

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2025

Andrea Mašínová

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Charakterizace fotopolymerních resinů pro 3D tisk keramiky a skel
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Andrea Mašínová**
Osobní číslo: **C22049**
Studijní program: **B0531A130016 Anorganické a bioanorganické materiály**
Téma práce: **Charakterizace fotopolymerních resinů pro 3D tisk keramiky a skel**
Téma práce anglicky: **Characterization of photopolymer resins for 3D printing of ceramics and glass**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

- Provedte literární rešerši na téma aditivní technologie používané při přípravě skelných a keramických materiálů.
- Pomocí dostupných technik charakterizujte vybrané resiny pro SLA tisk anorganických materiálů z hlediska jejich chemického složení.
- Navrhněte metodiky pro stanovení rychlosti rozkladu fotoiniciátoru a průběhu polymerizační reakce při SLA tisku.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Petr Knotek, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2025**

Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2025**

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

L.S.

prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem Charakterizace fotopolymerních resinů pro 3D tisk keramiky a skel jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena 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 26. 6. 2025

Andrea Mašínová v.r.

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat za odborné vedení práce, ochotnou pomoc, cenné rady, a především čas mému vedoucímu této práce doc. Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. Za odbornou asistenci u metod SEM, DSC děkuji Ing. Janu Smolíkovi, Ph.D. a Ing. Kláře Melánové, Ph.D. za odbornou asistenci u měření TGA.

Chtěla bych také poděkovat Technologické agentuře České republiky za finanční podporu v rámci projektu FW06010094: Pokročilé epoxidové kompozity s boranovými sloučeninami.

Dále bych chtěla poděkovat své rodině, příteli a přátelům za podporu při psaní této práce. V neposlední řadě jsem vděčná za možnost zpracování velmi zajímavého tématu bakalářské práce a veškeré odborné rady pracovníků Katedry obecné a anorganické chemie.

ANOTACE

Práce se věnuje charakterizaci fotopolymerních resinu s cílem optimalizovat proces 3D tisku metodou stereolitografie (SLA). V teoretické části byla provedena rešerše k 3D tisku, zejména na materiály pro výrobu skleněných a keramických výrobků. Experimentální část se zaměřila na charakteristiku fotopolymerních resinů a studium vlivu různých tiskových parametrů. Výstupem práce je návrh metody pro stanovení rychlosti rozkladu fotoiniciátoru a průběhu polymerační reakce při SLA tisku

KLÍČOVÁ SLOVA

3D tisk, sklo, keramika, fotopolymerní resiny, fotopolymerizace, stereolitografie, rychlost rozkladu fotoiniciátoru

TITLE

Characterization of photopolymer resins for 3D printing of ceramics and glass

ANNOTATION

The thesis is devoted to characterizing photopolymer resins to optimize the 3D printing process by stereolithography (SLA). In the theoretical part, research on 3D printing was carried out, especially on materials for the production of glass and ceramic products. The experimental part focused on characterizing photopolymer resins and studying the influence of different printing parameters. The thesis proposes a method for determining the photoinitiator decomposition rate and the polymerization reaction process during SLA printing.

KEYWORDS

3D printing, glass, ceramics, photopolymer resin, photo-polymerization, stereolithography, photoinitiator decomposition rate

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	10
ÚVOD	12
1 TEORETICKÁ ČÁST	13
1.1 3D tisk.....	13
1.1.1 Potenciál 3D tisku a jeho budoucnost.....	14
1.1.2 3D tisk keramiky pomocí stereolitografie	17
1.1.2.1 Laserová stereolitografie SLA	18
1.1.2.1.1 Dvoufotonová polymerace TPP	19
1.1.2.2 Digitální světelná projekce DLP	20
1.1.2.3 Displej z tekutých krystalů LCD	22
1.2 Resiny	23
1.2.1 Složení fotopolymerních resinu	23
1.2.2 Fotoiniciátory	24
1.2.3 Fotopolymerace a její mechanismus.....	29
1.2.4 Vybrané resiny	34
2 CÍLE.....	38
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
3.1 Optické vlastnosti	39
3.1.1 UV-Vis spektrofotometrie	39
3.2 Termické vlastnosti.....	40
3.2.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	40
3.2.2 Termogravimetrická analýza (TGA)	41
3.3 Topografie a chemická analýza	41
3.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	41
3.3.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	41
3.3.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	41
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	42
4.1 Makroskopická charakterizace materiálu	42
4.1.1 Měření na TGA a vyhodnocení dat.....	42
4.1.2 Měření na SEM a vyhodnocení dat.....	43
4.1.3 Měření na XRD a vyhodnocení dat	44

4.1.4	Použité fotoiniciátory v resinech	44
4.1.5	FTIR charakterizace resinů	45
4.1.6	Infračervená spektroskopie (IČ)	49
4.2	Měření na UV-Vis a vyhodnocení dat	50
4.2.1	Phrozen Snow Gray	51
4.2.2	Tethon Porcelite	53
4.3	Měření na DSC a vyhodnocení dat	56
4.3.1	Phrozen Snow Gray	60
4.3.2	Tethon Porcelite	65
5	ZÁVĚR	70
6	POUŽITÁ LITERATURA	72

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

<i>3D</i>	Třídídimenzionální
<i>3DPP</i>	Třírozměrný tisk z prášku (<i>Three-Dimensional Powder Printing</i>)
<i>4D</i>	Čtyřdídimenzionální
<i>AA</i>	Akrylát
<i>CaPhP</i>	kalcium-fenylfosfonátu
<i>DLP</i>	Digitální světelná projekce (<i>Digital Light Procesing</i>)
<i>DSC</i>	Diferenční skenovací kalorimetrie (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
<i>EB</i>	Na bázi extruze (<i>Extrusion-Based</i>)
<i>ExpDec1</i>	Monoexponenciální rozpad (<i>Exponential Decay 1</i>)
<i>ExpDec2</i>	Biexponenciální rozpad (<i>Exponential Decay 2</i>)
<i>FDM</i>	Modelování tavným nanášením (<i>Fused Deposition Modeling</i>)
<i>FFF</i>	Tisk z tavitelného vlákna (<i>Fused Filament Fabrication</i>)
<i>FTIR</i>	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
<i>HMPP</i>	2-hydroxy-2-methyl-1-fenylpropanon
<i>I*</i>	Aktivovaná molekula iniciátoru
<i>I030</i>	Zkratka intenzity: <i>I</i> – intenzita; <i>030</i> displejová hodnota
<i>IČ</i>	Infračervená spektroskopie
<i>LCD</i>	Displej z tekutých krystalů (<i>Liquid Crystal Display</i>)
<i>LED</i>	Elektroluminiscenční dioda (<i>Light Emitting Diode</i>)
<i>M</i>	Molekula monomeru
<i>MAA</i>	Metakrylát
<i>PLA</i>	Polylaktid/Kyselina polymléčná
<i>Q_{pol}</i>	Polymerační teplo
<i>R²</i>	Koeficient determinace
<i>SD</i>	Směrodatná odchylka
<i>SE</i>	Standardní chyba
<i>SEM</i>	Skenující Elektronová Mikroskopie (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
<i>SLA</i>	Stereolitografie (<i>Stereolithography</i>)
<i>SLM</i>	Selektivní laserové tavení (<i>Selective Laser Melting</i>)
<i>SLS</i>	Selektivní laserové sintrování (<i>Selective Laser Sintering</i>)
<i>TGA</i>	Termogravimetrická analýza (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)

<i>TPO</i>	2,4,6-trimethylbenzoyl-difenylfosfin oxid
<i>TPO-L</i>	Ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-fenylfosfinát
<i>TPP</i>	Dvoufotonová polymerace (<i>Two-Photon Polymerization</i>)
<i>UV</i>	Ultrafialové záření (<i>ultraviolet radiation</i>)
<i>UV-Vis</i>	Ultrafialová a viditelná spektroskopie (<i>Ultraviolet-Visible Spectroscopy</i>)
<i>Vis</i>	Viditelná oblast spektra (<i>Visible</i>)
<i>XRD</i>	Rentgenová difrakční analýza (<i>X-Ray Diffraction Analysis</i>)

Δt	Čas mezi počátkem expozice laserem k maximu polymeračního tepla
$\lambda_{(MAX)}$	Maximální vlnová délka pásu
λ	Vlnová délka
λ_1	Vlnová délka před začátkem pásu
λ_2	Vlnová délka konce pásu
τ	Odečet času polorozpadu fotoiniciátoru z matematického proložení
$\tau_{1/2}$	Poločasu rozpadu fotoiniciátoru je poločas reakce odpovídající polovině odreagovaného fotoiniciátoru z dat UV-Vis
$\tau_{1/2}$	Pološířka pásu/ poločas polymerace resinu z dat z DSC
$\tau_{9/10}$	Čas zpolymerování 90 % resinu

ÚVOD

V posledních letech je téma 3D tisku stále více populární a užívané. Nejjednodušší a nejrozšířenější metodou 3D tisku je 3D tisk z plastu ve formě filamentu. Další metody 3D tisku nevstoupily zatím výrazně do širšího podvědomí. V posledních letech se oblast materiálů zpracovatelných metodou 3D tisku se v posledních letech významně rozšířila. Tato práce je primárně zaměřena na 3D tisk skla a keramiky, avšak touto metodou lze tisknout i mnoho dalších materiálů a jejich kombinací.

Ačkoli se metoda 3D tisku skla dosud nerozšířila ve větším měřítku, vykazuje značný potenciál a přitahuje pozornost výzkumných pracovišť a výrobních podniků. Ovšem je tato metoda stále ve své úvodní vývojové fázi, a to primárně kvůli třem faktorům, kterými jsou vysoká teplota tavení skla, preciznost řízení chlazení skla a nutnost odstranění polymerové matrice využití pro tisk. Vzhledem k těmto důvodům je technologie 3D tisku skla a keramiky perspektivní oblast s výrazným výzkumným potenciálem, zejména v kontextu vývoje pokročilých materiálů a inovativních výrobních postupů.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 3D tisk

3D tisk je forma aditivní výroby, která je zpravidla prováděna v rámci automatizovaného procesu, kdy z 3D modelu neboli určité digitální předlohy vzniká postupně model fyzický, a to vrstvu po vrstvě. Metody 3D tisku se dají rozdělit do tři typy podle formy tiskového materiálu:

1. materiál je ve formě tiskové struny a je vytlačovaný
2. materiál je v tekutém stavu
3. materiál je ve formě jemného prášku. [1]

První metoda, při které má materiál podobu tiskové struny, je asi nejznámější. Přes tiskovou hlavu skrze rozehrátou trysku je pomalu vytlačován materiál v podobě struny (filamentu) a v roztavené formě je materiál nanášen ve vrstvách, které se po ochlazení spojují do výsledného trojrozměrného objektu. Mezi konkrétní technologie tohoto typu patří například metoda Fused Filament Fabrication (FFF), která je technologicky rovnocenná metodě FDM (Fused Deposition Modeling). Rozdíl v označení je v zásadě právní a terminologický a vyplývá z práv na ochrannou „FDM“ vlastněnou firmou Stratasys. [1; 2]

Druhý typ metody s materiálem v tekutém stavu, využívá postupného vytvrzování tiskového materiálu v definovaných oblastech. Typickým materiálem tohoto typu fotocitlivá pryskyřice – resin. Do této skupiny metod patří metody stereolitografie (SLA), při které probíhá vytvrzování materiálů pomocí laseru z oblasti UV-Vis či Digital Light Processing (DLP) projektoru. Tisk touto metodou je na rozdíl od předešlé metody více detailní a časově náročnější. [1]

Třetí typ metod využívá materiál v podobě jemného prášku. Jemný prášek je sintrován pomocí laseru. Do této skupiny metod patří metoda Selective Laser Sintering (SLS), která je založena na principu vytvrzování práškové vrstvy pomocí zaostřeného paprsku laseru, který ji roztaví. Poté je nanášena další vrstva práškového materiálu a celý princip se opakuje. Při této metodě lze například použít prášek oxidu křemičitého, který je poté selektivně taven pomocí CO₂ laseru s vlnovou délkou 10 μm – v této oblasti je SiO₂ neprůhledný. Neprůhlednost hotových produktů ve viditelné části spektra je způsobena výskytem bublinek a krystalické (keramické) fáze. Tyto faktory naznačují potřebu precizního chlazení byla vyvinuta speciální 3D tiskárna pro vysokoteplotní laserové spékání. Tato tiskárna umožňuje ohřát pracovní prostor na velmi

vysoké teploty, a to až do 1000 °C. Případné kontaminaci prášku brání křemenné součástky a homogenní vrstvu zajišťuje lopatkový a válcový dopravník. [1; 3]

1.1.1 Potenciál 3D tisku a jeho budoucnost

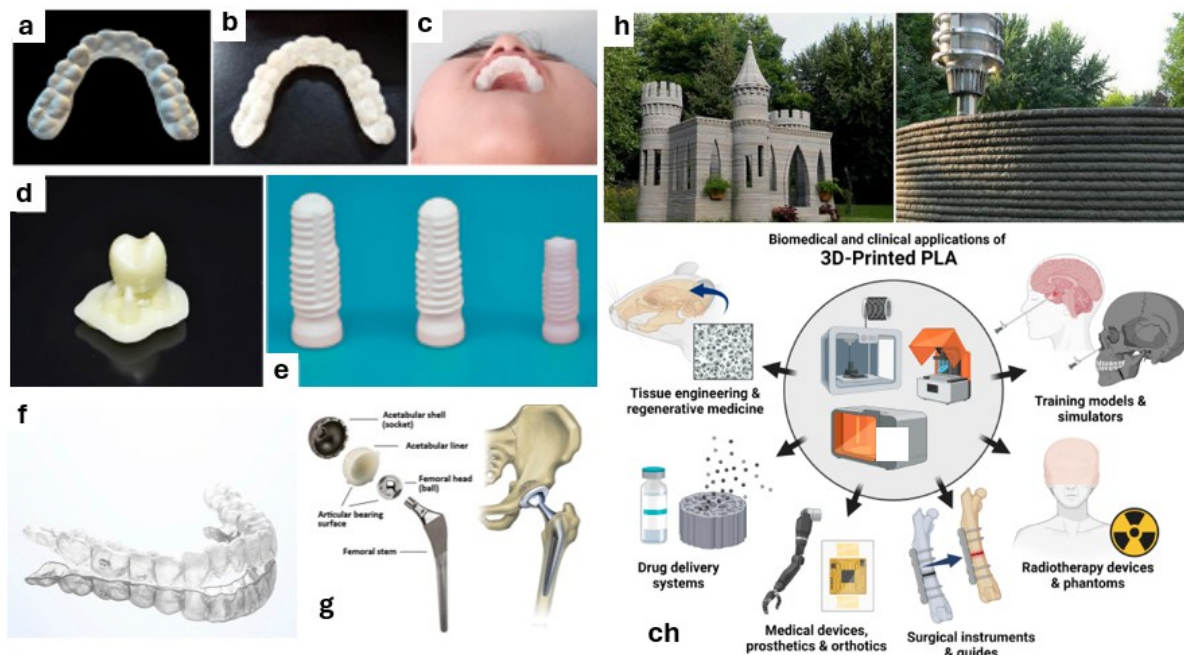
3D tisk je vhodnou metodou přípravy objemového materiálu díky své flexibilitě. Při zjištění nevhodného výtisku produktu nedochází ke komplikované a drahé výměně forem. Pouze se upraví digitální 3D model a proběhne tisk. Vše je tedy rychlé s nízkými náklady. 3D tisk je také vhodný a často používaný pro výrobu komplikovanějších tvarů výrobků, které mohou být používány od náhrady kostních kloubů po speciální šrouby v přístroji či lidském těle. 3D tisk dovoluje firmám i jednotlivcům navrhovat a vyrábět produkty podle skutečných potřeb, bez tvarových a konstrukčních omezení, která mají klasické výrobní technologie. Tuto charakteristickou vlastnost 3D tisku lze využít například pro výrobu nedostupných náhradních dílů, což má velký přínos pro firmy, ale i jednotlivce. Zpřístupnění modelů náhradních dílů společnosti Philips například umožňuje rychlou opravu a prodloužení životnosti produktu. [1; 4]

Využitelnost 3D tisku je v mnoha dalších odvětvích. Za zmínku stojí zdravotnictví (nasazovací rovnátka), letecký průmysl (tisk součástek), šperkařství (modely šperků, formy pro komplikované odlitky), modelářství, architektura a podobně. [1]

V architektuře/stavebnictví se začíná 3D tisk využívat ke stavbě budov. Výhody spočívají v menším počtu úrazů na stavbě, v menší potřebě nedostupných kvalifikovaných pracovníků, v menším objemu odpadů, snížení nákladů za transport materiálů a podobně. Ke stavbě se používá betonová směs, vhodná pro tuto technologii 3D tisku. Vývoj materiálů v této oblasti není zdaleka ukončen a stále pokračuje. Domy lze tisknout buď na místě v celku nebo se vytisknou jednotlivé komponenty ve výrobním závodě a jsou následně spojovány až v místě výstavby. [5]

Nejnověji byla vytisknuta pomocí 3D tisku věž s názvem Tor Alva. Věž leží v Mulegns ve Švýcarsku, dosahuje výška téměř 30 metrů a vznikla spoluprací ETH Zurich a nadace Origen. Jak již bylo uvedeno výše, technologie 3D tisku budov naráží na specifickou výzvu spočívající v nutnosti využití speciálně vyvinuté betonové směsi, která musí vykazovat dostatečnou plasticitu při extruzi a zároveň rychlou schopnost tuhnutí pro zajištění stability tištěných vrstev. To bylo vyřešeno přidáním přísad, které umožňují dosažení požadovaných vlastností. Tyto přísady jsou přidávány těsně před tím, než beton opustí tlakovou trysku. Při tisku zmíněné věže nebyly použity žádné podpůrné licí formy. K tisku byli celkem využiti

dva roboti. První robot nanášel betonovou vrstvu a druhý postupně do vrstvy přidával výztuž. [6]



Obrázek 1 Aplikace 3D tisku: a (pc návrh)/b (výtisk)/c aplikace ortodontického retaineru s klonidin-hydrochloridem [7]; d – zubní korunka [8]; e – zubní implantát na bázi zirkonu – zleva po tisku, odstranění vazeb a slinování [8]; f – rovnátka na zuby [9]; g – kyčelní implantát a 3D vytisknutý bifázický kloubní spacer z fosforečnanu vápenatého[10]; h – zámeček v zahradě Andyho Rudenka - tištěná in situ; [5]; ch - biomedicínské a klinické aplikace 3D tištěného PLA (polyaktid) (tkáňové inženýrství a regenerativní medicína, systémy pro podávání léků, zdravotnické prostředky, chirurgické nástroje a návody, radioterapeutická zařízení a tréninkové modely) [7]

Ve zdravotnictví je tato metoda 3D tisku známá pod názvem biofabrikace. Ta zahrnuje výrobu biologických produktů, model i systémů, které jsou v medicíně používány. Využívá se například k výrobě personalizovaných kostních náhrad, výrobě kloubů, výrobě tablet s řízeným uvolňováním léčiva apod. Metody 3D tisku se podílí na výrobě uměle funkční kostní tkáně až 67 %. V tomto odvětví se využívá mnoho metod, například:

SLM (Selective Laser Melting) – Je nejpoužívanější pro výrobu porózních kostních skeletů a velmi dobrá pro výrobu komplikovaných komponent.

EB (Extrusion-Based) – Používá se k biotisku anatomických modelů (chrupavky) a dominuje při výrobě 3D tištěných tablet.

3DPP (Three-Dimensional Powder Printing) – Je používán jako vhodná metoda ve tkáňovém kostním inženýrství a také ji lze využít k tisku lékařských modelů.

SLA (stereolitografie) - Používá se k výrobě 3D tištěných tablet a lékových forem s uvolňováním léčiv. [11]

Pro medicínální využití se uplatňují materiály jako například: titan a polyamid (SLM), kompozit trikalciumfosfátu a alginátu sodného s nanočásticemi stříbra, prášek hydroxiapatitu (EB), 45S5 Bioglaass®, monomer na bázi akrylátu, polypropylenglykol a směs absorbéru světla a fotoiniciátoru (SLA). Již miněný aliginát sodný je polymer, který se nejčastěji používá v matricích, ve formě kompozitních hydrogelů na bázi alginátu sodného s nanočásticemi kalcium-fenylfosfonátu (CaPhP) a kalcium-fenylfosfonátu-fosfátu dochází ke zlepšení reologických vlastností. Zabudování těchto nanočástic dělá z materiálu více viskózní materiál, který je vhodný pro 3D tisk mikroextruzí a následné biomedicínské aplikace (tkáňové inženýrství). Zmíněná vyšší viskozita zajišťuje dobrou tvarovou stálost tištěných filamentů a přesnost komplexních struktur. Celkově v budoucnu se 3D tisk v medicíně bude moci aplikovat k cílené léčbě rakoviny pomocí implantátů, ve vývoji nových hybridních biomateriálů a za nějaký čas také k biotisku orgánů. [11; 12]

Další důležitou aplikací 3D tisku je zubní lékařství, ve kterém slouží například k výrobě: korunek a fixních náhrad (využití SLA, DLP); implantátů (SLA, DLP, PoyJet 3D printing); ortodontických alingnerů (SLA, DLP, FDM) a v parodontologii k výrobě scaffoldů sloužících k regeneraci tkání. Hlavními materiály, které se využívají jsou polymery, fotopolymerní pryskyřice, slitiny titanu a kobaltu-chromu a keramika. Použití slitiny kobaltu a chromu může vyvolat otázku cytotoxicity. Byly provedené studie in vitro, které shledaly slitiny kobaltu bezpečnými a biokompatibilními. Ovšem studie in vitro poskytují nekonzistentní data, ale převážně převládá názor potenciálního rizika cytotoxicity, genotoxicity, podráždění a možných alergických reakcí, ve srovnání s titanem. [13; 14]

Používání 3D tisku v zubním lékařství přineslo mnoho výhod. Umožňuje dosáhnout tvarů, které jiné technologie nezvládnou; tvoří medicínské přístroje specifické pro pacienta; otevírá nové cesty pro medicínské aplikace; zvyšuje komfort pacienta; snižuje chyby a zranění při operaci; zkracuje operační čas; a umožňuje přesné umístění kostního segmentu; dosahuje vyšší účinnosti a vyšší stability při rovnání zubů a lepší estetické výsledky. Do budoucna by mohlo zubní lékařství začít využívat 4D tisk – 3D materiály by měly schopnost po tisku změnit svůj tvar v reakci na okolní podněty (tlak, teplo, světlo či vlhkost). To by nabídlo lepší přiléhání ke kostním defektům, předcházení zásahu nervů, pokud by byly zubní implantáty a jejich čepy vytvořeny touto metodou. [13]

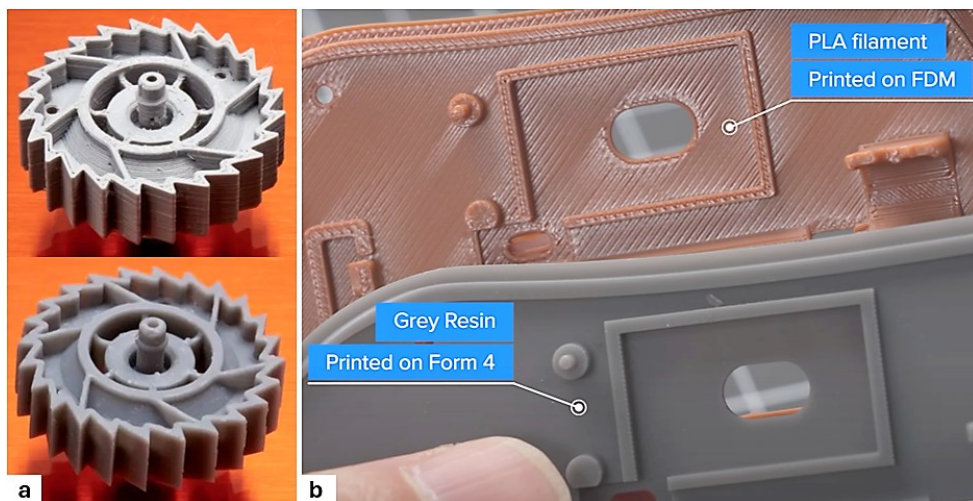
V budoucnu má tedy 3D tisk stále co nabídnout. Převážně by mělo dojít tedy k nárůstu tištěných orgánů a jejich případnému nahrazení lidských plně funkčních orgánů. Stavba domů pomocí

3D tisku by se měla stát běžnou a umožní tak nízkonákladovou, rychlou a přesnou stavbu domů. Také by se 3D tisk měl stát více používaným, a to ať v průmyslové výrobě, kde by tím byly vyřešeny překážky, tak i v domácnostech, kde by mohlo dojít k proměně oprav a údržby. [15]

1.1.2 3D tisk keramiky pomocí stereolitografie

Tisk keramických materiálů se postupně stává významnější oblastí 3D tisku. Používá se technologie založená na suspenzi (Slurry-based Technology), která využívá tekuté/polotekuté systémy s obsahem keramických částic dispergovaných v pryskyřici či jiném pojivu. Právě pro 3D tisk keramiky je klíčovou metodou stereolitografie využívající již zmíněnou suspenzi (resin s plnivem). 3D tisk keramiky není prozatím příliš rozšířen, a to kvůli složitosti, post-procesingu, který vyžaduje vysoké teploty, aby byl produkt finalizován. [16]

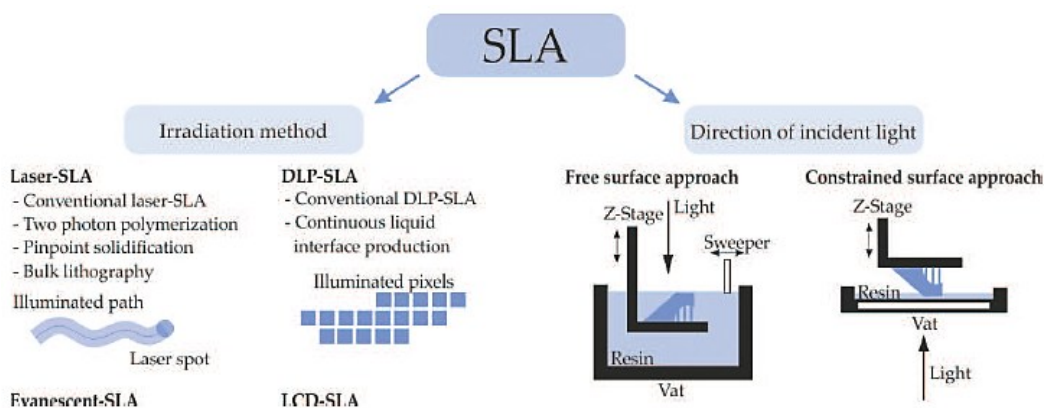
SLA neboli stereolitografie je nejstarší metodou 3D tisku. Tato metoda vznikla již v roce 1984 Charlesem W. Hullem, který ji nechal patentovat ještě v tom roce. Tato metoda funguje na principu vytvrzování tekutého materiálu (světlocitlivé pryskyřice – resinu) pomocí světla. Metoda poskytuje detailní tisk na menší tiskovou plochu viz obr. 2. Tisk je téměř ideální, jelikož nejsou vidět okem jednotlivé vrstvy (tisk 10-50 μm vrstvy) a není potřeba, žádné další povrchové úpravy jako u FFF metody. [1; 17]



Obrázek 2 Porovnání FFF a SLA struktury na vytištěných výrobcích: a) vytištěná součástka FFF (nahore) a součástka vytištěná pomocí SLA (dole)[18]; b) znázornění detailnější struktury tisku [19]

Technologie 3D tisku (skla) a keramiky pomocí stereolitografie (SLA) využívá různé metody, jako jsou laser-SLA, DLP (Digital Light Processing) a LCD (Liquid Crystal Display), k vytvrzování fotocitlivých pryskyřic (resinů). Tyto metody umožňují výrobu vysoce přesných a detailních komponentů, které nacházejí uplatnění v různých průmyslových odvětvích.[1]

Umožňuje rychlou výrobu, vysokou přesnost tisku, mnoho komplexních designů a použití mnoha materiálů. Její nevýhodami jsou například pomalá produkce v porovnání s ostatními metodami, vysoké požadavky na post-procesing či její toxicita pryskyřice, a to jak při kontaktu s kůží, tak při tisku a možné inhalaci par. [1; 13; 17]



Obrázek 3 Dělení SLA metody – A) podle dopadajícího světla (vlevo); B) podle metody ozařování[20]

SLA se dělí na další metody, a to podle to:

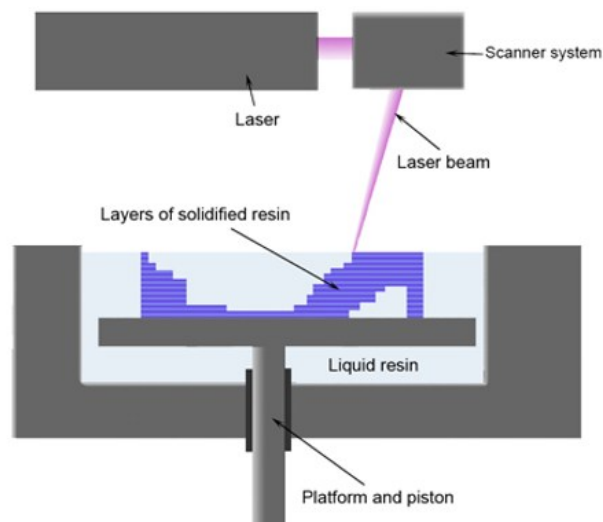
A) Podle směru dopadajícího světla: přístup s volným povrchem (Free Surface Approach); přístup s omezeným povrchem (Constrained Surface Approach) nebo spodní expozice (Bottom-exposure approach).

B) Podle metody ozařování (pro tuto bakalářskou práci důležitější): Laser SLA; DLP – SLA (v této práci pod DLP zkratkou); LCD-SLA. (viz. Obr. 3)[20]

1.1.2.1 Laserová stereolitografie SLA

Laserová SLA je metoda lážňové polymerace, jelikož je kapalný prekurzor (resin) umístěn v lázni, kde se vrstvy postupně vystavují UV záření a tím selektivně tuhnou (zvyšují viskozitu). Vzniká tedy vytvrzená vrstva – pryskyřičný film. Jak již z názvu vyplývá světelným zdrojem je laser emitující v UV/Vis oblasti. SLA využívá jedno fotonovou absorpci k vytvrzování resinu (pryskyřice), což znamená, že jedna molekula fotoiniciátoru, který je obsažen v resinu, absorbuje jeden foton s dostatečnou energií pro vznik radikálů. Ozařování, a tedy postupné vytvrzování, probíhá sekvenčním skenováním laserového paprsku v rovině na povrchu resinu. To znamená, že vytvrzování probíhá bod po bodu (stopa po stopě) (viz obr. 4-5). Pro řízení boční (horizontální) polohy laserového paprsku (pohybu v x-y rovině) se využívá dvojice zrcadel v galvano skeneru. Rychlost vertikálního tisku je v komerčně používaných tiskárnách 14 mm/h. [21; 22]

Po vytvrzení první vrstvy resinu (pryskyřicového systému) se nanese nová vrstva resinu, dojde k ozáření a vytvrzení další vrstvy. Tento proces je nejvíce časově náročný a také nejvíce ovlivnitelný viskozitou daného resinu. Tato metoda dosahuje běžně vysokého rozlišení (minimální velikost detailu, který je tiskárna schopna vytvořit v horizontální rovině) 5 až 10 μm , ale jsou parametry, které rozlišení ovlivňují. Mezi tyto parametry patří například: optimální složení pryskyřice – fotoiniciátor musí reagovat tak aby probíhala polymerizace pouze v exponovaných oblastech; přesné skenování UV laseru přes vrstvu; rychlost skenování – ovlivňuje hloubku vytvrzení. [21; 22]



Obrázek 4 Princip technologie SLA[20]



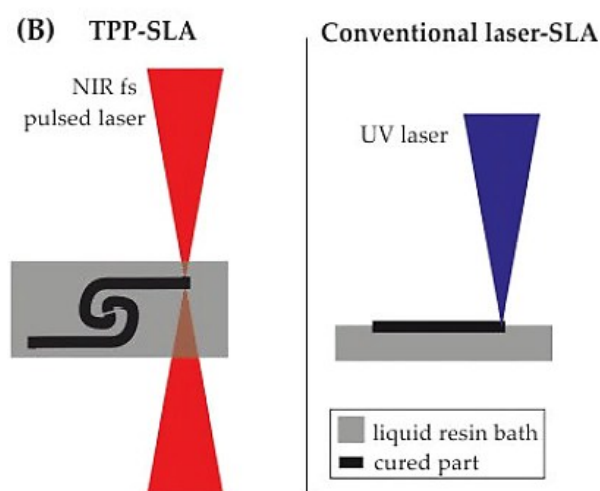
Obrázek 5 Princip osvětlení v SLA metodě [1]

1.1.2.1.1 Dvoufotonová polymerace TPP

Dvoufotonová polymerace neboli TPP (Two-Photon Polymerization), je založena na principu vícefotonové absorpce. To znamená, že dochází k současné absorpci dvou či více fotonů. Pro tuto metodu je nutné světlo o vysoké intenzitě, kterého se dosahuje pomocí pulzních femtosekundových laserů – emitují krátké a intenzivní pulzy. Tento laser umožňuje molekulám absorbovat dva fotony současně. Pulzní laser má poloviční energii (dvojnásobnou vlnovou délku) na rozdíl od UV světla. Využívá se například titan-safírový laser s blízkým

infračerveným světlem. Díky této metodě lze dosáhnout rozlišení většího než 100 nm s povrchem o drsnosti 10 nm.

TPP na rozdíl od SLA je schopný vytvrzovat uvnitř lázně, a nejen pouze na povrchu, to umožňuje výrobu složitých geometrických tvarů. Toto lokalizované vytvrzování umožňuje provádět takzvaný přímý zápis laseru. Díky této schopnosti a blízké infračervené oblasti by se nabízelo využití této metody přímo k biofabrikaci v živé tkáni. Nevýhodou TPP metody je nízká rychlost zápisu laserových linek do materiálu (pouze několik mm/s) a cena zařízení založeného na pulzním laseru oproti SLA. [21; 22]



Obrázek 6 Porovnání schémat vytvrzování TPP (vlevo) a laser SLA (vpravo) [21]

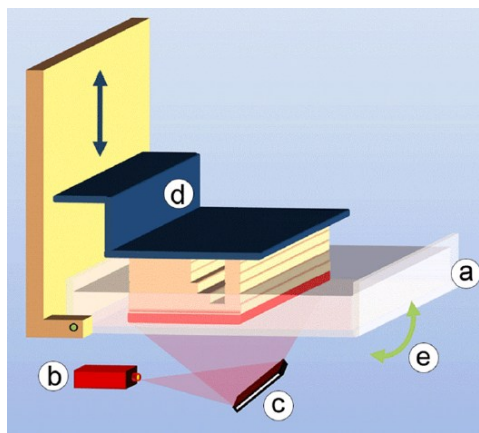
1.1.2.2 Digitální světelná projekce DLP

DLP neboli Digital Light Processing patří stejně jako SLA do kategorie fotopolymerizace v lázni – dochází k selektivnímu vytvrzování resinu v nádobě. DLP na rozdíl od SLA vytvrzuje celou vrstvu najednou pomocí digitálního světelného projektoru. K vytvrzování dochází zdola, skrze průhlednou vanu s resinem. Dochází k promítnutí celé vrstvy (průřezu objektu) najednou, a to pomocí digitálních mikrozrcadlových zařízení – čip s miliony mikroskopickými zrcadly individuálně směřujícími světlo. Jedno mikrozrcadlo představuje jeden pixel, jejich účelem je promítnutí pixelovaného průřezu obrazu vrstvy najednou. Digitální mikrozrcadlové zařízení má v této metodě funkci dynamické masky. Světlo aktivuje fotoiniciátor v resinu, tím dochází k selektivní polymerizaci v požadovaných oblastech a přichycení ke stavební platformě. Poté dojde o zvednutí platformy o jednu výšku vrstvy nahoru a o opakování procesu. (viz obr. 7-8)

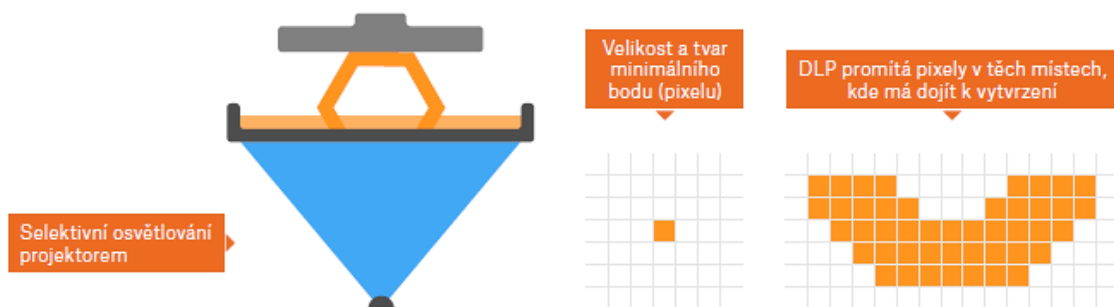
Počet použitých mikrozrcadlových zařízení určuje rozlišení, představuje voxel – základní stavební jednotka tištěného objektu určující maximální dosažitelnou detailnost tisknutého

předmětu. Více mikrozrcadlových zařízení v projektoru umožňuje menší velikost pixelu a tím vzniká větší rozlišení. DLP umožňuje dosáhnout rozlišení 25 μm a rychlosti tisku 25-150 mm/h. Oproti SLA je DLP levnější a rychlejší metodou, která je používána jak profesionálně pro průmyslové aplikace, ale i tak pro hobby uživatele. Díky promítnutí světla přes průřez dochází k rychlému vytvrzení jednotlivých vrstev. [1; 17; 22]

Tato metoda umožňuje velmi přesnou a rychlou výrobu, která opět umožňuje použití mnohých materiálů a aplikace komplexních designů. Avšak má i své nevýhody, kterými jsou například nižší kvalita tisku co do jemnosti detailů a hladkosti struktury, což úzce souvisí s limitací velikosti voxelů této metody. [13]



Obrázek 7 Technologie tisku DLP se skládá z: a) lázně naplněné fotopolymerní pryskyřicí (resinem), b) zdroje světla, c) soustavy mikrozrcadel, d) vertikálně pohyblivé plošiny, e) naklápěcí zařízení pro doplňování nevytvrzené spodní vrstvy. [22]



Obrázek 8 Princip osvětlení v DLP metodě [1]

Rozdíl mezi SLA metodou a DLP metodou tkví v rozdílu osvětlení a vytvrzování fotopolymery. V SLA metodě je zdrojem osvětlení paprsek laseru z UV či Vis oblasti spektra, který je pomocí dvou zrcadel směřován a postupně vykresluje vrstvu, která se tiskne. Doba tisku se u této metody odvíjí od velikosti plochy, která se v dané vrstvě vytvrzuje. U DLP metody je zdrojem osvětlení digitální projektor a dochází v místech osvětlení k vytvrzování. Tiskový čas jedné vrstvy je u této metody fixní. [1]

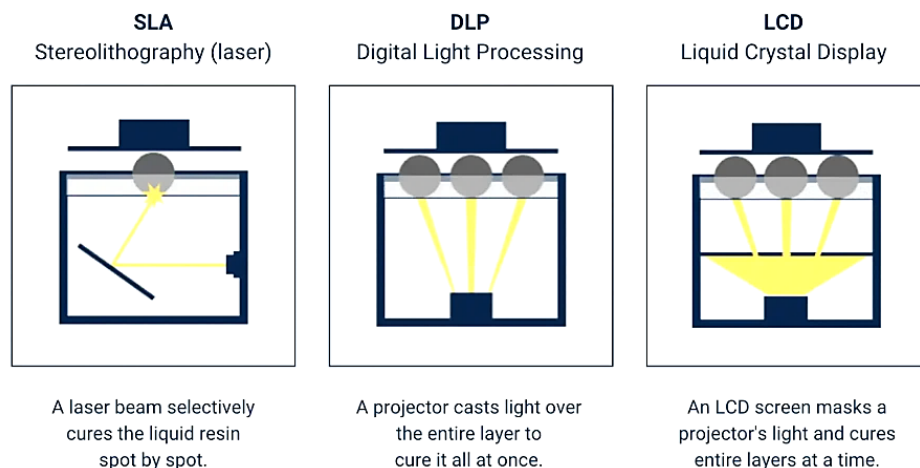
1.1.2.3 Displej z tekutých krystalů LCD

LCD (Liquid Crystal Display) neboli stereolitografie s užitím displeje z tekutých krystalů patří mezi metody vytvrzování z lázně. Základním principem je tato metoda totožná s DLP, jediný klíčový rozdíl je ve zdroji záření. Jako zdroj záření se v této metodě používá LCD obrazovka, která promítá celý průřez jedné vrstvy obrazu najednou na resin. LCD plní zde také funkci dynamické masky – přímo ozařuje vrstvu resinu zářením. Maska se tvoří přepínáním mezi transparentním (vyzařujícím) a neprůhledným (nevyzařujícím) stavem. [21; 23]

LCD má oproti DLP pomalé spínání pixelů při vyšší přesnosti – z tohoto důvodu bylo LCD převážně nahrazeno DLP metodou. LCD tiskárny se primárně používají hobby uživateli jako levná metoda 3D tisku. Laterální rozlišení tisku je 50-100 μm a rychlost tisku 20–60 mm/h. LCD lze využívat k vysoce přesnému 3D tisku biokeramiky (porézní biokeramiky pro medicínu), vysoce porézních materiálů (až 92 %) a vysoce přesnému tisku. Díky použití vysokorozlišovacího LCD displeje umožňuje tisknout velmi složité a jemné struktury. [21; 23]

Kvalita tisku a rozměrová přesnost může být ovlivněna rozdílem indexu lomu pevných částic (biokeramiky) a fotosenzitivních pryskyřic. Malé rozdíly indexu lomu umožňují vytvrzení do větší hloubky a možnosti detailnějšího tisku. [21; 23]

Zmíněné hlavní technologie 3D tisku z resinů jsou porovnány na obr. 9.



Obrázek 9 Hlavní technologie 3D tisku z resinů[24]

1.2 Resiny

Resin neboli fotopolymer či světlocitlivá pryskyřice jsou různé názvy pro fotopolymerní resiny. Konkrétně jsou resiny materiály, který se používají pro SLA a DLP tiskárny a vytvrzují se fotony. Využívají se také v jiných metodách například více-fotonové polymerizaci, Injekt AM a 3D dávkování. Těmito metodami a užití v nich se ovšem práce nebude zabývat. [1; 21; 22]

Resiny mají mnoho výhod, ale také nevýhod. Mezi výhody patří: možnost tisku nových materiálů díky resinům s plnivem; možná změna funkčních vlastností přidavkem částic; výborná kvalita vytištěného povrchu a přesnost. Mezi nevýhody patří: omezené mechanické vlastnosti; smršnění během tisku; citlivost na kyslík (inhibuje radikálovou polymeraci); vyšší cena v porovnání s materiály na jiné technologie a cytotoxické účinky v určitých aplikacích (lékařství). [21; 22]

1.2.1 Složení fotopolymerních resinu

Mezi základní pojmy těchto materiálů patří:

Polymer je látka s velkými molekulami– v těch se opakují jednotky s nízkou relativní hmotností (typicky složené z uhlíku, vodíku, kyslíku a dusíku např.), které jsou spojeny do řetězce ve velkém počtu. Pokud bychom odstranili z polymeru jednu či několik jednotek, nezmění se tím vlastnosti polymeru. Polymer lze tedy definovat jako množinu makromolekul o nestejném počtu stavebních jednotek. V určitém stádiu jsou polymery v kapalném stavu (např. v resinech), ve kterém jim může být dán tvar budoucího výrobku, který bude v tuhém stavu. [25; 26]

Molekula monomeru je nízkomolekulární sloučenina, která je stavební jednotkou polymerního řetězce. Monomery mají schopnost spojování se do makromolekul za vhodných podmínek. Podléhá polymeraci a přispívá jejíma konstitučními jednotkami k základní struktuře makromolekuly. [25; 26; 27]

Oligomer lze definovat jako látku skládající se z molekul obsahujících několik atomů/skupin atomů, a to jednoho či více druhů, které jsou spojeny za sebou. Odebráním či přidáním substituční jednotky by došlo k změně fyzikálních a chemických vlastností. [25]

Polymerace je proces, při kterém dochází ke změně monomeru/směsi monomerů a oligomerů na polymer. Polymerace řetězce je řetězovou reakcí, při které dochází k růstu polymerního

řetězce, a to pouze reakcí mezi monomerem a reaktivním místem. Polymerace řetězce se skládá z více reakcí (iniciační, propagační a také terminační reakce). [25; 26; 27]

Aktivní centrum pro fotoiniciovanou polymeraci vzniká pomocí fotochemického děje, a to v prvotním kroku – iniciaci. Aktivní centra mohou být radikály nebo kationty a určují typ polymerace. Například v radikálové polymeraci je aktivním centrem částice s nepárovým elektronem neboli radikál. Aktivní centra reagují s monomerními jednotkami, které zapojí do polymerního řetězce pomocí kovalentních vazeb. Aktivní centra zanikají v kroku terminace. [25; 28]

Kinetický řetězec je teoretická veličina, která představuje průměrný počet monomerních jednotek. Tato veličina se používá k popisu průběhu růstu polymerního řetězce v procesu řetězové polymerace. Tyto monomerní jednotky se připojí k aktivnímu centru od jejího vzniku (iniciace). V zániku aktivního centra (terminaci) dochází k odpojení monomerních jednotek. Jak rychle polymerní řetězec roste, závisí na tom, kolik je k dispozici monomeru a kolik je přítomno aktivních míst (radikálů nebo iontů). Kinetická délka řetězce nám říká, kolik průměrně monomerů se stihne připojit k jednomu nově vzniklému radikálovému řetězci, než zanikne, a vypočítá se jako rychlost růstu dělená rychlostí vzniku těchto řetězců. [29; 30; 31]

Resiny, jakožto fotopolymerní systémy, se skládají z tří hlavních složek: jádro pryskyřice (reaktant), fotoiniciátory a přísady. Jádro pryskyřice jsou monomery a oligomery. Fotoiniciátor jsou molekuly které reagují při osvětlení (dopadu) fotonů tvorbou radikálů, čímž iniciují reakci vytvrzování. Použité přísady v resinu mohou být různé a jsou voleny podle požadavků na resin z pohledu tepelné odolnosti, barvy, struktury, tvrdosti materiálu atd. [1]

Aditivy mohou být pigmenty, barviva, plniva, stabilizátory a přísady pro potřebnou aplikaci resinu. Veškeré komponenty by měly být dokonale vyváženy, aby byly splněny cílené vlastnosti resinu. [32]

1.2.2 Fotoiniciátory

Iniciátor je látka, které zahajuje polymerační reakci. Většinou se používají jako iniciátory látky organických i anorganických peroxidů nebo azosloučenin. Fotoiniciátory se účinkem záření rozloží na radikály (radikálova polymerizace). Fotoiniciátor se přidává do fotopolymerního (resinu) s cílem přeměny absorbované světelné energie z UV či Vis části spektra, na energii chemickou ve formě volných radikálů/kationtů. Po ozáření vhodnou vlnovou délkou dochází k excitaci fotoiniciátoru a nastává vytvrzovací reakce. Správná volba fotoiniciátoru ovlivňuje

rychlost reakce, stupeň konverze, potřebnou dávku světla, hustotu síťované struktury a částečně i mechanické vlastnosti vytištěných produktů. [21; 26; 33]

Fotoiniciátory by měly splňovat několik podmínek, a tak je jejich volba je velmi důležitá pro účinnost fotopolymerace. První podmínkou je, že by se mělo absorpční spektrum překrývat s vyzařovacím profilem použitého světelného zdroje. Druhou podmínkou je, aby se absorpční spektrum iniciátoru neshodovalo s absorpčním spektrem nějaké složky obsažené v systému (barviva, aditiva, monomeru a podobně). Tato podmínka je důležitá proto, aby nedocházelo k nežádoucí absorpci složkami ve směsi místo fotoiniciátoru, došlo by ke snížené účinnosti fotoiniciace. Dalším důležitým kritériem je brát v potaz vliv zbytkového fotoiniciátoru na finální produkt reakce. [28]

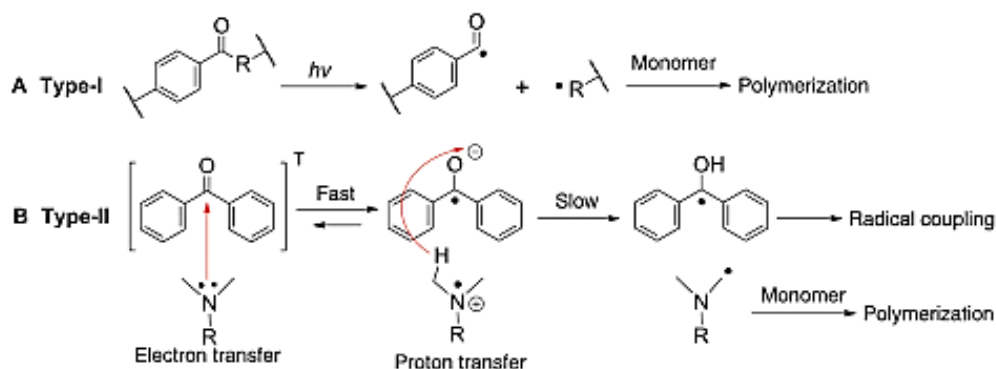
Fotoiniciátory jsou molekuly, které mají absorpční v určité oblasti, kde jsou aktivně absorbovány. Tato oblast je většinou 250 nm – 410 nm pro UV a 400 nm – 800 nm pro Vis. Podle mechanismu generování volných radikálů dělíme fotoiniciátory na fotoiniciátor typu I. a fotoiniciátor typu II. [34; 35]

Fotoiniciátor I. typu: jednomolekulární fotoiniciátory – to znamená, že po ozáření podléhají jednomolekulárnímu štěpení vazeb. Toto štěpení dává za vznik volným radikálům, které iniciují polymerizaci. To je jejich výhodou, jelikož nepotřebují na rozdíl od fotoiniciátoru typu II. další sloučeninu, která by byla nápomocná k iniciaci (ko-iniciátor) (viz obr. 10). [22; 36]

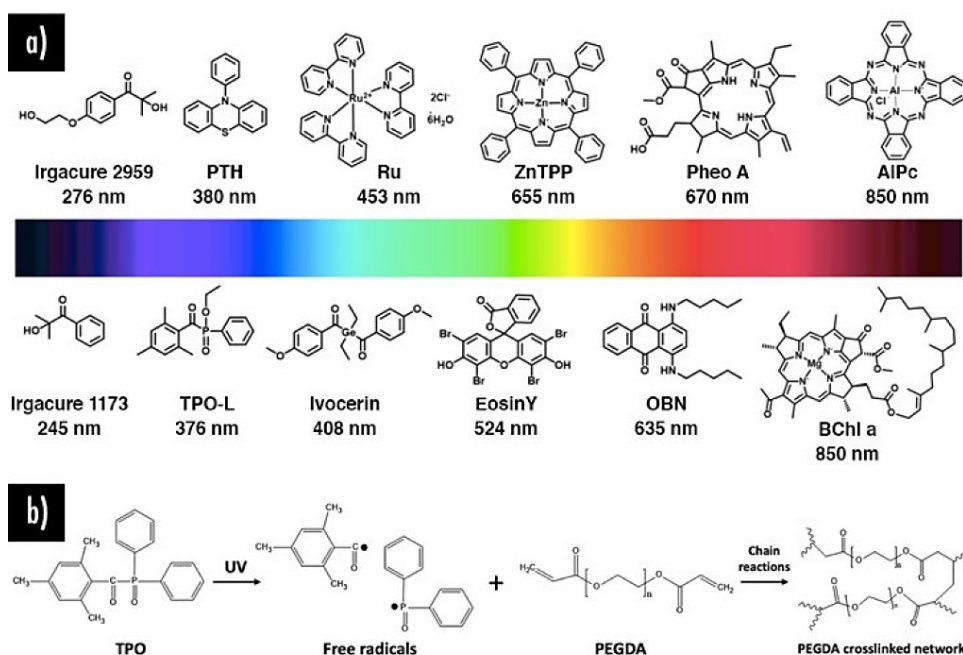
Příkladem fotoiniciátorů I. typu jsou: benzil ketaly (Irgacure 184, 651 a 369), acetofenony (Irgacure 2959, HMPP), acyl fosfinoxydy (TPO, TPO-L, Omnirad 819), Genocure LTM a HMP například. [22; 36; 37]

Fotoiniciátor II. typu: bimolekulární fotoiniciátory. Podléhají bimolekulární reakci, při které excitovaný stav fotoiniciátoru interaguje s druhou molekulou (ko-iniciátorem) nejčastěji aminem. Fotoiniciátor odebere vodík/elektron donoru, což vede ke vzniku volných radikálů. Tento extra elektron produkuje volný radikál, který zahájí reakci. Tento extra elektron produkuje volný radikál, který zahájí reakci (viz obr. 10). Příkladem jsou benzofenon/terciární amin, thioxanthy/aminy. Benzofenon zahájí rychlý relativně přenos elektronů z páru terciárního aminu poté dochází k pomalému přenosu protonu, ten poskytuje H-donorový radikál pro zahájení polymerace. [33; 36]

Fotoiniciátory typu II jsou méně účinné než Fotoiniciátor typu I., a to kvůli bimolekulární reakci a zpětnému přenosu elektronů. Pro UV polymerizaci se nejčastěji používají fotoiniciátory typu I. s nízkou cytotoxicitou. [36]



Obrázek 10 Reakce polymerace fotoiniciátoru I. (A) a fotoiniciátoru II. (B) [36]



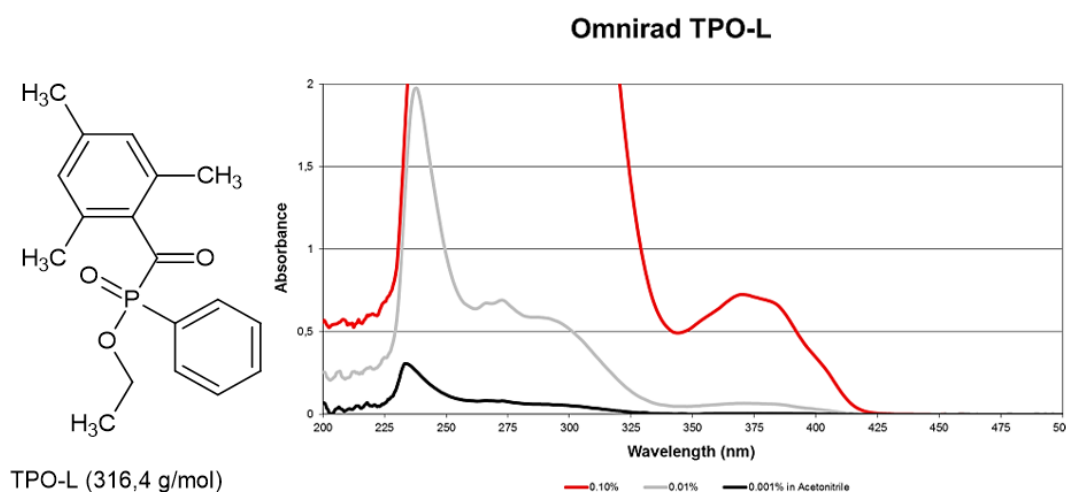
Obrázek 11 a) Fotoiniciátoru a jejich příslušné specifické vlnové délky; b) schéma fotopolymerizace PEGA[38]

Pro lepší představu zde ukážeme fotopolymerizaci při užití směsi TPO a PEGA (fotoiniciátor a fotoresin): fotony o určité vlnové délce v UV oblasti poskytnou fotoiniciátoru potřebnou energii, a to takovou, aby došlo k vytvrzení a zesíťování polymeru. Proces je zahájen absorbcí fotonu fotoiniciátorem např. TPO (difenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)-fosfinoxid), tím dochází ke vzniku dvou volných radikálů. Jeden radikál v pryskyřici např. PEGA (poly(ethylenglykol)diacrylátu) otevře vazbu uhlík-uhlík. Tím iniciuje vznik radikálu řetězovou reakci s vinylovými vazbami, dokud reakce nedojde ke konci. (viz obr. 11) [38]

Jelikož se ve 3D tisku používají s převahou fotoiniciátory typu I. bude pozornost věnována nejznámějším zástupcům této skupiny. Mezi nejčastěji používané fotoiniciátory patří například TPO-L, Genocure LTM a HMPP, které se vyznačují vysokou reaktivitou a dobrou kompatibilitou s běžně používanými akrylátovými systémy (resiny pro 3D tisk).

Neboť se v resinových systémech používají fotoiniciátory o vysoké účinnosti, používají se v nízkých koncentracích, odpovídá tomu i jejich odezva v absorpčních spektrech používaných při charakterizaci. Nízké koncentrace se pohybují např. od 0,0019 hm. % do 0,0223 hm. %, takovéto hodnoty vykazuje HMPP. Následující část se bude zabývat jednotlivými fotoiniciátory, jejich strukturou, vlastnostmi a využitím. [33]

Omnirad TPO-L (ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-fenyfosfinát) je jedním z komerčně používaných fotoiniciátorů. TPO-L je velmi účinný fotoiniciátor typu I. Jedná se o kapalný fotoiniciátor, který se používá společně s monomery nebo multifunkčními monomery jako reaktivní ředidla. Díky své schopnosti absorbovat dlouhovlnné oblasti UV je vhodným fotoiniciátorem k použití v pigmentových systémech. Dále vykazuje nízký zápach a žloutnutí. TPO-L se používá také v kombinaci s fotoiniciátory jako jsou například Omnirad 481 a Omnirad 1173. Absorpční maxima má fotoiniciátor TPO-L tři, a to v oblastech 230 nm, 275 nm a 370 nm (viz obr. 12). [39]

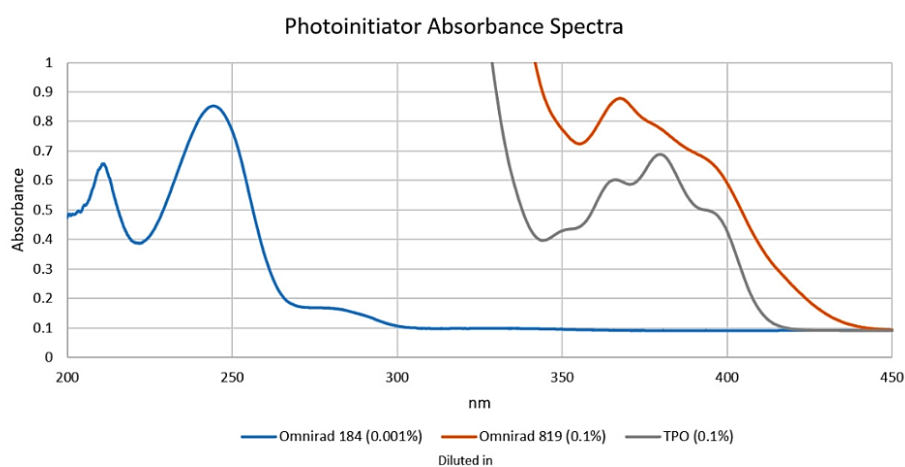


Obrázek 12 Struktura fotoiniciátoru TPO-L (vlevo) a jeho absorpční spektrum (vpravo) [14]

Omnirad 819 (bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfinoxid) je práškový fotoiniciátor pro radikálovou fotopolymeraci. Omnirad 819 se využívá díky jeho vhodným vlastnostem pro bílé pigmentové systémy, vytvrzování systému na bázi polystyrenu či styrenu vyztužených skelnými vlákny a dále se využívá pro venkovní bezbarvé nátěry společně se světelnými

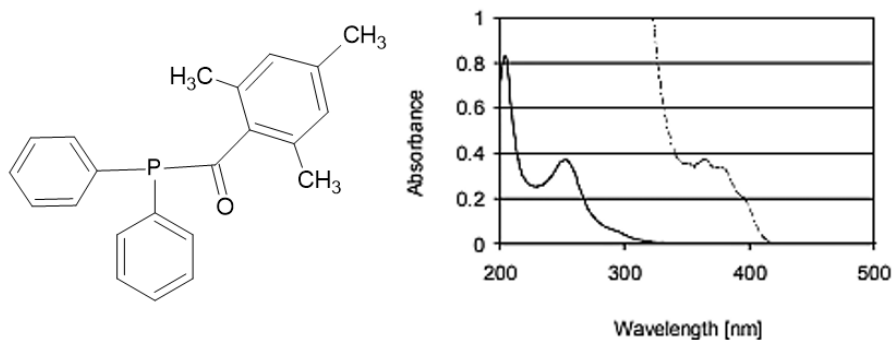
stabilizátory. Světelné stabilizátory pomáhají fotoiniciátoru odolávat dlouhodobému působení UV záření jinak dochází k lehkému žloutnutí vrstvy při UV expozici. Omnirad 819 se používá i v kombinaci s fotoiniciátorem 184. Absorpční maxima fotoiniciátoru jsou v oblastech 237 nm, 275 nm a 380 nm. [40]

Omnirad TPO (2,4,6-trimethylbenzoyl-difenylfosfin oxid) je světložlutý práškový fotoiniciátor typu I. Používá se u akrylátů k iniciaci nenasycených oligomerů. Používá se ve UV vytvrzovaných nátěrech a inkoustech určených pro různé materiály včetně papíru, dřeva, kovů, plastů a skla. Absorpční maxima fotoiniciátoru TPO jsou v oblastech 275 nm a 379 nm (viz obr. 13). [41]



Obrázek 13 Absorpční spektrum TPO, Omnirad 819 a Omnirad 184 [42]

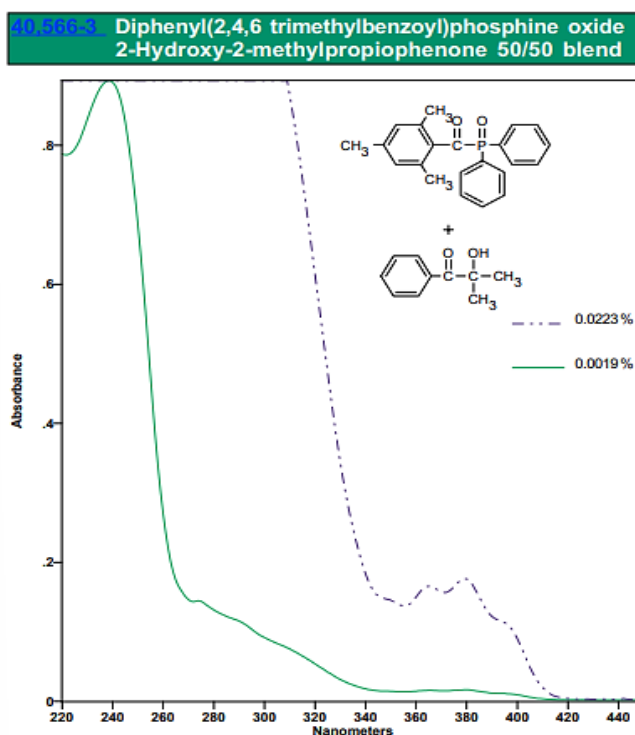
Genocure LTM je kapalný fotoiniciátor typu I., jedná se o směs fotoniciátorů od firmy Rahn. Má výbornou dlouhodobou odolnost proti světlu při použití v lacích/barvách, proto je využíván ve vysoce pigmentovaných bílých systémech, jelikož odolává žloutnutí. Genocure LTM je charakteristický vysokou absorpcí mezi 350 a 400 nm (viz obr. 14). [43]



Obrázek 14 Struktura fotoiniciátoru Genocure LTM (vlevo) a absorpční spektrum Genocure LTM v methanolu 0,001 % (-) a v methanolu 0,1 % (---) (vpravo) [43; 44]

HMPP (2-hydroxy-2-methyl-1-fenylpropanon) dostupný i jako Omnirad 1173. Jedná se o kapalný fotoiniciátor, který se používá k zahájení fotopolymerizace například akrylátů. HMPP je velmi vhodné UV vytvrzovací činidlo, které se používá často v kombinaci jinými fotoiniciátory, a to například v bezbarvých nátěrech na bázi akrylátu. Výhodou je minimální žloutnutí nátěru i po delší době vystavení slunečnímu záření. HMPP má absorpční maxima v oblastech 244 nm a 330 nm.[45]

Jak bylo již zmíněno TPO lze používat ve směsi s jiným fotoiniciátorem, a to například HMPP. Absorpční spektrum směsi fotoiniciátorů HMPP ve směsi s TPO (poměr 50/50) vykazuje tři oblasti absorpčních maxim, a to cca v oblastech 365 nm, 380 nm a 395 nm (viz obr. 15). [33]



Obrázek 15 Absorpční spektrum směsi 50/50 TPO s HMPP [33]

1.2.3 Fotopolymerace a její mechanismus

Fotopolymerace, fotoiniciovaná polymerace, je řetězovou reakcí, při které díky fotochemickým dějům dochází k vzniku aktivních center, a to radikálů či kationtů. Výsledkem této reakce jsou makromolekuly polymeru. Při této reakci nedochází ke vzniku vedlejších produktů. [26][28]

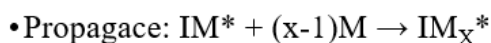
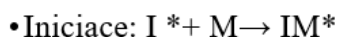
Mechanismus fotopolymerace se dělí na děje:

1) iniciace (*začátek polymerace*) – Dochází ke vzniku aktivních center (radikálu, iontu). Uskutečňuje se reakce molekuly monomeru s volným radikálem, iontem nebo aktivním katalytickým centrem. [25]

2) propagace (*růst*) – Je krokem, při kterém se monomery postupně připojují k rostoucímu polymernímu řetězci. [28]

2.1) transfer – dochází k reakci molekul monomeru s aktivním centrem na konci rostoucího řetězce, a to buď radikálem nebo iontem. Rychlost reakce je převážně vysoká. [25]

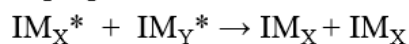
3) terminace (*konec polymerace*): a) rekombinace, b) disproportionace. – Terminace probíhá pouze u radikálové polymerace a časový úsek mezi iniciací a terminací je krátký (rámeček sekund). V reakční směsi se tedy najednou vyskytují tedy molekuly monomeru (postupně se zpracovávají) a makromolekuly již v konečném stupni (neúčastní se již reakce). [25]



• Terminace: a) rekombinace



b) disproportionace

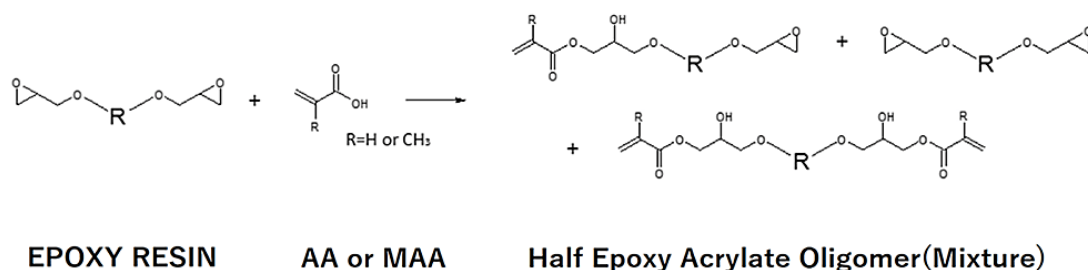


Obrázek 16 Dílčí děje probíhající při polymeraci. (Aktivovaná molekula iniciátoru – I; Molekula monomeru – M)[26]*

Rychlost polymerace je daná rychlostmi jednotlivých dějů, ze kterých se polymerizace skládá (iniciace, propagace a terminace). K zahájení reakce je nutné dodat určité množství aktivační energie, která převede částice reagující látky do určité aktivní formy, v té jsou látky schopny chemické reakce. V případě fotopolymerace se molekuly monomeru aktivují zářením nebo iniciátorem, který lze snadno aktivovat. V mechanismu fotopolymerace nalezneme také transfer, který patří do propagace (růstové reakce). Při transferu dochází k přesunu reaktivity aktivní molekuly na jinou molekulu, a to ať monomeru či makromolekuly polymeru. Tento přenos ovlivňuje délku vznikajících makromolekul. Výhodou fotopolymerace jako takové je kontrolovatelnost zahájení (iniciace) reakce. Proces fotopolymerace je rychlý, efektivní, závislý na teplotě a v nadcházejících letech se bude stále více využívat. [26; 28]

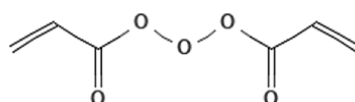
Jak bylo již zmíněno v resinech pro 3D tisk metodami SLA/DLP se využívají nejčastěji akryláty a epoxidy, a to především jako základní složky neboli jádro. Chemická struktura reaktivní skupiny, tedy zda se jedná o akrylát či epoxid, přímo ovlivňuje volbu fotoiniciátoru

a mechanismus polymerace. Tyto báze reagují s aktivním centrem (volným radikálem/kationtem). U fotopolymerace akrylátů a metakrylátů se jedná o radikálovou fotopolymeraci a u epoxidů se jedná o kationtovou fotopolymeraci. Pro akrylát-metakrylátové báze je typická radikálová fotopolymerace. [46]



Obrázek 17 Reakce vzniku epoxy-akrylátového oligomeru[47]

Ve 3D tisku se často používají také částečně epoxidované akrylátové oligomery vznikající následujícím postupem. Resin epoxidu s oxiranovým kruhem epoxidové pryskyřice reaguje s akrylátem (AA) či metakrylátem (MAA)(viz obr. 17). Vzniku epoxy akrylátového oligomeru, který má oxiranový kruh i akryloylovou skupinu (viz obr. 18). Toto z nich tvoří vhodný materiál pro UV tepelné vytvrzování. [47]



Obrázek 18 Struktura epoxy-akrylátu[48]

Stručně řečeno fotopolymerizace je iniciována světelným osvitom o určité vlnové délce. Následuje absorpce světla molekulami fotoiniciátoru a tvorba radikálů, které iniciují polymeraci. Polymerace je iniciována napadením aktivních center (dvojných vazeb – u akrylátu/oxiranových vazeb – u epoxidu) v monomerech radikály, které vazbu rozruší. Dále dochází k růstu polymerního řetězce. Monomery se spojují pomocí dvojných vazeb a dochází ke vzniku polymerní sítě. Polymerní síť způsobí ztuhnutí tekuté pryskyřice, skokovou změnu viskozity a vznik pevného materiálu. K polymerizaci dochází v každé vrstvě během 3D tisku. [32]

Existují dva typy fotopolymerace: radikálová a iontová fotopolymerace.

1. Radikálová fotopolymerace

Radikálová polymerace je definovaná jako řetězová reakce, ve které je nositelem kinetického řetězce radikál. [27]

Vzniklé volné radikály reagují s dvojnou uhlíkovou vazbou, specifické molekuly monomeru či oligomeru, a tuto vazbu lámou. Rozbitím dvojně vazby vznikají nepárové uhlíky, které reagují s molekulami jiných uhlíků – typické pro akrylátové a metakrylátové báze (používané v keramických pryskyřicích/resinech). Touto reakcí vzniká dlouhořetězová molekula (roste polymerní řetězec). Dochází tedy k vzniku trojrozměrné síťové struktury materiálu a změně struktury na pevnou. Tekutá pryskyřice polymeruje a přechází do pevného stavu. [46]

Radikálová fotopolymerace je vyvolána účinkem iniciátoru energií záření. Energie odpovídající aktivační energii překoná odpudivou sílu mezi jednotlivými molekulami. Tím dojde ke srážce těchto molekul, při které dojde k chemické reakci (polymeraci). Iniciece vyžaduje největší aktivační energii. Propagace (růstová reakce) má nižší aktivační energii (probíhá samovolně) a je silně exotermickou reakcí. [26]

Pro polymerizaci fotosenzitivních resinů je častá radikálová polymerizace. Díky fotopolymerizaci dochází k tuhnutí tekuté pryskyřice na pevné předměty světelným osvitěm (UV zářením). [32]

2. Iontová fotopolymerace

Iontová polymerace se dělí na kationtovou a aniontovou polymeraci, kde jsou nosiči kinetického řetězce kationty/anionty. [27]

Iontová polymerace je polymerací, při které dochází ke vzniku polarizovaných seskupení, a to buď na rostoucím konci či na aktivním centru, mezi ně je vtahována molekula monomeru. Polarizace molekuly monomeru mezi dvěma seskupeními s polaritou je zároveň začátkem polymerizace. Pokud je atom uhlíku vázán aktivní vazbou, je kladně polarizován, a jedná se tedy o kationtovou polymeraci. Pokud je polarizace aktivně vázaného uhlíku záporná hovoří se o polymeraci aniontové. [26]

Jak bylo výše zmíněno při iontové polymeraci nedochází k terminaci (ukončení reakce) jak je tomu u radikálové polymerace. Je tomu tak jelikož se rostoucí řetěze nemohou terminovat, jelikož nesou stejný náboj. Na končení růstu polymerního reakce se tedy místo terminace převážně podílí přenosová reakce. [25]

Pokud nedojde k zániku aktivního centra (iontu) dokončení adicí proti iontu tak aktivní centra zůstanou živá. Tato polymerace bez procesu terminace, tedy poskytuje živé polymery. Největší předpoklady k výskytu polymerace bez terminace má polymerace aniontová. Možný zánik aktivního centra nastane, pokud je v systému přítomna silná polární látka (voda, kyslík,

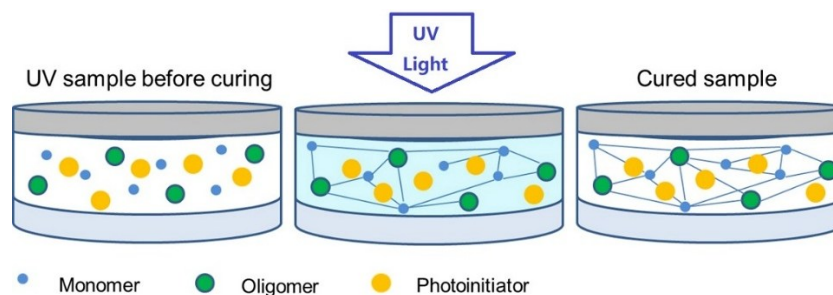
alkohol) – proto nelze iontovou polymeraci provádět technikami emulzní a suspenzní polymerace. Provedení iontové polymerace je tedy náročnější než radikálová polymerace. [25; 26]

2.1 Kationtová fotopolymerace

Kvůli již zmíněným fotoiniciátorům na bázi kationtové fotopolymerace se budeme soustředit na kationtovou fotopolymeraci. Jak bylo výše zmíněno při kationtové polymeraci nedochází k terminaci (ukončení reakce) jak je tomu u radikálové polymerace. Kationtová polymerace končí reakcemi přenosovými. [25]

U epoxidů je kationtová polymerace jednou z hlavních způsobů katalýzy pomocí fotoiniciátorů. Epoxidy reagují s kationtovým fotoiniciátorem. Kationtové fotoiniciátory, obsažené v resinu, jsou vystaveny UV světlu. Následně dochází k absorpci světla a fotolýze, při níž dochází ke vzniku Lewisovy (z diazoniových solí) nebo Brønstedovy kyseliny (ze solí síry/fosforu). Tyto kyseliny poté napadají vnitřní molekulární vazby epoxidových monomerů – dochází k otevření epoxidového kruhu, to umožní reakce s dalšími molekulami. Toto narušení vazeb zahajuje řetězovou reakci vedoucí ke spojování jednotlivých molekul epoxidových monomerů/oligomerů do větších celků. Přesněji dochází k reakci aktivního centra (konce) jedné molekuly s neaktivovanou molekulou – tu otevře a dochází k prodloužení řetězce. Tímto dochází k zesíťování materiálu. [46]

Shrnutím tedy kationtová polymerace u epoxidů začíná světlem iniciovanou tvorbou kyselin z fotoiniciátoru. Tyto kyseliny napadají epoxidový kruh, spustí řetězovou reakci opakovaného spojování (opětovné agregace) molekul a vedou k vytvoření zesíťované polymerní sítě. Tato zesíťovaná struktura je pevný "fotopolymer", který vzniká z tekutého "fotosenzitivního resinu" obsahujícího monomery, oligomery, fotoiniciátory a keramický prášek. Zesíťovaná struktura je vidět na obr. 19. [46]



Obrázek 19 Vliv UV na fotosenzitivní resin [36]

Kromě již zmíněných typů fotopolymerizace: radikálové a iontové (kationtové) existuje rozdělení ještě na jiné dva typy polymerace: lineární a síťovací. V této práci se budeme primárně zabývat síťovací polymerací, ke které v resinech dochází. Při této polymeraci, jak již z názvu můžeme odvodit, dochází ke vzniku síťovaných polymerů. Jejich makromolekuly jsou vzájemně spojeny chemickými vazbami, která vytvářejí trojrozměrnou prostorovou síť. [26]

Při objevení prvních trojrozměrných struktur (gelu) a určité koncentraci příčných vazeb se systém nachází v bodu gelovatění. V tomto bodě je v materiálu, jak sol, tak i gel a dochází k dalšímu procesu, kterému se říká gelace. V bodě gelovatění se mění vlastnosti polymery – z plastického materiálu se stává zesíťovaný materiál, který nelze tvarovat. Bod gelovatění lze brát jako zahájení procesu gelace – proces přechodu polymeru ze solu (nezesíťovaného polymeru, který lze rozpustit) do gelu (sesíťovaný podíl polymeru). Dochází tedy k přechodu z kapalného/polotuhého stavu na pevný materiál. Přechodem z lineárního do zesíťovaného stavu je zároveň definovaný termín vytvrzování pryskyřic. K takovému to vytvrzování dochází v použitých resinech, která jsou na bázi epoxido-akrylátových pryskyřic. [26]

1.2.4 Vybrané resiny

Pro tuto bakalářskou práci byly zvoleny dva komerční resiny na bázi epoxy-akrylátových pryskyřic. Rozdíl mezi nimi je primárně v obsahu anorganických plniv a jeho určení pro přípravu keramických tisků. Tethon Porcelite je resin, který má na rozdíl od resinu Phrozen Snow Gray anorganické plnivo.

1.2.4.1 Tethon Porcelite

Tethon Porcelite je keramický resin, to znamená, že je na bázi aluminy (oxidu hlinitého). Jedná se o resin, který je vytvrzován pomocí UV záření s vlnovými délkami pohybujícími se v rozmezí 350 nm až 405 nm. Je učený k práci na SLA a DLP tiskárnách. Tethon Porcelite je schopný být vytištěn až na tloušťku 25 μm . Po jeho vytištění a vypálení nám vzniká keramický výrobek, který je možné naglazovat komerčně dostupnými glazurami. Proces zpracování resinu Tethon Porcelite například pomocí DLP je i s výpalem znázorněn na obrázku 16. Tento resin má široké využití, a to ve specializované výrobě, designu, architektuře či inženýrství. [49]

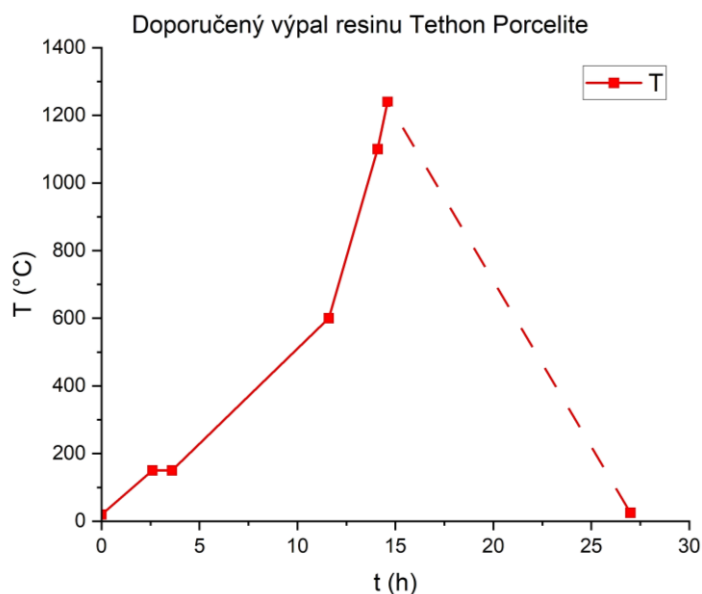
Při výpalu dochází primárně odstranění organické složky resinu, slinování keramických částic a také ke smrštění materiálu. Dochází také současně ke změně struktury (růst nových krystalů, rekrystalizace, zhutňování, chemické reakce v pevné fázi a ke tvorbě mikrostruktury), které vedou ke změnám materiálových vlastností. Jednoduše by se dalo pálení keramiky definovat

jako proces, při kterém dochází k zásadní změně podstaty složek materiálu, kdy se nesourodé materiály transformují v homogenní celek. Při výpalu na optimální teplotu by mělo dojít k zachování tvaru a celistvosti výrobku při co nejkratší době, která je nutná pro vypalovací proces. Optimální teplotou výpalu je teplota, při které materiál dosáhne požadovaných vlastností. Při výpalu je důležité dbát na kritické úseky při kterých se materiál chová jako křehký. Proto je důležité znát limitní rychlost výpalu, kterou stanovuje v našem případě firma Tethon3D. [49; 50; 51]

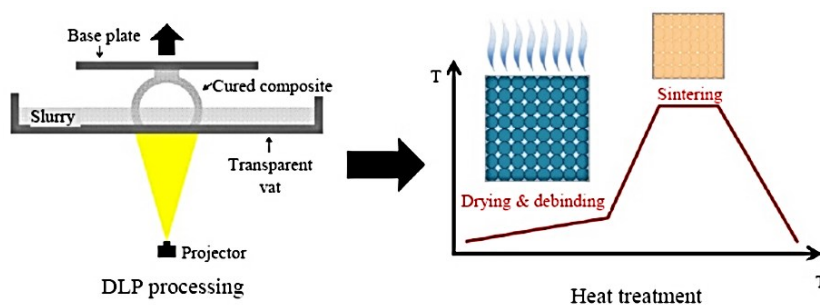
Po výtisku z keramického resinu Tethon Porcelite dochází k post processingu neboli odstranění takzvané zelené součásti z výtisku. Jako zelená součást je označován polymerizovaný objekt, který se skládá ze ztuhlého resinu a keramického prášku. Je to velmi křehký objekt, který vyžaduje pro odstranění pojiva a sinterování další kroky. Pojivo se odstraňuje pomocí tepelného zpracování většinou v kontrolované atmosféře. Při odstraňování organické složky může dojít ke vzniku defektů (praskliny či delaminace). Další fází je sintering neboli spékání – opět se jedná o tepelné zpracování ovšem při vyšších teplotách než předchozí fáze odstraňování organického pojiva. Sinterování způsobí spojení keramických práškových částic a vznik husté a pevné struktury. [21; 46]

Výpal je doporučeno provádět následujícím postupem:

- 1) zahřátí na 150 °C, rychlostí 25 °C za hodinu, a tuto teplotu držet 1 hodinu
- 2) zahřátí ze 150 °C na 600 °C, rychlostí 25 °C za hodinu
- 3) následuje zahřátí z teploty 600 °C na 1100 °C rychlostí 112 °C za hodinu
- 4) další fází je zahřátí z 1100 °C na 1240 °C a to rychlostí 130 °C
- 5) poslední fází je přirozené chlazení, při kterém je ohřev pece zastaven a chlazení probíhá samovolně, bez aktivního zásahu (viz obr. 20). [49]



Obrázek 20 Znáornění doporučeného teplotního profilu výpalu resinu Tethon Porcelite



Obrázek 21 Zpracování resinu Tethon Porcelite [52]

Dle bezpečnostního listu se jedná o neprůhledný kapalný resin s akrylovým zápachem o relativní hustotě 2,2-2,6 g/cm³. Má stanovený bod tání >1700 °C a odhadovanou teplotu vzplanutí 97,2 °C. Resin obsahuje také několik nebezpečných složek: modifikace SiO₂ (tridymit a cristobalit), pentaerythritoltetraakrylát, 2- butylaminokarbonyloxyethylakrylát, di - trimethyl olpropantetraakrylát a další jiné látky v nižším obsahu. Za normálních podmínek je resin stabilní. Kvůli obsahu krystalického křemene může dlouhodobé vdechování způsobovat silikózu. Případné perorální použití může poškodit játra, usmrtit zvířata, poškodit plodnost či ublížit nenarozenému dítěti. [53]

1.2.4.2 Phrozen Snow Gray

Komerční název plně organického resinu je Phrozen Aqua 8K Resin Snow-Gray resin. V této práci se bude k tomuto resinu odkazovat pouze pod názvem Phrozen Snow Gray. Jak jde již z názvu odvodit jedná se o resin šedé barvy. Je vhodný pro detailní a přesný tisk o kvalitě 8K. Tento resin je na rozdíl od předchozího plně polymerním resinem. Phrozen Snow Gray stačí pro získání finálního produktu pouze vytisknout (osvítit UV zářením a vytvrdit). Výhodami tohoto resinu je nízké smrštění, vysoká přesnost a nízká viskozita. Díky těmto vlastnostem se nabízí široká aplikace resinu, a to jak pro průmysl, tak lakované modely. [54]

Fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti tohoto resinu udávané výrobcem jsou následující: měrná hustota (při 25 °C) 1,17 g/cm³; rozpustnost pouze v organických rozpouštědlech; pevnost tahu při přetržení 42 MPa; prodloužení při přetržení 8 %; modul pružnosti v tahu 1730 MPa; tvrdost Shore D 85 a viskozita kapalného resinu (při 25°C) 280-380 mPa. [55; 56]

2 CÍLE

Oblast 3D tisku dynamicky roste, přičemž vedle rozšířeného tisku plastů narůstá zájem o nové materiály a technologie. Aditivní výroba se uplatňuje v mnoha odvětvích, od zdravotnictví po stavebnictví, s velkým potenciálem v tisku pokročilých materiálů jako skla a keramika. Ty umožňují efektivní výrobu komplexních tvarů. Nicméně, 3D tisk keramiky není zatím široce rozšířen, hlavně kvůli náročnému post-processingu za vysokých teplot. Pro plné využití této metody je nezbytné detailně porozumět vlastnostem fotopolymerních resinů a optimalizovat celý tiskový proces.

Hlavním cílem této bakalářské práce je charakterizovat fotopolymerní resiny a na základě jejich vlastností optimalizovat proces 3D tisku SLA stereolitografií. Dílčím cílem je provedení literární rešerše zaměřené na aditivní technologie pro přípravu skelných a keramických materiálů, s důrazem na metodu SLA. Dále práce usiluje o charakterizaci vybraných komerčních fotopolymerních resinů, Phrozen Snow Gray a Tethon Porcelite, zahrnující studium jejich fyzikálních, termických (TGA) a chemických vlastností (SEM, XRD). Pozornost je v průběhu práce soustředěna především na resin s anorganickým plnivem. Dalším dílčím cílem této práce je navrhnout metodiku pro stanovení rychlosti rozkladu fotoiniciátoru a průběhu polymerizační reakce při SLA tisku.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro bakalářskou práci byly použity dva resiny, které jsou vhodné pro 3D tisk metodou SLA. Těmito resiny jsou Phrozen Snow Gray a Tethon Porcelite. Phrozen Snow Gray (Phrozen Technology Co., Ltd.) byl zakoupen ve velikosti 1 kg. Tethon Porcelite (Tethon 3D) byl pořízen o velikosti 1 l. Před použitím byly oba resiny důkladně protřepány, aby byly resiny homogenní a předešlo se použití resinu se sedimentem.

3.1 Optické vlastnosti

3.1.1 UV-Vis spektrofotometrie

Měření probíhalo na přístroji Cintra 2020 od výrobce GBC. Jedná se o dvou paprskový UV - Vis spektrofotometr s rozsahem 190–1200 nm. Měření probíhalo v rozmezí 190 nm – 900 nm. Rychlost měření byla nastavena na 240 nm/min a velikost kroku 0,997 nm. Měřicí mód byl nastaven na absorbanci. V přístroji je zdrojem světla wolframově halogenová a deuteriová lampa. Při měření byla na základě předchozích zkušeností použita integrační koule a vzorek byl měřen pokud nebude řečeno jinak v transmisi. Integrační koule umožnila měření i difúzně odraženého a transmitovaného světla.

K vytvrzování/ozařování vzorků byla použita LED lampa SUN mini (Verk). Lampa s 6 LED má celkový deklarovaný výkon lampy je 18 W a emituje při $\lambda = 405$ nm. Reálný výkon byl přeměřen pomocí měřky výkonu laseru od značky OPHIR (Optilas, Belgie). Byla zjištěna hodnota 25 mW výkonu jedné LED. Pro místo, na kterém byly umístěny vzorky, 3 cm pod zdrojem záření, byl zjištěn výkon 6,3 mW.

K přípravě vzorku na měření byla použita mikroskopická sklíčka Thermo Scientific Menzel Gläser se zbrúšením 90° a tloušťkou 1 mm. Kde mezi sklíčka byla nanesena vrstva předem promíchaného resinu. Výška připraveného vzorku se pohybovala v rozmezí 50 až 200 μm .

Jako intenzita nulového signálu (baseline / pozadí) bylo použito samotné mikroskopické sklíčko. Po změření nulového signálu byl do přístroje umístěn již připravený vzorek, který nebyl nijak osvětlen a byl změřen. Po změření tohoto neosvětleného vzorku byl vzorek vyjmut a umístěn pod UV LED lampu na přímo vyznačené místo na podložce. Následně byl osvětlen po dobu 3 s a změřen na UV-Vis. Čas osvětlení byl měřen kumulativně a spektra byla naměřena po 3 s, 8 s, 20 s, 60 s, 150 s, 300 s, 450 s a 600 s. Po dosažení 600 sekund bylo pokračováno, pokud do té doby signál fotoiniciátoru nevyzmyšlel, bylo v expozicích pokračováno. U obou resinů bylo měření provedeno až do 2400 s tedy 40 min osvětlení. Dále byla veškerá získaná data

byla vyhodnocována a fitována v software OriginPro 9 a to pomocí algoritmu Levenberg Marquardt.

3.2 Termické vlastnosti

3.2.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Pro měření byl použit přístroj Chip DSC 10 (Linseis) s hliníkovými kelímkami na vzorky. Při měření bylo použito laseru o vlnové délce 405 nm (CNI-laser, Čína). Pro měření byly zvoleny experimentální hodnoty intenzit laseru a teplot s cílem prozkoumat dostatečně široké spektrum sledovaných závislostí těchto dvou parametrů. Dále byly zvoleny teploty měření 30 °C, 40 °C, 55 °C a 70 °C, tato škála by měla být dostatečná pro získání dostatečných experimentálních dat o resinech. Následně byly zvoleny intenzity laseru 30, 45, 60 a 75 (displejová hodnota). Hodnoty těchto intenzit laseru byly přeměřeny a byl pro ně zjištěn optický výkon (viz tabulka 1).

Tabulka 1 Optický výkon laseru (405 nm)

Intenzita laseru (displejová hodnota)	Optický výkon na vzorku (mW)
30	0,423
45	8,23
60	21,7
75	35,1

K osvětlení vzorků byl použit námi zvolený laser s vlnovou délkou 405 nm. Laser byl umístěn do výšky 15 cm od vzorku, tato výška byla průběhu měření zachována. Před každým měřením byla provedena kontrola laseru a fokusace laseru na DSC tak, aby laser svítil přesně na měřenou plochu DSC mikročipu. Tato kontrola měla zvýšit přesnost měření.

Do hliníkových kelímků byl pomocí insulinové jehly nanesen vzorek resinu (Tethon Porcelite, Phrozen Snow Gray). V průběhu experimentu byla snaha o zachování relativně stejné hmotnosti vzorků okolo 4 mg. Vážení vzorků probíhalo na analytické váze ABT 120-5DM (Kern).

Kelímek se vzorkem byl přemístěn do přístroje na střed mikročipu. Poté byl přikryt námi zvoleným nástavcem a přes jeho šterbinu byla umístěna opticky nepropustná krytka. Dále bylo zahájeno měření o zvolené teplotě a intenzitě laseru (např. Phrozen Snow Gray; intenzita 75 a teplota 55 °C). Před osvětlením byla teplota ustálena na požadovanou hodnotu a měření probíhalo izotermicky při zvoleném teplotním intervalu 20-70 °C. Prvních 5 min měření probíhalo ustalování a v 5. minutě byl spuštěn osvit laseru po dobu 10 min. Po 10 min osvětlení

byl laser vypnut na 3 min a poté byl opět osvětlen po dobu 3 min pro určení míry absorpce laseru.

Z měření byly tedy získány informace tepelného toku (Heat flow) a teploty. Výsledkem tohoto izotermického měření je závislost tepelného toku v mW na čase. Z naměřených dat byl zkoumán vliv různých parametrů (intenzita záření, teplo, navážka, rozlišnost resinů, uvolněné teplo atd). Výsledky z měření různých intenzit a teplot byly vyhodnoceny a zpracovány prostřednictvím programu OriginLab 9.

3.2.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza byla zvolena ke zjištění změny hmotnosti v závislosti na teplotě neboli vlastnosti tepelné stálosti a teplotního rozkladu jednotlivých resinů. Vzorek byl na tuto metodu připraven osvěcováním po nanesení jedné vrstvy na sklíčko, dokud vrstva neztvrdla. Po vytvrzení více vrstev vzorku byl vzorek sundán ze sklíčka a upraven na hmotnost 300 mg.

Výsledkem jsme získali termogravimetrickou křivku pro jednotlivé resiny. Měření bylo prováděno na zakázkově vyrobeném přístroji skládajícím se z analytických vah Sartorius BP 210S a pece s regulací teploty. Vzorek byl zahříván na 900 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min, měření probíhalo na vzduchu.

3.3 Topografie a chemická analýza

3.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Pro zjištění struktury resinů byla použita skenující elektronová mikroskopie. Měření probíhalo na přístroji Jeol JSM 5500-LV (detektor GRESHAM Sirius 10, Japonsko) ve zpětně odražených elektronech, které umožňují sledovat rozlišení různých fází či nehomogenit.

3.3.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Pro zjištění, o jaká anorganická plniva se jedná, byla použita metoda rentgenové difrakční analýzy. Měření bylo zajištěno komerčně, a to na přístroji D8 ADVANCE.DAVINCI difraktometer (Bruker AXS) s Bragg-Brentano Θ - Θ goniometrem (radius 280 mm) vybavených LynxEye XE-T detektorem. Z měření bylo možné zjistit složení krystalické fáze tohoto resinu, zastoupení krystalické fáze a velikosti jejich monokrystalů.

3.3.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Pro změření vzorků pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací byl použit přístroj FT-IR spektrometr Nicolet 6700 s diamantovým ATR nástavcem.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato bakalářská práce byla cílena na pozorování procesu polymerace dvou komerčně dostupných fotopolymerů. Jeden z nich byl čistě organický (Phrozen Snow Gray) a druhý s vysokým obsahem anorganických plniv byl určen k 3D tisku keramických materiálů (s nutností výpalu). Experimentální část práce byla rozdělena do následujících kroků:

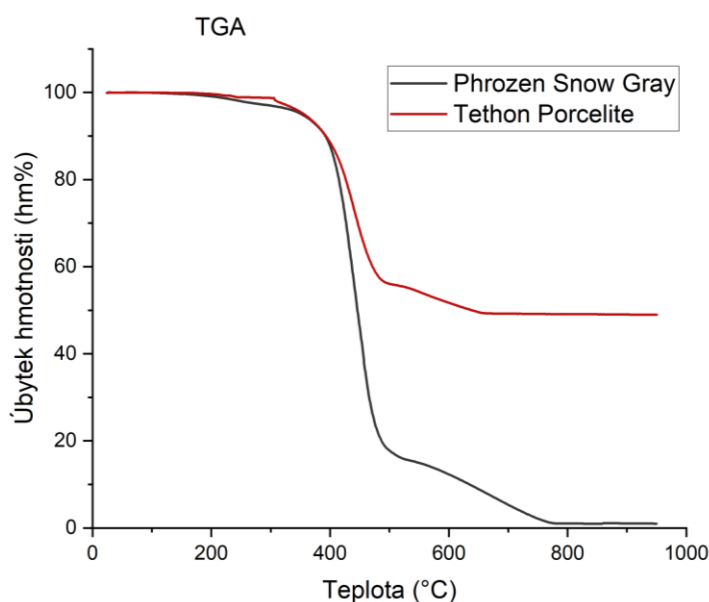
- 1) Chemická analýza materiálů
- 2) Sledování kinetiky rozkladu fotoiniciátoru pomocí UV-Vis
- 3) Sledování polymerace pomocí polymeračního tepla Q_{poly}

Při sledování kinetiky rozkladu fotoiniciátoru (2) a polymerace (3) probíhaly tyto procesy při různých teplotách a různých intenzit laseru. Tyto podmínky a výsledky jsou důležité k nastavení 3D tiskárny.

4.1 Makroskopická charakterizace materiálu

4.1.1 Měření na TGA a vyhodnocení dat

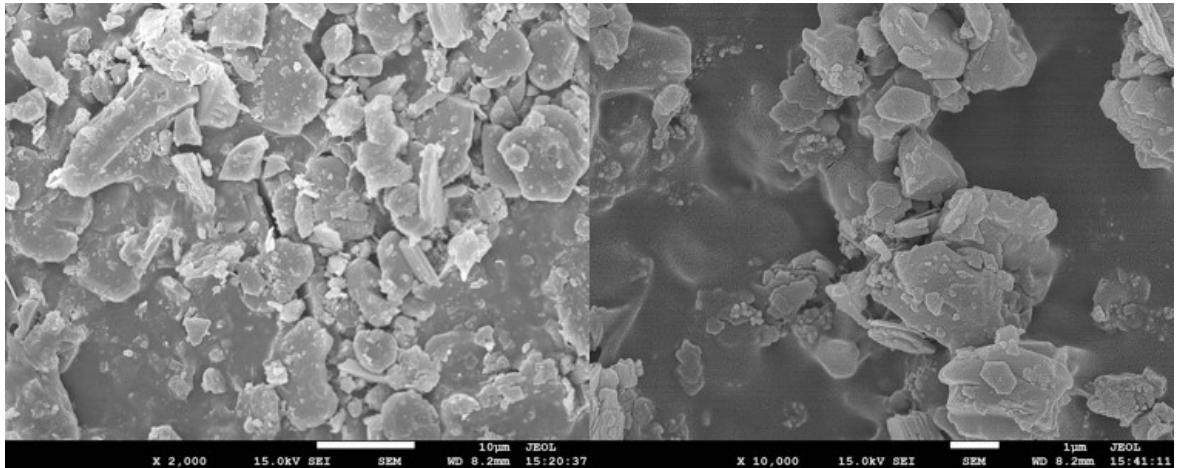
Měření probíhalo rychlostí 5 °C/min. Oba resiny byly zahřáty na teplotu 900 °C a byla sledována změna úbytku hmotnosti. V koncových teplotách okolo 900 °C byla hmotnost čistě organického resinu Phrozen Snow Gray téměř nulová (viz obr. 22). Oproti tomu druhý resin s plnivem Tethon Porcelite si svou hmotnost zachoval okolo 50 %. Můžeme tedy vyvodit závěr, že tento rozdíl hmotnostních ztrát mezi těmito resiny je způsoben právě daným keramickým plnivem v resinu Tethon Porcelite.



Obrázek 22 Graf TGA – závislosti úbytku hmotnosti resinů na teplotě

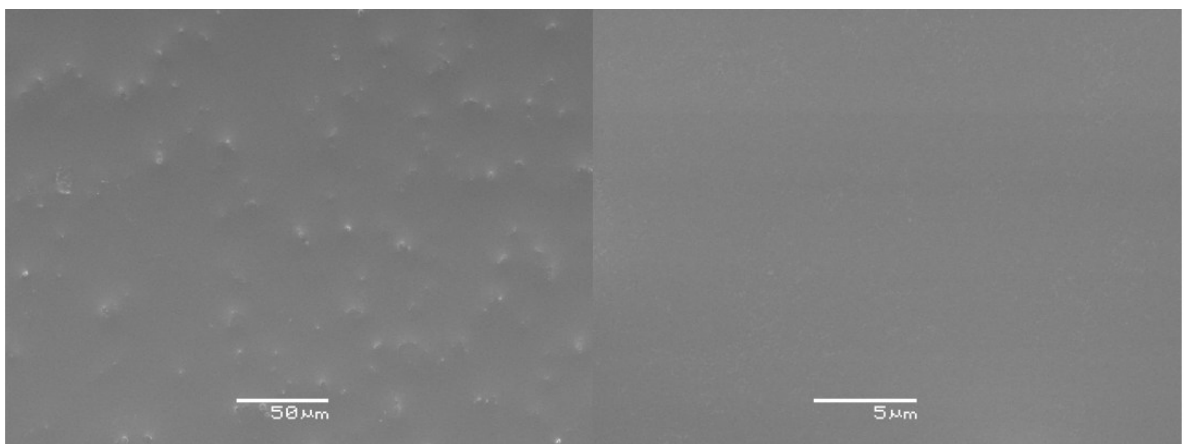
4.1.2 Měření na SEM a vyhodnocení dat

Pomocí metody SEM byla zobrazena a analyzována struktura vytvrzeného resinu Tethon Porcelite. Struktura tohoto vytvrzeného resinu vykazovala větší laminární částice (viz obr. 23).



Obrázek 23 Snímky SEM pro resin Tethon Porcelite

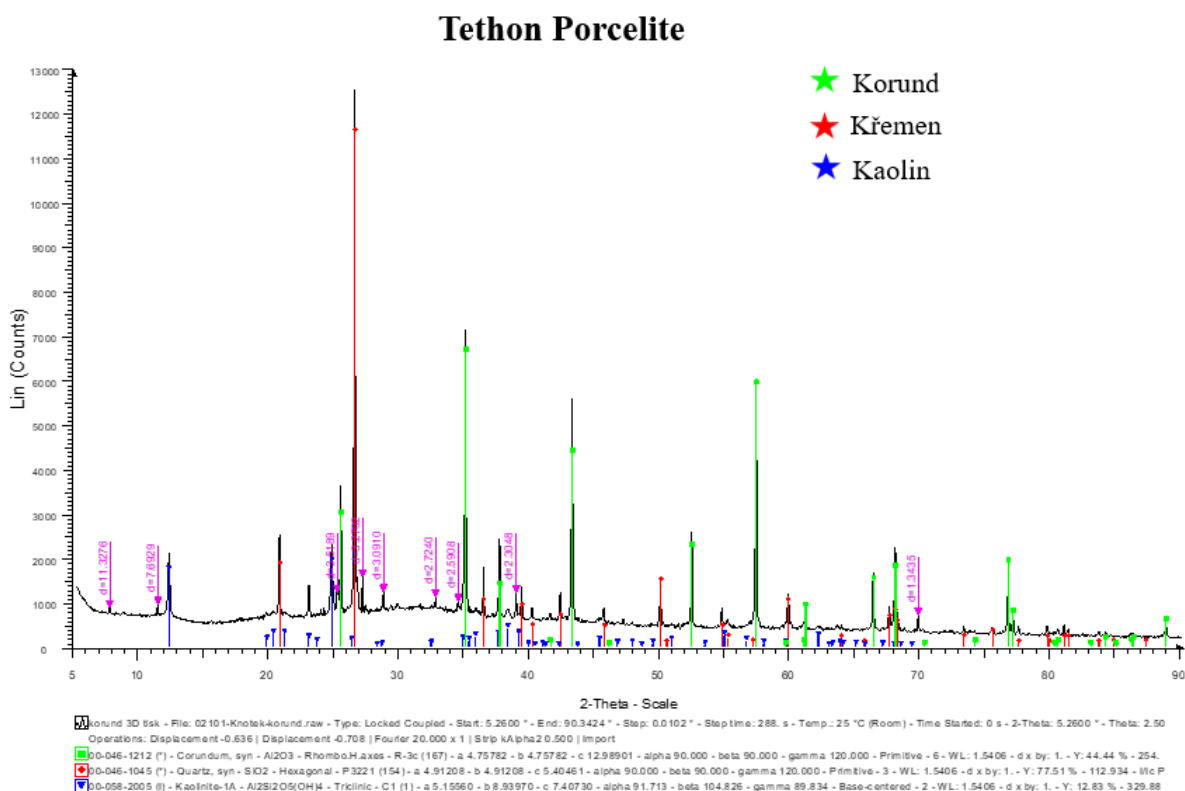
SEM snímky byly pořízeny pro porovnání i pro čistě organický resin Phrozen Snow Gray ze kterých je patrné, že neobsahuje žádné větší částice a je bez plniva viz obr. 24.



Obrázek 24 Snímky SEM pro resin Phrozen Snow Gray

4.1.3 Měření na XRD a vyhodnocení dat

Z měření bylo zjištěno že v resinu Tethon Porcelite převládají tři krystalické fáze: korund (Al_2O_3) – 43,5 %, křemen (SiO_2) – 27,1 %, kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) – 29,4 % (složení je uvedeno v hm. %) (viz obr. 25). Rietveldovou metodou byla určena také velikost monokrystalických částí: korund 110 nm, křemen 90 nm a kaolin 33 nm.



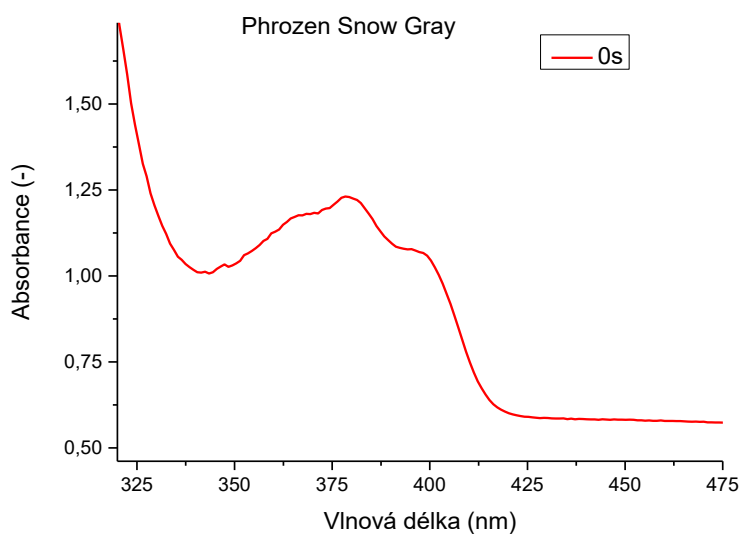
Obrázek 25 XRD resinu Tethon Porcelite (zelené difrakce – korund Al_2O_3 , červené – křemen SiO_2 , modré – kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)

4.1.4 Použité fotoiniciátory v resinech

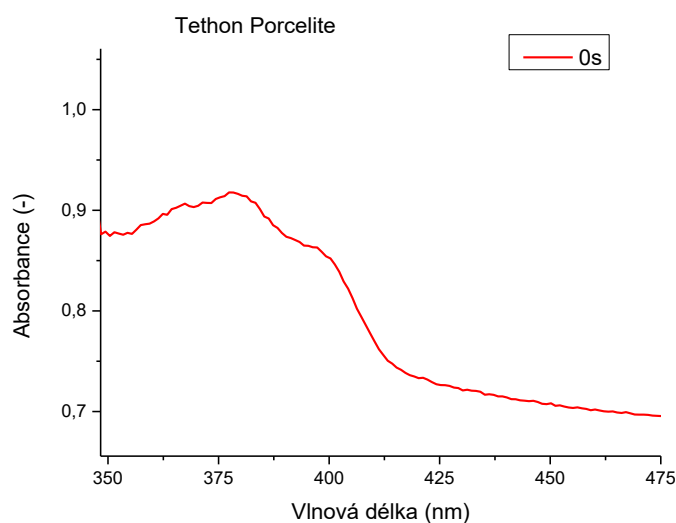
Z měření UV-Vis byla použita spektra neosvícených resinů pro zjištění, jaké fotoiniciátory se mohou vyskytovat v resinech. V kapitole 1.2.2. Fotoiniciátory byly rozebrány nejčastější používané fotoiniciátory. Pro následnou identifikaci je proto klíčové provést srovnání absorpčních spekter jednotlivých fotoiniciátorů s naměřenými spektry resinů. Možný je výskyt fotoiniciátoru HMPP, který ve směsi s TPO poskytuje podobný trojitý pás (viz obr. 15) jako je v našich měřeních pro resiny Phrozen Snow Gray a Tethon Porcelite (obr. 26 a 27).

Jaké fotoiniciátory byly přesně použity v resinech Phrozen Snow Gray a Tethon Porcelite není uvedeno. Můžeme na základě našich měření a znalostí o vlastnostech fotoiniciátorů odhadovat,

že se v resinech vyskytuje pravděpodobně fotoiniciátor Genocure LTM (viz obr. 14). K tomuto závěru docházíme na základě podobnosti pásů v absorpčních spektrech.



Obrázek 26 Graf absorpčního spektra neosvíceného resinu Phrozen Snow Gray



Obrázek 27 Graf absorpčního spektra neosvíceného resinu Tethon Porcelite

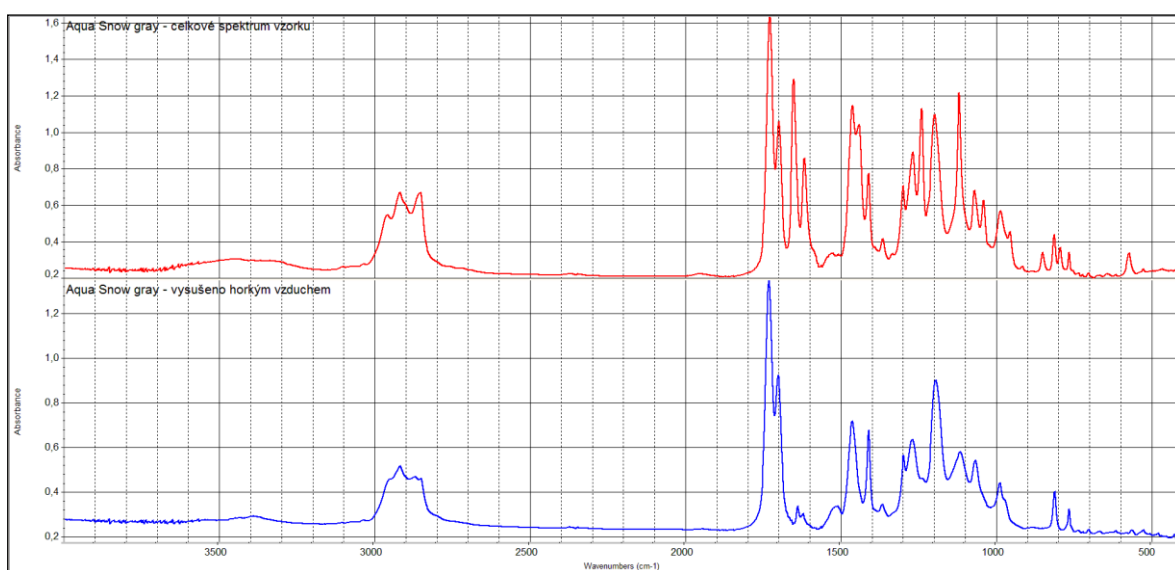
4.1.5 FTIR charakterizace resinů

4.1.5.1 Phrozen Snow Gray

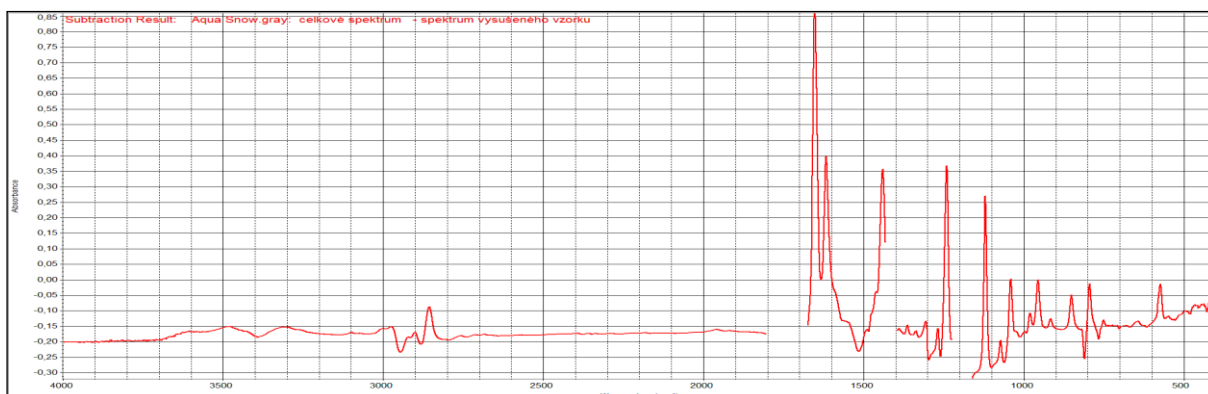
Pro větší přesnost určení složení resinu Phrozen Snow Gray byla změřena spektra FTIR a pomocí spektrální knihovny NICOLET byla hledána podobnost. Spektra byla měřena jak pro resin v normálním stavu, tak i pro resin vysušený horkým vzduchem.

Analýza výsledků ukázala, že celkové spektrum vzorku Phrozen Snow Gray se výrazně liší od spektra vzorku vysušeného horkým vzduchem (viz obr. 28). Po sušení vzorku byla zachována výška absorpčního pásu akrylového vinylu 810 cm^{-1} .

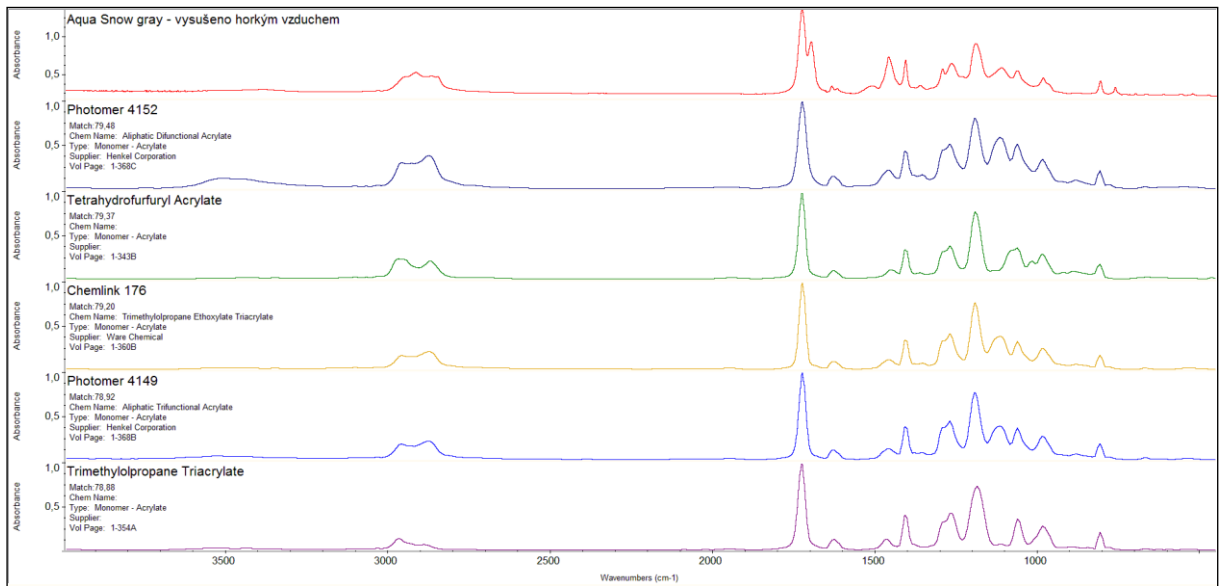
Změny nejsou s velkou pravděpodobností důsledkem polymerace. Je zřejmé, že ve vzorku je přítomna těkavá složka, což dokládá rozdílové spektrum (viz obr. 29). Infračervená spektroskopie jako porovnávací metoda je pro srovnání se spektrálními knihovny nevhodnější u izolovaných látek. Na obrázku 30 je uveden výsledek vyhledávacího algoritmu pro spektrum vysušeného vzorku, zatímco obrázek 31 ukazuje výsledek pro rozdílové spektrum, které by mělo odpovídat těkavé složce



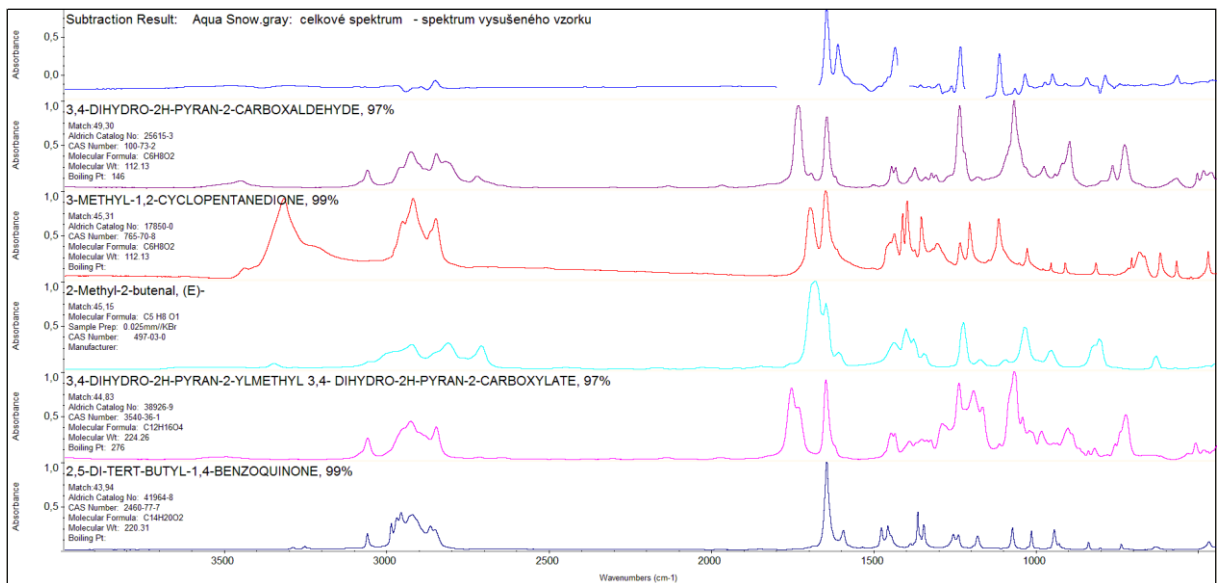
Obrázek 28 Celkové spektrum vzorku Aqua Snow Gray (červené), Spektrum vzorku Aqua Snow Gray vysušeného horkým vzduchem (modré)



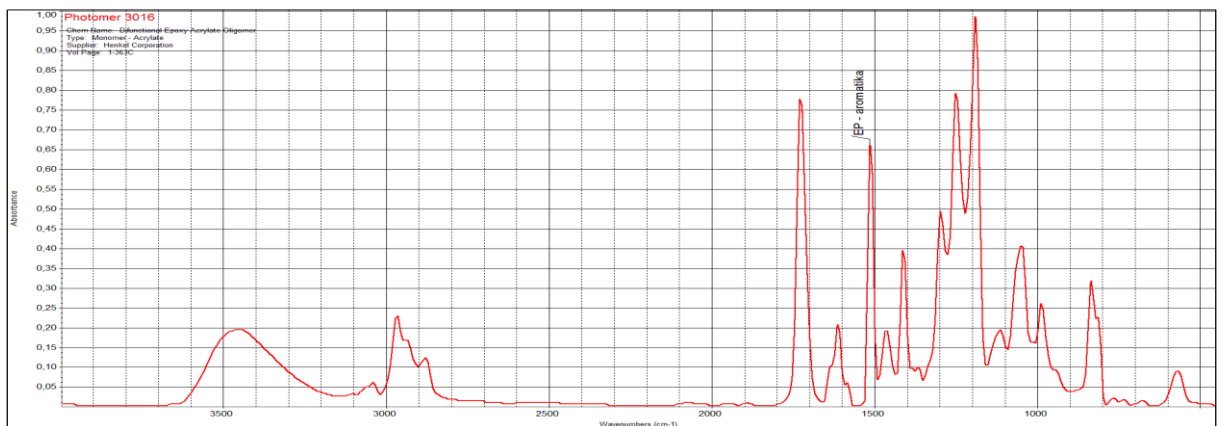
Obrázek 29 Rozdílové spektrum mezi spektrem celkového vzorku a spektrem vzorku vysušeného horkým vzduchem



Obrázek 30 Výsledek vyhledávacího algoritmu pro spektrum vysušeného vzorku



Obrázek 31 Výsledek vyhledávacího algoritmu pro rozdílové spektrum reprezentující těkavou složku



Obrázek 32 Referenční spektrum – Epoxy-akrylátový oligomer – absorpční pás 1510 cm^{-1} reflektuje aromatická jádra epoxidových pryskyřic.

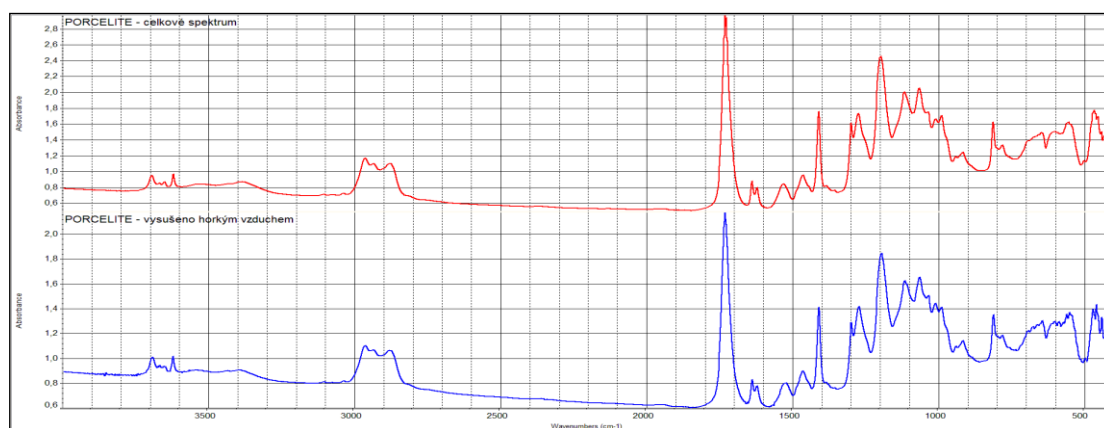
Spektrum vysušeného vzorku Phrozen Snow Gray vykazovalo 80% shodu se spektry akrylátových monomerů a oligomerů. Vzhledem k velké podobnosti spektrálních charakteristik jednotlivých monomerů a oligomerů nebylo možné jednoznačně určit jejich konkrétní typ.

Podle oficiální dokumentace by mělo být v resinu Phrozen Snow Gray také vedle dalších látek epoxy-akrylátový oligomer (25-50 %). Ve spektrech nebyly detekovány žádné absorpční píky indikující přítomnost aromatického kruhu z epoxidu (viz obr. 32). Z důvodu nízké spektrální shody s referenčními knihovny (pouze 49 %) nebylo možné těkavou komponentu organického resinu spolehlivě identifikovat.

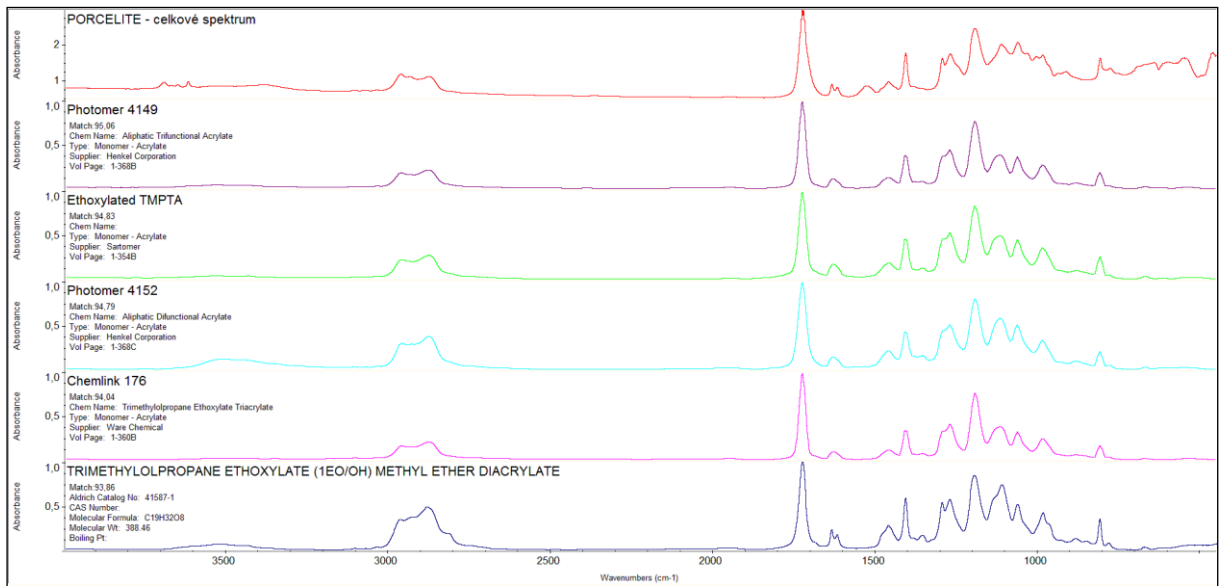
Pro větší přesnost určení obsahu resinu Phrozen Snow Gray byla změřena spektra a pomocí knihovny spekter byla nalezena co nejpodobnější.

4.1.5.2 Tethon Porcelite

Pro resin Tethon Porcelite byla změřena spektra FTIR a pomocí spektrální knihovny NICOLET byla hledána podobnost, stejně jako u resinu Phrozen Snow Gray. Spektra byla měřena jak pro resin v normálním stavu, tak i pro resin vysušený horkým vzduchem. Celkové spektrum vzorku bylo stejné jako spektrum vysušeného vzorku při zachování stejné velikosti absorpčního pásu akrylového vinylu. Spektrum resinu Tethon Porcelite vykazovalo 95% shodu se spektry různých vícefunkčních alifatických oligomerů s akrylátovým vinylem. Konkrétní typ nebylo bohužel možné určit, kvůli velké podobnosti jednotlivých vícefunkčních alifatických oligomerů s akrylátovým vinylem. Podle oficiální dokumentace resinu by se mělo jednat o směs tří akrylátových oligomerů. V obou zaznamenaných spektrech je patrné zvýšení základní linie od 1100 cm^{-1} , a to směrem k nižším vlnovým číslům, což je způsobeno přítomností anorganických složek, zejména nejvíce zastoupeného oxidu křemičitého (siliky). Tentokrát složení uvedené oficiální složení materiálu odpovídá výsledkům získaným ze spekter.



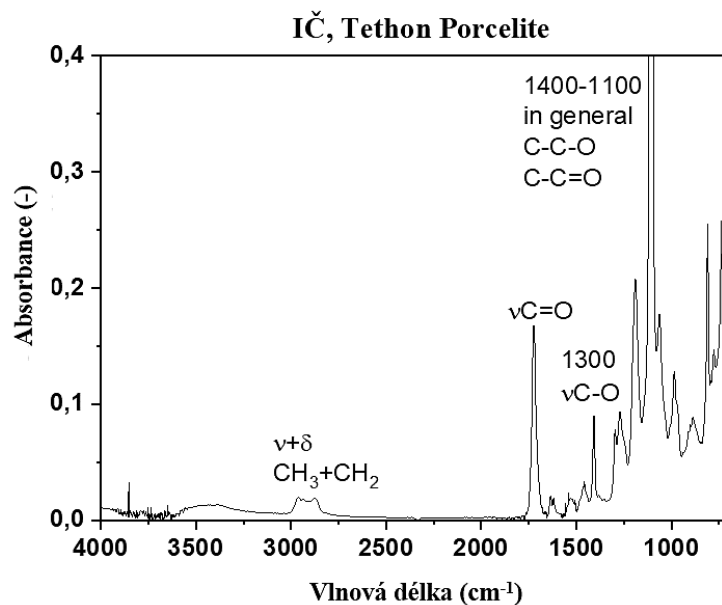
Obrázek 33 Celkové spektrum vzorku Tethon Porcelite (červeně), Spektrum vzorku Tethon Porcelite vysušeného horkým vzduchem (modře).



Obrázek 34 Referenční spektra ke spektrum vzorku Tethon Porcelite

4.1.6 Infračervená spektroskopie (IČ)

Infračervená spektroskopie (IČ) potvrdila složení resinu Tethon Porcelite jako hybridního materiálu. Výrazné pásy v oblasti $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ a $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ ukazují na organickou polymerní matici (pravděpodobně na bázi akrylátů nebo epoxy-akrylátů). Komplexní a intenzivní absorpce v nižších vlnočtech (pod 1200 cm^{-1}) naznačuje významnou přítomnost anorganických (keramických) plniv, jako jsou aluminy, křemen a kaolinit, které dominují v této části spektra (viz obr. 35). Pomocí IČ byla potvrzena shoda s XRD a dokázán výskyt anorganického plniva.



Obrázek 35 Infračervené spektrum resinu Tethon Porcelite

4.2 Měření na UV-Vis a vyhodnocení dat

Metoda UV-Vis byla použita pro studium kinetiky rozkladu fotoiniciátoru použitého pro začátek radikálové fotopolymerace. K měření bylo díky vysokému rozptylu záření možné využít kumulace signálu pomocí integrační koule, jelikož měření v přímé transmisi bez jejího použití poskytovalo slabý signál na úrovni šumu. Prostřednictvím metody UV-Vis bylo pozorováno snižování až vymizení pásu fotoiniciátoru po osvětlení laserem a ze získaných dat byl zjišťován poločas rozpadu fotoiniciátoru a jeho zbytkový signál po osvětlení.

Pomocí metody UV-Vis byla získána spektra, ve kterých byla pozornost primárně věnována oblasti, kde docházelo k vymizení fotoiniciátoru. Jelikož fotoiniciátor v této oblasti absorbuje, samovolně se rozkládá na radikály, čímž zahajuje fotopolymeraci a jeho vlastní koncentrace se snižuje. Vymizení fotoiniciátoru bylo sledováno jako kinetická závislost při různých časech expozice resinu.

Při zkoumání kinetiky byly vybrány hodnoty vlnových délek v páse fotoiniciátoru. Jednalo se o tři hodnoty vlnových délek: před začátkem pásu ($\lambda_1 = 341 \text{ nm}$), maximum pásu ($\lambda_{(\text{MAX})} = 378 \text{ nm}$) a konec pásu ($\lambda_2 = 419 \text{ nm}$). Kde krajní body byly využity k určení hodnoty intenzity polymeru v oblasti kraje absorpční hrany pomocí lineární regrese. Signál fotoiniciátoru pak byl v prvním přiblížení určen jako přírůstek absorbance nad tuto hodnotu. Absorbance base line ($A_{(\text{BL})}$) byla vypočítána lineární intrapolací z následující rovnice:

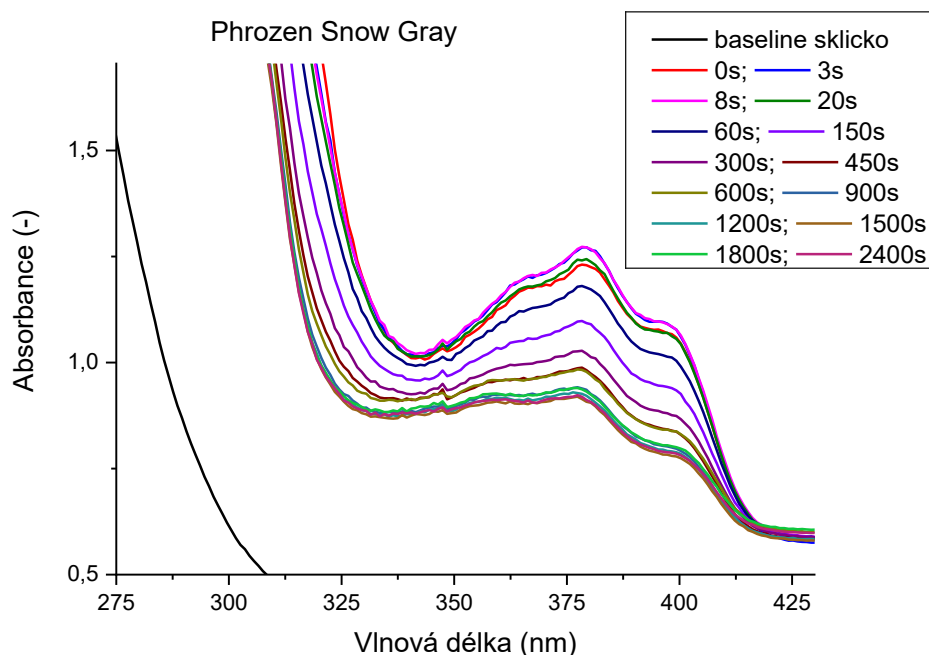
$$A_{(\text{BL})} = \lambda_2 + (419 - 378) \cdot (\lambda_1 - \lambda_2) / (419 - 341)$$

Získaná data absorbance signálu byla vnesena do grafu a byla použita metoda fitování nelineární křivky. Tato metoda umožnila popsat experimentálně získaná data matematickou funkcí. Pro jednotlivé resiny byl využit jiný různý model fitování.

4.2.1 Phrozen Snow Gray

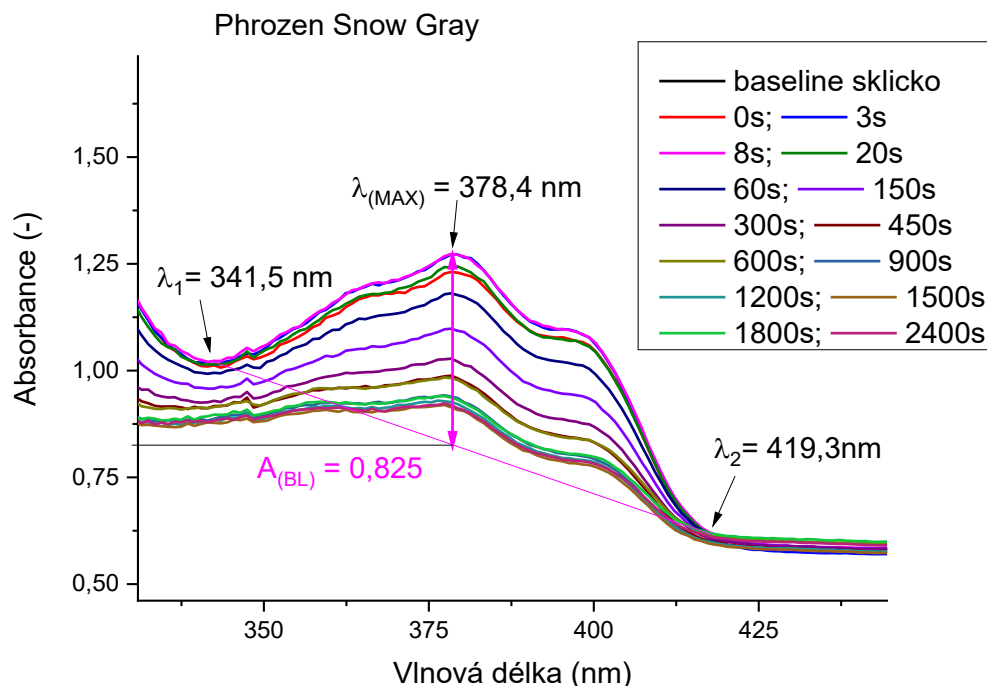
Spektra resinu Phrozen Snow Gray vykazovala tři odlišné spektrální části (viz obr. 36):

- 1) < 340 nm krátkovlnná absorpční hrana samotného polymeru
- 2) 340–425 nm oblast detekce fotoiniciátoru vytvrditelného laserem $\lambda = 405$ nm
- 3) > 425 nm oblast minimální absorbce.



Obrázek 36 Graf vyhodnocované oblasti pro fotoiniciátor v resinu Phrozen Snow Gray pro různé časy expozice

Pro vytvrzování fotopolymeru je nejdůležitější část fotoiniciátoru v oblasti 340 až 425 nm, kde jsou detekovatelné překrývající se pásy fotoiniciátoru a spektrum je podobné spektru TPO-L (viz obr. 12). K porovnání koncentrace fotoiniciátoru byla využita intenzita pásu fotoiniciátoru v absorpčním spektru. Vzhledem k tomu, že absorpční pásy fotoiniciátoru jsou superponovány na krátkovlnné absorpční hraně polymeru, bylo k určení signálu nulové linie použito lineární interpolace, kde jako krajní hrany se brala vlnová délka 341,5 nm a 419,3 nm. Maximum pásu se odečítalo na $\lambda = 378,4$ nm (viz obr. 36).



Obrázek 37 Vyhodnocená oblast vymizení foto iniciátoru v resinu Phrozen Snow Gray pro různé časy expozice

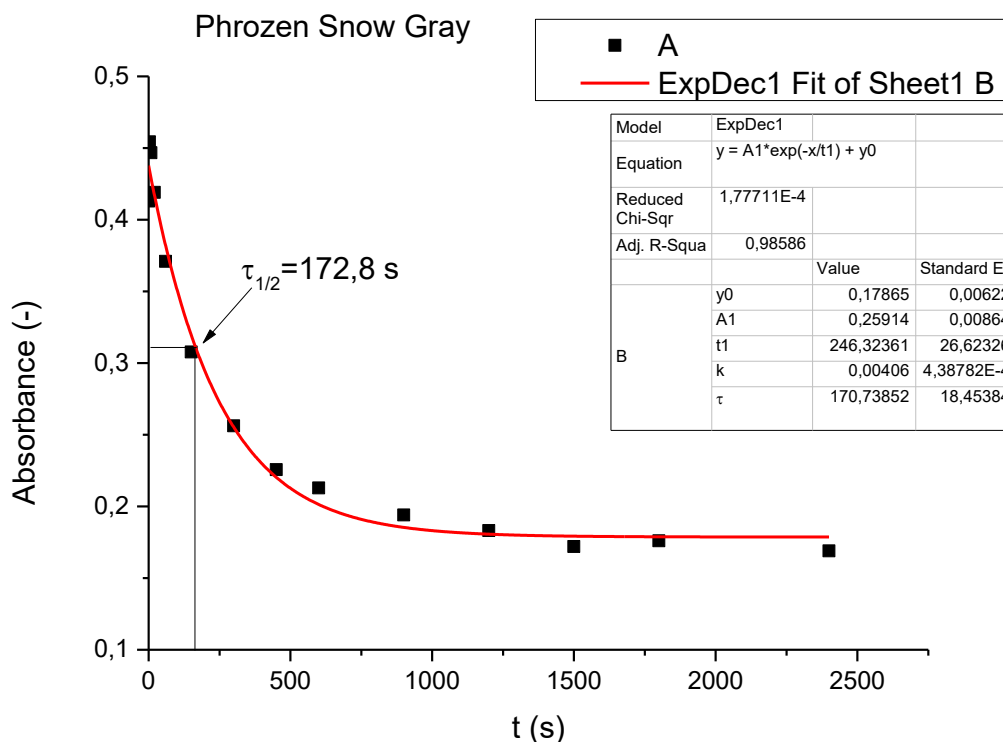
Hodnota absorbance fotoiniciátoru začínala na hodnotě 0,45 a exponenciálně se snižovala až do ustálené hodnoty až na 0,17. Část fotoiniciátoru tak zůstává v systému bez odreagování (viz obr. 37). Fotoiniciátor může být před fotony chráněn částicemi plniva, které rozptylují záření, a tedy nedopadají na fotoiniciátor fotony a nedochází k rozkladu. Pro výpočet poločasu rozpadu fotoiniciátoru byly využity hodnoty absorbancí. Poločas rozpadu fotoiniciátoru $\tau_{1/2}$ se určil jako čas, kdy rozsah děje dosáhl poloviny. Tedy hodnota počáteční absorbance bez fotoiniciovaného rozkladu látky (bez osvitu) se snížila o absorbanci v ustáleném stavu $\Delta A = (0,4533 - 0,16901)$ a byl určen čas, kdy dosáhla hodnota absorbance poloviny tohoto rozsahu ($A = 0,31185$). Pokud definujeme poločas rozkladu fotoiniciátoru takovým časovým úsekem, kdy se nám rozloží polovina fotoiniciátoru, pak vychází poločas reakce $\tau_{1/2} = 172,8$ s.

Jak bylo výše zmíněno (kap. 4.2.) byla vypočtená data kinetiky rozkladu fotoiniciátoru analyzována metodou fitování nelineární křivky. Pro kinetiku rozkladu fotoiniciátoru v resinu Phrozen Snow Gray byl použit exponenciální model fitování ExpDec1 o rovnici

$$y = A1 * (\exp(-x/t1) + y0).$$

Kde A1 je celkové snížení absorbance fotoiniciátoru (rozsah děje); x odpovídá času expozice v sekundách; t1 odpovídá reciproké rychlostní konstantě a y0 je zbytková absorbance iniciátoru v ustálených podmínkách (pro nekonečný čas).

Fit odpovídá experimentálním datům, což prezentuje hodnota $R^2 = 0,98586$ blízká 1 vyjadřující dobré proložení experimentálních dat (viz obr. 38). Pokud poločas reakce odpovídá polovině odreagovaného fotoiniciátoru, pak na základě fitu získáme hodnotu $\tau = 170,7$ s, což je v dobré shodě s přímým odečtem ($\tau_{1/2} = 172,8$ s).



Obrázek 38 Exponenciální fit kinetiky rozkladu fotoiniciátoru a vyhodnocené časy pro rozklad fotoiniciátoru

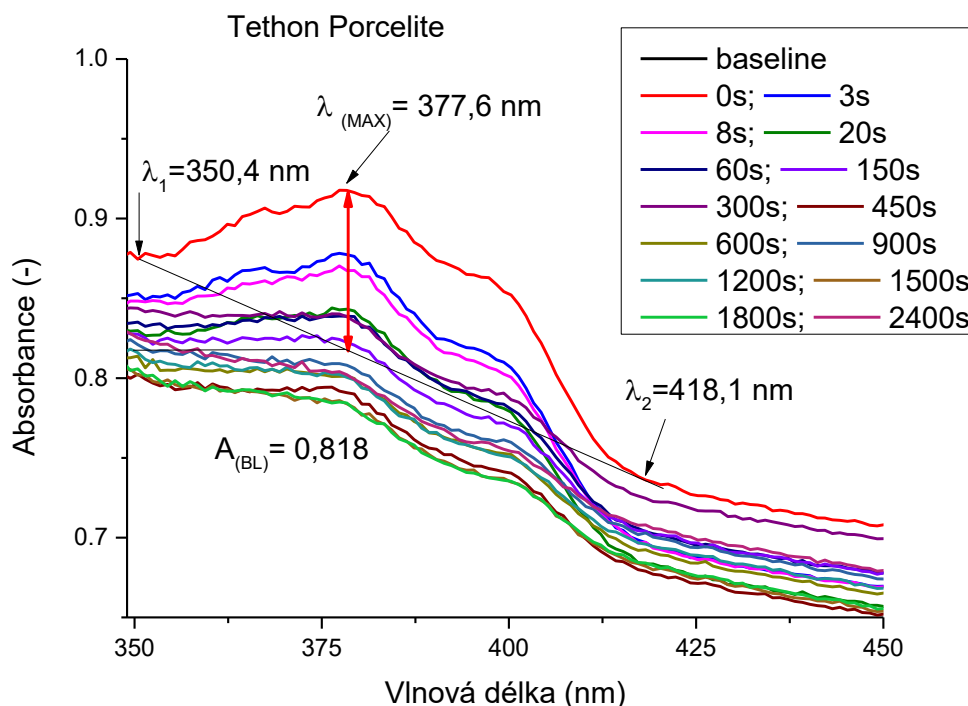
4.2.2 Tethon Porcelite

Spektra resinu Tethon Porcelite vykazovala podobně jako Phrozen Snow Gray tři odlišné spektrální části (viz obr. 39):

- 1) **<350 nm** krátkovlnná absorpční hrana samotného polymeru
- 2) **350–420 nm** oblast detekce fotoiniciátoru vytvrditelného laserem $\lambda = 405$ nm a
- 3) **> 420 nm** oblast minimální absorpce.

Pro vytvrzení fotopolymeru v resinu Tethon Porcelite je nejdůležitější částí oblast 350–420 nm. V této oblasti jsou rozpoznatelné pásy fotoiniciátoru, které se překrývají. Pro vyhodnocení koncentrace fotoiniciátoru byla využita intenzita fotoiniciátoru v absorpčním spektru. K určení signálu nulové linie byla i v tomto případě použita lineární interpolace, kde se jako krajní hrany

brala vlnová délka 350,4 nm a 418,1 nm. Maximum pásu se odečítalo na $\lambda = 377,6$ nm (viz obr. 39).



Obrázek 39 Vyhodnocená oblast vymizení fotoiniciátoru v resinu Tethon Porcelite, spektra odpovídají jednotlivým kumulativním osvitům

Maximální absorbance začínala na hodnotě 0,0982 a klesala exponenciálně na hodnotu 0,0255. Z hodnot absorbancí byl stejnou metodou, jako u resinu Phrozen Snow Gray, vypočítán poločas rozpadu fotoiniciátoru $\tau_{1/2}$. Opět byla zjištěna hodnota snížení počáteční absorbance o absorbanci v ustáleném stavu (ΔA), ze které byl zjištěn poločas rozpadu fotoiniciátoru $\tau_{1/2}$.

Tedy hodnota počáteční absorbance bez fotoiniciátorového rozkladu látky (bez osvitů) se snížila o absorbanci v ustáleném stavu $\Delta A = (0,0982 - 0,0255 = 0,07275)$ a byl určen čas, kdy dosáhla hodnota absorbance poloviny tohoto rozsahu ($A = 0,0364$). Pokud definujeme poločas rozkladu fotoiniciátoru takovým poločasem, kdy se nám rozloží polovina fotoiniciátoru, pak vychází poločas reakce $\tau_{1/2}$.

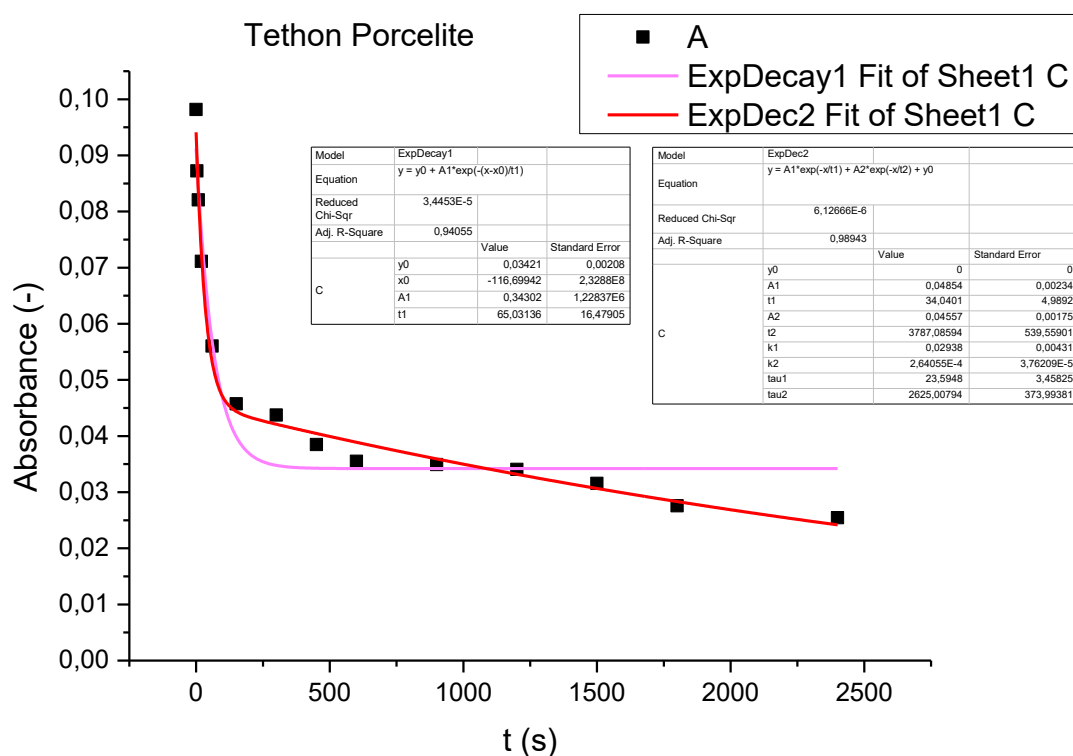
Data kinetiky rozkladu fotoiniciátoru byla i pro tento resin analyzována pomocí fitování nelineární křivky. Původně byla snaha data nafitovat stejným exponenciálním fitem ExpDec1. Funkce ExpDec1 dobře vystihuje počáteční pokles absorbance, ale dochází k odchylce mezi modelem a hodnotami absorbance pro vyšší časy. Hodnota R^2 pomocí fitu ExpDec1 dosahovala pouze $R^2 = 0,94055$. Proto byl k fitování dat zvolen model s dvojitou exponenciální funkcí

(ExpDec2), který poskytl výrazně lepší shodu s experimentálními daty ($R^2 = 0,98943$) (viz obr. 40). Tento výsledek značí, že model ExpDec2 je schopen s vyšší přesností zachytit komplexnější průběh rozkladu fotoiniciátoru. Ten se projevuje změnou rychlosti reakce v průběhu měření. To znamená, že rozklad neprobíhá jednoduchým, konstantním exponenciálním poklesem, ale je ovlivněn dalšími faktory, které tento model zohledňuje

Průběh rozpadu fotoiniciátoru pomocí modelu ExpDec2 je popsán následující rovnicí:

$$y = A1 * \exp(-x/t1) + A2 * \exp(-x/t2) + y0.$$

ExpDec2 má dvě totožné fáze jako ExpDec1. Pro fit ExpDec2 vychází z přímého odečtu $\tau_{1/2} = 35,7$ s a přímo podle dat z fitu vychází $\tau_1 = 23,59$ s. Pro druhou fázi polorozpadu fotoiniciátoru z fitu zjistíme čas $\tau_2 = 2625$ s.

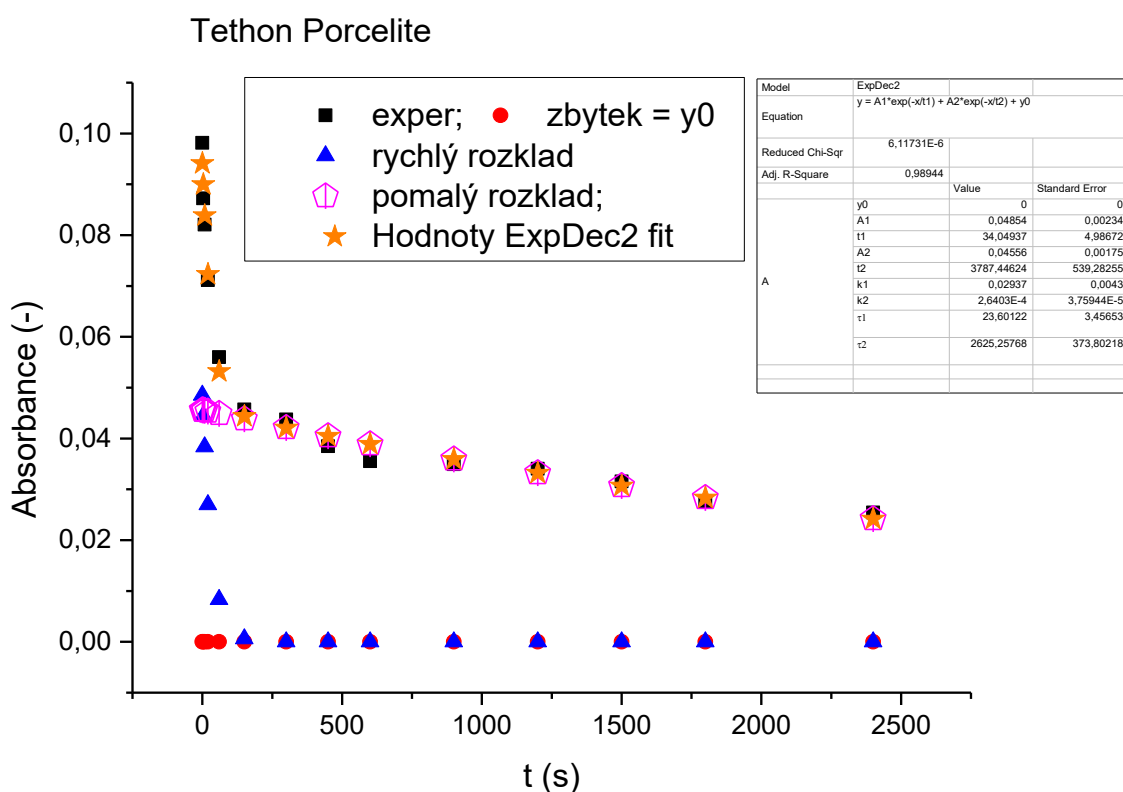


Obrázek 40 Aplikace dvou fitů (ExpDecay1 a ExpDec2)

Tento fit pomáhá lépe vystihnout průběh reakce, kde pravděpodobně probíhají dva či více procesů. Pravděpodobně dochází k rozkladu fotoiniciátoru ve dvou krocích s různými rychlostmi. Předpokládáme, že první děj odpovídá samotnému rozkladu nestíněného fotoiniciátoru a druhý děj dopovídá rozkladu fotoiniciátoru za anorganickými částicemi. V první fázi dochází k rychlému rozkladu, který relativně vystihuje fit ExpDec1 a v druhé fázi

dochází k následujícímu pomalejšímu vytvrzování, které lépe vystihne fit ExpDec2. Toto chování resinu může být způsobeno jeho keramickou suspenzí, které zpomaluje vytvrzování. Částice brání v druhé fázi polorozpadu fotoiniciátoru, a proto je čas delší.

Pro lepší vizualizaci děje při tvorbě radikálů pro vytvrzování resinu byl vytvořen graf (obr. 41). Z hodnot rozsahu jednotlivých dějů A1 a A2 lze vyčíst, že v první fázi (rychlému rozkladu) dochází k přímému rozkladu 50 % fotoiniciátoru a v druhé fázi (pomalém rozkladu) dochází k rozkladu zbylých 50 %. Poločas rozpadu je pro první fázi $\tau_1 = 23,6$ s a pro druhou fázi $\tau_2 = 2625$ s. Z grafu je prokazatelné, že dochází k úplnému rozpadu fotoiniciátoru $y_0 = 0$.

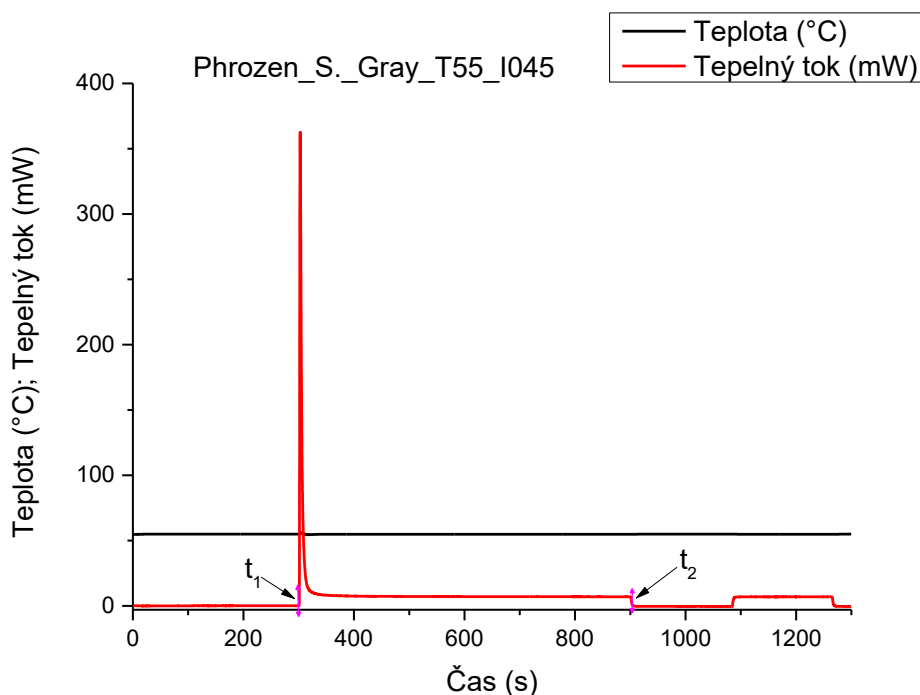


Obrázek 41 Ukázka rozkladu fotoiniciátoru v resinu Tethon Porcelite

4.3 Měření na DSC a vyhodnocení dat

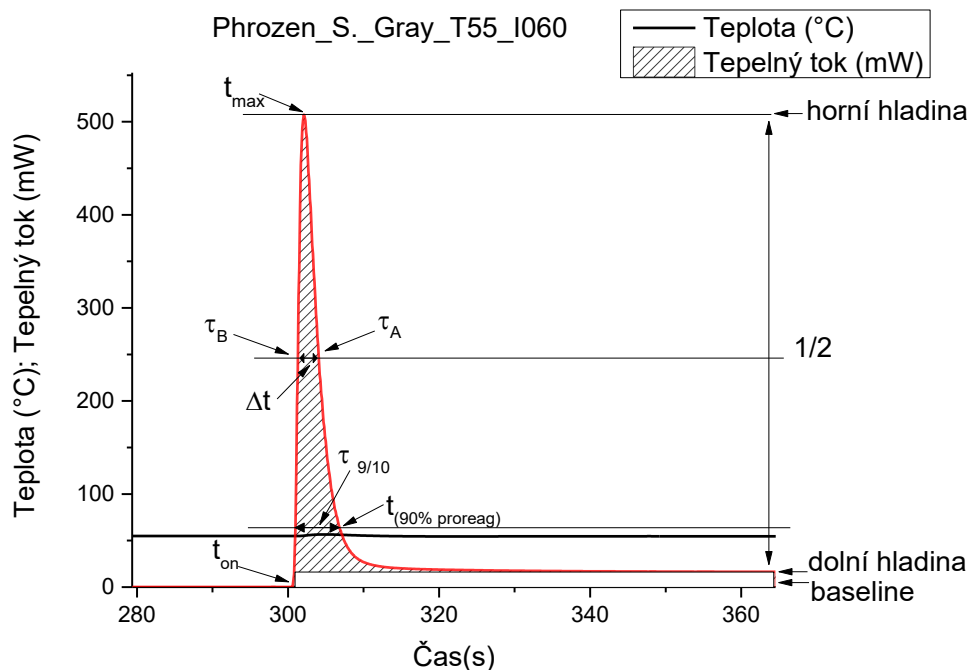
Pomocí metody DSC mikročipu byly získány grafy závislosti teploty a tepelného toku vzhledem k izotermním měřením pozornost zaměřila na Q tok. Díky této metodě byly sledovány tepelné toky (heat flow) v resinech v závislosti na teplotě. Byly tedy získány informace o reakční kinetice. Pozornost byla věnována nárůstu píku a velikosti jeho plochy (od začátku osvitlu laseru po konec osvitlu 5–15 min). Byla provedena integrace píku, která umožnila stanovit velikost píku, tok ustálené části a polymerizační teplo (viz obr. 42).

Ze začátku (t_1) a konce píku (t_2) byl zjištěn čas expozice $t_{exp} = t_2 - t_1$. Z integrace dat byla zjištěna plocha píku (area) a také byl z dat odečten výkon v ustálené části grafu (P). Z těchto dat bylo možné vypočítat polymerizační teplo ($Q_{pol} = \text{area} - t_{exp} * P$). Polymerizační teplo bylo poté přepočítáno konkrétně na danou navážku resinu, se kterou měření probíhalo.



Obrázek 42 Ukázka odečtu časů pro výpočet Q_{pol}

Odečtem z grafu bylo možné zjistit čas dosažení maximálního toku, pološířku pásu a čas ve kterém proreagovalo 90 % resinu (viz obr. 43). Čas dosažení maximálního toku bylo možné z dat zjistit čas dosažení maximálního toku (Δt) a to výpočtem $\Delta t = t_{max} - t_{on}$, kde t_{max} je vrcholem píku neboli časem, ve kterém se vyskytuje maximum heat flow (tepelného toku), t_{on} je čas, ve kterém byl započat osvit laserem $\lambda = 405$ nm. Pološířka pásu/poločas polymerace ($\tau_{1/2}$) byl vypočítán z rozdílu horní a dolní hladiny pásu. Byla nalezena polovina mezi těmito hladinami, ve kterých se poté zjistily časy τ_A a τ_B , ty od sebe byly odečteny a bylo získáno $\tau_{1/2}$. Jako poslední byl zjišťován čas proreagování 90 % resinu ($\tau_{9/10}$). Nejdříve byla zjištěna baseline pro dané měření a k té bylo přičteno 10 % rozdílu hladin, tím byla zjištěna hodnota na ose y pro 90 % proreagování. Díky y hodnotě byla nalezena hodnota t (90 % proreagování) na x ose, ze které bylo vypočítáno $\tau_{9/10} = t$ (90 % proreagování) - t_{on} . Jak byla odečítána data z grafu je znázorněné na obrázku 43.

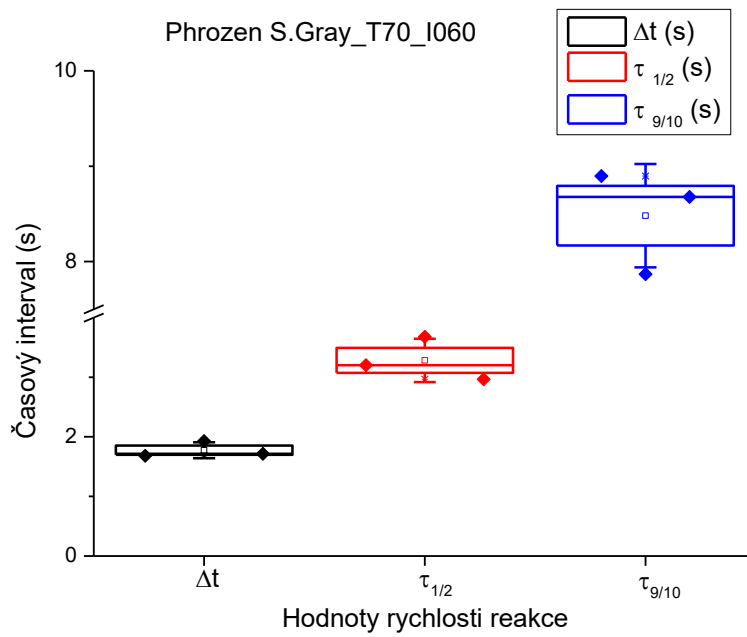


Obrázek 43 Graf měření DSC se zobrazením odečtů dat. Vyznačená šrafovaná oblast je oblast, která byla integrována (plocha píku)

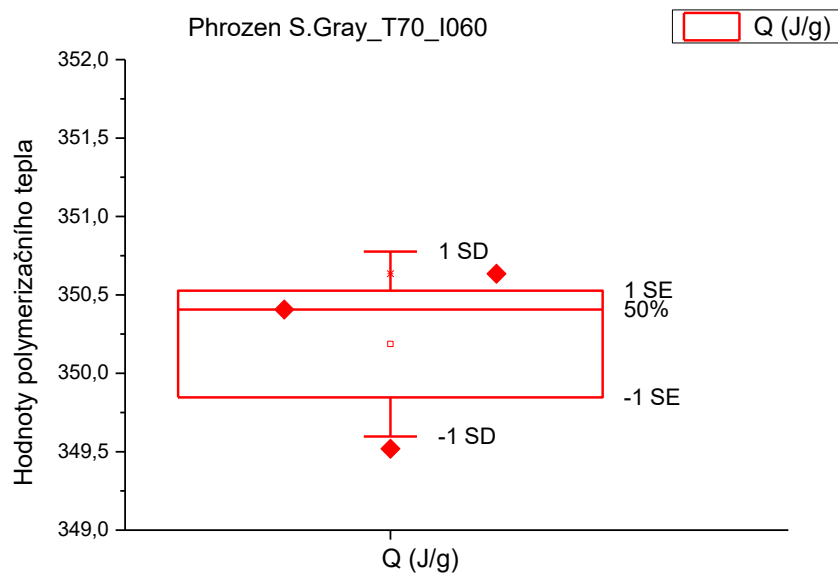
Pro určení reprodukovatelnosti dat měření byla provedena trojice identických měření a z těchto dat byla zjištěna chyba měření pro hodnoty Δt , $\tau_{1/2}$, $\tau_{9/10}$ a Q_{pol} polymerizační teplo přepočítané na navážku. Průměrná hodnota polymeračního tepla vyšla 350,2 J/g se směrodatnou odchylkou 0,6 J/g a standardní chyba byla 0,4 J/g. Z výpočtu průměru a směrodatné odchylky byla zjištěna reprodukovatelnost dat 5 %. I pro ostatní detekované hodnoty hodnota 5 % nebyla překročena.

Tabulka 2 Tabulka měření chyby dat

	Průměr	Medián	Směrodatná odchylka (SD)	Standardní chyba (SE)
Δt (s)	1,78	1,72	0,133	0,077
$\tau_{1/2}$ (s)	3,28	3,20	0,364	0,210
$\tau_{9/10}$ (s)	8,48	8,68	0,542	0,313
Q_{pol} (J/g)	350,2	350	0,590	0,340



Obrázek 44 Graf reprodukovatelnosti určení hodnot Δt , $\tau_{1/2}$, $\tau_{9/10}$ (70 °C; laser 21,7 mW; Phrozen Snow Gray)

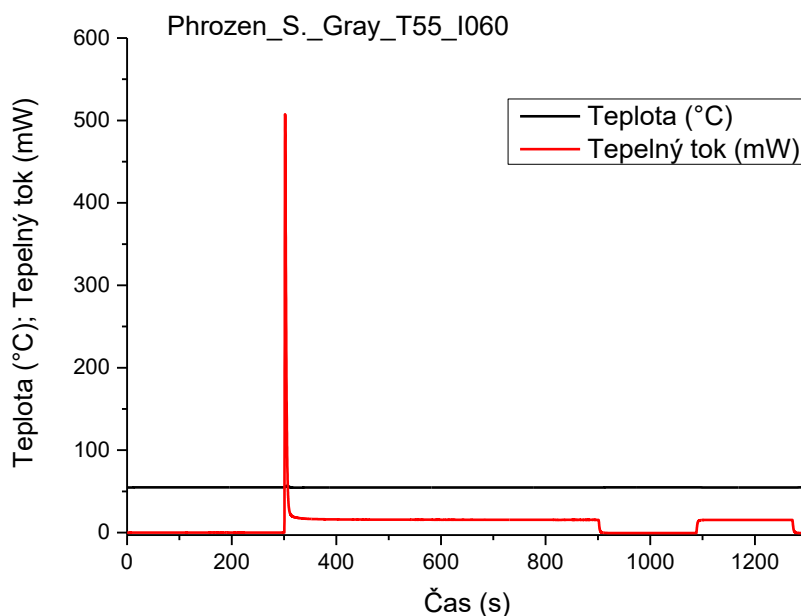


Obrázek 45 Vyhodnocení reprodukovatelnosti polymerizačního tepla Q_{pol} (J/g). SD – směrodatná odchylka; SE – chyba průměru (70 °C; laser 21,7 mW; Phrozen Snow Gray)

4.3.1 Phrozen Snow Gray

Pro vyhodnocování a zkoumání dat byla nejdůležitější oblast osvit vzorku laserem (300–900 s). V této oblasti byla provedena integrace dat, ze které byla zjištěna polymerizační teplota Q_{pol} (J/g). Analýza získaných dat ukázala trend poklesu hodnoty polymerizačního tepla Q_{pol} s klesající intenzitou laseru.

Graf změřených hodnot by se dal rozdělit na 4 části: 1) ustálení podmínek po dobu 5 min (0–300 s); 2) osvit vzorku laserem o $\lambda = 405$ nm po dobu 10 min (300–900 s); 3) měření vzorku bez osvit laseru po dobu 3 min (900–1080 s); 4) Osvit vzorku laserem po dobu 3 min (1260–1380 s) (viz obr. 46).

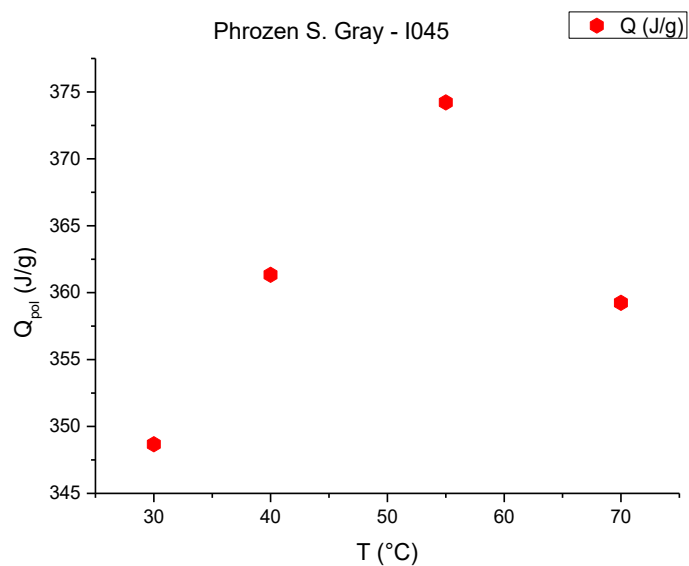


Obrázek 46 Graf dat z DSC pro resin Phrozen Snow Gray (55 °C; laser 21,7 mW)

Pro použití fotoresinu můžeme ovlivňovat dva parametry: intenzitu a teplotu. Cílem 3D tisku je získání materiálu co nejvíce zpolymerovaného (nejvyšší konverze) za minimum času. Stupeň konverze lze v našem případě nahradit polymerizačním teplem vztaženým na gram navážky (čím nižší uvolněné polymerizační teplo tím nižší konverze). V této bakalářské práci byla sledována závislost polymerizačního tepla při různých intenzitách laseru a teplotách relevantních k užití v 3D tiskárně.

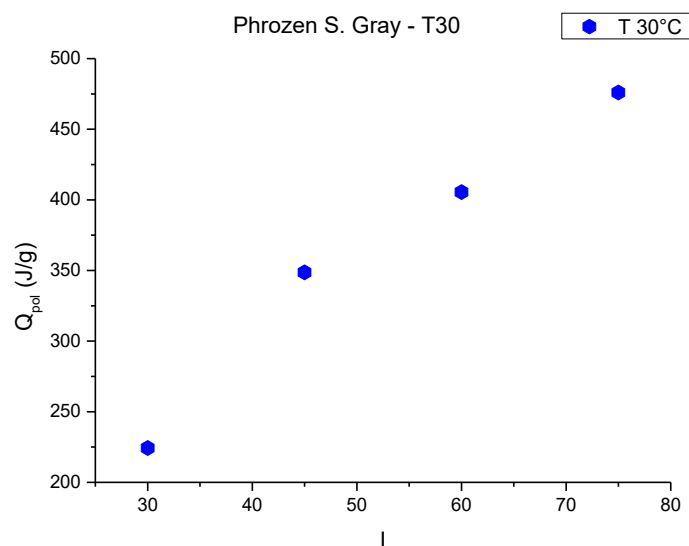
Při sledování prvního parametru, intenzity, bylo vypořádováno, že s rostoucí intenzitou laseru roste polymerizační teplo. Ve vyšších hodnotách polymerizačního tepla docházelo k rychlému

zasítování materiálu (viz obr. 47). Příliš vysoké nebo nízké teploty vedly k nižší míře proreagování a nižšímu polymerizačnímu teplu vztaženému na hmotnost.



Obrázek 47 Graf závislosti polymerizačního tepla na teplotě za stále intenzity laseru (8,2 mW)

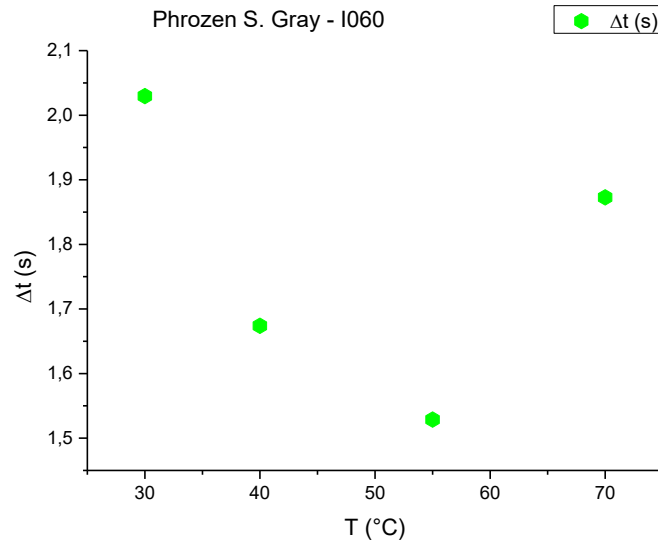
U druhého parametru, teploty, byl výsledován relativně lineární trend, kdy s rostoucí intenzitou rostlo polymerizační teplo (viz obr. 48).



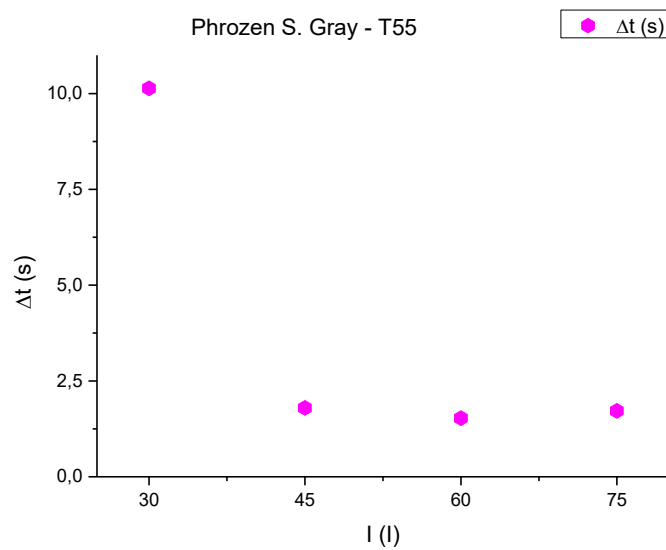
Obrázek 48 Graf závislosti polymerizačního tepla na intenzitě laseru za stále teploty (30 °C)

Oba parametry mají velký vliv na přípravu resinu ve 3D tisku. Správnou volbou parametrů jsme schopni téměř 7 x urychlit proces (viz obr. 50 a tab. A4).

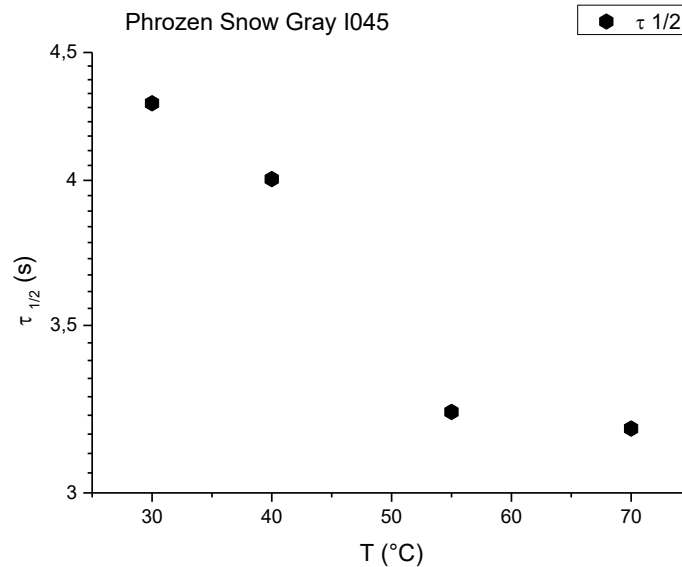
Dalším sledovaným parametrem byl čas dosažení maxima Δt . Pro demonstraci byly vybrány dvě hodnoty a jejich grafy: intenzita I060 a teplota 55 °C. Z grafů 17-18 lze vypočítat které intenzity a teploty jsou nejvhodnější pro získání nejrychlejšího dosažení maxima pásu.



Obrázek 49 Graf závislosti času dosažení maxima v závislosti na teplotě za konstantní intenzity laseru (21,7 mW)



Obrázek 50 Graf závislosti času dosažení maxima na intenzitě laseru za konstantní teploty (55 °C)



Obrázek 51 Graf závislosti poločasu polymerace a teploty za konstantní intenzity laseru (8,2 mW)

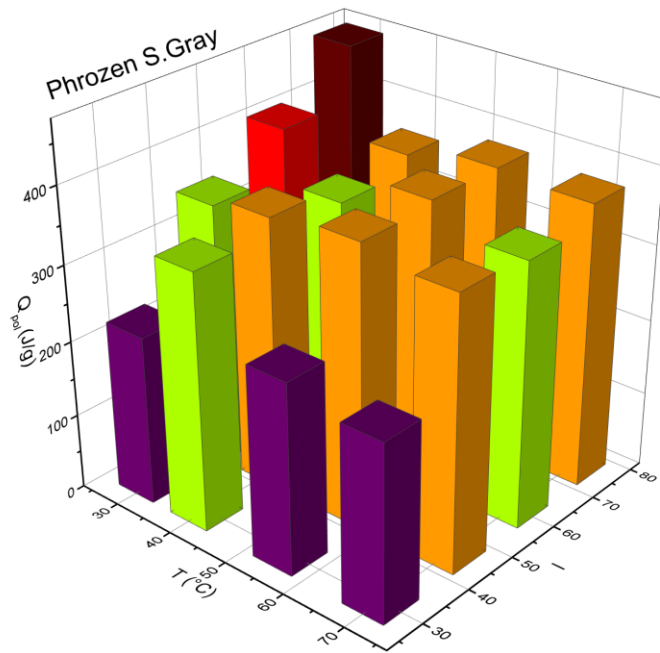
Při použití středních teplot a intenzit (I060, I075 a T 55 °C a 40 °C) jsou hodnoty času dosažení maxima Δt nízké, což lze považovat za žádoucí. V těchto středních hodnotách se rychle dosáhne maxima což je vhodné k rychlému a produktivnímu 3D tisku.

Při vyšších teplotách se zpomaluje gelace (nerozloží se fotoiniciátor). Dále se sníží viskozita, což usnadní pohyb reaktivních monomerů/oligomerů a dochází k rychlé tvorbě polymerní sítě. Zpomalená gelace a zvýšená hybnost vedou k rychlejší a vyšší konverzi.

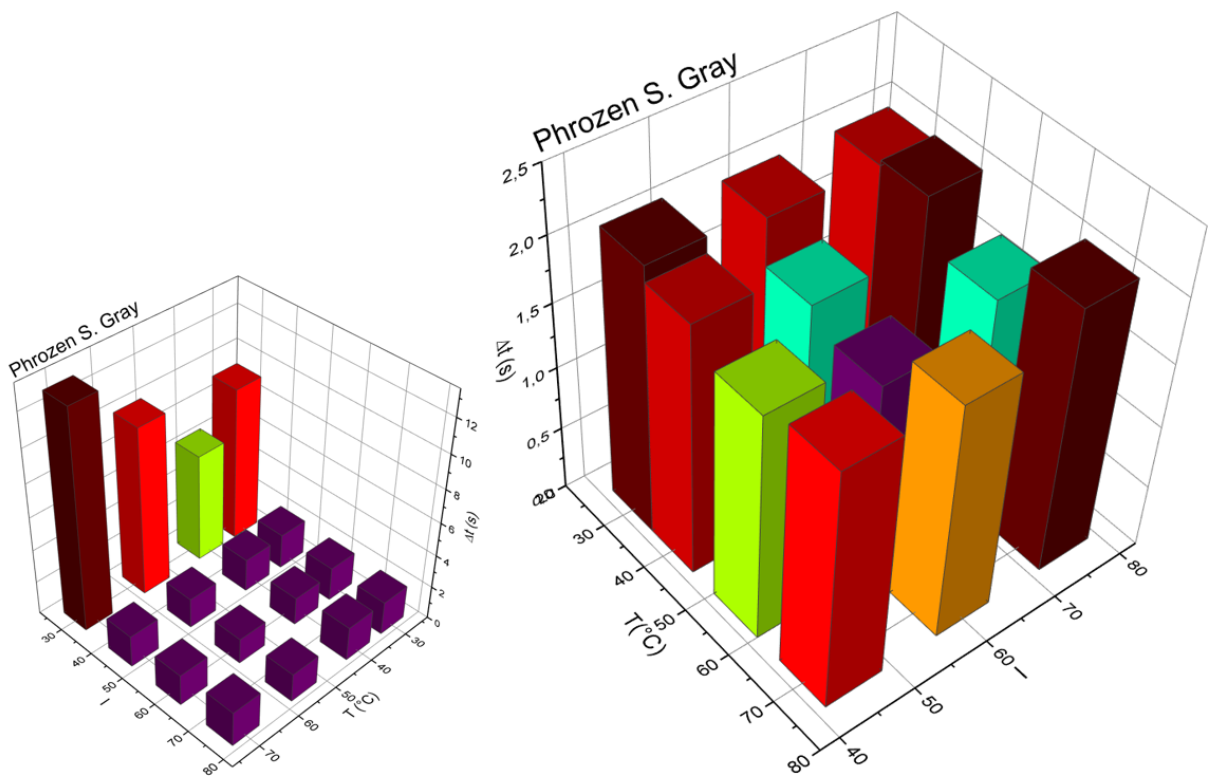
Na základě naměřených dat je prokazatelné, že je nevhodné pro tisk použít nízké intenzity laseru s vysokými teplotami. Tisk by trval příliš dlouho, což by bylo nevýhodné a nepraktické. Správnou volbou specifických parametrů pro jednotlivý resin jsme tak schopni až 7 x zrychlit technologický proces. Při volbě parametrů a podmínek pro 3D tisk závisí na struktuře resinu. Phrozen Snow Gray bude mít jiné parametry právě kvůli rozdílné struktuře od Tethon Porcelite.

Při vyhodnocení Δt , $\tau_{1/2}$, $\tau_{9/10}$ data s nízkou intenzitou 30 (0,423 mW) bylo zjištěno, že data vykazují 3 x, někdy až 15 x vyšší hodnoty času pro tuto nízkou intenzitu. Proto jsou data ukázána v grafech s nízkou intenzitou 30 i bez dat této intenzity, pro lepší přehlednost dat.

Z vyhodnoceného poločasu polymerace z DSC a času polorozpadu fotoiniciátoru z metody UV-Vis lze vyvodit že je v resinu nadbytek fotoiniciátoru. Poločas rozpadu fotoiniciátoru v resinu Phrozen Snow Gray je okolo 170 s a poločas polymerace je v rozpětí 3-4 s (viz obr. A2 v příloze). Porovnáním těchto časů se došlo k závěru, že je fotoiniciátor v nadbytku. Dlouhou dobu se tak rozkládá, ale rychle dochází k polymerizaci materiálu.



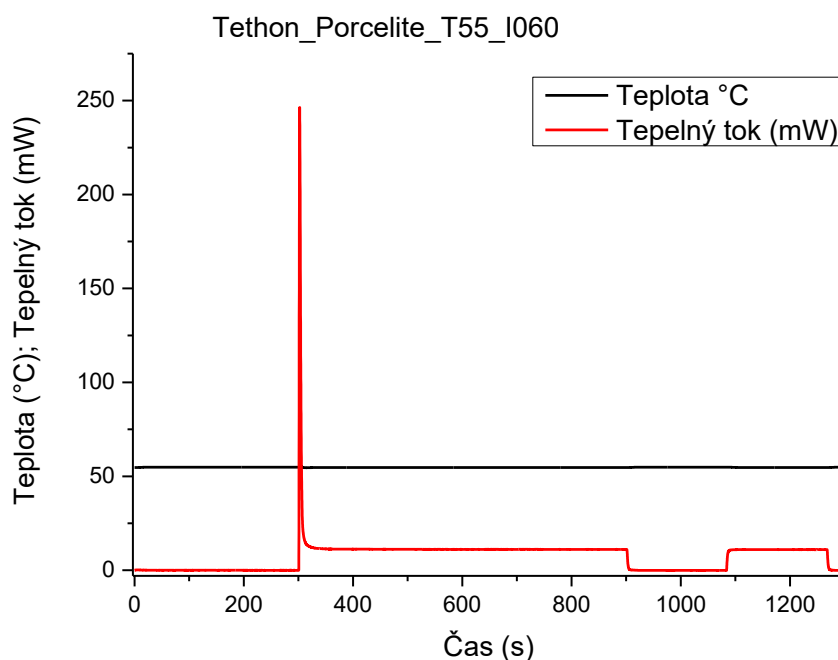
Obrázek 52 Grafy vyhodnocení polymerizačního tepla pro resin Phrozen Snow Gray



Obrázek 53 Grafy času dosažení maximálního toku (Δt) s I030 (vlevo) a bez I030 pro lepší čitelnost (vpravo)

4.3.2 Tethon Porcelite

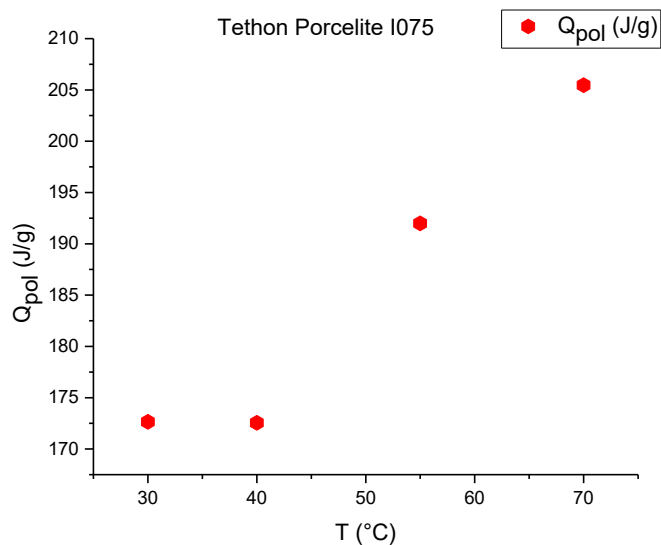
Podobným způsobem, jakým bylo zpracováno měření resinu Phrozen Snow Gray, bylo zpracováno měření i pro resin Tethon Porcelite. Ze surových dat byl vytvořen graf závislosti teploty na čase. Po zpracování dat byly zjištěny hodnoty polymerizačního tepla, poločasu polymerace, času zpolymerování 90 % resinu a čas dosažení maxima.



Obrázek 54 Graf dat z DSC pro resin Tethon Porcelite (55°C; laser 21,7 mW)

Graf naměřených hodnot vypadal téměř totožně jako u předchozího resinu Phrozen Snow Gray a dělí se na obdobné části. Graf lze rozdělit na 4 části: 1) ustálení podmínek po dobu 5 min (0–300 s); 2) osvit vzorku laserem o $\lambda = 405$ nm po dobu 10 min (300–900 s); 3) měření vzorku bez osvitů laseru po dobu 3 min (900–1080 s); 4) Osvit vzorku laserem po dobu 3 min (1260–1380 s) (viz obr. 54).

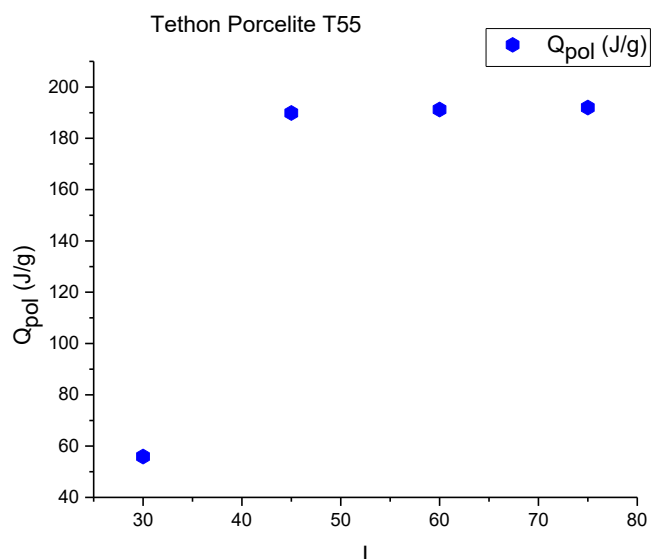
Jak bylo již výše zmíněno tato práce se zabývala vlivem měnících se parametrů jako je teplota a intenzita laseru. Byla rovněž sledována závislost polymerizačního tepla při různých intenzitách laseru a teplotách. Při sledování intenzity (viz obr. 55) byl vypořizován mírný nárůst polymerizačního tepla s rostoucí teplotou, který je téměř lineární, kromě stagnace v nízké intenzitě. S nejvyšší teplotou docházelo k nejlepší konverzi resinu. Z toho lze jako vhodnou navrhnout použití teploty 70 °C pro efektivní tisk.



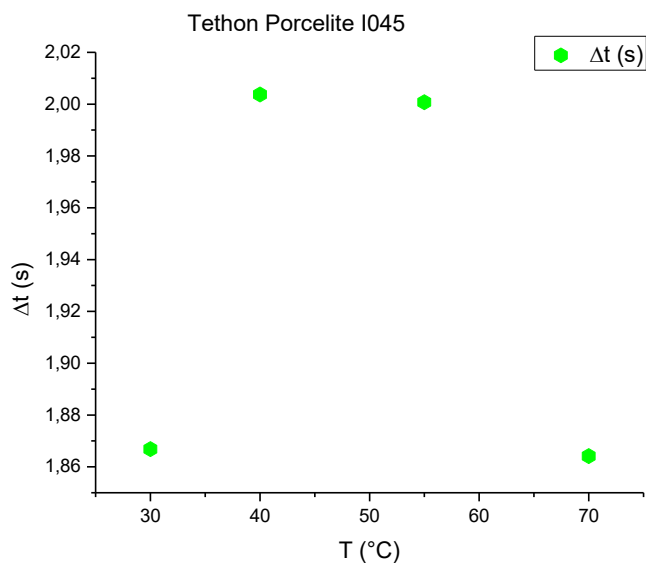
Obrázek 55 Graf závislosti polymerizačního tepla na teplotě za stále intenzity laseru (35 mW)

Při pozorování závislosti polymerizačního tepla na teplotě nebyl vyzorován lineární růst. Polymerizační teplo bylo pro většinu hodnot intenzity laseru, kromě intenzity 30, relativně stejné okolo 190 J/g (viz obr. 56).

Při sledování času dosažení maxima (Δt) ve středních teplotách můžeme sledovat delší časy. Krátké časy u nejvyšší (70 °C) a nejnižší teploty (30 °C) značí vhodnost použití těchto teplot pro rychlé dosažení maxima pásu (viz obr. 57). Vhodnější bude ovšem použití teploty 70 °C.

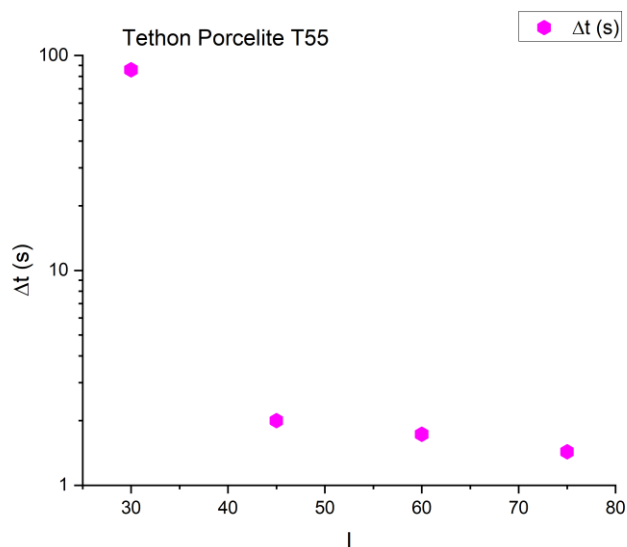


Obrázek 56 Graf závislosti polymerizačního tepla na intenzitě laseru za stále teploty (55 °C)

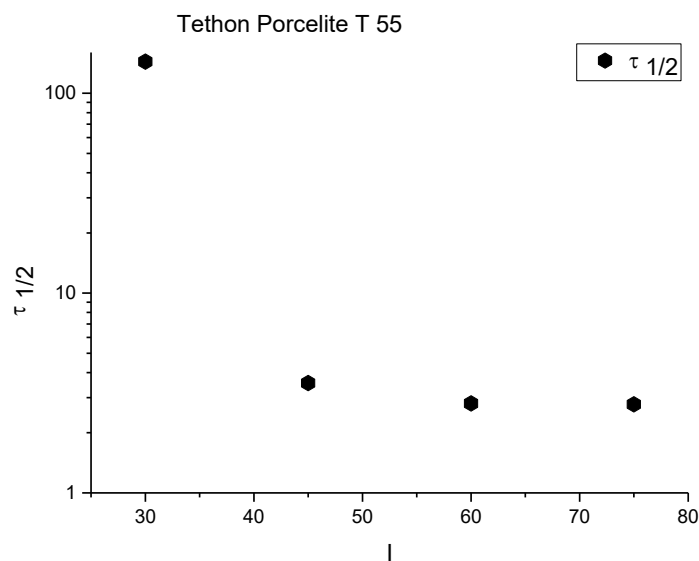


Obrázek 57 Graf závislosti času dosažení maxima v závislosti na teplotě za konstantní intenzity laseru (8,2 mW)

Pro lepší sledování dosažení maxima a intenzity byla použita logaritmická škála. Nejlepší, tedy nejkratší čas, vykazuje nejvyšší intenzita laseru 75. Nejvyšší čas, nejméně vhodný, vykazuje intenzita 30 (viz obr. 58). Logaritmická škála byla použita i pro vyhodnocení poločasu polymerace (viz obr. 59). Potvrzuje se vhodnost spíše vyšších intenzit jako je intenzita 75 a 60, jelikož při nich je poločas polymerace rychlý.



Obrázek 58 Graf závislosti času dosažení maxima na intenzitě laseru za konstantní teploty (55 °C)



Obrázek 59 Graf závislosti poločasu polymerace na intenzitě laseru za konstantní teploty (55 °C)

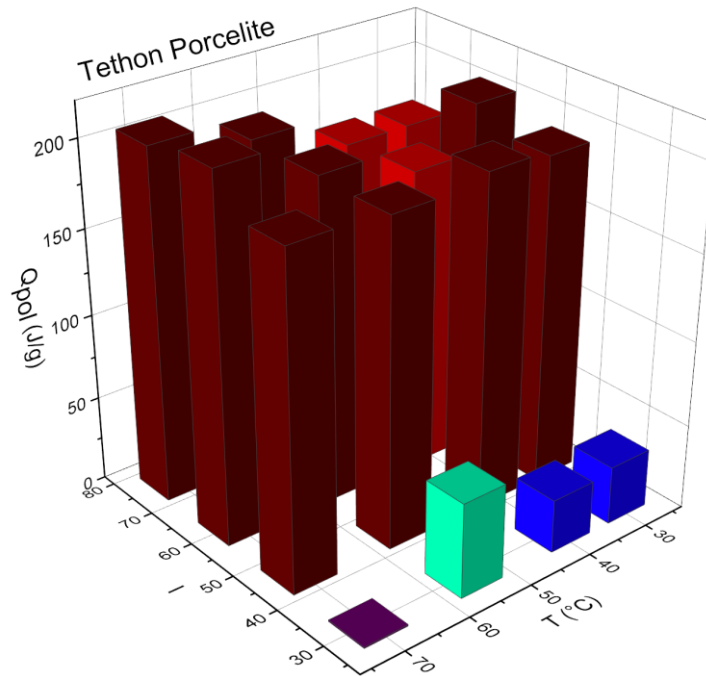
Jak vyplývá z obrázků 57 a 58 vyšší intenzity laseru vykazují rychlejší čas dosažení maxima a poločas polymerizace. Z dat vyplývá, že by pro resin Tethon Porcelite byly nejlepší vyšší intenzity laseru (60, 70) a nejvyšší teplota (70 °C). Při takto zvolených podmínkách by mělo docházet k nejrychlejší polymerizaci materiálu.

Závěrem analýzy dat z DSC je, že nízká intenzita 30 je nevhodná pro použití při 3D tisku. Čas polymerace a dosažení maxima je příliš vysoký u této intenzity laseru a také intenzita nezaručí dostatečnou konverzi materiálu. Naopak vhodná je vysoká intenzita laseru 75, která umožňuje dostatečnou konverzi materiálu a rychlou polymeraci. Rychlá polymerace resinu je velmi žádoucí pro 3D tisk, jelikož dochází k lokální polymeraci laserem rychle, a tudíž i rychlému tisku. Vhodné bude použití také nejvyšší experimentální teploty 70 °C, jelikož může urychlit reakci polymerace.

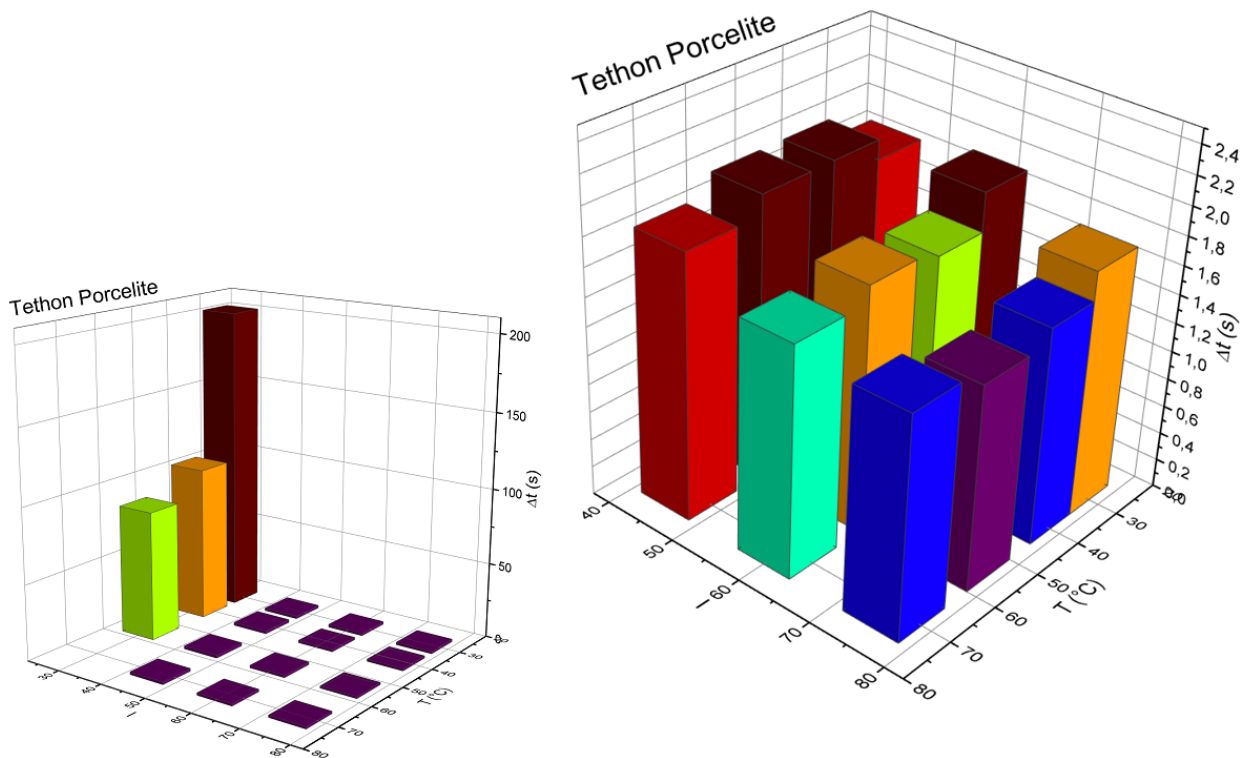
Ze získaných dat byly vytvořeny pro přehlednost dat 3D grafy. Ve většině z nich byly měřené hodnoty při intenzitě 30 násobně větší, proto byly pro lepší přehlednost vytvořeny také grafy bez této intenzity. Z těchto grafů (např. obr. 60 či 61) lze vyčíst, že teplota není tak významným ovlivňujícím faktorem, jelikož s měnící se teplotou se příliš získaná data významně nemění. Ovšem změnou teploty lze reakci lehce urychlit či zlepšit viskozitu resinu.

I u resinu Tethon Porcelite bylo prokázáno, že je obsah fotoiniciátoru v nadbytku. Byly zjištěny dva časy rozpadu fotoiniciátoru. Tyto časy se lišily v závislosti na tom, zda byl fotoiniciátor nestíněn anorganickými částicemi, nebo se nacházel za nimi. Druhý čas polorozpadu fotoiniciátoru (stíněný) dosahoval času 2562 s. Poločas polymerizace u resinu Tethon Porcelite

se pohybuje v rozmezí 2,5–3,5 s. Dochází tedy opět jak k dlouhému polorozpadu fotoiniciátoru (jelikož je ho v resinu nadbytek), tak i k rychlé polymerizaci materiálů, která je opět způsoben nadbytkem fotoiniciátoru.



Obrázek 60 Grafy vyhodnocení polymerizačního tepla pro resin Tethon Porcelite



Obrázek 61 Grafy času dosažení maximálního toku (Δt) s I030 (vlevo) a bez I030 pro lepší čitelnost (vpravo)

5 ZÁVĚR

Předložená práce zahrnuje literární rešerši zaměřenou na aditivní technologie využívané při přípravě skelných a keramických materiálů. Dále byla provedena detailní charakterizace vybraných komerčních resinů pro SLA tisk anorganických materiálů, a to z hlediska jejich chemického složení. Na základě získaných poznatků z dat byla navržena metodika pro stanovení rychlosti rozkladu fotoiniciátoru a průběhu polymerizační reakce při SLA tisku se spotřebou menší než 10 ml resinu. Stanovené cíle bakalářské práce byly splněny

Bylo zjištěno, že resiny Phrozen Snow Gray a Tethon Porcelite obsahují nadbytek fotoiniciátoru. To se projevilo dlouhými časy polorozpadu fotoiniciátoru, a naopak velmi krátkými časy polymerace, což značí efektivní a rychlé vytvrzování materiálu. U čistě organického resinu Phrozen Snow Gray byl poločas rozpadu fotoiniciátoru přibližně 170 s a poločas polymerace 3–4 s. Resin s anorganickým plnivem, Tethon Porcelite, vykazoval dva poločasy rozpadu fotoiniciátoru – rychlý proces 24 s a pomalý proces stíněných molekul fotoiniciátoru za anorganickým plnivem 2625 s, zatímco poločas polymerace se pohyboval v rozmezí 2,5–3,5 s.

Pomocí metod TGA, IČ a XRD bylo dále detailně analyzováno složení plniva v resinu Tethon Porcelite. Bylo zjištěno, že obsah plniva činí 50 hm.%, s konkrétním zastoupením krystalické fáze v poměru 43,5 % korundu, 27 % křemene a 29,5 % kaolinu, což potvrdily i výsledky infračervené spektroskopie.

Data ukázala, že intenzita laseru je klíčovým parametrem ovlivňující polymerizaci resinu. Nízká intenzita laseru (30 odpovídající 0,4 mW) se ukázala jako nevhodná, jelikož časy polymerace byly až padesátkrát delší ve srovnání s vyššími intenzitami. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s intenzitami 60 a 75. Naopak, teplota se neprokázala jako kriticky důležitý parametr, i když vyšší teploty mohou mírně urychlit polymerační reakci a zlepšit viskozitu resinu.

Na základě těchto zjištění je pro optimalizaci vytvrzování resinů doporučeno:

- Pro Phrozen Snow Gray:
 - použití středních teplot (40 °C, 55 °C) a vyšších intenzit laseru (60, 75 odpovídajících 22 a 35 mW)
- Pro Tethon Porcelite:
 - použití nejvyšší teploty (70 °C) a nejvyšších intenzit laseru (60, 75 odpovídajících 22 a 35 mW)

Součástí práce bylo také navržení metodiky optimalizace procesu pro 3D tisk z resinů Tethon Porcelite a Phrozen Snow Gray. Byl vytvořen modelový systém, který poslouží pro další experimentální zkoumání a praktickou aplikaci v 3D tisku.

Tato bakalářská práce má přínos pro budoucí výzkum v oblasti 3D tisku skel a keramiky, což je oblast stále ve fázi úvodního výzkumu. V rámci budoucího výzkumu bude klíčové provést experimentální 3D tisk z resinů připravených pomocí tohoto modelového experimentu a následně aplikovat získané poznatky pro přípravu vlastních pryskyřic se skly připravovanými na katedře. V budoucnu by bylo vhodné zaměřit se na další charakterizaci již vytvrzeného/vypáleného materiálu a detailnější studium teplot výpalu resinů s anorganickým plnivem.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] STRÍTESKÝ, Ondřej, Josef PRŮŠA a Martin BACH. *Základy 3D tisku s Josefem Průšou* [online]. Praha: Prusa Research, 2020 [cit. 2025-04-18]. ISBN 9788090779808.
- [2] O'NEILL, Benedict. FFF vs FDM: Is There Any Difference? *WEVOLVER* [online]. 2025, 8.1.2024 [cit. 2025-05-14]. Dostupné z: <https://www.wevolver.com/article/fff-vs-fdm-is-there-any-difference>
- [3] HOTAŘ, Vlastimil, Marie STARÁ, Veronika MÁKOVÁ a Barbora NIKENDEY HOLUBOVÁ. Present state of 3D printing from glass. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2022, 2022-02-23, **94**(2), 169-179 [cit. 2025-06-14]. ISSN 0033-4545. Dostupné z: doi:10.1515/pac-2021-0707
- [4] Fixables. *Philips* [online]. c2004 - 2025 [cit. 2025-05-23]. Dostupné z: <https://www.philips.cz/c-e/fixables.html>
- [5] HAGER, Izabela, Anna GOLONKA a Roman PUTANOWICZ. 3D Printing of Buildings and Building Components as the Future of Sustainable Construction? *Procedia Engineering* [online]. 2016, **151**, 292-299 [cit. 2025-05-14]. ISSN 18777058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2016.07.357
- [6] BLEICH, Vanessa. Od cukrářů k robotům – odhalena továrna Tor Alva v Mulegns. *ETH Zurich* [online]. 2025, 20.05.2025 [cit. 2025-06-17]. Dostupné z: <https://ethz.ch/en/news-and-events/eth-news/news/2025/05/from-confectioners-to-robots-tor-alva-in-mulegns-is-unveiled.html>
- [7] BARCENA, Allan John R., Prashanth RAVI, Suprateek KUNDU a Karthik TAPPA. Emerging Biomedical and Clinical Applications of 3D-Printed Poly(Lactic Acid)-Based Devices and Delivery Systems. *Bioengineering* [online]. 2024, **11**(7), 24 [cit. 2025-05-23]. ISSN 2306-5354. Dostupné z: doi:10.3390/bioengineering11070705
- [8] KHORSANDI, Danial, Amir FAHIMIPOUR, Payam ABASIAN, et al. 3D and 4D printing in dentistry and maxillofacial surgery: Printing techniques, materials, and applications. *Acta Biomaterialia* [online]. 2021, **122**, 26-49 [cit. 2025-05-23]. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2020.12.044
- [9] TARTAGLIA, Gianluca M., Andrea MAPELLI, Cinzia MASPERO, Tommaso SANTANIELLO, Marco SERAFIN, Marco FARRONATO a Alberto CAPRIOGLIO. Direct 3D Printing of Clear Orthodontic Aligners: Current State and Future Possibilities. *Materials* [online]. 2021, **14**(7), 11 [cit. 2025-05-23]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14071799
- [10] ZHANG, Yuan, Jie ZHU, Zhibing WANG, Yue ZHOU a Xia ZHANG. Constructing a 3D-printable, bioceramic sheathed articular spacer assembly for infected hip arthroplasty. *Journal of Medical Hypotheses and Ideas* [online]. 2015, **9**(1), 13-19 [cit. 2025-05-23]. ISSN 22517294. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmhi.2014.11.001
- [11] DONG, Chensong, Marko PETROVIC a Ian J. DAVES. Applications of 3D printing in medicine: A review. *Annals of 3D Printed Medicine* [online]. 2024, **14**(May 2024), 17 [cit. 2025-05-14]. ISSN 2666-9641. Dostupné z: doi:10.1016/j.stlm.2024.100149
- [12] KOPECKÁ, Kateřina, Lenka VÍTKOVÁ, Zuzana KRONEKOVÁ, et al. Synthesis and Exfoliation of Calcium Organophosphonates for Tailoring Rheological Properties of Sodium Alginate Solutions: A Path toward Polysaccharide-Based Bioink. *Biomacromolecules* [online]. 2023, 2023-07-10, **24**(7), 3016-3031 [cit. 2025-05-23]. ISSN 1525-7797. Dostupné z: doi:10.1021/acs.biomac.3c00081
- [13] JEONG, Min, Kyle RADOMSKI, Diana LOPEZ, Jack T. LIU, Jason D. LEE a Sang J. LEE. Materials and Applications of 3D Printing Technology in Dentistry: An Overview. *Dentistry Journal* [online]. 2024, **12**(1), 15 [cit. 2025-05-14]. ISSN 2304-6767. Dostupné z: doi:10.3390/dj12010001

- [14] GROSGOGEAT, Brigitte, Alina VAICELYTE, Rémy GAUTHIER, Christine JANSSEN a Marc LE BORGNE. Toxicological Risks of the Cobalt–Chromium Alloys in Dentistry: A Systematic Review. *Materials* [online]. 2022, **15**(17), 16 [cit. 2025-05-23]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15175801
- [15] SAVALIYA, Jatin A., N. H. PARIKH, A. P. SIDAPARA a K. G. GOSAI. 3D Printing Technology: A Future Perspective. *International Journal of Engineering Research in Electronics and Communication Engineering (IJERECE)* [online]. 2021, **8**(5), 12-17 [cit. 2025-05-14]. ISSN 2394-6849. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/355445611_3D_Printing_Technology_A_Future_Perspective
- [16] CHEN, Zhangwei, Ziyong LI, Junjie LI, et al. 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2019, **39**(4), 661-687 [cit. 2025-05-17]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013
- [17] Guide to Resin 3D Printers: SLA vs. DLP vs. MSLA vs. LCD. *Formlabs* [online]. 2025, 2025 [cit. 2025-04-18]. Dostupné z: https://formlabs.com/eu/blog/resin-3d-printer-comparison-sla-vs-dlp/?srsltid=AfmBOoqepiTPKGV_N-Ws7O7oDPpdKej1Yr7SPJHRk9XauWZ34qZpsf2m
- [18] FDM vs. SLA vs. SLS: 3D Printing Technology Comparison. *Formlabs* [online]. 2025 [cit. 2025-06-14]. Dostupné z: <https://formlabs.com/eu/blog/fdm-vs-sla-vs-sls-how-to-choose-the-right-3d-printing-technology/?srsltid=AfmBOorGqQsqFmJod6VATswjB2cxkBBtCQ4UO-o95jsqBkPsL8IS3dY8>
- [19] Comparing Resolution: FDM vs SLA 3D Printers: Formlabs. In: *YouTube* [online]. 2024, 26. 11. 2024 [cit. 2025-06-14]. Dostupné z: https://www.youtube.com/watch?v=BUR6Nyt7x_g&t=1s
- [20] SLA. *Fakulta strojní ČVUT v Praze* [online]. 2025, 2025 [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://www.fs.cvut.cz/ostatni/sekce-3dtisk/3dtisk/moznosti-3dtisk/rozdeleni-technologie-3dtisk/sla-3dtisk/>
- [21] SCHMIDLEITHNER, Christina a Deepak M. KALASKAR. Stereolithography. In: CVETKOVIĆ, Dragan, ed. *3D Printing* [online]. 2018. IntechOpen, 2018, s. 3-15 [cit. 2025-04-27]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/chapters/61889>
- [22] LIGON, Samuel Clark, Robert LISKA, Jürgen STAMPFL, Matthias GURR a Rolf MÜLHAUPT. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chemical Reviews* [online]. 2017, 2017-08-09, **117**(15), 10212-10290 [cit. 2025-05-17]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.7b00074
- [23] ROOHANI, Iman, Ali ENTEZARI a Hala ZREIQAT. Liquid crystal display technique (LCD) for high resolution 3D printing of triply periodic minimal surface lattices bioceramics. *Additive Manufacturing* [online]. 2023, **74**, 11 [cit. 2025-05-18]. ISSN 22148604. Dostupné z: doi:10.1016/j.addma.2023.103720
- [24] 3D Printer Technology: What are the SLA, DLP and LCD? *Zongheng3D* [online]. 2024, 19. 7. 2024 [cit. 2025-05-18]. Dostupné z: <https://www.zongheng3d.com/what-are-sla-dlp-and-lcd/>
- [25] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vydání čtvrté, upravené a doplněné. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2022. ISBN 978-80-7560-404-0.
- [26] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-708-0241-3.
- [27] JENKINS, A.D., P. KRATOCHVÍL, R. T. F. STEPO a U. W. SUTER. GLOSSARY OF BASIC TERMS IN POLYMER SCIENCE. *Pure & Appl. Chem.* Velká Británie: IUPAC, 1996, **68**(12), 2287-2311.
- [28] KUČERA, Vladimír. *Fotopolymerace* [online]. Brno, 2012 [cit. 2025-04-19]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=51818. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

- [29] SCHALLER, Chris. Kinetics of Chain Polymerization. *LibreTexts chemistry* [online]. b. r. [cit. 2025-05-18].
Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Polymer_Chemistry_\(Schaller\)/03%3A_Kinetics_and_Thermodynamics_of_Polymerization/3.03%3A_Kinetics_of_Chain_Polymerization](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Polymer_Chemistry_(Schaller)/03%3A_Kinetics_and_Thermodynamics_of_Polymerization/3.03%3A_Kinetics_of_Chain_Polymerization)
- [30] FARES, Mohammad M. Revisited Kinetic Chain Length and Reactivity Ratio Approaches for Linear Polymers and Copolymers. *The Open Macromolecules Journal* [online]. 2008, 2008-03-17, **2**(1), 1-5 [cit. 2025-05-18]. ISSN 18743439. Dostupné z: doi:10.2174/1874343900802010001
- [31] LYU, Jing, Yinghao LI, Zishan LI, Melissa JOHNSON, Stanislaw SOSNOWSKI, Ryszard SZYMANSKI, Krzysztof MATYJASZEWSKI a Wenxin WANG. Active kinetic chain length: Guide for control in atom transfer radical polymerization. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2023, **474**, 13 [cit. 2025-05-18]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2023.145548
- [32] KOČÍ, Jakub. Everything You Always Wanted to Know About Resins and Safety SLA Printing (But Were Afraid to Ask). *Prusa research by Josef Prusa* [online]. 2022, 13. 9. 2022 [cit. 2025-04-18]. Dostupné z: https://blog.prusa3d.com/everything-you-always-wanted-to-know-about-resins-and-safety-sla-printing-but-were-afraid-to-ask_70758/
- [33] Applications: Free Radical Initiators. *Sigma Aldrich* [online]. c2025 [cit. 2025-04-19]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/marketing/global/documents/233/907/photoinitiators.pdf?srsId=AfmBOoqYSGmyIkIt0OYKEXY-c3M5NoCSc2RmOR-PDgPl861lqBm3nhuB>
- [34] Types of photoinitiators and their applications. *Future Chemical* [online]. 2022, 25.11.2022 [cit. 2025-04-19]. Dostupné z: <https://jfuturechemical.com/blog/types-of-photoinitiators-and-their-applications/>
- [35] An overview of Photoinitiators. *Liftchem* [online]. 2025 [cit. 2025-04-19]. Dostupné z: <https://www.liftchem.com/article/en/Article-20240321-photoinitiators.html>
- [36] Additive manufacturing of photosensitive hydrogels for tissue engineering applications. *BioNanoMat* [online]. 2014, **15**((3-4), 49–70 [cit. 2025-04-19]. Dostupné z: doi:10.1515/bnm-2014-0008
- [37] STILES, Alex, Thomas-Allan TISON, Liam PRUITT a Uday VAIDYA. Photoinitiator Selection and Concentration in Photopolymer Formulations towards Large-Format Additive Manufacturing. *Polymers* [online]. 2022, **14**(13), 24 [cit. 2025-05-19]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym14132708
- [38] MAUREL, Alexis, Ana C. MARTINEZ, Sylvie GRUGEON, et al. Toward High Resolution 3D Printing of Shape-Conformable Batteries via Vat Photopolymerization: Review and Perspective. *IEEE Access* [online]. 2021, **9**, 140654-140666 [cit. 2025-04-19]. ISSN 2169-3536. Dostupné z: doi:10.1109/ACCESS.2021.3119533
- [39] Omnirad TPO-L Photoinitiator - Product Data Sheet. *IGM resins* [online]. 2017, 24.8.2017 [cit. 2025-04-19]. Dostupné z: https://www.penpoly.com/app/uploads/2021/07/Omnirad-TPO-L_tds.pdf
- [40] Omnirad 819. *IGM resins* [online]. 2021, 4. 8. 2021 [cit. 2025-05-12]. Dostupné z: https://www.igmresins.com/en/product/omnirad_819/download/fileAsset?indexKey=0
- [41] Omnirad TPO. *IGM resins* [online]. 2021, 4. 8. 2021 [cit. 2025-05-12]. Dostupné z: https://www.igmresins.com/en/product/omnirad_tpo/download/fileAsset?indexKey=0
- [42] Formulation Overview: Photoinitiators. *Bomar* [online]. 2022, 31.1.2022 [cit. 2025-04-19]. Dostupné z: <https://bomar-chem.com/resources/blog/photoinitiators-formulation>
- [43] GENOCURE* LTM - Technical Data Sheet Photoinitiator. *Rahn* [online]. 2018, 30.7.2018 [cit. 2025-04-19].
Dostupné z: <https://www.ulprospector.com/documents/980500.pdf?bs=455&b=8157&st=20&r=eu&ind=adhesives>

- [44] RAHIMI, Migjen. *Acrylate-based radiation-curable inkjet ink, process and ink base for making the same* [online]. Pelikan Hardcopy Production AG. [cit. 2024-05-12]. Německo. DE102010018855A1. Přihlášeno 30. 4. 2010. Uděleno 3. 11. 2011. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/DE102010018855A1/en>
- [45] Omnirad 1173. *IGM resins* [online]. 2024, 6. 4. 2024 [cit. 2025-05-12]. Dostupné z: https://www.igmresins.com/en/product/omnirad_1173/download/fileAsset?indexKey=0
- [46] BOVE, Alessandro, Flaviana CALIGNANO, Manuela GALATI a Luca IULIANO. Photopolymerization of Ceramic Resins by Stereolithography Process: A Review. *Applied Sciences* [online]. 2022, **12**(7), 17 [cit. 2025-05-19]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app12073591
- [47] Epoxy Ester Oligomer. *Kyoeisha chemical Co., Ltd.* [online]. 2024 [cit. 2025-05-06]. Dostupné z: <https://kyoeisha-chemical.com/products/functional-monomers-oligomers/epoxy-ester-oligomer/>
- [48] Epoxy acrylate. *PubChem* [online]. 2007, 12. 4. 2007, 5. 3. 2025 [cit. 2025-05-06]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Epoxy-acrylate#section=2D-Structure>
- [49] TETHON 3D. Porcelite. *Tethon 3D* [online]. 2019 [cit. 2025-05-12]. Dostupné z: <https://tethon3d.com/wp-content/uploads/Porcelite-User-Guide.pdf>
- [50] HANZLÍČEK, Tomáš. *Keramik: výroba keramiky a porcelánu : technologie a materiály pro SOŠ a SOU*. Praha: Svoboda Servis, 2001. ISBN 80-86320-05-7.
- [51] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900860-6-3.
- [52] TERNER, Mathieu. Innovative 3D-Manufacturing of Complex Ceramic Parts by Means of Commercial Digital Light Processing Apparatus. *Journal of Welding and Joining* [online]. 23. 8. 2019. 2019, **37**(4), 369-377 [cit. 2025-05-13]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.5781/JWJ.2019.37.4.12>
- [53] TETHON 3D. *SAFETY DATA SHEET SECTION*. Omaha, NE, 2019. Dostupné také z: <https://www.dropbox.com/scl/fi/merv9r31mjarnt7qmelo8/SDS-Bison-Porcelite.pdf?rlkey=hmgoi97ipb905w1tzo29hbr1z&e=2&dl=0>
- [54] Phrozen High-Resolution Aqua 8K Resin. *Phrozen* [online]. c2025 [cit. 2025-05-13]. Dostupné z: <https://eu.phrozen3d.com/products/aqua-8k-resin?variant=40642496659544>
- [55] PHROZEN. *Phrozen Resin User Guide: Phrozen Aqua Snow-Gray 8K*. b. r., 19 s. Dostupné také z: <https://drive.google.com/drive/folders/1UJGbORQltVozBKWNLKXP7wLSDqYYktrlrDqYYktrlr>
- [56] PHROZEN. *SAFETY DATA SHEET: Phrozen Aqua Snow-Gray 8K Resin* [online]. 16. 9. 2022. 2022, 12 s. [cit. 2025-05-13]. Dostupné z: <https://drive.google.com/drive/folders/1UJGbORQltVozBKWNLKXP7wLSDqYYktrlr>

PŘÍLOHA A:

Sample name: korund 3D tisk	00-046-1212 Corundum, syn
File name: 02101-Knotek-korund.raw	----- Al2O3
Date of fitting: 14.11.2024 7:46:42	FWHM(30): 0.074 °
Fitting limits: 7.9971 89.9843	Crystallite Size (Scherrer): 1099.8 Å
Number of steps: 20	I/Icor User: 1.
R/R0: 3.7	System: Rhombo.H.axes
RWP: 12	Space group: R-3c (167)
Delta displacement: -0. mm	Cell param: Initial Final
	a: 4.75781 4.75782
	c: 12.98901 12.98901
Concentrations:	

00-046-1212 43.5% Al2O3	00-046-1045 Quartz, syn
Corundum, syn	----- SiO2
00-046-1045 27.1% SiO2	FWHM(30): 0.0901 °
Quartz, syn	Crystallite Size (Scherrer): 903.1 Å
00-058-2005 29.4% Al2Si2O5(OH)4	I/Icor: 3.4
Kaolinite-1A	System: Hexagonal
	Space group: P3221 (154)
	Cell param: Initial Final
	a: 4.91208 4.91208
	c: 5.40461 5.40461
H 0.5% H2O 4.1%	
O 51.3%	
Al 29.2% Al2O3 55.1%	
Si 19.1% SiO2 40.8%	
	00-058-2005 Kaolinite-1A
	----- Al2Si2O5(OH)4
	FWHM(30): 0.244 °
	Crystallite Size (Scherrer): 333.7 Å
	I/Icor User: 1.
	System: Triclinic
	Space group: C1 (1)
	Cell param: Initial Final
	a: 5.15560 Fixed
	b: 8.93970 Fixed
	c: 7.40730 Fixed
	alpha: 91.713 Fixed
	beta: 104.826 Fixed
	gamma: 89.834 Fixed

Obrázek A1 Data z měření XRD pro Tethon Porcelite

Tabulka A1 Podpůrná data pro graf závislosti polymerizačního tepla na teplotě za stále intenzity laseru I045 pro Phrozen Snow Gray

T (°C)	I	Q _{poly} (J/g)
30	45	348,7
40	45	361,3
55	45	374,2
70	45	359,2

Tabulka A2 Podpůrná data pro graf závislosti polymerizačního tepla na intenzitě laseru I045 pro Phrozen Snow Gray

T (°C)	I	Q _{poly} (J/g)
30	30	224,3
30	45	348,7
30	60	405,5
30	75	476,0

Tabulka A3 Podpůrná data pro graf závislosti času dosáhnutí maxima na teplotě (I060) pro Phrozen Snow Gray

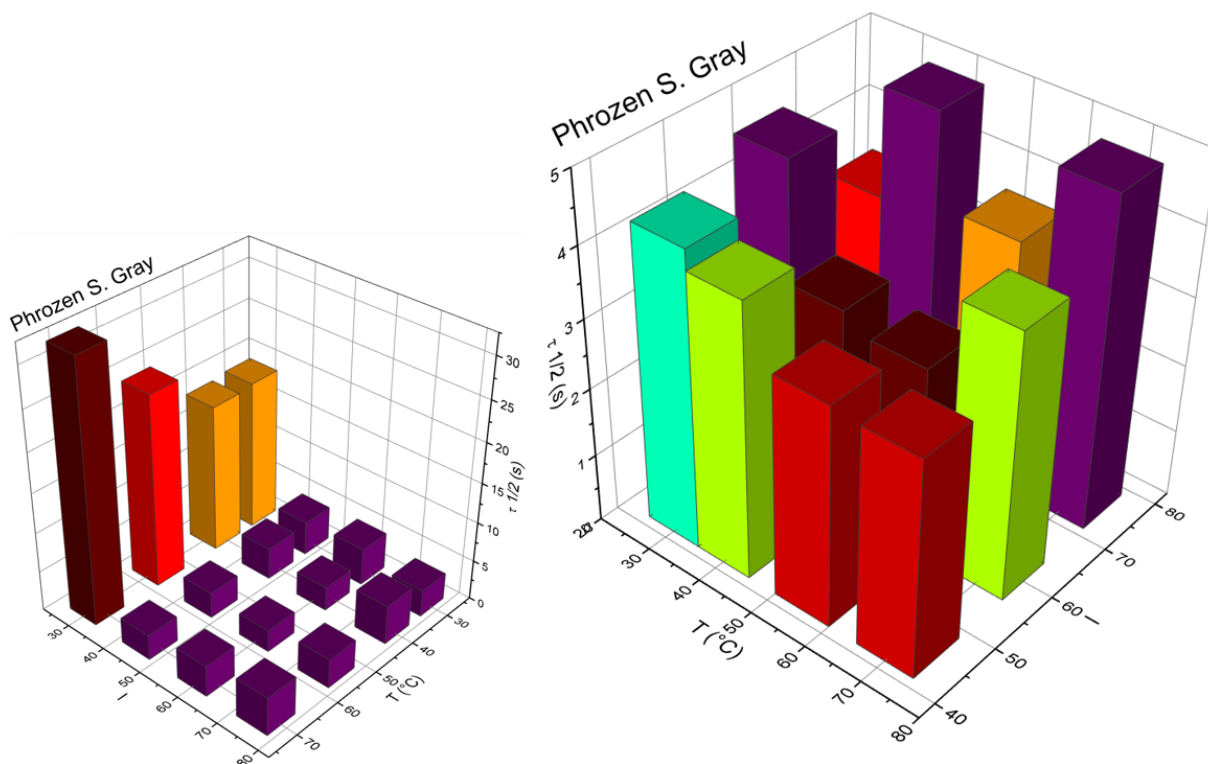
I	T(°C)	Δt (s)
60	30	2,03
60	40	1,67
60	55	1,53
60	70	1,87

Tabulka A4 Podpůrná data pro graf závislosti času dosáhnutí maxima na intenzitě laseru (T55 °C) pro Phrozen Snow Gray

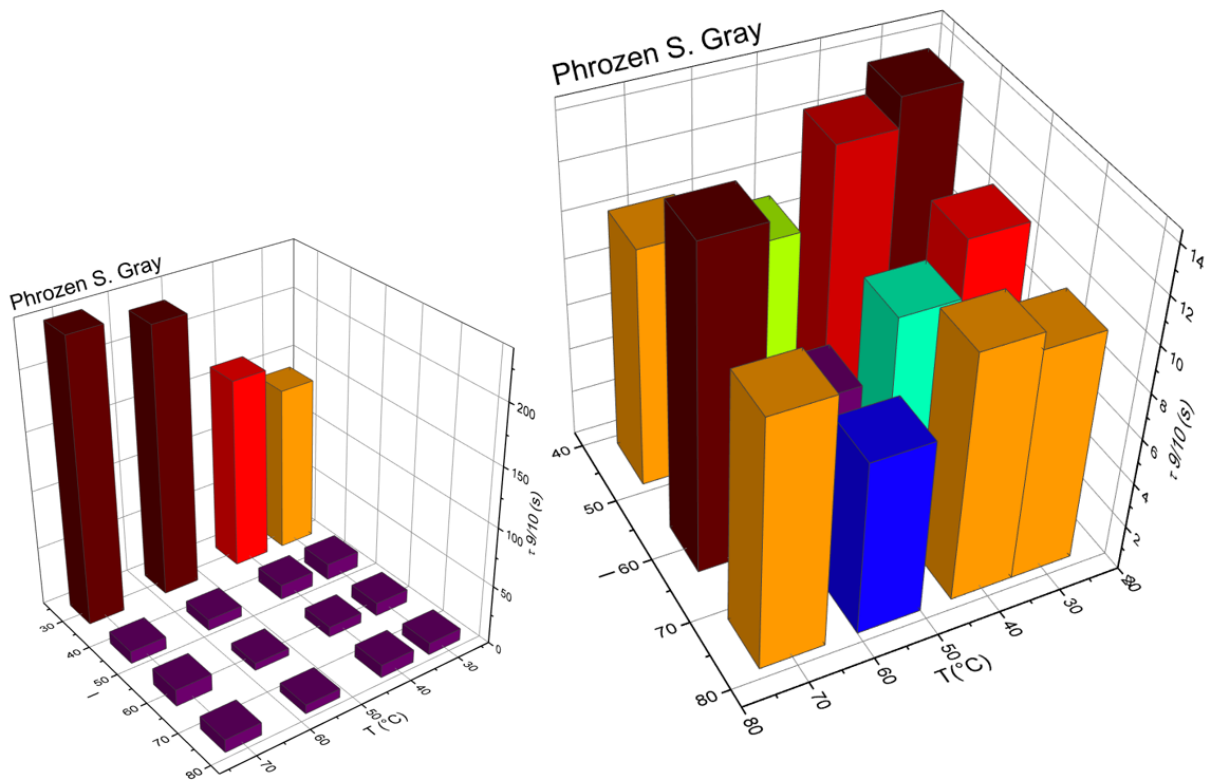
I	T(°C)	Δt (s)
30	55	10,1
45	55	1,80
60	55	1,53
75	55	1,72

Tabulka A5 Podpůrná data pro graf závislosti poločasu polymerace a teploty (I045) pro Phrozen Snow Gray

I	T(°C)	τ 1/2 (s)
45	30	4,29
45	40	4,01
45	55	3,23
45	70	3,18



Obrázek A2 3D graf závislosti poločasu polymerace na intenzitě laseru a teplotě



Obrázek A3 3D graf závislosti času 90% zpolymerovaného resinu na teplotě a intenzitě laseru

Tabulka A6 Podpůrná data pro graf závislosti polymerizačního tepla na teplotě za stálé intenzity laseru I075 pro Tethon Porcelite

I	T (°C)	Q _{poly} (J/g)
75	30	172,7
75	40	172,5
75	55	192
75	70	205,5

Tabulka A7 Podpůrná data pro graf závislosti polymerizačního tepla na intenzitě laseru pro Tethon Porcelite

T (°C)	I	Q _{poly} (J/g)
55	30	55,9
55	45	189,9
55	60	191,2
55	75	192

Tabulka A8 Podpůrná data pro graf závislosti času dosažení maxima na intenzitě laseru pro Tethon Porcelite

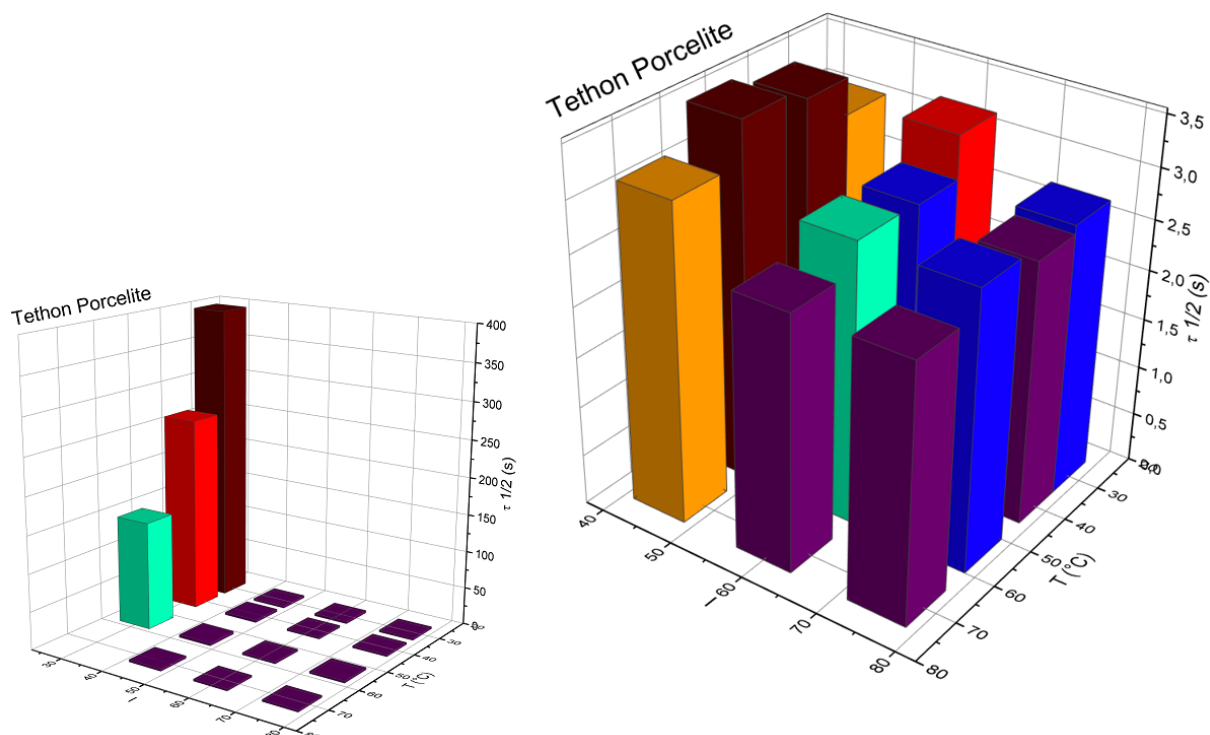
I	T(°C)	Δt (s)
45	30	1,87
45	40	2,004
45	55	2,001
45	70	1,86

Tabulka A9 Podpůrná data pro graf závislosti času dosažení maxima na intenzitě laseru za konstantní teploty (55 °C) pro Tethon Porcelite

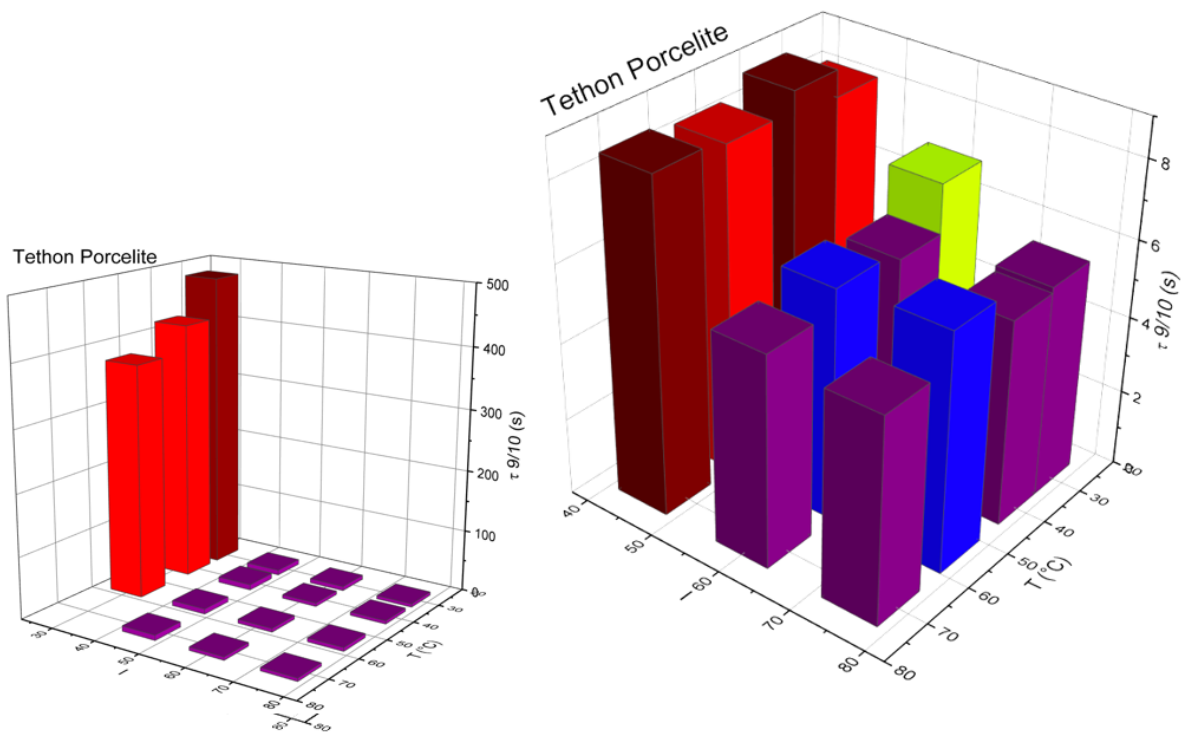
T(°C)	I	Δt (s)
55	75	1,43
55	60	1,73
55	45	2,001
55	30	85,8

Tabulka A10 Podpůrná data pro graf závislosti poločasu polymerace na intenzitě laseru pro Tethon Porcelite

T(°C)	I	$t_{1/2}$ (s)
55	75	2,78
55	60	2,81
55	45	3,55
55	30	144



Obrázek A4 3D graf závislosti poločasu polymerace na intenzitě laseru a teplotě



Obrázek A5 3D graf závislosti času 90% zpolymerovaného resinu na teplotě a intenzitě laseru