

BEZPEČNOSŤ ADITÍVNEJ VYROBY : EMISIE JEMNÝCH ČASTÍC

Eva BURANSKÁ

SAFETY OF ADDITIVE MANUFACTURING: FINE PARTICULATE EMISSIONS

Motivation - Education - Trust - Environment - Safety 2020

ABSTRAKT

Predkladaný článok sa venuje problematike vzniku jemných a ultrajemných častíc počas procesu 3D tlače prioritne so zameraním na aditívnu technológiu typu FDM (Fuseddepositionmodelling). Tieto častice predstavujú vážne bezpečnostné riziko z pohľadu zdravia človeka. Môžu prenikáť do organizmu cez dýchacie cesty, tráviaci systém alebo aj kožu. Vdýchnutie je najbežnejším spôsobom, akým nanočastice vstupujú do organizmov, pričom môžu prenikáť až do alveol. Akonáhle jemné častice vstúpia do krvného obehu, rozptýlia sa do celého organizmu a následne môžu ľahko preniknúť aj cez povrchové membrány buniek. Pretože tieto častice predstavujú vážne zdravotné riziko, je potrebné dôkladne študovať emisie a expozíciu polymérnych ultrajemných častíc uvoľňovaných pri 3D tlači. Cieľom mnohých štúdií zameraných na ochranu zdravia pri práci so zariadeniami aditívnej výroby bolo vyhodnotiť charakteristiky emisií vznikajúcich počas procesu tlače. Experimenty boli zamerané napríklad na charakterizáciu častíc z hľadiska koncentrácie počtu, emisných rýchlostí, morfológie a chemického zloženia v podmienkach odporúčaných výrobcom a teda dokazujú vznik týchto častíc a plynov, ktoré predstavujú významné riziko pre zdravie človeka.

KEÚČOVÉ SLOVÁ : aditívnavýroba, bezpečnosť, jemné častice, emisie

ABSTRACT

The presented article deals with the issue of the formation of fine and ultrafine particles during the additive manufacturing, focusing primarily on additive technology such as FDM (Fused deposition modelling). These fine particles pose a serious safety risk from the point of view of human health. These particles can penetrate the body through the respiratory tract, digestive system or even the skin. Inhalation is the most common way in which nanoparticles enter organisms and can penetrate into the alveoli. Once the fine particles enter the bloodstream, they disperse throughout the body and can then easily penetrate through the surface membranes of the cells. Because these particles pose a serious health risk, the emissions and exposure of polymeric ultrafine particles released during 3D printing need to be carefully studied. The aim of many studies focused on protecting the health of workers with 3 D printers was to evaluate the characteristics of emissions arising during the printing process. The experiments were focused, for example, on the characterization of particles in terms of concentration, emission rates, morphology and chemical composition under the conditions recommended by the manufacturer and thus demonstrate the formation of these fine particles and gases, which pose a significant risk to human health.

KEY WORDS: additive manufacturing, safety, fine particles, emissions

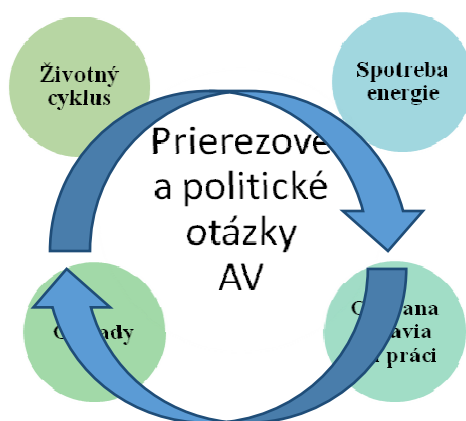
Úvod

Aditívna výroba bežne známa aj ako 3D tlač je veľmi efektívny proces výroby komponentov, v minulosti využívaná najmä na výrobu prototypov a preto je známa aj pod výrazom „Rapid Prototyping“ teda rýchle prototypovanie. Má niekoľko výhod ako je nákladovo efektívny a časovo efektívny spôsob výroby výrobkov s komplikovanými geometriami a pokročilými vlastnosťami a funkčnosťou materiálu avšak prinášajú viacero otázok z oblasti bezpečnosti a ochrany zdravia pri práci, keďže sú veľmi rýchlo vyvíjajúce sa technológie pracujúce s novými typmi materiálov. Okrem kľúčových otázok súvisiacich s energetickou náročnosťou, odpadovým hospodárstvom, dopadmi na životné prostredie v rôznych etapách životného cyklu je veľmi dôležité venovať sa aj otázke tvorby emisií škodlivých látok tvorených počas procesu aditívnej výroby.

Už dlho sa objavujú názory, že aditívna výroba môže v porovnaní s konvenčnou výrobou ponúkať rôzne environmentálne výhody, ako sú napríklad zníženie materiálového odpadu, energetická účinnosť a zníženie vplyvu dopravy. AV (aditívna výroba) by mohla predstavovať technológiu na potenciálnu podporu udržateľnosti, ale rovnako ako v prípade iných technológií - od nanotechnológií až po syntetickú biológiu - neexistuje žiadna záruka toho, že k tomu dôjde, že budú tieto technológie podporovať udržateľnosť. Podobne ako tradičné výrobné procesy, AV spotrebuje materiály a energiu a generuje emisie, takže má svoju vlastnú environmentálnu stopu[1].

AV sa stala predmetom mnohých výskumných tém a vzbudila záujem u vedcov v oblasti priemyselnej ekológie, bezpečnostného inžinierstva alebo environmentálneho inžinierstva. Posúdenie týchto vplyvov však nie je také jednoduché a ani lacné najmä z dôvodu rastúcej rozmanitosti AV, či už z hľadiska materiálov (polyméry, kovy, keramika, kompozity, biologické materiály), tak aj z hľadiska formám surovín (tekutiny, prášok, vlákno, fólia), k procesu (od vytlačenia materiálu až po fúziu teda spekanie práškov), k umiestneniu technologického zariadenia (priemyselné prostredie, domácnosť) až po možnosti následného pracovania odpadu.

Ako súčasť výstupov z workshopu NSF 2014 o environmentálnych implikáciách aditívnej výroby bolo identifikovaných päť kľúčových otázok týkajúcich sa vplyvov AV na životné prostredie: spotreba energie, bezpečnosť a zdravie pri práci, odpad, vplyv životného cyklu a prierezové a politické otázky [2].



Obr. 1 - Päť kľúčových otázok súvisiacich s environmentálnymi dôsledkami AV[1]

Cieľom mnohých štúdií zameraných na ochranu zdravia pri práci so zariadeniami aditívnej výroby bolo vyhodnotiť charakteristiky emisií vznikajúcich počas procesu tlače. Experimenty boli zamerané napríklad na charakterizáciu častíc z hľadiska koncentrácie počtu, emisných rýchlostí, morfológie a chemického zloženia v podmienkach odporúčaných výrobcom.

Emisie jemných častíc

Najväčším zdravotným rizikom zvyšovania dostupnosti využívania aditívnej výroby sú emisie jemných častíc, vznikajúcich pri ich výrobe. Za bežných podmienok pri výrobe vznikajú ultrajemné častice, ktoré môžu prenikať do organizmu cez dýchacie cesty, tráviaci systém alebo aj kožu. Vdýchnutie je najbežnejším spôsobom, akým nanočastice vstupujú do organizmov, nanočastice môžu prenikať až do alveol. Akonáhle nanočastice vstúpia do krvného obehu, rozptýlia sa do celého organizmu a následne môžu ľahko preniknúť aj cez povrchové membrány buniek. Pretože tieto nanočastice predstavujú vážne zdravotné riziko, je potrebné dôkladne študovať emisie a expozíciu polymérnych ultrajemných častíc uvoľňovaných pri 3D tlači [3].

Proces tlače FDM (Fused Deposition Modeling) okrem aerosólových častíc emituje aj karcinogénne plynné produkty, ako sú aldehydy, ftaláty a prchavé organické zlúčeniny [4]. Z vykonaných analýz vyplýva, že chemické zloženie častíc a väčšina kvantifikovaných chemikálií bola identifikovaná ako poloprchavé organické zlúčeniny (SVOCs) najmä zložky termoplastov, termoplastické prísady, retardéry horenia a stabilizátory [5].

Vznik týchto aerosólových častíc je nasledovaný ich ďalším rastom v dôsledku mechanizmov polymerizácie, koagulácie, aglomerácie a reakcií na povrchoch častíc [6]. Veľkosť uvoľňovaných častíc je tiež ovplyvnené aditívami ako sú stabilizátory, farbivá, antioxidanty a farby [5].

Uvoľnené častice je možné rozdeliť na jemné častice s veľkosťou do 2,5 μm a ultrajemné častice (nanočastice), ktoré sú menšie ako 100 nm [7], [4], [8].

Chýlek a kol. [7] dokazovali vznik emisií jemných častíc (16,5 až 583 nm) uvoľňovaných 3D tlačiarňou z rôznych tlačových materiálov experimentálnym hodnotením. Emisie jemných častíc boli identifikované pre 3D tlačiareň, ktorá využíva technológiu FDM. Bola vyvinutá metóda na hodnotenie emisií jemných častíc z tlačových materiálov, ktorou bolo otestovaných dvanásť bežne dostupných tlačových materiálov.

V tabuľke 1 je uvedený zoznam testovaných komerčne dostupných tlačových materiálov s uvedením hustoty materiálu a teploty dýzy extrudéra. Namerané emisie FP (fineparticles – jemných častíc) sa v priebehu času významne líšili pre každý zo skúmaných tlačových materiálov. Najväčšie množstvo FP bolo vyprodukované počas 3D tlače s použitím materiálov ASA, PC, Nylon a ABS. Materiály PC a CPE vykázali najlepšiu tepelnú stabilitu.

Bolo overené, že výber materiálu má vplyv na množstvo emisií FP počas tlače FDM. Súčasná literatúra naznačuje, že vystavenie účinkom FP predstavuje vážne zdravotné riziko, preto sa treba uvedenej problematike venovať.

Tab.1 -Zoznam testovaných tlačových komerčne dostupných materiálov s hustotou materiálu a teplotou dýzy extrudéra používanou pre 3D tlač[7].

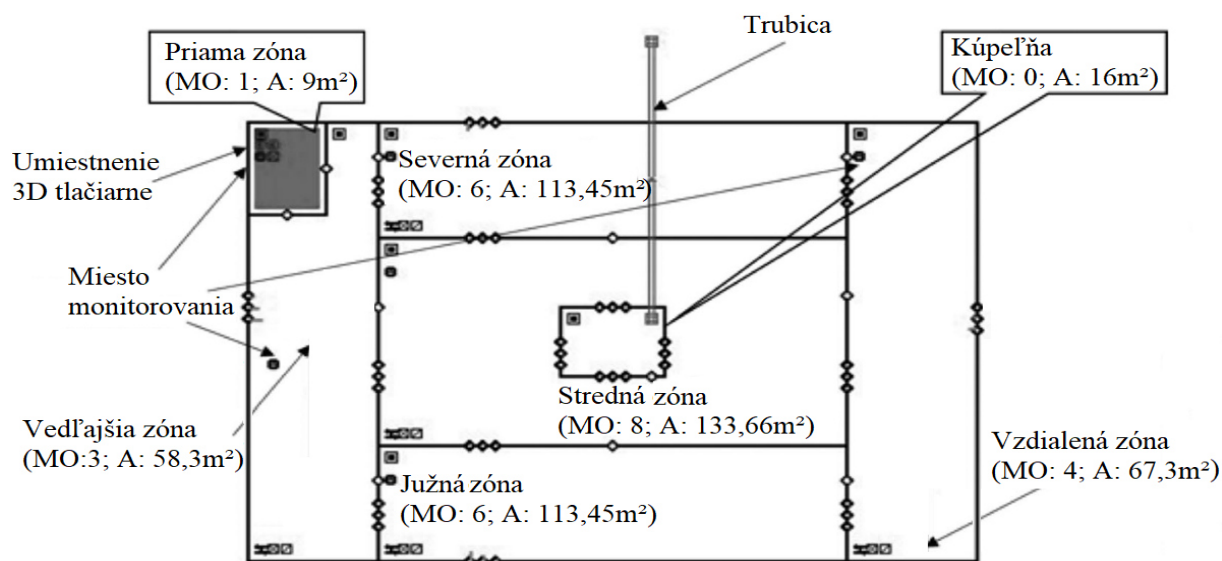
P.Č.	Materiál	Farba	Hustota(g/cm3)	Teplota dýzy(°C)
1.	PLA PolyPlus	Pravá zelená	1,24	200
2.	PLA	Zelená	1,24	200
3.	PLA	Strieborná	1,24	200
4.	Polyflex TPU95	Čierna	1,22	223
5.	Polywood	Bledo drevová	0,80	200
6.	PVA	Naturálna	1,23	215
7.	Breakaway	Biela	1,22	225
8.	ABS	Červená	1,04	230
9.	CPE	Bledo sivá	1,27	240
10.	PC	Čierna	1,19	260
11.	ASA	Trávová zelená	1,07	250
12.	Nylon	Black	1,14	245

Zo štúdií autorov [9] sa ukázalo, že viacero kombinácií 3D tlačiarňí a filamentov emituje ultrajemné častice (tj UFP; častice menšie ako 100 nanometrov [nm]), zatiaľ čo iné emitujú nebezpečné prchavé organické zlúčeniny (VOC), ako je styrén a kaprolaktám.

Viacero štúdií [9],[4],[10]teda dokazuje vznik týchto častíc a plynov, ktoré predstavujú významné riziko pre zdravie človeka. Autori [11] publikovali výsledky merania emisií ultrajemných častíc a špeciálnych emisií (kaprolaktámov) z viacerých 3D tlačiarňí, pričom predpokladali riziko expozície, teda imisiu priamo vo vzduchu, ktorá by mohla vznikáť pri umiestnení týchto 3D tlačiarňí v prostredí malej kancelárie.

Maximálna obsadenosť tlačiarňami v jednotlivých zónach budovy (model CONDAM pre malú kancelársku budovu) je znázornený na obrázku 2. Zobrazuje pôdorys budovy rozdelený do viacerých zón a maximálnu obsadenosť osôb v každej zóne.

Testovalo sa deväť druhov materiálov ako ABS, PLA, vysoko nárazový polystyrén (HIPS), polopriehľadný nylon, latex, vrstvené drevo (imitácie dreva), priehľadný polykarbonát, polopriesvitný plastický kopolyamidový termoplastický elastomér na báze nylonu (PCTPE) a priehľadné vlákno z polyesterovej živice.



MO: Maximálna obsadenosť; A: Podlahová plocha

Obr. 2 - CONTAM – model malej kancelárskej miestnosti 3D = three-dimensional - trojrozmerný; MO = maximum occupancy – maximálna obsadenosť; A = floorarea – podlahová plocha; m² = meter štvorcový. 2015),[11]

Výsledky dokazujú, že koncentrácie ultrajemných častíc a organických prchavých zlúčenín a emisie z vlákien kombinovaných 3D tlačiarňí rozmiestnených v tesnej alebo miernej blízkosti (3 x 3 - 18 metrov) môžu prekročiť odporúčané úrovne expozície (REL) pre niektoré organické prchavé látky a typické vnútorné koncentrácie pre ultrajemnéčastice. Predpokladá sa, že koncentrácia kaprolaktámu pri blízko rozmiestnených tlačiarňach prekročí odporúčanú úroveň expozície. Koncentrácie ultrajemných častíc pri takto rozmiestnených tlačiarňach dosiahnu až 80 000 častíc na kubický centimeter. Medzi najúčinnnejšie kontrolné stratégie na znižovanie koncentrácií ultrajemných častíc a organických prchavých látok patrí inštalácia vetracieho systému s vysokým prietokom a prevádzka tlačiarne v uzavretom kryte s vysoko účinnou filtráciou plynov a častíc [11].

Zhang a kol. [12]diskutovali o možných dynamických procesoch, ktoré by viedli k vzniku jemných častíc z aerosolov a ich následnej distribúcií. Mechanizmus tvorby častíc a príslušné procesy však nikdy neboli systematicky skúmané. [13] vyvinuli metódu normálny momentový model na štúdium aerosolových dynamických procesov častíc tvorených z 3D tlačiarne FDM. Tento model bol založený na teórii, že častice sú tvorené nukleáciou párných prchavých látok emitovaných zo zahriateho vlákna a potom rastú kondenzáciou pár a zrážaním častíc, ktoré sa všetky vyskytujú v malom kontrolnom objeme blízko trysky extrudéra tlačiarne. Tieto dynamické procesy sú vzájomne prepojené a závisia od mnohých kľúčových vlastností kondenzačných pár, vrátane miery emisií pár, tlaku nasýtených pár a kondenzačného faktora. Prevádzkové podmienky, ako je materiál vlákna, značka vlákna a teplota vytlačania, ovplyvňovali vlastnosti častíc v ustálenom stave. Kľúčovým parametrom bola miera emisií pary z filtra a bola spojená s teplotou dýzy (vlákna). Odporúčaním pre zníženie množstva jemných častíc zahŕňa odstránenie novo vytváraných jemných častíc z blízkosti dýzy prostredníctvom „zberných povrchov“, na ktoré by sa tieto častice naviazali..

Zvýšená koncentrácia ultrajemných častíc a emisie organických prchavých látok môžu u pracovníkov spôsobovať respiračné problémy. Tieto študovali napr.[14]. Z údajov Európskej únie (EÚ) vyplýva, že zvýšením bezpečnosti na pracovisku by sa ročne mohlo zabrániť až 40 000 prípadom astmy, rovnakému počtu prípadov dermatitídy a 10 000 prípadom chronickej obštrukčnej choroby pľúc[15]. Sledovanie emisií ultrajemných častíc je obzvlášť dôležité z hľadiska zdravia, pretože sa

ukladajú v pľúcnych alveolách. Ukladanie týchto látok v hlavných dýchacích cestách môže tiež viesť k ich translokácií do mozgu cez čuchový nerv. Niekoľko epidemiologických štúdií preukázalo, že zvýšené koncentrácie ultrajemných častíc, sú spojené s nepriaznivými účinkami na zdravie, vrátane celkovej a kardio-respiračnej úmrtnosti, hospitalizácií pre mozgovú príhodu a príznaky astmy. Na základe uskutočnenej analýzy sa zistilo, že pri prevádzke 3D tlačiarň by sa malo postupovať veľmi opatrne. Okrem veľkých rozdielov v emisných podieloch pozorovaných medzi PLA a ABS, môžu existovať aj rozdiely v toxicite z dôvodu rozdielneho chemického zloženia.

Záver

Vzhľadom k extrémne rýchlemu vývoju aditívnej výroby, či z pohľadu vývoja samotných zariadení určených pre 3D tlač, tak aj z pohľadu materiálov využívaných pri 3D tlači, je potrebné uvedomiť si bezpečnostné riziká, ktoré sú s aditívnou výrobou spájané. Predkladaný článok sa zameriava na analýzu problematiky vzniku jemných častíc (FP) a s tým súvisiacich zdravotných problémov ako jedného z mnohých bezpečnostných rizík, ktoré s aditívnou výrobou súvisia. Z analýzy vyplýva, že tlačiarne typu FDM by mali byť vybavené vhodným krytom a filtrami na zachytávanie FP a vnútorné priestory obsahujúce tlačiareň FDM by mali byť dobre vetrané. Z praktického hľadiska sa odporúča osobám obsluhujúcim 3D tlačiareň nebyť v blízkosti tlačiarne pri začatí novej tlačovej úlohy z dôvodu najvyššej koncentrácie potenciálne inhalovateľných a nepriaznivých FP. Odporúčania vyplývajú z experimentálnych analýz vykonaných viacerými autormi, ktoré potvrdzujú vznik FP, tak aj VOC alebo SVOCs v závislosti od typu tlačiarne, filamentu ako aj parametrov tlače, z ktorých najhlavnejšou z pohľadu vzniku týchto častíc je práve teplota dýzy (vlákna).

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] D. Rejeski, F. Zhao, and Y. Huang, "Research needs and recommendations on environmental implications of additive manufacturing," *Addit. Manuf.*, vol. 19, pp. 21–28, 2018.
- [2] D. Rejeski and Y. Huang, "Environmental and Health Impacts of Additive Manufacturing: An NSF Workshop Report," Washington DC, 2015.
- [3] Yanchun Luo, Zhiming Ji, M. C. Leu, and R. Caudill, "Environmental performance analysis of solid freedom fabrication processes," in *Proceedings of the 1999 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment (Cat. No.99CH36357)*, 1999, pp. 1–6.
- [4] Y. Kim *et al.*, "Emissions of Nanoparticles and Gaseous Material from 3D Printer Operation," *Environmental Science and Technology*, vol. 49, no. 20, pp. 12044–12053, 2015.
- [5] J. Gu, M. Wensing, E. Uhde, and T. Salthammer, *Characterization of particulate and gaseous pollutants emitted during operation of a desktop 3D printer*, vol. 123, no. January. Elsevier, 2019.
- [6] C. Tomasi, A. Lupi, S. Fuzzi, and A. Kokhanovsky, *Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate*. 2017.
- [7] R. Chýlek, L. Kudela, J. Pospíšil, and L. Šnajdárek, "Fine particle emission during fused deposition modelling and thermogravimetric analysis for various filaments," *J. Clean. Prod.*, vol. 237, 2019.
- [8] W. C. Hinds, *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, Second ed. New York, 1999.
- [9] P. Azimi, D. Zhao, C. Pouzet, N. E. Crain, and B. Stephens, "Emissions of Ultrafine Particles and Volatile Organic Compounds from Commercially Available Desktop Three-Dimensional Printers with Multiple Filaments," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 3, pp. 1260–1268, 2016.
- [10] P. Steinle, "Characterization of emissions from a desktop 3D printer and indoor air measurements in office settings," *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 13, no. 2, pp. 121–132, 2016.
- [11] P. Azimi, T. Fazli, and B. Stephens, "Predicting Concentrations of Ultrafine Particles and Volatile Organic Compounds Resulting from Desktop 3D Printer Operation and the Impact of

- Potential Control Strategies,” *J. Ind. Ecol.*, vol. 21, pp. 107-S119, 2017.
- [12] Q. Zhang, J. P. S. Wong, A. Y. Davis, M. S. Black, and R. J. Weber, “Characterization of particle emissions from consumer fused deposition modeling 3D printers,” *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 51, no. 11, pp. 1275–1286, 2017.
- [13] Q. Zhang *et al.*, “Investigating particle emissions and aerosol dynamics from a consumer fused deposition modeling 3D printer with a lognormal moment aerosol model,” *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 52, no. 10, pp. 1099–1111, 2018.
- [14] R. House, N. Rajaram, and S. M. Tarlo, “Case report of asthma associated with 3D printing,” *Occupational Medicine*, vol. 67, no. 8, pp. 652–654, 2017.
- [15] J. Faludi, C. M. Van Sice, Y. Shi, J. Bower, and O. M. K. Brooks, “Novel materials can radically improve whole-system environmental impacts of additive manufacturing,” *J. Clean. Prod.*, vol. 212, pp. 1580–1590, 2019.

ADRESA AUTORA

Ing. Eva BURANSKÁ, PhD.,

Ústav integrovanej bezpečnosti MTF STU, Pavilón TL, Botanická 49, 917 24 Trnava

e-mail: eva.buranska@stuba.sk

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.