

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023

Bc. Taras Kaleniuk

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE
MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

**VÝVOJ ÚČINNÉHO UNIVERZÁLNÍHO ADHEZIVNÍHO
PROSTŘEDKU NA BÁZI LATEXU S APLIKACÍ PRO FFF 3D TISK**

Bc. Taras Kaleniuk

Diplomová práce

2023

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
OF MACROMOLECULAR MATERIALS

**DEVELOPMENT OF THE EFFECTIVE UNIVERSAL LATEX-BASED
ADHESIVE WITH THE APPLICATION FOR FFF 3D PRINTING**

Bc. Taras Kaleniuk

Master thesis

2023

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Taras Kaleniuk**
Osobní číslo: **C20565**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **Vývoj účinného univerzálního adhezivního prostředku na bázi latexu s aplikací pro FFF 3D tisk**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Připravte modelové latexy na bázi methylmethakrylátu, styrenu, butylakrylátu, kyseliny methakrylové a sodné soli kyseliny 4-styrenulfonové. Vyhodnoťte základní vlastnosti připravených latexů.
3. Posuďte vliv kopolymerního složení latexu, zejména z pohledu obsahu stavebních jednotek sodné soli kyseliny 4-styrenulfonové, na adhezivní účinnost povrchové úpravy při Fused Filament Fabrication (FFF) 3D tisku polymerních filamentů na bázi polypropylenu, polyethylenu a polyamidu, jakožto materiálů vyznačujících se nedostatečnou přilnavostí k tiskové podložce.
4. Zhodnoťte čistitelnost a odstranitelnost latexové adhezivní úpravy z 3D produktů a skleněné tiskové podložky.
5. Připravené latexové adhezivní prostředky porovnejte s komerčními typy adhezivních přípravků.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Jana Machotová, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Školitel specialista diplomové práce: **Ing. Lucie Zárybnická, Ph.D.**

Datum zadání diplomové práce: **23. prosince 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. David Veselý, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem „Vývoj účinného univerzálního adhezivního prostředku na bázi latexu s aplikací pro FFF 3D tisk“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše. Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 15.05.2023

Bc. Taras Kaleniuk

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucí mé diplomové práce doc. Ing. Janě Machotové, Ph.D. za odborné vedení, poskytnutí materiálů a poskytnutí cenných rad a připomínek, které se týkaly této práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Petru Reslu za veškerou pomoc s 3D tiskem a všem ostatním, kteří se na tvorbě této práce podíleli.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0 /0.0 /16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



ANOTACE

Součástí této diplomové práce je literární rešerše zabývající se Fused Filament Fabrication (FFF) technologií 3D tisku. Dále jsou zde popsány historie a technologie 3D tisku, výzvy při práci s 3D tiskem, tradiční a netradiční filamenty, emulzní polymerace a adheziva pro 3D tisk. Hlavním předmětem diplomové práce však byla příprava latexů a jejich aplikace jakožto adhezivních mezivrstev při FFF 3D tisku z polypropylenu, polyethylenu a polyamidu. Připravené latexové adhezivní prostředky byly porovnány s komerčními typy adhezivních přípravků. Byla také zhodnocena čistitelnost a odstranitelnost latexové adhezivní úpravy z 3D produktů a skleněné tiskové podložky. Byl posuzován vliv kopolymerního složení latexů z pohledu obsahu stavebních jednotek sodné soli kyseliny 4-styrensulfonylové na adhezivní účinnost povrchové úpravy při FFF 3D tisku polymerních filamentů na bázi polypropylenu a polyamidu, které se vyznačují nedostatečnou přilnavostí k tiskové podložce.

KLÍČOVÁ SLOVA

FFF 3D tisk, latex, emulzní polymerace, polypropylenový filament, nylonový filament, adhezivní mezivrstva.

TITLE

Development of the effective universal latex-based adhesive with the application for FFF 3D printing

ANNOTATION

A part of this thesis is a literary research focused on FFF 3D printing technology. It also describes the history and technology of 3D printing, challenges when working with 3D printing, traditional and non-traditional filaments, emulsion polymerization and adhesives for 3D printing. The main subject of the thesis was the preparation of latexes and their application as adhesive interlayers in FFF 3D printing from polypropylene, polyethylene and polyamide. The prepared latex-based adhesives were compared with the commercial adhesives. Furthermore, the cleanability and removability of latex adhesive treatment from 3D products and glass printing mat were also evaluated. The influence of the copolymer composition of latexes from the point of view of the content of the building units of the sodium salt of 4-styrene sulfonic acid, on the adhesion efficiency of the surface treatment during FFF 3D printing of polymer filaments based on polypropylene and polyamide, which are characterized by insufficient adhesion to the printing substrate, was assessed.

KEY WORDS

FFF 3D printing, latex, emulsion polymerization, polypropylene filament, nylon filament, adhesive interlayer.

OBSAH

| | |
|--|----|
| SEZNAM TABULEK | 13 |
| SEZNAM ILUSTRACÍ | 15 |
| SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK | 16 |
| ÚVOD | 17 |
| 1 Teoretická část | 18 |
| 1.1 Historie 3D tisku | 18 |
| 1.2 Technologie 3D tisku | 19 |
| 1.3 FFF technologie 3D tisku | 20 |
| 1.4 Výzvy při práci s 3D tiskem | 22 |
| 1.5 Tradiční polymerní filamenty pro FFF 3D tisk | 26 |
| 1.6 Netradiční polymerní filamenty pro FFF 3D tisk | 28 |
| 1.7 Adheziva pro 3D tisk | 30 |
| 1.8 Emulzní polymerace | 32 |
| 2 Experimentální část | 35 |
| 2.1 Přehled použitých chemikálií | 35 |
| 2.2 Filamenty použité pro 3D tisk | 35 |
| 2.3 Komerční adheziva | 37 |
| 2.4 Postup syntézy latexů | 41 |
| 2.6 Popis 3D tisku | 43 |
| 2.7 Popis experimentálních metod | 45 |
| 2.7.1 Stanovení obsahu sušiny | 45 |
| 2.7.2 Stanovení konverze | 45 |
| 2.7.3 Stanovení pH | 46 |
| 2.7.4 Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda | 46 |
| 2.7.5 Stanovení hustoty | 46 |
| 2.7.6 Stanovení velikosti částic a zeta potenciálu | 47 |
| 2.7.7 Stanovení minimální filmotvorné teploty latexu | 47 |
| 2.7.8 Stanovení stability při skladování latexu | 47 |

| | |
|--|----|
| 2.7.9 Stanovení rozpustností ve vodě | 48 |
| 2.7.10 Stanovení lesku adhezivní mezivrstvy..... | 48 |
| 2.7.11 Vyhodnocení vzhledu adhezivní mezivrstvy | 48 |
| 2.7.12 Zkouška odolnosti adhezivní mezivrstvy vůči methylethylketonu | 49 |
| 2.7.13 Zkouška odolnosti adhezivní mezivrstvy vůči destilované vodě | 49 |
| 2.7.14 Stanovení adheze mezivrstvy odtrhovou zkouškou..... | 50 |
| 2.7.15 Stanovení čistitelnosti ve vodě | 50 |
| 2.7.16 Stanovení přilnavosti adhezivní mezivrstvy mřížkovou zkouškou | 50 |
| 2.7.17 Stanovení kontaktního úhlu s vodou | 51 |
| 3 Výsledky a diskuze..... | 52 |
| 3.1 Výsledky experimentálních metod..... | 52 |
| 3.1.1 Charakteristické vlastnosti připravených latexů | 52 |
| 3.1.2 Viskozita a filmotvorné vlastnosti latexů | 53 |
| 3.1.3. Stabilita latexů | 56 |
| 3.1.4 Stanovení rozpustnosti ve vodě adhezivních filmů | 57 |
| 3.1.5 Lesk a vzhled adhezivních filmů | 59 |
| 3.1.6 Odolnost adhezivních filmů vůči MEK a vodě | 62 |
| 3.1.7 Tenziometrická měření adhezivních filmů | 66 |
| 3.1.8 Stanovení přilnavosti adhezivních filmů ke skleněné tiskové podložce | 67 |
| 3.1.9 Stanovení čistitelnosti adhezivních filmů..... | 69 |
| 3.2 3D tisk | 71 |
| ZÁVĚR..... | 78 |
| POUŽITÁ LITERATURA | 80 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| Tabulka 1: Obecné vlastnosti termoplastických filamentů..... | 28 |
| Tabulka 2: Monomery použité pro syntézu latexů. | 35 |
| Tabulka 3: Vlastnosti Polypropylene Lumicene® MR60MC2 filamentu..... | 36 |
| Tabulka 4: Vlastnosti Nylon FX256 filamentu..... | 36 |
| Tabulka 5: Vlastnosti LDPE LD 605BA filamentu..... | 37 |
| Tabulka 6: Informace o fyzikálních vlastnostech PrintaFix AprintaPro. | 37 |
| Tabulka 7: Technická specifikace pro lepicí tyčinku pro PA (MAGIGOO)..... | 38 |
| Tabulka 8: Informace o fyzikálních vlastnostech Nano–polymerního lepidla Vision Miner...39 | |
| Tabulka 9: Násada reakčních komponent do reaktoru..... | 41 |
| Tabulka 10: Složení monomerní násady a teplota skelného přechodu (T_g) vypočítaná na základě Foxovy rovnice z T_g odpovídajících homopolymerů. | 42 |
| Tabulka 11: Kritéria pro hodnocení vizuálních vlastností adhezivních mezivrstev..... | 49 |
| Tabulka 12: Obsah sušiny, hustota, pH a konverze připravených nealkalizovaných latexů. | 53 |
| Tabulka 13: Výsledky viskozity a MFT připravených latexů před a po alkalizaci. | 54 |
| Tabulka 14: Výsledky velikosti částic a zeta potenciálu připravených nealkalizovaných latexů ihned po syntéze | 55 |
| Tabulka 15: Výsledky velikosti částic, zeta potenciálu a stability při skladování připravených latexů po 30 dnech | 56 |
| Tabulka 16: Stanovení lesku a vzhledu adhezivních filmů před alkalizací..... | 60 |
| Tabulka 17: Stanovení lesku adhezivních filmů po alkalizaci. | 61 |
| Tabulka 18: Stanovení lesku adhezivních filmů na bázi komerčních adheziv. | 61 |
| Tabulka 19: Výsledky stanovení kontaktního úhlu s vodou adhezivních filmů připravených z nealkalizovaných a alkalizovaných latexů..... | 66 |
| Tabulka 20: Výsledky stanovení kontaktního úhlu s vodou adhezivních filmů připravených z komerčních adheziv. | 67 |
| Tabulka 21: Výsledky stanovení adheze adhezivních filmů odtrhovou zkouškou a mřížkovou zkouškou..... | 68 |
| Tabulka 22: Výsledky stanovení adheze adhezivních filmů připravených z komerčních adheziv odtrhovou zkouškou a čistitelnosti adhezivní úpravy ve vodě. | 69 |
| Tabulka 23: Výsledky stanovení čistitelnosti adhezivní úpravy ve vodě u adhezivních filmů připravených z nealkalizovaných a alkalizovaných latexů..... | 70 |
| Tabulka 24: Hodnocení adheze tištěného objektu k tiskové podložce opatřené adhezivním | |

| | |
|--|----|
| filmem..... | 72 |
| Tabulka 25: Výsledky stanovení adheze tištěných objektů z PP a PA filamentů k latexové adhezivní mezivrstvě odtrhovou zkouškou..... | 76 |
| Tabulka 26: Výsledky adheze tištěných objektů z PP a PA filamentů k adhezivní mezivrstvě z komerčních adheziv, stanovené odtrhovou zkouškou..... | 77 |

SEZNAM ILUSTRACÍ

| | |
|---|----|
| Obrázek 1: Princip technologie FFF 3D tisku. | 20 |
| Obrázek 2: Bělavé skvrny od kyanoakrylátového adhezivního prostředku okolo lepeného spoje. | 30 |
| Obrázek 3: PrintaFix AprintaPro. | 37 |
| Obrázek 4: Lepicí tyčinka pro PA (MAGIGOO). | 38 |
| Obrázek 5: Adhezivní sprej DimaFix. | 38 |
| Obrázek 6: 3D Jake Adheasy Spray. | 39 |
| Obrázek 7: Nano–polymerní lepidlo Vision Miner. | 39 |
| Obrázek 8: 3D Jake EasyAdheasy. | 40 |
| Obrázek 9: Lepicí tyčinka pro PP (MAGIGOO). | 40 |
| Obrázek 10: Sprejové lepidlo 3DLAC Plus. | 40 |
| Obrázek 11: PrintaStick AprintaPro. | 41 |
| Obrázek 12: FFF 3D tiskárna "Dreamer". | 44 |
| Obrázek 13: Schéma modelového 3D objektu. | 44 |
| Obrázek 14: Rozpustnost ve vodě u adhezivních filmů z nealkalizovaných a zalkalizovaných latexů. | 58 |
| Obrázek 15: Rozpustnost ve vodě u filmů z komerčních adheziv. | 59 |
| Obrázek 16: Výsledky stanovení odolnosti adhezivních filmů připravených z nealkalizovaných a alkalizovaných latexů vůči působení MEK. | 63 |
| Obrázek 17: Výsledky stanovení odolnosti adhezivních filmů připravených z nealkalizovaných a alkalizovaných latexů vůči působení destilované vody. | 64 |
| Obrázek 18: Výsledky stanovení odolnosti adhezivních filmů připravených z komerčních adhezivních prostředků vůči působení MEK a destilované vody. | 65 |
| Obrázek 19: Dobrá a), špatná b), částečná adheze c) PP výtisku s použitím latexové adhezivní mezivrstvy. | 73 |
| Obrázek 20: Dobrá a), částečná b), špatná adheze c) PA výtisku s použitím latexové adhezivní mezivrstvy. | 74 |

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

| | |
|----------------|--------------------------------------|
| ABS | Akrylonitril–butadien–styren |
| BA | n –Butylakrylát |
| CAD | „Computer aided design“ |
| CEP | Konvenční emulzní polymerace |
| CMC | Kritická micelární koncentrace |
| DIY | „Udělej si sám“ |
| DOD | „Drop on drop deposition“ |
| DOS | „Drop on solid deposition“ |
| FDM | „Fused Deposition Modeling“ |
| FFF | „Fused Filament Fabrication“ |
| HIP | Houževnatý polystyren |
| KMA | Kyselina methakrylová |
| LDPE | Low–density polyethylene |
| MEK | Methylethylketon |
| MFT | Minimalní filmotvorná teplota |
| MMA | Methylmethakrylát |
| NaSS | Sodná sůl kyseliny 4 –styrenulfonové |
| PA | Polyamid |
| PA66 | Nylon |
| PC | Polykarbonát |
| PE | Polyethylen |
| PEEK | Polyetheretherketon |
| PEI | Polyetherimid |
| PLA | Kyselina polyléčná |
| PP | Polypropylen |
| PVAc | Polyvinylacetát |
| SFEP | Emulzní polymerace bez tenzidu |
| SLA | „Stereolitography“ |
| SLM | „Selective laser melting“ |
| SLS | „Selective laser sintering“ |
| St | Styren |
| STL | „Standard Triangle Language“ |
| T _g | Teplota skelného přechodu |

ÚVOD

3D tisk je jedním z nejmodernějších a nejvíce perspektivních výrobních přístupů. I když vznikl nedávno, 3D tisk se pořád vyvíjí, vznikají nové techniky tisku, zlepšují se tiskárny. Jednou z nejrozšířenějších je metoda „Fused Filament Fabrication“ (FFF), která používá různé termoplasty jako polystyren, polykarbonát a další k vytvoření 3D struktur, které často mají složitou geometrii. Termoplasty jako filameny mají výborné fyzikálně–mechanické vlastnosti, a proto díly z nich vyrobené se aplikují v nejrůznějších oblastech. Dřív se 3D tisk používal jenom pro prototypování, ale v dnešní době se stále více používá i jako součást tradičního výrobního procesu a nachází uplatnění v automobilovém, leteckém i lékařském průmyslu.

V různých technikách 3D tisku se čím dál tím více používají polymery. V současné době stále existuje problém s množstvím polymerů, které se využívají ve FFF 3D tisku, i když 3D tiskárny tohoto typu se pořád vyvíjejí. Jenom některé z polymerů mohou být použity jako filameny. Racionální otázka je, proč nejsou široce využívány v 3D tisku typické termoplasty, které nacházejí široké uplatnění ve tradičních výrobních metodách. Odpověď je jednoduchá, některé polymery vykazují špatné mechanické, fyzikální nebo chemické vlastnosti při tomto moderním výrobním procesu. Například, špatná adheze a odlupování od povrchu tiskové podložky v případě polypropylenových, polyethylenových a polyamidových 3D struktur vyrobených pomocí FFF 3D tisku je velkým nedostatkem, jehož vyřešení by vedlo k rozšíření používání těchto polymerních materiálů v FFF 3D tisku. Jedním z možných způsobů vyřešení problému špatné adheze termoplastů k povrchu, na kterém probíhá FFF 3D tisk, je vytvoření adhezivní mezivrstvy mezi filamentem a povrchem tiskové podložky.

Cílem této diplomové práce byl vývoj účinného univerzálního adhezivního prostředku na bázi latexu s aplikací pro FFF 3D tisk polymerních filamentů z polypropylenu, polyethylenu a polyamidu, jakožto materiálů vyznačujících se nedostatečnou přilnavostí k tiskové podložce. Vyvíjený adhezivní prostředek byl použit k vytvoření adhezivní mezivrstvy mezi tiskovou podložkou a tištěným polymerním materiálem. Byla hodnocena zejména adhezivní účinnost latexové mezivrstvy na kvalitu tisku, ale i snadnost odstranění mezivrstvy z polymerního výtisku a tiskové podložky.

1 Teoretická část

1.1 Historie 3D tisku

3D tisk je vysoce žádaný výrobní přístup, protože umožňuje konstrukci návrhů se složitými geometriemi a architekturami, které nejsou možné běžnými výrobními procesy. [1] Historie 3D tisku se začíná v 80. letech 20. století. Charles Hull vytvořil první 3D tištěný díl 9. března 1983 a pak v patentu vydaném v srpnu 1984 popsal způsob a zařízení pro výrobu pevných předmětů nanášením materiálu vrstva po vrstvě (layer-by-layer). Tak byla patentována technologie stereolitografií (SLA). O dva roky později Charles Hull založil 3D System, společnost vyrábějící a prodávající výrobní stroje. [2] Další technologie aditivní výroby nazvaná selektivní laserové sintrování (SLS) byla vynalezena na Texaské univerzitě. Technologie spočívá v tavení částic prášku laserovým paprskem. Příslušný americký patent na technologii SLS byl vydán v roce 1989 C.R. Deckardovi. [2]

Již na konci 80. let vyvinul C.S. Crump technologii „Fused Deposition Modeling“. Tuto metodu a přístroj si C.S. Crump nechal patentovat v roce 1992 a založil Stratasys Inc. [2] FFF/FDM (Fused Filament Fabrication/ Fused Deposition Modeling) jsou totožné metody s tím rozdílem, že FDM je registrovaná ochranná značka společnosti Stratasys Inc., což znamená, že ji ostatní výrobci FDM tiskáren nemohou používat. Jedná se o nanášení roztaveného materiálu v tenké vrstvě. Dva stavební materiály – modelovací a podpůrný. Tloušťka vrstvy cca 0,25 mm. Vzniká minimální odpad. Nevýhodou je velká tloušťka vrstvy a nerovný povrch vodorovné vrstvy.

Až do počátku 21. století byly 3D tiskárny docela drahé a běžně používané jenom v průmyslových odvětvích pro výrobu prototypů. Přibližně v roce 2005 se začaly iniciativy s cílem nabídnout jednotlivcům levné tiskárny. V tomto roce byl na Univerzitě Bath realizován projekt A. Bowyera s cílem vyvinout 3D tiskárnu, která by byla schopna vyrobit většinu vlastních dílů. Tiskárna se skládala z 3osého robota a používala techniku FFF. Osloveným trhem byli jednotlivci („udělej si sám“, zkráceně DIY), kteří byli vyzváni k úpravě a výrobě částí vlastních tiskáren. Podobná iniciativa proběhla v roce 2006 na Univerzitě Cornell v USA. Open-source revoluce vyvolala velkou demokratizaci aditivní výroby, takže prakticky si lidé mohli dovolit vytvářet předměty sami. [2]

Skutečnou revolucí ale bylo působivé rozšíření spotřebitelského 3D tisku. Vzniklo hnutí propagující 3D tisk, vytvářely se komunity tvůrců. Popularizátorem tohoto procesu byl

N. Gershenfield, který od počátku 21. století v Media Lab v Massachusetts Institute of Technology pořádal kurzy s názvem „Jak vyrobit (téměř) cokoliv“. Od té doby došlo k explozi nových patentů včetně vylepšení známých technologií a zavedení nových. Vedle tradičních materiálů se zavádějí, testují a používají nové materiály, nemluvě o neobvyklých materiálech pro nové aplikace. [2]

1.2 Technologie 3D tisku

Technologie 3D tisku trojrozměrných (3D) struktur vrstva po vrstvě vychází přímo z kreslení pomocí počítačem podporovaného designu (CAD). [3] Trojrozměrný objekt je navržen v CAD softwaru, ten je následně exportován do souboru formátu „Standard Triangle Language“ (STL). Soubor ve vybraném formátu je importován do vhodného tiskového softwaru, zde jsou nastaveny veškeré předvolby tisku tiskovými metodami vlastní, také je zde zvolena poloha tištěného objektu. Z tiskového softwaru je po nastavení všech předvoleb exportován tzv. G –code, to je v podstatě seznam veškerých potřebných instrukcí pro danou tiskárnu, podle kterých je tiskárna schopna objekt vytisknout. Dále je G –code nahrán nebo poslán do tiskárny a podle postupu tiskárny vlastní je navržený objekt realizován, vytisknut. V závěru po dokončení tisku může následovat úprava objektu dle zvolené tiskové technologie nebo dle charakteru vytištěného objektu a charakteru materiálového uspořádání vytištěného objektu. [4]

Byly vyvinuty různé technologie 3D tisku s různými funkcemi. Podle normy ASTM F2792 existují tyto typy technologie 3D tisku: [4]

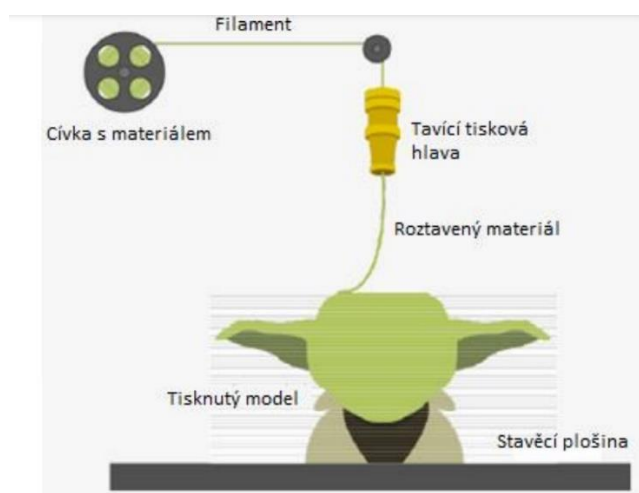
- DOS (Drop on solid deposition);
- SLS (Selective laser sintering);
- SLM (Selective laser melting);
- DOD (Drop on drop deposition);
- SLA (Stereolithography);
- Pressure assisted syringe.

Základní technologie 3D tisku jsou však pouze tři: [4]

- Prášková solidifikace;
- Kapalná solidifikace;
- FDM/FFF 3D tisk (Fused deposition modeling/Fused Filament Fabrication).

1.3 FFF technologie 3D tisku

FFF, označovaná také FDM, je nejrozšířenější metoda 3D tisku. U této technologie jsou tiskovým materiálem termoplasty, které se používají ve formě tiskové struny neboli filamentu. Polymerní struna je přiváděna do vyhřívané vytlačovací tiskové hlavy, což umožňuje 3D dávkování výsledných polymerních tavenin. [5] Pomocí tiskové hlavy probíhá vytváření tenké vrstvy filamentu na podložce (Obr. 1). Poté na první vrstvě probíhá tisk další vrstvy, dále tisk každé nové vrstvy probíhá na předchozí vrstvě. Tisková hlava se vždy po dokončení dané vrstvy zdvihne o výšku vrstvy a pokračuje vytvořením vrstvy následující. Tisk pokračuje tímto způsobem až do doby, než je nanesena poslední vrstva objektu. [4]



Obrázek 1: Princip technologie FFF 3D tisku. [6]

Procesní parametry FFF 3D tisku jsou důležitou součástí výroby pro dosažení očekávaných výsledků. Parametry procesu FFF 3D tisku lze kategorizovat následovně:

- parametry výroby – tloušťka/výška vrstvy, průměr trysky, průtok, rychlost tisku, výplň, rastrový vzor, počet obrysů/obvodů (šířka obrysu), atd;
- orientace stavby – obvykle jsou zkušební vzorky orientovány horizontálně, vertikálně nebo laterálně, ale mohou být použity i jiné orientace;
- teplotní podmínky – teplota prostředí, teplota vytlačování, teplota lože nebo platformy.

Orientace stavby popisuje způsob, jakým je daná součást seřizena na stavební platformě se třemi hlavními osami X, Y a Z dané obráběcí tiskárny. Rastrový úhel označuje směr ukládání materiálu podél stavební oblasti v ose X v použité FFF tiskárně. Obecně se úhel rastru může měnit od 0° do 90°. Orientace stavby má vliv na tlakové a mechanické vlastnosti tištěného

výrobku. Orientace 0° má nejvyšší mez pevnosti a mez kluzu v důsledku zarovnání molekul rovnoběžně s osou napětí, které probíhá při této orientaci. Orientace 45° až 90° jsou nejslabší. Slabé spojení mezi vrstvami může působit jako zdroj pro delaminaci vrstev. Například, u akrylonitril–butadien–styrenu (ABS) pevnost v tlaku a pevnost v tahu klesá při změně orientace stavby od 0° do 90° . [7]

Výška vrstvy se označuje jako množství materiálu uloženého podél svíslé osy FFF tiskárny v jednom průchodu. Výška nánosu materiálu bude vždy menší než průměr trysky extrudéru. Tento parametr zcela závisí na průměru špičky extrudéru. V ohybových a rázových vlastnostech vyrobené součásti hraje výška vrstvy nevyhnutelnou roli. Pro lepší ohybové vlastnosti je navržena minimální tloušťka vrstvy. Zvýšená tloušťka vrstvy vykazuje dobré rázové vlastnosti. [7]

Rychlost tisku lze definovat jako rychlost posuvu stavební trysky při ukládání materiálu na stavební plošinu podél roviny XY. Doba tisku komponent je přímo závislá na rychlosti tisku. Rychlost tisku má také dominantní vliv na deformaci stavebního dílu. To je způsobeno značným množstvím zbytkového napětí, které vzniká během ukládání materiálu, což je výsledkem rychlejšího procesu vytlačování. Vliv rychlosti tisku je však při tisku tenčích vrstev považován za nevýznamný. [7]

Vzor výplně je metodika používaná k tisku vnitřní struktury tištěné součásti. K dispozici je mnoho vzorů výplně, jako je šestiúhelníkový, lineární a diamantový atd. Běžně používaný vzor výplně pro FFF 3D tisk je hexagonální vzor. Vzor výplně má vliv na mechanické vlastnosti. Je nutné pečlivě vybírat vzor výplně, protože například jeden vzor by mohl poskytnout lepší výsledky pro tahové nebo tlakové vlastnosti, zatímco další vzor nemusí být vhodný pro součást vystavenou jiným typům zatížení. [7]

Teplota udržovaná uvnitř topné trysky v FFF 3D tiskárně před vytlačováním materiálu se nazývá teplota vytlačování. Ovlivňuje viskozitu materiálu použitého pro tisk, čímž ovlivňuje vlastnosti součásti. Musí být udržována optimální teplota, protože změna teploty může vést ke zvýšení nebo snížení tekutosti filamentu, což by zase mohlo ovlivnit vyráběnou součást.

Průměr trysky má značný vliv na šířku obrysu (tzv. vozovky tisku). Průměr trysky také přímo ovlivňuje pokles tlaku podél zkapalňovače. Experimentálně bylo prokázáno, že poměr L/D (délka k průměru) trysky také přispívá ke změnám v poklesu tlaku. Když je hodnota D (průměr) menší, je patrné, že se tlaková ztráta zvyšuje. Pro udržení správného konzistentního toku vytlačovaného materiálu je důležitý výběr optimálního průměru trysky. Průměr trysky má velký vliv na dobu vytlačování. Čím větší je průměr trysky, tím menší je doba potřebná k dokončení vytlačování. [7]

Šířka obrysu může být nazývána také jako šířka vozovky tisku obklopující profil stezky. Počet obrysů ovlivňuje ohybové vlastnosti vyrobené součásti. Zlepšení pevnosti v ohybu lze dosáhnout zvýšením počtu obrysů. [7]

Pokud má být objekt vyrobený pomocí technologie FFF použit jako snadno dostupná funkční komponenta, je třeba se mnohem více zaměřit na drsnost povrchu a geometrickou přesnost. Součásti vyráběné pomocí FFF 3D tisku by měly mít minimální nebo nulové kroky následného zpracování, aby měly dobrou drsnost povrchu a geometrickou přesnost. Tloušťka vrstvy je klíčovým parametrem, který hraje významnou roli při určování drsnosti povrchu a geometrické přesnosti. Snížená tloušťka vrstvy nám pomáhá vyrábět díly s preferovanou povrchovou úpravou a geometrickou přesností. Orientace stavby je taky významným parametrem ovlivňujícím geometrickou přesnost. [7]

V současné době jsou upřednostňované tyto parametry 3D tisku: kratší doba výstavby, menší procento výplně a vysoká tloušťka vrstvy. Dominantní vliv rastrového úhlu na dobu sestavení však musí být taky zohledněn. Podobně je třeba důkladně prostudovat roli, kterou mají vzory výplně, teplota vytlačování a teplota tiskové podložky (tzv. platformy) na dobu tisku.

1.4 Výzvy při práci s 3D tiskem

Při práci s 3D tiskárnou se setkáváme s několika výzvami. Jednou z nich je design pro 3D tisk. 3D tisk dokáže vytvořit složité geometrie, které nelze dosáhnout tradičními výrobními technikami. Výhody plynoucí z používání aditivní výroby, jako například schopnost vytvořených struktur mít uvnitř hierarchickou složitost, však vyžadují přehodnocení procesu návrhu vycházejícího od tradičních přístupů, aby vyhovoval tomuto typu designu. [8] V současnosti je používán CAD software, který ale nebyl navržen s ohledem na 3D tisk. CAD software, fungující hlavně pro jiné výrobní účely, omezuje to, co lze pomocí 3D tiskárny udělat. Geometrická složitost a operace s velkým počtem prvků je slabým místem v CAD softwaru. Pomocí současného CAD softwaru nelze tedy navrhovat ani modelovat fyzikálně podložené funkční vlastnosti hotového výrobku. [9]

Při navrhování procesu 3D tisku musí systém pochopit omezení a silné stránky 3D tisku. Jednou z hlavních překážek jsou materiály pro výrobu. Stále existuje omezený počet materiálů, ze kterých lze vybírat. To může znemožnit určité návrhy, které jsou možné v jiných formách výroby. Další výzvou je předběžné a následné zpracování. 3D tisk nepřechází od modelu

k dokonalému vytištěnému dílu. Model musí být před předáním do tiskárny předem zpracován jako série instrukcí pro konstrukci součástí. Po sestavení součásti a v závislosti na procesu může být zapotřebí více pozornosti ke zlepšení kvality povrchu nebo dokončení určitých prvků. [8]

Formát souboru STL je standardem pro většinu současných 3D tiskových procesů a strojů. Myšlenka formátu STL spočívá v tom, že vzhled modelu CAD lze aproximovat pomocí rovinných trojúhelníků pomocí mozaikování. [10] Vzhledem k tomu, že mozaikování je pouze aproximací původního modelu, jsou v závěrečné části vidět problémy s přesností, konkrétně u zakřivených ploch. Problémy může způsobit také generování trojúhelníků pro soubor STL. K chybám může dojít prostřednictvím nadbytečných trojúhelníků, chybějící geometrie a nesprávně zarovnaných faset. [8]

Jednou z nejdůležitějších součástí předzpracování je plánování cesty materiálového nástroje. [11] Musíme nejenže vytisknout výrobek podle modelu, ale také vzít v úvahu fyzikální a mechanické vlastnosti procesu, který se používá. Rychlost tiskového nástroje může změnit vlastnosti nebo ovlivnit přesnost finálního dílu. [8]

Po vytištění může být potřebná další úprava hotového výrobku, aby se jeho přesnost přiblížila původnímu modelu. Vzhledem k vrstvenému stavebnímu módu současných 3D tiskových strojů je na tištěných dílech typický efekt schodišťového pláště. Nejzřetelněji je to vidět na zakřivených a nakloněných plochách. Ke zlepšení kvality povrchu lze použít mnoho různých metod. [11] Běžnou nízkonákladovou metodou zlepšení přesnosti je ruční broušení hotového výrobku. Dalšími používanými metodami jsou tryskání, tradiční obrábění a konečná úprava acetonem. Všechny tyto metody plýtvají materiálem, mohou poškodit součást a zaberou příliš času.

Další výzva leží přímo v metodologii, charakteristické pro FFF 3D tisk, který byl používán během vykonávání diplomové práce. Problém s vrstvami je, že se jedná o 2,5D průřezy původního CAD modelu. U modelů s komplikovanými křivkami to nepříznivě ovlivňuje přesnost součástí. Vrstvy také dávají součásti anizotropní vlastnost. Orientace součásti má velký vliv na to, jak se projeví mechanické vlastnosti součásti. [12] Hardwarové provedení tisku může mít také významný vliv na to, jak je vrstvení provedeno. Metoda FFF 3D tisku při výrobě vytváří na hranách parabolické křivky, ale modelování vrstev předpokládá, že jsou pravoúhlé. [13]

Další výzvou při práci s 3D tiskem je kontrola chyb. Chyby při 3D tisku spadají do tří kategorií: příprava dat, chyba procesu a chyba materiálu. Chyby před tiskem mohou spočívat například v nesprávném plánování mozaikování a orientaci součástí. Korekce chyb závisí na přesné reprezentaci původního CAD modelu. [14] Problém spočívá v aproximaci

volných tvarů pomocí trojúhelníků. Orientace součásti může ovlivnit způsob, jakým jsou povrchy reprezentovány. To může ovlivnit efekt schodiště na površích součásti ve vrstvené výrobě. Chyby lze kontrolovat minimalizací toho, jak velká část modelu leží uvnitř nebo vně původní geometrie. Chyba přesnosti nikdy nedosáhne nuly, ale lze ji minimalizovat. [15]

Po úpravě chyb před tiskem se předpokládá, že tiskový proces proběhne perfektně podle plánu, ale chyby mohou být způsobeny skutečným procesem tisku. Změny rychlosti pohybu součásti tiskárny nebo chyby v polohovacích systémech mohou způsobit anomálie ve výrobku. Poté, co k těmto anomáliím dojde, mohou být ovlivněny sekvenční vrstvy. Tím se jakákoli malá chyba přenesla do zbytku procesu. [15] Vzhledem k tomu, že většina vyráběných 3D tiskových systémů nemá zpětnou vazbu nebo systém monitorování procesu, nemají žádný způsob jak říci, že došlo k chybě. Pokud se objekt kdykoli z jakéhokoli důvodu během procesu tisku pohne, stroj toto nepozná. Díky tomu je oprava chyb velmi komplikovaná. [8]

Chyby materiálu mohou být způsobeny také charakteristikami tiskového materiálu a mohou výrazně ovlivnit přesnost vytištěného dílu. Deformace způsobené smrštěním a napětím musí být modelovány přesně a úplně, aby se předešlo chybám během tisku. [15] I když je vše provedeno správně, materiál může být ovlivněn vnějšími parametry. Současné stroje nevykazují způsob předpovídání nebo řízení změn materiálů, a proto nemají žádný způsob, jak takové chyby kompenzovat. [9]

Další výzvou je tisk pomocí více materiálů zároveň. Pokud tištěný objekt obsahuje více než jeden materiál, obvykle jej označujeme jako heterogenní objekt. [16] 3D tiskárny běžně používají různé materiály, z nichž se vyrábí homogenní díly. Některé aplikace však vyžadují současné použití více materiálů pro využití různých vlastností. Dvě hlavní překážky ve výzkumu tisku s více materiály jsou modelování a výroba. V současné době není mnoho systémů, které pracují s více materiály, natož je umí modelovat. Jsou navrženy metody, jak modelovat heterogenní části, ale každá metoda má své výhody a problémy. Po dokončení modelování musí používaná tiskárna mít kompatibilní metody tisku s více než jedním materiálem. I když je tiskárna schopna vytisknout takový předmět, je třeba dbát na to, aby všechny materiály správně spolupracovaly. Slučování nebo kombinování více materiálů může způsobit mnoho komplikací. [17]

Další výzvou při práci s 3D tiskem jsou problémy s hardwarem a údržbou. Pro úspěšnou aditivní výrobu musí být každý stroj nastaven se správnými parametry. Tyto parametry zahrnují energetická omezení, materiálová omezení a různá omezení specifická pro proces. I když nastavení funguje pro jednu část, neznamená to, že bude stačit k dokončení libovolného

návrhu. Nesprávné nastavení parametrů neznamená, že se díl nevytiskne, ale geometrie výrobku může být nesprávná. Stroje pracují samostatně, je však nutné pravidelně kontrolovat, zda provoz pokračuje ve stejné kvalitě. Poté, co je díl dokončen, je obvykle nutné provést na strojích čisticí procedury, aby zůstaly funkční v průběhu času. To vše dohromady může přispět značným ztrátám času ve výrobním cyklu. [9]

Existují různé technologie 3D tisku, z nichž některé využívají lasery. Levnější alternativou k technologiím založeným na laseru jsou procesy, které používají k nanášení materiálů vytlačovací jednotky. V případě problémů bývá výměna tiskových hlav levnější než u laserů. Materiál je protlačován tryskou, což může vést k ucpaní tiskové hlavy, které může ovlivnit tisk uprostřed procesu. [9] Vzhledem k tomu, že tiskové hlavy mají pevnou velikost, kvalita rozlišení součásti a doba sestavení jsou přímo ovlivněny průměrem trysky. [18]

Také materiály nabízejí své vlastní výzvy ve zvoleném procesu 3D tisku. S materiály, jako jsou fotopolymery, je třeba zacházet opatrně kvůli zdravotním problémům a toxinům. U materiálů, které se používají pro FFF 3D tisk, je důležité, aby byly skladovány při nízké vlhkosti [18]. Materiály mohou mít také datum expirace, které je třeba dodržet. Po tomto datu nemusí být kvalita výtisků zaručena. [9]

Jednou z posledních, ale důležitých výzev je rychlost procesu 3D tisku. 3D tisk je komplikovaný ve srovnání s tradičními výrobními technikami. Při pohledu na rychlost procesu 3D tisku je třeba vzít v úvahu rychlost celého procesu, od předzpracování až do procesu po zpracování. Procesy předzpracování a plánování se mohou lišit v závislosti na použitých metodách, ale jejich dokončení stále vyžaduje čas. Složitost modelu a složitost procesu jsou přímo úměrné množství času stráveného plánováním. Ačkoli je hardware klíčovým faktorem v procesu tisku, rychlost předzpracování také ovlivňuje jeho časovou náročnost a téměř úplně spadá do softwarové domény. Omezujícím faktorem každého procesu také může být doba potřebná k výrobě součásti. Rychlost procesu následujícího po zpracování závisí na přesnosti požadovaného výrobku a může vyžadovat více času v závislosti na aplikaci. [8,19]

Jak je vidět z předchozích odstavců, s procesem 3D tisku je spojena řada výzev. Nicméně ani tyto problémy nezamezují neustálému vývoji této technologie, protože pomocí 3D tiskáren lze vyrobit unikátní trojrozměrné objekty.

1.5 Tradiční polymerní filamenty pro FFF 3D tisk

Běžné termoplasty, keramika, materiály na bázi grafenu a kov jsou materiály, které lze nyní tisknout pomocí technologie 3D tisku. Široká škála polymerů používaných v současnosti pro 3D tisk může být recyklována a neroztavený materiál může být znovu použit. [20] K výrobě funkčních 3D tištěných dílů se používá mnoho termoplastických polymerů ve formě filamentů (tiskových strun). U konkrétního polymerního filamentu je pro úspěšný proces 3D tisku podstatná pečlivá rovnováha mezi reologií taveniny polymeru, teplotou zpracování, rychlostí tisku a tvarovými parametry. Výhodně je polymerní tisková struna zpracována v tavenině mírně nad teplotou tání polymeru. [5]

Různé termoplasty mají odlišné vlastnosti a výběr materiálu filamentu pro proces FFF je obecně založen na požadavcích aplikace nebo jiných konstrukčních součástí. Nejznámějšími a nejpoužívanějšími materiály jsou akrylonitril–butadien–styren (ABS) a kyselina polylactonová (PLA). [21] Oba materiály mají své výhody i omezení. Je známo, že z ABS se uvolňují škodlivé plyny během tavení při vysokých teplotách. ABS se rovněž výrazně smršťuje během chlazení a není šetrný k životnímu prostředí. Na druhé straně je PLA jakožto polymer, který je považován za biologicky odbouratelný, ale má nízkou tepelnou odolnost, vysokou křehkost a nízké mechanické vlastnosti. [22]

Volba typu polymerního filamentu se tedy často v závislosti na požadované aplikaci odvíjí od dosažení specifických vlastností, jako je chemická odolnost, biokompatibilita, tepelná odolnost, ohebnost a pevnost. Některé termoplastické filamenty mají také určitou kvalitu (čistotu), kterou může být užitečné znát před jejich použitím v specifickém procesu FFF. Většina termoplastických materiálů používaných jako FFF filamenty je komerčně dostupná a jejich stručný popis je shrnut níže:

- ABS je jedním z nejčastěji používaných vláknitých materiálů. Je to amorfní polymer, není považován za biologicky odbouratelný, ale je známý pro své výhodné vlastnosti, jako je vysoká houževnatost, odolnost proti oděru a chemická odolnost. Nicméně u ABS jsou přítomny některé nevýhody, jako je smrštění a deformace před a po výrobě součástí. [23,24] Teplota tání ABS se obvykle pohybuje mezi 200–250 °C. ABS se používá k výrobě v automobilovém, zdravotnickém a leteckém průmyslu; [25]
- PLA je další běžný termoplast známý pro svou biologickou odbouratelnost, ale na druhou stranu také známý pro svou citlivost na vlhkost při teplotách nad 60 °C. U konstrukčních dílů z PLA se často uvádí, že během tisku vykazují menší deformace

než ABS, ale mají nízkou tepelnou vodivost a houževnatost. [23,26] Objekty z PLA se obvykle používají pro praktické aplikace, které vyžadují určitý stupeň estetických vlastností; [24,27]

- Polykarbonát (PC) je materiál známý pro své dobré mechanické vlastnosti, vysokou teplotu skelného přechodu a průhlednost. PC je amorfni stejně jako ABS. Na druhou stranu PC značně absorbuje vlhkost a má vysoké teploty tisku. PC se používá v automobilovém a leteckém průmyslu; [23]
- Polyetheretherketon (PEEK) má přibližnou teplotu skelného přechodu 143 °C. Je známý pro svou vysokou mechanickou pevnost, nízkou hmotnost, chemickou a tepelnou odolnost a biologickou rozložitelnost. [28] Teplota tisku PEEK je poměrně vysoká, kolem 340 °C;
- Polyetherimid (PEI) je lehký termoplast, má dobré mechanické vlastnosti a odolnost vůči teple. Je to biokompatibilní polymer s vysokou teplotou skelného přechodu. FFF díly vyrobené z PEI mají špatnou rozměrovou přesnost. [29] Při pohledu na poměr hmotnosti a pevnosti je dobrou volbou pro aplikace rychlého prototypování v několika průmyslových odvětvích, jako je letecký a automobilový průmysl; [23]
- Nylon (polyamid 6.6, PA 6.6) je známý pro svou pružnost, tepelnou odolnost a odolnost proti nárazu, má také dobré hodnoty houževnatosti. Jako hygroskopický materiál však značně absorbuje vlhkost, čímž snižuje celkovou kvalitu výrobku. Nylon je náchylný k deformaci jako ABS. Deformační efekt lze snížit udržováním teploty tiskové podložky na přibližně 75 °C; [22]
- Houževnatý polystyren (HIPS) je biologicky odbouratelný polymer, který je nízkopevnostním termoplastem s dobrými vlastnostmi obrábění. Výhodou použití tohoto filamentu v FFF 3D tisku jsou jeho dobré tokové vlastnosti, odolnost proti nárazu a nízká cena. Je však náchylný k opotřebení a vyžaduje vysokou teplotu tisku a vyhřívanou stavební platformu. Vlastnosti HIPS jsou podobné ABS, ale je lehčí než ABS. HIPS je výhodnější pro podpůrné struktury, protože se rozpouští v řadě chemikálií; [24]

Spolu s vlastnostmi termoplastických polymerů je důležitým faktorem pro výběr konkrétního filamentu jeho cena. Výhody, nevýhody a doporučená teplota tisku výše uvedených polymerních filamentů jsou shrnuty v Tab. 1. [22]

Tabulka 1: Obecné vlastnosti termoplastických filamentů.

| Filament | Výhody | Nevýhody | Teplotní rozsah tisku [°C] |
|----------|--|--|----------------------------|
| ABS | Dobrá odolnost proti nárazu, houževnatost, levný | Náchylný k deformaci, produkuje nepříjemné plyny | 210–250 |
| PLA | Biologicky odbouratelný, nekrotí se, levný | Špatné mechanické vlastnosti, hrubá textura, křehký | 190–230 |
| PC | Pevný a flexibilní, dobré optické vlastnosti | Vysoká teplota tisku, absorbuje vlhkost | 260–310 |
| PEEK | Dobrá tuhost a pevnost, nízká hmotnost, tepelná a chemická odolnost | Vysoké teploty tisku, drahý, náchylný k deformaci | 360–420 |
| PEI | Dobrá tepelná odolnost, chemická stabilita, dobrá tuhost a pevnost | Vysoké teploty tisku, drahý, náchylný k deformaci, obtížně se tiskne | 340–380 |
| Nylon | Dobré mechanické vlastnosti, levný, odolný proti opotřebení, odolný vůči teplu | Náchylný k deformaci, vysoká teplota tisku | 240–270 |
| HIPS | Dobrá rozpustnost, vysoká odolnost proti nárazu, biologicky odbouratelný | Náchylný k deformaci, nutná vyhřívaná stavební platforma, při tisku se uvolňuje styren | 220–250 |

Materiál filamentu pro různé aplikace by měl být vybírán na základě účelu nebo funkčnosti tištěných dílů. Tiskové struny na bázi PLA lze použít pro výrobky určené k balení potravin a lékařské implantáty. Na druhou stranu ABS a HIPS jsou užitečné pro aplikace s vysokou odolností proti nárazu. Nylon je pružný, tažný a odolný materiál s dobrou odolností proti opotřebení. Z estetických důvodů obvykle nejsou vlákna nízké kvality problémem. [22]

1.6 Netradiční polymerní filameny pro FFF 3D tisk

Polypropylenové (PP) objekty vyrobené pomocí aditivní výroby technologií FFF 3D tisku jsou náchylné k oddělení od stavební platformy (tiskové podložky) kvůli silné tendenci PP se smršťovat a také nedostatečné přilnavosti ke standardním materiálům platformy. Zlepšení adheze mezi první nanesenou vrstvou a stavební platformou, která je zpravidla tvořena skleněnou, kovovou nebo keramickou deskou, je jedním z přístupů ke zmírnění problémů při FFF 3D tisku PP filamentu. Vyšší adhezivní síly můžeme docílit zvýšením teploty stavební platformy a teploty tisku, zvýšením průtoku a zmenšením tloušťky první vrstvy. Kromě změn

v nastavení tiskárny ke zlepšení adhezivních parametrů může vest i zvýšená drsnost povrchu platformy, protože se zvětšuje kontaktní povrch mezi dvěma materiály. [30]

I přes uvedené problémy přitahuje v poslední době PP stále větší pozornost pro využití ve FFF 3D tisku kvůli své nízké ceně, nízké hustotě, vysoké rázové houževnatosti, zlepšené chemické odolnosti a vyššímu potenciálu nahradit standardní materiály používané pro FFF ve srovnání s dalšími technickými materiály. Vysokou tendenci k deformaci, která je hlavní nevýhodou PP, lze zmírnit začleněním plniv. [31,32] Další možností, jak kontrolovat deformaci 3D tištěného PP, zejména u neplněného PP, je maximalizovat přilnavost první nanesené vrstvy ke stavební platformě tiskáren FFF, protože adhezivní síly působí proti silám, které odtahují nanesený materiál od povrchu. [33]

Jak již bylo zmíněno, problémem PP je nedostatečná přilnavost k tradičním materiálům platformy, což může vést k předčasné delaminaci první vrstvy. [34] V důsledku toho dříve nanesené vrstvy nezůstávají na svém místě během výrobního cyklu, což může mít škodlivý vliv na kvalitu objektu a případně na mechanické vlastnosti vyrobených objektů. Vědci se snaží tento problém překonat nanášením PP na PP pásy nebo PP desky. [35] Nicméně tisk na stejný materiál, jako je vytlačovaný filament, může snadno vést k přivaření objektu na platformu, což způsobuje potíže při jeho vyjímání. [36] Vzhledem k možnému natavení PP objektu na PP platformu nejsou v tomto případě použitelné typické strategie pro zlepšení adheze, jako je zvýšení teploty platformy [34,37] nebo trysky nebo snížení tloušťky první nanesené vrstvy. Navíc přístup pro dosažení nejvyšší možné adheze založený na tisku při teplotách lehce převyšujících teplotu skelného přechodu (T_g) filamentu [33,38] je pro PP nepoužitelný z důvodu jeho nízké T_g . Proto je žádoucí nový přístup pro maximalizaci adheze PP během FFF 3D tisku. [39]

Polyethylen (PE) je dalším netradičním polymerním filamentem pro FFF 3D tisk. PE se běžně používá v celé řadě průmyslových a spotřebitelských aplikací díky své cenové dostupnosti, snadné zpracovatelnosti a vysoké chemické odolnosti. Nicméně PE vykazuje významné problémy v procesech FFF 3D tisku, proto PE vlákna pro 3D tisk nejsou široce dostupná. Vzhledem ke své semikrystalické povaze má PE tendenci se i během výroby samotného filamentu smršťovat, což vede k nízké diametrální konzistenci. 3D tištěné objekty z PE filamentu mají nízkou přilnavost k tradiční kovové nebo skleněné stavební platformě a smršťují se během procesu FFF 3D tisku. Tyto dva problémy vedou k vyšší mechanické anizotropii ve srovnání s jinými materiály spolu se špatnou rozměrovou přesností a deformací. [40]

1.7 Adheziva pro 3D tisk

Jak bylo popsáno v předchozích kapitolách, 3D tisk z PP, PE a nylonových filamentů je obtížný hlavně kvůli problému s adhezí tištěných polymerů k tiskové platformě. Jedním ze způsobů, jak zlepšit špatnou adhezi těchto materiálů, je aplikování adhezivní mezivrstvy na tiskovou podložku. Většinou se k tomuto účelu používají komerční výrobky, kterými jsou lepidla na bázi polyvinylacetátu (PVAc). U těchto produktů se však můžeme setkat s problémem v jejich odstranění z tištěného výrobku.

V současné době neexistuje univerzální adhezivní prostředek, který by byl vhodný pro všechny problémové filameny. Nejčastěji se používají kyanoakrylátové, rozpouštědlové, dvousložkové a „horké“ (nanášené tavnou pistolí) adhezivní prostředky. [41]

Kyanoakrylátové adhezivní prostředky fungují na bázi ethyl-kyanoakrylátu a příbuzných látek. Proces polymerace se spouští kontaktem s vzdušnou vlhkostí nebo vodou. Kyanoakrylátové adhezivní prostředky jsou vhodné pro různé materiály, jako jsou PLA a ABS, ale jsou nepoužitelné pro povrchy jako kov, sklo a keramika. Kyanoakrylátový adhezivní prostředek vytvrzuje příliš rychle, a proto je jen minimum času na manipulaci s lepenými díly. Kromě toho manipulace během schnutí také dost negativně ovlivní finální sílu spoje. Při vytvrzování kyanoakrylátový adhezivní prostředek sesychá a silnější vrstva původně hladké čiré hmoty často získá částečně bílý a vrásčitý povrch. Výpary z většího množství lepidla také vytváří bělavou vrstvu okolo lepeného spoje (Obr. 2). Kyanoakrylát je relativně nejedovatý, ale výpary mohou být silně dráždivé. Při kontaktu s některými druhy tkanin, včetně vlny a bavlny, se může uvolňovat hodně tepla. [41]



Obrázek 2: Bělavé skvrny od kyanoakrylátového adhezivního prostředku okolo lepeného spoje. [41]

Kyanoakrylátový adhezivní prostředek zasychá a tvrdne téměř okamžitě, ale maximální tvrdosti dosáhne až po delší době (8–24 hodin). Kyanoakrylátový adhezivní prostředek

není vhodný pro venkovní užití, protože při nízkých teplotách křehne, ale udrží 50 % pevnost při 80 °C a 20 % při 100 °C. Existují i některé speciální teplotně odolné druhy, které si zachovávají 80 % pevnost při 120 °C. [41]

K dispozici je mnoho variant kyanoakrylátových adhezivních prostředků, například: [41]

- Gelové kyanoakrylátové adhezivní prostředky, které jsou zahuštěné jemným křemičitým prachem, mají delší dobu zasychání;
- Adhezivní prostředky s příměsí gumy kvůli větší pružnosti;
- Bezzápachové kyanoakrylátové adhezivní prostředky, které nevytvářejí výše zmíněnou bělavou vrstvu okolo lepeného spoje a jejichž výpary téměř nezapáchají. Většinou mají delší dobu zasychání;
- Extra řídké adhezivní prostředky, které mají konzistenci jako voda a používají se pro lepení pomocí kapilárního efektu.

Dalším druhem adhezivních prostředků, které se používají pro 3D tisk, jsou rozpouštědlové výrobky. Rozpouštědlové adhezivní prostředky mají zpravidla delší doby vytvrzování než kyanoakrylátové typy a nejsou univerzálně použitelné. Hlavní nevýhoda rozpouštědlových adhezivních prostředků je to, že jejich účinek je nevratný. Tyto adhezivní prostředky také mají nejvýraznější zápach a obsahují hořlavé a zdraví škodlivé látky. [41]

Pro 3D tisk se také používají tzv. dvousložkové adhezivní prostředky. Tyto produkty se skládají ze dvou oddělených složek, pryskyřice a tvrdidla. Smícháním obou složek v předepsaném poměru se aktivuje řetězová polymerace. Podobně jako u kyanoakrylátových produktů existuje spousta variant dvousložkových adhezivních prostředků, z nichž některé jsou tekuté, křišťálově čiré a bez zápachu, jiné jsou tmavé a mají silný zápach. Doba vytvrzování jednotlivých variant dvousložkových adhezivních prostředků může být méně než 90 sekund nebo naopak více než 12 hodin. Dá se částečně ovlivnit množstvím tvrdidla, ale příliš mnoho tvrdidla může způsobit značné zahřátí nebo různě znehodnotit výsledek (bubliny apod.). Při aplikaci lze kombinovat s kyanoakrylátovými adhezivními prostředky. Pomocí dvousložkových adhezivních prostředků lze vytvářet velmi tenké neviditelné adhezivní mezivrstvy. Většina uvolňuje určité teplo během procesu vytvrzování, takže je důležité zajistit, aby nedošlo k dosažení teplot potřebných k roztavení výtisků. [41] Dvousložkové adhezivní prostředky mají horší trvanlivost než ostatní adhezivní prostředky. Často se stává, že po smíchání úplně nevytvrdnou. Dvousložkové adhezivní prostředky jsou relativně nejedovaté, ale potenciálně dráždivé. [41]

Dalším druhem adhezivních prostředků využívaných pro 3D tisk jsou “horké” adhezivní prostředky, které se nanášejí pomocí tavné lepicí pistole. Tyto produkty mají špatnou pevnost adhezivního spoje, takže nejsou použitelné na výrobky, které podléhají velkému mechanickému namáhání. “Horké” adhezivní prostředky jsou také poměrně husté a vláknité, takže je těžké nanést rovnoměrnou tenkou vrstvu. Na druhou stranu tyto adhezivní prostředky rychle schnou a mohou být použity například pro tisk z PLA filamentu.

1.8 Emulzní polymerace

Emulzní polymerace je specifickým případem radikálové polymerace. Polymerace probíhá ve vodném prostředí, přičemž pro tento proces je důležitá přítomnost tenzidu. Výsledkem emulzní polymerace je disperze koloidních částic polymeru ve vodné fázi, která se také označuje pojmem latex. Tenzidy, které rovněž bývají nazývány emulgátory, jsou amfifilní povrchově aktivní látky, obsahující ve své molekule nepolární a polární část. Hydrofobní (nepolární) část emulgátoru je ve vodě nerozpustná, opakem je hydrofilní (polární) část tenzidu, která je ve vodě rozpustná. Tvorba micel a orientovaná adsorpce molekul na fázovém rozhraní jsou projevem amfifilního charakteru molekul tenzidů. Hydrofobní část molekuly tenzidu je molekulami vody odpuzována, hydrofilní část je obklopena molekulami vody. [42,43]

Iniciátor, voda, tenzid a monomer jsou hlavními složkami, které se účastní polymerace. Iniciátory, které se používají k iniciaci emulzní polymerace, jsou vodorozpustné látky. Iniciátor zahajuje polymeraci, voda vystupuje jako disperzní médium, tenzid zajišťuje koloidní stabilitu systému a tvorbu micel a monomer obsahuje násobnou dvojnou vazbu, která se účastní radikálové polymerace. [42] Polymer, který vzniká v důsledku emulzní polymerace, není zpravidla rozpustný ve svém monomeru ani ve vodě. Průmyslová výroba lepidel, nátěrových hmot, syntetického kaučuku jsou procesy využívající techniku emulzní polymerace.

William D. Harkins je důležitým člověkem v historii emulzní polymerace, protože vypracoval první obecnou teorii emulzní polymerace. [44] Harkins předpokládal, že emulzní polymerace je zahájena uvnitř micel, které jsou nasycené monomerem. Tento model nepočítá se s tím, že povrch micely má obvykle negativní náboj, což zhoršuje průnik radikálů iniciátoru do micely. Podle modelu Harkinse monomer difunduje do vodné fáze z kapky monomeru, a pak z vodné fáze je pohlcován micelami a polymer–monomerními částicemi. Podle Harkinse

k emulzní polymeraci dochází pouze uvnitř micel. Tudíž monomery, které se zúčastní emulzní radikálové polymerace popsané tímto modelem, musí být nerozpustné ve vodě. [44]

C. H. Tsai a Robert M. Fitch jsou dalšími lidmi známými v této oblasti, kteří vypracovali teorii emulzní radikálové polymerace. Jejich teorie byla posléze rozšířena Ugelstadem a Hansenem. Podle teorie C. H. Tsaie a Roberta M. Fitch je vysvětlována emulzní polymerace částečně vodorozpustných monomerů. Na počátku polymerace vznikají oligomerní volné radikály, které jsou rozpustné ve vodě a rostou. Po dosažení kritické velikosti se tyto sloučeniny vysrážejí za vzniku primárních částic. V další fázi polymerace vznikají oligomerní radikály, které jsou pohlcovány již existujícími částicemi nebo rostou za vzniku samostatných částic. Pravděpodobnost srážky oligomerního radikálu s částicí roste se zvýšením počtu částic. Oligomerní radikály jsou tedy v poslední fázi pouze pohlcovány existujícími částicemi a nové částice již nevznikají. [42]

Podle současných představ o průběhu emulzní polymerace dochází k polymeraci monomeru nejprve ve vodné fázi, čímž vzniká povrchově aktivní oligomerní radikál. Posléze pomocí povrchově aktivního oligomerního radikálu dochází k iniciaci polyreakce uvnitř micely. Kapky monomeru pokryté adsorbovaným tenzidem, micely tvořené molekulami tenzidu, polymer–monomerní částice, polymerní částice a povrchově aktivní oligomerní radikály jsou komponentami reakčního systému. V dynamické rovnováze s ostatními micelami a s vodnou fází je také tenzid. Z micel, ve kterých neprobíhá polymerace, je dopravován tenzid na povrch rostoucích částic. Po zaniknutí všech micel neprobíhá nukleace nových částic a začíná se další fáze, která se vyznačuje tím, že polymerace probíhá jenom v rostoucích polymer-monomerních částicích. [42,43,45]

Ke tvorbě micel dochází při dosažení kritické micelární koncentrace (CMC) tenzidu. CMC se udává v hmotnostních procentech. [42] Požadavky na množství potřebného tenzidu se odvíjejí ze dvou důležitých věcí: tenzid musí jednak pokrývat povrch kapiček monomeru, které jsou poměrně velké, ale také musí zůstat dostatečné množství molekul tenzidu na vytvoření micel, jejichž velikost je podstatně menší. [43] Průměr polymerních částic je závislý na koncentraci tenzidu v polymerační směsi. Čím je jeho koncentrace větší, tím menší bude průměr polymerních částic. [42,43]

Důležitým faktorem je koloidní stabilita latexu. Latexy jsou heterogenní systémy s velkým mezifázovým povrchem, které obsahují částice výsledného polymeru o průměru obvykle v desítkách až stovkách nanometrů. Ochranné koloidy nebo ve většině případů tenzidy pomáhají zajistit koloidní stabilitu tohoto systému. Zvýšit koloidní stabilitu lze i pomocí polymerace monomerů funkcionalizovaných vysoce polárními skupinami, nejčastěji

karboxylovou skupinou. Karboxylové funkční skupiny, typicky přítomné v nenasycených organických kyselinách, jako jsou kyselina akrylová nebo methakrylová, se zabudují do struktury polymeru a tím je zvyšovaná koloidní stabilita disperzního systému. [42,43] Obdobně mohou stabilitu latexových polymerních částic zajišťovat i sulfonové funkční skupiny, jejichž nositelem může být sodná sůl kyseliny 4 - styrensulfony (NaSS). Přítomnost polárních skupin zároveň dodává polymeru hydrofilní charakter a případně i rozpustnost ve vodě.

Existují různé techniky, kterými lze provádět emulzní polymeraci. Rozlišují se tyto variace technik emulzní polymerace: konvenční emulzní polymerace (CEP), emulzní polymerace bez tenzidu (SFEP), obrácená (inverzní) emulzní polymerace, miniemulzní polymerace a mikroemulzní polymerace. V předchozích odstavcích jsou uvedeny různé mechanismy emulzní polymerace. Většinou uvedené mechanismy emulzní polymerace se navzájem doplňují, přičemž v daném případě bude převládat jeden z mechanismů v souvislosti s koncentrací tenzidu a mírou rozpustnosti výchozích monomerů. [45]

2 Experimentální část

2.1 Přehled použitých chemikálií

Latexy vyvíjené jako adhezivní prostředky pro FFF 3D tisk byly syntetizovány z monomerů uvedených v Tab. 2.

Tabulka 2: Monomery použité pro syntézu latexů.

| Monomer | Zkratka | Výrobce |
|---------------------------------------|---------|---------------------------------|
| Methylmethakrylát | MMA | Sigma Aldrich (Česká republika) |
| Kyselina methakrylová | KMA | Sigma Aldrich (Česká republika) |
| Sodná sůl kyseliny 4 - styrenulfonové | NaSS | Sigma Aldrich (Česká republika) |
| Styren | St | Sigma Aldrich (Česká republika) |
| <i>n</i> -Butylakrylát | BA | Sigma Aldrich (Česká republika) |

Pro syntézu a formulaci latexů dále byly použity:

- Iniciátor – peroxidisíran amonný, vzorec: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, výrobce: Lach–Ner, s.r.o. (Česká republika);
- Emulgátor – Disponil FES 993, výrobce: BASF (Německo);
- Voda – demineralizovaná, výrobce: Univerzita Pardubice;
- 1M roztok NaOH, výrobce: Sigma Aldrich (Česká republika).

2.2 Filamenty použité pro 3D tisk

Pro FFF 3D tisk byly použity tyto polymerní filamenty:

- PP filament Polypropylene Lumicene® MR60MC2 od výrobce TotalEnergies (Belgie) s průměrem tiskové struny $1,75 \pm 0,05$ mm, který má nízký obsah extrahovatelných látek, vynikající průhlednost, lesk a vysokou tuhost kombinovanou s dobrou odolností proti nárazu (Tab. 3).

Tabulka 3: Vlastnosti Polypropylene Lumicene® MR60MC2 filamentu.

| Vlastnost | Metoda | Jednotka | Hodnota |
|--------------------------------------|-----------|----------------------|---------|
| Index toku taveniny | ISO 1133 | [g/10 min] | 60 |
| Pevnost v tahu | ISO 527-2 | [MPa] | 31 |
| Prodloužení v tahu | ISO 527-2 | [%] | 10 |
| Modul pevnosti v tahu | ISO 527-2 | [MPa] | 1300 |
| Modul pevnosti v ohybu | ISO 178 | [MPa] | 1250 |
| Rázová houževnatost Izod při 23 [°C] | ISO 180 | [kJ/m ²] | 5 |
| Bod tání | ISO 3146 | [°C] | 140 |
| Hustota | ISO 1183 | [g/cm ³] | 0,902 |
| Objemová hmotnost | ISO 1183 | [g/cm ³] | 0,525 |

- Polyamidový (PA) filament na bázi PA 6.6, Nylon FX256 od výrobce Fillamentum Manufacturing Czech (Česko) s průměrem tiskové struny $1,75 \pm 0,05$ mm, který má vysokou mezivrstvou přilnavost, nízký koeficient tření, je odolný vůči opotřebení, nárazu, vysokým teplotám a široké škále chemikálií (Tab. 4).

Tabulka 4: Vlastnosti Nylon FX256 filamentu.

| Vlastnost | Metoda | Jednotka | Hodnota |
|---|-----------|----------------------|----------------------|
| Hustota | ISO 1183 | [g/cm ³] | 1,01 |
| Index toku taveniny | ISO 1133 | [g/10 min] | 95 |
| Pevnost v tahu při kluzu | ISO 527 | [MPa] | 45 |
| Prodloužení při kluzu | ISO 527 | [%] | >50 |
| Modul pevnosti v tahu | ISO 527 | [MPa] | 1400 |
| Teplota měknutí podle Vicata | ISO 306 | [°C] | 140 |
| Teplota tepelné deformace | ISO 75 | [°C] | 110 |
| Koeficient lineární tepelné roztažnosti | ISO 11359 | – | $1,5 \times 10^{-4}$ |

- PE filament, který byl připraven z nízkohustotního PE ExxonMobil™ LDPE LD 605BA od výrobce ExxonMobil (USA). Vlastnosti tohoto materiálu jsou uvedené v Tab. 5. Filament s průměrem tiskové struny $1,90 \pm 0,05$ mm byl připraven na Vysoké škole polytechnické v Jihlavě. Tisk pomocí PE filamentu neprobíhal kvůli silnému zacpávání trysky FFF 3D tiskárny.

Tabulka 5: Vlastnosti LDPE LD 605BA filamentu.

| Vlastnost | Metoda | Jednotka | Hodnota |
|------------------------------|------------------|----------------------|---------|
| Hustota | ASTM D1505 | [g/cm ³] | 0,924 |
| Index toku taveniny | ASTM D1238 | [g/10 min] | 6, |
| Bod tání | ExxonMobil metod | [°C] | 106 |
| Teplota měknutí podle Vicata | ISO 306 | [°C] | 89 |
| Modul pevnosti v tahu | ISO 527–1/1A/1 | [MPa] | 160 |
| Tahové napětí | ISO 527–2/1A/50 | [MPa] | 9,7 |
| Napětí v tahu při přetržení | ISO 527–2/1A/50 | [%] | 150 |
| Tvrдость podle Shore | ISO 868 | – | 45 |

2.3 Komerční adheziva

Pro porovnání s vyvíjenými latexovými adhezivními prostředky byly použity tyto komerčně dostupné adhezivní prostředky:

- PrintaFix od výrobce AprintaPro (Rakousko), který se vyznačuje se dobrou přilnavostí, lze ho použít na nevyhřívané i vyhřívané tiskové podložky a je snadno omyvatelný pod teplou vodou (Tab. 6, Obr. 3).

Tabulka 6: Informace o fyzikálních vlastnostech PrintaFix AprintaPro.

| Vlastnost | Popis |
|----------------------|--------------------------|
| Fyzikální stav | Kapalina |
| Barva | Bez barvy(průhledný) |
| pH | 7 |
| Bod tání | –114 [°C] |
| Bod varu | 78,3 [°C] |
| Bod vzplanutí | 12 [°C] |
| Viskozita | 1,2 [mPa·s] |
| Teplota samovznícení | 425 [°C] |
| Hustota | 0,8 [g/cm ³] |
| Tlak par | 59 [hPa] |



Obrázek 3: PrintaFix AprintaPro.

- Lepicí tyčinka pro PA od výrobce MAGIGOO (Malta), která je určena pro práci výhradně s PA, lze ji použít na vyhřívané tiskové podložky a zajišťuje snadné odstranění vytištěného modelu po vychladnutí (Tab. 7, Obr. 4).

Tabulka 7: Technická specifikace pro lepicí tyčinku pro PA (MAGIGOO).

| Vlastnost | Popis |
|--------------|-------------------------------------|
| Vzhled | Čirá, slabě žlutá kapalina |
| Rozpouštědlo | Voda |
| Rozklad | $\geq 130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ |



Obrázek 4: Lepicí tyčinka pro PA (MAGIGOO).

- Adhezivní sprej od výrobce DimaFix (Španělsko), který se vyznačuje se dobrou přilnavostí, lze ho použít na vyhřívané tiskové podložky a je zcela rozpustný ve vodě (Obr. 5).



Obrázek 5: Adhezivní sprej DimaFix.

- Adheasy Spray od výrobce 3D Jake (Rakousko), který se vyznačuje se dobrou přilnavostí, lze ho použít na nevyhřívané i vyhřívané tiskové podložky a je snadno omyvatelný pod teplou vodou (Obr. 6).



Obrázek 6: 3D Jake Adheasy Spray.

- Nano–polymerní lepidlo od výrobce Vision Miner (USA), které se vyznačuje se dobrou přilnavostí k různým povrchům (sklo, uhlík, pryskyřice), lze ho použít na vyhřívané tiskové podložky spolu s běžnými filamenti, jako jsou akrylonitrilbutadienstyren (ABS), kyselina polyléčná (PLA), nylon a je snadno omyvatelné pod teplou vodou (Tab. 8, Obr. 7).

Tabulka 8: Informace o fyzikálních vlastnostech Nano–polymerního lepidla Vision Miner.

| Vlastnost | Popis |
|----------------------|-----------------------------|
| Fyzikální stav | Kapalina |
| Barva | Bez barvy |
| Vzhled | Průhledná viskózní kapalina |
| Tlak par | 43 hPa (při 20 °C) |
| Bod varu | 82 °C |
| Bod vzplanutí | 12 °C |
| Teplota samovznícení | 430 °C |



Obrázek 7: Nano–polymerní lepidlo Vision Miner.

- Adhezivní prostředek EasyAdheasy od výrobce 3D Jake (Rakousko), který se vyznačuje se dobrou přilnavostí, lze ho použít na vyhřívané tiskové podložky, je založen na vodní bázi a nezanechává na modelu žádné stopy (Obr. 8).



Obrázek 8: 3D Jake EasyAdheasy.

- Lepicí tyčinka pro PP od výrobce MAGIGOO (Malta), která je určena pro práci výhradně s PP, lze ji použít na vyhřívané tiskové podložky a zajišťuje snadné odstranění vytištěného modelu po vychladnutí (Obr. 9).



Obrázek 9: Lepicí tyčinka pro PP (MAGIGOO).

- Sprejové lepidlo od výrobce 3DLAC (Španělsko), které se vyznačuje se rychlou dobou schnutí a dobrou přilnavostí při použití s ABS a PLA, lze ho použít na vyhřívané tiskové podložky a je snadno omyvatelné pod teplou vodou (Obr. 10).



Obrázek 10: Sprejové lepidlo 3DLAC Plus.

- PrintaStick od výrobce AprintaPro (Rakousko) je lepicí roztok na vodné bázi, který se vyznačuje se dobrou stabilitou při vysokých teplotách a lze ho použít na vyhřívané tiskové podložky (Obr. 11).



Obrázek 11: PrintaStick AprintaPro.

2.4 Postup syntézy latexů

Do reakční nádoby byla předložena destilovaná voda a emulgátor dle níže uvedené receptury (Tab. 9). Pak bylo zapnuto míchadlo a přívod inertního plynu (N_2). Následně byla reakční nádoba vyhřáta na $85\text{ }^\circ\text{C}$.

V kádince byla připravena emulze monomerů (Tab. 9 a 10), která sestávala z destilované vody, roztoku iniciátoru, emulgátoru a monomerů. Mícháním byla vytvořena emulze monomerů, která následně byla převedena do emulgační baňky. Po dosažení teploty v reakční nádobě na $85\text{ }^\circ\text{C}$ a zhomogenizování emulze v emulgační baňce byl do reakční nádoby přidán iniciátor a za stálého míchání reakční směsi bylo spuštěno dávkování emulze monomerů. Doba dávkování monomerní emulze činila 60 min.

Po skončení dávkování emulze monomerů byla udržována teplota reakční směsi na $85\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 120 min. Následně byl vzniklý latex za neustálého míchání ochlazen na teplotu $25\text{ }^\circ\text{C}$. Pak byly u latexu stanoveny tyto charakteristické vlastnosti: obsah sušiny, konverze, pH, zdánlivá viskozita podle Brookfielda, hustota, velikost částic a zeta potenciál, stabilita při skladování a minimální filmotvorná teplota.

Polovina latexu byla posléze alkalizována 1M roztokem NaOH na pH 9. Pak byly hodnoceny tyto charakteristické vlastnosti: zdánlivá viskozita podle Brookfielda a minimální filmotvorná teplota.

Tabulka 9: Násada reakčních komponent do reaktoru.

| Násada do reaktoru | [g] |
|---|------------|
| Voda | 25 |
| Emulgátor | 0,13 |
| Roztok iniciátoru (0,1 g $(NH_4)_2S_2O_8$ + 3,8 g vody) | 3,9 |
| Násada do emulgační baňky | [g] |
| Voda | 60 |
| Emulgátor | 3 |
| Monomery | 50 |
| Roztok iniciátoru (0,2 g $(NH_4)_2S_2O_8$ + 7,5 g vody) | 7,7 |

Tabulka 10: Složení monomerní násady a teplota skelného přechodu (T_g) vypočítaná na základě Foxovy rovnice z T_g odpovídajících homopolymerů.

| Označení vzorku | Monomer [hmotn. % / g] | | | | | Odhad T_g [°C] |
|---------------------------------------|------------------------|--------------|--------------|-------------|-------|------------------|
| | NaSS | MMA | St | BA | KMA | |
| Řada A: kopolymery na bázi MMA | | | | | | |
| A_0 | 0 / 0 | 43,6 / 21,8 | 0 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 13,5 |
| A_2,5 | 2,5 / 1,25 | 41,1 / 20,55 | 0 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 11,8 |
| A_5 | 5 / 2,5 | 38,6 / 19,3 | 0 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 10,1 |
| A_7, | 7,5 / 3,75 | 36,1 / 18,05 | 0 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 8,4 |
| A_10 | 10 / 5 | 33,6 / 16,8 | 0 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 6,8 |
| A_12, | 12,5 / 6,25 | 31,1 / 15,55 | 0 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 5,1 |
| A_15 | 15 / 7,5 | 28,6 / 14,3 | 0 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 3,5 |
| A_20 | 20 / 10 | 23,6 / 11,8 | 0 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 0,3 |
| Řada B: kopolymery na bázi St | | | | | | |
| B_0 | 0 / 0 | 0 | 43,6 / 21,8 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 9,9 |
| B_2,5 | 2,5 / 2,5 | 0 | 41,1 / 20,55 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 8,4 |
| B_5 | 5 / 5 | 0 | 38,6 / 19,3 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 7,0 |
| B_7,5 | 7,5 / 7,5 | 0 | 36,1 / 18,05 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 5,5 |
| B_10 | 10 / 10 | 0 | 33,6 / 16,8 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 4,1 |
| B_12,5 | 12,5 / 12,5 | 0 | 31,1 / 15,55 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 2,7 |
| B_15 | 15 / 15 | 0 | 28,6 / 14,3 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | 1,3 |
| B_20 | 20 / 20 | 0 | 23,6 / 11,8 | 54,4 / 27,2 | 2 / 1 | -1,5 |

2.5 Hodnocení adhezivní mezivrstvy

Pro všechny latexové formulace (v originálním nealkalizovaném i alkalizovaném stavu) i komerční adhezivní prostředky byly před 3D tiskem modelových objektů zhotoveny modelové adhezivní mezivrstvy ve formě nátěrového filmu na skleněné podložce, případně volného filmu. Byly hodnoceny tyto vlastnosti: rozpustnost ve vodě, lesk a vzhled adhezivní mezivrstvy, adheze mezivrstvy odtrhovou zkouškou, čistitelnost ve vodě, přilnavost adhezivní mezivrstvy mřížkovou zkouškou, odolnost vůči methylethylketonu a destilované vodě, kontaktní úhel.

Pro vyhodnocení lesku adhezivní mezivrstvy, odolnosti vůči methylethylketonu a destilované vodě byla adhezivní mezivrstva aplikovaná na skleněnou podložku o rozměrech 10 × 15 cm opatřenou na rubové straně matným černým nátěrem, k nanesení mezivrstvy byl použit válcový nanášecí aplikátor s tloušťkou štěrbinou 120 μm a mezivrstva byla ponechána vysychat na dobu 3 dnů při laboratorní teplotě.

Pro vyhodnocení vzhledu adhezivní mezivrstvy, adheze mezivrstvy odtrhovou zkouškou, čistitelnosti ve vodě a přilnavosti adhezivní mezivrstvy mřížkovou zkouškou byla

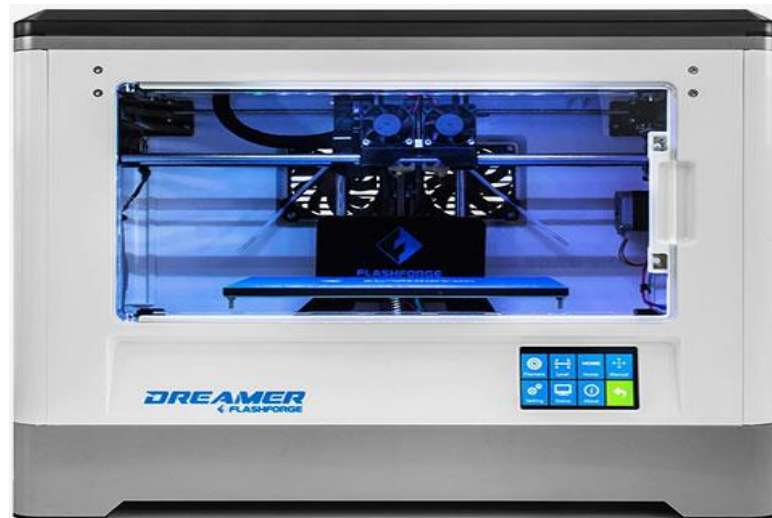
adhezivní mezivrstva aplikovaná na skleněnou podložku o rozměrech 10×15 cm, k nanesení mezivrstvy byl opět použit válcový nanášecí aplikátor s tloušťkou štěrbin $120 \mu\text{m}$ a mezivrstva byla ponechána vysychat na dobu 3 dnů při laboratorní teplotě.

Pro stanovení rozpustnosti ve vodě byly připraveny volné filmy, které vznikly odlitím latexů do silikonových forem o rozměrech 3×8 cm a byly ponechány vysychat 30 dnů při laboratorní teplotě.

Pro stanovení kontaktního úhlu byla adhezivní mezivrstva aplikovaná na skleněnou podložku o rozměrech 3×7 cm, k nanesení mezivrstvy byl použit krabicový nanášecí aplikátor s tloušťkou štěrbin $120 \mu\text{m}$ a mezivrstva byla ponechána vysychat po dobu 3 dnů při laboratorní teplotě.

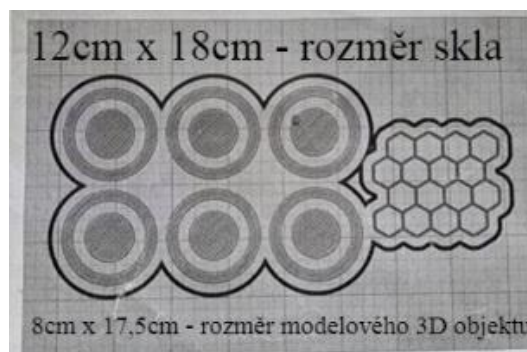
2.6 Popis 3D tisku

Byla použita FFF 3D tiskárna „Dreamer“ od výrobce Flashforge 3D Technology (Čína) (Obr. 12). Tisk PP a PE filamentů probíhal za podmínek: $T_0 = 225 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_1 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, tisk PA filamentu probíhal za podmínek: $T_0 = 245 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_1 = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, kde T_0 je teplota tisku [$^\circ\text{C}$], a T_1 je teplota tiskové podložky 3D tiskárny [$^\circ\text{C}$]. Po zapnutí tiskárny a vyčkání na připojení displeje byla skleněná podložka, opatřená adhezivní mezivrstvou, umístěna na tiskovou podložku 3D tiskárny a připevněna izolepou. Aby nanesená adhezivní vrstva byla pod celým tiskem a tisk probíhal na středu podložky, byla provedena kontrola, poté bylo spuštěno vyhřívání tiskové podložky do teploty (T_1), byla nastavena rychlost tisku na 100 %. Po vyčkání na ustálení teplot (T_0 a T_1) byl spuštěn tisk, hlava najela na domovskou pozici a začala tisknout konturu (Obr. 13). Každý 3D objekt byl tvořen 4 vrstvami. Schéma modelového objektu, který se tiskl, je uvedeno na Obr. 13.



Obrázek 12: FFF 3D tiskárna "Dreamer".

Tisk modelových objektů z PA a PP filamentů probíhal na skleněných podložkách o rozměrech 12 × 18 cm, na nichž byla nejprve aplikována adhezivní mezivrstva pomocí válcového nanášecího pravítka s tloušťkou štěrbinu 120 μm. Před zahájením 3D tisku byl adhezivní film ponechán vysychat po dobu 3 dnů při laboratorní teplotě. Výjimkou byly adhezivní prostředky: Adhezivní sprej DimaFix, 3D Jake Adheasy Spray, Nano-polymerní lepidlo Vision Miner a sprejové lepidlo 3DLAC Plus, které byly aplikovány nástřikem pomocí aplikátoru, který je součástí dodávaného obalu, protože aplikace pomocí pravítka nebyla možná.



Obrázek 13: Schéma modelového 3D objektu.

2.7 Popis experimentálních metod

2.7.1 Stanovení obsahu sušiny

Stanovení obsahu netěkavých podílů v daném latexu bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 3251.

2.7.2 Stanovení konverze

Na předem zvaženu Petriho misku bylo naváženo na analytických vahách $1 \pm 0,2$ g vzorku latexu, který byl předem inhibován ethanolickým roztokem hydrochinonu. Miska byla vložena do sušárny na dobu 60 min při teplotě 105 °C. Stupeň konverze x v [%] byl vypočten jako aritmetický průměr ze třech měření podle následujících vzorců (1–3):

$$m_{polymer\ teor.} = \frac{m_{mokrý\ vzorek}}{m_{celý\ systém}} \cdot 50 \quad (1)$$

kde $m_{polymer\ teor.}$ odpovídá teoreticky získanému množství polymeru ve stanovovaném vzorku latexu [g], $m_{mokrý\ vzorek}$ odpovídá hmotnosti [g] stanovovaného vzorku latexu před jeho vysušením, $m_{celý\ systém}$ odpovídá hmotnosti [g] všech složek vložených do reaktoru a koeficient 50 odpovídá hmotnosti monomerů v systému.

$$m_{iniciát.+emulgát.teor.} = \frac{m_{mokrý\ vzorek}}{m_{celý\ systém}} \cdot m_{iniciát.+emulgát.(bez\ H_2O)} \cdot 0,3 \quad (2)$$

kde $m_{iniciátor+emulgátor\ teor.}$ odpovídá teoreticky získanému množství [g] iniciátoru a emulgátoru ve stanovovaném vzorku latexu, $m_{iniciátor+emulgátor\ (bez\ H_2O)} \cdot 0,3$ odpovídá celkové hmotnosti [g] iniciátoru a emulgátoru vložených do reaktoru.

$$x = \frac{m_{suchý\ vzorek} - m_{iniciátor+emulgátor\ teor.}}{m_{polymer\ teor.}} \cdot 50 \quad (3)$$

2.7.3 Stanovení pH

pH polymerních disperzí bylo stanoveno podle normy ISO 1148. Měření pH bylo prováděno pomocí pH metru Mettler–Toledo FiveEasy FE20 (Mettler – Toledo Group, Švýcarsko). Před měřením byla provedena kalibrace použitím pufrů o pH 4 a 7.

2.7.4 Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda

Tato metoda byla provedena podle normy ČSN ISO 2555. K měření byl používán rotační viskozimetr Brookfield LVDV–E (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Anglie) vybavený sadou čtyř vřeten LVI – 4.

Zkušební vzorek byl vytemperován na 25 °C. Všechna měření byla prováděna při konstantní rychlosti rotace vřetena 100 ot/min. Vždy byl volen takový typ vřetena, aby měření vykazovalo hodnoty kroutícího momentu v rozsahu 10–100 %. Hodnota zdánlivé viskozity [mPa·s] byla odečítána z displeje přístroje po uplynutí doby 30 s od zahájení otáčení vřetena.

2.7.5 Stanovení hustoty

K měření hustoty byl použit pyknometr. Pyknometrické stanovení hustoty bylo založeno na porovnání hmotnosti 25 ml latexu s hmotností stejného objemu destilované vody.

Hustota latexu byla vypočítána podle vztahu (4):

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \cdot \rho_s \quad (4)$$

kde ρ_s odpovídá hustotě destilované vody, m_1 odpovídá hmotnosti pyknometru [g], m_2 odpovídá hmotnosti pyknometru naplněného latexem [g], m_3 odpovídá hmotnosti pyknometru naplněného destilovanou vodou [g].

2.7.6 Stanovení velikosti částic a zeta potenciálu

Pro měření velikosti částic obsažených v koloidní disperzi latexového materiálu bylo využíváno metody dynamického rozptylu světla. Laserový paprsek dopadal přímo na systém pohyblivých částic koloidní disperze. Část dopadajícího záření byla rozptýlena jednotlivými částicemi v disperzi a toto záření bylo poté zachycováno detektorem. Stanovení bylo provedeno na přístroji Litesizer 500 (Anton Paar, Rakousko). Měření bylo zrealizováno celkem dvakrát.

Ke stanovení velikosti elektrokinetického potenciálu byl opět použit přístroj Litesizer 500. Celkově bylo měření provedeno dvakrát, a to jak u vzorků při laboratorní teplotě, tak u vzorků vystavených tepelnému a časovému namáhání (1 měsíc v sušárně při teplotě 50 °C).

2.7.7 Stanovení minimální filmotvorné teploty latexu

Stanovení minimální filmotvorné teploty (MFT) vycházející z normy ISO 2115:1996 bylo realizováno na přístroji značky MFFT 60 (RHH s.r.o., Česká republika).

2.7.8 Stanovení stability při skladování latexu

U latexů byla hodnocena stabilita z hlediska dlouhodobé skladovatelnosti simulované skladováním při zvýšené teplotě. Vzorky jednotlivých latexů o objemu 50 ml vložené do polyethylenových lahvíček byly umístěny na 30 dní do sušárny nastavené na teplotu 50 °C. Po uplynutí časového intervalu následovalo filtrování latexů skrze jemné síto. Na okách sítky byl sledován případný záchyt vzniklého koagulátu, který má přímou souvislost se špatnou stabilitou latexu. Po vystavení působení zvýšené teploty byla rovněž pomocí metody dynamického rozptylu světla měřena velikost částic a zeta potenciál.

2.7.9 Stanovení rozpustností ve vodě

Vzorky volných filmů byly nakrájené na menší kousky o hmotnosti 0,2–0,3 g. Pak na analytických vahách bylo naváženo $0,5 \pm 0,3$ g vzorku filmu a vloženo do kádinky s 50 ml destilované vody. Kádinka s vodou a vzorkem byla nechaná při laboratorní teplotě po dobu 24 h třepat na třepačce. Pak byl vzorek odfiltrován na předem zvážený filtr pomocí Büchnerovy nálevky. Poté byl filtr se vzorkem vložen do sušárny na dobu 24 h při teplotě $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po vychladnutí na laboratorní teplotu byla zvážena hmotnost filtru se vzorkem na analytických vahách. Rozpustnost se vypočítala podle vztahu (5):

$$x = 100 - \left(\left(\frac{m_{\text{vzorku a filtru po vysušení}} - m_{\text{filtru}}}{m_{\text{vzorku před rozpuštěním}}} \right) \cdot 100 \right) \quad (5)$$

2.7.10 Stanovení lesku adhezivní mezivrstvy

Pro stanovení lesku adhezivní mezivrstvy byl využit leskoměr typu Micro–TRI–9 /gloss (BYK – Gardner, USA), který se řídí podle pravidel normy ISO 2813. Adhezivní mezivrstva aplikovaná na lesklou stranu skla opatřeného černým nátěrem byla podrobena měření odraženého světla při úhlech 20, 60 a 85° .

2.7.11 Vyhodnocení vzhledu adhezivní mezivrstvy

Kritéria, podle kterých byl posuzován vzhled suché adhezivní mezivrstvy, jsou uvedena v Tab. 11.

Tabulka 11: Kritéria pro hodnocení vizuálních vlastností adhezivních mezivrstev.

| Zákal | | Částice | | Bubliny | | Typ povrchu | |
|----------|-----------------------------|----------|--------------------------------------|----------|-----------------------------|-------------|------------------------------------|
| Označení | Vzhled adhezivní mezivrstvy | Označení | Vzhled adhezivní mezivrstvy | Označení | Vzhled adhezivní mezivrstvy | Označení | Vzhled adhezivní mezivrstvy |
| Z1 | Bez zákalu | Č1 | 0 částic na 1 cm ² | B1 | Bez bublin | P1 | Hladký, slitý |
| Z2 | Slabý zákal | Č2 | 3 částice na 1 cm ² | B2 | Ojedinele bubliny | P2 | Stopy po pravítku |
| Z3 | Silný zákal | Č3 | 10 částic na 1 cm ² | B3 | Bubliny na celé ploše | P3 | Dolíčky, krátery, pomerančová kůra |
| Z4 | Zbělení | Č4 | 10 a víc částic na 1 cm ² | – | – | – | – |

2.7.12 Zkouška odolnosti adhezivní mezivrstvy vůči methylethylketonu

Zkouška odolnosti adhezivní mezivrstvy vůči methylethylketonu (MEK) byla provedena podle normy ASTM D 4752 za použití vatové tyčinky. Byly prováděny tahy (cca 5 cm) tyčinkou po zkušebním filmu při konstantní frekvenci rychlosti pohybů (cca 1 tah/s). Výsledkem měření byl čas, který odpovídal porušení filmu. Pokud hodnota času, potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy, přesáhla 300 s, stanovení se ukončovalo, a film se označoval jak odolný vůči MEK.

2.7.13 Zkouška odolnosti adhezivní mezivrstvy vůči destilované vodě

Zkouška byla provedena obdobným způsobem jako zkouška odolnosti vůči MEK. Za použití vatové tyčinky byly prováděny tahy (cca 5 cm) tyčinkou po zkušebním filmu při konstantní frekvenci rychlosti pohybů (cca 1 tah/s). Výsledkem měření byl čas, který odpovídal porušení adhezivní mezivrstvy. Pokud hodnota času, potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy přesáhla 300 s, stanovení se ukončovalo, a film se označoval jak odolný vůči vodě.

2.7.14 Stanovení adheze mezivrstvy odtrhovou zkouškou

Pro stanovení adheze mezivrstvy aplikované na skleněné podložce odtrhovou zkouškou byly použity hliníkové terčíky o průměru 20 mm připevněné na adhezivní film prostřednictvím dvousložkového epoxidového lepidla BISON Epoxy Universal (Bison DIY, Česká republika). Měření probíhalo na automatickém odtrhoměru Elcometer 510 (Gamin, Česká republika) podle normy ČSN EN ISO 4624. Principem zařízení je měření tzv. minimálního tažného napětí [MPa] při konkrétní rychlosti odtrhové síly (0,2 MPa/s), které je nutné pro oddělení adhezivního filmu od jeho podkladu. Pro každý adhezivní film byla provedena tři stanovení.

2.7.15 Stanovení čistitelnosti ve vodě

Čistitelnost ve vodě znamená snadnost odstranění adhezivního filmu ze skleněné podložky pomocí teplé vody a polyuretanové houbičky. Skleněná podložka s adhezivním filmem byla vložena do teplé vody (50 ± 2 °C) po dobu 2 minut. Poté bylo provedeno 15 tahů (cca 5 cm) houbičkou po zkušebním filmu při konstantní frekvenci rychlosti pohybů (cca 1 tah/s). Čistitelnost ve vodě byla hodnocena na základě stupnice 1–3, kde 1 znamená, že adhezivní film nelze odstranit, 2 znamená, že adhezivní film lze odstranit částečně, 3 znamená, že adhezivní film lze zcela odstranit.

2.7.16 Stanovení přilnavosti adhezivní mezivrstvy mřížkovou zkouškou

Byla použita metoda řídicí se podle normy ČSN ISO 2409. K provedení zkoušky byl použit řezný nástroj (Elcometer, Belgie) s rozestupy mezi řezy 2 mm.

2.7.17 Stanovení kontaktního úhlu s vodou

K tenziometrickému měření byl použit optický tenziometrický přístroj značky Attension Theta (Biolion Scientific, Finsko). Pomocí mikropipety byla na sklíčko nanесena kapka vody o objemu 1 μ l a prostřednictvím videokamery byl zaznamenán časový průběh roztékání kapky na filmu za použití LED diody jako primárního zdroje světla. Kontaktní úhel byl odečten po 30 s od nanесení kapky na povrch sklíčka s adhezivním filmem. Pro přesnost stanovení bylo měření pro každý vzorek provedeno minimálně pětkrát. Podmínky při tenziometrickém měření byly relativní vlhkost vzduchu 35 ± 2 % a teplota 23 ± 2 °C.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Výsledky experimentálních metod

3.1.1 Charakteristické vlastnosti připravených latexů

Výsledky měření obsahu sušiny, hustoty, pH a konverze připravených nealkalizovaných latexů jsou uvedeny v Tab. 12. U latexů řady A (na bázi MMA jako hlavního tvrdého komonomeru), se průměr obsahu sušiny pohyboval v rozmezí od 29,4 % u A_15, což byla minimální hodnota, do 31,6 % u A_2,5, což byla maximální hodnota. U latexů řady B (na bázi St jako hlavního tvrdého komonomeru) se průměr obsahu sušiny pohyboval v rozmezí od 30,4 % u B_12,5, což byla minimální hodnota, do 32,3 % u B_20, což byla maximální hodnota. U latexů řady A a řady B neexistovala stanovitelná tendence k růstu/snížení obsahu sušiny se změnou obsahu NaSS.

U nealkalizovaných latexů řady A se hodnoty hustoty pohybovaly v rozmezí od 1,0469 g/cm³ u A_2,5, což byla minimální hodnota, do 1,0646 g/cm³ u A_12,5, což byla maximální hodnota hustoty. U nealkalizovaných latexů řady B se hodnoty hustoty pohybovaly v rozmezí od 1,0317 g/cm³ u B_0, což byla minimální hodnota, do 1,0509 g/cm³ u B_15, což byla maximální hodnota hustoty. U latexů řady A a řady B existovala tendence k růstu hustoty s rostoucím obsahem NaSS.

U nealkalizovaných latexů řady A se hodnoty pH pohybovaly v rozmezí od 1,84 u A_0, což byla minimální hodnota, do 2,05 u A_15, což byla maximální hodnota pH. U nealkalizovaných latexů řady B se hodnoty pH pohybovaly v rozmezí od 1,81 u B_0, což byla minimální hodnota, do 2,21 u B_15, což byla maximální hodnota pH. U obou řad existovala tendence k růstu pH s rostoucím obsahem NaSS.

Dále byla po dokončení polymerace stanovena konverze, která se u latexů řady pohybovala v rozmezí od 94,3 % u A_2,5, což byla minimální hodnota, do 96,2 hmotn. % u A_20, což byla maximální hodnota. U latexů řady se hodnoty konverze se pohybovaly v rozmezí od 94,7 % u B_0, což byla minimální hodnota, do 96,4 % u B_20, což byla maximální hodnota pH. I v případě konverze existovala tendence k růstu hodnoty konverze s rostoucím obsahem NaSS.

Tabulka 12: Obsah sušiny, hustota, pH a konverze připravených nealkalizovaných latexů.

| Latex | Obsah sušiny [hmotn. %] | Hustota [g/cm ³] | pH | Konverze [%] |
|--------|-------------------------|------------------------------|----------------|--------------|
| A_0 | 31,2 ± 1,1 | 1,0470 | 1,84 ± 0,00 | 94,8 ± 0,4 |
| A_2,5 | 31,6 ± 0,9 | 1,0469 | 1,85 ± 0,00 | 94,3 ± 0,2 |
| A_5 | 30,7 ± 1,7 | 1,0516 | 1,96 ± 0,00 | 94,7 ± 0,7 |
| A_7,5 | 30,0 ± 1,4 | 1,0518 | 2,04 ± 0,00 | 95,5 ± 1,1 |
| A_10 | 30,9 ± 1,2 | 1,0526 | 2,04 ± 0,00 | 95,6 ± 0,8 |
| A_12,5 | 31,1 ± 0,5 | 1,0646 | 1,97 ± 0,00 | 95,1 ± 0,6 |
| A_15 | 29,4 ± 0,7 | 1,0583 | 2,05 ± 0,00 | 95,7 ± 0,9 |
| A_20 | 30,9 ± 1,4 | 1,0638 | – ^a | 96,2 ± 0,3 |
| B_0 | 31,3 ± 0,7 | 1,0317 | 1,81 ± 0,00 | 94,7 ± 0,2 |
| B_2,5 | 30,5 ± 0,4 | 1,0345 | 2,02 ± 0,00 | 94,9 ± 0,2 |
| B_5 | 30,8 ± 0,1 | 1,0379 | 2,08 ± 0,00 | 94,9 ± 0,7 |
| B_7,5 | 30,4 ± 0,9 | 1,0418 | 2,06 ± 0,00 | 94,7 ± 0,6 |
| B_10 | 31,1 ± 0,5 | 1,0470 | 2,08 ± 0,00 | 95,0 ± 0,3 |
| B_12,5 | 30,4 ± 1,5 | 1,0457 | 2,18 ± 0,00 | 95,8 ± 0,3 |
| B_15 | 31,7 ± 0,1 | 1,0509 | 2,21 ± 0,00 | 96,1 ± 0,2 |
| B_20 | 32,3 ± 1,0 | – ^a | – ^a | 96,4 ± 0,2 |

^a Stanovení nemožné z důvodu ztuhnutí latexu.

3.1.2 Viskozita a filmotvorné vlastnosti latexů

Výsledky měření viskozity nealkalizovaných latexů jsou uvedeny v Tab. 13. Ukázalo se, že u nealkalizovaných latexů řady A se viskozita pohybovala v rozmezí od 7,1 mPa·s u A_0 do 46,1 mPa·s u A_20. U nealkalizovaných latexů řady B se viskozita pohybovala v rozmezí od 8,58 mPa·s u B_0 do 115,50 mPa·s u B_15, což byla maximální hodnota zdánlivé viskozity. U latexu B_20 hodnota zdánlivé viskozity nebyla stanovena, protože byl překročen měřicí rozsah přístroje. U připravených nealkalizovaných latexů řady A i řady B existovala tendence k růstu viskozity se zvýšením obsahu NaSS. Tento jev je u obou řad latexů výrazný od obsahu NaSS 12,5 hmotn. % v kopolymeru.

Hodnoty viskozity zalkalizovaných latexů jsou rovněž uvedeny v Tab. 13. Ukázalo se, že u zalkalizovaných latexů řady A se viskozita pohybovala v rozmezí od 5,20 mPa·s u A_0, což byla minimální hodnota, do 76,90 mPa·s u A_12,5, což byla maximální hodnota zdánlivé viskozity. U zalkalizovaných latexů řady B se viskozita pohybovala v rozmezí od 6,76 mPa·s u B_0, což byla minimální hodnota, do 88,70 mPa·s u B_15, což byla maximální hodnota zdánlivé viskozity. U zalkalizovaných latexů A_20 a B_20 hodnota zdánlivé viskozity nebyla stanovena, protože byl překročen měřicí rozsah přístroje. U připravených zalkalizovaných latexů řady A i řady B nebyla prokázána tendence k růstu viskozity se zvýšením obsahu NaSS.

Také byla měřena MFT nealkalizovaných a alkalizovaných latexů (Tab. 13). Ukázalo se, že u nealkalizovaných latexů řady A se hodnoty MFT pohybovaly v rozmezí od hodnot <0 °C u A_5 až A_20, do 2,15 °C u A_0, což byla maximální hodnota MFT. U nealkalizovaných latexů řady B se hodnoty MFT pohybovaly v rozmezí od hodnot <0 °C u B_12,5 až B_20, do 9,85 °C u B_2,5, což byla maximální hodnota MFT. Dále bylo zjištěno, že u zalkalizovaných latexů řady A byla stanovena jedna hodnota MFT >0 u A_0 (2,95 °C). U zalkalizovaných latexů řady B se hodnoty MFT pohybovaly v rozmezí od <0 u B_12,5 a B_15, do 12 °C u B_0, což byla maximální hodnota MFT. Stanovení MFT zalkalizovaných latexů A_20 a B_20 neprobíhalo z důvodu jejich ztuhnutí po alkalizaci. U obou řad latexů jak alkalizovaných, tak i nealkalizovaných existovala tendence ke snížení MFT s rostoucím obsahem NaSS, přičemž latexy řady B v porovnání s latexy řady A měly vyšší hodnoty MFT, což souvisí s nižší polaritou St oproti MMA, jakožto stavebních jednotek v kopolymeru. Pokles MFT koreluje s teoreticky vypočtenými hodnotami T_g (viz Tab. 10).

Tabulka 13: Výsledky viskozity a MFT připravených latexů před a po alkalizaci.

| Latex | Viskozita [mPa·s] | | MFT [°C] | |
|--------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Nealkalizovaný | Alkalizovaný | Nealkalizovaný | Alkalizovaný |
| A_0 | 7,1 ± 0,05 | 5,2 ± 0,14 | 2,2 ± 0,1 | 3,0 ± 0,5 |
| A_2,5 | 11,3 ± 0,05 | 11,1 ± 0 | 1,6 ± 0,1 | < 0 |
| A_5 | 8,9 ± 0,05 | 17,8 ± 0,03 | < 0 | < 0 |
| A_7,5 | 23,7 ± 0,04 | 44,3 ± 0,05 | < 0 | < 0 |
| A_10 | 17,6 ± 0 | 37,6 ± 0,05 | < 0 | < 0 |
| A_12,5 | 57,9 ± 0 | 76,9 ± 0,14 | < 0 | < 0 |
| A_15 | 19,8 ± 0,02 | 40,1 ± 0,14 | < 0 | < 0 |
| A_20 | 46,1 ± 0 | – ^a | < 0 | – ^b |
| B_0 | 8,6 ± 0,05 | 6,8 ± 0,03 | 6,9 ± 1,1 | 12 ± 0,6 |
| B_2,5 | 8,9 ± 0,05 | 19,6 ± 0 | 9,9 ± 0,4 | 8 ± 0,1 |
| B_5 | 12,1 ± 0 | 25,8 ± 0,03 | 7,3 ± 0,4 | 5,6 ± 0,4 |
| B_7,5 | 19,8 ± 0 | 50,7 ± 0,24 | 4,0 ± 0,6 | 3,2 ± 0,7 |
| B_10 | 18,1 ± 0 | 26,3 ± 0,14 | 1,0 ± 0,3 | 1 ± 0,4 |
| B_12,5 | 106,1 ± 0,14 | 70,7 ± 0,14 | < 0 | < 0 |
| B_15 | 115,5 ± 0,24 | 88,7 ± 0,14 | < 0 | < 0 |
| B_20 | – ^a | – ^a | < 0 | – ^b |

^a Hodnota nebyla stanovena, protože byl překročen měřicí rozsah přístroje.

^b Stanovení nemožné z důvodu ztuhnutí latexu.

Výsledky měření velikosti částic a zeta potenciálu nealkalizovaných latexů jsou uvedeny v Tab. 14. Ukázalo se, že u latexů řady A se velikost částic pohybovala v rozmezí od 82,2 nm u A_0, což byla minimální hodnota, do 529,6 nm u A_12,5, což byla maximální hodnota velikosti částic. U latexů řady B se velikost částic pohybovala v rozmezí od 70,52 nm u B_0, což byla minimální hodnota, do 383,50 nm B_20, což byla maximální hodnota velikosti částic. U latexů řady B existovala tendence k růstu velikosti částic se zvětšením obsahu NaSS v kopolymeru, u latexů řady A existovala stejná tendence, ale jen do obsahu 12,5 hmotn. % NaSS v kopolymeru.

Co se zeta potenciálu nealkalizovaných latexů týče, u řady A se zeta potenciál pohyboval v rozmezí od -56,8 mV u A_12,5, což byla minimální hodnota, do -42,5 mV u A_20, což byla maximální hodnota zeta potenciálu. U nealkalizovaných latexů řady B se zeta potenciál pohyboval v rozmezí od -54,3 mV u B_12,5, což byla minimální hodnota, do -40,8 mV u B_20, což byla maximální hodnota zeta potenciálu. U latexů řad A a B existovala tendence ke snížení hodnot zeta potenciálu se zvětšením obsahu NaSS v kopolymeru, ale jen do obsahu 15 hmotn. % NaSS v kopolymeru.

Tabulka 14: Výsledky velikosti částic a zeta potenciálu připravených nealkalizovaných latexů ihned po syntéze

| Latex | Velikost částic [nm] | Zeta potenciál [mV] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| A_0 | 82,2 ± 1,97 | -47,9 ± 0,3 |
| A_2,5 | 254,1 ± 6,6 | -45,6 ± 0,1 |
| A_5 | 119,7 ± 2,7 | -48,2 ± 0,6 |
| A_7,5 | 342,1 ± 5,9 | -51,4 ± 0,5 |
| A_10 | 367,2 ± 5,9 | -52,3 ± 0,6 |
| A_12,5 | 529,6 ± 9,9 | -56,8 ± 0,5 |
| A_15 | 409,3 ± 6,1 | -54,2 ± 0,6 |
| A_20 | 347,2 ± 1,7 | -42,5 ± 0,9 |
| B_0 | 70,5 ± 1,6 | -47,8 ± 2,6 |
| B_2,5 | 88,9 ± 2,2 | -47,0 ± 0,1 |
| B_5 | 106,1 ± 0,4 | -49,9 ± 1,4 |
| B_7,5 | 94,5 ± 1,6 | -49,3 ± 0,9 |
| B_10 | 140,3 ± 3,3 | -51,2 ± 0,5 |
| B_12,5 | 311,0 ± 6,1 | -54,3 ± 0,3 |
| B_15 | 333,0 ± 9,0 | -49,6 ± 0,2 |
| B_20 | 383,5 ± 2,5 | -40,8 ± 0,5 |

3.1.3. Stabilita latexů

Dlouhodobá skladovatelnost a stabilita nealkalizovaných latexů byla hodnocena na základě výskytu vzniku koagulátu a měření velikosti částic a zeta potenciálu po 30 denním vystavení latexů teplotě 50 °C. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 15. Ukázalo se, že koagulát byl přítomen u následujících latexů: A_0, A_5, A_20, B_0, B_2,5, B_20. Dále bylo porovnáním s výchozími hodnotami velikosti a zeta potenciálu (viz Tab. 14) odpovídajících vzorků latexů zjištěno, že po zkoušce stability se velikost částic latexů zvýšila u vzorků A_0, A_5, A_7,5, B_0, B_5, B_7,5, B_10 a B_12,5, u vzorků A_10, A_12,5, A_20 a B_15 se snížila a u vzorků A_2,5, A_15 a B_2,5 se významně nezměnila. U latexů řad A a B se po zkoušce stability hodnoty zeta potenciálu zvýšily, také se projevila tendence ke snížení hodnot zeta potenciálu se zvětšením obsahu NaSS v kopolymeru. U nealkalizovaného latexu B_20 měření velikosti částic a zeta potenciálu neprobíhalo kvůli totální ztrátě stability.

Tabulka 15: Výsledky velikosti částic, zeta potenciálu a stability při skladování připravených latexů po 30 dnech

| Latex | Velikost částic [nm] | Zeta potenciál [mV] | Přítomnost koagulátu |
|--------|----------------------|---------------------|----------------------|
| A_0 | 109,0 ± 2,0 | -33,2 ± 1,5 | ANO |
| A_2,5 | 254,1 ± 6,6 | -37,1 ± 0,6 | NE |
| A_5 | 136,0 ± 2,4 | -43,3 ± 0,4 | ANO |
| A_7,5 | 366,7 ± 5,0 | -47,4 ± 0,1 | NE |
| A_10 | 363,8 ± 5,5 | -50,5 ± 0,4 | NE |
| A_12,5 | 486,7 ± 11,9 | -54,5 ± 1,3 | NE |
| A_15 | 409,3 ± 6,1 | -54,2 ± 0,6 | NE |
| A_20 | 209,2 ± 24,0 | -46,6 ± 0,8 | ANO |
| B_0 | 88,9 ± 0,8 | -44,5 ± 1,2 | ANO |
| B_2,5 | 89,0 ± 0,3 | -40,7 ± 0,3 | ANO |
| B_5 | 115,0 ± 1,9 | -45,0 ± 0,4 | NE |
| B_7,5 | 96,7 ± 1,4 | -45,2 ± 1,4 | NE |
| B_10 | 443,0 ± 20,8 | -41,0 ± 0,3 | NE |
| B_12,5 | 316,2 ± 11,1 | -48,2 ± 0,5 | NE |
| B_15 | 315,0 ± 5,5 | -48,5 ± 0,4 | NE |
| B_20 | - ^a | - ^a | ANO |

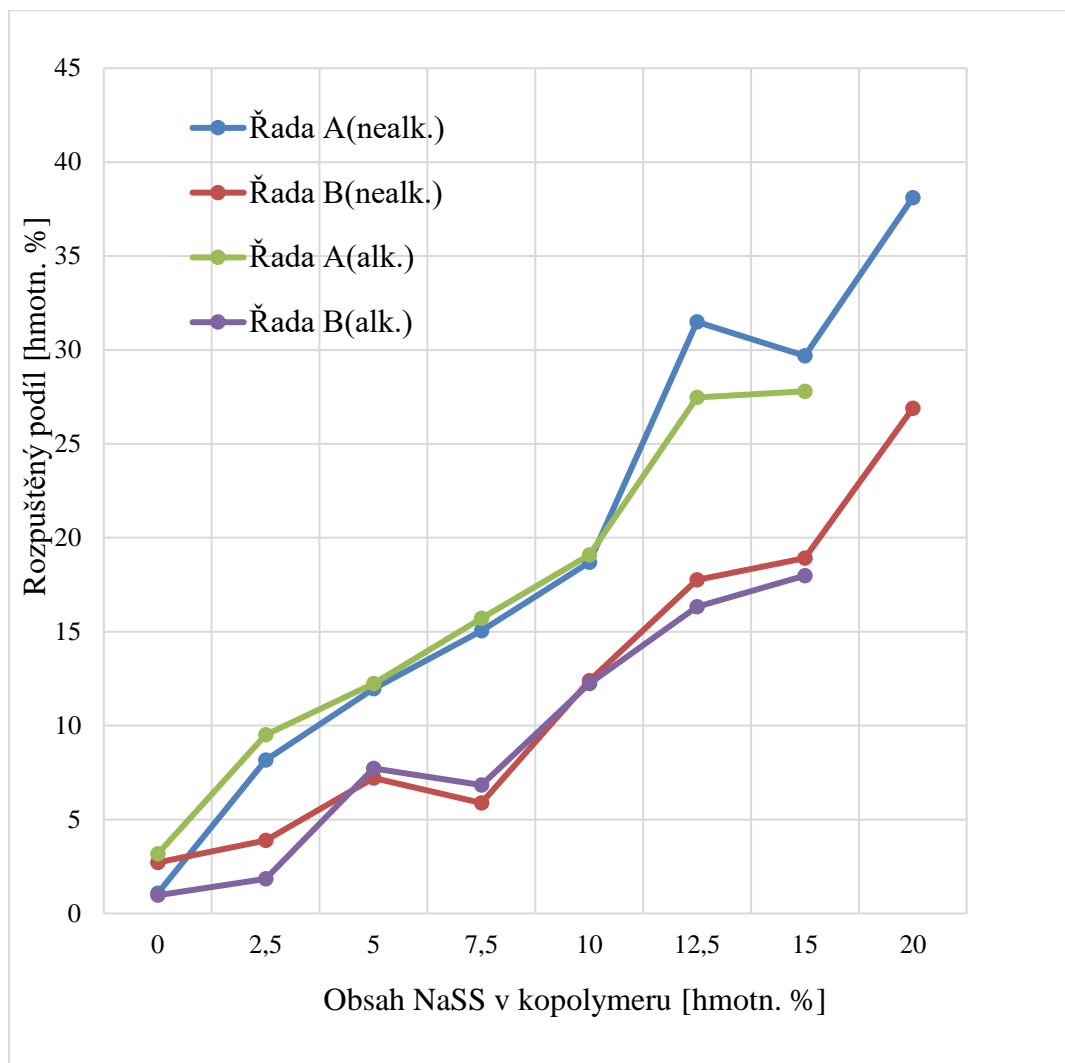
^a Totální ztráta stability.

3.1.4 Stanovení rozpustnosti ve vodě adhezivních filmů

Výsledky hodnocení rozpustnosti adhezivních materiálů připravených z nealkalizovaných i alkalizovaných latexů jsou znázorněny na Obr. 14. U nealkalizovaných latexových filmů řady A se rozpustnost ve vodě pohybovala v rozmezí od 1,1 hmotn. % u A_0, což byla minimální hodnota, do 38,1 hmotn. % u A_20. U nealkalizovaných latexových filmů řady B se rozpustnost ve vodě pohybovala v rozmezí od 2,7 hmotn. % u B_0, což byla minimální hodnota, do 26,9 hmotn. % u B_20. Jak je vidět, u nealkalizovaných latexových filmů řady A i řady B existovala tendence k růstu rozpustnosti ve vodě s rostoucím obsahem NaSS. Adhezivní filmy nealkalizovaných latexů řady A vykazovaly v porovnání s odpovídajícími filmy řady B (při stejném obsahu NaSS v kopolymeru) vyšší rozpustnost ve vodě, což zřejmě souvisí s vyšší polaritou MMA oproti St, jakožto stavebních jednotek v kopolymeru.

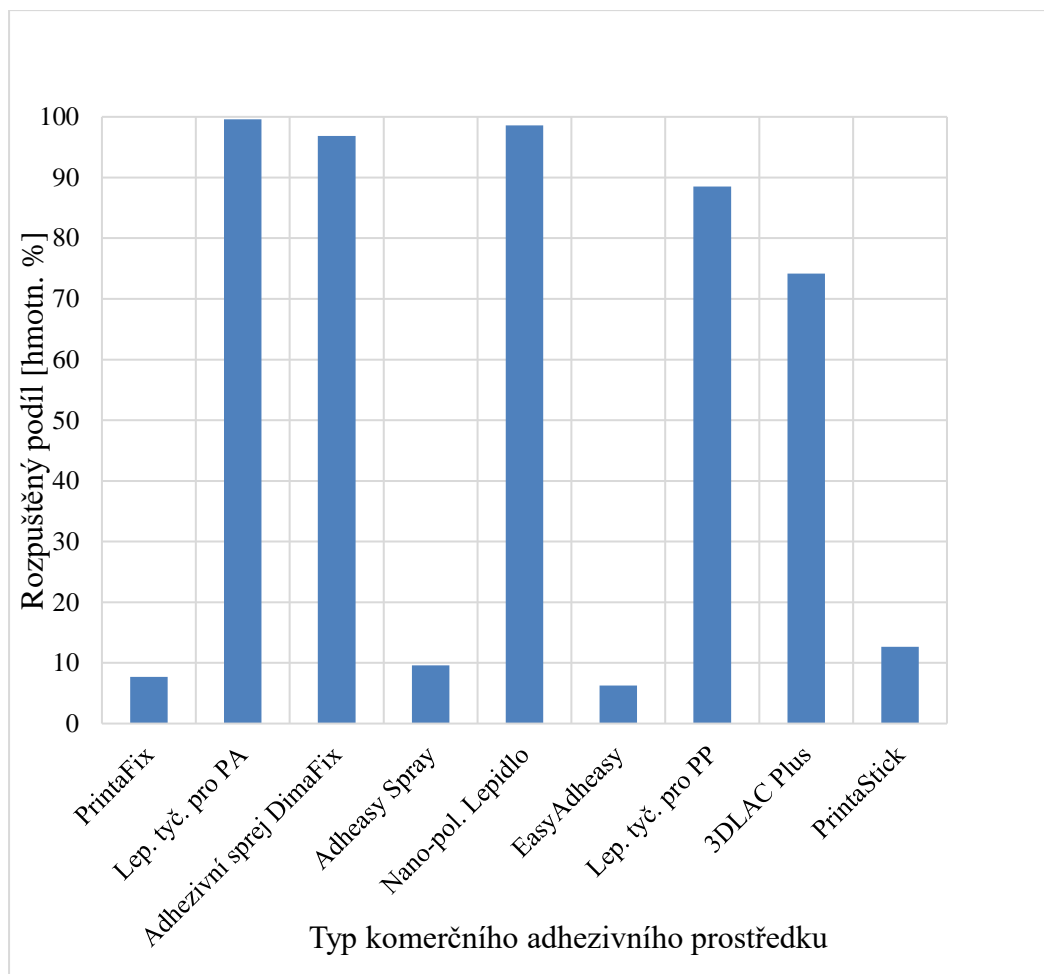
U zalkalizovaných latexových filmů řady A se rozpustnost ve vodě pohybovala v rozmezí od 3,2 hmotn. % u A_0, což byla minimální hodnota, do 27,8 hmotn. % u A_15, což byla maximální hodnota rozpustnosti. U zalkalizovaných latexových filmů řady B se rozpustnost ve vodě pohybovala v rozmezí od 1 hmotn. % u B_0, což byla minimální hodnota, do 18 hmotn. % u B_15, což byla maximální hodnota rozpustnosti. U zalkalizovaných latexových filmů řady A i řady B se opět projevila tendence k růstu rozpustnosti ve vodě s rostoucím obsahem NaSS. Adhezivní filmy zalkalizovaných latexů řady A vykazovaly v porovnání s odpovídajícími latexovými filmy řady B (při stejném obsahu NaSS v kopolymeru) vyšší rozpustnost ve vodě, což zřejmě opět souvisí s vyšší polaritou MMA oproti St, jakožto stavebních jednotek v kopolymeru.

Pokud srovnáme nealkalizované a odpovídající zalkalizované latexové filmy řady A i řady B, ukázalo se, že se po alkalizaci mírně snížila míra rozpustnosti. Stanovení rozpustnosti ve vodě u zalkalizovaných latexových filmů A_20 a B_20 neprobíhalo z důvodu jejich ztuhnutí před přípravou adhezivních filmů.



Obrázek 14: Rozpustnost ve vodě u adhezivních filmů z nealkalizovaných a zalkalizovaných latexů.

U adhezivních filmů připravených z komerčních adheziv (Obr. 15) se rozpustnost ve vodě pohybovala v rozmezí od 6,3 hmotn. % u 3D Jake EasyAdheasy, což byla minimální hodnota, do 99,6 hmotn. % u Lepicí tyčinky pro PA (Magigoo), který vykazoval zvláště silnou rozpustnost ve vodě. Vysoká rozpustnost také byla zjištěna u Adhezivního spreje DimaFix, Nano-polymerního lepidla Vision Miner, Lepicí tyčinky pro PP (Magigoo) a Sprejového lepidla 3DLAC Plus.



Obrázek 15: Rozpuštěnost ve vodě u filmů z komerčních adheziv.

3.1.5 Lesk a vzhled adhezivních filmů

Výsledky měření lesku adhezivních filmů z nealkalizovaných latexů jsou uvedeny v Tab. 16. Ukázalo se, že všechny adhezivní filmy připravené z nealkalizovaných latexů řad A a B mimo A_20, B_5 a B_20 byly lesklé, přičemž se zvyšováním obsahu NaSS do 7,5 hmotn. % v kopolymeru se lesk zvyšoval (mimo B_5), a pak se tendence měnila opačným směrem.

Rovněž byl stanoven vzhled adhezivních filmů před alkalizací (Tab. 16). Ukázalo se, že u latexových filmů řady A, od A_0 do A_15 byly přítomny 10 a víc částic na 1 cm², u A_20 byly přítomny 10 částic na 1 cm². U latexových filmů A_0, A_12,5, A_15 a A_20 byl pozorován slabý zákal, a A_2,5, A_5, A_7,5, A_10 byly bez zákalu. U latexových filmů A_0, A_2,5, A_5 byly pozorovány bubliny na celé ploše, a u A_7,5, A_10, A_12,5, A_15, A_20 byly pozorovány ojediněle bubliny. U latexových filmů A_2,5, A_5, A_10, A_12,5, A_15, A_20 povrch byl hladký, slitý, u A_7,5 byly pozorovány stopy po pravítku a u A_0 byly pozorovány dolíčky, krátery a pomerančová kůra. Ukázalo se, že u latexových

filmů řady B od B_12,5 do B_20 byly přítomny 10 částic na 1 cm², u B_0, B_5, B_7,5, B_10 byly přítomny 3 částice na 1 cm² a u B_2,5 0 částic na 1 cm². U latexových filmů B_0, B_2,5, B_5 byl pozorován slabý zákal, u B_20 byl pozorován silný zákal a B_7,5, B_10, B_12,5, B_15 byly bez zákalu. U latexových filmů B_2,5, B_20, B_5 nebyly pozorovány bubliny a u B_0, B_5, B_7,5, B_10, B_12,5, B_15 byly pozorovány ojedinele bubliny. U latexových filmů B_7,5, B_10, B_12,5, B_15 povrch byl hladký, slitý, u B_5 byly pozorovány stopy po pravítku a u B_0, B_2,5, B_20 byly pozorovány dolíčky, krátery a pomerančová kůra.

Tabulka 16: Stanovení lesku a vzhledu adhezivních filmů před alkalizací.

| Adhezivní film | Číslo lesku [GU] | | | Zákal | Částice | Bubliny | Typ povrchu |
|----------------|------------------|------------|------------|-------|---------|---------|-------------|
| | 20° | 60° | 85° | | | | |
| A_0 | 44,5 ± 4,0 | 72,3 ± 1,3 | 94,7 ± 0,9 | Z2 | Č4 | B3 | P3 |
| A_2,5 | 75,5 ± 0,5 | 83,4 ± 0,2 | 97,7 ± 0,4 | Z1 | Č4 | B3 | P1 |
| A_5 | 76,5 ± 0,5 | 84,6 ± 0,1 | 98,0 ± 0,1 | Z1 | Č4 | B3 | P1 |
| A_7,5 | 75,8 ± 0,1 | 84,5 ± 0 | 97,9 ± 0,2 | Z1 | Č4 | B2 | P2 |
| A_10 | 71,3 ± 0,5 | 83,6 ± 0,1 | 97,0 ± 0,2 | Z1 | Č4 | B2 | P1 |
| A_12,5 | 55,2 ± 2,3 | 80,3 ± 0,6 | 93,2 ± 0,3 | Z2 | Č4 | B2 | P1 |
| A_15 | 57,1 ± 1,2 | 79,8 ± 0,6 | 94,1 ± 0,7 | Z2 | Č4 | B2 | P1 |
| A_20 | 27,1 ± 0,3 | 68,3 ± 0,3 | 94,3 ± 0 | Z2 | Č3 | B2 | P1 |
| B_0 | 47,6 ± 1,9 | 74,9 ± 3,7 | 83,6 ± 2,0 | Z2 | Č2 | B2 | P3 |
| B_2,5 | 65,6 ± 2,0 | 85,3 ± 1,1 | 93,5 ± 2,6 | Z2 | Č1 | B1 | P3 |
| B_5 | 5,3 ± 0 | 32,8 ± 0,1 | 81,9 ± 0,2 | Z2 | Č2 | B2 | P2 |
| B_7,5 | 87,7 ± 0,2 | 92,8 ± 0 | 100 ± 0,2 | Z1 | Č2 | B2 | P1 |
| B_10 | 86,0 ± 0,5 | 92,0 ± 0,2 | 99,4 ± 0 | Z1 | Č2 | B2 | P1 |
| B_12,5 | 81,2 ± 5,5 | 90,2 ± 1,6 | 98,6 ± 1,0 | Z1 | Č3 | B2 | P1 |
| B_15 | 85,3 ± 0,7 | 91,0 ± 0,1 | 98,1 ± 0,1 | Z1 | Č3 | B2 | P1 |
| B_20 | 7,2 ± 0,1 | 38,5 ± 0,3 | 56,6 ± 0,4 | Z3 | Č3 | B1 | P3 |

Rovněž byl hodnocen vliv alkalizace latexů na lesk adhezivních filmů (viz Tab. 17). Ukázalo se, že všechny adhezivní filmy připravené ze zalkalizovaných latexů řad A a B, mimo B_2,5 a B_5, byly lesklé, přičemž se zvyšováním obsahu NaSS do 7,5 hmotn. % u řady A a do 10 hmotn. % u řady B v kopolymeru se lesk zvyšoval, mimo B_2,5 a B_5, a pak tendence se měnila opačným směrem. Alkalizace vedla ke zvýšení lesku u všech adhezivních filmů řad A a B, mimo B_2,5 a B_5. Stanovení lesku u zalkalizovaných latexových filmů A_20 a B_20 neprobíhalo z důvodu jejich ztuhnutí před přípravou adhezivních filmu.

Tabulka 17: Stanovení lesku adhezivních filmů po alkalizaci.

| Adhezivní film | Číslo lesku [GU] | | |
|----------------|------------------|------------|------------|
| | 20° | 60° | 85° |
| A_0 | 77,4 ± 0,4 | 84,5 ± 0,1 | 98,8 ± 0,5 |
| A_2,5 | 77,3 ± 0,3 | 84,7 ± 0,1 | 99,1 ± 0,6 |
| A_5 | 78,7 ± 0,3 | 85,2 ± 0,2 | 99,2 ± 0,4 |
| A_7,5 | 79,8 ± 0,9 | 86,0 ± 0,5 | 98,7 ± 0,2 |
| A_10 | 73,6 ± 0,7 | 84,0 ± 0,2 | 98,2 ± 0,3 |
| A_12,5 | 57,3 ± 3,5 | 81,6 ± 1,5 | 93,9 ± 0,5 |
| A_15 | 61,2 ± 1,0 | 82,0 ± 0,4 | 95,1 ± 0,4 |
| A_20 | - ^a | | |
| B_0 | 54,8 ± 3,9 | 89,6 ± 0,8 | 97,9 ± 0,6 |
| B_2,5 | 5,1 ± 0,1 | 30,2 ± 0,4 | 78,6 ± 1,1 |
| B_5 | 3,7 ± 0 | 24,8 ± 0,4 | 72,5 ± 0,4 |
| B_7,5 | 85,5 ± 0,2 | 92,7 ± 0,1 | 99,9 ± 0,3 |
| B_10 | 91,2 ± 2,2 | 94,1 ± 0,9 | 100 ± 0,2 |
| B_12,5 | 87,9 ± 1,4 | 92,7 ± 0,5 | 99,7 ± 0,3 |
| B_15 | 82,8 ± 1,3 | 89,7 ± 0,9 | 98,1 ± 1,0 |
| B_20 | - ^a | | |

^a Stanovení nemožné z důvodu ztuhnutí latexu.

K doplnění informace o charakteru povrchu adhezivních filmů na bázi komerčních adheziv byl i pro tyto materiály sledován lesk (Tab. 18). Ukázalo se, že u adhezivních filmů na bázi komerčních adheziv byly hodnoty lesku výrazně nižší než u adhezivních filmů na bázi latexů. Adhezivní filmy na bázi Adhezivního spreje DimaFix, PrintaFixu AprintaPro, 3D Jake Adheasy Spray, 3D Jake EasyAdheasy, Lepicí tyčinky pro PP (Magigoo) a PrintaSticku AprintaPro měly nízký lesk. Adhezivní filmy na bázi Lepicí tyčinky pro PA (Magigoo), Nano-polymerního lepidla Vision Miner a Sprejového lepidla 3DLAC Plus byly naopak vysoce lesklé.

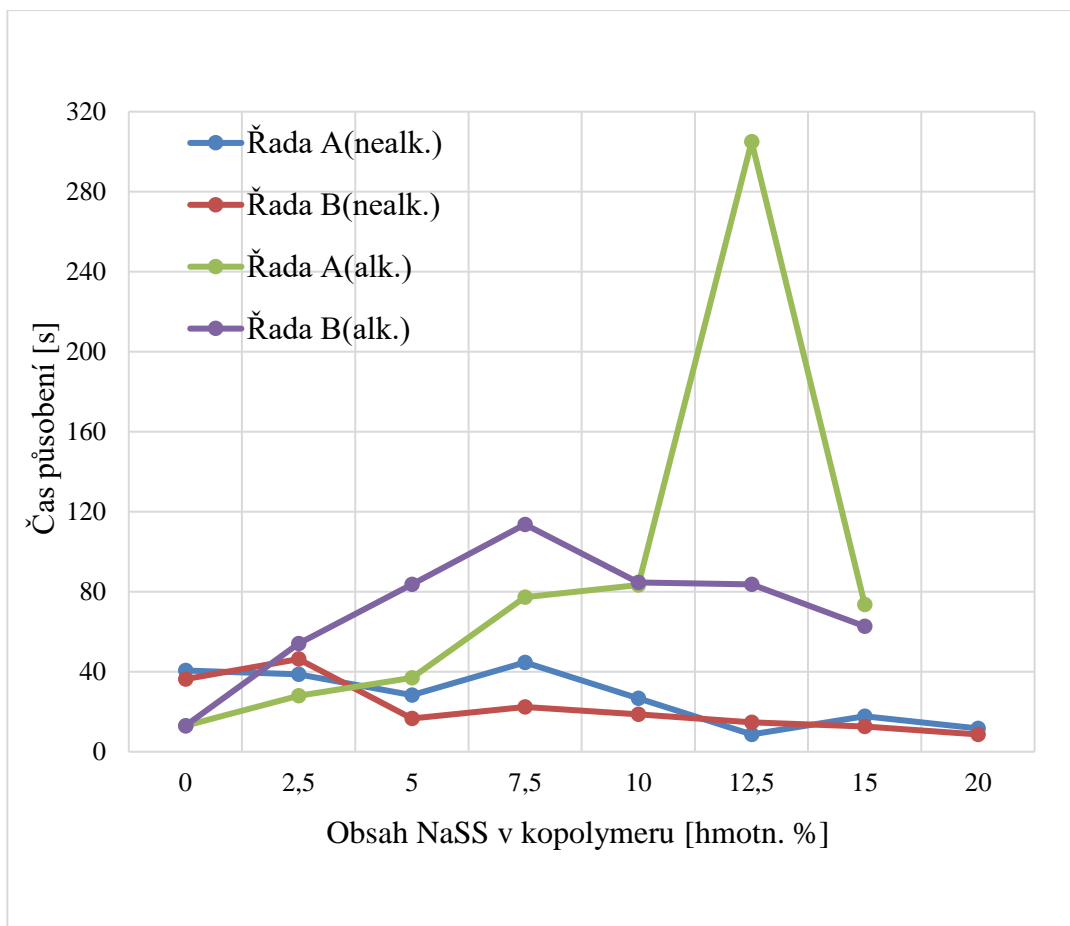
Tabulka 18: Stanovení lesku adhezivních filmů na bázi komerčních adheziv.

| Adhezivní film | Číslo lesku [GU] | | |
|-------------------------------------|------------------|------------|------------|
| | 20° | 60° | 85° |
| Adhezivní sprej DimaFix | 1,6 ± 0,1 | 8,9 ± 0 | 12,9 ± 0,9 |
| PrintaFix AprintaPro | 8,7 ± 0,1 | 35,3 ± 1,9 | 78,9 ± 2,0 |
| Lepicí tyčinka pro PA (Magigoo) | 70,1 ± 0,2 | 83,7 ± 0,1 | 91,6 ± 0,1 |
| 3D Jake Adheasy Spray | 33,5 ± 1,1 | 68,4 ± 0,1 | 94,1 ± 0,2 |
| Nano-polymerní lepidlo Vision Miner | 84,0 ± 0,3 | 89,2 ± 0,1 | 90,8 ± 0 |
| 3D Jake EasyAdheasy | 4,1 ± 0,1 | 29,0 ± 0 | 80,1 ± 0,3 |
| Lepicí tyčinka pro PP (Magigoo) | 3,2 ± 0,4 | 18,6 ± 0,7 | 17,7 ± 0,1 |
| Sprejové lepidlo 3DLAC Plus | 67,7 ± 0,1 | 81,5 ± 0,1 | 87,0 ± 0,5 |
| PrintaStick AprintaPro | 24,0 ± 2,1 | 59,8 ± 1,2 | 96,4 ± 0 |

3.1.6 Odolnost adhezivních filmů vůči MEK a vodě

Výsledky měření odolnosti adhezivních filmů na bázi latexů vůči MEK (jakožto organického rozpouštědla nejvíce používaného pro charakterizaci chemické odolnosti polymerních povlaků) jsou uvedeny na Obr. 16. Ukázalo se, že u nealkalizovaných latexových filmů řady A se hodnoty času potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy pomocí MEK pohybovaly v rozmezí od 8,6 s u A_{12,5}, což byla minimální hodnota, do 44,7 s u A_{7,5}, což byla maximální hodnota času potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy. U nealkalizovaných latexových filmů řady B se hodnoty času potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy pomocí MEK pohybovaly v rozmezí od 8,7 s u B₂₀, což byla minimální hodnota, do 46,3 s u B_{2,5}, což byla maximální hodnota času potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy. Nealkalizované latexové filmy řady A vykazovaly větší odolnost vůči MEK než nealkalizované latexové filmy řady B s výjimkou A_{2,5} a A_{12,5} v porovnání s B_{2,5} a B_{12,5}. U připravených nealkalizovaných latexových filmů řady A i řady B existovala tendence ke snížení odolnosti vůči MEK se zvýšením obsahu NaSS. Tento jev je u obou řad latexů výrazný od obsahu NaSS 7,5 hmotn. % v kopolymeru.

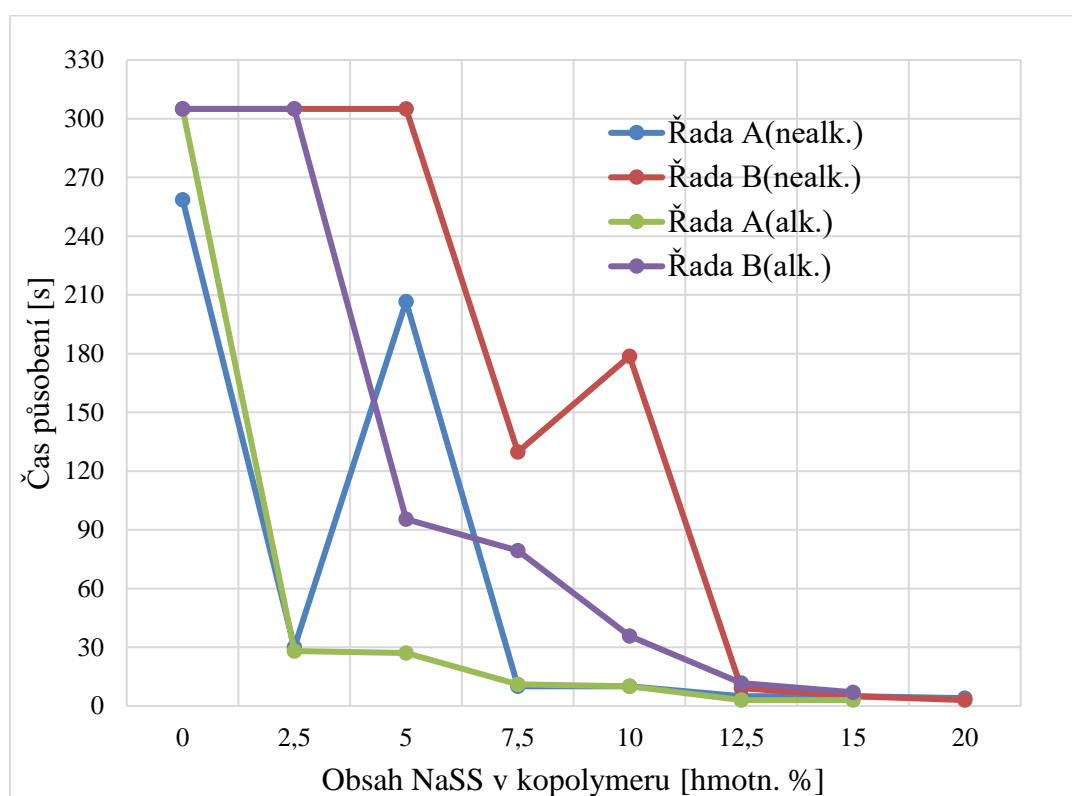
Odolnost vůči MEK byla sledována také u zalkalizovaných latexových filmů řady A, kde se hodnoty času potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy pomocí MEK pohybovaly v rozmezí od 13 s u A₀, což byla minimální hodnota, do >300 s u A_{12,5}, což byla maximální hodnota. U zalkalizovaných latexových filmů řady B se hodnoty času, potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy pomocí MEK pohybovaly v rozmezí od 13 s u B₀, což byla minimální hodnota, do 113,67 s u B_{7,5}, což byla maximální hodnota času, potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy. Zalkalizované latexové filmy řady B vykazovaly větší odolnost vůči MEK než zalkalizované latexové filmy řady A do obsahu NaSS 10 hmotn. % v kopolymeru, při dalším zvětšení obsahu NaSS, zalkalizované latexové filmy řady A vykazovali větší odolnost vůči MEK než zalkalizované latexové filmy řady B. U zalkalizovaných latexových filmů řady A i řady B existovala tendence ke zvýšení odolnosti vůči MEK se zvýšením obsahu NaSS do obsahu NaSS 12,5 hmotn. % v kopolymeru u zalkalizovaných latexových filmů řady A, a do obsahu NaSS 7,5 hmotn. % v kopolymeru u zalkalizovaných latexových filmů řady B, pak se zvýšením obsahu NaSS se snižovala odolnost vůči MEK. Alkalizace latexových filmů vedla ke zvýšení odolnosti vůči MEK s výjimkou latexových filmů A₀, A_{2,5} a B₀.



Obrázek 16: Výsledky stanovení odolnosti adhezivních filmů připravených z nealkalizovaných a alkalizovaných latexů vůči působení MEK.

Zároveň byla hodnocena také odolnost adhezivních filmů na bázi latexů vůči destilované vodě (Obr. 17). Ukázalo se, že u nealkalizovaných latexových filmů řady A se hodnoty času, potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy pomocí destilované vody, pohybovaly v rozmezí od 4 s u A₂₀, což byla minimální hodnota, do 258,7 s u A₀, což byla maximální hodnota času potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy. U nealkalizovaných latexových filmů řady B se hodnoty času potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy pomocí destilované vody pohybovaly v rozmezí od 3 s u B₂₀, což byla minimální hodnota, do >300 s u B₀, B_{2,5} a B₅, což byla maximální hodnota. Nealkalizované latexové filmy řady B vykazovaly větší odolnost vůči destilované vodě než nealkalizované latexové filmy řady A. U připravených nealkalizovaných latexových filmů řady A i řady B existovala tendence ke snížení odolnosti vůči destilované vodě se zvýšením obsahu NaSS.

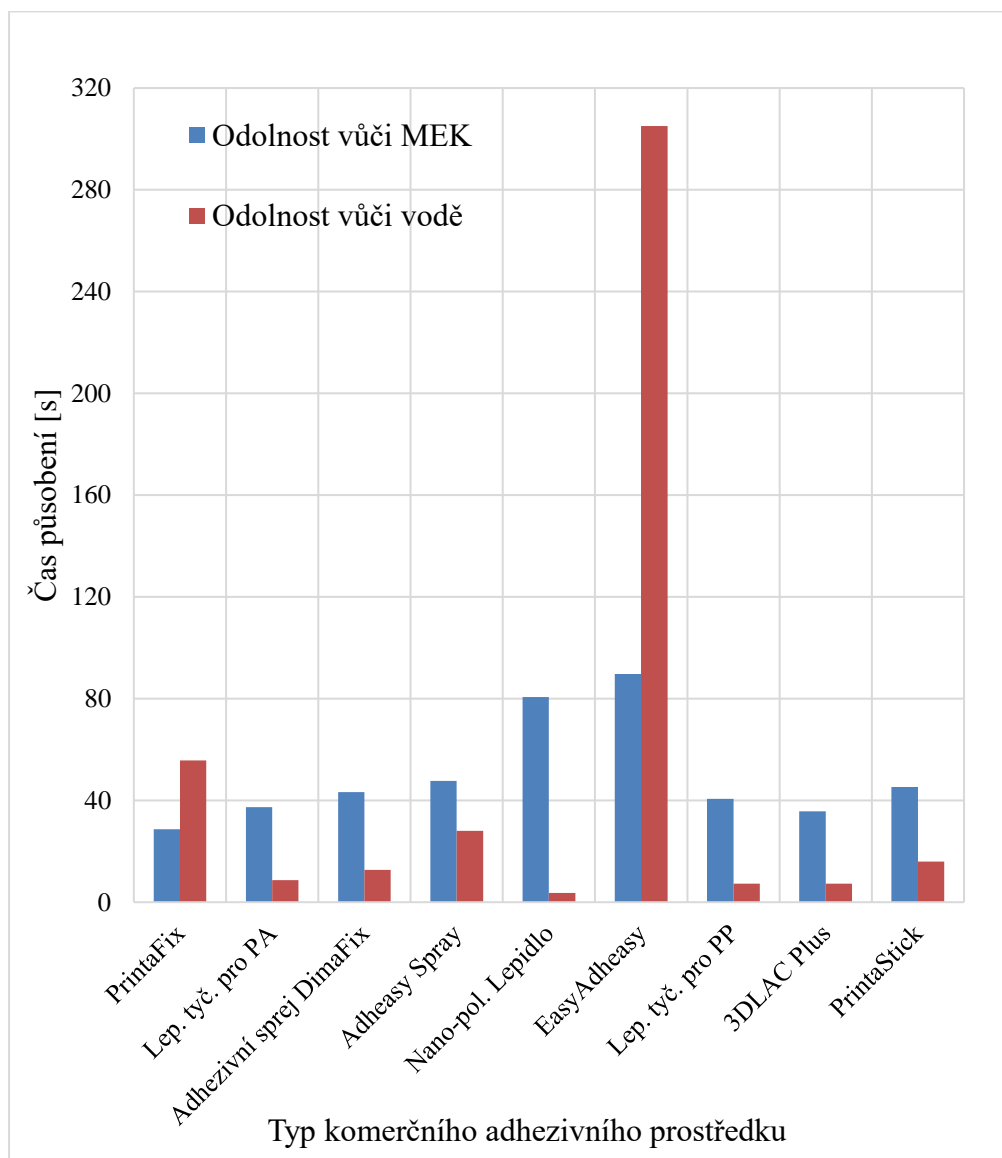
Také byla testována odolnost adhezivních filmů na bázi zalkalizovaných latexů vůči destilované vodě (Obr. 17). Ukázalo se, že adhezivní filmy A_0, B_0 a B_2,5 byly odolné vůči destilované vodě (>300 s), A_12,5, A_15 a B_15 naopak měly špatnou odolnost vůči destilované vodě (<10 s). Zalkalizované adhezivní filmy řady B vykazovaly lepší odolnost vůči destilované vodě než zalkalizované adhezivní filmy řady A. Se zvýšením obsahu NaSS u řad A i B byla pozorována tendence ke zhoršení odolnosti vůči destilované vodě. Alkalizace latexů také vedla ke snížení odolnosti vůči destilované vodě.



Obrázek 17: Výsledky stanovení odolnosti adhezivních filmů připravených z nealkalizovaných a alkalizovaných latexů vůči působení destilované vody.

Pro porovnání byla testována také odolnost adhezivních filmů na bázi komerčních adheziv vůči MEK a destilované vodě (Obr. 18). Ukázalo se, že u adhezivních filmů na bázi komerčních adheziv se hodnoty času potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy pomocí MEK pohybovaly v rozmezí od 28,7 s u PrintaFix AprintaPro, což byla minimální hodnota, do 89,7 s u 3D Jake EasyAdheasy, což byla maximální hodnota času potřebného k porušení adhezivní mezivrstvy. Komerční adheziva 3D Jake EasyAdheasy a Nano-polymerní lepidlo Vision Miner vykazovaly zvláště silnou odolnost adhezivních filmů vůči MEK.

Hodnoty odolnosti vůči destilované vodě se u adhezivních filmů na bázi komerčních pohybovaly v rozmezí od 3,7 s u Nano polymerního lepidla Vision Miner, což byla minimální hodnota, do >300 s u 3D Jake EasyAdheasy, což byla maximální hodnota času. Lze také konstatovat, že adhezivní filmy na bázi syntetizovaných latexů měly hodnoty odolnosti vůči MEK a destilované vodě v mezích odolností komerčních adhezivních produktů.



Obrázek 18: Výsledky stanovení odolnosti adhezivních filmů připravených z komerčních adhezivních prostředků vůči působení MEK a destilované vody.

3.1.7 Tenziometrická měření adhezivních filmů

Výsledky měření kontaktního úhlu s vodou u adhezivních filmů připravených z nealkalizovaných a alkalizovaných latexů jsou uvedeny v Tab. 19. Bylo zjištěno, že nealkalizovaný latexový film B_10 měl kontaktní úhel menší než čisté sklo a ostatní nealkalizované latexové filmy řad A i B měly kontaktní úhly větší než čisté sklo. V případě zalkalizovaných latexových filmů A_2,5, A_5, A_7,5, A_10, B_2,5, B_5, B_7,5 a B_10 byl stanoven kontaktní úhel menší než čisté sklo a ostatní zalkalizované latexové filmy řad A i B, mimo A_20 a B_20, vykazovaly kontaktní úhly větší než čisté sklo. Nicméně se ukázalo se, že všechny nealkalizované a zalkalizované latexové filmy řad A i B měly kontaktní úhly menší než 90° a tedy projevovaly hydrofilní vlastnosti. Vysoká hydrofilita a rovněž i smáčivost povrchu byla pozorovaná u nealkalizovaných latexových filmů A_2,5 a B_10 a také u zalkalizovaných latexových filmů A_5, B_2,5 a B_5. Po alkalizaci se zvýšila hydrofilita latexových filmů, mimo latexový film A_12,5, u kterého došlo k výraznému snížení hydrofility. Stanovení kontaktního úhlu u zalkalizovaných latexů A_20 a B_20 neprobíhalo z důvodu jejich ztuhnutí před přípravou adhezivních filmu pro měření.

Tabulka 19: Výsledky stanovení kontaktního úhlu s vodou adhezivních filmů připravených z nealkalizovaných a alkalizovaných latexů.

| Adhezivní film | Kontaktní úhel [°] | |
|----------------|--------------------|----------------|
| | Nealkalizovaný | Alkalizovaný |
| A_0 | 69,6 ± 4,4 | 65,9 ± 5,2 |
| A_2,5 | 65,8 ± 1,3 | 51,2 ± 1,6 |
| A_5 | 70,7 ± 3,3 | 49,9 ± 2,3 |
| A_7,5 | 76,8 ± 1,2 | 59,3 ± 4,3 |
| A_10 | 68,0 ± 6,5 | 59,7 ± 3,9 |
| A_12,5 | 69,6 ± 4,2 | 86,2 ± 4,9 |
| A_15 | 79,7 ± 5,1 | 70,1 ± 4,8 |
| A_20 | 86,4 ± 4,0 | – ^a |
| B_0 | 80,3 ± 4,2 | 69,3 ± 4,5 |
| B_2,5 | 71,1 ± 6,0 | 50,8 ± 1,6 |
| B_5 | 67,2 ± 2,4 | 50,8 ± 1,2 |
| B_7,5 | 66,2 ± 2,4 | 54,3 ± 0,6 |
| B_10 | 62,5 ± 1,7 | 57,3 ± 3,7 |
| B_12,5 | 70,0 ± 5,8 | 68,6 ± 6,2 |
| B_15 | 81,6 ± 5,4 | 74,8 ± 5,6 |
| B_20 | 89,4 ± 5,6 | – ^a |
| Čisté sklo | 64,0 ± 1,2 | |

^a Stanovení nemožné z důvodu ztuhnutí latexu.

Pro porovnání byl měřen také kontaktní úhel adhezivních filmů připravených z komerčních adheziv (Tab. 20). Je vidět, že adhezivní filmy PrintaFix AprintaPro a 3D Jake Adheasy Spray měly kontaktní úhel větší než čisté sklo a ostatní adhezivní filmy připravené z komerčních adheziv vykazovaly kontaktní úhly menší než čisté sklo. Ukázalo se, že adhezivní filmy připravené z komerčních adheziv měly kontaktní úhly menší než 90° a tedy projevily hydrofilní vlastnosti. Nejlepší hydrofilita a rovněž i smáčivost povrchu byla pozorovaná u PrintaStick AprintaPro.

Tabulka 20: Výsledky stanovení kontaktního úhlu s vodou adhezivních filmů připravených z komerčních adheziv.

| Adhezivní film | Kontaktní úhel [°] |
|-------------------------------------|--------------------|
| PrintaFix AprintaPro | 72,0 ± 7,6 |
| Lepicí tyčinka pro PA (Magigoo) | 49,5 ± 1,1 |
| Adhezivní sprej DimaFix | 34,3 ± 1,7 |
| 3D Jake Adheasy Spray | 73,6 ± 3,3 |
| Nano-polymerní lepidlo Vision Miner | 38,3 ± 2,0 |
| 3D Jake EasyAdheasy | 55,6 ± 4,2 |
| Lepicí tyčinka pro PP (Magigoo) | 42,8 ± 0,7 |
| Sprejové lepidlo 3DLAC Plus | 44,8 ± 1,7 |
| PrintaStick AprintaPro | 9,5 ± 1,8 |
| Čisté sklo | 64,0 ± 1,2 |

3.1.8 Stanovení přilnavosti adhezivních filmů ke skleněné tiskové podložce

Také byla testována adheze adhezivních filmů na bázi latexů ke skleněné tiskové podložce odtrhovou zkouškou (Tab. 21). Ukázalo se, že u nealkalizovaných latexových filmů řady A se hodnoty mezí pevnosti pohybovaly v rozmezí od 2,83 MPa u A_0, což byla minimální hodnota, do 4,70 MPa u A_7,5, což byla maximální hodnota. U adhezivních filmů A_2,5, A_5, A_10, A_12,5, A_15 a A_20 docházelo k porušení podkladového skleněného substrátu při překročení hodnoty meze pevnosti cca 5,40 MPa, a proto stanovení adheze adhezivní mezivrstvy odtrhovou zkouškou nebylo možné. U nealkalizovaných latexových filmů řady B byla stanovená jen jedna hodnota meze pevnosti 4,04 MPa u B_0. U adhezivních filmů B_2,5, B_5, B_7,5, B_10, B_12,5, B_15 a B_20 docházelo k porušení podkladového substrátu, a proto kvantifikování míry adheze adhezivní mezivrstvy odtrhovou zkouškou nebylo možné. U zalkalizovaných latexových filmů řady A se hodnoty mezí pevnosti pohybovaly v rozmezí 4,70 MPa u A_0, což byla minimální hodnota, do 5,34 MPa u A_15, což byla maximální hodnota. U adhezivních filmů A_2,5, A_5, A_7,5 a A_12,5 docházelo

k porušení podkladového substrátu, a proto stanovení adheze adhezivní mezivrstvy odtrhovou zkouškou nebylo možné. U adhezivního filmu A_20 stanovení hodnoty meze pevnosti nebylo možné z důvodu ztuhnutí latexu. U zalkalizovaných latexových filmů řady B se hodnoty mezí pevnosti pohybovaly v rozmezí od 3,33 MPa u B_0, což byla minimální hodnota, do 5,37 MPa u B_12,5, což byla maximální hodnota. U adhezivních filmů B_5, B_7,5, B_15 docházelo k porušení podkladového substrátu, a proto stanovení meze pevnosti nebylo provedeno. U adhezivního filmu B_20 stanovení hodnoty meze pevnosti nebylo možné z důvodu ztuhnutí latexu.

V Tab. 21 jsou rovněž zaznamenány výsledky měření přilnavosti adhezivní mezivrstvy mřížkovou zkouškou. U adhezivních filmů připravených z nealkalizovaného latexu B_10 a alkalizovaného latexu B_15 probíhalo nepatrné odloupení adhezivní mezivrstvy v místech křížení řezu. Porušení nebylo větší než 5 % celkového povrchu mřížky. U ostatních adhezivních filmů řad A i B po provedení mřížkové zkoušky okraje řezu byly hladké, nebyla vidět žádná známka stopy odloupení čtverce. Vliv obsahu NaSS na přilnavost adhezivní mezivrstvy nelze přesně vyhodnotit, nicméně lze odhadnout, že s rostoucím obsahem NaSS v kopolymeru docházelo ke zvýšení adheze latexových adhezivních filmů ke skleněné podložce. Alkalizace naopak vedla ke snížení přilnavosti.

Tabulka 21: Výsledky stanovení adheze adhezivních filmů odtrhovou zkouškou a mřížkovou zkouškou.

| Adhezivní film | Mez pevnosti [MPa] | | Mřížková zkouška | |
|----------------|--------------------|----------------|------------------|--------------|
| | Nealkalizovaný | Alkalizovaný | Nealkalizovaný | Alkalizovaný |
| A_0 | 2,83 ± 0,11 | 4,70 ± 0,10 | 0 | 0 |
| A_2,5 | – ^a | – ^a | 0 | 0 |
| A_5 | – ^a | – ^a | 0 | 0 |
| A_7,5 | 4,70 ± 0,15 | – ^a | 0 | 0 |
| A_10 | – ^a | 5,22 ± 0,12 | 0 | 0 |
| A_12,5 | – ^a | – ^a | 0 | 0 |
| A_15 | – ^a | 5,34 ± 0,14 | 0 | 0 |
| A_20 | – ^a | – ^b | 0 | 0 |
| B_0 | 4,04 ± 0,10 | 3,33 ± 0,12 | 0 | 0 |
| B_2,5 | – ^a | 4,66 ± 0,10 | 0 | 0 |
| B_5 | – ^a | – ^a | 0 | 0 |
| B_7,5 | – ^a | – ^a | 0 | 0 |
| B_10 | – ^a | 4,74 ± 0,11 | 1 | 0 |
| B_12,5 | – ^a | 5,37 ± 0,18 | 0 | 0 |
| B_15 | – ^a | – ^a | 0 | 1 |
| B_20 | – ^a | – ^b | 0 | 0 |

^a Stanovení nemožné z důvodu porušení podkladového substrátu.

^b Stanovení nemožné z důvodu ztuhnutí latexu.

Pro porovnání byla testována také adheze adhezivních mezivrstev připravených z komerčních adhezivních prostředků odtrhovou zkouškou (Tab. 22). Ukázalo se, že u adhezivních filmů na bázi komerčních adheziv se hodnoty meze pevnosti pohybovaly v rozmezí od 0,18 MPa u PrintaStick AprintaPro, což byla minimální hodnota, do 5,10 MPa u 3D Jake EasyAdheasy, což byla maximální hodnota. Co se porovnání komerčních adheziv a syntetizovaných latexů týče, vyvíjené latexy vykazovaly všeobecně vyšší adhezi ke skleněné podložce nežli většina komerčních adhezivních prostředků.

Tabulka 22: Výsledky stanovení adheze adhezivních filmů připravených z komerčních adheziv odtrhovou zkouškou a čistitelnosti adhezivní úpravy ve vodě.

| Adhezivní film | Mez pevnosti [MPa] | Čistitelnost ve vodě |
|-------------------------------------|--------------------|----------------------|
| PrintaFix AprintaPro | 3,42 ± 0,10 | 3 |
| Lepicí tyčinka pro PA (Magigoo) | 4,52 ± 0,11 | 3 |
| Adhezivní sprej DimaFix | 2,28 ± 0,12 | 3 |
| 3D Jake Adheasy Spray | 4,12 ± 0,11 | 3 |
| Nano-polymerní lepidlo Vision Miner | 5,07 ± 0,16 | 3 |
| 3D Jake EasyAdheasy | 5,10 ± 0,12 | 1 |
| Lepicí tyčinka pro PP (Magigoo) | 1,78 ± 0,08 | 3 |
| Sprejové lepidlo 3DLAC Plus | 2,37 ± 0,10 | 3 |
| PrintaStick AprintaPro | 0,18 ± 0 | 3 |

3.1.9 Stanovení čistitelnosti adhezivních filmů

Čistitelnost ve vodě adhezivních mezivrstev na bázi latexů je dalším důležitým parametrem, který byl hodnocen (Tab. 23). Ukázalo se, že u všech nealkalizovaných a zalkalizovaných (mimo A_20) latexových filmů řady A bylo možné adhezivní film zcela odstranit, pouze u latexového filmu A_0 adhezivní film bylo možné odstranit jen částečně. U všech nealkalizovaných latexových filmů řady B, mimo B_12,5, B_15 a B_20 bylo možné adhezivní film odstranit částečně, zatímco u latexových filmů B_12,5, B_15 a B_20 adhezivní film bylo možné zcela odstranit. Po alkalizaci u latexových filmů řady B mimo B_10, B_12,5, B_15 a B_20 bylo možné adhezivní film odstranit částečně, zatímco u latexových filmů B_10, B_12,5, a B_15 adhezivní film bylo možné zcela odstranit. Stanovení čistitelnost ve vodě adhezivních mezivrstev na bázi zalkalizovaných latexů A_20 a B_20 neprobíhalo z důvodu jejich ztuhnutí před přípravou adhezivních filmu pro stanovení.

Zjištěné výsledky svědčily o zlepšení odstranitelnosti adhezivní mezivrstvy pomocí vody zvýšením obsahu NaSS v kopolymeru, přičemž adhezivní filmy na bázi MMA ve srovnání s filmy na bázi St vykazovaly lepší čistitelnost ve vodě, což souvisí s vyšší polaritou

MMA oproti St, jakožto stavebních jednotek v kopolymeru. U alkalizovaných latexů se čistitelnost adhezivní mezivrstvy ve vodě se zlepšila jen u řady na bázi St.

Výsledky stanovení čistitelnosti adhezivních mezivrstev připravených z komerčních adheziv jsou uvedeny v Tab. 22. Bylo zjištěno, že adhezivní film na bázi 3D Jake EasyAdheasy nebylo možné odstranit, ostatní adhezivní filmy, připravené z komerčních adheziv, bylo možné zcela odstranit.

Tabulka 23: Výsledky stanovení čistitelnosti adhezivní úpravy ve vodě u adhezivních filmů připravených z nealkalizovaných a alkalizovaných latexů.

| Adhezivní film | Čistitelnost ve vodě | |
|----------------|----------------------|----------------|
| | Nealkalizovaný | Alkalizovaný |
| A_0 | 2 | 2 |
| A_2,5 | 3 | 3 |
| A_5 | 3 | 3 |
| A_7,5 | 3 | 3 |
| A_10 | 3 | 3 |
| A_12,5 | 3 | 3 |
| A_15 | 3 | 3 |
| A_20 | 3 | – ^a |
| B_0 | 2 | 2 |
| B_2,5 | 2 | 2 |
| B_5 | 2 | 2 |
| B_7,5 | 2 | 2 |
| B_10 | 2 | 3 |
| B_12,5 | 3 | 3 |
| B_15 | 3 | 3 |
| B_20 | 3 | – ^a |

^a Stanovení nemožné z důvodu ztuhnutí latexu.

3.2 3D tisk

Tisk PE filamentu neprobíhal kvůli problémům s prokluzováním tiskové struny, které způsobovalo nepravidelné a nedostatečné dávkování a extruzi v průběhu tisku z PE filamentu. V případech PP a PA filamentů byl již 3D tisk realizován. Poté byla hodnocena adheze tištěného objektu k latexové adhezivní mezivrstvě aplikované na skleněné tiskové podložce (Tab. 24). Adheze byla hodnocena jako: a) dobrá, pokud nedocházelo během tisku k odlupování výtisku od adhezivní mezivrstvy a všechny části vytištěného 3D objektu zůstaly při 90° náklonu skleněné tiskové podložky stabilně přichyceny k adhezivní mezivrstvě (Obr. 19a, Obr. 20a), b) částečná, pokud byl výtisk během 3D tisku přichycen z více než 50 % k adhezivní mezivrstvě a více než 50 % částí vytištěného objektu při 90° náklonu skleněné tiskové podložky zůstalo stabilně přichyceno k adhezivní mezivrstvě (Obr. 19c, Obr. 20b), c) špatná, pokud výtisk se silně odlupoval od adhezivní mezivrstvy během procesu 3D tisku i po náklonu tiskové podložky (Obr. 19b, Obr. 20c).

Pro 3D tisk PP filamentu k adhezivní mezivrstvě z vyvíjeného latexu bylo zjištěno, že u nealkalizovaných latexů A_0, A_2,5 a B_0 byla adheze tištěného objektu k latexové adhezivní mezivrstvě dobrá (Obr. 19a); u nealkalizovaných latexů A_5, A_7,5, A_10, A_12,5, A_15, B_2,5, B_5, B_10, B_12,5, B_15 a B_20 byla adheze tištěného objektu k latexové adhezivní mezivrstvě špatná (Obr. 19b); u nealkalizovaných latexů A_20 a B_7,5 byla adheze tištěného objektu k latexové adhezivní mezivrstvě částečná (Obr. 19c). U zalkalizovaných latexů se ukázalo, že u A_0 byla adheze tištěného PP objektu k latexové adhezivní mezivrstvě dobrá; zatímco u všech ostatních latexů byla adheze tištěného PP objektu k latexové adhezivní mezivrstvě špatná. Koheze materiálu (PP) k trysce převládala nad adhezí materiálu k podložce, při tisku byla špička trysky smáčena taveninou termoplastu.

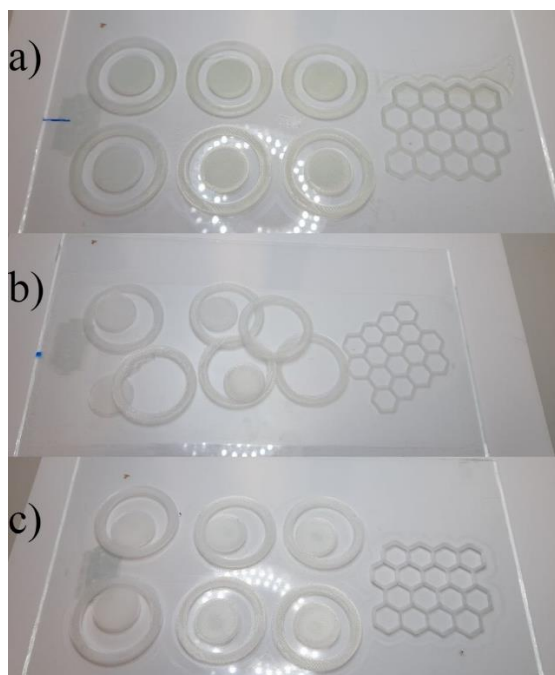
Pro 3D tisk PP filamentu na tiskové podložce opatřené adhezivní mezivrstvou z komerčního adheziva (Tab. 24) bylo zjištěno, že u komerčních adheziv Nano-polymerní lepidlo Vision Miner, 3D Jake EasyAdheasy, Lepicí tyčinka pro PP (Magigoo) byla adheze tištěného objektu k adhezivní mezivrstvě dobrá; Lepicí tyčinka pro PA (Magigoo), Sprejové lepidlo 3DLAC Plus byla adheze tištěného objektu k adhezivní mezivrstvě částečná; PrintaFix AprintaPro, Adhezivní sprej DimaFix, 3D Jake Adheasy Spray, PrintaStick AprintaPro byla adheze tištěného objektu k adhezivní mezivrstvě špatná.

Pro 3D tisk PP a PA filamentů na tiskové podložce neopatřené adhezivní mezivrstvou (Tab. 24) bylo zjištěno, že adheze tištěného objektu k tiskové podložce byla špatná.

Tabulka 24: Hodnocení adheze tištěného objektu k tiskové podložce opatřené adhezivním filmem.

| Adhezivní film | Kvalita adheze tištěného objektu k podložce | |
|-------------------------------------|---|----------------|
| | PP filament | PA filament |
| A_0 nealkalizovaný | dobrá | dobrá |
| A_0 alkalizovaný | dobrá | dobrá |
| A_2,5 nealkalizovaný | dobrá | dobrá |
| A_2,5 alkalizovaný | špatná | dobrá |
| A_5 nealkalizovaný | špatná | částečná |
| A_5 alkalizovaný | špatná | dobrá |
| A_7,5 nealkalizovaný | špatná | špatná |
| A_7,5 alkalizovaný | špatná | špatná |
| A_10 nealkalizovaný | špatná | špatná |
| A_10 alkalizovaný | špatná | špatná |
| A_12,5 nealkalizovaný | špatná | špatná |
| A_12,5 alkalizovaný | špatná | špatná |
| A_15 nealkalizovaný | špatná | špatná |
| A_15 alkalizovaný | špatná | špatná |
| A_20 nealkalizovaný | částečná | špatná |
| A_20 alkalizovaný | – ^a | – ^a |
| B_0 nealkalizovaný | dobrá | dobrá |
| B_0 alkalizovaný | špatná | částečná |
| B_2,5 nealkalizovaný | špatná | dobrá |
| B_2,5 alkalizovaný | špatná | dobrá |
| B_5 nealkalizovaný | špatná | částečná |
| B_5 alkalizovaný | špatná | částečná |
| B_7,5 nealkalizovaný | částečná | špatná |
| B_7,5 alkalizovaný | špatná | částečná |
| B_10 nealkalizovaný | špatná | špatná |
| B_10 alkalizovaný | špatná | částečná |
| B_12,5 nealkalizovaný | špatná | špatná |
| B_12,5 alkalizovaný | špatná | špatná |
| B_15 nealkalizovaný | špatná | špatná |
| B_15 alkalizovaný | špatná | špatná |
| B_20 nealkalizovaný | špatná | špatná |
| B_20 alkalizovaný | – ^a | – ^a |
| PrintaFix AprintaPro | špatná | dobrá |
| Lepicí tyčinka pro PA (Magigoo) | částečná | dobrá |
| Adhezivní sprej DimaFix | špatná | špatná |
| 3D Jake Adheasy Spray | špatná | špatná |
| Nano-polymerní lepidlo Vision Miner | dobrá | částečná |
| 3D Jake EasyAdheasy | dobrá | dobrá |
| Lepicí tyčinka pro PP (Magigoo) | dobrá | dobrá |
| Sprejové lepidlo 3DLAC Plus | částečná | částečná |
| PrintaStick AprintaPro | špatná | dobrá |
| Žádný | špatná | špatná |

^a Adhezivní mezivrstva nebyla připravena kvůli výraznému nárůstu viskozity latexu.

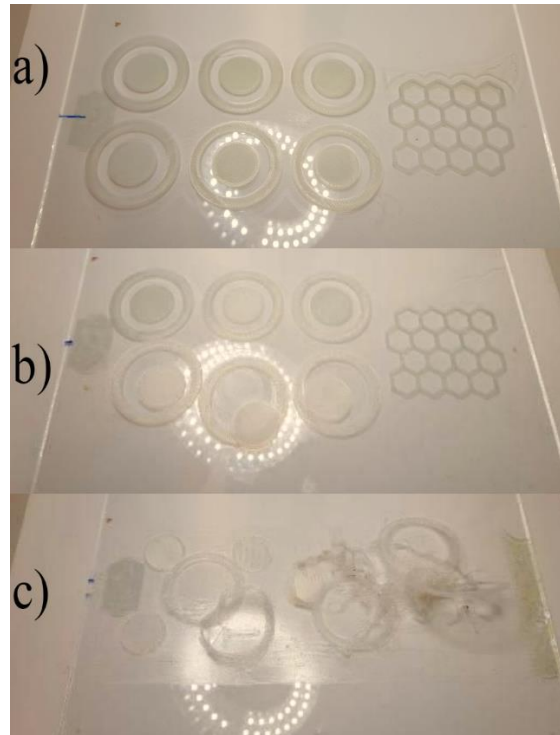


Obrázek 19: Dobrá a), špatná b), částečná adheze c) PP výtisku s použitím latexové adhezivní mezivrstvy.

V případě 3D tisku PA filamentu na skleněné tiskové podložce opatřené adhezivní mezivrstvou z vyvíjeného latexu (Tab. 24) bylo zjištěno, že u nealkalizovaných latexů A_0, A_2,5, B_0 a B_2,5 byla adheze tištěného objektu k latexové adhezivní mezivrstvě dobrá (Obr. 20a); u nealkalizovaných latexů A_5 a B_5 byla adheze tištěného objektu k latexové adhezivní mezivrstvě částečná (Obr. 20b) a probíhalo smrštění PA materiálu při tisku třetí vrstvy; u zbývajících latexů byla adheze tištěného objektu k latexové adhezivní mezivrstvě špatná (Obr. 20c) a probíhalo smrštění PA materiálu již při tisku první vrstvy. Po 3D tisku. U zalkalizovaných latexů A_0, A_2,5, A_5 a B_2,5 se ukázalo, že adheze tištěného objektu k latexové adhezivní mezivrstvě byla dobrá; u zalkalizovaných latexů A_7,5, A_10, A_12,5, A_15, B_12,5 a B_15 byla adheze tištěného objektu k latexové adhezivní mezivrstvě špatná. Při tisku opět byla špička trysky smáčena taveninou termoplastu a probíhalo smrštění PA materiálu při tisku 0.–1. vrstvy; u zalkalizovaných latexů B_0, B_5, B_7,5 a B_10 byla adheze tištěného objektu k latexové adhezivní mezivrstvě částečná a probíhalo smrštění PA materiálu při tisku 3. vrstvy.

Po 3D tisku PA filamentu na tiskové podložce opatřené adhezivní mezivrstvou z komerčního adheziva (Tab. 24) bylo zjištěno, že u komerčních adheziv PrintaFix AprintaPro, Lepicí tyčinka pro PA (Magigoo), PrintaStick AprintaPro, 3D Jake EasyAdheasy, Lepicí tyčinka pro PP (Magigoo) adheze tištěného objektu k adhezivní mezivrstvě byla dobrá;

Nano – polymerní lepidlo Vision Miner, Sprejové lepidlo 3DLAC Plus adheze tištěného objektu k adhezivní mezivrstvě byla částečná; Adhezivní sprej DimaFix, 3D Jake Adheasy Spray adheze tištěného objektu k adhezivní mezivrstvě byla špatná.



Obrázek 20: Dobrá a), částečná b), špatná adheze c) PA výtisku s použitím latexové adhezivní mezivrstvy.

Poté byla pomocí odtrhové zkoušky stanovena adheze tištěných modelů z PP a PA filamentů ke skleněné tiskové podložce opatřené různým typem adhezivní mezivrstvy. Výsledky měření adheze tištěných objektů z PP filamentu k adhezivní mezivrstvě jsou uvedeny v Tab. 25. Ukázalo se, že u nealkalizovaných latexových adhezivních mezivrstev řady A byla změřena hodnota meze pevnosti (1,39 MPa) pouze u PP objektu vytištěného na adhezivní mezivrstvě A_2,5. U adheze PP objektů tištěných na ostatních typech adhezivních mezivrstev z nealkalizovaných latexů řady A byla mez pevnosti nižší než měřicí rozsah přístroje (<0,18 MPa), a proto stanovení adheze odtrhovou zkouškou nebylo možné. Stejně tak tomu bylo i u adheze PP objektů tištěných na ostatních typech adhezivních mezivrstev ze zalkalizovaných latexů řady A a nealkalizovaných i zalkalizovaných latexů řady B.

Výsledky měření adheze tištěných objektů z PA filamentu k adhezivní mezivrstvě jsou uvedeny také v Tab. 25. Ukázalo se, že u nealkalizovaných latexových adhezivních mezivrstev řady A byly změřeny hodnoty meze pevnosti pouze u PA objektu vytištěného na adhezivních

mezivrstvách A_2,5 (2,56 MPa) a A_0 (2,62 MPa). U PA objektů tištěných na ostatních typech adhezivních mezivrstev z nealkalizovaných latexů řady A byla mez pevnosti nižší než měřicí rozsah přístroje, a proto stanovení adheze odtrhovou zkouškou nebylo možné. Také bylo prokázáno, že u zalkalizovaných latexových adhezivních mezivrstev řady A byly změřeny hodnoty meze pevnosti pouze u PA objektu vytištěného na adhezivních mezivrstvách A_2,5 (1,66 MPa), A_5 (1,74 MPa) a A_0 (1,89 MPa). U PA objektů tištěných na ostatních typech adhezivních mezivrstev ze zalkalizovaných latexů řady A byla mez pevnosti nižší než měřicí rozsah přístroje. U nealkalizovaných latexových adhezivních mezivrstev řady B byla změřena hodnota meze pevnosti (1,57 MPa) pouze u PA objektu vytištěného na adhezivní mezivrstvě B_2,5. U adheze PA objektů tištěných na ostatních typech adhezivních mezivrstev z nealkalizovaných latexů řady B byla mez pevnosti nižší než měřicí rozsah přístroje. U adhezivních mezivrstev ze zalkalizovaných latexů řady B byla změřena hodnota meze pevnosti (2,94 MPa) pouze u PA objektu vytištěného na adhezivní mezivrstvě B_2,5. U adheze PA objektů tištěných na ostatních typech adhezivních mezivrstev ze zalkalizovaných latexů řady B byla mez pevnosti také nižší než měřicí rozsah přístroje (cca 0,2 MPa).

Výsledky měření adheze tištěných objektů z PA a PP filamentů k tiskové podložce neopatřené adhezivní mezivrstvou jsou uvedeny také v Tab. 25. U PA a PP objektů tištěných na tiskové podložce neopatřené adhezivní mezivrstvou byla mez pevnosti nižší než měřicí rozsah přístroje, a proto stanovení adheze odtrhovou zkouškou nebylo možné.

Adhezivní filmy řady A vykazovaly ve srovnání s adhezivními filmy řady B lepší adhezivní účinnost povrchové úpravy při FFF 3D tisku polymerních filamentů na bázi PP a PA, což souvisí s vyšší polaritou MMA oproti St, jakožto stavebních jednotek v kopolymeru. Z pohledu obsahu stavebních jednotek NaSS neexistovala stanovitelná tendence ke změně hodnoty meze pevnosti se změnou obsahu NaSS.

Tabulka 25: Výsledky stanovení adheze tištěných objektů z PP a PA filamentů k latexové adhezivní mezivrstvě odtrhovou zkouškou.

| Adhezivní film | Mez pevnosti [MPa] | | | |
|----------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|
| | PP filament | | PA filament | |
| | Nealkalizovaný | Alkalizovaný | Nealkalizovaný | Alkalizovaný |
| A_0 | – ^a | – ^a | 2,62 ± 0,11 | 1,89 ± 0,07 |
| A_2,5 | 1,39 ± 0,05 | – ^a | 2,56 ± 0,10 | 1,66 ± 0,07 |
| A_5 | – ^a | – ^a | – ^a | 1,74 ± 0,12 |
| A_7,5 | – ^a | – ^a | – ^a | – ^a |
| A_10 | – ^a | – ^a | – ^a | – ^a |
| A_12,5 | – ^a | – ^a | – ^a | – ^a |
| A_15 | – ^a | – ^a | – ^a | – ^a |
| A_20 | – ^a | – ^b | – ^b | – ^b |
| B_0 | – ^a | – ^a | – ^a | – ^a |
| B_2,5 | – ^a | – ^a | 1,57 ± 0,08 | 2,94 ± 0,10 |
| B_5 | – ^a | – ^a | – ^a | – ^a |
| B_7,5 | – ^a | – ^a | – ^a | – ^a |
| B_10 | – ^a | – ^a | – ^a | – ^a |
| B_12,5 | – ^a | – ^a | – ^a | – ^a |
| B_15 | – ^a | – ^a | – ^a | – ^a |
| B_20 | – ^a | – ^b | – ^b | – ^b |
| Žádný | – ^a | | – ^a | |

^a Špatná adheze. Mez pevnosti byla nižší než měřicí rozsah přístroje.

^b Adhezivní mezivrstva nebyla připravena kvůli výraznému nárůstu viskozity latexu.

Výsledky měření adheze tištěných objektů z PP a PA filamentů k adhezivní mezivrstvě na bázi komerčních adheziv jsou uvedeny v Tab. 26. Ukázalo se, že u PP tištěných objektů byla změřena hodnota meze pevnosti (1,42 MPa) pouze u objektu vytištěného na adhezivní mezivrstvě Lepicí tyčinky pro PP (Magigoo). U adheze PP objektů tištěných na ostatních typech adhezivních mezivrstev z komerčních adheziv byla mez pevnosti nižší než měřicí rozsah přístroje. Dále bylo zjištěno, že u PA tištěných objektů byla změřena hodnota meze pevnosti (1,75 MPa) pouze u objektu vytištěného na adhezivní mezivrstvě 3D Jake EasyAdheasy. U adheze PA objektů tištěných na ostatních typech adhezivních mezivrstev z komerčních adheziv byla mez pevnosti nižší opět než měřicí rozsah přístroje.

Tabulka 26: Výsledky adheze tištěných objektů z PP a PA filamentů k adhezivní mezivrstvě z komerčních adheziv, stanovené odtrhovou zkouškou.

| Adhezivní film | Mez pevnosti [MPa], PP filament | Mez pevnosti [MPa], PA filament |
|-------------------------------------|--|--|
| PrintaFix AprintaPro | – ^a | – ^a |
| Lepicí tyčinka pro PA (Magigoo) | – ^a | – ^a |
| Adhezivní sprej DimaFix | – ^a | – ^a |
| 3D Jake Adheasy Spray | – ^a | – ^a |
| Nano-polymerní lepidlo Vision Miner | – ^a | – ^a |
| 3D Jake EasyAdheasy | – ^a | 1,75 ± 0,04 |
| Lepicí tyčinka pro PP (Magigoo) | 1,42 ± 0,05 | – ^a |
| Sprejové lepidlo 3DLAC Plus | – ^a | – ^a |
| PrintaStick AprintaPro | – ^a | – ^a |

^a Špatná adheze. Mez pevnosti byla nižší než měřicí rozsah přístroje.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce byl vývoj účinného univerzálního adhezivního prostředku na bázi latexu s aplikací pro FFF 3D tisk PE, PP a PA jakožto materiálů vyznačujících se nedostatečnou přilnavostí k tiskové podložce. Jedním ze způsobů, jak zlepšit špatnou adhezi těchto materiálů, je aplikování adhezivní mezivrstvy na tiskovou podložku. Většinou se k tomuto účelu používají komerční výrobky, u kterých se však můžeme setkat s problémem v jejich odstranění z tištěného výrobku nebo tiskové podložky.

Pro dosažení tohoto cíle byly připraveny pomocí emulzní polymerace latexové adhezivní prostředky na bázi BA, MMA, St a NaSS. Vyvíjené latexové adhezivní prostředky byly posléze použity k vytvoření adhezivní mezivrstvy mezi skleněnou tiskovou podložkou a tištěným polymerním materiálem. Byl studován vliv typu tvrdého komonomeru (MMA a St) spolu s obsahem stavebních jednotek NaSS (0–20 hmotn. % v monomerní zásadě) zejména na rozpustnost adhezivní mezivrstvy ve vodě a adhezivní účinnost vzhledem ke kvalitě 3D tisku. Také byl zkoumán vliv alkalizace pomocí hydroxidu sodného vyvinutých latexových adhezivních prostředků na výše zmiňované vlastnosti.

FFF 3D tisk probíhal pouze z PP a PA filamentu, protože v případě PE tiskové struny docházelo během tisku k problémům s prokluzováním a nepravidelným dávkováním, což znemožnilo další pokračování výzkumu 3D tisku PE. Při tisku PP na latexové adhezivní mezivrstvy připravené z latexů s nízkým obsahem NaSS (do 2,5 hmotn. %) v kopolymeru nedocházelo jak v případě latexů na bázi MMA, tak v případě latexů na bázi St k odlupování objektů od podložky během tisku, takže kvalita tisku byla dobrá. Zároveň se ukázalo, že nehraje roli, zda byly dané latexy aplikovány v původním nealkalizovaném či alkalizovaném stavu. Obdobná situace byla pozorovaná i při tisku PA na adhezivní mezivrstvy připravené z vyvíjených latexů.

Co se týče snadnosti odstranění adhezivní mezivrstvy z polymerního výtisku a tiskové podložky, adhezivní filmy na bázi MMA vykazovaly v porovnání s odpovídajícími filmy na bázi St vyšší rozpustnost ve vodě. Alkalizace v obou případech neměla významný vliv na rozpustnost ve vodě u latexových adhezivních mezivrstev. Zjištěné výsledky adheze výtisku k adhezivní mezivrstvě a rozpustnosti ve vodě svědčily o dobré kvalitě tisku při obsahu NaSS 2,5 hmotn. % v kopolymeru, přičemž adhezivní filmy na bázi MMA ve srovnání s filmy na bázi St měly vyšší adhezivní účinnost i snadnost odstranění pomocí vody, což souvisí s vyšší polaritou MMA oproti St, jakožto stavebních jednotek v kopolymeru.

Připravené latexové adhezivní prostředky se hodnotily i v porovnání s komerčními běžně používanými adhezivními prostředky. V řadě případů latexové adhezivní prostředky vykazovaly lepší hodnoty adhezivní účinnosti pro tištěné polymerní objekty než komerční prostředky, což svědčí o perspektivnosti dalšího výzkumu v tomto směru. Adhezivní mezivrstva na bázi latexu spolu se zlepšením adhezivních vlastností by mohla přispět k rozšíření možnosti využití dalších, dosud málo používaných, polymerních materiálů ve FFF 3D tisku, což by vedlo k dalšímu rozvoji této techniky.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] EGAN, Paul F., Isabella BAUER, Kristina SHEA a Stephen J. FERGUSON. Mechanics of Three-Dimensional Printed Lattices for Biomedical Devices. *Journal of Mechanical Design*. 2019, 2010, **141**(3). ISSN 1050-0472. Dostupné z: doi:10.1115/1.4042213.
- [2] SAVINI, A. a G.G. SAVINI. A short history of 3D printing, a technological revolution just started. *2015 ICOHTEC/IEEE International History of High-Technologies and their Socio-Cultural Contexts Conference (HISTELCON)*. IEEE, 2015, 2015, 1-8. ISBN 978-1-5090-0065-4. Dostupné z: doi: 10.1109/HISTELCON.2015.7307314.
- [3] CUIFFO, Michael Arthur, Jeffrey SNYDER, Alicia M. ELLIOTT, Nicholas ROMERO, Sandhiya KANNAN a Gary P. HALADA. Impact of the Fused Deposition (FDM) Printing Process on Polylactic Acid (PLA) Chemistry and Structure. *Applied Sciences*. 2017, 2019-06-28, **7** (6). Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app7060579.
- [4] TLUSTOŠ, Jiří. Vývoj a příprava tobolek metodou 3D tisk. Pardubice, 2020. 58 s. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Václav Lochař, Ph.D.
- [5] LIGON, Samuel Clark, Robert LISKA, Jürgen STAMPFL, Matthias GURR a Rolf MÜLHAUPT. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chemical Reviews*. 2017, **117**(15), 10212-10290. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074/
- [6] ŠRÁMEK, Jan. Kvalita povrchu 3D tištěného výrobku. Praha, 2018. 57 s. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní. Vedoucí práce doc. Ing. Aleš HERMAN, Ph.D.
- [7] SOLOMON, I. John, P. SEVVEL a J. GUNASEKARAN. A review on the various processing parameters in FDM. *Materials Today: Proceedings*. 2021, 37, 509-514. ISSN 22147853. Dostupné z: doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.484.
- [8] OROPALLO, William a Les A. PIEGL. Ten challenges in 3D printing. *Engineering with Computers*. 2016, 2015, **32**(1), 135-148. ISBN 978-1-5090-0065-4. ISSN 0177-0667. Dostupné z: doi:10.1007/s00366-015-0407-0.
- [9] GIBSON, Ian, David W. ROSEN a Brent STUCKER. *Additive Manufacturing Technologies*. 2010. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4419-1120-9.

- [10] NAVANGUL, Gaurav, Ratnadeep PAUL a Sam ANAND. Error Minimization in Layered Manufacturing Parts by Stereolithography File Modification Using a Vertex Translation Algorithm. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2013, 2019-06-28, **135**(3). Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 1087-1357. Dostupné z: doi:10.1115/1.4024035.
- [11] AHN, Daekeon, Hochan KIM a Seokhee LEE. Fabrication direction optimization to minimize post-machining in layered manufacturing. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2007, 2019-06-28, **47**(3-4), 593-606. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 08906955. Dostupné z: doi: 10.1016/j.ijmachtools.2006.05.004.
- [12] KULKARNI, Prashant, Anne MARSAN a Debasish DUTTA. A review of process planning techniques in layered manufacturing. *Rapid Prototyping Journal*. 2000, 2019-06-28, **6** (1), 18-35. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 1355-2546. Dostupné z: doi:10.1108/13552540010309859.
- [13] PANDEY, P.M., N.V. REDDY a S.G. DHANDE. Real time adaptive slicing for fused deposition modelling. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2003, 2019-06-28, **43**(1), 61-71. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 08906955. Dostupné z: doi:10.1016/S0890-6955(02)00164-5.
- [14] TONG, Kun, E. AMINE LEHTIHET a Sanjay JOSHI. Parametric error modeling and software error compensation for rapid prototyping. *Rapid Prototyping Journal*. 2003, 2019-06-28, **9** (5), 301-313. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 1355-2546. Dostupné z: doi:10.1108/13552540310502202.
- [15] LIU, W., L. LI a A. K. KOCHHAR. A method for assessing geometrical errors in layered manufacturing. Part 1: Error interaction and transfer mechanisms. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 1998, 2019-06-28, **14**(9), 637-643. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 0268-3768. Dostupné z: doi:10.1007/BF01192283.
- [16] SHIN, Ki-Hoon, Harshad NATU, Debasish DUTTA a Jyotirmoy MAZUMDER. *A method for the design and fabrication of heterogeneous objects*. 2003, 2019-06-28, **24**(5), 339-353. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 02613069. Dostupné z: doi:10.1016/S0261-3069(03)00060-8.
- [17] KOU, X. a S.T. TAN. Heterogeneous object modeling: A review. *Computer-Aided Design*. 2007, 2019-06-28, **39**(4), 284-301. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 00104485. Dostupné z: doi: 10.1016/j.cad.2006.12.007.

- [18] PHAM, D.T a R.S GAULT. A comparison of rapid prototyping technologies. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 1998, 2019-06-28, **38**(10-11), 1257-1287. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 08906955. Dostupné z: doi:10.1016/S0890-6955(97)00137-5.
- [19] BRAJLIH, Tomaz, Bogdan VALENTAN, Joze BALIC a Igor DRSTVENSEK. Speed and accuracy evaluation of additive manufacturing machines. *Rapid Prototyping Journal*. 2011, 2019-06-28, **17**(1), 64-75. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 1355-2546. Dostupné z: doi:10.1108/13552541111098644.
- [20] CHARLES, Amal, Pedro Matiotti BASSAN, Tobias MUELLER, Ahmed ELKASEER a Steffen G. SCHOLZ. On the Assessment of Thermo-mechanical Degradability of Multi-recycled ABS Polymer for 3D Printing Applications. *Sustainable Design and Manufacturing 2019*. Singapore: Springer Singapore, 2019, 2019-06-28, 363-373. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-9271-9_30.
- [21] DEY, Arup a Nita YODO. A Systematic Survey of FDM Process Parameter Optimization and Their Influence on Part Characteristics. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2019, 2019-06-28, **3** (3). Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 2504-4494. Dostupné z: doi:10.3390/jmmp3030064.
- [22] DEY, Arup, Isnala Nanjin ROAN EAGLE a Nita YODO. A Review on Filament Materials for Fused Filament Fabrication. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2021, 2015, **5** (3). ISBN 978-1-5090-0065-4. ISSN 2504-4494. Dostupné z: doi:10.3390/jmmp5030069.
- [23] RODRÍGUEZ-PANES, Adrián, Juan CLAVER a Ana CAMACHO. The Influence of Manufacturing Parameters on the Mechanical Behaviour of PLA and ABS Pieces Manufactured by FDM: A Comparative Analysis. *Materials*. 2018, 2019-06-28, **11**(8). Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma11081333.
- [24] MAZZANTI, Valentina, Lorenzo MALAGUTTI a Francesco MOLLICA. FDM 3D Printing of Polymers Containing Natural Fillers: A Review of their Mechanical Properties. *Polymers*. 2019, 2019-06-28, **11**(7). Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym11071094.

- [25] LEE, Jian-Yuan, Jia AN a Chee Kai CHUA. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Applied Materials Today*. 2017, 2019-06-28, **7**, 120-133. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 23529407. Dostupné z: doi: 10.1016/j.apmt.2017.02.004.
- [26] KUMAR, Ranvijay, Rupinder SINGH a Ilenia FARINA. On the 3D printing of recycled ABS, PLA and HIPS thermoplastics for structural applications. *PSU Research Review*. 2018, 2019-06-28, **2** (2), 115-137. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 2399-1747. Dostupné z: doi:10.1108/PRR-07-2018-0018.
- [27] DEY, Arup, David HOFFMAN a Nita YODO. Optimizing multiple process parameters in fused deposition modeling with particle swarm optimization. *International Journal on Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM)*. 2020, 2019-06-28, **14**(2), 393-405. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 1955-2513. Dostupné z: doi:10.1007/s12008-019-00637-9.
- [28] WANG, Peng, Bin ZOU, Hongchuan XIAO, Shouling DING a Chuanzhen HUANG. Effects of printing parameters of fused deposition modeling on mechanical properties, surface quality, and microstructure of PEEK. *Journal of Materials Processing Technology*. 2019, 2019-06-28, **271**, 62-74. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 09240136. Dostupné z: doi: 10.1016/j.jmatprotec.2019.03.01.
- [29] PADOVANO, Elisa, Marco GALFIONE, Paolo CONCIALDI, Gianni LUCCO a Claudio BADINI. Mechanical and Thermal Behavior of Ultem 9085 Fabricated by Fused-Deposition Modeling. *Applied Sciences*. 2020, 2019-06-28, **10**(9). Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app10093170.
- [30] SPOERK, Martin, Joamin GONZALEZ-GUTIERREZ, Christof LICHAL, Hrvoje CAJNER, Gerald BERGER, Stephan SCHUSCHNIGG, Ludwig CARDON a Clemens HOLZER. Optimisation of the Adhesion of Polypropylene-Based Materials during Extrusion-Based Additive Manufacturing. *Polymers*. 2018, 2019-06-28, **10**(5). Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym10050490.
- [31] CARNEIRO, O.S., A.F. SILVA a R. GOMES. *Fused deposition modeling with polypropylene*. 2015, 2019-06-28, **83**, 768-776. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 02641275. Dostupné z: doi: 10.1016/j.matdes.2015.06.053.

- [32] SPOERK, Martin, Janak SAPKOTA, Georg WEINGRILL, Thomas FISCHINGER, Florian ARBEITER a Clemens HOLZER. Shrinkage and Warpage Optimization of Expanded-Perlite-Filled Polypropylene Composites in Extrusion-Based Additive Manufacturing. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2017, 2019-06-28, **302**(10). Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 14387492. Dostupné z: doi: 10.1002/mame.201700143.
- [33] SPOERK, Martin, Joamin GONZALEZ-GUTIERREZ, Janak SAPKOTA, Stephan SCHUSCHNIGG a Clemens HOLZER. Effect of the printing bed temperature on the adhesion of parts produced by fused filament fabrication. *Plastics, Rubber and Composites*. 2017, 2019-06-28, **47**(1), 17-24. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 1465-8011. Dostupné z: doi:10.1080/14658011.2017.1399531.
- [34] TSENG, Jian-Wei, Chao-Yuan LIU, Yi-Kuang YEN, Johannes BELKNER, Tobias BREMICKER, Bernard Haochih LIU, Ta-Ju SUN a An-Bang WANG. *Screw extrusion-based additive manufacturing of PEEK*. 2018, **140**, 209-221. ISSN 02641275. Dostupné z: doi: 10.1016/j.matdes.2017.11.032.
- [35] WANG, Lu a Douglas J. GARDNER. Effect of fused layer modeling (FLM) processing parameters on impact strength of cellular polypropylene. *Polymer*. 2017, 2019-06-28, **113**, 74-80. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 00323861. Dostupné z: doi: 10.1016/j.polymer.2017.02.055.
- [36] SPOERK, Martin, Florian ARBEITER, Ivan RAGUŽ, et al. Polypropylene Filled With Glass Spheres in Extrusion-Based Additive Manufacturing: Effect of Filler Size and Printing Chamber Temperature. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2018, 2019-06-28, **303**(7). Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 14387492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.201800179.
- [37] WANG, Lu, William GRAMLICH, Douglas GARDNER, Yousoo HAN a Mehdi TAJVIDI. Spray-Dried Cellulose Nanofibril-Reinforced Polypropylene Composites for Extrusion-Based Additive Manufacturing: Nonisothermal Crystallization Kinetics and Thermal Expansion. *Journal of Composites Science*. 2018, 2019-06-28, **2** (1). Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-2. ISSN 2504-477X. Dostupné z: doi:10.3390/jcs2010007.
- [38] HASHEMI SANATGAR, Raziieh, Christine CAMPAGNE a Vincent NIERSTRASZ. Investigation of the adhesion properties of direct 3D printing of polymers and nanocomposites on textiles: Effect of FDM printing process parameters. *Applied Surface Science*. 2017, 2019-06-28, **403**, 551-563. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978-981-13-9270-

2. ISSN 01694332. Dostupné z: doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.112.

[39] SPOERK, Martin, Chethan SAVANDAIAH, Florian ARBEITER, Janak SAPKOTA a Clemens HOLZER. Optimization of mechanical properties of glass-spheres-filled polypropylene composites for extrusion-based additive manufacturing. *Polymer Composites*. 2019, 2019-06-28, **40**(2), 638–651. Smart Innovation, Systems and Technologies. ISBN 978–981–13–9270–2. ISSN 0272–8397. Dostupné z: doi:10.1002/pc.24701.

[40] MONTROYA–OSPINA, Maria Camila, Jiachen ZENG, Xiao TAN a Tim A. OSSWALD. Material Extrusion Additive Manufacturing with Polyethylene Vitrimers. *Polymers*. 2023, **15**(6). ISSN 2073–4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym15061332.

[41] *Original Prusa 3D Printers – Company Blog* [online]. Prague: Prusa Research, 2021 [cit. 2023-04-29]. Dostupné z: https://blog.prusa3d.com/the-great-guide-to-gluing-and-assembling-3d-prints_44908/.

[42] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 2., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2009, 167 s. ISBN 978–80–7395–166–5.

[43] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2, přeprac. Praha: VŠCHT, 2007, 207 s. ISBN 978–80–7080–662–3.

[44] HARKINS, William D. General theory of mechanism of emulsion polymerization. II. *Journal of Polymer Science* [online]. **5** (2), 217–251. ISSN 00223832. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1950.120050208.

[45] VÁLKA, Roman. Studium průběhu emulzní polymerace styren–akrylátových a methylmethakrylát–akrylátových kopolymerů. Pardubice, 2017. 86 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Jana Machotová, Ph.D.

ÚDAJE PRO DATABÁZI KNIHOVNY

| | |
|------------------|---|
| Název práce | Vývoj účinného univerzálního adhezivního prostředku na bázi latexu s aplikací pro FFF 3D tisk |
| Autor práce | Taras Kaleniuk |
| Obor | Technologie výroby a zpracování polymerů |
| Rok obhajoby | 2023 |
| Vedoucí práce | doc. Ing. Jana Machotová, Ph.D. |
| Konzultant práce | Ing. Lucie Zárbybnická, Ph.D. |
| Anotace | <p>Součástí této diplomové práce je literární rešerše zabývající se Fused Filament Fabrication (FFF) 3D tiskem. Dále jsou zde popsány historie a technologie 3D tisku, výzvy při práci s 3D tiskem, tradiční a netradiční filamenty, emulzní polymerace a adheziva pro 3D tisk. Hlavním předmětem diplomové práce však byla příprava latexů a jejich aplikace jakožto adhezivních mezivrstev při FFF 3D tisku z polypropylenu, polyethylenu a polyamidu. Připravené latexové adhezivní prostředky byly porovnány s komerčními typy adhezivních přípravků. Byla také zhodnocena čistitelnost a odstranitelnost latexové adhezivní úpravy z 3D produktů a skleněné tiskové podložky. Byl posuzován vliv kopolymerního složení latexů z pohledu obsahu stavebních jednotek sodné soli kyseliny 4 - styrenulfonové na adhezivní účinnost povrchové úpravy při Fused Filament Fabrication (FFF) 3D tisku polymerních filamentů na bázi polypropylenu a polyamidu, které se vyznačují nedostatečnou přilnavostí k tiskové podložce.</p> |
| Klíčová slova | FFF 3D tisk, latex, emulzní polymerace, polypropylenový filament, nylonový filament, adhezivní mezivrstva. |