélné).

Pro PLA nedovedu tuto dobu určit, ale myslím si, že někde v rozmezí 3-5 hodin při teplotě 165°C bychom takovou dobu našli také, viz. 2.9 (PLA 165°C 2h) vs. 2.10 (PLA 165°C 4h) kdy po 4h pečení nejspíše došlo k tvorbě nějakých krystalických struktur, oproti 2h, kdy případné vzniklé krystalické struktury spíše ve velké míře nevznikly.

Je také ovšem možné, že by k výraznějšímu zvětšení pevnosti došlo již po kratší době, s ohledem na výsledky z annealingu PLA (graf 2.9). Myslím si, že čas zapékání v sádře pro PLA jsem zvolil příliš vysoko.

2.6.4 Amorfní termoplasty (ABS)

U ABS a dalších amorfních termoplastů nemohou ve velké míře vznikat krystalické struktury. Při tepelné úpravě tedy dochází hlavně k rozkladu řetězců. Dochází tak pouze ke zhoršování mechanických vlastností, bez kladného vlivu krystalických struktur.

To lze pozorovat na sestupné tendenci tržné síly vzorků z měření zapékaných ABS výtisků.

Pro ABS a případně jiné amorfní termoplasty, například ASA (akrylonitrilstyrenakrylát) nejsou tepelné úpravy vhodnou metodou post-processingu.

Alternativně pro takové materiály lze využít například vyhlazování povrchu výtisku pomocí studených par acetonu, případně jiného rozpouštědla. To je však metoda využívaná hlavně z estetických důvodů.

2.6.5 Annealing vs. Zapékání v sádře

Annealing a zapékání v sádře jsou principem stejné metody, a snaží se dosáhnout téže věci. Myslím si, že je tedy na místě je vzájemně porovnat. Zároveň mi nepřišlo nutné uvádět diskusi o výsledcích z annealingu samostatně, neboť vše důležité zazní v tomto srovnání.

Deformace

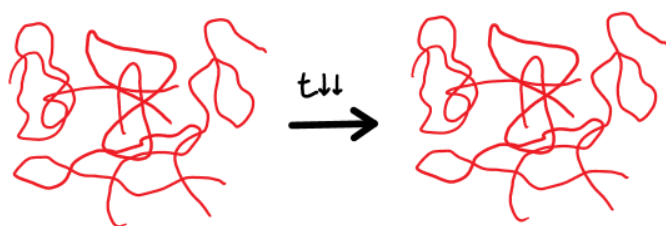
Hlavním rozdílem mezi těmito dvěma metodami je míra deformace. Na obrázku 2.15 vidíme lesklý a zmenšený PET-G vzorek v porovnání s větším, nelesklým PET-G vzorkem. Lesklý vzorek byl upraven pomocí annealingu, nelesklý byl zapéčen v sádře. Při annealingu není vzorek nějak omezen svým okolím v tom, kam se může roztáhnout, spíše roztéct. Důkladně udusaná sádra funguje jako forma, která vzorek udrží v příslušném tvaru.



Obrázek 2.15: PET-G 165°C 2h Annealing vs. Zapékání v sádře

Rychlost chladnutí

Vzorky přepékané v sádře chladnou oproti vzorkům z annealingu výrazně pomaleji. Důvodem k tomu je tepelná kapacita sádry, ve které jsou vzorky zahrabány. Vzorek z annealingu chladne sám a má hmotnost přibližně 3g. Vzorek v sádře chladne pomalu s veškerou sádrrou, která má hmotnost přibližně 1kg. Při rychlém chladnutí dojde k zamrznutí polohy molekul tak, jak zrovna jsou, viz. obrázek 2.16. V případě pozvolného poklesu teploty mohou řetězce zaujímat při pomalejším chladnutí výhodnější polohy v krystalické mřížce viz. obrázek 2.17.[21]



Obrázek 2.16: Vliv prudkého poklesu teploty na semi-krystalický polymer



Obrázek 2.17: Vliv pozvolného poklesu teploty na semi-krystalický polymer

Dosažitelné teploty

Se zapékáním v sádře jsou, hlavně s ohledem na míru deformace, dosažitelné vyšší teploty. Můžeme tedy výtisky péct po kratší dobu v sádře oproti annealingu.

Výpary

Hlavně po tepelné úpravě materiálu který vydává při zahřátí nějaký odér, například ABS, musíme elektrickou troubu řádně vyvětrat. To platí hlavně pro trouby užívané i pro přípravu jídla. Zapékáme-li ovšem výtisk v sádře, takových výparů se do trouby uvolní minimum.

Srovnání výsledků PLA pro annealing a zapékání v sádře

PLA výtisky zapečené v sádře byly slabší než některé výtisky, které prošly annealingem. To si vysvětluji hlavně tím, že jsem neodhadl dobu pečení. Došlo tedy k příliš výraznému zkrácení řetězců, které krystalická struktura už nemohla kompenzovat.

Na druhou stranu PLA výtisky, které prošly annealingem při vyšších teplotách byly silně deformovány. Nedošlo pouze k objemové kompresi, ale i k ohýbání a pokroucení vzorků.

Myslím si, že vhodné by bylo PLA vzorky zapékat v sádře po kratší dobu.

2.7 Plánované měření příčných vzorků

V této sekci stručně uvedu jak plánuji měřit pevnost vzorků s příčně orientovanými vrstvami a proč je to pro tuto práci důležité.

2.7.1 Metoda měření

Na trhacím stroji s rozsahem 250kN plánuji změřit sílu potřebnou k roztrhnutí vzorků s obdélníkovým průřezem o obsahu 40mm². Tyto vzorky se od podélných liší hlavně orientací vrstev, desetinásobně větším průřezem, kvůli snazšímu tisku, a plochými koncovými částmi bez otvoru na matku, který nebyl potřeba kvůli způsobu upnutí do jiného stroje.

2.7.2 Rozdíly mezi příčnými a podélnými vzorky

Od příčných vzorků očekávám výrazně vyšší rozdíl mezi pevností upravených a neupravených výtisků. Hlavním důvodem je lepší prolnutí jednotlivých vrstev, které lze vidět například na obrázku 2.14. Myslím si tedy, že hlavní užití těchto metod spočívá právě v úpravě vzorků s nevhodně orientovanými vrstvami, které nebylo možno vytisknout jinak.

Závěr

Mým hlavním cílem v této práci bylo změřit a zdokumentovat chování tepelně upravených 3D výtisků oproti výtiskům neupraveným. Tento cíl jsem splnil, ale určitě bych chtěl nějaká měření do práce ještě doplnit. Téma práce jsem si zvolil sám, protože jsem chtěl rozšířit své znalosti v oblasti 3D tisku.

V teoretické části jsem popsal strukturní vlastnosti důležité pro chování 3D tisků. Začal jsem s jednoduchými strukturami v podobě vrstev, perimetrů a výplně. Následně jsem došel až k uspořádání jednotlivých molekul v termoplastech. Poté jsem stručně popsal jednotlivé materiály, které jsem v práci využíval. Nakonec jsem představil viskozimetrii.

V experimentální části jsem uvedl výsledky měření molární hmotnosti PLA pomocí viskozimetrie. Následně jsem představil 3D tištěné vzorky s podélně orientovanými vrstvami a svůj postup pro měření jejich tržné síly. Pro toto měření jsem sestavil vlastní jednoduchý trhací stroj. Také jsem představil dva způsoby tepelné úpravy, které jsem v práci zkoumal. Dále jsem uvedl výsledky svých tahových zkoušek, kterých jsem provedl prozatím přibližně 100, a v diskusi je porovnal s teoretickou částí. Zde jsem nenarazil na žádné neočekávané chování, zjistil jsem ale, že jsem neodhadl vhodné množství tepla dodané PLA tiskům, u kterých tak docházelo ke snižování pevnosti.

Na konci experimentální části jsem psal o plánovaném měření vzorků s příčně orientovanými vrstvami, které plánuji v nejbližší budoucnosti doplnit. Rád bych také jinou metodou než viskozimetrií zkusil změřit molární hmotnosti ABS a PET-G. Tato případná analytická měření jsou drobnou

odchylkou od původního směřování mé práce, ovšem analytické metody mě v průběhu mého výzkumu k práci velmi zaujaly.

Literatura

1. *The Complete History of 3D printing: From 1980 to 2022*. 2021. Dostupné také z: <https://www.3dsourced.com/guides/history-of-3d-printing/>.
2. PRŮŠA, Josef; BACH, Martin; OLEJNÍK, Jon. FDM/FFF. In: *Basics of 3D printing with Josef Prusa*. Prusa Research a.s., 2020, s. 11.
3. *Creality Ender 3 (PRO) vs Prusa i3 MK3S*. 2020. Dostupné také z: <https://all3dp.com/2/creality-ender-3-pro-vs-prusa-i3-mk3s/>.
4. SIMMONS, Jay. *3D print infill patterns explained*. 2019. Dostupné také z: <https://the3dbros.com/3d-print-infill-patterns-explained/>.
5. ALVAREZ, Kenny; LAGOS, Rodrigo; AIZPUN, Miguel. Investigating the influence of infill percentage on the mechanical properties of fused deposition modelled ABS parts. *Ingeniería e Investigación*. Prosiniec 2016, roč. 36, s. 110–116. Dostupné z DOI: [10.15446/ing.investig.v36n3.56610](https://doi.org/10.15446/ing.investig.v36n3.56610).
6. PROKOPOVÁ, Irena. Chemická a fyzikální struktura polymerů. In: *Makromolekulární Chemie*. Vydavatelství VŠCHT, 2007, 26–37.
7. PROKOPOVÁ, Irena. Nadmolekulová struktura polymerů. In: *Makromolekulární Chemie*. Vydavatelství VŠCHT, 2007, 41–46.
8. *Thermoplastic*. Wikimedia Foundation, 2023. Dostupné také z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Thermoplastic>.

9. *Reaktoplast*. Wikimedia Foundation, 2023. Dostupné také z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Reaktoplast>.
10. PROKOPOVÁ, Irena. Teplota skelného přechodu. In: *Makromolekulární Chemie*. Vydavatelství VŠCHT, 2007, 49–52.
11. HARVEY, J. Paul. Theoretical Strength Comparison of Bioabsorbable (PLLA) Plates and Conventional Stainless Steel and Titanium Plates Used in Internal Fracture Fixation. In: *Clinical and laboratory performance of Bone Plates*. Ed. GAMES, Robert F. ASTM, 1994, s. 51.
12. *Polylactic acid*. Wikimedia Foundation, 2023. Dostupné také z: https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid.
13. *Acrylonitrile butadiene styrene*. Wikimedia Foundation, 2022. Dostupné také z: https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylonitrile_butadiene_styrene#cite_note-4.
14. *Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer*. Encyclopædia Britannica, inc., [b.r.]. Dostupné také z: <https://www.britannica.com/science/acrylonitrile-butadiene-styrene-copolymer>.
15. *Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) typical properties generic ABS*. [B.r.]. Dostupné také z: <https://web.archive.org/web/20160919122531/https://plastics.ulprospector.com/generics/1/c/t/acrylonitrile-butadiene-styrene-abs-properties-processing>.
16. TURNER, S.R.; LIU, Y. 5.14 - Chemistry and Technology of Step-Growth Polyesters. In: MATYJASZEWSKI, Krzysztof; MÖLLER, Martin (ed.). *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Amsterdam: Elsevier, 2012, s. 311–331. ISBN 978-0-08-087862-1. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00143-6>.
17. *Polyethylene terephthalate*. Wikimedia Foundation, 2023. Dostupné také z: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate.
18. BROŽEK, Jiří. Viskozimetrie. In: *Fyzikální Chemie polymerů*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019, 116–133.

19. VAN DIJK, J. A.; SMIT, J. A.; KOHN, F. E.; FEIJEN, J. Characterization of poly(d,L-lactic acid) by gel permeation chromatography. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1983, roč. 21, č. 1, 197–208. Dostupné z DOI: [10.1002/pol.1983.170210121](https://doi.org/10.1002/pol.1983.170210121).
20. [B.r.]. Dostupné také z: https://vorondesign.com/voron_switchwire.
21. STOY, Artur. *Úvod do Makromolekulární Chemie*. SNTL, 1973.

Seznam obrázků

1.1	Průša i3 MK3 a Creality Ender 3[3]	11
1.2	Slicing králíčka	12
1.3	Pohled na vrstvu shora	13
1.4	Vzory výplně z programu Slic3r[4]	14
1.5	Maximální střední tahová síla vs. procento výplně	15
1.6	Podélné vrstvy	15
1.7	Příčné vrstvy	16
1.8	Vrstvy s jiným úhlem	17
1.9	Nečistota na průřezu tiskem	18
1.10	Lineární, rozvětvená a sesíťovaná makromolekula	21
1.11	Krystalický, amorfni a semi-krystalický polyethylen	21
1.12	Kulička a polymerní roztoky	29
2.1	Viskozimetr s hustoměrem Anton Paar	31
2.2	Tiskárna použitá k tisku vzorků	33
2.3	Nákres měřeného podélného vzorku [mm]	34
2.4	Nákres první verze měřeného vzorku [mm]	35
2.5	Graf závislosti síly na čase z LabQuestu	37
2.6	Trhací stroj	38
2.7	Schéma trhacího stroje	38
2.8	Zlomené vzorky, síla kolmá na rovinu vrstev	41
2.9	Závislost pevnosti vzorků upravených annealingem na teplotě	43
2.10	Vzorek PET-G 185°C 4h vs. neupravený vzorek	45

2.11	Vzorek z měření 2.10 vs. neupravený vzorek	47
2.12	Průřez neupraveným podélným vzorkem PLA	50
2.13	Průřez 2h v sádře pečeným podélným vzorkem PLA	50
2.14	Průřez 4h v sádře pečeným podélným vzorkem PLA	50
2.15	PET-G 165°C 2h Annealing vs. Zapékání v sádře	54
2.16	Vliv prudkého poklesu teploty na semi-krystalický polymer . .	55
2.17	Vliv pozvolného poklesu teploty na semi-krystalický polymer .	55

Seznam tabulek

2.1	Navážky PLA v chloroformu	32
2.2	PET-G neupravené podélné	42
2.3	PLA neupravené podélné	42
2.4	ABS neupravené podélné	43
2.5	PET-G 185°C 1h podélné	44
2.6	PET-G 185°C 2h podélné	44
2.7	PET-G 185°C 4h podélné	45
2.8	PLA 165°C 1h podélné	46
2.9	PLA 165°C 2h podélné	46
2.10	PLA 165°C 4h podélné	47
2.11	ABS 200°C 1h podélné	48
2.12	ABS 200°C 2h podélné	48
2.13	ABS 200°C 4h podélné	49

Seznam vzorců

1.1	Polyethylen	19
1.2	Kyselina polyléčná (PLA)	24
1.3	Laktid (dimer)	24
1.4	Akrylonitrilbutadienstyren (ABS)	25
1.5	ABS struktura	25
1.6	Polyethylen tereftalát modifikovaný glykolem (PET-G)	27