

UNIVERZITA PARDUBICE FAKULTA  
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

2024

Ing. Petr Roudný

UNIVERZITA PARDUBICE  
Fakulta chemicko-technologická  
Katedra polygrafie a fotofyziky

**KOMPOZITNÍ MATERIÁLY S VYSOKOU TEPELNOU  
VODIVOSTÍ PRO TISK 3D STRUKTUR**

**Petr Roudný**

DISERTAČNÍ PRÁCE

2024

## Prohlášení

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Petr Roudný

## **Poděkování**

Chtěl bych poděkovat doc. Ing. Tomášovi Syrovému, Ph.D. za cenné rady, zajímavé nápady, odborné připomínky a vedení během celého mého postgraduálního studia. Poděkování patří také prof. Ing. Dr. Čestmíru Drašarovi, který se mnou konzultoval výsledky, pomáhal mi s jejich objasněním a nastiňoval další možnosti, kterými by se výzkum mohl ubírat. V další řadě bych rád poděkoval Ing. Petru Reslovi, který mě zasvětil do aditivní výroby. Dalé patří poděkování Mgr. Janě Kašparové, Ph.D a doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc., za pomoc při měření. Také bych rád poděkoval prof. Ing. Evě Schmidové, Ph.D. a doc. Ing. Pavlu Švandovi, Ph.D., za poskytnutí přístupu na skenovací elektronový mikroskop a také za zaučení, stejně tak jako Ing. Dr. Lubošovi Prokúpkovi za poskytnutí přístupu a zaučení na přístrojích pro měření mechanických vlastností. V neposlední řadě patří poděkování celému institutu IDD TU Darmstadt.

## **Anotace**

Disertační práce je zaměřena na výzkum kompozitních materiálů s vysokou tepelnou vodivostí pro tisk 3D struktur pomocí aditivní výroby. V práci jsou popsány jak možné přístupy k tvorbě takových kompozitů, které jsou běžně využívány, tak jsou popsány nové, teoretické možnosti přípravy oddělených vodivých struktur. Podrobně je také shrnut vliv modifikací polymerní matrice plnivy na mechanické vlastnosti.

Pro experimentální část byla vybrána metoda hybridního plnění náhodně rozmístěných tepelně vodivých plniv v různých termoplastických matricích. U vytvořených kompozitních materiálů byla sledována krystalinita, orientace makromolekul, orientace plniv a byl vyhodnocován vliv jednotlivých plniv a polymerů. Tištěné vzorky nebo extrudované filamenty byly dále analyzovány pomocí metody laserového paprsku, SEM analýzy, rentgenové diffraktometrie, tahových zkoušek a měřením tvrdosti.

**Klíčová slova:** tepelná vodivost, aditivní výroba, FFF 3D tisk, kompozity, plniva

## **Annotation**

The dissertation is focused on researching composite materials with high thermal conductivity for printing 3D structures using additive manufacturing. The work describes both possible approaches to the fabrication of such composites, which are commonly used, as well as new, theoretical possibilities for the preparation of segregated conductive structures. The influence of modifying polymer matrix by fillers on the mechanical properties is also summarized in detail.

The hybrid filling method of randomly distributed thermally conductive fillers in different thermoplastic matrices was chosen for the experimental part. For fabricated composite materials, crystallinity, orientation of macromolecules, and orientation of fillers were observed, and the influence of individual fillers and polymers was evaluated. The printed samples or extruded filaments were further analyzed using laser flash analysis, SEM analysis, X-ray diffractometry, tensile tests, and hardness measurements.

**Keywords:** thermal conductivity, additive manufacturing, FFF 3D printing, composites, fillers

# Obsah

Úvod.....	18
1 3D tisk.....	20
1.1 FFF 3D tisk.....	20
1.2 Trysky pro FFF 3D tisk.....	21
1.3 Adheze polymerů a kompozitů k tiskové podložce .....	23
1.3.1 Teorie vzájemného mechanického spojení.....	24
1.3.2 Teorie difúze.....	24
1.3.3 Teorie mezimolekulárních a chemických vazeb .....	25
1.3.4 Teorie elektrostatických sil.....	25
1.3.5 Další příčiny adheze materiálů k tiskové podložce .....	26
2 Tepelně-technické vlastnosti materiálů.....	28
2.1 Sdílení tepla.....	28
2.2 Tepelná vodivost.....	29
2.3 Tepelná kapacita .....	30
2.4 Tepelná difuzivita .....	30
2.5 Tepelná efuzivita .....	31
3 Dělení Polymerů .....	32
3.1 Termoplasty amorfnní a krystalinické.....	32
3.2 Fyzikální a skupenské stavy polymerů.....	32
3.2.1 Měření $T_g$ a jiných přechodů u polymerů.....	34
4 Vliv krystalinity a molekulové orientace makromolekul na tepelnou vodivost polymerů .....	36
4.1 Dloužení u FFF 3D tisku.....	37
4.2 Temperace vzorků .....	40
5 Kompozity.....	41
5.1 Částicové kompozity .....	41
6 Zpracování termoplastů extruzí a vliv plniva na zpracovatelnost .....	43
6.1 Možnosti zpracování plniva do termoplastické matrice .....	44
7 Tepelně vodivé kompozity .....	46
7.1 Vliv tepelně vodivých plniv zpracovaných do termoplastické matrice polymerů na výslednou tepelnou vodivost .....	47
7.2 Náhodně rozmístěné tepelně vodivé plnivo v polymerní matrici .....	48
7.2.1 Vliv velikosti částic .....	48
7.2.2 Kombinace různých tvarů plniv – zaměření na morfologii.....	49
7.2.3 Teorie plnění kompozitů.....	50
7.2.4 Vliv objemového podílu částic na tepelnou vodivost a limity plnění pro FFF 3D tisk.....	51
7.2.5 Orientace plniv u FFF 3D tisku.....	53
7.2.6 Predikce měrné tepelné vodivosti .....	54
7.3 Oddělená struktura tepelně vodivého plniva v polymerní matrici .....	56
7.3.1 Příprava oddělené struktury pomocí koextruze.....	58
7.3.2 Příprava oddělené struktury pomocí polární a disperzní složky povrchové energie/napětí .....	60
7.4 Vliv pórovitosti na tepelnou vodivost kompozitů u FFF AM .....	62
7.5 Tepelná vodivost kompozitů tištěných pomocí FFF AM .....	62

8	Měření tepelné vodivosti.....	65
8.1	Metoda laserového paprsku.....	66
8.2	Řezání vzorků pro měření .....	67
9	Mechanické vlastnosti a charakteristiky materiálů .....	69
9.1	Tahové vlastnosti polymerů.....	71
9.2	Tlakové vlastnosti polymerů .....	74
9.3	Ohybové vlastnosti polymerů.....	75
9.4	Dynamické zkoušky a mez únavy polymerů.....	76
9.5	Houževnatost polymerů.....	77
9.6	Tvrдость polymerů .....	78
9.6.1	Metoda vtlačení kuličky .....	79
9.6.2	Tvrдость dle Rockwella .....	79
9.6.3	Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrдость Shore).....	80
9.6.4	Další metody měření tvrdosti .....	81
9.7	Odolnost vůči vysokým teplotám.....	81
9.7.1	Stanovení teploty průhybu při zatížení.....	82
9.7.2	Stanovení teploty měknutí dle Vicata.....	82
9.7.3	Tvarová stálost dle Martense.....	83
9.8	Vliv zlepšení tepelné vodivosti na mechanické vlastnosti .....	83
	Experimentální část.....	86
10	Design a příprava prvotních kompozitů .....	88
10.1	Měření tepelné difuzivity a měrné tepelné kapacity .....	89
10.2	Měrná tepelná vodivost kompozitů na bázi h-BN (+ Al). .....	89
10.3	Měrná tepelná vodivost kompozitů se směsí plniv .....	91
10.4	3D snímky a průměr filamentu.....	93
10.5	Tisknutelnost .....	94
10.6	Přístroj na testování filamentů.....	95
10.7	SEM analýza .....	96
10.8	Tvrдость kompozitů a neplněného PC .....	101
10.9	Tahové vlastnosti.....	102
11	Výměna termoplastické matrice a temperace.....	104
11.1	Hypotéza možných důvodů rozdílné měrné tepelné vodivosti .....	106
11.2	SEM analýza kompozitu PET 30 MIX.....	108
12	Vliv vybraného plniva na STC.....	110
12.1	SEM analýza kompozitu PC 30 MIX bez Al .....	112
13	Odebrání Al u PET kompozitů .....	115
13.1	SEM analýza kompozitu PET 35 MIX bez Al .....	116
13.2	Tvorba kompozitu PET 35 MIX bez Al s OH-BN .....	117
13.2.1	Hydroxylace h-BN .....	118
13.2.2	Tepelně-technické vlastnosti .....	120
13.2.3	SEM analýza .....	121
14	Prokázání diskutovaných hypotéz.....	123
14.1	Teorie exponenciálního růstu STC u kompozitu s mixem plniv .....	123
14.2	Vliv krystalinity na STC kompozitů .....	123
14.3	Modifikace kompozitu PC 30 MIX měděnými částicemi.....	128
14.4	Analýza tepelně-technických parametrů pro nejlépe tepelně vodivé kompozity... ..	129
15	Kompozity na bázi nových typů plniv .....	131

16	Kompozity tepelně vodivé kolmo ke směru tisku.....	134
17	Dynamická mechanická analýza vybraných kompozitů a neplněných polymerů.....	137
18	Mechanické vlastnosti vybraných kompozitů a neplněných polymerů .....	140
18.1	Tvrdość .....	140
18.2	Tahové vlastnosti.....	141
	Závěr.....	145
	Reference.....	147

## Seznam obrázků

Obr. 1: Počet publikovaných vědeckých článků využívajících AM technologie pro studie TC od roku 2000 do roku 2021 [1].....	19
Obr. 2: a) Porovnání tvrdosti u mosazných, měděných s niklovým povlakem, tvrzených ocelových a rubínových trysek, b) porovnání STC u mosazných, měděných s niklovým povlakem, tvrzených ocelových a rubínových trysek [2] .....	23
Obr. 3: a) Porovnání maximálních použitelných teplot u mosazných, měděných s niklovým povlakem, kalených ocelových a rubínových trysek, b) Porovnání tepelné roztažnosti u mosazných, měděných s niklovým povlakem, kalených ocelových a rubínových trysek [2].....	23
Obr. 4: Teorie vzájemného mechanického spojení [3] .....	24
Obr. 5: Teorie difúze [3] .....	25
Obr. 6: Fyzikální adsorpce [3].....	25
Obr. 7: Chemisorpce [3].....	25
Obr. 8: Teorie elektrostatických sil [3] .....	26
Obr. 9: Ukázka tepelného toku vedením ve směru x [4] .....	28
Obr. 10: Modelové DMA křivky [5].....	36
Obr. 11: Molekulární orientace při výrobě filamentu .....	37
Obr. 12: Dělení kompozitů na částicové (obrázek vlevo), vláknové nespojitě (obrázek uprostřed) a vláknové mnohovrstvé spojitě (obrázek vpravo) [6] .....	41
Obr. 13: SEM snímky pravidelně tvarovaných částic PCFs (Pitch-based Carbon Fibers, tj. uhlíková vlákna na bázi mezofázové smoly) ve tvaru tyčinek .....	42
Obr. 14: SEM snímky nepravidelně tvarovaných částic h-BN (např. kulaté, oválné a hranaté lístky) .....	42
Obr. 15: Schéma linky pro výrobu filamentu .....	44
Obr. 16: Možné kombinace a) kulovitých částic (0D) s částicemi ve tvaru trubic nebo drátů (1D), b) částic ve tvaru lístků (2D) s kulovitými částicemi (0D), c) částic ve tvaru lístků (2D) Obr. s částicemi ve tvaru trubic nebo drátů (1D), d) různé distribuce kulovitých částic (0D) s částicemi ve tvaru lístků.....	50
Obr. 17: Maximální teoretický obsah plniva pro kulovitý tvar plniv s a) hexagonálním rozmístěním, b) kubickým rozmístěním [7] .....	51
Obr. 18: Ucpání trysky v důsledku a) nahromadění plniva v ústí trysky, b) nadměrné viskozity taveniny polymeru; c) Anizotropní plnivo ve filamentu proudící z náhodně orientovaného stavu do orientovaného stavu na ústí trysky [7]. .....	53
Obr. 19: Změna TC tištěné součásti otáčením modelu v tiskovém prostoru.....	54
Obr. 20: Predikce tepelné vodivosti pomocí různých modelů včetně naměřených dat u HDPE plněného koloidním grafitem (adaptováno z [8]) .....	55
Obr. 21: Schéma mechanismu vedení tepla organického kompozitu na bázi h-BN pomocí perkolační teorie [9] .....	56
Obr. 22: Možnosti vytvoření oddělené tepelně vodivé sítě a) z polymerních granulí, b) z disperze v polymerním latexu, c) selektivní distribuce plniv na rozhraní nemísitelných polymerních směsí (adaptováno z [10]). .....	57
Obr. 23: Schéma koextruze [11].....	58
Obr. 24: Graf znázorňující výrazně lepší STC v oddělené tepelně vodivé struktuře ve srovnání s náhodnou distribucí částic v polymerní matici [12] .....	59
Obr. 25: Převládající TC ve směru orientace rastru; teoretický pohled na průřez filamentu při tisku – plášť filamentu je označen červeně, tepelně vodivé jádro šedě .....	60
Obr. 26: Přirozený vznik dutin mezi jednotlivými linkami u FFF AM [1] .....	62
Obr. 27: Schéma metody laserového paprsku [13] .....	67

Obr. 28: 3D model v PrusaSlicer 2.5.0. s přímočarým křížovým vzorem pro měření $k_{\perp}$ .....	67
Obr. 29: 3D model v Simplify3D 4.1.2 s přímočarým vzorem a pouze rovnoběžnými čarami pro měření $k_{\parallel}$ .....	68
Obr. 30: Vliv teploty na tvar křivky napětí-deformace PMMA vedené při rychlosti deformace 1/s při vysokých a nízkých teplotách [14].....	69
Obr. 31: a) lineárně pružný, b) pružně-plastický, c) nelineárně pružný materiál [15] .....	70
Obr. 32: závislost napětí na deformaci u neplněné pryže při různých typech namáhání [16].....	70
Obr. 33: Závislost modulu pružnosti $E$ na teplotě $T$ v závislosti na molekulární a nadmolekulární struktuře; 1 – amorfni termoplast, 2 – amorfni termoplast s velkou molekulovou hmotností, 3 – semikrystalický termoplast, 4 – semikrystalický termoplast s vysokým stupněm krystalinity, I – oblast používání amorfni termoplastů, II – oblast používání semikrystalických termoplastů [17] .....	71
Obr. 34: Typické křivky napětí-deformace v tahu [18-20].....	72
Obr. 35: Typické křivky napětí-deformace v tlaku [18, 21] .....	75
Obr. 36: Typické křivky napětí-deformace v ohybu [18, 22].....	76
Obr. 37: Přibližný ukazatel hodnot tvrdosti napříč různými polymery pro tvrdost Shore A, Shore D a Rockwellovu metodu [23] .....	81
Obr. 38: Měrná tepelná vodivost $k_{\parallel}$ kompozitů na bázi h-BN (+ Al) .....	90
Obr. 39: Měrná tepelná vodivost $k_{\perp}$ kompozitů na bázi h-BN (+ Al) .....	90
Obr. 40: Měrná tepelná vodivost $k_{\parallel}$ kompozitů se směsí plniv.....	91
Obr. 41: Měrná tepelná vodivost $k_{\perp}$ kompozitů se směsí plniv.....	91
Obr. 42: Exponenciální růst tepelné vodivosti $k_{\parallel}$ kompozitů se směsí plniv s extrapolací pro kompozit se 40 hm. % MIXu plniv .....	92
Obr. 43: 3D snímky jednotlivých kompozitních filamentů.....	94
Obr. 44: Snímky výtisků pro měření tvrdosti .....	94
Obr. 45: Porovnání filamentů na přístroji pro testování filamentů, kompozity 1–4 s neplněným PC jako kontrolním filamentem.....	95
Obr. 46: Porovnání filamentů na přístroji pro testování filamentů, kompozity 5–8 s neplněným PC jako kontrolním filamentem.....	96
Obr. 47: částice h-BN lístkového tvaru s viditelnými aglomeráty a s $D_{50}$ 20 $\mu\text{m}$ .....	96
Obr. 48: částice EG s exfoliovanými hexagonálními destičkami $D_{50}$ 5 $\mu\text{m}$ .....	97
Obr. 49: uhlíková vlákna PCFs s délkou 50 $\mu\text{m}$ a průměrem 11 $\mu\text{m}$ .....	97
Obr. 50: částice Al kulovitého tvaru s $D_{50}$ 51,47 $\mu\text{m}$ .....	97
Obr. 51: Vzorky pro SEM analýzu po řezání vzorků a) pro měření $k_{\perp}$ , b) pro měření $k_{\parallel}$ , c) pro měření $k_{\parallel}$ s horizontálním řezem ve směru tisku .....	98
Obr. 52: Migrace h-BN do dutin v kompozitu a) PC 10 BN pro měření $k_{\parallel}$ , b) PC MIX bez PCFs pro měření $k_{\parallel}$ s horizontálním řezem ve směru tisku.....	99
Obr. 53: Méně viditelná migrace h-BN do dutin v kompozitu a) PC 20 BN pro měření $k_{\parallel}$ , b) PC 30 MIX pro měření pro měření $k_{\parallel}$ .....	99
Obr. 54: Dutiny ve vytištěných vzorcích z kompozitů pro měření $k_{\parallel}$ v a) neplněném PC, b) PC 20 BN_10 Al, c) PC 10 MIX, d) PC 30 MIX, e) PC 10 BN, f) PC 20 BN .....	100
Obr. 55: Detailní pohled na tepelně vodivou síť u vzorku PC 30 MIX pro měření $k_{\parallel}$ s horizontálním řezem ve směru tisku při zvětšení a) 250 $\times$ , b) 500 $\times$ .....	101
Obr. 56: Vytištěný vzorek s výškou vrstvy 0,1 mm po měření tvrdosti Shore D (snímek pořízen na profilometru Keyence VR-5200).....	101
Obr. 57: Shore D tvrdost všech prvotních kompozitů a neplněného PC.....	102
Obr. 58: křivky napětí-deformace prvotních kompozitů na bázi PC a neplněného PC .....	102

Obr. 59: Měrná tepelná vodivost $k_1$ kompozitů 30 MIX s různými termoplastickými matricemi a neplněných polymerů PC a PET .....	105
Obr. 60: Tepelná difuzivita $\alpha$ kompozitů 30 MIX s různými termoplastickými matricemi a neplněných polymerů PC a PET .....	105
Obr. 61: Měrná tepelná kapacita $c_p$ kompozitů 30 MIX s různými termoplastickými matricemi a neplněných polymerů PC a PET .....	106
Obr. 62: chemická struktura PC .....	107
Obr. 63: chemická struktura PET .....	107
Obr. 64: chemická struktura PETG .....	107
Obr. 65: chemická struktura PA11 .....	107
Obr. 66: Dutiny ve vytištěném vzorku z kompozitu PET 30 MIX pro měření $k_1$ .....	108
Obr. 67: Detailní pohled na tepelně vodivou síť u vzorku PET 30 MIX pro měření $k_1$ s horizontálním řezem ve směru tisku při zvětšení 250× .....	109
Obr. 68: Tepelná vodivost $k_1$ kompozitů PC 30 MIX bez jedné komponenty plniva, kompozitu 30 MIX a neplněného PC .....	111
Obr. 69: Porovnání tepelné difuzivity $\alpha$ mezi kompozity PC 30 MIX bez Al a PC 35 MIX bez Al .....	112
Obr. 70: Porovnání měrné tepelné kapacity $c_p$ mezi kompozity PC 30 MIX bez Al a PC 35 MIX bez Al .....	112
Obr. 71: Porovnání měrné tepelné vodivosti $k_1$ mezi kompozity PC 30 MIX bez Al a PC 35 MIX bez Al .....	112
Obr. 72: Dutiny ve vytištěném vzorku z kompozitu PC 30 MIX bez Al pro měření $k_1$ .....	113
Obr. 73: Detailní pohled na tepelně vodivou síť u vzorku PC 30 MIX bez Al pro měření $k_1$ s horizontálním řezem ve směru tisku při zvětšení 500× .....	114
Obr. 74: Porovnání tepelné difuzivity $\alpha$ mezi kompozity PET 30 MIX bez Al, PET 35 MIX bez Al a PET 40 MIX bez Al.....	115
Obr. 75: Porovnání měrné tepelné kapacity $c_p$ mezi kompozity PET 30 MIX bez Al, PET 35 MIX bez Al a PET 40 MIX bez Al.....	116
Obr. 76: Porovnání měrné tepelné vodivosti $k_1$ mezi kompozity PET 30 MIX bez Al, PET 35 MIX bez Al a PET 40 MIX bez Al.....	116
Obr. 77: Dutiny ve vytištěném vzorku z kompozitu PET 35 MIX bez Al pro měření $k_1$ .....	117
Obr. 78: Detailní pohled na povrch vzorku PET 35 MIX bez Al pro měření $k_1$ s horizontálním řezem ve směru tisku při zvětšení 250× .....	117
Obr. 79: Schéma funkcionalizace povrchu částic h-BN hydroxylovými skupinami [24].....	118
Obr. 80: Aparatura pro hydroxylaci h-BN .....	118
Obr. 81: FTIR spektrum OH-BN na ATR krystalu.....	119
Obr. 82: EDX analýza pomocí SEM se zastoupením prvků N, B, O, Na u a) nemodifikovaného h-BN, b) modifikovaného OH-BN.....	120
Obr. 83: Porovnání tepelné difuzivity $\alpha$ mezi kompozity PET 35 MIX bez Al a PET 35 MIX bez Al s OH-BN.....	120
Obr. 84: Porovnání měrné tepelné kapacity $c_p$ mezi kompozity PET 35 MIX bez Al a PET 35 MIX bez Al s OH-BN.....	121
Obr. 85: Porovnání měrné tepelné vodivosti $k_1$ mezi kompozity PET 35 MIX bez Al a PET 35 MIX bez Al s OH-BN.....	121
Obr. 86: Detailní pohled na povrch vzorku PET 35 MIX bez Al s OH-BN pro měření $k_1$ s horizontálním řezem ve směru tisku při zvětšení a) 750×, b) 500×.....	122
Obr. 87: částice chemicky modifikovaného OH-BN lístkového tvaru.....	122
Obr. 88: Měrná tepelná vodivost $k_1$ kompozitu PC 40 MIX v porovnání s extrapolovanými hodnotami a neplněným PC .....	123

Obr. 89: Porovnání difraktogramů mezi temperovaným a netemperovaným PA11 30 MIX.....	124
Obr. 90: Porovnání difraktogramů mezi temperovaným a netemperovaným PET 30 MIX.....	125
Obr. 91: Porovnání difraktogramů mezi temperovaným a netemperovaným PETG 30 MIX.....	126
Obr. 92: Porovnání difraktogramů mezi temperovaným PETG 30 MIX při 80 °C, 125 °C a netemperovaným vzorkem – pozorování plniv .....	127
Obr. 93: Porovnání difraktogramů mezi temperovaným PETG 30 MIX při 80 °C, 125 °C a netemperovaným vzorkem – pozorování krystalinity polymeru.....	127
Obr. 94: Porovnání difraktogramů mezi temperovaným neplněným PET při 80 °C, 125 °C a netemperovaným vzorkem – pozorování krystalinity polymeru.....	128
Obr. 95: částice Cu dendritického tvaru s s velikostí částic <45 μm .....	129
Obr. 96: Porovnání měrné tepelné vodivosti $k_1$ mezi kompozity PC 30 MIX, PC 30 MIX Cu místo Al a PC 30 MIX bez Al .....	129
Obr. 97: Porovnání tepelné difuzivity $\alpha$ mezi kompozity PC 40 MIX, PC 30 MIX Cu místo Al a PC 30 MIX.....	130
Obr. 98: Porovnání měrné tepelné kapacity $c_p$ mezi kompozity PC 40 MIX, PC 30 MIX Cu místo Al a PC 30 MIX.....	130
Obr. 99: Deska vysoce dopovaného monokrystalického křemíku fosforem.....	131
Obr. 100: Částice plniva vysoce dopovaného monokrystalického křemíku fosforem.....	131
Obr. 101: Částice GNPs .....	132
Obr. 102: Porovnání měrné tepelné vodivosti $k_1$ mezi kompozity založenými na PC 30 MIX s výměnou plniv a kompozitu PET 29 PCFs_1 CNFs .....	133
Obr. 103: Krystalová struktura grafitu s vyznačenou osou $c$ a osou $a$ [25] .....	134
Obr. 104: a) Vložky Al, b) kulovité částice Al s $D_{50}$ 9–11 μm .....	135
Obr. 105: Porovnání měrné tepelné vodivosti $k_1$ mezi kompozity vodivými kolmo ke směru tisku a mezi neplněným PC.....	136
Obr. 106: Použitý nosník single cantilever zařízení NETZSCH DMA 303 Exploror.....	137
Obr. 107: Křivky $E$ a $\tan \delta$ kompozitů na bázi PET z DMA měření.....	138
Obr. 108: Křivky $E'$ a $E''$ kompozitů na bázi PET z DMA měření.....	138
Obr. 109: Křivky $E$ a $\tan \delta$ kompozitů na bázi PC z DMA měření.....	139
Obr. 110: Křivky $E'$ a $E''$ kompozitů na bázi PC z DMA měření .....	139
Obr. 111: Shore D tvrdost vybraných kompozitů a neplněného PC a PET .....	140
Obr. 112: Tvrdost vtlačáním kuličky vybraných kompozitů a neplněného PC a PET.....	141
Obr. 113: křivky napětí-deformace vybraných kompozitů na bázi PC a neplněného PC .....	142
Obr. 114: křivky napětí-deformace vybraných kompozitů na bázi PET a neplněného PET .....	143

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Tepelná vodivost různých plniv .....	46
Tabulka 2: 3D tištěné tepelně vodivé kompozitní materiály – informace týkající se TC, tiskových parametrů a zajímavého pozorování.....	62
Tabulka 3: Složení prvotních tepelně vodivých kompozitů .....	89
Tabulka 4: Odhadované parametry modelu popisujícího závislost měrné tepelné vodivosti na obsahu plniva .....	93
Tabulka 5: Složení tepelně vodivých kompozitů bez jedné a více komponent.....	110
Tabulka 6: Složení tepelně vodivých kompozitů na bázi PC bez Al.....	111
Tabulka 7: Složení tepelně vodivých kompozitů na bázi PET bez Al.....	115
Tabulka 8: Složení tepelně vodivého kompozitu PC 40 MIX.....	123
Tabulka 9: Složení tepelně vodivého kompozitu s dendritickým Cu plnivem.....	128
Tabulka 10: Složení tepelně vodivých kompozitů s výměnou plniv .....	133
Tabulka 11: Kompozity tepelně vodivé kolmo ke směru tisku .....	136
Tabulka 12: $T_g$ vybraných kompozitů a neplněných polymerů .....	137

## Seznam zkratek

- $\partial T \partial x^{-1}$  – gradient tepla  
ABS – Acrylonitrile Butadiene Styrene  
 $a_{cN}$  – vrubová houževnatost Charpy  
 $a_{cU}$  – rázová houževnatost  
AES – spektroskopie Augerových elektronů  
Ag – Stříbrný prášek  
Al – Hliníkové vločky a prášek  
AM – Additive Manufacturing  
ATR – Attenuated Total Reflectance (metoda zeslabené totální reflexe)  
 $b$  – šířka zkušebního tělesa  
BAAM – Big Area Additive Manufacturing  
CFs – Carbon Fibers  
CNTs – Carbon Nanofibers  
CNTs – Carbon Nanotubes  
 $c_p$  – měrná tepelná kapacita  
Cu – měďené plnivo  
 $d$  – průměr kuličky  
 $D$  – průměr šneku  
 $d_h$  – hloubka vtlačení po 15 s  
DLP – Digital Light Processing  
DMA – Dynamic Mechanical Analysis  
 $d_s$  – konstanta pružiny zkušebního stroje  
DSC – Differential Scanning Calorimetry  
DTA – Differential Thermal Analysis  
 $e$  – hloubka vtlačení po odstranění přídavného zatížení  
 $E$  – Youngův modul pružnosti  
 $E'$  – reálná složka komplexního modulu  
 $E''$  – imaginární složka komplexního modulu  
 $E_c$  – modul pružnosti v tlaku  
 $E_f$  – modul pružnosti v ohybu  
EDX – Energy Dispersive X-ray  
EG – Expanded Graphite  
EMT – teorie efektivního média  
 $e_s$  – tepelná efuzivita  
 $E_t$  – modul pružnosti v tahu  
 $F$  – síla  
FDM – Fused Deposition Modeling  
FFF – Fused Filament Fabrication  
 $F_m$  – zatížení působící na měřicí kuličku  
 $F_{max}$  – největší naměřená síla během zkoušky  
 $F_r$  – redukované zkušební zatížení  
FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

G-Code – Geometric Code  
GNPS – Graphene Nanoplatelets  
 $h$  – tloušťka zkušebního tělesa  
HB – Tvrdost vtlačení kuličky  
h-BN – Hexagonal Boron Nitride  
HDPE – High Density Polyethylene  
HR – hodnota tvrdosti dle Rockwella  
 $h_r$  – redukovaná hloubka vtlačení  
iPP – Isotactic Polypropylene  
IRHD – International Rubber Hardness Degrese  
 $k$  – tepelná vodivost, resp. měrná tepelná vodivost (v závislosti na kontextu)  
 $k_{||}$  – tepelná vodivost ve směru tisku  
 $k_{\perp}$  – tepelná vodivost ve směru tloušťky resp. kolmo ke směru tisku  
 $k_e$  – příspěvek elektronů u tepelné vodivosti  
 $k_{ph}$  – příspěvek fononů u tepelné vodivosti  
 $l$  – délka po prodloužení  
L – rozpětí  
L/D – poměr délky šneku a jeho průměru  
 $l_0$  – je původní délka  
LDPE – Low Density Polyethylene  
LFA – Laser Flash Analysis (metoda laserového paprsku)  
LLDPE – Linear Low Density Polyethylene  
 $m$  – hmotnost  
MFI – indexu toku taveniny  
MPW – komunální plastový odpad složený z 80 % LLDPE a 20 % PA  
MWCNTs – Multi-Walled Carbon Nanotubes  
OH-BN – hydroxylovaný h-BN  
PA – Polyamide  
PC – Polycarbonate  
PCFs – Pitch-based Carbon Fibers, tj. uhlíková vlákna na bázi mezofázové smoly  
PE – Polyethylene  
PEEK – Polyetheretherketone  
PEI – Polyetherimide  
PEMA – Polyethyl Methacrylate  
PET – Polyethylentereftalate  
PETG – Poly(ethylene glycol-co-cyclohexane-1,4-dimethanol terephthalate)  
PHA – Polyhydroxyalkanoate  
PI – Polyimide  
PIB – Polyisobutene  
PLA – Polylactic Acid  
PLLA – Poly-L-Lactid  
PMMA – Polymethyl Methacrylate  
POM – Polyoxymethylene  
PP – Polypropylene

PPP – (Poly(p-phenylene))  
PPS – Polyphenylene Sulfide  
PS – Polystyrene  
PT – Polythiophene  
PTFE – Polytetrafluoroethylene  
PVC – Polyvinyl Chloride  
 $Q$  – teplo dodané látce  
 $q_x$  – tepelný tok, hustota tepelného toku  
RPM – Revolutions Per Minute  
 $s$  – průhyb  
 $s_c$  – smluvní průhyb  
SEM – Scanning Electron Microscope  
SG – Synthetic Graphite  
Si – polykrystalický/ monokrystalický křemík, dopovaný n-tyt/p-tyt  
SLA – Stereolithography  
SLS – Selective Laser Sintering  
SND – Synthetic Diamond  
STC – Specific Thermal Conductivity (tj. měrná tepelná vodivost)  
STL – Standard Triangle Language nebo Standard Tessellation Language  
SWCNTs – Single-Walled Carbon Nanotubes  
 $\tan \delta$  – ztrátový faktor  
TC – thermal conductivity  
 $T_f$  – teplota tečení  
 $T_g$  – teplota skelného přechodu  
 $T_m$  – teplota tání krystalů  
TMA – Thermomechanical Analysis  
TMDSC – teplotně modulované DSC  
TPS – Transient Plane Source Technique  
TPU – Thermoplastic Polyurethane  
VST – teplota měknutí dle Vicata  
 $\alpha$  – tepelná difuzivita, konstanta s hodnotou 0,21  
 $\beta_x$  – index krystalinity určený rentgenovou difrakcí  
 $\gamma$  – povrchové napětí  
 $\varepsilon$  – deformace, poměrné prodloužení, poměrné stlačení  
 $\varepsilon_B$  – poměrné prodloužení při přetržení  
 $\varepsilon_c$  – nominální poměrné stlačení  
 $\varepsilon_{cB}$  – nominální poměrné stlačení při porušení  
 $\varepsilon_{cM}$  – nominální poměrné stlačení na mezi pevnosti  
 $\varepsilon_{cy}$  – nominální poměrné stlačení na mezi kluzu  
 $\varepsilon_f$  – deformace u pevnosti v ohybu  
 $\varepsilon_M$  – poměrné prodloužení na mezi pevnosti  
 $\varepsilon_t$  – jmenovité poměrné prodloužení,  
 $\varepsilon_t$  – poměrné prodloužení za mezí kluzu  
 $\varepsilon_{tB}$  – poměrné prodloužení za mezí kluzu při přetržení

$\varepsilon_{LM}$  – poměrné prodloužení za mezí kluzu na mezi pevnosti

$\varepsilon_y$  – poměrné prodloužení na mezi kluzu

$\rho$  – hustota

$\sigma$  – napětí

$\sigma$  – volná povrchová energie

$\sigma^{AB}$  – acidobazické reakce

$\sigma_B$  – napětí při přetržení, napětí v tlaku při porušení

$\sigma^D$  – Debyeovi nebo indukční síly

$\sigma_f$  – napětí v ohybu

$\sigma_{fB}$  – napětí v ohybu v okamžiku lomu

$\sigma_{fC}$  – napětí v ohybu při smluvním průhybu

$\sigma_{fM}$  – pevnost v ohybu

$\sigma^H$  – vodíkové můstky

$\sigma^K$  – Keesomovy nebo Coulombické síly

$\sigma^L$  – disperzní (Londonovy) síly

$\sigma_M$  – mez pevnosti

$\sigma_x$  – napětí při určitém procentuálním prodloužení

$\sigma_y$  – napětí na mezi kluzu

$\varphi$  – objemová procenta

$\Phi_m$  – maximální možný obsah plniva

$\psi$  – hmotnostní procenta

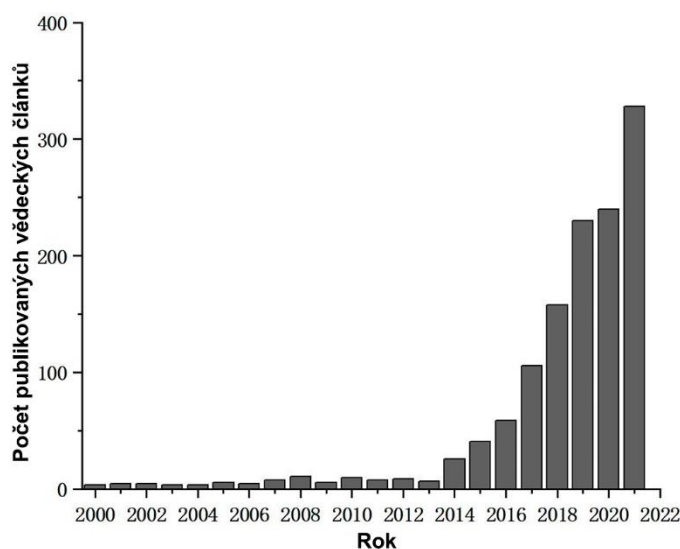
## Úvod

Plasty mají mnoho výhod oproti jiným materiálům. Mezi ně patří nízká hmotnost a hustota, náklady, snadnějšího zpracování a další vlastnosti [26]. Polymery jsou však obecně tepelné izolanty [26] a v běžných rozměrech mají obvykle velmi nízkou měrnou tepelnou vodivost (značeno jako STC tj. Specific Thermal Conductivity nebo  $k$ ) v rozmezí  $0,1-0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [27]. Taková STC však nestačí ke splnění požadavků na odvod tepla [1]. Na druhou stranu ale existují aplikace, kde by pokročilé vlastnosti, jako je vysoká TC (tepelná vodivost), byly přínosné. Modifikace polymerních materiálů z tepelných izolantů na tepelné vodiče tak dává smysl z různých důvodů. Plasty mají potenciál být používány v různých tepelně náročných aplikacích, jakožto materiál pro chladiče nebo tepelné výměníky. Mezi takové aplikace patří různé typy výměníků tepla obsahujících chladicích, resp. topnou kapalinu a také pasivní chladiče pro standardní odvod tepla z různých typů produktů či zdrojů tepla. Dále se může jednat o různé typy forem (např. pro ražbu), nástroje forem pro vstřikování, vyfukování atd. (obecně všude tam, kde je vyžadována výměna tepla mezi systémy), s výhodou nižší hmotnosti a jednodušším zpracováním ve srovnání například s kovovými ekvivalenty. V současné době se také vyvíjí mnoho typů elektronických zařízení, která bývají zapouzdřena v plastových pouzdrech. Protože v mnoha případech obsahují prvky jako procesory, paměti nebo jen klasické pasivní prvky, podléhají při provozu zahřívání. Pro zajištění jejich funkčnosti nebo účinnosti je proto vhodné toto teplo odvádět např. pomocí pouzder nebo chladičů, které mají výrazně vyšší TC než běžné plastové pouzdro. To vede k požadavkům na zajištění účinnosti odvodu tepla v takových elektronických součástkách [1]. Výrazné zlepšení vlastností jako je TC tak rozšiřuje okruh potenciálního rozvoje a je zde potenciál pro uspokojení průmyslových aplikací.

Kromě zlepšení těchto fyzikálních vlastností je velmi důležitým aspektem také možnost rychlého prototypování zmíněných struktur pomocí aditivní výroby – AM (Additive Manufacturing). Co se týká AM, tj. 3D tisku, FFF (Fused Filament Fabrication) nebo FDM (Fused Deposition Modeling) technologie umožňuje vytvářet pokročilé geometrie objektů, které mohou být nedosažitelné konvenčními metodami zpracování termoplastů, jako je vstřikování, vyfukování atd. AM včetně FFF technologie tak může nabídnout možnost výroby i složitých struktur [1]. Příležitost je i ve vlastní výrobě a odpadá potřeba formy. Je potřeba vlastnit pouze FFF 3D tiskárnu, která dokáže rapidně zkrátit dobu zpracování malé zakázky nebo nabídnout jednoduché a rychlé prototypování.

V současné době je vyvíjena řada nových typů aplikací využívajících AM, kde polymery, v tomto případě termoplasty tištěné na FFF 3D tiskárně, mají mnoho výhod oproti běžným technologiím prototypování. U FFF 3D tisku jsou hlavní výhody prezentovány flexibilitou procesu a možnostmi rychlého prototypování nebo výroby malého nákladu finálních dílů. Mezi další výhody patří nízká cena, nízká hmotnost, dostupnost FFF technologie a další. Z těchto důvodů se FFF technologie stala jednou z nejpoužívanějších metod ve srovnání s jinými AM technikami.

V některých novějších vědeckých publikacích týkajících se TC polymerů nebo kompozitních materiálů se čím dál častěji začíná vedle konvenčních metod zpracování termoplastů objevovat také AM [28-33]. V podstatě rok od roku (počítáno od roku 2000 do roku 2022), zejména v posledních letech, vychází stále více vědeckých publikací týkajících se tepelně vodivých kompozitů pro AM (obrázek 1) [1], pravděpodobně ze zmíněných důvodů.



**Obr. 1:** Počet publikovaných vědeckých článků využívajících AM technologie pro studie TC od roku 2000 do roku 2021 [1].

# 1 3D tisk

3D tisk je jednou z technologií spadající pod technologie AM a představuje postupné vrstvení materiálu na sebe do konečného tvaru. Existuje široká škála technik AM, které využívají řadu různých principů. Patří mezi ně například zmíněná FFF technologie, SLA (Stereolithography), DLP (Digital Light Processing) nebo SLS (Selective Laser Sintering). Tato disertační práce je zaměřena na využití techniky FFF 3D tisku, protože se jedná o nejběžnější 3D tiskovou techniku [34]. Tato technologie se v posledních letech stala jednou z nejpoužívanějších metod díky možnosti levného a rychlého prototypování, ale také díky možnosti výroby menších nákladů koncových dílů s nižšími náklady.

## 1.1 FFF 3D tisk

Z hlediska zpracování polymerů lze FFF 3D tisk zařadit pod extruzi, protože využívá princip postupného nanášení extrudovaného nataveného materiálu na sebe po jednotlivých vrstvách, kde každá další vrstva tuhne na té předchozí.

Materiál ve formě filamentu (struny) se nataví na teplotu odpovídající  $T_f$  (teplota tečení) daného materiálu [35]. Ten se následně extruduje tryskou na tiskovou podložku. Tryska představuje bod, kterou se tiskne linka a postupným kladením linek vedle sebe se postupně vytváří plocha [36]. Toto vrstvení materiálu zapříčiňuje značnou anizotropii, např. u mechanických vlastností [37], ale právě také třeba u TC [38]. Materiál ve formě filamentu může mít kromě stavební funkce též funkci podpůrnou, např. u přemostění [39]. Vzhledem k tomu, že je tisková hlava včetně trysky řízena ve všech směrech krokovými motory [40], je možné vytvářet daný objekt přesně podle předlohy.

Předlohou k tisku bývá digitální model vytvořený v programu určeném k 3D modelování (např. Blender [41], Autodesk 3D Studio MAX [42], Autodesk Fusion 360 [43], Autodesk Tinkercad [44] a další). Různé programy jsou různě sofistikované a každý je vhodnější k něčemu jinému. Tak například pro základní geometrické objekty postačí Tinkercad, 3D Studio MAX je vhodné pro organické modely a Fusion 360 je naopak vhodný pro mechanické části. Základní 3D modelování lze provádět i pomocí sliceru (např. Simplify3D [45]). Finální model se exportuje do souboru .STL (Standard Triangle Language nebo Standard Tessellation Language), který se následně nahraje do Sliceru (např. PrusaSlicer, Simplify3D apod.), který slouží pro přípravu tisku objektu [46]. Nastavují se zde mimo jiné např. rychlosti, teploty, typy výplně a další důležité parametry [47]. Ze Sliceru se uloží soubor ve formátu G-Code (Geometric Code), který se používá k vytvoření instrukcí počítačového numerického řízení,

jehož příkazy v podstatě řídí dráhu a rychlost posuvu tiskové hlavy [47]. Tento soubor se na 3D tiskárně spustí a model se tak může vytisknout [47].

Tisková hlava (extrudér) slouží k tisku jednotlivých vrstev a skládá se z hotendu, podávacího mechanismu a ventilátoru, což podrobněji popisuje Stříteský a kol. [48], z čehož vychází následující popis. Filament je natavován v hotendu za současného pohybu tiskárny v osách X, Y, Z (Osu X a Z představuje tisková hlava a osu Y tisková podložka). Hotend se skládá ze čtyř hlavních součástí; z trysky, heatblocku, heatbreaku a chladiče. Tryska je zašroubovaná do heatblocku, což je topná hliníková kostka, která dobře vede teplo a do které je umístěné topné těleso a termistor, který poskytuje informaci o aktuální teplotě extrudéru. Na úrovni heatblocku je materiál již natavený. Hrdlo zvané heatbreak je z oceli a udržuje teplo pouze v heatblocku. V podstatě omezuje přenos tepla směrem nahoru, kde se filament nemá tavit. Do extrudéru vede filament PTFE (Polytetrafluoroethylene) trubička. Filament dále prochází přes chladič, který odvádí teplo šířící se přes heatbreak, které by mohlo filament předčasně natavovat. Tím také zmenšuje oblast mezi nanataveným a nataveným filamentem. Tomu pomáhá také ventilátor, který je umístěný právě v těsné blízkosti chladiče. Rozdíl oproti běžnému extrudéru je v tom, že extrudér má samostatnou hnací jednotku ve formě šneků, které procházejí určitými topnými zónami.

## 1.2 Trysky pro FFF 3D tisk

Trysky se vyrábějí z různých materiálů a s různými vnitřními průměry otvoru. Průměry běžně používaných trysek se obecně pohybují od 0,1 mm až do 1,4 mm [49]. Existují ale také tiskové trysky určené pro velkoplošnou aditivní výrobu – BAAM (Big Area Additive Manufacturing), kde je průměr trysky větší, například 10,16 mm [50]. Větší trysky extrudují více materiálu, čímž vznikají vzniká hrubší textura (vyšší a širší vrstvy), avšak s kratší dobou tisku [49]. Díky tomu mohou být takové trysky výhodné např. u kompozitních filamentů, které obsahují různé částice, díky čemuž jsou náchylnější k ucpávání. Menší trysky mohou naopak poskytnout přesnější a detailnější výtisky s méně viditelnými stopami vrstvy [49]. Bohužel k nim patří i nevýhody, jako je snížená rychlost tisku či zvýšená možnost ucpání [49]. Běžným standardem je 0,4 mm tryška, která poskytuje dobrý kompromis mezi rychlostí a rozlišením [51].

Dalším důležitým faktorem je materiál trysky [51]. Díky tomu, že je mosaz relativně měkký materiál [51], mohou se mosazné trysky lehce znehodnotit třeba poškrábáním, ke kterému může dojít během procesu 3D tisku. Při zpracování abrazivních filamentů (např. kompozitní filamenty, které obsahují různá plniva) se může mosazná tryška rychle opotřebovat [51]

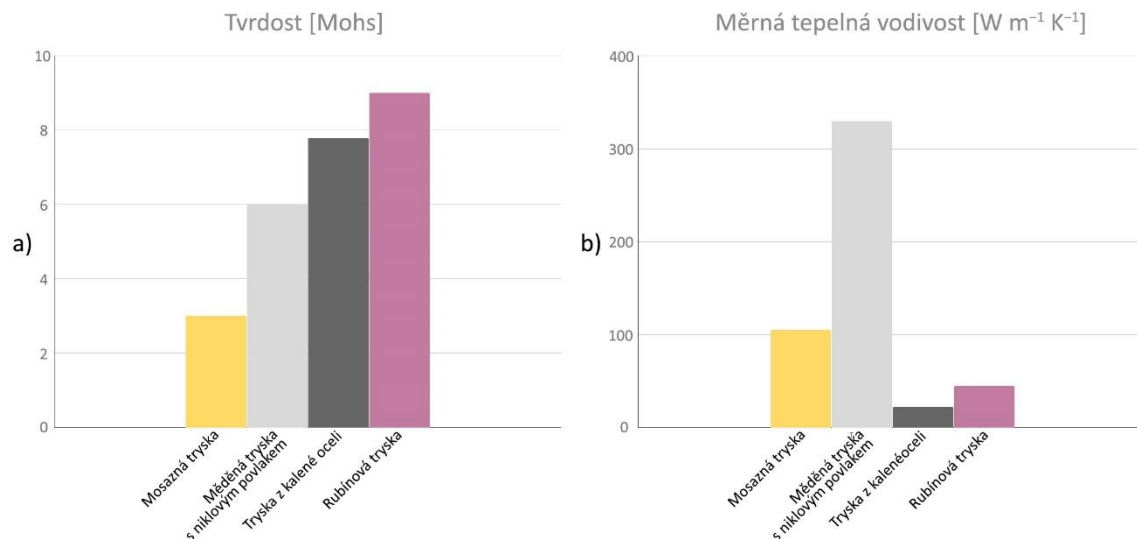
a změnit průměr, čímž se v čase stává nepřesnou, protože opotřebením pomalu narůstá s časem, což může vést až k modifikaci průměru trysky, která ovlivňuje kvalitu tisku. Z tohoto důvodu se mosazné trysky používají hlavně pro tisk nejběžnějších a neabrazivních polymerů jako např. PLA (Polylactic Acid) nebo ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) a jsou použitelné přibližně do 300 °C [2]. Měděné trysky mají lepší STC a jsou vhodné speciálně pro vysoké teploty [52], které např. mosazné trysky nezvládnou; vyšší STC navíc umožňuje přesnější regulaci teploty. Pro ochranu materiálu a z důvodu zabránění korozi [51] jsou tyto trysky často dodávány s niklovým povlakem [52]. Tyto trysky jsou použitelné přibližně do 500 °C [52], pořád ale nejsou tak tvrdé, jako trysky z kalené oceli, pro použití s abrazivními materiály je tedy kalená ocel vhodnější [53], měděné trysky s niklovým povlakem jsou však také použitelné [52].

Nerezová ocel je dalším materiálem používaným v tryskách. Poskytuje lepší odolnost proti opotřebením než trysky mosazné, umožňuje použít širší škálu filamentů, ale přesto se nedoporučuje pro častější tisk abrazivních materiálů [54]. Je také méně tepelně vodivá ve srovnání s mosazí a je použitelná do 500 °C [54].

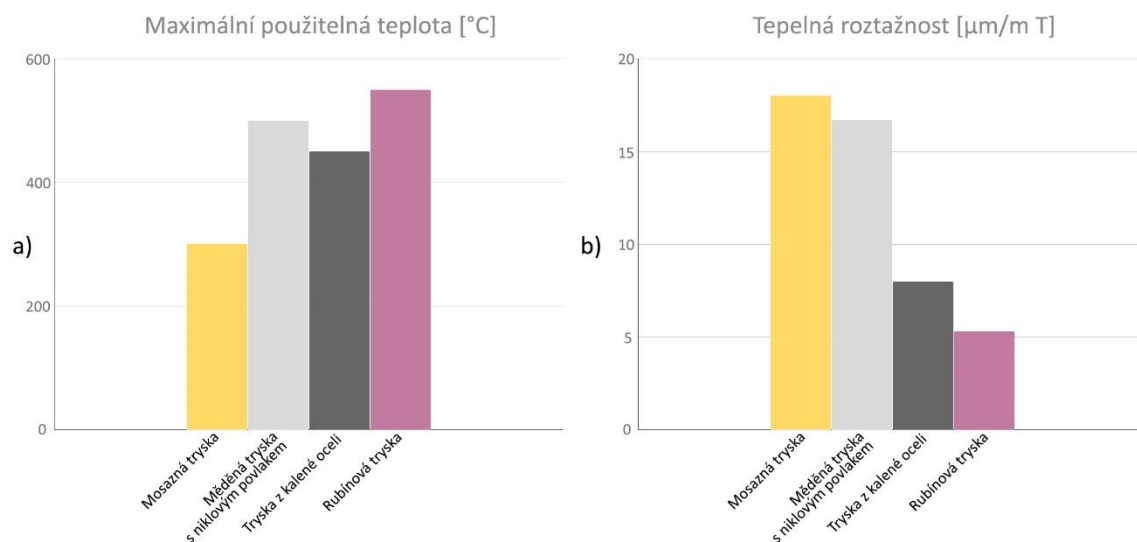
Trysky z kalené oceli jsou dostatečně odolné pro častý tisk z abrazivních materiálů [53]. Tento materiál má však velmi nízkou STC [53] a nahřívání může trvat déle [54]. Vzhledem k tomu, že jde o velmi tvrdý kov a obrábění otvoru u těchto trysek je problematické, vnitřní povrch není tak hladký jako tomu je u měkčích materiálů [54]. To může vést k nižší kvalitě tisku [54]. Tyto trysky jsou použitelné do 400–500 °C [53].

Rubínové trysky jsou zpravidla mosazné trysky (s potahem nebo bez něj), které mají na špičce rubín [55]. Otvor v rubínu bývá vyroben velmi přesně, jsou zde pouze malé tolerance průměru [55]. Rubínový hrot trysky zajišťuje výbornou odolnost proti opotřebením, což je užitečné při zpracování různých speciálních druhů filamentů [55]. Tyto trysky jsou použitelné do cca 550 °C [55, 56].

Porovnání vlastností mosazných, měděných s povlakem, kalených ocelových a rubínových zvěřejňuje např. výrobce trysek BROZZL. Níže v grafech lze vidět rozdíly mezi tvrdostí (obrázek 2a), STC (obrázek 2b), maximální použitelnou teplotou (obrázek 3a) a tepelnou roztažností (obrázek 3b).



**Obr. 2:** a) Porovnání tvrdosti u mosazných, měděných s niklovým povlakem, tvrzených ocelových a rubínových trysek, b) porovnání STC u mosazných, měděných s niklovým povlakem, tvrzených ocelových a rubínových trysek [2]



**Obr. 3:** a) Porovnání maximálních použitelných teplot u mosazných, měděných s niklovým povlakem, kalených ocelových a rubínových trysek, b) Porovnání tepelné roztažnosti u mosazných, měděných s niklovým povlakem, kalených ocelových a rubínových trysek [2]

### 1.3 Adheze polymerů a kompozitů k tiskové podložce

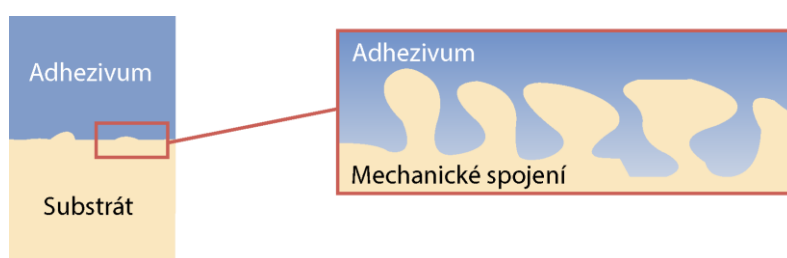
Adheze dílů k tiskové podložce hraje důležitou roli v procesu FFF 3D tisku [57]. Adheze tištěného polymeru nebo kompozitního materiálu k tiskové podložce znamená schopnost přilnout během tisku. Termín se používá, když se odkazuje na přilnavost mezi různými látkami [58]. Kritická je především adheze mezi první vrstvou tištěného modelu a tiskovou podložkou [59]. Bez dostatečné adheze se tištěný objekt vlivem tepelného smrštění může zdeformovat, díky čemuž pak není možné vytvořit definované geometrie [57]. Když tištěné díly nezůstanou na místě na tiskové podložce během procesu FFF 3D tisku, výtisk může být zkroucený, část může být posunutá, nebo se vůbec nemusí podařit model vytisknout [60]. U FFF 3D tiskáren

se jako materiál podložky využívá nejčastěji borosilikátové sklo, hliník, nebo ocel s PEI (Polyetherimide) vrstvou.

Adheze je fyzikální přilnavost povrchu jednoho materiálu k povrchu druhého [61]. Fyzikální pohled adheze popisuje [62]. Jak autor v této práci vysvětluje, správná adheze vyžaduje velmi úzký kontakt. Aby adhezivum přilnulo, je nutné povrch podkladu roztéct a navlhčit. Volná povrchová energie (povrchové napětí pro kapaliny) adheziva by proto měla být nižší než volná povrchová energie podkladu, aby se zajistilo dobré smáčení, což je první fáze při vytváření kvalitního lepeného spoje. Druhou fází je generování vlastních adhezních sil přes rozhraní. Různé síly, které mohou působit, jsou známé jako mechanismy adheze. Celkem známe několik mechanismů adheze, které popisuje [3], z čehož vychází popis v následujících kapitolách.

### 1.3.1 Teorie vzájemného mechanického spojení

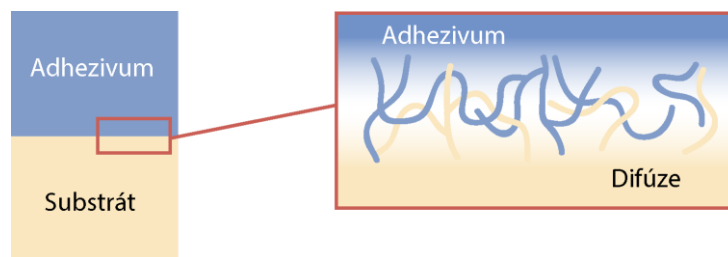
Teorie vzájemného mechanického spojení (obrázek 4) říká, že k adhezi dochází, když adhezivum pronikne do pórů, děr, štěrbin a jiných nepravidelností na lepeném povrchu podkladu a mechanicky se k podkladu přichytí. Adhezivum musí nejen smáčet podklad, ale také mít správné reologické vlastnosti, aby v přiměřené době proniklo do pórů a otvorů. Vzhledem k tomu, že dobrá adheze může nastat i mezi hladkými adhezními povrchy, je jasné, že i když vzájemné mechanické spojení pomáhá podporovat adhezi, nejedná se o kompletní vysvětlení. Teorie vzájemného mechanického spojení je nejběžnějším mechanismem adheze [63].



Obr. 4: Teorie vzájemného mechanického spojení [3]

### 1.3.2 Teorie difúze

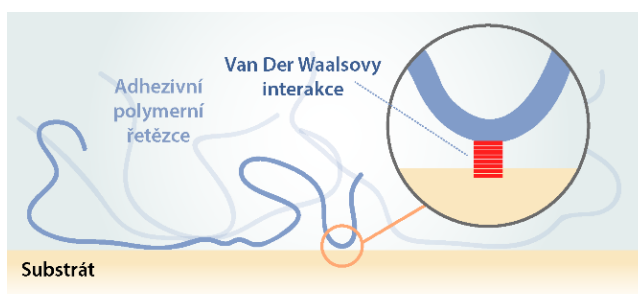
Teorie difúze (obrázek 5) přisuzuje adhezi polymerních materiálů k vzájemnému pronikání řetězců na rozhraní. Tato teorie vyžaduje, aby jak adhezivum, tak adherend byly polymery, které jsou schopné pohybu a jsou vzájemně kompatibilní a mísitelné. Parametry ovlivňující proces difúze jsou doba kontaktu, teplota, molekulová hmotnost polymerů a fyzikální forma (kapalina, pevná látka). Polarita obecně zvyšuje adhezi.



Obr. 5: Teorie difúze [3]

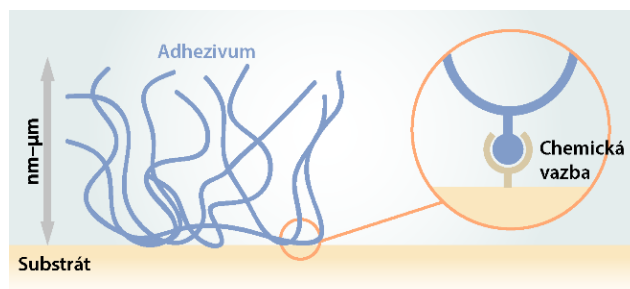
### 1.3.3 Teorie mezimolekulárních a chemických vazeb

Fyzikální adsorpce (obrázek 6) říká, že adheze je výsledkem těsného mezimolekulárního kontaktu mezi dvěma materiály a zahrnuje povrchové síly vyvíjené mezi atomy na dvou površích. Nejběžnější povrchové síly, které se tvoří na rozhraní adheziva a adherentu jsou Van Der Waalsovy síly. Kromě nich mohou k adhezním silám přispívat i acidobazické interakce a vodíkové vazby. Tato teorie je nejdůležitějším mechanismem pro dosažení adheze.



Obr. 6: Fyzikální adsorpce [3]

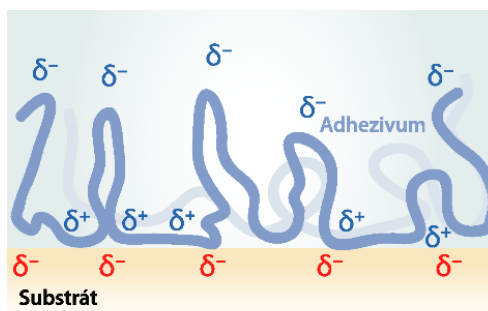
U chemisorpce (obrázek 7) se tvoří přes rozhraní primární chemické vazby. Chemické vazby jsou silné a významně přispívají k adhezi.



Obr. 7: Chemisorpce [3]

### 1.3.4 Teorie elektrostatických sil

Podmínkou elektrostatické teorie adheze (obrázek 8) je rozdíl v elektronegativitách adhezivních materiálů. Adhezní síla je vytvářena přenosem elektronů přes rozhraní vytvářející kladné a záporné náboje, které se navzájem přitahují. Pokud se například polymer dostane do kontaktu s kovem, elektrony se přenesou z kovu do polymeru a vytvoří se elektrická dvojrivrstva.



Obr. 8: Teorie elektrostatických sil [3]

### 1.3.5 Další příčiny adheze materiálů k tiskové podložce

Různé materiály k sobě přilnou z několika dalších důvodů [63]. Tuto problematiku u FFF 3D tisku vysvětluje Kujawa [63]. Jak autor popisuje, první vrstva plastu by měla přilnout k podložce a to by mělo být zachováno po celou dobu tisku. Plast se po extruzi ochlazuje a materiál zmenšuje své rozměry, což je způsobeno tepelnou smrštitivostí. Kvůli smrštění se první vrstva často odlepje od tiskové podložky FFF 3D tiskárny, problém bývá patrný především v rozích objektu. Nejběžnějšími materiály používanými při FFF 3D tisku jsou PLA a ABS, na kterých je možné problém názorně přiblížit. Pokud jde o PLA, problémy s adhezí řeší typicky zahřátí tiskové podložky až na přibližně 60 °C. ABS může způsobovat problémů více. Jeho lepicí schopnosti jsou nižší a koeficient tepelné roztažnosti vyšší. Jak vyplývá z [64], tepelná roztažnost popisuje změnu rozměrů předmětu při různých teplotách. Bez vyhřívání tiskové podložky není v podstatě možné tisknout [63]. I když tisková podložka dosáhne teploty nad 100 °C, může přesto docházet k problémům s odlepováním rohů [63]. Existuje mnoho potenciálních řešení problému adheze ABS [63]. U dalších polymerů jsou problémy s adhezí více či méně podobné adhezí ABS, např. u PC (Polycarbonate) je dosažení správné adheze ještě o něco komplikovanější a u některých polymerů může být podmínkou též zakrytovaná FFF 3D tiskárna.

RepRap [65] je komunitní projekt týkající se sebereplikace 3D tiskáren a na online fóru tohoto projektu se přímo od uživatelů FFF 3D tiskáren nachází mnoho návrhů na řešení problémů s adhezí. Také mnoho komerčních firem nabízí produkty určené k řešení problémů s adhezí. Ke každé kombinaci tisková podložka/polymer je tedy potřeba přistupovat individuálně. Pro zvýšení adheze lze využít např. PI (Polyimide) pásku, PEI pásku, PET (Polyethylentereftalate) pásku, případně i maskovací pásku [60]. Nespornou výhodou PI a PEI pásky je odolnost vysokým teplotám. Kromě toho lze použít různá lepidla, např. vodou rozpustná lepidla, lak na vlasy, dále lze pro zvýšení adheze mírně zvýšit drsnost povrchu pásky jejím broušením apod. [66]. Vhodným řešením může být také tisknout na desku nebo pásku ze

stejného materiálu, kterým se bude tisknout [66]. Kromě toho lze využít komerční 3DLAC (lak pro zlepšení přilnavosti dílu k tiskové podložce) [67]. Ten však při vyšších teplotách podložky ztrácí své vlastnosti. Pro vyšší teploty podložky je možné využít komerční lepidlo Nano Polymer Adhesive od Vision Miner [68], které funguje i při vyšších teplotách. Jednotlivé možnosti lze různě kombinovat, např. velmi účinným řešením je kombinace PI pásky s Nano Polymer Adhesive [68].

Spoerk a kol. [66] však uvádí, že nanášení dalších materiálů na tiskovou podložku může zvýšit riziko vzniku nerovných ploch díky překrývajícím se švům, záhybům nebo vzduchovým bublinám. Autor uvádí, že pokud je to u dané kombinace tiskové podložky a polymeru možné, je v této souvislosti praktickým řešením pouhé zvýšení teploty tiskové podložky, čímž selepší adheze tištěného materiálu k tiskové podložce během tisku. Bezprostředně po tisku však nemusí být při zvýšené teplotě tiskové podložky dosažitelné nedestruktivní odstranění potištěného dílu. Vhodné je proto nejprve tiskovou podložku ochladit, resp. nechat vychladnout na určitou teplotu, při které jsou adhezní síly dostatečně sníženy.

## 2 Tepelně-technické vlastnosti materiálů

### 2.1 Sdílení tepla

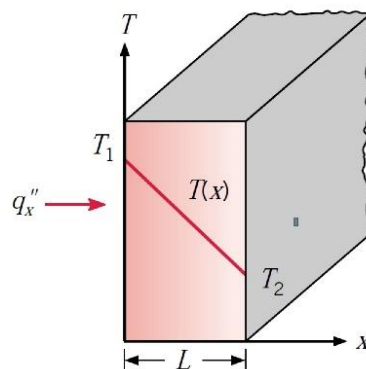
Při přenosu tepla materiálem dochází k tepelné výměně [69]. Vedení tepla lze chápat jako přenos energie z míst o vyšší teplotě (větší kinetická energie částice látky) do míst o nižší teplotě (menší kinetická energie částice látky) v důsledku interakcí mezi částicemi [4, 70]. Při tom nedochází k pohybu prostředí [70]. Sdílení tepla může být uskutečněno také prouděním při zahřívání tekutin [70]. To se skládá ze dvou mechanismů, a to z přenosu energie v důsledku náhodného molekulárního pohybu a z hromadného nebo makroskopického pohybu tekutiny [4]. Posledním mechanismem sdílení tepla je záření, kdy k přenosu tepla dochází díky vyzařování a pohlcování elektromagnetického záření [70].

Pokud měníme teplotu určitého materiálu, mění se také jeho vlastnosti [70]. Pokud mají dvě tělesa různé teploty a existuje mezi nimi tepelný kontakt, jejich teploty se postupně vyrovnávají, tedy pokud nedojde k chemické reakci [70].

Pro přenos tepla je důležitá rovnice známá jako Fourierův zákon, která říká, kolik tepelné energie projde plochou za jednotku času (hustota tepelného toku) [4] a je ho možné popsat rovnicí 1:

$$q_x = -k \frac{dT}{dx} [4] \quad (1)$$

Kde  $q_x$  je tepelný tok ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) ve směru  $x$  na jednotku plochy kolmé ke směru přenosu,  $k$  je měrná tepelná vodivost ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), a  $dT dx^{-1}$  je gradient tepla [4]. Záporné znaménko rovnice značí, že tepelný tok má opačný směr než tepelný gradient, teplo se totiž přenáší ve směru klesající teploty [4, 71]. Tepelný tok vedením je znázorněn na obrázku 9.



Obr. 9: Ukázka tepelného toku vedením ve směru  $x$  [4]

V popsaném případě byl tepelný tok kolmý k ploše průřezu libovolné plochy. Vektor tepelného toku lze rozložit na jednotlivé komponenty, potom lze rovnice (rovnice 2) vyjádřit následovně:

$$q_x = -k \frac{\partial T}{\partial x}; q_y = -k \frac{\partial T}{\partial y}; q_z = -k \frac{\partial T}{\partial z} \quad [4] \quad (2)$$

Čím vyšší je tedy měrná tepelná vodivost, čím vyšší je gradient teploty, a čím menší je tloušťka materiálu, tím víc se zvyšuje hustota tepelného toku [72].

## 2.2 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je transportní vlastnost [4], jedná se o fyzikální veličinu, vyjadřuje schopnost přenášet energii vedením a říká, jak rychle se bude teplo v materiálu přenášet [73]. Jinými slovy charakterizuje přenos tepla z jedné části materiálu do druhé, se kterou je v kontaktu a je definována jako schopnost materiálu přenášet teplo. Abychom mohli použít Fourierův zákon, musíme znát STC materiálu [4]. Měrná tepelná vodivost, resp. součinitel tepelné vodivosti je jeden z nejdůležitějších parametrů týkající se tepelných vlastností materiálů. Je to hodnota vždy charakteristická pro daný materiál a závisí na teplotě, fyzikálních vlastnostech materiálu, obsahu vody a tlaku na materiál [74] a definuje, jaké množství tepla projde za jednotku času daným materiálem, aby byl na jednotkovou délku jednotkový teplotní spád [75].

Měrnou tepelnou vodivost lze popsat rovnicí 3:

$$k_x \equiv -\frac{q_x}{\partial T / \partial x} \quad [4] \quad (3)$$

Kde  $k$  je měrná tepelná vodivost a pro izotropní materiály  $k_x = k_y = k_z$ ;  $q_x$  je hustota tepelného toku a  $\partial T / \partial x^{-1}$  je gradient tepla [4].

V případě, že jsou pevné látky složeny z volných elektronů a atomů vázaných v mřížce (kovy, obecně vodiče), transport tepelné energie je způsoben jak transportem volných elektronů, tak i fonony [4], tj. kvanty tepelných vln – vlnovými balíky. Ty mohou být akustické nebo optické. Jak napovídá název, ty druhé jsou spojeny s polarizací látky. Akustické fonony jsou spojeny s pohybem celých elementárních buněk vůči sobě, zatímco optické fonony jsou spojeny s pohybem atomů vůči sobě v rámci elementární buňky. Optické fonony mají zpravidla malou grupovou rychlost a na tepelné vodivosti se příliš nepodílejí. V čistých kovech dominuje k přenosu tepla vedením příspěvek elektronů ( $k_e$ ), ale je zde i příspěvek fononu ( $k_{ph}$ ), zatímco

v nevodících a u polovodičů je dominantní příspěvek pouze  $k_{ph}$  [4]. Celková STC je pak součtem uvedeným v rovnici 4:

$$k = k_e + k_{ph} [4] \quad (4)$$

Kde  $k$  je celková STC,  $k_e$  je příspěvek elektronů a  $k_{ph}$  je příspěvek fononů.

Pravidelnost mřížkového uspořádání má důležitý vliv na  $k_{ph}$ , krystalické materiály mají obecně vyšší  $k$  než amorfni materiály [4]. Jakékoliv nepravidelnosti (neperiodičnosti) struktury – obecně defekty, vedou k rozptylu fononů a poklesu tepelné vodivosti oproti dokonalému krystalu téhož složení. Přesto i u krystalických nekovových pevných látek (např. oxid berylnatý) může být  $k_{ph}$  poměrně velká a překračovat hodnoty  $k$  související s dobrými vodiči, jako je např. hliník [4].

### 2.3 Tepelná kapacita

Tepelná kapacita  $c_p$  ( $\text{J K}^{-1}$ ) je vlastnost materiálu absorbovat teplo, když se ohřívá, a uvolňovat teplo, když se ochlazuje [76]. Měrná tepelná kapacita je potom vztažena na hmotnost látky ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) [76]. Značí, jaké množství tepla je potřebné k vytvoření jednotkové změny teploty v jednotkové hmotnosti materiálu [77]. Matematicky lze měrnou tepelnou kapacitu  $c_p$  popsat pomocí rovnice 5:

$$c_p = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)} [76] \quad (5)$$

Kde  $c_p$  je měrná tepelná kapacita,  $Q$  je teplo dodané látce,  $m$  je hmotnost,  $T_2 - T_1$  je teplotní rozdíl před a po ohřevu nebo chlazení [76].

### 2.4 Tepelná difuzivita

Dalším důležitým parametrem je tepelná difuzivita  $\alpha$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ), což je poměr měrné tepelné vodivosti  $k$ , měrné tepelné kapacity  $c_p$  a hustoty  $\rho$  [4, 78] a lze jí zapsat pomocí rovnice 6:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} [4] \quad (6)$$

Tepelná difuzivita  $\alpha$  v podstatě určuje difúzi tepla vzorkem [78]. Jedná se o schopnost materiálu vést tepelnou energii ve srovnání s jeho schopností akumulovat tepelnou energii [4]. Jedná se tedy o schopnost látky reagovat na změnu teploty při nestacionárním šíření tepla [79], materiály s vysokou hodnotou  $\alpha$  budou rychle reagovat na změny teplot v prostředí, zatímco materiály s nízkou hodnotou  $\alpha$  budou reagovat pomaleji a dosažení nové rovnovážné podmínky bude trvat déle [4].

## 2.5 Tepelná efuzivita

Dalším parametrem je tepelná efuzivita  $e_s$  ( $\text{W s}^{1/2} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ) [78]. Ta je definována rovnicí 7:

$$e_s = \sqrt{k \rho c_p} \quad [78] \quad (7)$$

Kde  $e_s$  je tepelná efuzivita,  $k$  je měrná tepelná vodivost,  $\rho$  je hustota a  $c_p$  je měrná tepelná kapacita.

Jedná se o schopnost vzorku vyměňovat teplo s okolním prostředím, a proto je důležitým parametrem pro procesy povrchového ohřevu a chlazení [78]. Hlavní rozdíl mezi tepelnou difuzivitou a tepelnou efuzivitou spočívá v tom, že difuzivita je objemovou vlastností vzorku, zatímco efuzivita je povrchovou vlastností [78].

### 3 Dělení Polymerů

Polymery vykazují velmi širokou škálu vlastností, od pružných elastomerů až po tvrdé plasty, proto je důležité je nějakým způsobem rozdělit. Polymery můžeme dělit na pružné a tvárné elastomery (především kaučuky), u kterých díky vulkanizaci nedochází k plastickému toku, dále na termoplasty a reaktoplasty, které jsou na rozdíl od elastomerů za běžných podmínek tvrdé, při zvýšené teplotě je lze ale také tvarovat a u termoplastů dochází při dostatečně vysoké teplotě k nevratnému toku [80]. Termoplasty lze navíc ohřívat a tvarovat opakovaně, jelikož do kapalného stavu přechází tavením, čehož lze využít u FFF AM.

#### 3.1 Termoplasty amorfnní a krystalinické

Důležité je také dělení podle nadmolekulární struktury. Nejnižším stupněm uspořádání polymeru jsou globule (polymerní klubka), které vykazují amorfnní, neuspořádanou strukturu, proto jsou takovéto polymery nazývány jako amorfnní [19]. Klubka takovýchto makromolekul jsou do určité míry vzájemně propletena a v tuhém stavu zůstává fixována nahodilá struktura [19]. Amorfnní polymery jsou běžně průhledné, tedy pokud jsou nebarvené nebo neobsahují anorganická plniva, jelikož zde nedochází k rozptylu světla [81]. Mezi amorfnní termoplasty patří například PC, PMMA (Polymethyl Methacrylate), ABS, PS (Polystyrene) apod. [81].

Existují také polymery s vyšší formou uspořádanosti, které jeví náznaky krystalizace [19]. Jejich formou uspořádanosti jsou paralelně sdružené řetězce [19]. Polymery krystalické se však v praxi nevyskytují, žádný polymer není zcela krystalický [82]. V polymeru se však mohou vyskytovat krystalické domény s oblastmi s amorfnní strukturou [19]. Obsah uspořádaných řetězců bývá od 0 % do 95 % a takovéto polymery se nazývají semikrystalické nebo krystalinické [19]. Semikrystalické polymery bývají neprůhledné, jelikož zde dochází k rozptylu světla [83]. Mezi semikrystalické polymery patří například PET, PLA, POM (Polyoxymethylene), PEEK (Polyetheretherketone), PPS (Polyphenylene Sulfide) a další. Mezi krystalinickými a amorfnními polymery však bývá tenká hranice, např. PEEK se může nacházet jak v amorfnním, tak semikrystalickém stavu s různým podílem krystalické fáze  $X$  [84].

#### 3.2 Fyzikální a skupenské stavy polymerů

Polymery se mohou vyskytovat v několika skupenských a fyzikálních stavech, což podrobně popisuje [19]. Jak autor v [19] uvádí, u polymerů připadá v úvahu pouze kapalný a tuhý stav, polymery se v plynném stavu nevyskytují. Fyzikálních stavů nacházíme u polymerů více. V různých stavech polymer vykazuje výrazně odlišné fyzikální vlastnosti a deformační chování. Jedná se o tuhý krystalický stav, tuhý amorfnní neboli sklovitý stav, kaučukovitý stav

a plastický stav. Existence těchto stavů je závislá na tepelném pohybu makromolekul a jejich segmentů, proto se zmíněné stavy pojí vždy s určitou teplotní oblastí. Pokud je teplota dostatečně nízká a pohyb makromolekul je nemožný, nachází se polymer v pevném stavu. Se zvyšující se teplotou dochází ke změnám. U krystalinického polymeru dochází při určité teplotě k tání krystalů ( $T_m$ ) a polymer pak přechází do plastického stavu. Až do  $T_m$  si však tyto polymery zachovávají vlastnosti typické pro tuhý stav. Je-li kapalina či tavenina ochlazována rychle, nemusí ke krystalizaci z kinetických důvodů vůbec dojít [16]. Při  $T_m$  se skokově mění i objem, při ochlazování se po zkrystalizování nejčastěji skokově zmenší [16].

U amorfních polymerů dochází teplem k uvolnění pohybu segmentů makromolekul a polymer při dané teplotě přechází ze sklovitého do kaučukovitého stavu ( $T_g$ ), ve kterém jsou sice makromolekuly vzájemně propleteny, ale tyto propletené řetězce nemohou zabránit vzájemnému posunu makromolekul, proto je při zatížení možné sledovat nevratnou deformaci (kríp) a uvolnění napětí při konstantní deformaci (relaxace) [19]. V oblasti  $T_g$  se mění také viskozita, rychlost difuze molekul, rychlost relaxace mechanického napětí apod. [16]. Dalším zvyšováním teploty přechází polymer při  $T_f$  do plastického stavu [19].

Jak z popisu vyplývá, u teoretických krystalických polymerů lze nalézt teplotu  $T_m$ , u amorfních polymerů  $T_g$  a  $T_f$  a u semikrystalických  $T_g$ ,  $T_m$  i  $T_f$ . Přechody mezi jednotlivými stavy kromě  $T_m$  se uskutečňují vždy v určitém teplotním intervalu [19]. Teplota tání krystalů je přechod prvního řádu, kde se termodynamické funkce jako objem, entalpie a entropie mění skokem [16]. U fázových přechodů druhého řádu se skokově mění první derivace termodynamických veličin jako koeficient roztažnosti a stlačitelnosti a tepelná kapacita [16]. Takové chování jeví skelný přechod [16].

Teploty  $T_m$  a  $T_f$  se většinou v materiálových listech nevyskytují, lze je však stanovit experimentálně. Při navazujícím zpracování polymerů mohou být teploty zpracování různé. Názorně to lze demonstrovat na teplotách FFF 3D tisku a teplotách extruze při výrobě tiskové struny. Dizon a kol. [35] uvádí, že se materiál zahřívá na  $T_f$  a vrstva po vrstvě se následně tiskne požadovaný objekt. Dle studie [85] by měla být navíc teplota tisku velmi dobře optimalizována, aby nedocházelo k nežádoucím komplikacím a zhoršeným vlastnostem vytištěného objektu. Ačkoliv byla vyzkoušena pro filament z PC (Makrolon® 2407) ideální  $T_p$  (teplota tisku) mezi 280–290 °C, pro stejný materiál byla při extruzi na dvojšnekovém extrudéru Brabender TSE 20/40 optimální teplota topných zón 215–230 °C [86]. Do určité míry se lze řídit také hodnotami indexu toku taveniny (MFI) [87]. Ten se stanovuje vytlačováním roztaveného polymeru z válce plastometru tryskou, za určité teploty při zatížení, přičemž se vyjadřuje množství taveniny

(g, cm<sup>3</sup>) vytlačené tryskou za deset minut [88]. Vždy je potřeba ale brát zřetel na to, jakým způsobem se bude termoplast zpracovávat.

Na  $T_g$  má vliv mnoho faktorů, které popisuje Meissner [16]. Jak autor v [16] uvádí, důležitá je chemická konstituce polymeru. Čím jsou řetězce polymeru méně ohebné, a čím je větší hustota kohezní energie polymeru, tím vyšší je  $T_g$ . Nejnižší  $T_g$  mají ohebné řetězce s malou mezimolekulovou přitažlivostí jako například PE (Polyethylene). Nesymetrická substituce, aromatické řetězce či neohebnost substituentu  $T_g$  výrazně zvyšují, zatímco prodlužování postranního alkylu či blokování např. karboxylových skupin esterifikací  $T_g$  snižují.

Existuje mnoho dalších faktorů, které snižují či zvyšují  $T_g$ , jedná se o faktory jak vnitřní, tak vnější.

V této práci je ale nejdůležitější vliv plniva. Meissner [16] uvádí, že plnivo způsobuje imobilizaci malé vrstvy polymeru na fázovém rozhraní (polymer/plnivo), nicméně v hlavní části polymerní fáze zůstává pohyblivost molekul stejná, proto je vliv plniva na  $T_g$  malý. Autor dále uvádí, že plnivem lze však výrazně zvýšit tvarovou stálost. Fylianov [89] ale uvádí, že u epoxidových pryskyřic změna v  $T_g$  po přidání plniva je, nicméně také uvádí to, že i když ve většině případů se  $T_g$  zvýší, může se stát i opačný případ, kdy se  $T_g$  sníží, což bylo zaznamenáno u epoxidových pryskyřic plněných dutými mikrokuličkami vyrobenými z natroborosilikátového skla. Droste a kol. [90] zjistili zvýšení  $T_g$  u fenoxylové pryskyřice při použití 40 obj. % plniva v polymeru o 4–5 °C při použití skleněných kuliček (glass beads) jako plniva a zvýšení o 8–9 °C při použití attapulgitu (koloidní magnesium-aluminium hydrosilikát) jako plniva. Chen a kol. [91] zjistili, že přidání 2 hm. % attapulgitu do PMMA způsobilo zvýšení  $T_g$  o 13,2 °C, nicméně nutno podotknout, že attapulgit před použitím modifikovali. Oral a kol. zjistili, že se přidáním 5 hm. % organicky modifikovaných vrstevnatých silikátů do PMMA matrice zvýšilo  $T_g$  o 8,5 °C [92].

### 3.2.1 Měření $T_g$ a jiných přechodů u polymerů

Teploty skelného přechodu se dají měřit pomocí různých metod termické analýzy, kde se sledují fyzikální vlastnosti v závislosti na teplotě, a tak lze sledovat efekty probíhající u daného materiálu při zahřívání či ochlazování, případně také pochody při konstantní teplotě v závislosti na čase [93]. Sledované efekty mohou být doprovázeny změnou hmotnosti, změnou objemu, změnou energie (uvolnění či spotřebování), změnou vodivosti apod. [93]. Jak uvádí Hutchinson [94], k měření  $T_g$  lze využít DSC (Differential Scanning Calorimetry), DMA (Dynamic Mechanical Analysis), TMDSC (teplotně modulované DSC), Mettler Toledo [5] zmiňuje navíc

také TMA (Thermomechanical Analysis), a jak uvádí Rieger [95], k měření  $T_g$  lze použít i DTA (Differential Thermal Analysis). Teplotu skelného přechodu lze stanovit také dilatometricky [16].

### **Dynamická mechanická analýza**

Dynamická mechanická analýza je technika, která se používá pro měření mechanických vlastností viskoelastických materiálů [96]. Je zde využita periodická síla a měřená veličina je modul pružnosti v závislosti na teplotě se zvolenou frekvencí [5]. Technika DMA je popsána podrobněji v práci [97]. Jak [97] uvádí, vzorek je cyklicky namáhám měnícím se mechanickým napětím, či je cyklicky deformován na daný stupeň deformace. Může být zatěžován v tahu, tlaku, ohybu nebo smyku. Obvykle se setkáme s komplexním dynamickým modulem pružnosti. Ten má reálnou a imaginární složku. Reálná složka komplexního modulu  $E'$  je soufázový dynamický modul pružnosti. Tato složka představuje míru ideálně elastického odporu materiálu proti pružnému dynamickému napětí za stanovených frekvencí a teploty. Imaginární složka komplexního modulu  $E''$  představuje ztrátový dynamický modul. Tato složka vyjadřuje přenos energie a je úměrná množství energie mezi molekulami. Charakterizuje mechanické ztráty a určuje, kolik energie se přemění v teplo v průběhu jedné periody deformace. Při nízkých teplotách a vysokých frekvencích se blíží nule, jelikož makromolekuly nereagují na vnější zatížení. Pokud se tyto dvě veličiny mění (zvyšují pro teplotu a snižují pro frekvenci), energie se absorbuje a přeměňuje na teplo.

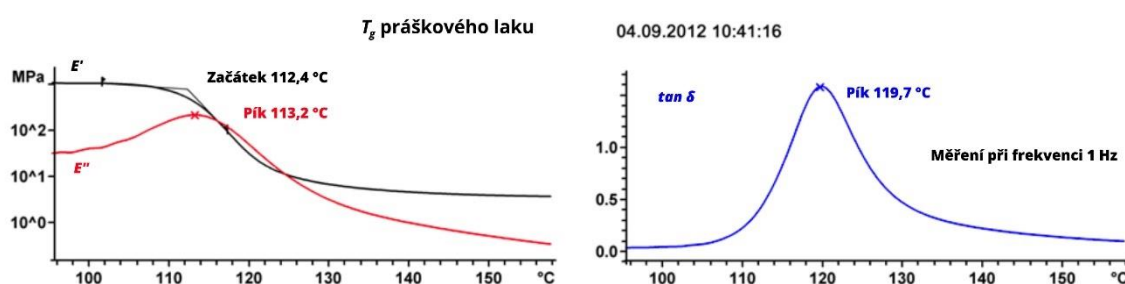
Ztrátový faktor,  $\tan \delta$  charakterizuje tlumící schopnosti a vyjadřuje vnitřní tření segmentů makromolekul. Vyjádřit lze podle rovnice 8:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad [97] \quad (8)$$

Kde  $\tan \delta$  je ztrátový faktor,  $E''$  je ztrátový dynamický modul a  $E'$  je soufázový dynamický modul.

Výsledek z měření  $T_g$  metodou DMA při frekvenci 1 Hz uveden v [5] je ukázán níže (obrázek 10.). V levé části obrázku značí černá křivka soufázový dynamický modul  $E'$  a červená křivka ztrátový dynamický modul  $E''$  (vyjádřeného logaritmicky, jelikož změna modulu je při  $T_g$  velká) jako funkci teploty. V pravé části značí modrá křivka ztrátový faktor  $\tan \delta$ , což je poměr ztrátového a soufázového dynamického modulu. Změna křivky (pík) obecně značí  $T_g$ . Jedna z uvedených teplot (112,4 °C; 113,2 °C; 119,7 °C) je pak považována za  $T_g$ . Vždy je však nutné u výsledků uvést použitou frekvenci. Jak k naměřeným parametrům přistupovat popisuje

Whitcomb [98]. Jak Whitcomb [98] uvádí,  $E'$  poskytuje typicky nejnižší hodnotu  $T_g$ . Tato hodnota je dobrým indikátorem toho, při jakých teplotách začíná selhávat mechanická pevnost materiálu a je užitečná pro stanovení použitelného rozsahu teplot. Vzhledem k tomu, že se však počítá z průsečíku, kreslených tečen, vyžaduje tento výběr více pečlivosti. Oproti tomu určení  $T_g$  z  $E''$  či  $\tan \delta$  není na interpretaci tak náročné, protože tyto dva signály vykazují zřetelný vrchol a  $T_g$  je teplotou na vrcholu. Vrchol  $E''$  vykazuje obvykle vyšší  $T_g$  než je  $T_g$  vyhodnocené prostřednictvím  $E'$  a nižší  $T_g$  než je  $T_g$  vyhodnocené prostřednictvím  $\tan \delta$ . Teplota skelného přechodu se však mění s použitou frekvencí, proto by měla být použita taková frekvence, při které bude materiál následně používán [5].



Obr. 10: Modelové DMA křivky [5]

Dynamiccká mechanická analýza poskytuje vyšší hodnoty  $T_g$  než metody DTA a DSC [95]. Jak bylo ale zjištěno přezkoumáním velkého množství polymerů, nemusí to být vždy pravda, třeba když se použijí u DMA nižší frekvence, jako např. 1 Hz [95].

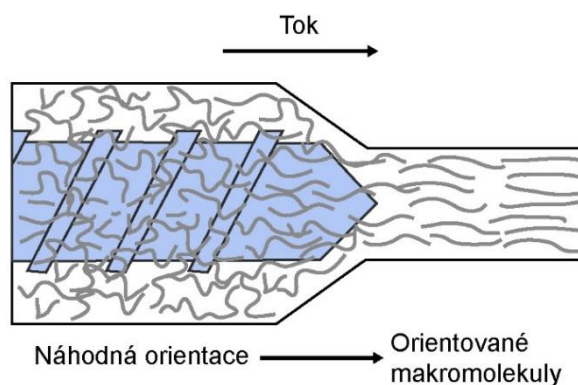
## 4 Vliv krystalinity a molekulové orientace makromolekul na tepelnou vodivost polymerů

Krystalinita semikrystalických polymerů a molekulární orientace polymeru jsou považovány za důležité faktory ovlivňující TC polymerních materiálů [99]. Obecně mají krystalické materiály vyšší TC než amorfnní materiály, protože pravidelnost uspořádání mřížky má důležitý vliv na  $k_{ph}$  [4]. Náhodná konformace řetězců (včetně různých nedokonalostí u reálných krystalů) způsobuje rozptyl fononů, v ideální krystalové mřížce by byla střední volná dráha (průměrná vzdálenost, kterou pohybující se částice urazí, než změní svůj směr nebo energii díky kolizi s jinou částicí) nekonečná [100]. Pokud jde o orientaci makromolekul, rovnoběžně se směrem orientace  $k_{\parallel}$  významně roste s rostoucím stupněm jednoosého napětí, zatímco kolmo ke směru orientace  $k_{\perp}$  mírně klesá [99]. Tyto poznatky podrobně shrnuje Choy [101]. Jak autor v této studii popisuje, výraznějšího zvýšení TC je dosahováno u semikrystalických polymerů, jejichž struktura vede k výraznějším změnám. U PE autoři prezentují hodnoty  $k_{\parallel}$  až cca

$1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , u ostatních semikrystalických polymerů jako PP (Polypropylene), PET a POM lze dosáhnout maximální zvýšení  $k_1$  o něco menší  $\sim 0,3\text{--}0,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . U amorfních polymerů jako PMMA, PET, PEMA (Polyethyl Methacrylate), PVC (Polyvinyl Chloride), ataktický PP, PIB (Polyisobutene), PC, ale i dalších polymerů je maximální nárůst  $k_1$  výrazně menší, přibližně v rozmezí  $\sim 0,10\text{--}0,22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Největší nárůsty jsou u semikrystalických polymerů při teplotách okolo 100 K (autoři ale neuvádějí data při vyšších teplotách), u amorfních polymerů při teplotách výrazně vyšších než 100 K. Při nižších teplotách jsou hodnoty STC menší, což je alespoň částečně způsobeno relativně nízkým dosažitelným poměrem dloužení. V této studii autor prezentuje data pro vybrané polymery; předpokládá však, že hlavní rysy budou podobné i pro ostatní semikrystalické polymery. V pozdější studii Choy a kol. [84] uvádějí zvýšení  $k_1$  pro PEEK, ale změna nebyla tak výrazná,  $k_1$  byla v rozmezí přibližně  $0,19\text{--}0,65 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  v závislosti na teplotě, krystalinitě polymeru a dosažené molekulární orientaci.

#### 4.1 Dloužení u FFF 3D tisku

Při konvenčním zpracování polymerní taveniny lze orientaci polymerního řetězce zvýšit například extruzí, tažením, válcováním a vysokotlakou krystalizací [102]. Při výrobě filamentů dochází k molekulární orientaci během extruze, kdy je roztavený polymer natahován, v důsledku přirozeného napětí aplikovaného na makromolekuly [103], jak je znázorněno na obrázku 11.



**Obr. 11:** Molekulární orientace při výrobě filamentu

Fundamentální pohled na molekulární orientaci během extruze včetně jejího dopadu je vysvětlen v [103]. Jak je v tomto zdroji uvedeno, pokud se vlákno rychle ochladí, je tato orientace do značné míry zachována. Určitá orientace v matrici je nevyhnutelná a velikost závisí na výstupní rychlosti. Jakmile je však vlákno znovu zahřáto na teplotu, která umožňuje molekulárním řetězcům vrátit se do jejich uvolněného stavu, molekulární orientace není zachována.

Tento jev tedy pravděpodobně nebude mít žádný pozitivní vliv na vlastnosti finálního 3D tištěného dílu a orientace může mít dokonce negativní vliv, protože může ovlivnit smrštění a/nebo změnu tvaru po přetavení a ochlazení.

Orientaci makromolekul lze ale dosáhnout i pomocí FFF 3D tisku, i když jen velmi málo autorů se do současnosti věnovalo tématu, kde dochází k dloužení vlákna při 3D tisku a je zapotřebí dalšího výzkumu. Při výrobě 3D tištěných plastových dílů nejsou polymerní řetězce ve většině případů orientovány, protože teplotní rozsah, ve kterém lze orientaci účinně provádět, je relativně úzký, a dosažení molekulární orientace je proto poměrně obtížné [104]. Na rozdíl od počáteční molekulární orientace přítomné ve filamentu mohou smykové efekty ve FFF 3D tiskárně vyvolat určitou molekulární orientaci, která zcela závisí na dostupném čase a teplotě [105]. Při teplotách pod  $T_m$  nebo  $T_f$  polymeru je síla potřebná pro mechanickou deformaci příliš vysoká a při teplotách blízkých  $T_m$  nebo  $T_f$  mohou makromolekuly polymeru rychle relaxovat do náhodného stavu, takže je obtížné dosáhnout molekulární orientace pomocí 3D tisku [104]. Pro úspěšnou molekulární orientaci je zapotřebí existence určitého časového intervalu [106].

Pouze několik studií se zaměřilo na molekulární orientaci u 3D tisku. Mezi nimi Ghodbane a kol. [104] si kladl za cíl zvýšit mechanické vlastnosti poly(desaminotyrosyl-tyrosindodecyldodekandioátu), ale lze předpokládat, že tento postup také zvýší  $k_1$ . Jak autoři uvádějí, vysokého stupně molekulární orientace srovnatelného s dlouženými vlákny lze při FFF 3D tisku dosáhnout pohybem tiskové hlavy dostatečně vysokými rychlostmi. Optimálním kombinováním parametrů podmínek tisku, jako je rychlost tisku, průměr trysky, tlak v extrudéru a teplota je možné udržet polymer v polotuhém stavu na špičce trysky, což umožňuje, aby byl polymer před ochlazením do pevného stavu dloužen.

Při použití středovzdušného tisku (velký odstup od tiskové podložky a velmi vysoká rychlost tisku od 2 do 10 mm s<sup>-1</sup>) autoři v [104] zjistili, že molekulární orientace roste lineárně s rychlostí tisku. K dosažení stejné orientace při vyšších teplotách byly zapotřebí vyšší rychlosti. Molekulární orientace byla nižší než u dloužených vláken o 7 % při 140 °C, respektive o 4 % při 160 °C, míra dloužení byla porovnávána pomocí tepelného smrštění. Autoři to však vyhodnotili jako vysokou orientaci. Když autoři tiskli přímo na tiskovou podložku při menších rychlostech tisku (1–2,5 mm s<sup>-1</sup>), výsledky tepelného smrštění ukázaly výrazně nižší molekulární orientaci ve srovnání s dlouženým vláknem, ale molekulární orientace rostla i v tomto případě lineárně s rychlostí tisku.

Verbeeten a kol. [105] se také zaměřili na mechanické vlastnosti polymeru. Autoři zjistili, že nejvyššího stupně orientace u ABS tištěného při rychlostech  $5 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $20 \text{ mm s}^{-1}$  a  $35 \text{ mm s}^{-1}$  bylo dosaženo při nejvyšší rychlosti. Autoři orientaci hodnotili podle rozměrových změn po dodatečném temperování za takových teplot, aby docházelo k tepelnému smrštění. Zjistili, že orientace tištěné části je o něco méně významná než orientace samotného filamentu. Ve všech případech došlo ke smrštění zkušebních těles: u samotného vlákna o 30,5 % na délku, 20,6 % na šířku a 20,6 % na výšku. Při rychlosti  $35 \text{ mm s}^{-1}$  bylo smrštění vytištěných vzorků 19,9 % na délku, 3,6 % na šířku a 26,7 % na výšku. Při jiných rychlostech bylo smrštění vzorku o něco menší a při nejnižší rychlosti bylo nejméně významné.

Vyšší orientaci s vyšší rychlostí tisku ( $9 \text{ mm s}^{-1}$ , resp.  $35 \text{ mm s}^{-1}$ ) uvedli také Verbeeten a kol. ve studii [107], kdy autoři pracovali se vzorky z PLA. Je třeba poznamenat, že použité rychlosti tisku lze označit jako stále relativně pomalé.

Přestože Verbeeten a kol. [105] zdůrazňují, že rychlost tisku je zodpovědná za molekulární orientaci a dlužení polymerního řetězce, autoři na druhou stranu také došli k závěru, že to není jediný důležitý parametr. Verbeeten a kol. [105] měli různá nastavení tisku a teplota tiskové podložky byla nastavena na  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , zatímco Ghodbane a kol. [104] nechali tiskovou podložku při pokojové teplotě bez zahřívání. Vysoká teplota tiskové podložky je rozhodující pro tisk mnoha polymerů, a proto může hrát důležitou roli i u kompozitních termoplastů pro aplikace, kde je požadovaná zvýšená TC.

Důkaz, že rychlost tisku není jediným důležitým parametrem, potvrzuje i Ghodbane a kol. [104], kteří pozorovali molekulární orientaci při tisku poly(desaminotyrosyl-tyrosindodecyldodekanedioátu). V jejich kontrolním testu byla výsledná molekulární orientace PLLA (Poly-L-Lactid) významně nižší. Některé známky orientace autoři pozorovali pouze při rychlosti  $4 \text{ mm s}^{-1}$  (autoři testovali rychlosti tisku od 2 do  $12 \text{ mm s}^{-1}$ ). Tyto poznatky připisují skutečnosti, že výsledná orientace molekul závisí spíše na kombinaci všech parametrů, nikoli pouze na rychlosti tisku. Podle autorů je rozhodujícím kritériem pro orientaci polymeru tokem indukovaná orientace a schopnost udržet orientaci během ochlazování polymeru. Autoři připisují horší výsledky u PLLA ostřejšímu přechodu tání ve srovnání s Poly(desaminotyrosyl-tyrosindodecyldodekandiátem).

Kromě toho Liu a kol. [28] zjistili, že STC vzorků s 20 hm. % h-BN (Hexagonal Boron Nitride) se trochu zvýšila, když byla rychlost tisku zvýšena v několika intervalech z 10 na  $200 \text{ mm s}^{-1}$ . Autoři uvádějí, že to může být způsobeno tím, že zvyšující se rychlost tisku mění

více stupeň orientace h-BN v TPU (Thermoplastic Polyurethane), lze ale předpokládat, že zde vzniká i molekulární orientace. Je zapotřebí více studií krystalinity a zejména molekulární orientace, protože vliv parametrů a podmínek tisku na TC je pro různé polymery stále nedostatečně prozkoumaný.

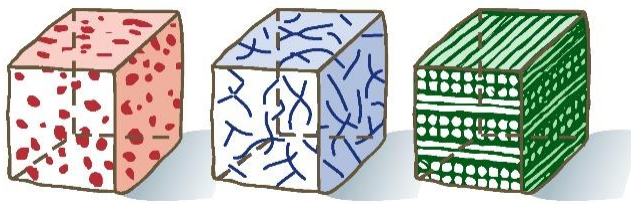
## 4.2 Temperace vzorků

Existuje řešení, jak míru krystalinity ve výtiscích z termoplastů po tisku na FFF 3D tiskárně zvýšit na maximální úroveň. Temperace (Thermal Annealing) [108-110] zahrnuje to, že je vytištěná součást zahřívána lehce nad  $T_g$ , přičemž dochází ke studené krystalizaci, v polymeru vzniká větší poměr krystalické fáze až do hraničně možné maximální hodnoty indexu krystalinity. Termoplast bývá prudce a za vysokých teplot roztaven a extrudován skrze trysku a následně dochází díky relativně nižší teplotě okolí k prudkému zchlazení a tuhnutí pod teplotou  $T_g$  [85, 109]. Polymerní vlákna nemají tak dostatečný čas zrelaxovat a uspořádat se a zůstávají neuspořádaná v amorfní fázi. Když je při temperování překročena teplota  $T_g$ , dochází opět k pohybu polymerních segmentů a řetězce uvnitř polymeru se snaží dosáhnout co nejnižší energie. To je doprovázeno exotermním uvolňováním tepla a vytvářením krystalického podílu. Wach a kol. [109] zkoušeli tuto teorii aplikovat na vytištěný vzorek z PLA. Zjistili, že při příliš nízké teplotě nad  $T_g$  nemusí ke studené krystalizaci docházet vůbec a je proto potřeba teplotu zvýšit a modifikovat čas temperace. Stejně hodnoty indexu krystalinity lze dosáhnout různými modifikacemi proměnných; teploty a času. Buď je možné temperovat za vyšší teploty po kratší čas nebo za mírně nižší, kdy se ale čas musí zvýšit. Optimalizace těchto parametrů závisí také na objemu materiálu vytvořeného preparátu. Plné stěny bude třeba temperovat po delší čas než objekty s perimetrovým charakterem stěn.

Vyšší teplota temperace však vytváří obecně objekty s vyšší krystalinitou [110]. U 3D vytištěných dílů je ale potřeba mít na paměti, že jakmile se vytištěný díl dostane do kaučukovitého stavu, začne se deformovat. Z toho důvodu je potřeba najít vhodný kompromis mezi teplotou a dosažitelným indexem krystalinity.

## 5 Kompozity

Kromě polymerů se lze setkat i s kompozitními materiály, které se skládají ze dvou a více hlavních komponent s lišícími se fyzikálními, chemickými a mechanickými vlastnostmi [111] a v makroměřítku také tvarem nebo složením [112]. Jedná se o fázi spojitou, která se nazývá matrice, může se jednat o termoplast, termoset, ale i o kov nebo keramický materiál a fázi nespojitou [113], kde se jedná o výplň nebo vyztužovací elementy [112], jako vlákna nebo částice [114]. Jednotlivé složky si zachovávají svoji identitu a vzájemně se neslučují ani nerozpouštějí, lze je fyzikálně identifikovat a každá složka má své rozhraní, společně ale jednotlivé složky působí v součinnosti [112]. U kompozitních materiálů se často uplatňuje synergický efekt, který má za následek to, že určité vlastnosti bývají lepší, než by odpovídalo pouhému součtu vlastností zakomponovaných složek [115]. Ačkoliv existují výjimky, nespojitá část kompozitu bývá obvykle tužší a pevnější než spojitá část [114]. Pro viditelné změny je potřeba, aby byl v kompozitu určitý objemový podíl nespojité části (~10 % a více) [114]. Charakteristické vlastnosti kompozitů jsou výsledkem vlastností jednotlivých součástí systému, příslušných objemových podílů a uspořádání v materiálovém systému [111]. V závislosti na zamýšlené aplikaci mohou být kompozity navrženy tak, aby splňovaly specifické požadavky (např. mechanické, chemické, estetické apod.) [111]. Dají se rozdělit podle nespojité fáze na vláknové (jednovrstvé), vláknové (mnohovrstvé, tj. lamináty), které se dále dělí podle toho, jestli jsou vlákna spojitá nebo nespojitá a dále na kompozity částicové [114]. Základní dělení kompozitů je na obrázku 12.



**Obr. 12:** Dělení kompozitů na částicové (obrázek vlevo), vláknové nespojité (obrázek uprostřed) a vláknové mnohovrstvé spojitě (obrázek vpravo) [6]

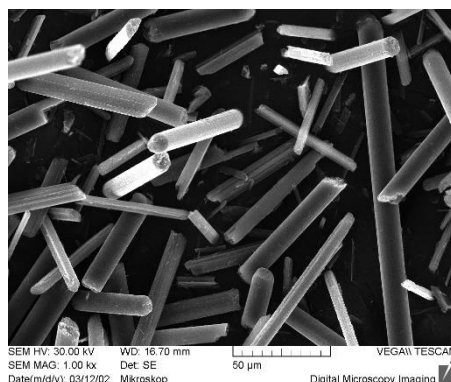
Kompozitní materiály nacházejí uplatnění v různých oblastech, např. ve stavebnictví, v automobilovém průmyslu, v aeronautice apod., kde je využíváno kombinace vysoké pevnosti materiálů a zároveň nízké hustoty, u výroby bytových a průmyslových dílů, v lékařské oblasti jako biomateriály pro opravy a náhrady tkání a v dalších oblastech [116-118].

### 5.1 Částicové kompozity

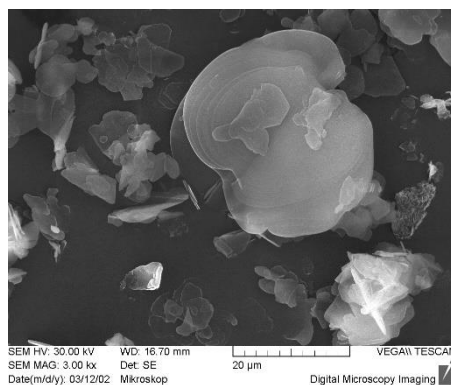
Částice v částicových kompozitech mohou mít různé tvary, od eliptických, přes tyčinky, vločky po mnoho dalších tvarů [114]. Částice mohou mít prakticky jakýkoli tvar, velikost nebo

konfiguraci [119]. Můžeme se setkat jak s pravidelnými, tak i a nepravidelnými tvary částic [120], což je patrné z obrázků 13 a 14 získaných pomocí SEM (Scanning Electron Microscope) analýzy.

Kompozitní částicové systémy představují rozsáhlou oblast multidisciplinárních studií na rozhraní mezi fyzikou, chemií ale i biologií [121]. Každý kompozitní systém je jedinečný a měl by být popsán podle svých fyzikálních a strukturálních vlastností v rámci specifických a definovaných parametrů s cílem dosáhnout adekvátního vylepšení v určité oblasti [121]. Odezva částicového kompozitu může být buď izotropní, anizotropní nebo ortotropní [122]. Izotropní materiály se chovají stejně ve všech směrech [123]. Anizotropní materiály vykazují odlišné výsledky na podobné podněty ve všech možných směrech [123]. Ortotropní materiály jsou podskupinou anizotropních materiálů, vykazují odlišné výsledky na podobné podněty aplikované ve třech vzájemně kolmých směrech [123]. Bylo zjištěno, že extruze filamentu po vrstvách během procesu FFF 3D tisku vede u vytištěných dílů k vnitřnímu ortotropnímu chování [124, 125]. Jednou z možností, jak mohou být částicové kompozity využity je zvýšení TC polymerů [114].



**Obr. 13:** SEM snímky pravidelně tvarovaných částic PCFs (Pitch-based Carbon Fibers, tj. uhlíková vlákna na bázi mezofázové smoly) ve tvaru tyčinek



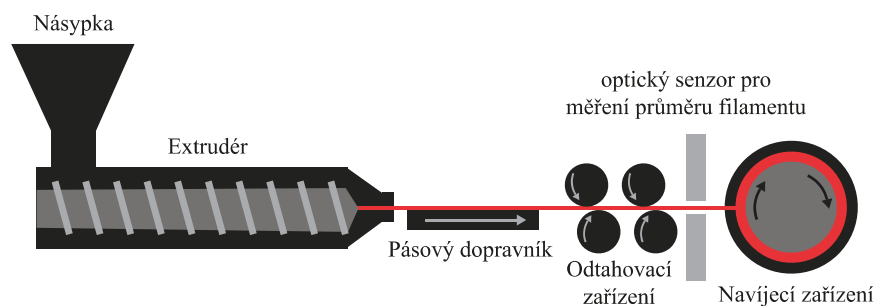
**Obr. 14:** SEM snímky nepravidelně tvarovaných částic h-BN (např. kulaté, oválné a hranaté lístky)

## 6 Zpracování termoplastů extruzí a vliv plniva na zpracovatelnost

Zpracování termoplastů extruzí je běžný způsob tváření plastů, kdy je zplastifikovaná hmota vytlačována přes trysku či hubici [126]. Jako vstupní materiál lze použít granule, prach nebo drť recyklátu [126]. Mimo jiných výrobků, které mají profil s konstantním průřezem jako tyče apod. [126] lze pomocí extruze vytvářet strunu (filament), která je nezbytná pro FFF 3D tisk. Materiál se zpracovává v extrudéru (hlavní zařízení extruzní linky), přičemž tlak potřebný k překonání profilovacího otvoru je vyvolán otáčkami šneku u šnekových strojů, tlakem pístu u pístových strojů nebo také otáčkami disku u diskových strojů, nejčastěji se však v praxi používají šnekové extrudéry [126].

U šnekových strojů je nejdůležitější součástí extrudéru šnek, který se otáčí v pracovním válci, a jehož úkolem je dopravit, stlačit, a následně zplastikovat (homogenizovat roztavením a prohnětením) vytlačovaný materiál [127, 128]. Častěji se používají dvoušnekové extrudéry, které se otáčející stejným směrem nebo protiběžně [128]. Výhodou oproti jednošnekovým je to, že dvoušnekové extrudéry mají větší míchací účinek [127, 128]. Z tohoto pohledu jsou dvoušnekové extrudéry vhodnější například pro materiály vyrobené z několika složek přímo v extrudéru [127]. U laboratorních a menších, tedy dostupnějších přístrojů se však můžeme setkat také s jednošnekovými extrudéry určenými přímo pro výrobu filamentu. Mezi výrobce takových systémů patří např. firmy 3devo [129], Felfil [130] nebo filafab [131]. Důležitými parametry je průměr šneku  $D$  a poměr  $L/D$ , což je poměr délky šneku a jeho průměru; délka šneku se udává v násobcích jeho průměru a bývá 20–40  $D$  [127].

Běžné šneky používané k vytlačování termoplastů jsou tvořeny třemi zónami zahříványými elektrickými topnými pásy, přičemž každá zóna má samostatné topení a teplotní regulaci [127]. Materiál prochází ve šneku postupně plnicí zónou (vstupní zónou), plastikační zónou (přechodovou zónou) a vytlačovací zónou (výstupní zónou) [127]. Do plnicí zóny se materiál sype z násypky, který se dále dopravuje šnekem do jednotlivých zón až k vytlačovací hlavě [127]. V zónách se materiál promíchává, homogenizuje a převádí do plastického stavu, kromě toho se zde také zbavuje strženého vzduchu [128]. Schéma linky pro výrobu filamentu je na obrázku 15.



**Obr. 15:** Schéma linky pro výrobu filamentu

Vliv plniva na zpracovatelnost kompozitu extruzí lze sledovat pomocí MFI (Melt Flow Index, tj. index toku taveniny) hodnot [87]. Ten se stanovuje vytlačováním roztaveného polymeru z válce plastometru tryskou, za určité teploty při zatížení [18]. Vyjadřuje se množstvím taveniny ( $\text{g, cm}^3$ ) vytlačené tryskou za deset minut [18].

Nurul a kol. [87] sledovali vliv tepelně vodivého plniva u CNTs (Carbon Nanotubes), SND (Synthetic Diamond), h-BN a Cu (měďené plnivo) zakomponovaného do PP matrice. Jak autoři očekávali, MFI ve všech případech poklesl, ve všech případech kromě Cu vyzorovali trend, že čím více plniva do matrice přidávali, tím více MFI klesal. Autoři uvádějí, že je to logické, jelikož zakomponování plniva brání toku polymeru a zvyšuje viskozitu výsledného kompozitu. Největší pokles sledovali u CNTs z důvodu anizotropie vláken (která vede k silné interakci mezi vlákny). Naopak, použití Cu vedlo k vyšší hodnotě MFI, což autoři přisuzují největší velikosti částic ze všech použitých plniv (379–492 nm). Menší pokles zaznamenali také u h-BN. To je v souladu s tím, že např. společnost Henze [132], uvádí, že jejich h-BN má dobré lubrikační vlastnosti a tím pádem propůjčuje kompozitní směsi dobrou tekutost, Röhlinger [133] ale zmiňuje také důležitost specifického povrchu. Nízký specifický povrch má menší vliv na výslednou viskozitu směsi.

## 6.1 Možnosti zpracování plniva do termoplastické matrice

Vlastnosti plněných termoplastů kriticky závisí na tom, jak je plnivo zakomponováno v polymeru, zejména na stupni interakce s matricí a na povaze a rozsahu dosaženého promíchání [134].

Nejjednodušším způsobem, jak do termoplastické matrice zpracovat plnivo, v tomto případě tepelně vodivé, je až v extrudéru. Někteří autoři, např. Zhang a kol. [135] před extruzí ještě promíchávali jednotlivé složky kompozitu za tepla cca při  $T_f$  na dvouválcovém mlýně, někteří autoři, např. Cho a kol. [136] smíchali před samotnou extruzí plnivo s polymerem pouze

ručně, směs byla poté míchána v tavenině v dvojšnekovém extrudéru. Tomuto postupu se říká míchání taveniny [137]. Nejúčinnějším postupem je však použití tzv. „Compounding Machine“, tedy specializovaného pomocného zařízení, které zahrnuje předběžné míšení složek ve formulaci, řízené přivádění plniva a polymeru do mísiče a následné chlazení a peletizaci konečné směsi [134].

U laboratorních jednošnekových extrudérů určených přímo pro výrobu filamentu je postup míchání směsi v tavenině přímo v extrudéru složitější. Ačkoliv např. firma Felfil [130] uvádí u jejich jednošnekového extrudéru možnost jednoduchého zakomponování pigmentu a vytvoření homogenního barevného filamentu, jelikož je materiál díky speciálnímu tvaru šneku schopen být uvnitř extrudéru rovnoměrně promíchán a filament je díky tomu homogenní již po prvním vytlačování, realita je taková, že pro zakomponování plniva je potřeba nehomogenní směs extrudovat několikrát opakovaně. U menších laboratorních jednošnekových přístrojů je totiž téměř nemožné, aby plnivo tvořilo s polymerem po prvním vytlačení homogenní směs.

## 7 Tepelně vodivé kompozity

Mnoho autorů se pokusilo zvýšit TC polymeru náhodnou distribucí tepelně vodivého plniva mícháním taveniny [8, 87, 135, 136, 138]. Lze použít různé druhy plniv, některá vhodná plniva pro zvýšení TC včetně hodnot STC shrnuje tabulka 1.

**Tabulka 1:** Tepelná vodivost různých plniv

Plnivo	STC [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	Reference
<b>Uhlíková plniva</b>		
CNTs	2 000–6 000	[139]
Grafen	~4 000	[140]
PCFs (podél osy)	530–1 100	[141]
CNTs (Carbon Nanofibers)	1 400–1 600	[142]
GNPS (Graphene Nanoplatelets)	3 000	[143]
Grafit	~12; 110–190	[144, 145]
Saze	6–174	[139]
EG (Expanded Graphite) (osa c)	2–7	[146]
Pyrolytický grafitový prášek (ab směr)	390	[141]
Diamant	2 200	[147]
<b>Kovová a polokovová plniva</b>		
Cu (měďěný prášek)	385	[141]
Ag (Stříbrný prášek)	420	[141]
Al (Hliníkové vločky a prášek)	204	[144]
Si (polykrystalický/monokrystalický křemík, dopovaný n-tyt/p-tyt)	~10–136	[148, 149]
<b>Keramická plniva</b>		
h-BN	250–300	[144]
BeO (Oxid Berylnatý)	260	[141]
AlN (Nitrid Hlinitý)	200	[141]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Oxid Hlinitý)	25	[141]
<b>Polymerní plniva ve formě nanovláken</b>		
PA (Polyamide)	100	[150]
PT (Polythiophene)	63	[150]
PE	49	[150]
PPP (Poly(p-phenylene))	45	[150]

\*Hodnoty je třeba brát pouze jako vodítko, protože STC je hodnota závislá na teplotě.

Je možné použít plniva kovová, kde se na přenosu tepla podílí především  $k_e$ , popř. uhlíková nebo keramická plniva (nekovové pevné látky), kde se na přenosu tepla podílí především  $k_{ph}$  [4]. Některé polymery ve formě nanovláken jsou také dobře tepelně vodivé [150], problémem takových částic by však mohla být zapracovatelnost plniv do polymerní matrice kvůli depresi bodu tání, což je jev vyskytující se u materiálů se zmenšením jejich velikosti [151]. Teplota tání objemového materiálu není závislá na jeho velikosti, jak se však velikost materiálu zmenšuje směrem k nanometrům a blíží se atomovému měřítku, teplota tání se s rozměry materiálu mění [151]. U kovových, uhlíkových a keramických nanoplňiv je tato vlastnost zanedbatelná, protože se taví při mnohem vyšších teplotách než polymery ve formě nanovláken

a také při mnohem vyšších teplotách než běžné termoplasty používané jako matrice kompozitních systémů.

Krystalinita polymerů je většinou nízká a molekulární řetězce jsou náhodně propleteny, což vede k rozptylu fononů a snížení TC [1]. Protože mřížka v polymeru má nedokonalosti, fonony se rozptylují v důsledku změny konstanty hmotnosti/pružiny [152]. Akustické fonony se tedy nešíří ideálně podél polymerního řetězce a zejména z řetězce na řetězec (u systému závaží-pružina se při změně pružiny nebo závaží mění i sinusový pohyb soustavy pružina-závaží). To znamená, že kontakt mezi řetězci vedoucí k anharmonicitě je klíčový. Pokud by byly řetězy krystalické

a uspořádané, jediný rozptyl by byl z řetězce na řetězec. Například u polyesterů se mění pouze tuhost pružiny (tj. chemická vazba). Protože změna hmotnosti by znamenala nepravidelnost makromolekuly podél řetězce, není to u polyesterů prakticky možné. Je to ale možné například u kopolymerů.

## 7.1 Vliv tepelně vodivých vodivých plniv zapracovaných do termoplastické matrice polymerů na výslednou tepelnou vodivost

V následující části jsou podrobně popsány možnosti zabudování tepelně vodivého plniva do termoplastické matrice, přičemž jsou diskutovány limity a vlivy jednotlivých řešení na výsledné vlastnosti kompozitního materiálu.

Někteří autoři napříč literaturou zmiňují hmotnostní podíl plniva, jiní objemový podíl plniva. V praxi je totiž snazší stanovit hmotnostní podíl plniva, např. z důvodu snazšího váhového dávkování [153]. Hmotnostní podíly lze přepočítat na objemové pomocí rovnice 9:

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{1-\psi}{\psi} \frac{\rho_f}{\rho_m}} \quad [153] \quad (9)$$

Kde  $\varphi$  jsou objemová procenta,  $\psi$  jsou hmotnostní procenta,  $\rho_f$  je hustota plniva a  $\rho_m$  je hustota matrice [153].

U hybridního plnění lze pro přepočet jako příklad použít vztah pro trojsložkový systém (rovnice 10):

$$\varphi_{f1} = 100 - 100 \cdot \left[ \frac{\psi_m}{\psi_{f1} \frac{\rho_m}{\rho_{f1}} + \psi_m + \psi_{f2} \frac{\rho_m}{\rho_{f2}}} + \frac{\psi_{f2}}{\psi_{f1} \frac{\rho_{f2}}{\rho_{f1}} + \psi_{f2} + \psi_m \frac{\rho_{f2}}{\rho_m}} \right] \quad [153] \quad (10)$$

Kde  $\varphi_{f1}$  jsou objemová procenta prvního plniva,  $\psi_m$  jsou hmotnostní procenta matrice,  $\psi_{f2}$  jsou hmotnostní procenta druhého plniva,  $\rho_{f1}$  je hustota prvního plniva,  $\rho_m$  je hustota matrice,  $\rho_{f2}$  je hustota druhého plniva [153].

## 7.2 Náhodně rozmístěné tepelně vodivé plnivo v polymerní matrici

Tepelnou vodivost lze zvýšit přidáním nanoplniv nebo mikroplniv. Liu a kol. shrnul možné způsoby zvýšení TC u kompozitů pomocí nanoplniv ve studii [154]. Informace shrnuté v tomto článku lze do jisté míry aplikovat i na mikroplniva. Nanoplniva se budou chovat podobně jako mikroplniva, pokud jde o tepelné vlastnosti, lze však zaznamenat určité rozdíly.

### 7.2.1 Vliv velikosti částic

Pokud jde o vliv velikosti tepelně vodivých částic, lze napříč vědeckými publikacemi nalézt nekonzistentní závěry, jak potvrdila studie [154]. Sanada a kol. [155] pozorovali, že nanoplniva mají tendenci vést k tepelně vodivějším kompozitním systémům ve srovnání s kompozity na bázi mikroplniv. V jejich studii přidání 3 obj. % nanoplniv k systému s mikroplnivou významně zvýšilo STC. Nejvíce pomohl přídavek MWCNTs (Multi-Walled Carbon Nanotubes), který zvýšil STC přibližně o 60 %. Nanočástice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se chovaly jinak, zvýšily STC jen asi o 30 %. Nurul a kol. [87] zjistili při použití různých nanoplniv znatelný nárůst STC i při velmi malých objemových frakcích. Například přidání pouze 4 obj. % CNT zvýšilo STC čistého polymeru přibližně o 60 %. Jiná nanoplniva jako SND, h-BN a prášková měď měla menší, ale stále znatelný účinek. Menší objemový podíl těchto nanoplniv, a to 1 obj. %, 2 obj. % a 3 obj. %, měl také znatelný účinek na zvýšení STC. Pashayi a kol. [156] zjistili, že výsledky STC epoxidového kompozitního materiálu byly lepší pro nanočástice stříbra (až desítky  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) než pro mikročástice stříbra (desetiny  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), a jejich kompozity na bázi nanočástic měly až 50krát větší STC než kompozity na bázi mikročástic.

Yung a kol. [157] však zjistili, že u h-BN v epoxidové matrici se STC zvyšuje s rostoucí velikostí částic. Autoři získali při použití plniva s velikostí částic  $D_{50}$  4  $\mu\text{m}$  hodnoty STC při 30 obj. % přibližně  $1,45 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ , při použití plniva s velikostí částic  $D_{50}$  0,15  $\mu\text{m}$  přibližně  $0,95 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  a při použití plniv s velikostí částic  $D_{50}$  53 nm přibližně  $0,85 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Chung a kol. [158] také zjistili stejnou závislost pro mikroplniva h-BN; částice s velikostí  $D_{50}$  10,6  $\mu\text{m}$  zlepšily STC epoxidové pryskyřice až na přibližně  $7 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ , zatímco částice s velikostí  $D_{50}$  3,6  $\mu\text{m}$  pouze do cca  $2,5 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Rozdíly v STC jsou nicméně v jejich výsledcích viditelné pouze při vyšším objemovém podílu plniva v polymerní matrici. Ye a kol. [8] také zjistili, že se STC zvyšuje s rostoucí velikostí částic koloidního grafitu v HDPE (High Density Polyethylene). Při použití 10 obj. % koloidního grafitu byla STC nejnižší při použití plniva s velikostí  $D_{50}$  1,5  $\mu\text{m}$  (přibližně  $0,85 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Naopak, nejvyšší STC dosáhli autoři při použití plniva s velikostí  $D_{50}$  30  $\mu\text{m}$  ( $1-1,05 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

Existuje však více nekonzistentních závěrů z různých studií na toto téma a další jsou shrnuty ve studii [154].

Vzhledem k těmto nejednotným závěrům autoři ve studii [154] navrhli vysvětlení, že struktura vytvořené vodivé sítě je důležitější než velikost částic a je dobré se zaměřit na morfologii daných kompozitů. Měrná tepelná vodivost se zvyšuje synergicky s vytvořenou efektivní trojrozměrnou tepelně vodivou sítí.

Dále autoři v [154] vysvětlují, že větší částice vykazují vysokou vnitřní TC a nízký tepelný odpor na rozhraní, zatímco menší částice umožňují dobrou a vysokou disperzi a silný vazebný efekt mezi částicemi a matricí, což umožňuje snadnější vytvoření tepelně vodivé sítě. To může být důvodem různých pozorovaných trendů vlivu velikosti částic používaných při přípravě tepelně vodivých kompozitních systémů.

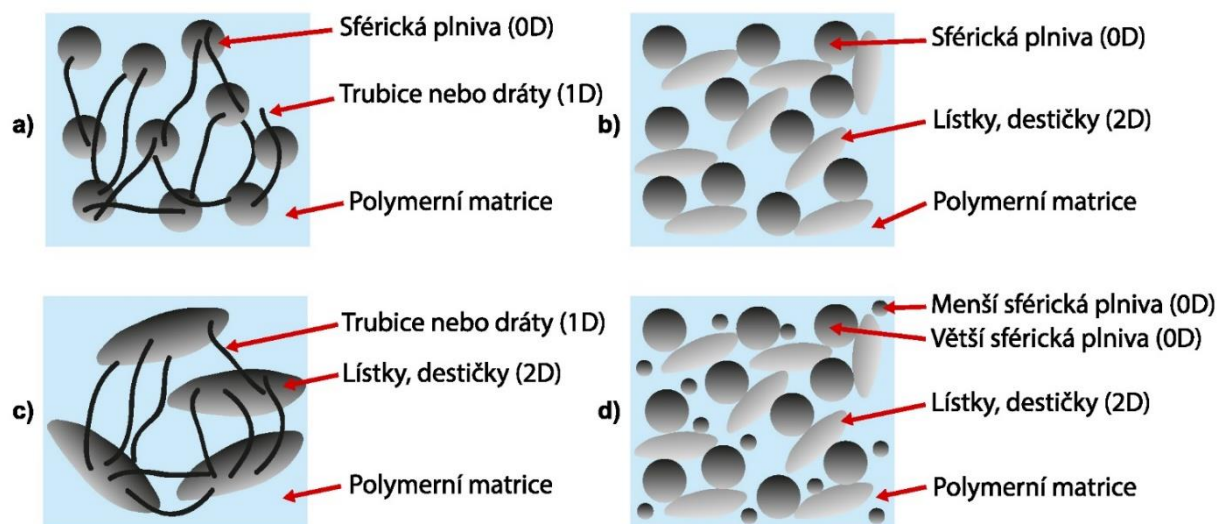
### **7.2.2 Kombinace různých tvarů plniv – zaměření na morfologii**

Tvar částic je klíčovou vlastností pro vytvoření tepelně vodivé sítě a je vhodné se na něj zaměřit. Některé tvary poskytují vyšší TC, naopak, např. kulové tvary zvyšují TC méně (když se jedná o stejný materiál pouze s jinou morfologií) [154].

Autoři v [159-161] zmiňují informace o synergickém efektu při vytváření účinné trojrozměrné vodivé sítě pro usnadnění přenosu tepla. Jak uvádějí autoři v [154], určité kombinace mohou zvýšit TC. Jsou to např. kombinace sférických plniv (0D pro nanočástice) s částicemi ve tvaru trubic nebo drátů (1D pro nanočástice) (obrázek 16a), kombinace částic ve tvaru lístků (2D pro nanočástice) s částicemi kulovitými (0D pro nanočástice) (obrázek 16b), nebo kombinace částic ve tvaru lístků (2D pro nanočástice) s částicemi ve tvaru trubic nebo drátů (1D pro nanočástice) (obrázek 16c), kde tyto částice mohou vytvořit tepelný most pro částice ve tvaru lístků (2D pro nanočástice). Možnosti lze však kombinovat např. pomocí různých distribucí částic a různých tvarů částic a vytvořit strukturu podobnou té na obrázku 16d [162].

Tyto jevy potvrdili např. Yu a kol. [162], kteří kombinací grafenu (částice ve tvaru lístků) s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (kulovité částice) zvýšili STC z  $1,09 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  na  $2,40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , přičemž přidali pouze 1 hm. % grafenu (79 hm. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 1 hm. % grafenu místo 80 hm. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dále Sanada a kol. [155] přidali 3 obj. % MWCNTs (částice ve tvaru trubic) k 60 obj. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (kulovité částice) a zlepšili STC přibližně o 60 %, z  $1,65 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  na  $2,65 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Yu a kol. [163] zvýšili STC použitím hybridního plniva, SWCNTs (Single-Walled Carbon Nanotubes) (částice ve tvaru trubic) a GNPs (částice ve tvaru lístků) v poměru 3:1. Zlepšili TC

přibližně 2,4krát ve srovnání s kompozitem s SWCNTs a 1,28krát ve srovnání s kompozitem s GNPs. Ve všech případech autoři použili 10 hm. % plniva, a uvádí, že více než 20 hm. % plniva může synergický efekt naopak potlačovat.



**Obr. 16:** Možné kombinace a) kulovitých částic (0D) s částicemi ve tvaru trubic nebo drátů (1D), b) částic ve tvaru lístků (2D) s kulovitými částicemi (0D), c) částic ve tvaru lístků (2D) Obr. s částicemi ve tvaru trubic nebo drátů (1D), d) různé distribuce kulovitých částic (0D) s částicemi ve tvaru lístků

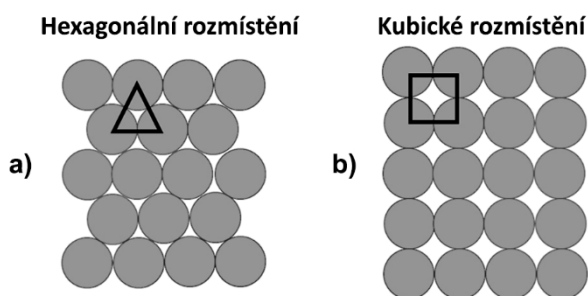
### 7.2.3 Teorie plnění kompozitů

Již v roce 1974 Nielsen [164] publikoval  $\Phi_m$  (maximální možný obsah plniva), který lze použít v polymerní matrici pro různé tvary plniv. Například pro kulovité tvary je  $\Phi_m$  0,60–0,7405 a pro vlákna a trubice je  $\Phi_m$  0,52–0,907, podle způsobu rozmístění. Jak dále uvádí Nielsen [164], skutečný maximální možný obsah plniva je nižší než ten teoretický.

Například podle Nielsena [164] je maximální  $\Phi_m$  pro kulovité tvary s hexagonálním rozmístěním 0,7405, teoreticky lze ale získat vyšší hodnoty, jak ukazuje rovnice 11 a obrázek 17a, zatímco pro kulovité tvary s jednoduchým kubickým rozmístěním je maximální  $\Phi_m$  0,524, i zde lze získat vyšší hodnoty teoreticky, jak ukazuje rovnice 12 a obrázek 17b. U většiny plniv je však nutné stanovit  $\Phi_m$  experimentálně [165].

$$\frac{\frac{1}{2} \text{Area of circle}}{\text{Area of triangle}} = \frac{\frac{1}{2}\pi r^2}{\frac{(2r)(\sqrt{3}r)}{2}} = 90.7\% = 0.907 [7] \quad (11)$$

$$\frac{\text{Area of circle}}{\text{Area of square}} = \frac{\pi r^2}{(2r)^2} = 78.5\% = 0.785 [7] \quad (12)$$



**Obr. 17:** Maximální teoretický obsah plniva pro kulovitý tvar plniv s a) hexagonálním rozmístěním, b) kubickým rozmístěním [7]

Maximální obsah plniva se zvyšuje s rostoucí polydisperzitou [166]. Menší částice se dostanou do mezer mezi většími, ale nekulové částice nedokážou vyplnit mezery tak efektivně a  $\Phi_m$  bývá nižší [166]. Stanovení maximálního možného plnění polymeru v bimodálních směsích je komplikované a situace je ještě komplikovanější, pokud se použijí více než dva typy plniv s různým rozdělením částic [167]. Josef Jancar [168] popsal závislost specifického povrchu na maximální možné výplni  $\text{CaCO}_3$  v PP matrici. Data ukazují exponenciální pokles  $\Phi_m$  s rostoucím specifickým povrchem.

#### 7.2.4 Vliv objemového podílu částic na tepelnou vodivost a limity plnění pro FFF 3D tisk

Mnoho autorů ovlivňovalo TC polymeru zvýšením objemového podílu částic [8, 87, 135, 136, 138, 160, 169, 170]. Je známým faktem, že TC roste s objemovým podílem tepelně vodivého plniva; například různé modely pro odhad výsledné STC v kompozitním materiálu běžně započítávají objemový podíl plniva [139].

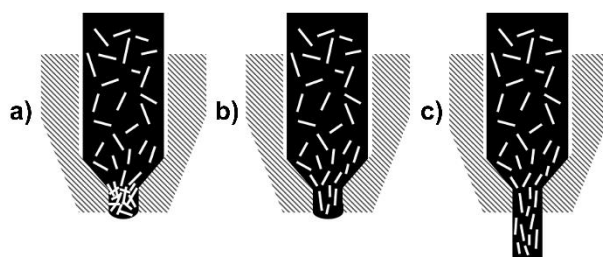
Yang a kol. [138] použili mikroplnivo EG, Shahil a kol. [170] použili různá uhlíková nanoplňiva a v obou případech se STC zvyšovala s vyšším objemovým podílem tepelně vodivého plniva. Míra nárůstu vždy závisí na použitém plnivu. Stejnou závislost pro různá nanoplňiva zjistili např. Nurul a kol. [87] a pro mikroplňiva Chung a kol. [158], i když v těchto studiích lze zaznamenat určité fluktuace. Vliv vysoké objemové frakce plniva pro vysokou výslednou TC za použití mikroplniv zdůrazňuje Olifirov a kol. [171]. Jak je uvedeno v této studii, hlavní rozdíl mezi nízko, středně a vysoce plněným systémem (více než 50 obj. % plniva) spočívá v mechanismu přenosu tepla. V systémech s nízkým nebo středním plněním nevytvářejí plňiva o velikosti mikronů spojitě tepelně vodivou síť. Přenos tepla v takových kompozitních materiálech je tedy řízen polymerní maticí a TC je nižší. Ve vysoce plněných systémech jsou částice plniva propojeny a vytvářejí souvislou tepelně vodivou síť. Poté je přenos tepla řízen strukturou použité výplně.

Problémem při vytváření kompozitního materiálu s náhodnou distribucí tepelně vodivého plniva v polymerní matrici je to, že k získání  $STC$   $1-5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  je zapotřebí vysoký objemový podíl plniva (vyšší než 50 obj. %) [172]. To může být obtížně dosažitelné, když je kompozit určen k použití jako filament pro FFF 3D tisk [7]. Obtížnost zpracování pomocí FFF 3D tisku spočívá v tom, že výsledný filament musí mít dobré parametry toku resp. viskozity ve stavu taveniny a konečný produkt musí mít dobré mechanické vlastnosti. Navíc extruze probíhá dvakrát ve srovnání s konvenčním zpracováním. Objemový podíl tepelně vodivého plniva je tedy do určité míry omezen.

Podle [144] roste s rostoucím objemovým podílem plniva v matrici viskozita směsi, což ale není zásadní omezení pro polymery určené pro extruzi, jak potvrdili Kishore a kol. [173]. Je však třeba dávat pozor, aby nevznikly drsné a neohebné filamenty [173]. Autor v [144] také uvádí, že v daném kompozitním systému je vždy určitý rozsah smykového napětí, ve kterém se viskozita nezvyšuje tak rychle, jde tedy o oblast ideální pro zpracování, v tomto případě extruzí. Změna viskozity přidáním plniva do polymeru však závisí na vlastnostech plniva (chemické složení plniva, velikost, tvar, drsnost povrchu, specifický povrch atd.).

Obecně platí, že s rostoucím objemovým podílem roste viskozita, ale nárůst je závislý na uvedených parametrech plniv, takže  $\Phi_m$  je u každého plniva jiný. Maximální objemový podíl plniva je však pro různé typy plniv odlišný, což bylo potvrzeno na základě stanovování MFI ve studii [87]. Vysoká viskozita taveniny kromě toho také snižuje kontakt a adhezi mezi vrstvami během procesu tisku [7].

Omezení pro  $\Phi_m$  plniva ve filamentu jsou však i v samotné AM technologii (tedy FFF 3D tisk). To je shrnuto v [7], kde autoři uvádějí, že pro extruzi na FFF 3D tiskárně lze použít maximální objemový podíl plniva asi 45 %. Existuje mnoho omezení pro další zvyšování objemové frakce plniva, jako je zvýšená viskozita, která vyžaduje vyšší zpracovatelský tlak, což může vést k ucpání trysky. Tekinalp a kol. [174] však pozorovali ucpání trysky při tisku již s 40 hm. % uhlíkových vláken v ABS. Podle [7] může dojít k ucpání trysky v důsledku fyzického ucpání způsobeného nahromaděným plnivem v oblasti ústí trysky (obrázek 18a) nebo v důsledku nadměrného odporu proudění způsobeného vysokou viskozitou (obrázek 18b). S rostoucím objemovým podílem plniva se zvyšuje také potenciál pro oba typy ucpání [7].



**Obr. 18:** Ucpání trysky v důsledku a) nahromadění plniva v ústí trysky, b) nadměrné viskozity taveniny polymeru; c) Anizotropní plnivo ve filamentu proudící z náhodně orientovaného stavu do orientovaného stavu na ústí trysky [7].

Fallon a kol. [7] ukazují, že pro monodisperzní mikrovláknová plniva závisí teoretický  $\Phi_m$  na průměru trysky a průměru mikrovláknových plniv (na základě nejúčinnějšího rozmístění plniv). U trysky o průměru 0,4 mm se  $\Phi_m$  sníží asi o 10 obj. %. Maximální objemový podíl se pohybuje v rozmezí ~90–86 obj. % pro vlákna o průměru ~2–10  $\mu\text{m}$ . S rostoucím průměrem vláken klesá  $\Phi_m$  na ~80 obj. % pro vlákna o průměru kolem 40  $\mu\text{m}$ . Toto omezení se u tiskové trysky určené pro BAAM nevyskytuje, protože průměr trysky je větší [50]. Pro zvýšení  $\Phi_m$  doporučují autoři v [7] zvětšit velikost trysky nebo zmenšit průměr plniva.

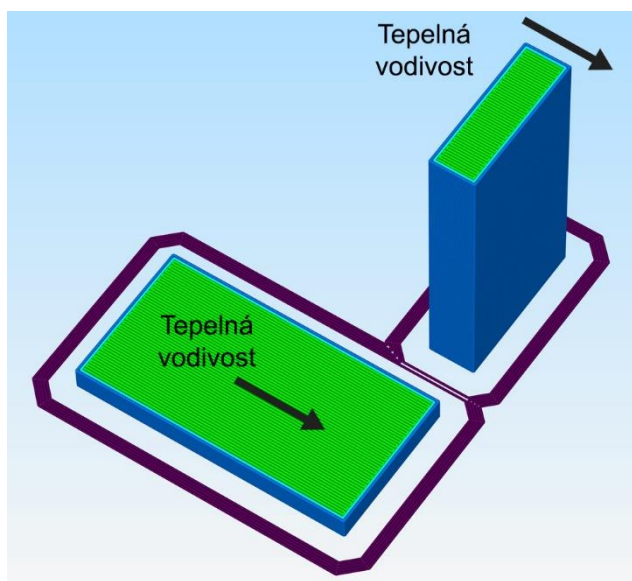
### 7.2.5 Orientace plniv u FFF 3D tisku

I když se může zdát, že výzkum tepelně vodivých kompozitů pro AM je relativně přímočarý a vyžaduje pouze testování a obměnu vhodného množství a typu plniv, objevuje se mnoho překážek s ohledem na zvýšenou TC při zajištění dobré tisknutelnosti nebo mechanických vlastností finální struktury. Kromě zmíněného ucpávání plniv v trysce u vysoce koncentrovaných kompozitů v důsledku nadměrné viskozity taveniny polymeru nebo v důsledku ucpávání nahromaděného plniva v ústí trysky (kapitola 7.2.4) je jednou z proměnných anizotropie v různých směrech tisku v důsledku orientace tepelně vodivých plniv. Tekinalp a kol. [174] uvádějí, že získali uspořádaná vlákna ve směru tisku (až 91,5 %) v polymerní matrici po FFF 3D tisku, což by mohlo mít příznivý vliv na TC ve směru tisku, protože některé články poukazují na zvýšení TC s výslednou orientací [28, 30, 31, 175, 176].

Metodu podrobněji vysvětlenou Bayem a Tuckerem ve studii [177] lze použít k charakterizaci orientace vláknitých plniv v polymerech vyztužených vlákny. Orientace jednotlivých vláken je určena analýzou obrazu z eliptických průsečíků mezi válcovými vlákny a leštěným řezem [177]. Protože je tato metoda poměrně složitá, lze orientaci odhadnout měřením  $k_{\parallel}$  a  $k_{\perp}$ . Při vysoké orientaci ve směru tisku roste  $k_{\perp}$  výrazně méně, což potvrzuje Ji a kol. [30]. Autoři použili uhlíková vlákna a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v matrici ze silikonové pryže. Získali STC přibližně třikrát vyšší ve směru orientace (cca  $7,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) než ve směru kolmém (cca

$2,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) s 12 obj. % uhlíkových vláken. Proto plniva ve tvaru vláken nemusí být tak účinná při zvyšování  $k_{\perp}$ .

Řešením pro jednodušší objekty by mohla být rotace tištěných objektů v tiskovém prostoru a objekt by se tiskl ve směru, ve kterém má TC převažovat. Například přechod z plochého 3D tisku na stojatý 3D tisk [32]. Jak je vidět na obrázku 19, směr TC by šel u nějakých objektů jednoduše změnit otočením modelu.



Obr. 19: Změna TC tištěné součásti otáčením modelu v tiskovém prostoru

### 7.2.6 Predikce měrné tepelné vodivosti

Aby bylo možné předpovědět STC kompozitních systémů, bylo popsáno mnoho teoretických a empirických modelů [139]. Každý model pro predikci STC může být platný pouze pro určité kompozitní systémy a závisí na konkrétních parametrech složek, které jsou v něm obsaženy, jako objemový podíl plniva, vliv tvaru výplně, a orientace a uspořádání plniva. Neexistuje žádný model, který by předpovídal  $k_{ef}$  (efektivní TC) dvoufázových materiálů pro všechny možné kombinace materiálů a pro všechny možné koncentrace plniv [178].

Například Tavman [178] uvedl, že model Agari-Uno (rovnice 13) efektivně odhaduje STC kompozitů, kde je jako matrice použit HDPE plněný hliníkovým práškem a to pro jakékoliv koncentrace plniva hliníkových částic. Boudenne a kol. [179] uvedli, že model Agari-Uno poskytuje též dobrý odhad STC kompozitu PP plněného měděnými částicemi, také pro jakékoliv koncentrace plniva.

$$\log(k_{ef}) = \Phi C_2 \log(k_m) + (1 - \Phi) \log(C_1 k_p) \quad [139] \quad (13)$$

Kde  $C_1$  A  $C_2$  jsou experimentálně stanovené konstanty,  $k_{ef}$  je efektivní STC kompozitního materiálu,  $k_m$  je STC matrice,  $k_p$  je STC plniva a  $\Phi$  je objemový podíl plniva.

He a kol. [180] uvedli, že EMT (teorie efektivního média) (rovnice 14), může poskytnout dobré předpovědi STC při nízkém obsahu plniva, experimentálně model testovali na epoxidovém kompozitu plněném  $Si_3N_4$ .

$$k_{ef} = \frac{1}{4}(\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 8k_p k_m}); \gamma = (3\Phi - 1)k_p + [3(1 - \Phi) - 1]k_m \quad [139] \quad (14)$$

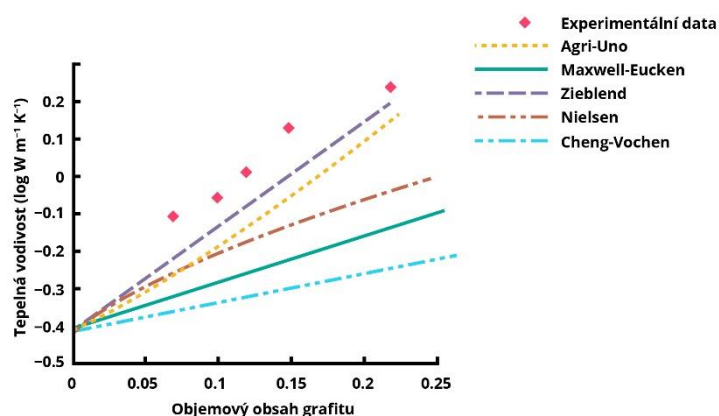
Kde  $k_{ef}$  je efektivní tepelná vodivost kompozitního materiálu,  $k_m$  je STC matrice,  $k_p$  je STC plniva a  $\Phi$  je objemový podíl plniva.

Nan a kol. [181] přišli s poměrně jednoduchou rovnicí (rovnice 15) pro odhadnutí STC v kompozitních systémech plněných CNT.

$$k_{ef} k_m = 3 + \frac{\Phi k_c}{k_m} 3 - 2\Phi \quad [181] \quad (15)$$

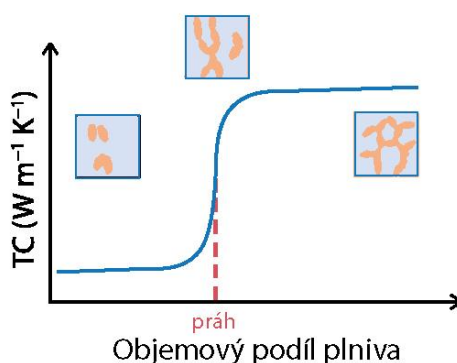
kde  $k_c$  je STC CNT,  $k_{ef}$  je efektivní TC kompozitního materiálu,  $k_m$  je TC matrice a  $\Phi$  je objemový podíl plniva.

Modelů pro odhad výsledné STC kompozitu existuje více, další modely rozebírá podrobně studie [139]. Reálné odchylky různých modelů (i těch zde nepopsaných) od experimentálních dat je možné vidět na obrázku 20.



**Obr. 20:** Predikce tepelné vodivosti pomocí různých modelů včetně naměřených dat u HDPE plněného koloidním grafitem (adaptováno z [8])

Wu a kol. [9] popsali mechanismy přenosu tepla pro nanolístky h-BN. V současné době je dle autorů nejrozšířenější teorie tepelně vodivých cest. Podle této teorie jsou plnivo a matrice od sebe do určité míry izolovány a tepelně vodivá plniva mohou tvořit souvislou tepelně vodivou síť uvnitř polymeru se zvyšujícím se obsahem plniv. Vzhledem k nižšímu tepelnému odporu této tepelně vodivé sítě může být teplo vedeno s vyšší účinností fonony po síti (fonony, protože autoři popisují mechanismy vedení tepla na h-BN). Jako obecnější pohled odhadu STC lze dle autorů využít široce akceptované mechanismy teorie perkolace (obrázek 21).



**Obř. 21:** Schéma mechanismu vedení tepla organického kompozitu na bázi h-BN pomocí perkolační teorie [9]

Pokud tedy u kompozitu naměříme určité hodnoty STC pro řadu objemových, resp. hmotnostních podílů plniva v matrici a odhadneme perkolační práh, můžeme STC mimo proměřený interval dopočítat s určitou chybou pomocí extrapolace a v uvedeném intervalu pomocí interpolace z proměřených dat. Výhodou této metody odhadu STC je to, že je možné predikovat STC pro všechny možné kombinace materiálů.

### 7.3 Oddělená struktura tepelně vodivého plniva v polymerní matrici

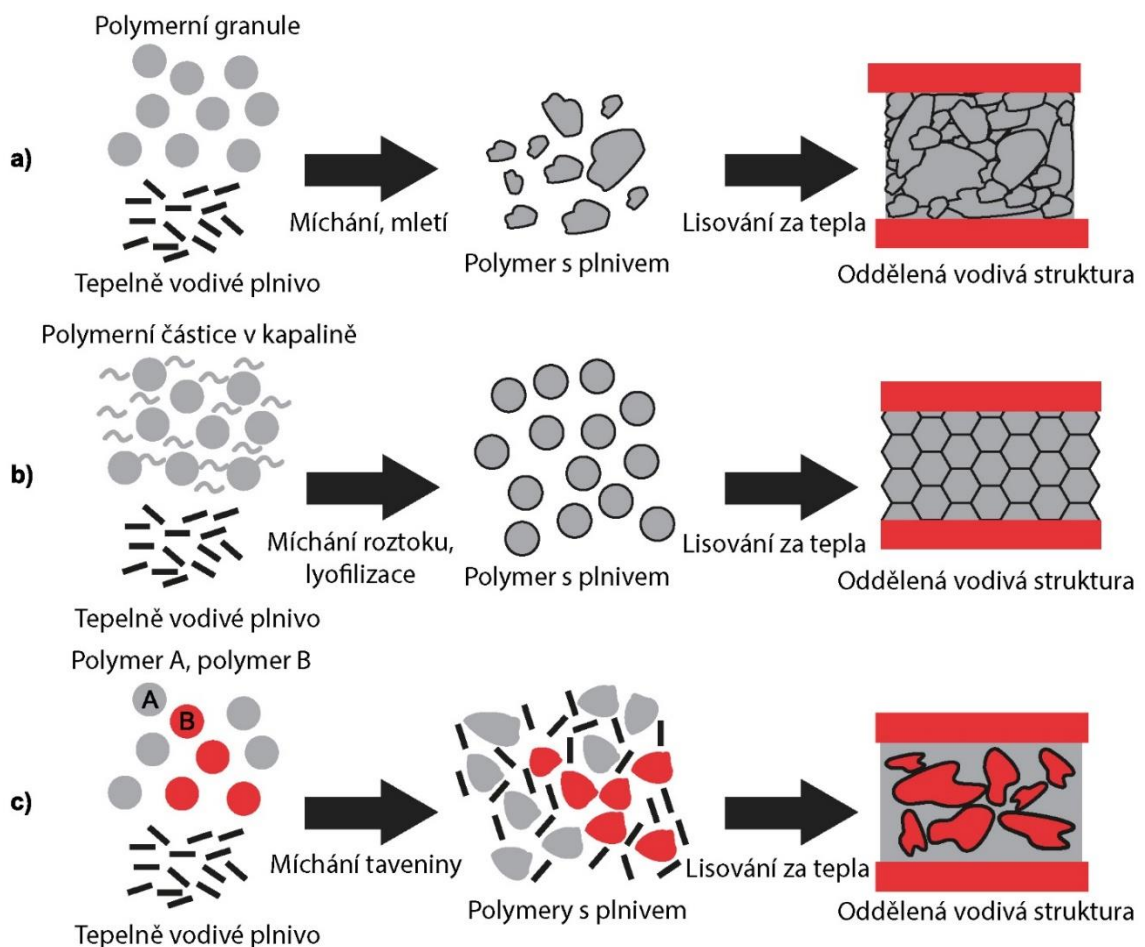
Již v roce 1971 navrhli Malliaris a Turner koncept vytvoření oddělené vodivé sítě pro nikl/HDPE [182]. Autoři se zaměřili především na elektrickou vodivost, ale tento přístup funguje i u TC a běžně se k tomuto účelu používá [137, 138, 169]. V oddělené struktuře jsou tepelně vodivá plniva umístěna primárně na rozhraní mezi částicemi polymerní matrice namísto toho, aby byla náhodně rozptýlena v kompozitním materiálu, jako je tomu u náhodně rozmístěného tepelně vodivého plniva v polymerní matrici [10].

Možnosti vytvoření oddělené vodivé sítě v polymeru jsou podrobně shrnuty ve studii [10]. První možností je slisování směsi polymerních granulí s tepelně vodivými plnivy za použití suchého míchání nebo míchání v roztoku za vzniku oddělené sítě (obrázek 22a). Jedná se o relativně jednoduchou metodu, kdy lze na vnější povrch polymerních granulí rozmístit tepelně

vodivá plniva. Aby se zachovala oddělená struktura během výroby, měly by mít polymery používané v těchto systémech relativně vysokou viskozitu taveniny. Koncentrace plniva nemůže dosáhnout vysokých hodnot (do 10 hm. %).

Druhá možnost zahrnuje disperzi tepelně vodivých plniv v polymerním latexu, kde jsou plniva zadržována v intersticiálním prostoru mezi latexovými částicemi během lyofilizace polymerní emulze (obrázek 22b). Příprava takových kompozitů je náročnější, nicméně má výhody, jako např. lepší disperzi částic na latexových částicích, není zde žádné omezení týkající se viskozity taveniny polymerů a výhodou je také skutečnost, že jako rozpouštědlo se používá pouze destilovaná voda.

Třetí možností je selektivní distribuce plniv na rozhraní nemísitelných polymerních směsí. Tyto kompozitní materiály se připravují mícháním taveniny (obrázek 22c). Tato metoda se používá nejčastěji při průmyslové výrobě kompozitů s oddělenou strukturou, a to především z důvodu jednoduchosti míchání taveniny. Na druhou stranu je u této metody obtížnější vytvořit stabilní oddělenou strukturu vodivé sítě.



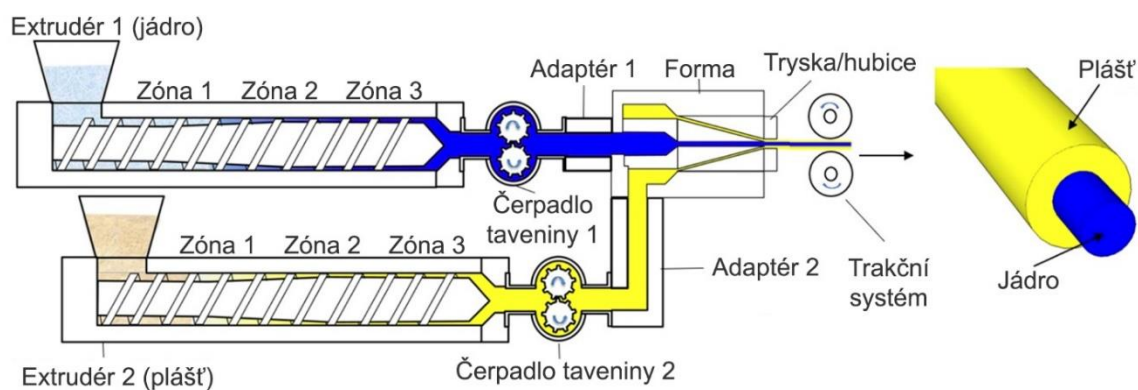
**Obr. 22:** Možnosti vytvoření oddělené tepelně vodivé sítě a) z polymerních granulí, b) z disperze v polymerním latexu, c) selektivní distribuce plniv na rozhraní nemísitelných polymerních směsí (adaptováno z [10])

Tvorba oddělené struktury je dobrou technikou pro výrobu tepelně vodivých kompozitních materiálů s vysokou TC, je však nutné počítat se zhoršením mechanických vlastností [137].

### 7.3.1 Příprava oddělené struktury pomocí koextruze

Proces vytváření oddělené struktury nelze použít pro výrobu filamentu, protože pro výrobu oddělené struktury musí být použito lisování za tepla [10], filament pro FFF 3D tisk se běžně vyrábí extruzí za tepla [183].

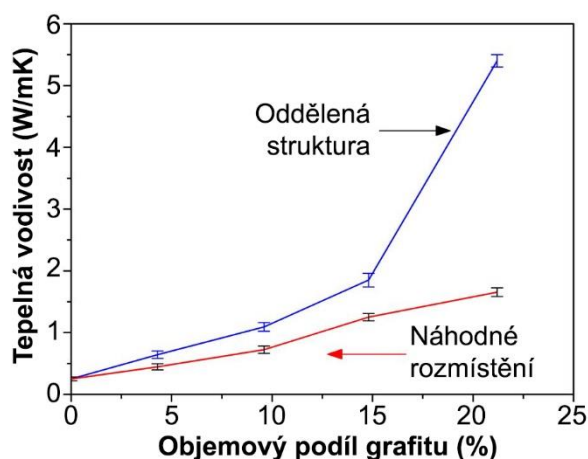
Pro simulaci oddělené struktury by mohlo být vhodné použít koextruzi k vytvoření filamentu pro FFF 3D tisk s tepelně vodivým jádrem s co nejvyšším objemovým podílem tepelně vodivého plniva a s pláštěm s vyšším objemovým podílem polymeru. S největší pravděpodobností tento koncept nikdo nezkoumal, a proto je zde prostor pro další výzkum. Schéma koextruze je znázorněno na obrázku 23.



Obr. 23: Schéma koextruze [11]

Imitace by mohla být výhodná, protože vytvořením oddělené struktury lze získat STC několikanásobně vyšší. To prokázali např. Yang a kol. [138], kteří získali hodnotu STC  $9,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pro kompozit s komunálním plastovým odpadem složeným z 80 % LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) a 20 % PA jako matricí při zakomponování 32 obj. % EG a vytvořením oddělené tepelně vodivé struktury. Při použití LLDPE a stejného objemového podílu EG s náhodně rozmístěnými částicemi v polymerní matrici získali autoři hodnoty STC pouze  $4,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Feng. a kol. [12] připravili kompozitní materiál z PP s grafitem. Autoři získali hodnotu STC  $5,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  při použití 21,2 obj. % grafitu při výrobě kompozitního materiálu s oddělenou tepelně vodivou strukturou. Když vyrobili PP s náhodně rozmístěnými částicemi v polymerní matrici, získali STC kompozitu pouze  $1,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Lepší STC v oddělené tepelně vodivé struktuře ve srovnání s náhodnou distribucí částic v polymerní matrici je jasně vidět na obrázku 24.



**Obr. 24:** Graf znázorňující výrazně lepší STC v oddělené tepelně vodivé struktuře ve srovnání s náhodnou distribucí částic v polymerní matrici [12]

Peng a kol. [11, 184] a Ai a kol. [185] se v několika studiích zabývali koextruzí filamentu pro FFF 3D tisk. Jak uvádějí autoři ve studii [11], jádro a plášť se taví při zvýšených teplotách ve dvou oddělených šnekových extrudérech a oba proudy taveniny se spojí za vzniku struktury jádro-plášť ve speciálně navržené koextruzní matrici (viz obrázek 24).

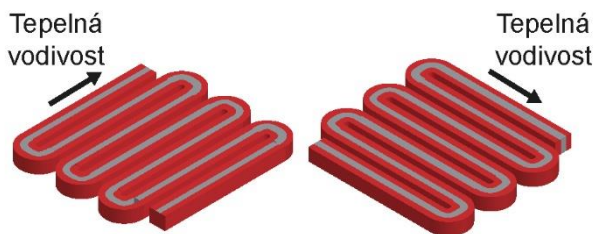
Ve studii [11] byl vytvořen filament s jádrem z PC/ABS a s pláštěm z LDPE (Low Density Polyethylene) a HDPE, který zlepšil mechanické vlastnosti a zachoval tištěný tvar, tedy rozměrovou přesnost při tisku, tak, že se výsledný objekt tolik nesmršťoval. Obdobnou studií s podobným účelem, ale s jinými polymery, je např. studie [184]. V této studii autoři vyrobili vlákno s jádrem z PC a jako plášť využili ionomer-ethylen-ko-methakrylový kopolymer (Surlyn 9910) částečně neutralizovaný zinkem pro posílení rozhraní mezi tištěnými vrstvami, také se zlepšenou rozměrovou přesností a mechanickými vlastnostmi. Důležité je, že v žádné z těchto studií autoři neuvádějí problémy s tiskem pomocí trysky o průměru 0,4 mm s ohledem na zachování jádra a pláště v tištěném dílu. Ve všech případech autoři použili koextruzní formu s tryskou o průměru 2 mm a vytlačené filamenty měly průměr přibližně 1,7 mm.

Omezení pro maximální plnění konvenčně vyrobeného filamentu jsou rovněž relevantní při vytváření tepelně vodivého jádra filamentu vytvořeného koextruzí. Vzhledem k plášti, který by v tomto případě obsahoval jen zlomek objemového plniva (nebo žádné plnivo), by mohly být problémy s přilnavostí při tisku nebo ucpáváním trysky méně pravděpodobné. Pokud by během tisku nastávaly problémy, jádro filamentu by mohlo být vytvořeno s nižším objemovým podílem tepelně vodivého plniva. Jak však například uvádí studie [11], za normálních podmínek je náročné tisknout z polyolefinů; filament vytvořený koextruzí s jádrem z PC/ABS lze však tisknout snadněji. Podobný mechanismus by mohl fungovat pro filament s tepelně vodivým jádrem a polymerním pláštěm. Samotný vysoce plněný polymer by byl náročný na

tisk, ale v kombinaci s čistým nebo málo plněným polymerem jako pláštěm by mohl být tisk méně problémový nebo bezproblémový.

Vzhledem k tomu, že TC by byla velmi závislá na orientaci rastru a také na směru rozloženého dílu na tiskové podložce a výsledné tepelné vlastnosti by byly anizotropní (převládá buď  $k_{\parallel}$  nebo  $k_{\perp}$ ), plášť by mohl obsahovat určitý objem frakce různých částic, například ve formě kuliček a lístečků nebo destiček. Ty by fungovaly jako most pro vedení tepla mezi jádry (viz oddíl 3.1.2), a proto by se anizotropní vlastnosti pravděpodobně snížili, pokud by nedocházelo k moc velké orientaci během tisku.

Ve výsledném tištěném objektu však bude z principu FFF 3D tisku převažovat TC ve směru orientace rastru, tedy podle toho, jak by bylo provedeno nastavení před 3D tiskem, jak je znázorněno na obrázku 25.



**Obr. 25:** Převládající TC ve směru orientace rastru; teoretický pohled na průřez filamentu při tisku – plášť filamentu je označen červeně, tepelně vodivé jádro šedě

Řešením pro jednodušší objekty by mohla opět být rotace tištěných objektů v tiskovém prostoru jako v případě orientace plniv (kapitola 7.2.5).

### 7.3.2 Příprava oddělené struktury pomocí polární a disperzní složky povrchové energie/napětí

Volná povrchová energie  $\sigma$  je charakteristický parametr materiálu spojený s rovnovážným stavem atomů v povrchu, který je definován jako práce nezbytná pro vytvoření nového povrchu materiálu; je udáván jako energie na plochu povrchu ( $\text{mJ/m}^2$ ) [186]. Povrchové napětí  $\gamma$  je definováno jako práce potřebná ke zvětšení plochy povrchu o jednotkovém množství za izotermických podmínek a reverzibilně a je vyjádřeno jako síla, která působí kolmo k délce myšleného řezu povrchem ležící v tečné rovině k povrchu kapaliny na jednotku délky ( $\text{mN/m}$ ) [187]. Povrchové napětí a volná povrchová energie kapaliny jsou stejné, totéž ale neplatí pro pevný povrch [187].

Dvě pevné nebo kapalné fáze (části objemu systému s konstantními nebo spojitě měnícími se vlastnostmi [188]) v kontaktu mají atomy/molekuly na obou stranách imaginární roviny zvané rozhraní [187]. Podle skupenského stavu fází v kontaktu se můžeme setkat

s následujícími fázovými rozhraními: kapalina/plyn (l/g), kapalina/kapalina (l/l), pevná látka/plyn (s/g), pevná látka/kapalina (s/l), pevná látka/pevná látka (s/s) [188].

Fowkes navrhnul, aby byla kohezní a adhezní energie rozdělena na jednotlivé složky pomocí mezimolekulárních sil, které k těmto jevům v systému přispívají [189]. Jinými slovy, Fowkes předpokládal, že volná povrchová energie je součtem všech přitažlivých sil v konkrétním systému, jak je patrné z rovnice 16 [189].

$$\sigma = \sigma^L + \sigma^K + \sigma^D + \sigma^H + \sigma^{AB} + \dots [189] \quad (16)$$

Kde  $\sigma^L$  jsou disperzní (Londonovy) síly,  $\sigma^K$  Keesomovy nebo Coulombické síly (dipól-dipól),  $\sigma^D$  Debyeovi nebo indukční síly (dipól-indukovaný dipól),  $\sigma^H$  vodíkové můstky a  $\sigma^{AB}$  acidobazické reakce.

Prakticky lze model zjednodušit a rozdělit pouze na síly disperzní  $\sigma^D$  a polární  $\sigma^P$ , jak je vidět v rovnici 17:

$$\sigma = \sigma^D + \sigma^P [189] \quad (17)$$

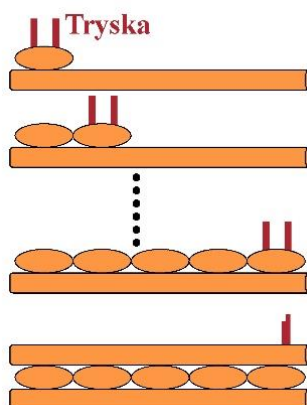
Důležitou podmínkou pro vznik co nejlepšího adhezního spoje mezi plnivem a polymerní matricí je to, že povrchová energie částic musí být podstatně vyšší, než je povrchová energie polymeru, povrchová energie matrice musí být nízká [190]. I při splnění podmínky smáčení však není zaručena dobrá adheze mezi matricí a plnivem, protože o adhezi rozhoduje polární složka povrchového napětí [191, 192].

Pokud bychom pro výrobu kompozitu tedy vybrali polymer s co nejnižší polární složkou, ale zároveň dostatečně velkou disperzní složkou, tak, aby nebyl rozdíl v povrchové energii plniva a polymeru velký, případně aby byla celková povrchová energie polymeru vyšší než plniva, a zároveň tepelně vodivé plnivo, které má co nejmenší povrchovou energii a co nejnižší polární složku, tak, aby nebylo smáčeno a nevytvořil se v systému polymer/plnivo adhezní spoj, lze předpokládat, že plnivo bude vlivem tepla při tisku nebo při dodatečném temperování migrovat do dutin ve vytištěném objektu. Teoreticky by bylo možné vytvořit ve sliceru model s malými mezerami mezi jednotlivými linkami tisku, do kterých by mělo plnivo možnost migrovat. Přes tyto kanálky, kde by vznikaly oddělené struktury, by mohl být v takovém kompozitu realizován účinněji přenos tepla.

Kromě zmíněného mechanismu by k vytvoření oddělené struktury mohly přispívat i další faktory, jako je třeba nesoudržnost vrstev různých plniv (např. h-BN).

## 7.4 Vliv pórovitosti na tepelnou vodivost kompozitů u FFF AM

Měrná tepelná vodivost vzduchu při pokojové teplotě je pouze  $0,0242 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , což zapříčiňuje, že existence dutin vznikajících přirozeně mezi jednotlivými linkami u FFF AM (obrázek 26) ovlivní TC výtisku [1]. Jako možnosti jak pórovitost co nejvíce eliminovat navrhuje Cai a kol. [1] exfoliaci plniva, které pak bude hustší a méně porézní, dále co nejlépe optimalizovanou teplotu trysky a rychlost tisku, nebo zvýšení násobiče průtoku na 1.2, což zlepší mezifázovou adhezi mezi jednotlivými tištěnými linkami a zajistí pevné spojení. Autoři dále popisují, že dosažení vysoké  $k_{\perp}$  je u FFF technologie složité i při velkém plnění (např. i při 50 hm. % plniva) a obvykle bývá  $>1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Proto pouhá změna orientace objektu ve sliceru může problém vyřešit, jelikož  $k_{\parallel}$  bývá i více než pětkrát vyšší.



Obr. 26: Přirozený vznik dutin mezi jednotlivými linkami u FFF AM [1]

## 7.5 Tepelná vodivost kompozitů tištěných pomocí FFF AM

Tato kapitola přináší průřez publikovaných výsledků STC včetně tiskových parametrů a zajímavých pozorování od výzkumníků, a to z článků, kde se autoři snažili zvyšovat TC právě u FFF AM, jiné metody AM jsou vynechány, aby tabulka přinesla ucelený přehled a srovnání, co je možné dosáhnout pomocí technologie FFF. Informace jsou přehledně shrnuty v tabulce 2. Prezentovány jsou pouze nejlepší výsledky z konkrétních studií.

Tabulka 2: 3D tištěné tepelně vodivé kompozitní materiály – informace týkající se TC, tiskových parametrů a zajímavého pozorování

Matrice a plnivo	STC [ $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]	Tiskové parametry a modifikace	Zajímavá pozorování & informace	Reference
PEEK + 20 % CFs (Carbon Fibers)	$k_{\perp} \sim 0,31-0,34$	vzor: přímočarý, hustota vzoru: 100 %, teplota trysky: 380 °C, teplota podložky: 95 °C, výška vrstvy: 0,25 mm (0,3 mm podle nastavení), průměr trysky: 0,35 mm, šířka extruze: 0,35–0,45 mm,	mírně horší výsledky než u odlévaného PEEKu kvůli přítomnosti pórovitosti a nedokonalostí zpracování pomocí FFF AM; obsah vláken vyšší než 20 % způsoboval	[31]

		rychlost pohybu trysky při tisku: 100 mm/min	nadměrnou viskozitu taveniny a z takových kompozitů nebylo možné tisknout	
Jednosměrný 3D tištěný PEEK + 5 % nekonečných uhlíkových vláken	$k_{\perp} \sim 0,15-0,22$ ; $k_{\parallel} \sim 0,60-0,84$		Do trysky bylo přiváděno současně kontinuální uhlíkové vlákno Tenax a filament neplněný PEEK	
TPU + 40 hm. % h-BN	$k_{\parallel} 2,56$ ; $k_{\perp}$ až do $\sim 1,2$	Tisková rychlost 10–200 mm/s	2,5krát vyšší STC než vzorky lisované za tepla (způsobeno pravděpodobně orientací h-BN při tisku); se zvětšením průměru trysky autoři pozorovali mírný pokles STC; rychlost tisku mírně zvyšovala STC	[28]
ABS + 1.7 obj. % CF	$k_{\parallel} 0,2033$ ; $k_{\perp} 0,22171$	Tryska o průměru 0,6 mm, výška vrstvy 0,2 mm, teplota trysky 230 °C, rychlost tisku 40 mm/s	×	[193]
ABS + 4.3 obj. % Grafit	$k_{\parallel} 0,3718$ ; $k_{\perp} 0,25171$	Tryska o průměru 0,6 mm, výška vrstvy 0,2 mm, teplota trysky 240 °C, rychlost tisku 30 mm/s	×	
ABS + 1.4 obj. % Ag	$k_{\parallel} 0,14438$ ; $k_{\perp} 0,2403$	Tryska o průměru 0,6 mm, výška vrstvy 0,2 mm, teplota trysky 240 °C, rychlost tisku 30 mm/s	×	
PA6/maleinanhydridem roubovaný poly (ethylen 1-okten)/PS blend + 50 hm. % grafitu	$k_{\perp} \sim 0,75$ (tisk na plocho), $k_{\parallel} 5,5$ – (tisk na stojato)	teplota trysky: 250 °C, teplota podložky: 80 °C, rychlost tisku: 600 mm/min, výška vrstvy: 0,1 mm	×	[32]
PLA/PHA (Polyhydroxyalkanoate) + 26.10–40.19 obj. % Měděný prášek (CopperFill colorFabb)	0,4381	tloušťka výplně dole/nahore: 1 hustota náplně: 100 rychlost tisku: 50 mm/s teplota trysky: 190 °C	experimentálně naměřené hodnoty STC nekorelují s modelem pro odhad STC kompozitu (Lichtenecker a Smith)	[33]
PLA/PHA + 32.38–38.06 obj. % Bronzový prášek (BronzeFill colorFabb)	0,5460	teplota lože: 60 °C průměr vlákna: 2,85 mm násobič průtoku: 100 % průměr trysky: 0,5 mm výška vrstvy: 0,25 tloušťka pláště: 1		
PLA + 11.32–13.67 obj. % Magnetické železo (Proto-Pasta)	0,2943			
PLA + 16.08–17.25 obj. % Nerezová ocel (Proto-Pasta)	0,3907			
iPP (Isotactic Polypropylene) s 20 hm. % HDPE + 28 hm. % h-BN a 2 % hm. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$k_{\parallel} 1,802$	průměr trysky 0,8 mm, Teploty trysky: 220 °C, teplota platformy 80 °C, Rychlost tisku 4800 mm/min, výška tiskové vrstvy 0,2 mm	kompozity vykazovaly hladký proces extrudování taveniny polymeru z trysky během procesu tisku, ale také vykazovaly vyšší viskozitu než čistý iPP nebo blend iPP/HDPE	[194]

TPU + 10 hm. % OH-BN (hydroxylovaný h-BN)	$k_{\perp}$ 0,75	<p>Teplota trysky: 220 °C, teplota podložky: 60 °C, Průměr trysky: 0,4 mm, rychlost tisku: 20 mm/s, tloušťka vrstvy: 0,2 mm, Hydroxylace h-BN: 1) dispergace v 5 M roztoku NaOH, magnetické míchání při 120 °C po 24 hodin 2) filtrování a proplachování částic deionizovanou vodou – úprava pH ze zásaditého na neutrální 3) zahřívání v peci při 80 °C po dobu 5 hodin 4) dispergace v deionizované vodě s ultrazvukem po dobu 20 minut + centrifugace: 3000× g rpm 15 minut 5) sušení při 60 °C ve vakuové sušárně 8 hodin</p>	<p>při koncentraci plniva 10 hm. % dosáhla STC kompozitu přibližně 2,5krát vyšší hodnotu než u srovnatelného vzorku bez provedené hydroxylace h-BN; – funkcionalizace povrchu částic h-BN hydroxylovými skupinami poskytla kontinuálnější cesty vedení tepla přes matrici TPU</p>	[29]
PLA + 6 hm.% GNPs	$k_{\perp}$ 0.335	<p>teplota trysky: 210–220 °C, průměr trysky: 0,4 mm (PLA), 0,5 mm (PLA s výplní), teplota podložky: 65 °C, rychlost tisku: 17 mm/s, násobič průtoku: 0,8, šířka extruze: 0,4 mm výška vrstvy: 0,25 mm vzor vnitřní výplně: obdélníkový (rectangular), vzor vnější výplně: obdélníkový ((rectangular), hustota výplně 100 % rychlost chlazení 100 %</p>	<p>Autoři připravili také vzorky s různými tvary a různým množstvím vzduchových dutin. Jedna vzduchová dutina snížila <math>k_{\perp}</math> na 0,323, dvě na 0,312, tři na 0,302. Tvar dutin však neměl žádný vliv na <math>k_{\perp}</math>, autoři testovali čtverecové, kruhové a trojúhelníkové dutiny.</p>	[195]
PLA + 6 hm. % GNPs	$k_{\perp}$ 0.577	<p>Ačkoliv byl materiál extrudován a z kompozitu byl vytvářen filament, vzorky pro měření TC byly lisovány za tepla z extrudovaných pelet.</p>	<p>Autoři zkoušeli vytvořit kompozity z PLA jak s GNPs, MWCNT, tak s jejich kombinacemi. Čím větší byl podíl GNPs vůči MWCNT při celkové koncentraci 6 hm. %, tím větší byla <math>k_{\perp}</math>.</p>	[196]

## 8 Měření tepelné vodivosti

Pro měření TC se používají stacionární a nestacionární metody měření [197, 198]. Při stacionárním vedení tepla není teplota funkcí času [198]. Z toho důvodu se jako výhody uvádějí přesnost měření, měří se totiž za ustáleného stavu [199], teplota je tedy v každém bodě vzorku konstantní a časem se nemění [197]. Také se jedná o primární a nejpřesnější metodu měření [197]. Při nestacionární metodě se zaznamenává měření během ohřevu [197], teplota se tedy v určitém místě mění s časem [198]. Tato měření lze provést relativně rychle, což je výhoda oproti stacionárním metodám [197].

Rozdělení přístrojů pro měření popisuje podrobněji Yüksel [197]. Jak autor uvádí, přístroje pro identifikaci tepelných vlastností jsou často navrženy pouze pro konkrétní druhy materiálů nebo teplotní rozsahy. Měřicí systémy lze také rozdělit do několika kategorií podle toho, do jakých teplot umí měřit. Existují přístroje pro provoz při pokojové teplotě s teplotním intervalem 20–25 °C, přístroje pro provoz při teplotě nižší, než je pokojová teplota, přibližně do –180 °C a přístroje pro měření do vysokých teplot, tj. do 600 °C nebo i do vyšších teplot.

Jak dále Yüksel popisuje [197], mezi stacionární metody měření patří metoda hlídané topné desky (guarded hot plate), např. deskový přístroj dle Poensgena, ale metoda existuje také v podobě válce a koule, dále měřič tepelného toku (heat-flow meter), metoda přímého ohřevu (direct heating) nebo metoda trubice (pipe method). Mezi nestacionární metody měření pak patří metoda horkého drátu (hot wire), také v podobě horkého pásu (hot strip), metoda horkého disku (hot-disk resp. TPS – transient plane source technique), metoda laserového paprsku (laser flash method), Fitchova metoda nebo fototermální metoda, tj. fotoakustika. Je také nutné podotknout, že každá metoda měření je jinak přesná, umožňuje měření jiného typu materiálů a má jinou míru nepřesnosti [197].

Při určování TC pomocí stacionárních metod se vychází z Fourierova zákona viz rovnice 1, (je tedy potřeba znát hustotu tepelného toku a tepelný gradient) [198], což lze považovat za určitou výhodu [197]. Jejich nevýhodou jsou ale tepelné ztráty (zejména u paralelních deskových a soustředných válcových metod), obtížnost měření hodnoty tepelného toku pro dva vzorky, časová náročnost a jiné uvedené v [197].

Hlavní výhodou nestacionárních metod je poměrně krátká doba měření [197]. Během procesu lze určovat různé tepelné hodnoty, nejen TC [197]. Tyto metody jsou založeny na měření signálu, vyhodnocuje se zpětná odezva poté, co je signál přenesen do vzorku, což ve vzorku generuje teplo [197].

## 8.1 Metoda laserového paprsku

Jak uvádí Yüksel ve studii [197], metoda laserového paprsku (LFA) je nejčastěji používanou metodou pro zjišťování tepelných vlastností pevných látek. Tato metoda měření byla zavedena Parkerem a kol. v roce 1961, od té doby byla však modifikována [197]. Metoda může být použita pro zkoumání vlastností skla, kovů, keramiky apod., bez významných omezení, je zde také největší možný teplotní rozsah, od přibližně  $-100\text{ °C}$  do asi  $3\,000\text{ °C}$  [197], konkrétně používaný přístroj v této disertační práci během měření NETZSCH LFA 457 MicroFlash má teplotní rozsah od  $-125\text{ °C}$  do  $1100\text{ °C}$  [200].

Systém umožňuje stanovit tepelnou difuzivitu  $\alpha$  viz kapitola 2.4, měrnou tepelnou kapacitu  $c_p$  viz kapitola 2.3 a je potřeba předem určit také zdánlivou hustotu materiálu  $\rho$  [200]. Na základě těchto údajů lze stanovit TC, jak je vidět v rovnici 18.

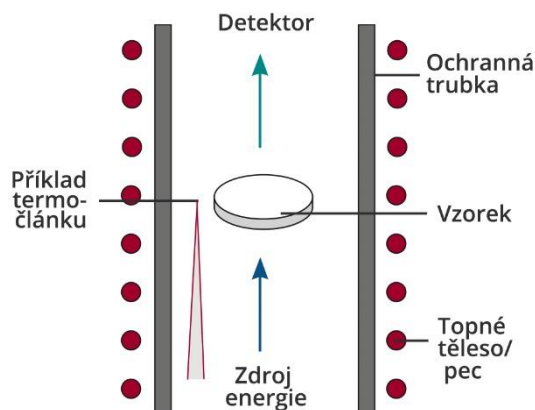
$$k = \alpha(T) c_p(T) \rho(T) \quad [200] \quad (18)$$

Firma Netzch [13] uvádí, že  $c_p$  pevných látek lze určit pomocí výšky signálu ( $\Delta T_{max}$ ) porovnáním s výškou signálu referenčního materiálu/vzorku se známou  $c_p$ , který je měřen za stejných podmínek. Okamžitý tepelný impuls je generován laserem [197]. Na základě tloušťky vzorku  $d$  (obvykle  $2\text{ mm}$  [197], u kompozitních vzorků z polymerů je však vhodné používat menší tloušťku, např.  $1\text{ mm}$ ) a času  $t_{1/2}$  (hodnota času při poloviční výšce maximální hodnoty signálu [13], tato hodnota představuje čas potřebný k tomu, aby teplota povrchu zadní strany dosáhla hodnoty rovnající se polovině maximální hodnoty [197]), se nejprve počítá tepelná difuzivita  $\alpha$  [13] pomocí rovnice 19:

$$\alpha = 0.1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad [13] \quad (19)$$

Měření tepelné difuzivity se tedy počítá na základě relativní změny teploty pouze jako funkce času [197].

Metoda spočívá v zahřívání přední strany vzorku krátkými pulzy laseru [197]. Laserový puls je vyslán prostřednictvím zvětšovacího optického systému, který upravuje průměr paprsku na požadovaný průměr vzorku [200]. Ze systému zvětšovací optiky je laserový puls veden přes zrcadlo okénkem do vakuově těsněné komory na vzorky a laserový puls je fokusován na přední stranu vzorku a je měřena změna teploty (nárůst) na zadní straně vzorku [197]. Princip a schéma zařízení je vidět na obrázku 27.



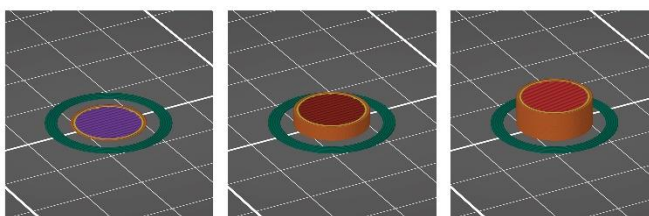
Obr. 27: Schéma metody laserového paprsku [13]

Jako zdroj energie se na spodní straně používá laser Nd:YAG s vlnovou délkou emitovaného záření 1064 nm, na horní straně se nachází infračervený detektor [200]. Pro měření musí být vzorky nejdříve nastříkány grafitem. Při každé teplotě se měření provádí třikrát a poté je vypočtena průměrná hodnota. Uvnitř komory na vzorky je automatický měnič vzorků až pro tři vzorky, které jsou umístěny ve snadno uživatelsky vyměnitelných nosičích vzorků, které lze přizpůsobit skutečným vzorkům (čtvercové vzorky, kruhové vzorky s různými průměry atd.) [200].

I při vysokých teplotách se však u této metody vyskytují odchylky, a to v řádu 3–5 % [197]. Min a kol. ve studii [200] však uvádějí, že jimi naměřené odchylky jsou menší, než udává literatura.

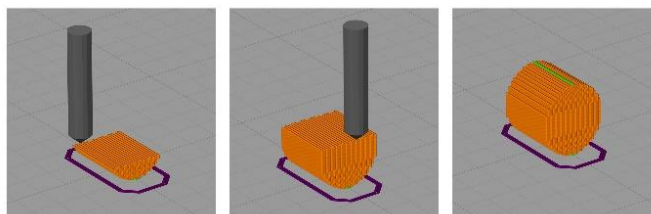
## 8.2 Řezání vzorků pro měření

Problém nastává v případě, kdy je potřeba měřit vzorky ve směru tisku. Z podstaty zařízení NETZSCH LFA 457 MicroFlash je možné měřit kompozitní vzorky s relativně nízkou TC běžným způsobem pouze kolmo ke směru tisku, za předpokladu, že tisk kruhových tělísek probíhá tak, jak je patrné z obrázku 28 získaného ze sliceru PrusaSlicer 2.5.0:



Obr. 28: 3D model v PrusaSlicer 2.5.0. s přímočarým křížovým vzorem pro měření  $k_{\perp}$

To je pravděpodobně i důvod, proč např. Spinelli a kol. [195] měřili STC pouze kolmo ke směru tisku. U kompozitů s plnivy podléhajícími orientaci to může způsobovat problém, jelikož tímto způsobem není možné zjistit hodnotu  $k_{\parallel}$ . Úzké stojaté kruhové vzorky není možné pomocí FFF AM vytisknout, je ale možné vytisknout válec následujícího tvaru (obrázek 29):



**Obr. 29:** 3D model v Simplify3D 4.1.2 s přímočarým vzorem a pouze rovnoběžnými čarami pro měření  $k_{\parallel}$

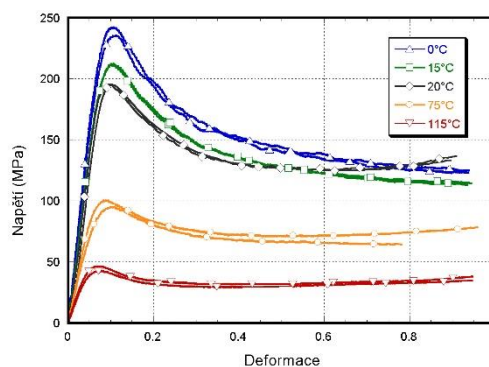
Vytisknutý válec je pak možné nařezat na kruhové vzorky s tloušťkou 1 mm např. na řzacím zařízení s diamantovou strunou. Je vhodnější takto vytisknout a nařezat též válce tištěné kolmo ke směru tisku, protože tím odpadá to, že první a poslední vrstva tištěného objektu je tištěna jinak než samotná výplň.

## 9 Mechanické vlastnosti a charakteristiky materiálů

Existují čtyři základní mechanické vlastnosti materiálů [18]. Pružnost neboli elasticita, což je schopnost deformovat se vratně působením vnější síly [16], pevnost, která hovoří o odolnosti vůči vnějším silám, houževnatost, tj. schopnost materiálu zůstat vcelku při namáhání a plasticita, tedy schopnost materiálu trvale odolávat deformaci vyvolané vnějšími silami [18].

Mechanických charakteristik, které závisí na přípravě a tvaru zkušebních těles a podmínkách zkoušek je však více a běžně se uvádějí v materiálových listech [18]. Jedná se o charakteristiky měřené dle platných ISO norem za definovaných podmínek, které jsou dále podrobněji rozebrány. Z časového hlediska se mechanické charakteristiky rozdělují na krátkodobé a dlouhodobé, přičemž stanovení u krátkodobých zkoušek trvá v rámci minut, u dlouhodobých zkoušek déle, a to až  $10^5$  hodin [18]. Dle charakteru působící síly existují zkoušky statické, kdy na zkušební tělísko působí neměnná síla a dynamické, kdy působící síla se mění s časem [18]. Dle způsobu namáhání se rozlišují tahové, tlakové, ohybové, smykové a kroutící zkoušky [18].

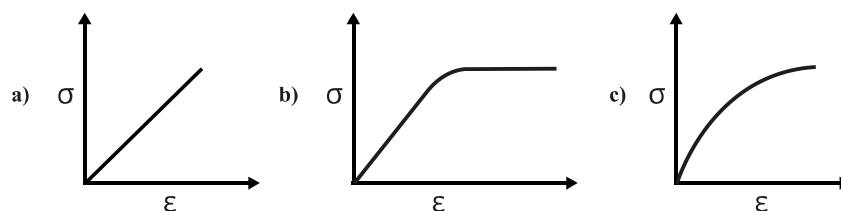
Mechanické chování polymerů je obecně ovlivněno teplotou, každý polymer má proto charakteristickou termomechanickou křivku, která udává teplotní závislost deformace  $\varepsilon$ , která vzniká v důsledku působení vnější síly, studie se provádí během rovnoměrného, jednoosého natahování vzorků při konstantní síle [201]. Teplota je tedy důležitým faktorem pro křivky napětí-deformace, jak je vidět v grafu na obrázku 30, při testování PMMA [14]. Jak z grafu vyplývá, při nízkých teplotách je materiál pevný a křehký, s rostoucí teplotou se snižuje jeho pevnost a roste schopnost plastické deformace.



**Obr. 30:** Vliv teploty na tvar křivky napětí-deformace PMMA vedené při rychlosti deformace 1/s při vysokých a nízkých teplotách [14]

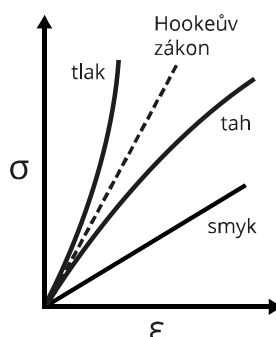
Grafy na obrázku 31 zobrazují křivky závislosti napětí  $\sigma$  na deformaci  $\varepsilon$ . Možné závislosti napětí  $\sigma$  na deformaci  $\varepsilon$  popisuje [15]. Jak tento zdroj uvádí, u lineárně pružných materiálů (31a) je přírůstek deformace  $\varepsilon$  úměrný přírůstku napětí  $\sigma$ , po odlehčení deformace mizí. U pružně-plastických materiálů (31b) je do určité míry přírůstek deformace  $\varepsilon$  úměrný přírůstku

napětí  $\sigma$ , po dosažení této hodnoty je však deformace plastická. Reálné systémy mají ale složitější diagramy, zpravidla nelineárně pružné (31c), kde se deformace  $\varepsilon$  s nárůstem napětí  $\sigma$  zvětšuje, při rovnoměrném nárůstu napětí  $\sigma$  se deformace  $\varepsilon$  zrychluje.



**Obr. 31:** a) lineárně pružný, b) pružně-plastický, c) nelineárně pružný materiál [15]

Graf na obrázku 32 zobrazuje reálnou závislost napětí na deformaci při různých typech namáhání (tlak, tah, smyk) u neplněné pryže v porovnání s hookeovským chováním.



**Obr. 32:** závislost napětí na deformaci u neplněné pryže při různých typech namáhání [16]

Pokud je deformace a napětí úměrné, jedná se o vratnou elastickou, hookeovskou deformaci a směrnice udává Youngův modul pružnosti  $E$  (rovnice 20), tedy:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ [MPa]} \text{ [16]} \quad (20)$$

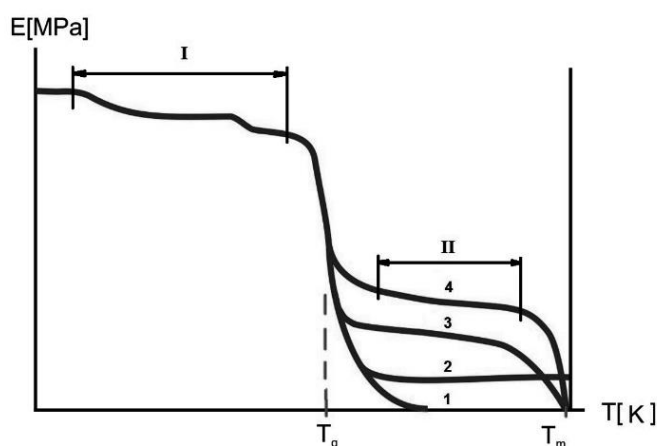
Kde  $E$  je Youngův modul pružnosti,  $\sigma$  je napětí a  $\varepsilon$  je deformace [16]. Youngův modul pružnosti je konstanta pro daný materiál, čím je hodnota této konstanty vyšší, tím vyšší napětí je potřebné na dosažení stejné deformace [202].

U většiny materiálů však vzniká plastická deformace při deformaci  $\varepsilon < 0,01$ , pryž je výjimkou [202]. Viskoelastické chování polymerů má za následek nelineární průběh křivek napětí-deformace, a to i v počáteční oblasti, což je znatelné především u houževnatých polymerů [20]. V praxi se tedy běžně používá sečnový modul pružnosti [18], který vychází ze dvou hodnot napětí a poměrného prodloužení [20-22], jak popisuje rovnice 21:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \text{ [MPa]} \text{ [20-22]} \quad (21)$$

Kde  $E$  je modul pružnosti (v tahu, tlaku, ohybu),  $\sigma$  je napětí a  $\varepsilon$  je deformace [16]. Může se používat prodloužení vzorku například 0,25 % a 0,05 % [20-22]. U křehkých polymerů se může používat jak běžný způsob (rovnice 20), tak tento způsob, oba způsoby dávají stejné hodnoty modulu [20].

Modul pružnosti  $E$  je závislý na molekulové hmotnosti a na teplotě [17, 203]. Jak je patrné z obrázku 33, průběh termomechanických křivek modulu pružnosti  $E$  v závislosti na teplotě je závislý na molekulární a nadmolekulární struktuře (morfologii) polymerů [17]. U semikrystalických polymerů je mezníkem odolnosti vůči vysokým teplotám s výraznými změnami mechanických vlastností teplota tání krystalitů  $T_m$ , u amorfních polymerů teplota skelného přechodu  $T_g$  [204]. U semikrystalických polymerů je změna modulu pružnosti po překročení skelného přechodu pozvolnější [204].



**Obr. 33:** Závislost modulu pružnosti  $E$  na teplotě  $T$  v závislosti na molekulární a nadmolekulární struktuře; 1 – amorfní termoplast, 2 – amorfní termoplast s velkou molekulovou hmotností, 3 – semikrystalický termoplast, 4 – semikrystalický termoplast s vysokým stupněm krystalinity, I – oblast používání amorfních termoplastů, II – oblast používání semikrystalických termoplastů [17]

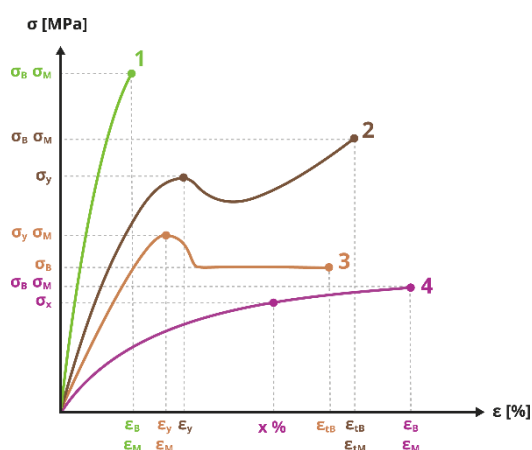
## 9.1 Tahové vlastnosti polymerů

Důležitými mechanickými charakteristikami jsou tahové vlastnosti polymerů. Tahové zkoušky se provádí dle norem ČSN EN ISO 527-1,2 [20, 205].

Jak je v technické normě ČSN EN ISO 527-1 [20] popsáno, zkušební těleso se vystavuje jednoosému namáhání v tahu, protahuje se konstantní rychlostí a průběh deformace (prodloužení) v závislosti na zatížení se sleduje pomocí deformační křivky. K měření se používají extenzometry, během zkoušky se měří zatížení a prodloužení vzorku.

Tvary a rozměry zkušebních tělísek jsou vždy přesně definovány v ISO normě ČSN EN ISO 527-2 [205], běžně se používá tvar oboustranných lopatek, který se umísťuje do čelistí upínačů trhačky, a měří se nárůst napětí  $\sigma$  až do přetržení.

Vliv typu polymeru na pevnost a tuhost při tahovém zatížení je vidět na obrázku 34. Jak je z obrázku patrné, u křehkých polymerů dojde k porušení zkušebního tělíska již při elastické deformaci, u plastických tvrdých polymerů přechází počáteční elastická deformace v plastickou. Oblast konce hookovského chování se označuje jako mez úměrnosti, s rostoucím zatížením dochází k zakřivení tahové křivky [18]. U semikrystalických polymerů dochází navíc k vytvoření krčku, krček se postupně rozšiřuje po celé délce vzorku, až nakonec dojde k přetržení v zúžení [19]. U měkkých elastomerů se dosahuje největší plastické deformace a to  $i > 10^3 \%$  [206].



**Obr. 34:** Typické křivky napětí-deformace v tahu [18-20]

Kde křivka 1 je typická pro křehké polymery, např. reaktoplasty, amorfní termoplasty nebo kompozity; křivka 2 je typická pro houževnaté polymery s mezí kluzu, např. semikrystalické termoplasty s omezenou možností orientace (s vyšším obsahem krystalinity), křivka 3 je typická pro houževnaté polymery s mezí kluzu, např. semikrystalické termoplasty s dobrou možností orientace (s nižším obsahem krystalinity), křivka 4 je typická pro houževnaté polymery bez meze kluzu, což je typické pro pryže nebo kaučuky [18-20]. Jednotlivé zkratky u deformace  $\varepsilon$  a napětí  $\sigma$  jsou podrobně popsány níže v textu.

Pro výpočet napětí a deformace  $\varepsilon$  (v ISO normě definováno jako poměrné prodloužení) platí rovnice 22 a 23.

$$\sigma = \frac{F}{A} \text{ [MPa]} \text{ [19]} \quad (22)$$

Kde  $\sigma$  je napětí,  $F$  je síla a  $A$  je plocha [19] resp. průřez původního tělesa [16].

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \cdot 100 \text{ [%]} \text{ [19]} \quad (23)$$

Kde  $\varepsilon$  je deformace,  $l$  je délka po prodloužení a  $l_0$  je původní délka [19].

Jak je dále v technické normě ČSN EN ISO 527-1 uvedeno [20], z deformační křivky lze po měření vyhodnotit napětí v tahu  $\sigma$ , což je tahová síla působící na těleso vztažená na jednotku plochy původního průřezu zkušební tělesa. Dále lze vyhodnotit poměrné prodloužení  $\varepsilon$ , resp. jmenovité poměrné prodloužení  $\varepsilon_t$ , což je zvětšení délky vztažené na počáteční měřenou délku. Poměrné prodloužení se vyjadřuje, pokud se zkušební tělísko přetrhne bez toho, aniž by mělo mez kluzu. Naopak, jmenovité poměrné prodloužení  $\varepsilon_t$  při přetržení se vyjadřuje, pokud se zkušební tělísko přetrhne až po mezi kluzu.

Na mezi kluzu se používá poměrné prodloužení  $\varepsilon_y$ , Za mezi kluzu se používá jmenovité poměrné prodloužení  $\varepsilon_t$  (při přetržení  $\varepsilon_{tB}$  a na mezi pevnosti  $\varepsilon_{tM}$ ) [20], které vyjadřují stejně jako poměrné prodloužení na mezi pevnosti  $\varepsilon_M$  a poměrné prodloužení při přetržení  $\varepsilon_B$  celkovou tažnost polymeru [18].

Poměrné prodloužení se vyjadřuje jako bezrozměrný poměr nebo v procentech [20]. Vyjadřuje se také modul pružnosti v tahu  $E_t$ , viz rovnice 20 [20].

Dále jsou uvedena různá napětí v tahu, která se běžně měří [20]. Mez pevnosti v tahu  $\sigma_M$  je maximální napětí v tahu vyvinuté během testování na vzorek [20]. To odpovídá největší naměřené síle  $F_{max}$  během zkoušky [18]. Jak je ale patrné z obrázku 34, napětí na mezi pevnosti  $\sigma_M$  může, ale nemusí souhlasit s napětím při přetržení  $\sigma_B$ .

Napětí na mezi kluzu v tahu  $\sigma_y$  je napětí, při němž vzniká plastická deformace, začíná se tvořit krček, který se s dalším napětím rozšiřuje [18]. Norma ČSN EN ISO 527-1 udává, že se jedná o první hodnotu napětí, při které dochází ke zvyšování protažení, a to bez dalšího zvyšování napětí [20]. Prodloužení následně roste určitou dobu bez zvyšování napětí [70], nicméně napětí na mezi kluzu může mít menší hodnotu než maximální dosažitelné napětí [20].

U semikrystalických polymerů s nižším obsahem krystalinity může být napětí na mezi kluzu  $\sigma_y$  shodné s napětím na mezi pevnosti  $\sigma_M$  [18].

Napětí při přetržení  $\sigma_B$  je napětí, kdy se zkušební tělísko přetrhne [20]. U křehkých polymerů (viz obrázek 34, křivka 1), respektive houževnatých polymerů bez meze kluzu (viz obrázek 34, křivka 4) může být shodné s napětím na mezi pevnosti.

Také se může udávat např. napětí při určitém procentuálním prodloužení  $\sigma_x$  [20].

## 9.2 Tlakové vlastnosti polymerů

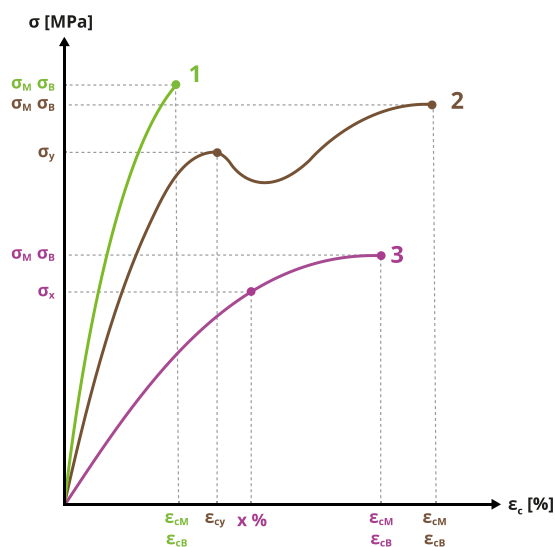
Dalšími důležitými mechanickými charakteristikami jsou tlakové vlastnosti polymerů. Zkušební tělísko ve tvaru válce, trubky, nebo přímého pravoúhlého hranolu se umístí mezi dvě desky, a následně dochází ke stlačování, přičemž se stanovuje síla, resp. napětí a odpovídající stlačení zkušebního tělíska [21].

Následně se vyhodnocuje mez pevnosti v tlaku  $\sigma_M$ , napětí na mezi kluzu v tlaku  $\sigma_y$ , napětí v tlaku při porušení  $\sigma_B$  [21], které mají stejný význam jako v případě pevnosti v tahu viz kapitola 9.1.

Dále se stanovuje poměrné stlačení  $\varepsilon$ , které vyjadřuje zkrácení délky zkušebního tělesa vztažené na počáteční délku (vyjádřené v procentech nebo jako bezrozměrný poměr) a nominální poměrné stlačení  $\varepsilon_c$ , které je vztažené na jednotku původní délky (vyjádřené v procentech původní délky, nebo jako bezrozměrný poměr) [21]. Stanovuje se nominální poměrné stlačení na mezi pevnosti v tlaku  $\varepsilon_{cM}$ , nominální poměrné stlačení na mezi kluzu  $\varepsilon_{cy}$ , a nominální poměrné stlačení při porušení  $\varepsilon_{cB}$  [21].

I zde se může udávat např. napětí při určitém procentuálním stlačení  $\sigma_x$  [21]. Také se stanovuje modul pružnosti v tlaku  $E_c$  (viz rovnice 21), u kterého se ale vychází pouze z poměrného stlačení  $\varepsilon$  [21]. Může se udávat také napětí při určitém procentuálním stlačení  $\sigma_x$  [21].

U tvrdých a křehkých polymerů roste napětí rovnoměrně do okamžiku meze pevnosti v tlaku  $\sigma_M$  a následně dochází k destrukci zkušebního tělíska, přičemž se objevují povrchové trhliny, které však nemusí znamenat velkou deformaci nebo porušení celkové soudržnosti [18]. Mez pevnosti v tlaku  $\sigma_M$  může být totožná s napětím v tlaku při porušení  $\sigma_B$  [18, 21]. U houževnatých a měkkých polymerů je průběh tlakové křivky pozvolnější s mezí kluzu  $\sigma_Y$ , za kterou dochází k plastické deformaci, avšak bez viditelné destrukce [18]. Zkušební tělísko ale obsahuje mikrotrhliny, které vznikají při přemísťování materiálu díky tlaku [18]. Typické křivky napětí-deformace jsou v grafu na obrázku 35.



Obr. 35: Typické křivky napětí-deformace v tlaku [18, 21]

Kde křivka 1 je typická pro křehké polymery, křivka 2 je typická pro houževnaté polymery s mezí kluzu a křivka 3 je typická pro houževnaté polymery bez meze kluzu [18].

### 9.3 Ohybové vlastnosti polymerů

Další skupinou jsou ohybové vlastnosti polymerů. K ohybovým zkouškám se používá zkušební tělísko ve tvaru destičky, která se umísťuje na dvě podpěry, které jsou v určité, předepsané vzdálenosti [22]. Následná síla působí na těleso uprostřed mezi podpěrami (třibodový ohyb) [22]. Z křivek napětí-deformace se následně určuje napětí v ohybu  $\sigma_f$ , což je jmenovité napětí vnějšího povrchu zkušebního tělesa uprostřed rozpětí podpěr [22], které se počítá dle rovnice 24:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} [\text{MPa}] \quad [22] \quad (24)$$

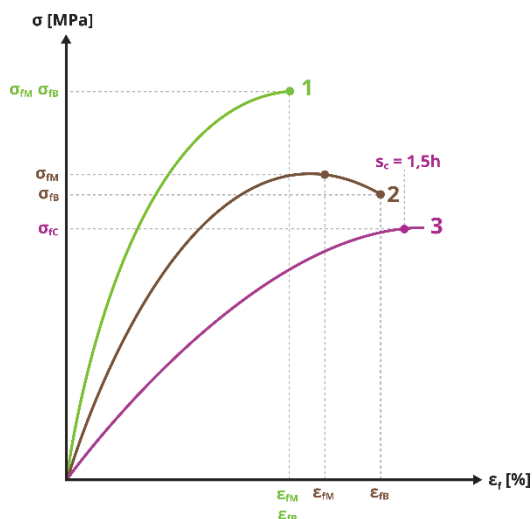
Kde  $\sigma_f$  je příslušné napětí (MPa),  $F$  je použitá síla (N),  $L$  je rozpětí (mm),  $b$  je šířka zkušebního tělesa (mm) a  $h$  je tloušťka zkušebního tělesa (mm) [22].

Stanovuje se napětí v ohybu v okamžiku lomu  $\sigma_{fB}$ , pevnost v ohybu  $\sigma_{fM}$ , což je nejvyšší napětí, které zkušební těleso během testování snese [22]. Také se může stanovovat napětí v ohybu při smluvním průhybu  $\sigma_{fC}$ , tedy při průhybu  $s$  – vzdálenosti, o kterou se vychýlí plocha zkušebního tělesa uprostřed rozpětí podpěr [22]. Také se vyjadřuje smluvní průhyb  $s_c$ , který se rovná 1,5násobku tloušťky zkušebního tělesa [22].

Co se týká deformací, stanovuje se deformace ohybem  $\varepsilon_f$ , která je charakterizována jako jmenovitá poměrná změna délky elementu vnějšího povrchu zkušebního tělesa uprostřed rozpětí podpěr [22], která se počítá dle rovnice 25:

$$\varepsilon_f = \frac{6sh}{L^2} [\text{MPa}] [22] \quad (25)$$

Kde  $\varepsilon_f$  je příslušná deformace,  $s$  je průhyb (mm),  $h$  je tloušťka zkušební tělesa (mm) a  $L$  je rozpětí (mm) [22]. Deformace ohybem se stanovuje v okamžiku lomu  $\varepsilon_{fB}$  a na mezi pevnosti  $\varepsilon_{fM}$  [22]. Také se zde jako v předchozích případech stanovuje modul pružnosti v ohybu  $E_f$  (viz rovnice 20) [22]. Typické křivky napětí-deformace jsou v grafu na obrázku 36.



**Obr. 36:** Typické křivky napětí-deformace v ohybu [18, 22]

Kde křivka 1 je typická pro křehké polymery, které se zlomí před mezí kluzu, křivka 2 je typická pro houževnaté polymery s mezí kluzu, které nejprve vykáží maximum a poté se zlomí ještě před dosažením smluvního průhybu  $s_c$  a křivka 3 je typická pro houževnaté polymery bez meze kluzu, které se nezlomí před dosažením smluvního průhybu [18, 22].

## 9.4 Dynamické zkoušky a mez únavy polymerů

U dynamických zkoušek se působení síly mění buď rázem, nebo za velmi krátký časový úsek [207]. Z dynamických zkoušek lze stanovovat např. mez únavy, což je míra odolnosti zkušební vzorku při dynamickému namáhání, při které dojde k dynamické únavě materiálu, tj. k únavovému lomu [18]. Ten je charakteristický tím, že při něm zkušební těleso praskne křehce, bez plastické deformace [18]. U polymerních materiálů se stanovuje časová mez únavy  $\sigma_N$  pro předem stanovený počet cyklů, a zkoušky se provádějí nejčastěji v tahu, tlaku, ohybu či krutu. Časový průběh namáhání mívá sinusový charakter [18].

Při porovnání dynamického a statického namáhání je napětí, při kterém dojde k porušení materiálu několikrát menší právě za použití dynamického namáhání [18]. Dynamické zkoušky mohou být v některých ohledech přínosnější, jelikož staticky namáhané materiály se v praxi

běžně téměř nevyskytují, nicméně únavové zkoušky mohou být složitější na proveditelnost, protože se materiál testuje dlouhodobě [207].

## 9.5 Houževnatost polymerů

Další dynamické zkoušky se týkají dynamického rázového namáhání, které se používá pro stanovení houževnatosti. Pro stanovení houževnatosti materiálů se lze v Evropě nejčastěji setkat se stanovením rázové houževnatosti metodou Charpy [208] a to jak v neinstrumentované podobě [209], tak v instrumentované podobě [210]. Instrumentací rázového kladiva lze získat detailnější data o časovém průběhu zkoušky a o podílu křehkého a houževnatého lomu přeraženého vzorku [208].

Následující popis metody Charpy vychází z [209], tedy z neinstrumentované zkoušky. Měří se energie spotřebovaná k přeražení zkušebního tělesa vztažená na původní průřez a provádí se zkoušky jak pro běžná tělesa, tak pro tělesa opatřená vrubem. Rázová houževnatost materiálu souvisí tedy se schopností absorbovat energii a deformovat se [18]. Na základě informací získaných od [211] je patrné, že se výsledky v závislosti na typu tělesa liší. U vrubové houževnatosti dochází díky vrubu ke koncentraci napětí v jeho blízkosti a k porušení zkušebního tělesa pak dochází i u houževnatých polymerů [18]. Nejvyšší houževnatost mají elastomery, u termoplastů a reaktoplastů závisí houževnatost na  $T_g$  [18]. Pokud je  $T_g$  vyšší než teplota okolí, polymer je křehký a při zkoušce dojde k přeražení [18]. Pokud je  $T_g$  naopak nižší než teplota okolí, polymer je houževnatější a k přeražení při zkoušce nedojde [18].

Při zkoušce je těleso ve tvaru desky přeraženo úderem rázového kyvadla, používá se ráz na užší nebo širší stranu [209]. Rázová kladiva jsou výměnná, s různou nominální energií, tak, aby bylo možné měřit různé polymery [18]. Absorbovaná energie zkušebním vzorkem by měla být 10–80 % energie kyvadla [209]. V případě zkušebního tělíska s vrubem je směr rázu veden na opačnou stranu [209]. Pokud je vrub u dvou různých zkoušek zhotoven jiným způsobem, jsou výsledky neporovnatelné (typy A, B a C pro V vrub, blíže specifikované v normě ČSN EN ISO 179-1) [209]. Výsledky pro zkušební tělesa bez vrubu se vypočtou dle rovnice 26:

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 [\text{kJ/m}^2] \quad [209] \quad (26)$$

Kde  $a_{cU}$  je rázová houževnatost Charpy zkušebních těles bez vrubu,  $E_c$  je korigovaná energie (J) spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa,  $h$  je tloušťka zkušebního tělesa (mm) a  $b$  je šířka zkušebního tělesa (mm) [209].

Výsledky pro zkušební tělesa s vrubem se vypočtou dle podobné rovnice 27:

$$a_{cN} = \frac{E_c}{h \cdot b_N} \cdot 10^3 [\text{kJ/m}^2] \quad [209] \quad (27)$$

Kde  $a_{cN}$  je vrubová houževnatost Charpy zkušebních těles opatřených vrubem,  $E_c$  je korigovaná energie (J) spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa,  $h$  je tloušťka zkušebního tělesa (mm) a  $b_N$  je šířka zkušebního tělesa (mm) [209].

Výsledky by měli mimo jiné informace o zkoušce obsahovat také informaci, jestli došlo k úplnému přeražení (C), kloubovému, neúplnému přeražení, kdy obě části drží pohromadě tenkou obvodovou vrstvou v podobě kloubu (H), částečnému přeražení, které nesplňuje definici kloubového přeražení (P), nebo poslední možnost, kdy dojde pouze k ohnutí, ale nepřeražení (N) [209]. Uvádí se také směr rázu, typ vrubu, typ zkušebního tělíska (rozměry) [209].

Další podobnou metodou pro stanovení houževnatosti materiálů je Izod metoda, která je však používaná převážně v USA či Velké Británii [208]. Opět se používají jak vzorky s vrubem i bez vrubu, výpočet výsledků je velmi podobný u Charpyho metody (viz rovnice 25 a 26) [212]. Zkušební zařízení a konstrukce vzorku jsou také podobné Charpyho metodě, jsou zde však některé významné rozdíly, jako například to, že pro stanovení vrubové houževnatosti se zkušební těleso umísťuje vrubem na stranu, která má být zasažena nárazovou hranou kyvadla [212].

## 9.6 Tvrdost polymerů

Tvrdost polymeru vyjadřuje odpor povrchu vůči vnikání tvrdšího materiálu [18]. Při měření se vtlačuje tělíska, tzv. indentor určitou silou do povrchu zkušebního tělesa [18]. Během zkoušky se měří hloubka vniknutí indentoru do zkušebního tělesa o dostatečné tloušťce, kterou norma stanoví, případně doporučí, jelikož s ubývající tloušťkou materiálu přichází nárůst tvrdosti, případně se pak měří tvrdost podložky [18]. Například metoda vtlačováním kuličky [213] a zkouška tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru – tvrdost Shore [214] doporučují 4 mm, zkouška tvrdosti dle Rockwella 6 mm [215] apod. Hloubka vniknutí tělíska se měří po určité době při zatížení, popř. definovanou dobu po odstranění zatížení [213-215]. Vzhledem k tomu, že u polymerů dochází k elastickému zotavení po odstranění napětí, je právě doba stěžejní [18]. Je to také hlavní rozdíl oproti měření tvrdosti u kovů, kde se měří tvrdost až po ukončení zatížení [18].

Pro měření existuje několik metod, ty se liší tvarem indentoru, materiálem indentoru, zatížením, dobou zatížení, a způsobem aplikace [18]. Běžně se používají následující metody: metoda vtlačováním kuličky, zkouška tvrdosti podle Vickerse, tvrdost dle Rockwella,

stanovení tvrdosti dle Rockwella- $\alpha$ , zkouška tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru – tvrdost Shore, stanovení tvrdosti IRHD (International Rubber Hardness Degrese) a zkouška tvrdosti podle Knoop. Pro tvrdé plasty (např. termoplasty) jsou pro měření vhodné pouze některé z uvedených metod.

### 9.6.1 Metoda vtláčením kuličky

Metoda vtláčením kuličky se používá pro měření tvrdosti tuhých polymerů [216]. Následující popis metody vychází z ČSN EN ISO 2039-1 [213]. Do zkušební tělíska se vtláčuje kulička z leštěné tvrzené oceli o průměru  $5 \pm 0,05$  mm, a tvrdost je vyjádřena vztahem mezi zvolenou silou vtláčování kuličky do zkušební tělesa (49 N; 132 N; 358 N; 961 N) a velikostí důlku. Síla se volí tak, aby hloubka vtláčení byla 0,15 mm–0,35 mm. Tvrdost se stanoví pomocí hloubky vtláčení po 30 s při zatížení. Pro vypočtení tvrdosti se nejdříve musí vypočítat redukované zkušební zatížení  $F_r$  dle rovnice 28:

$$F_r = F_m \cdot \frac{\alpha}{(h - h_r) + \alpha} \text{ [N]} \quad [213] \quad (28)$$

Kde  $F_r$  je redukované zkušební zatížení (N),  $F_m$  je zatížení působící na měřicí kuličku (N),  $\alpha$  je konstanta s hodnotou 0,21,  $h$  je hloubka vtláčení (mm)<sup>1</sup>, a  $h_r$  je redukovaná hloubka vtláčení, která má hodnotu 0,25 mm [213].

Tvrdost se následně vypočte dle rovnice 29:

$$HB = \frac{F_r}{\pi \cdot d \cdot h_r} \text{ [N/mm}^2\text{]} \quad [213] \quad (29)$$

Kde  $HB$  je tvrdost,  $F_r$  je redukované zkušební zatížení (N),  $d$  je průměr kuličky (5 mm) a  $h_r$  je redukovaná hloubka vtláčení, která má hodnotu 0,25 mm [213].

### 9.6.2 Tvrdost dle Rockwella

Následující popis tvrdosti dle Rockwella vychází z ČSN EN ISO 2039-2 [215]. U této metody se vtláčují kuličky různých průměrů, podle Rockwellovy stupnice R: 12,7 mm, L a M: 6,35 mm, E: 3,175 mm (E se používá pro kalibraci). Stanovuje se hloubka vtisku kuličky, avšak na rozdíl od metody vtláčením kuličky až 15 s po odlehčení. To může mít významný efekt pro polymery, které mají vysoký křep a zotavení struktury. Zkušební tělísko se nejprve zatíží

---

<sup>1</sup>  $h = h_1 - h_2$ , kde  $h_1$  je hloubka vtláčení (mm) při zkušebním zatížení a  $h_2$  je deformace zkušebního zařízení při zkušebním zatížení (mm);  $h$  je potom hloubka vtláčení (mm) po provedení oprav na deformaci rámu 213. 2039-1, Č.E.I., *Plasty - Stanovení tvrdosti - Část 1: Metoda vtláčením kuličky*. 2003..

počáteční silou a po 10 s se aplikuje přídavné zatížení po dobu 15 s, které je různé pro různé Rockwellovy stupnice. Výsledné hodnoty tvrdosti by měli ležet mezi 50–115, pokud jsou hodnoty vyšší, je potřeba měření opakovat s použitím přísnější stupnice. Pokud jsou hodnoty nižší, materiál by se měl testovat zkouškou tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru – tvrdost Shore. Tvrdost se vypočte dle rovnice 30:

$$HR = 130 - e \quad [215] \quad (30)$$

Kde  $HR$  je hodnota tvrdosti dle Rockwella,  $e$  je hloubka vtláčení po odstranění přídavného zatížení v jednotkách 0,002 mm (každý stupeň Rockwellovy stupnice tvrdosti charakterizuje hloubku 0,002 mm) [215].

Rockwell- $\alpha$  test je podobný jako v případě klasického Rockwella, pouze s tím rozdílem, že se hloubka vtláčení měří při zatížení, a ne po odlehčení [215]. Zde se používá pouze škála R a pro výpočet se používá rovnice 31:

$$R_\alpha = 150 - (d_h - d_s) \quad [215] \quad (31)$$

Kde  $R_\alpha$  je hodnota tvrdosti dle Rockwella- $\alpha$ ,  $d_h$  je hloubka vtláčení po 15 s a  $d_s$  je konstanta pružiny zkušebního stroje, obojí v jednotkách 0,002 mm [215].

Díky poupravené zkoušce a odečtu hodnoty při zatížení je možné hodnoty získané ze zkoušky Rockwell- $\alpha$  převést na hodnoty metody vtláčováním kuličky [215].

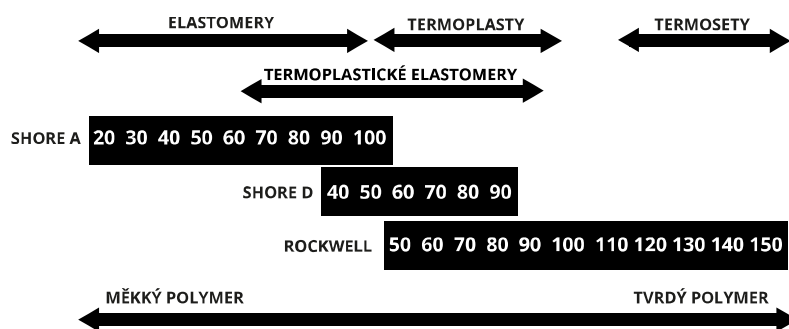
### 9.6.3 Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)

Další běžně používanou metodou je stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore), která vychází z normy ČSN EN ISO 868, z které vychází následující popis [214]. Do zkušební vzorku se vtláčeje hrot tvrdoměru. Používají se dva typy – tvrdoměr A s hrotem ve tvaru komolého kužele pro měkké materiály a tvrdoměr typu D s hrotem ve tvaru kužele s kulatým vrchlíkem pro tvrdé materiály. Měří se hloubka vtláčení hrotu do zkušební vzorku, pro odečet tvrdosti slouží stupnice v jednotkách od 0 (úplné vysunutí špičky zkušební hrotu) do 100 (nulové vysunutí špičky zkušební hrotu). Je zde možnost odečíst tvrdost na stupnici na začátku vtláčování hrotu, do 1 s po dotyku tvrdoměru, což je označováno jako okamžitá tvrdost, nebo po uplynutí stanovené doby 15 s  $\pm$  1 s. To se musí následně označit, např. A/15:45 znamená typ durometru A, záznam byl proveden po 15 s a 45 je tvrdost odečtená na durometru.

Doporučené hmotnosti přitlačné patky na zkušební vzorek jsou 1 kg pro tvrdoměr typu A a 5 kg pro tvrdoměr typu D (velikost přitlačné síly je pak cca 10 N resp. 50 N) [18].

Pokud tvrdoměr Shore A vykazuje při měření hodnotu vyšší než 90, je doporučeno použít tvrdoměr Shore D. Pokud tvrdoměr Shore D vykazuje hodnotu nižší než 20, je naopak doporučeno použít tvrdoměr vhodný pro měkké polymery typu Shore A [214].

Obrázek 37 ukazuje přibližné vodítko, jaký typ měření tvrdosti použít pro různé typy polymerních materiálů, resp. jaké hodnoty se naměří napříč různými metodami a materiály. Započítány jsou metody Shore A, Shore D a Rockwellova metoda.



**Obr. 37:** Přibližný ukazatel hodnot tvrdosti napříč různými polymery pro tvrdost Shore A, Shore D a Rockwellovu metodu [23]

#### 9.6.4 Další metody měření tvrdosti

K měření tvrdosti se používá několik dalších metod, ne všechny jsou však normované pro plasty (některé se používají pouze pro kovy), některé se používají např. pro jiný typ materiálů než tvrdé termoplasty. Jedná se např. o metodu IRHD, která se používá pro stanovení tvrdosti elastomerů nebo měkčených termoplastů, především ale pryží [18], nebo třeba o zkoušku tvrdosti dle Knoop, která nemá příslušnou normu pro testování plastů, normu má pouze pro testování kovů, přesto se na plasty používá, avšak spíše na křehké [217]. Podobnou metodou jako metoda vtlačení kuličky je zkouška tvrdosti podle Vickerse, která pro polymery také není oficiálně uvedena žádnou normou. Rozdíl je v tom, že místo kuličky se do zkušebního tělíska vtlačuje pravidelný čtyřboký diamantový jehlan [218]. Posléze se proměří úhlopříčka vtisku (aritmetický průměr obou vzniklých úhlopříček) [218].

#### 9.7 Odolnost vůči vysokým teplotám

Dalším důležitým parametrem polymerů, které jsou používány za zvýšených teplot je odolnost vysokým teplotám bez poškození způsobeným mechanickým namáháním. Kromě toho, že lze vliv teploty sledovat na změně mechanických vlastností pomocí tahové, tlakové, rázové, či jiné uvedené zkoušky pomocí křivek napětí-deformace (viz obrázek 31), kdy je zkušební těleso vytemperované, nebo lépe, temperováno přímo ve zkušebním zařízení, se z krátkodobých odolností určuje tvarová stálost dle Martense, teplota měknutí dle Vicata (VST) – ISO 306 a teplota průhybu při zatížení dle ISO 75 [219]. Každý plast, resp. kompozit má

charakteristikou oblast teplot použití [219]. U semikrystalických termoplastů je maximální teplota použití dána pomocí teploty  $T_m$ , reálně je však je maximální teplota použití snížena o 10–20 °C v závislosti na chemickém složení a vnějších podmínkách, jako doba a velikost zatížení [126]. U amorfních termoplastů je maximální teplota použití dána pomocí teploty  $T_g$ , reálně je však maximální teplota použití také snížena, a to o 20–30 °C [126]. Tyto hodnoty snížení maximálních teplot použití lze brát pouze orientačně, například pro komerční termoplast Durabio v nejkvalitnější šarži je  $T_g$  120 °C [220], zatímco teplota průhybu při zatížení 1,80 MPa 102 °C, při zatížení 0,45 MPa 114 °C [221].

### 9.7.1 Stanovení teploty průhybu při zatížení

Jedním ze standardizovaných testů tvarové stálosti polymerů za vysokých teplot je stanovení teploty průhybu při zatížení dle ČSN EN ISO 75-1,2 [222, 223]. Jak je v těchto normách uvedeno, zkušební těleso se namáhá konstantním zatížením v tříbodovém ohybu v poloze naplocho, případně nastojato. Používá se zatížení 1,85 MPa (metoda A), 0,45 MPa (metoda B), a 8 MPa (metoda C), při zvyšující se teplotě 120 °C/h. Při této zkoušce se měří teplota, při které zkušební těleso dosáhne definovaného průhybu, který se mění podle tloušťky zkušebno vzorku. Ta se označuje  $T_{ff}$  pro testování naplocho nebo  $T_{fe}$  pro testování nastojato.

Zkouška se používá pro klasifikaci materiálů pro krátkodobou odolnost při zatížení za zvýšené teploty a výsledky se používají hlavně pro porovnávání materiálů mezi sebou [204]. Čím vyšší bude teplota průhybu při zatížení, tím vyšší bude teplotní odolnost [204]. Stanovení teploty průhybu při zatížení poskytuje lepší reprodukovatelnost výsledků pro amorfni plasty [223].

### 9.7.2 Stanovení teploty měknutí dle Vicata

Dalším ze standardizovaných testů je stanovení teploty měknutí dle Vicata (VST) dle ČSN EN ISO 306 [224]. Jak tato norma uvádí, stanovuje se teplota, při které se definovaný hrot vtlačí do hloubky 1 mm do zkušebního vzorku. Norma stanovuje více metod měření, s označením A se zatížením 10 N a s označením B se zatížením 50 N, přičemž lze stanovit rychlost ohřevu na 50 nebo 120 °C/h. U kompozitních materiálů však může nastat situace, kdy plnivo může bránit průniku hrotu a výsledky tak mohou být zkresleny [225].

Pro amorfni termoplasty nastává výrazný pokles mechanických vlastností po překročení  $T_g$ , této teplotě dobře odpovídají naměřené hodnoty teplot měknutí dle Vicata [219].

Důležité je také zmínit, že porovnání výsledků naměřených stanovením teploty měknutí dle Vicata a teploty průhybu při zatížení není možné [219]. Metoda stanovení teploty měknutí dle

Vicata určuje teplotu, při které materiál ztrácí svoji pevnost, stanovení teploty průhybu při zatížení určuje spíše maximální teplotu, kterou materiál při daném namáhání ještě snese [219].

### 9.7.3 Tvarová stálost dle Martense

Podobnou metodou jako předešlé viz kapitoly 9.7.1 a 9.7.2 byla také tvarová stálost za tepla podle Martense, která byla definována v normě ČSN 64 0144 [226]. Platnost této normy však byla ukončena, proto zde tato metoda není blíže popsána [226].

## 9.8 Vliv zlepšení tepelné vodivosti na mechanické vlastnosti

Vzhledem k tomu, že se mechanické vlastnosti polymerů díky uvedeným modifikacím mění, bez ohledu na to, zda se zlepšují nebo zhoršují, je nutné těmto změnám rozumět.

Orientací polymerních řetězců lze výrazně zlepšit mechanické vlastnosti [104]. U semikrystalických polymerů toto zdůrazňuje Bigg [102]. Bigg [102] však také uvádí, že např. vysoce orientovaný POM má lepší mechanické vlastnosti než vysoce orientovaný PP, ale nemá stejné mechanické vlastnosti jako vysoce orientovaný HDPE. Proto je důležité mít na paměti, že mechanické vlastnosti mohou být u různých polymerů zlepšeny různě.

Verbeteen a kol. [105] zjistili, že vyšší orientace při vyšší rychlosti tisku neznamena lepší mechanické vlastnosti. V jejich studii měly tištěné díly tištěné rychlostí  $20 \text{ mm s}^{-1}$  o něco lepší mechanické vlastnosti, jako je modul (od  $2\,168 \pm 47$  do  $2\,208 \pm 5$  MPa) nebo mez kluzu v tahu (od  $33,04 \pm 0,47$  do  $49,71 \pm 2,86$  MPa) než při tisku rychlostí  $35 \text{ mm s}^{-1}$  (modul od  $2\,018 \pm 12$  až  $2\,109 \pm 44$  MPa a mez kluzu v tahu od  $31,24 \pm 0,37$  do  $47,44 \pm 0,90$  MPa), kde bylo dosaženo lepší orientace. Je však třeba počítat s tím, že u FFF 3D tisku jsou mechanické vlastnosti ovlivněny zvolenými parametry tisku [227-229]. Mechanické vlastnosti dílů vyrobených pomocí FFF AM jsou navíc vysoce anizotropní díky vzniklému rozhraní mezi jednotlivými vrstvami [230].

U kompozitních systémů, kdy je tepelně vodivé plnivo distribuováno náhodně v polymerní matici nejsou změny mechanických vlastností již tak jednoznačné. Gao a kol. [231] uvádějí, že mechanické vlastnosti plněného polymeru závisí především na třech faktorech. Těmi jsou pevnost a modul plniva, pevnost a chemická stabilita polymerní matrice a účinnost adheze mezi maticí a plnivem, nicméně Nurul a kol. [87] také zdůrazňují velikost částic. Zaznamenali nejmenší nárůst Youngova modulu, s použitím největších částic (ale stále modul zvýšili přibližně trojnásobně). Zhang a kol. [135] zjistili, že u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  použitého jako plniva se mez kluzu zvyšovala přibližně z 20 na 23 MPa s rostoucím objemovým podílem plniva pouze s nejmenšími použitými částicemi,

a to 0,1  $\mu\text{m}$ . V ostatních případech s většími částicemi došlo k výraznému snížení meze kluzu. Důležitý je však také objemový podíl plniva v polymerní matrici. Při vyšším plnění může docházet k silným interakcím mezi částicemi a mohou se snížit mechanické vlastnosti, jako je pevnost v tahu [87].

Některé výsledky vyskytující se napříč články jsou dokonce protichůdné kvůli závislosti mechanických vlastností kompozitů na různých faktorech. Protichůdné výsledky jsou do jisté míry logické, protože určitá plniva se díky svým mechanickým vlastnostem, geometrii částic a adhezi k polymeru mohou podílet na celkových mechnických vlastnostech v kompozitu pozitivně, nebo naopak negativně. Například Altay a kol. [232] zjistili, že pevnost v tahu vytvořených tepelně vodivých kompozitních materiálů se snížila z přibližně 70 MPa na méně než 60 MPa při použití 50 hm. % h-BN a SG (Synthetic Graphite), ale nejvíce při použití AlN, a to nad 40 MPa. Podle autorů to může být způsobeno špatnou dispergací částic, což má za následek špatnou adhezi mezi matricí a plnivem, což snižuje celkovou pevnost kompozitního materiálu. Problém může být způsoben také nehomogenní distribucí plniva. Adheze plniva k polymeru však může být nízká sama o sobě. Nicméně Cho a kol. [136] zjistili, že pevnost v tahu rostla téměř lineárně se zvyšujícím se objemovým podílem uhlíkových vláken o délce 6 mm a průměru 7  $\mu\text{m}$  (5–30 obj. %) v polyketonové matrici (POKETONE™), z přibližně 80 MPa až na 150 MPa.

Pokud jde o oddělenou strukturu, mechanické vlastnosti výrazně klesají, protože vytvořená struktura zhoršuje interakci mezi částicemi polymeru [233]. Například Gu a kol. [234] vyrobili tepelně vodivý kompozitní materiál z PPS s h-BN s oddělenou strukturou. Hodnota STC pro kompozity obsahující 60 hm. % plniva výrazně vzrostla, ale pevnost v ohybu kompozitu byla nižší než 40 MPa, zatímco původní matrice PPS měla mez pevnosti vyšší než 88 MPa. Autoři v [137] tedy doporučují zlepšit adhezi mezi oddělenou strukturou a polymerní matricí již při výrobě oddělené struktury. Obecně platí, že výroba oddělené struktury zhoršuje mechanické vlastnosti kompozitního materiálu [137].

Yang a kol. [138] porovnávali křivky napětí-deformace kompozitů po přidání EG do termoplastické matrice. Autoři zjistili, že jejich výsledný kompozitní materiál MPW (komunální plastový odpad složený z 80 % LLDPE a 20 % PA) s 16,5 obj. % EG s vytvořenou oddělenou strukturou vykazuje mez kluzu 17,5 MPa a prodloužení při přetržení 16,8 %. Ve srovnání s čistým MPW se jedná o 18,3% zvýšení meze kluzu, ale o 59,8% snížení prodloužení při přetržení. Autoři také porovnávali druhý materiál, LLDPE plněný 16,5 % EG s náhodnou

distribucí částic v polymerní matrici. Pozorovali výraznější zhoršení mechanických vlastností, 23,9% snížení meze kluzu a 95,2% snížení prodloužení při přetržení. To je však v rozporu s myšlenkou, že kompozit připravený náhodným rozmístěním částic v polymerní matrici má obecně lepší mechanické vlastnosti. Autoři však uvádějí, že pokles mechanické pevnosti kompozitních materiálů LLDPE/EG může být způsoben špatnou dispergací EG a nedostatečnou adhezí mezi LLDPE a EG, což vede ke koncentraci napětí. Podobně Wu a kol. [235] ve své práci uvádějí zhoršení pevnosti v tahu tepelně vodivého kompozitního materiálu LDPE/EG (náhodné rozmístění částic v polymerní matrici). Z tohoto důvodu je vhodné sledovat všechny faktory, které ovlivňují mechanické vlastnosti.

Peng a kol. [184, 230] a Ai a kol. [185] testovali pevnost v tahu a houževnatost tištěných 3D objektů z koextrudovaného vlákna. Obecně platí, že čím více bylo použito materiálu Surlyn 9910 jako pláště (PC jádro), tím více se zhoršila pevnost v tahu, mez kluzu a modul, zatímco houževnatost se zlepšila s vyšším objemovým podílem Surlynu ve srovnání s čistým PC [184]. Ke stejným závěrům dospěla studie [230], kde LDPE nebo HDPE jako plášť v jádře PC/ABS snížily mez kluzu a modul a zároveň zlepšily houževnatost ve srovnání s čistým PC/ABS.

Je však třeba poznamenat, že jejich filamenty neobsahovaly plnivo, pouze různé polymery. Výsledný tepelně vodivý filament by se choval spíše podobně jako kompozitní materiály s oddělenou strukturou vytvořenou konvenčními postupy. Velký objemový podíl plniva v jádře by totiž pravděpodobně narušoval interakce s polymerem.

## Experimentální část

V rámci experimentů byly navrhovány a následně vytvářeny kompozitní filamenty. Všechny filamenty byly extrudovány na jednošnekovém laboratorním extrudéru Felfil Evo s průměrem trysky 2 mm. Filamenty o průměru ~1,75 mm byly navinuty na cívku pomocí zařízení Felfil Spooler. Teplota extruze byla nastavována operativně, podle zpracovávaného polymeru a také podle množství plniva. Otáčky šneku (RPM, tj. Revolutions Per Minute) se operativně upravovaly podle potřeby, většinou však byly v rozmezí mezi 7–9. Rychlost odtahu se upravovala také operativně podle potřeby, ale byla držena v rozmezí 0,2–0,7 m/min. Aby byl zachován poměr jednotlivých složek, vždy bylo připravováno 60 g filamentu.

Vysušené granule polymeru (resp. v některých případech nastříhané kousky filamentu neplněného polymeru) byly ručně smíchány s částí plniv. Během vytlačování byla do směsi postupně přidávána zbývající plniva, aby se hladce zapracovala do polymerní matrice. Vyzkoušena byla i metoda, kdy se rovnou všechny komponenty ručně promíchají ještě před samotnou extruzí, což se osvědčilo jako vhodnější řešení. Aby se dosáhlo potřebné homogenizace, byly vytlačené filamenty během vytlačování ručně nařezány, resp. nastříhány na jemné kousky a znovu vytlačeny. Tento proces byl opakován přibližně 3–4krát.

Vzorky byly vytištěny na FFF 3D tiskárně Original Prusa i3 MK3S+. Pro zlepšení přilnavosti kompozitů k podložce byla hladká PEI podložka přelepena kaptonovou páskou. V prvním případě, během testování tisku po přípravě prvotních kompozitů byl na kaptonovou pásku na podložce nastříkán 3DLAC. 3DLAC však ztrácí své adhezivní vlastnosti při vyšších teplotách potřebných pro tisk z vytvořených kompozitů (tento problém se projevoval převážně u PC kompozitů, u kterých je potřeba nahřát podložku nad 100 °C). Proto byla v průběhu experimentů kaptonová páska opatřena pomocí Nano Polymer Adhesive od Vision Miner; jedná se o komerční adhezivum, které funguje i při vyšších teplotách podložky, tisk má stabilní adhezi k podložce a neprohýbá se.

Pro tisk všech vzorků byla použita tryska z kalené oceli BROZZL o průměru 0,4 mm. Vzorky pro měření tepelné difuzivity a tepelné kapacity byly připraveny dvěma způsoby, jinak pro měření  $k_{\parallel}$  a jinak pro měření  $k_{\perp}$ . V obou případech byla výška vrstvy nastavena na 0,1 mm, hustota výplně na 100 % a vzor výplně jako přímočarý.

Model pro měření  $k_{\perp}$  byl připraven pro tisk v PrusaSlicer 2.5.0. (obr. 29). Zde byl nastaven přímočarý vzor výplně s křížovým šrafováním. Rychlost tisku byla nastavena na 10 mm/s. Z jednotlivých filamentů byly vytištěny stojaté válce o průměru 12,5 mm a výšce 6 mm. Vzorky

o tloušťce 1 mm pro měření byly nařezány na řezacím zařízení Well s diamantovou strunou, model 3500 basic. Model pro měření  $k_1$  byl připraven pro tisk v Simplify3D 4.1.2. (obr. 30), protože PrusaSlicer 2.5.0. neumožňuje tisk rovnoběžných čar bez šrafování. Zde byl přímočarý vzor výplně nastaven bez šrafování, pouze s rovnoběžnými čarami s úhly 180 a  $-180$ . Rychlost tisku byla nastavena na 12 mm/s. Z jednotlivých filamentů byly vytištěny válce naležato o průměru 12,5 mm a délce 12 mm. Vzorky o tloušťce 1 mm pro měření byly nařezány na řezacím zařízení Well s diamantovou strunou, model 3500 basic.

Mechanické charakteristiky, jako je pevnost v tahu, byly měřeny na samotných filamentech a na dvou zařízeních, pro něž bohužel nebylo možné rychlosti sjednotit a při porovnávání výsledků je nutno brát tento fakt v potaz. Pro každý filament byly vybrány tři měřené vzorky a z průměrných hodnot byly vytvořeny křivky se závislostí napětí na deformaci. Filamenty nařezané na 5–8 centimetrů byly upnuty samostatně v čelistech. Testování probíhalo za pokojové teploty, při rychlosti pohyblivé čelisti 0,1 mm/s u zkušebního přístroje Zwick Z050 a 2 mm/min u zkušebního přístroje Instron 5500R. Tahové křivky se významně nelišily, když se vlákno přetrhlo uprostřed nebo blíže k čelistem. Když byla jako podložka pro test použita PTFE deska, vlákna často vyklouzávala a tahové křivky byly zdeformovány, stejně tak při použití lepicích pásek. Existují i jiné přístupy, např. tisk zkušebního tělesa ve tvaru psí kosti na FFF 3D tiskárně a jejich přilepení lepidlem k filamentu [236]. Cílem však bylo zabránit tomu, aby byly pevnosti v tahu ovlivněny kvalitou tisku a adhezí lepidla ke kompozitu (v ideálním případě by bylo potřeba lepidlo, které má větší adhezi k tištěným částem zkušebního tělesa a k PC matici, než je samotná koheze lepidla). Výsledky nejsou ovlivněny nepatrnými rozdíly v průměrech filamentů, protože napětí je vypočítáno jako podíl z průřezu standardní síly a plochy, ve kterém se bere v úvahu průměr vlákna. Z naměřených dat byly vytvořeny diagramy napětí-deformace.

Vzorky pro měření Shore D tvrdosti byly také připraveny pro tisk v Simplify3D 4.1.2. Rozměry vzorků byly  $2 \times 1 \times 1$  cm se stejnými parametry vzoru výplně a teploty extruze, viz nastavení tisku vzorků pro měření  $k_1$ , ale u prvotních kompozitů (kapitola 10) s teplotou podložky pouze 100 °C bez kaptonové pásky, pouze s nástřikem 3DLAC. To byl pravděpodobně také důvod prohýbání výtisků a odlepování okrajů vzorků od podložky, které bylo patrné u mnoha vzorků vytištěných za těchto podmínek. Proto byl tento postup upraven, a u později připravených vzorků (kapitola 18.1) byla použita kaptonová páska a Nano Polymer Adhesive.

## 10 Design a příprava prvotních kompozitů

V první fázi byla vytvořena sada osmi kompozitů, které byly podrobně testovány a sloužily především jako výchozí experimenty pro design dalších kompozitů. Jako matrice byl použit PC (Makrolon® 2407). Pro tyto testy byly využity čtyři typy plniv. Použité plnivo bylo h-BN (hexagonální nitrid bóru) (HeBoFill® CL-ADM 020) s  $D_{50}$  20  $\mu\text{m}$ . Hexagonální nitrid bóru má vrstevnatou strukturu podobnou grafitu a vykazuje silnou anizotropii;  $k_{\parallel}$  je  $600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , a  $k_{\perp}$  ve směru tloušťky  $2\text{--}30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [29]. Z tohoto důvodu byl zvolen typ s tendencí tvořit aglomeráty a tím zvyšovat také  $k_{\perp}$  a zároveň s relativně malým měrným povrchem  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET) pro snadné zpracování. Kromě toho disponuje h-BN lubrikačními vlastnostmi. Dále byl použit EG (expandovaný grafit) (SIGRATHERM® GFG5) s  $D_{50}$  5  $\mu\text{m}$ , také známý jako exfoliovaný grafit, již s větším měrným povrchem  $20\text{--}35 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET), ale stále např. v porovnání s grafenem relativně malým. Dále byla použita mletá PCFs (uhlíková vlákna na bázi mezofázové smoly) (Dialead K223HM) s délkou 50  $\mu\text{m}$  a průměrem 11  $\mu\text{m}$ , s  $STC$   $550 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a výbornými mechanickými vlastnostmi (pevnost v tahu 3,8 GPa, modul 900 GPa), kde se měrný povrch výrazně mění v závislosti na výrobních podmínkách [237] a výrobce ho neuvádí. Jako poslední byl využit Al (hliníkový prášek) (ALPRA) s  $D_{50}$  51,47  $\mu\text{m}$ . Podrobnější informace o tomto plnivu dodavatel neuvádí, specifický povrch sférických hliníkových částic je ale dle [238] nízký, v jejich studii  $0,051 \text{ m}^2/\text{g}$ . Hliník má také vyšší hustotu než ostatní použitá plniva. Tato plniva mají kromě různých velikostí i různé tvary, tj. lístky h-BN a EG, vlákna PCFs a sférické částice Al, a to pro to, aby bylo možné vytvořit souvislou, tepelně vodivou síť (viz obr. 17) i při nižších objemech plnění.

Bylo připraveno osm kompozitních filamentů s různými koncentracemi a složením plniv a testován byl také neplněný PC jako kontrolní vzorek. Tabulka 1 ukazuje složení připravených kompozitů. 30 hm. % bylo zvoleno jako maximální koncentrace, na základě předpokladu, že filamenty budou při této koncentraci stále tisknutelné. Při větším plnění by mohlo dojít k ucpání trysky. Například Tekinalp a kol. [174] pozorovali problémy s ucpáváním trysky při 40 hm. % CF v ABS.

Jednotlivé poměry pro kompozity 4–8 byly navrženy s ohledem na počáteční sady experimentů, vlastnosti všech plniv a obecnou zpracovatelnost. Větší množství h-BN bylo použito z důvodu vynikajících tepelně-vodivostních vlastností, malého specifického povrchu a také výhodného lubrikačního účinku [239]. O něco menší, ale stále velký objem EG (EG má velmi malou objemovou hmotnost), byl použit z důvodu výborných tepelných vlastností, a dále proto, protože je grafit také dobré mazivo, ale má větší povrch a zvyšuje viskozitu kompozitů

[239]. Plniva Al a PCFs jsou zapracovány v menším množství a v podobném objemovém poměru (z porovnání objemové hmotnosti) pro zakomponování dalších typů tvarů a velikostí se zajímavými tepelnými vlastnostmi samotných plniv. V práci jsou konkrétní kompozitní materiály dále uváděny se zkratkami v závorkách. Teplota vytlačování byla nastavena na 275–280 °C.

**Tabulka 3:** Složení prvotních tepelně vodivých kompozitů

Kompozit	Složení (hm. %)				
	h-BN	EG	Al	PCFs	PC
Kompozit 1 (PC 10 BN)	10	×	×	×	90
Kompozit 2 (PC 20 BN)	20	×	×	×	80
Kompozit 3 (PC 30 BN)	30	×	×	×	70
Kompozit 4 (PC BN_Al)	20	×	10	×	70
Kompozit 5 (PC 10 MIX)	4	1	2,5	2,5	90
Kompozit 6 (PC 20 MIX)	8	2	5	5	80
Kompozit 7 (PC 30 MIX)	12	3	7,5	7,5	70
Kompozit 8 (PC MIX bez PCFs)	12	3	7,5	×	77,5
Neplněný PC	×	×	×	×	100

## 10.1 Měření tepelné difuzivity a měrné tepelné kapacity

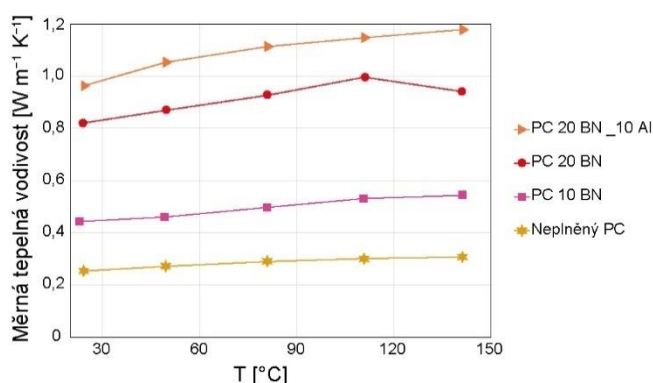
Měření probíhalo na přístroji NETZSCH LFA 457. Je však nutné počítat s určitými odchylkami ve výsledcích. Vzorky musí být pro měření tepelné difuzivity nastříkány grafitem. Vzhledem k tomu, že vzorky jsou relativně špatně tepelně vodivé (ve srovnání např. s kovy), tloušťka vrstvy s grafitem jen velmi mírně ovlivňuje STC. Grafit však také může snadno pronikat do dutin ve výtisku. Proto mají vzorky s grafitovou vrstvou o něco vyšší tepelnou difuzivitu, ale také o něco menší měrnou tepelnou kapacitu. Tyto dvě odchylky se navzájem kompenzují. To bylo potvrzeno testovacím měřením vzorků s nástřikem a porovnáním se vzorky bez nástřiku. Z tohoto důvodu nebyly v tomto případě uváděny zanedbatelné směrodatné odchylky jednotlivých měření v grafech (maximální hodnota 0,023 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, medián 0,003 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, průměr 0,004 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). STC tedy není ve finále výrazně ovlivněna.

## 10.2 Měrná tepelná vodivost kompozitů na bázi h-BN (+ Al).

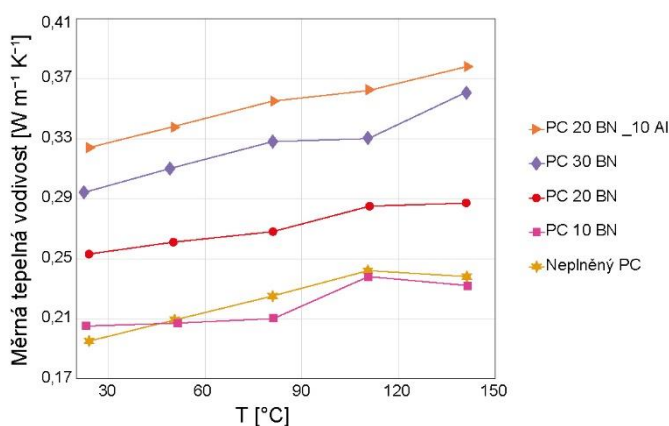
Výsledky jsou odlišné pro  $k_{\parallel}$  (obrázek 38) a  $k_{\perp}$  (obrázek 39), což je pravděpodobně způsobeno anizotropií h-BN a také orientací tohoto plniva ve směru tisku, což je typické pro FFF 3D tisk. Trend orientace a poklesu  $k_{\perp}$  je zde patrný, ale ne tak výrazný (ve srovnání s kompozity 5–8), zejména u kompozitu BN\_Al, protože sférické částice Al nepodléhají orientaci. Obecně lze konstatovat, že kompozity založené na h-BN mají o pár procent lepší  $k_{\perp}$  než kompozity 5–8 (kompozity se směsí plniv). Lze to přičíst danému typu h-BN, který má

tendenci tvořit aglomeráty částic a tím i přes zvýšení  $k_{\parallel}$  mírně zvýšit  $k_{\perp}$ . Kompozit PC 30 BN bohužel nebylo možné porovnat, protože z tohoto materiálu nebylo možné vytisknout vzorky pro měření  $k_{\parallel}$ .

Kompozit PC BN\_Al má nejvyšší  $k_{\perp}$ , až  $0,38 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Je to pravděpodobně způsobeno sférickými hliníkovými částicemi, které nejsou ovlivněny orientací díky FFF 3D tisku a zachovávají si vysokou TC ve všech směrech, na rozdíl od vláken nebo destiček uhlíkových alotropů, které mají tendenci být orientovány. Z tohoto důvodu se jedná o materiál, z kterého bylo dále vycházeno pro zvyšování  $k_{\perp}$  u dalších kompozitů. Kompozit PC BN\_Al má také vyšší  $k_{\parallel}$  než všechny kompozity s výjimkou 30 MIX. Na základě těchto výsledků bylo usouzeno, že by pro zvýšení  $k_{\perp}$  mohlo být zajímavé připravit kompozit s Al kulovými částicemi různých velikostí, které by mohly pomoci vytvořit trojrozměrnou vodivou síť (výsledky daných pokusů jsou dále v kapitole 16). PC 10 BN a PC 20 BN nemají příliš odlišnou  $k_{\parallel}$  ve srovnání s PC 10 MIX a PC 20 MIX.



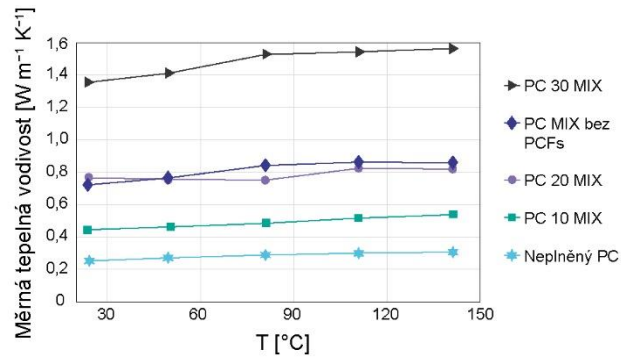
Obr. 38: Měrná tepelná vodivost  $k_{\parallel}$  kompozitů na bázi h-BN (+ Al)



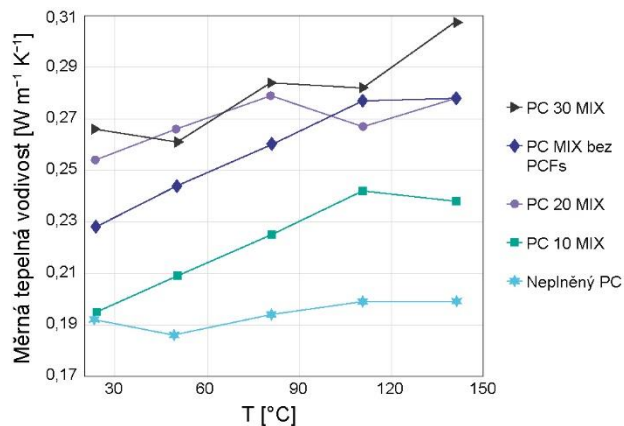
Obr. 39: Měrná tepelná vodivost  $k_{\perp}$  kompozitů na bázi h-BN (+ Al)

### 10.3 Měrná tepelná vodivost kompozitů se směsí plniv

I v tomto případě jsou výsledky STC odlišné pro  $k_{\parallel}$  (obrázek 40) a  $k_{\perp}$  (obrázek 41), pravděpodobně ze stejného důvodu jako v případě kompozitů na bázi h-BN (kompozity 1–4), tzn. z důvodu anizotropie všech použitých plniv (kromě sférického Al) a z důvodu orientace ve směru tisku. Z tohoto důvodu je  $k_{\parallel}$  výrazně vyšší než  $k_{\perp}$  pro všechny kompozity.



Obr. 40: Měrná tepelná vodivost  $k_{\parallel}$  kompozitů se směsí plniv



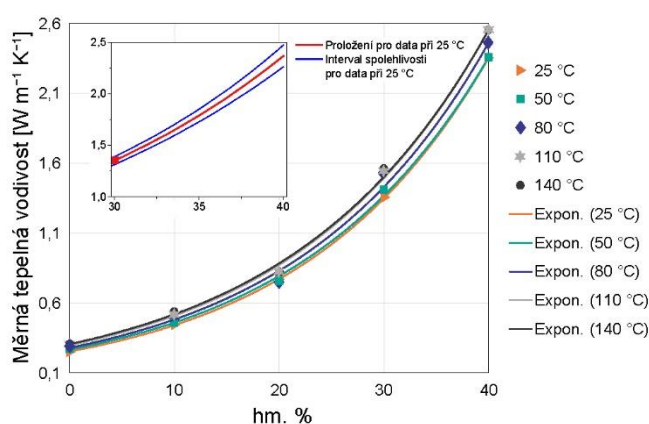
Obr. 41: Měrná tepelná vodivost  $k_{\perp}$  kompozitů se směsí plniv

Nejvyšší  $k_{\parallel}$  dosáhl dle předpokladů vzorek PC 30 MIX, a to  $1,56 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  při  $141 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . To je přibližně pětinasobný nárůst STC ve srovnání s neplněným PC. Z tohoto důvodu se jedná o materiál, z kterého bylo dále vycházeno pro zvyšování  $k_{\parallel}$  u dalších kompozitů. Téměř dvojnásobný skok v STC z PC 20 MIX znamená, že STC neroste lineárně s přidáním plniva, ale spíše exponenciálně. Na základě naměřených dat je možné odhadnout, že mezi 20 a 30 hm. % MIXu plniv kompozit také překračuje práh perkolace, začíná se utvářet tepelně vodivá síť a STC roste  $2\times$  mezi 20 hm. % a 30 hm. %. Zvýšení mezi 10 hm. % a 20 hm. % plniv je přibližně o polovinu menší a nárůst mezi neplněným PC a 10 hm. % plniv je opět přibližně o polovinu menší. Z tohoto pohledu by bylo zajímavé vyzkoušet, zda lze také vytvořit kompozit s ještě větším množstvím MIXu plniv, např. s 40 hm. %. Při extrapolaci hodnot  $k_{\parallel}$  se ukázalo, že

$k_1$  kompozitu se 40 hm. % směsí plniv by mohla být někde kolem  $2,35\text{--}2,55 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  v závislosti na teplotě. Závislost se skutečně jeví jako exponenciální (obrázek 42).

Kompozit PC MIX bez PCFs se chová podobně jako vzorek PC 20 MIX. V tomto případě se tedy zdá, že největší účinek má obecně přidání co největšího množství tepelně vodivých plniv, tuto hypotézu je však potřeba potvrdit či vyvrátit.

Vzorky mají špatnou tepelnou vodivost  $k_{\perp}$  ve všech případech. Pouze vzorek PC 30 MIX překračuje hodnotu  $0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Je evidentní, že zvýšený obsah a kombinace daných plniv nemá významný vliv na  $k_{\perp}$ .



**Obr. 42:** Exponenciální růst tepelné vodivosti  $k_1$  kompozitů se směsí plniv s extrapolací pro kompozit se 40 hm. % MIXu plniv

Pro stanovení závislosti  $k_1$  na obsahu plniva byla použita nelineární regresní analýza. Z grafů na obr. 42 je zřejmé, že data pro všechny teploty vykazují exponenciální trend. Pro proložení experimentálních dat byl použit jednoduchý exponenciální model  $y = A \cdot B^x$ . Pomocí nelineární regrese byly odhadnuty neznámé parametry A a B, které jsou uvedeny v tabulce 4. Z jejich hodnot, spolehlivosti a statistické analýzy dat lze konstatovat, že všechny odhadnuté modely byly statisticky významné pro všechna měření při různých teplotách. Kvalita regrese experimentálních dat s použitím daného modelu ukazuje velmi dobrou těsnost proložení, přičemž koeficient determinace (COD) je pro všechny modely vyšší než 0,99. Pro vypočítané modely byla provedena extrapolace hodnot  $k_1$  směrem ke 40 hm. % MIXu plniv. Z dané extrapolace (data pro  $x > 30$  hm. % MIXu plniv) je zřejmé, že při dosažení takového obsahu plniv je  $k_1$  téměř  $10\times$  větší než  $k_1$  neplněného PC. Spolehlivost extrapolace  $k_1$  a intervaly spolehlivosti jsou také zřejmé z vložené části grafu (obrázek 42), kde je znázorněn model pro 25 °C.

**Tabulka 4:** Odhadované parametry modelu popisujícího závislost měrné tepelné vodivosti na obsahu plniva

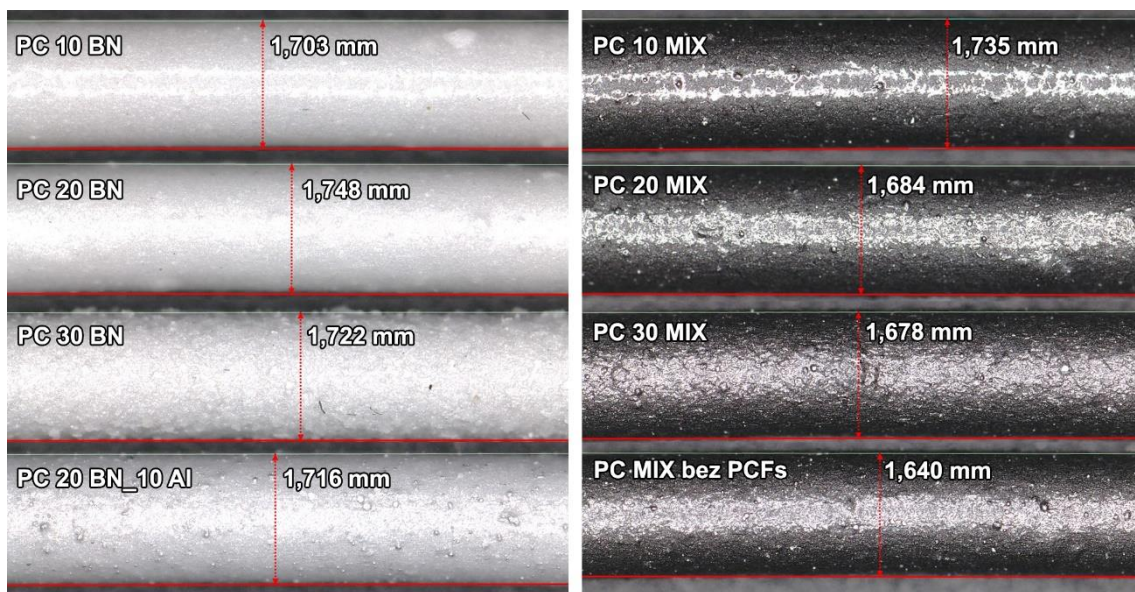
<b>Parametr</b>	<b>25 °C</b>	<b>50 °C</b>	<b>80 °C</b>	<b>110 °C</b>	<b>140 °C</b>
<b>A</b>	0,251 ± 0,003	0,253 ± 0,017	0,248 ± 0,035	0,281 ± 0,022	0,286 ± 0,030
<b>B</b>	1,058 ± 0,001	1,05 ± 0,003	1,062 ± 0,006	1,058 ± 0,003	1,058 ± 0,004
<b>COD - R<sup>2</sup></b>	0,9999	0,9976	0,9902	0,9964	0,9934

## 10.4 3D snímky a průměr filamentu

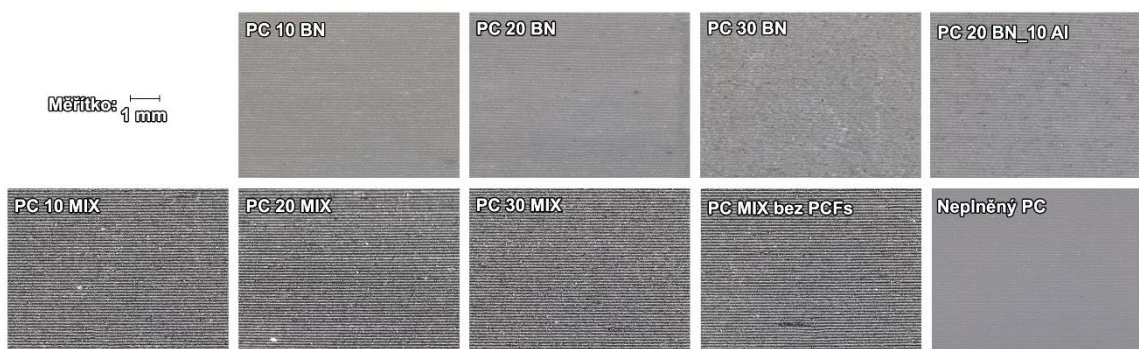
Na profilometru Keyence VR-5200 byly pořízeny snímky filamentů (kromě neplněného PC) a snímky výtisků pro měření tvrdosti se zvětšením 40×. U výtisků byla subjektivně hodnocena kvalita a u filamentů byl měřen průměr.

Filamenty jsou obvykle o něco užší než 1,75 mm, jak je vidět na obrázku 43. Při jejich výrobě bylo účelem držet průměr spíše menší než větší, kvůli možnému zasekávání filamentu během procesu FFF 3D tisku. U zmíněných kompozitů z PC bylo však poměrně složité udržet konstantní průměr filamentu a občas se stalo, že filament měl průměr přes 2 mm a během tisku se tak zasekával. Udržet konstantní průměr je náročnější především u filamentů na bázi h-BN, kde je velké množství h-BN, tj. hlavně PC 20 BN a PC 30 BN. Při výrobě mají tyto kompozity také tendenci se kroutit, což je opět patrnější u filamentů s větším množstvím h-BN (PC 20 BN a PC 30 BN). To samozřejmě také přispívá k zasekávání filamentu během procesu FFF 3D tisku. Kromě toho obrázek 43 ukazuje vysokou drsnost kompozitu PC 30 BN (byly naměřeny znatelně vyšší hodnoty drsnosti  $R_a$  a  $S_a$  ve srovnání s jinými filamenty). Tento filament často ucpával trysku a tisk z něj byl náročný. Na druhou stranu to může potvrzovat, že je v kompozitu zachováno velké množství aglomerátů h-BN, které přispívají k ucpávání trysky.

Všechny vytištěné vzorky pro měření tvrdosti vypadaly dobře při tisku s danými parametry, včetně kompozitu PC 30 BN (obrázek 44). Jak je ze snímků patrné, jednotlivé linky jsou do sebe slité a nejsou vidět žádné větší tiskové vady.



Obr. 43: 3D snímky jednotlivých kompozitních filamentů



Obr. 44: Snímky výtisků pro měření tvrdosti

## 10.5 Tisknutelnost

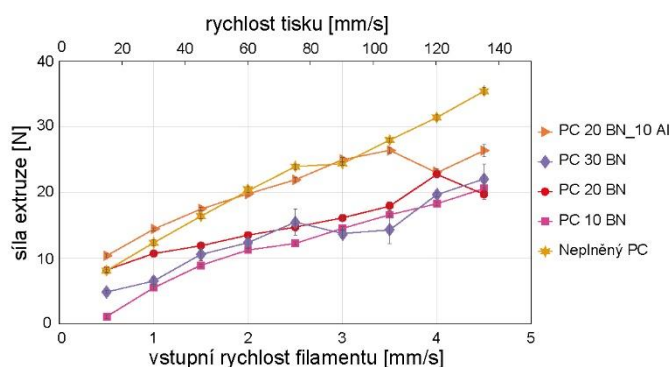
Je možné tisknout ze všech vytvořených filamentů, ale s některými byly drobné problémy. Hexagonální nitrid boru působí jako mazivo a tisk první vrstvy kompozitů 1–4 je o něco složitější díky nižší adhezi a zhoršené průchodnosti tryskou (zejména u PC 20 BN a PC 30 BN). Pouze z kompozitu PC 30 BN nebylo možné vytisknout vzorek pro měření  $k_1$ . Tento kompozit má velmi špatnou zpracovatelnost FFF 3D tiskem a tisk objektů z tohoto filamentu je obecně náročnější. Vyšší koncentrace h-BN má tendenci tvořit aglomeráty, což má za následek občasné zasekávání filamentu, zejména u 30 BN. Někdy se naopak stává, že materiál v důsledku lubrikačních vlastností samovolně vytéká z trysky. Naopak kompozity 5–8, zejména PC 20 MIX a PC 30 MIX, trpí při tisku větších objektů a bez zmíněných úprav podložky na kroucení a odlepování okrajů modelu od podložky. Obecně se ale z těchto kompozitů tiskne snadněji. Autoři napříč studii obecně poskytují méně informací o tisknutelnosti připravených kompozitů. Vzhledem k tomu, že se jedná o zásadní informaci, která může jak objektivně, tak subjektivně popsat chování vytvořených kompozitních filamentů, pro čtenáře mohou být tyto

informace důležité. V této práci byly prvotní kompozity testovány pomocí přístroje na testování filamentů.

## 10.6 Přístroj na testování filamentů

Přístroj na testování filamentů je nekomerční zařízení postavené přímo v „Institute of Printing Science and Technology, Technischen Universität Darmstadt“, které měří potřebnou sílu extruze ve srovnání s rychlostí extruze a teplotou. Umožňuje rychlý přehled o dosažitelných rychlostech tisku a vhodných teplotách extruze. Protože zařízení dokáže stabilně měřit pouze do 250 °C (což je přibližně minimální teplota extruze pro PC), byly všechny vyrobené filamenty měřeny při této teplotě. To umožňuje porovnat chování jednotlivých filamentů za stejných podmínek.

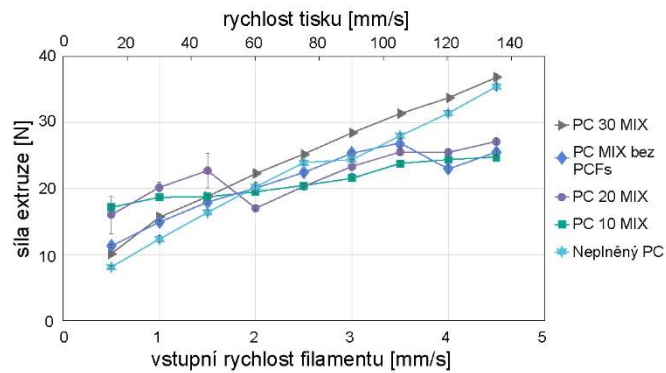
Při porovnání filamentů na bázi h-BN (kompozity 1–3) lze zaznamenat poměrně velké směrodatné odchylky, s výjimkou filamentu PC 10 BN (obrázek 45). Může to být způsobeno aglomeráty h-BN, které se obtížněji protlačují skrze trysku a mohou ji dočasně nebo částečně ucpat. Na druhou stranu, filamenty na bázi h-BN (kompozity 1–3) potřebují menší sílu extruze ve srovnání s neplněným PC a kompozity 4–8, pravděpodobně kvůli lubrikačním vlastnostem h-BN. Mezi jednotlivými filamenty na bázi h-BN však není žádný významný rozdíl, kromě kompozitu 4, který potřebuje větší sílu extruze, a to pravděpodobně kvůli přítomnosti hliníkového plniva.



**Obr. 45:** Porovnání filamentů na přístroji pro testování filamentů, kompozity 1–4 s neplněným PC jako kontrolním filamentem

U filamentů se směsí plniv (kompozity 5–8) nejsou odchylky tolik patrné (obrázek 47). Filament PC 20 BN\_10 Al (obrázek 46) má velmi podobné chování jako filamenty na bázi směsi plniv (kompozity 5–8), pravděpodobně proto, že Al potlačuje lubrikační vlastnosti h-BN. Souhrnně lze výsledky zhodnotit tak, že čím větší je koncentrace plniva v kompozitu, tím větší je potřeba síla extruze (kromě počátečních rychlostí). To však nelze konstatovat o filamentech na bázi h-BN. Filament PC MIX bez PCFs se nechová odlišně v porovnání s ostatními filamenty. U těchto filamentů je také potřeba větší síla extruze, a to i při nízkých rychlostech

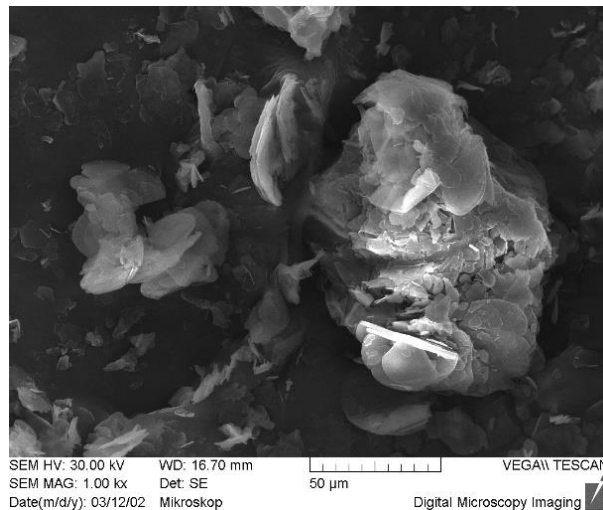
tisku. Lze to potvrdit například tím, že materiál před tiskem samovolně nevytéká z trysky. K tomuto jevu však někdy dochází u filamentů na bázi h-BN, pravděpodobně kvůli lubrikačním vlastnostem h-BN. Je zajímavé, že tyto filamenty mají podobnou požadovanou sílu extruze jako neplněný PC. Vysvětlením může být například skutečnost, že i v těchto filamentech je určité množství h-BN, které snižuje potřebnou sílu extruze navzdory jiným typům plniv.



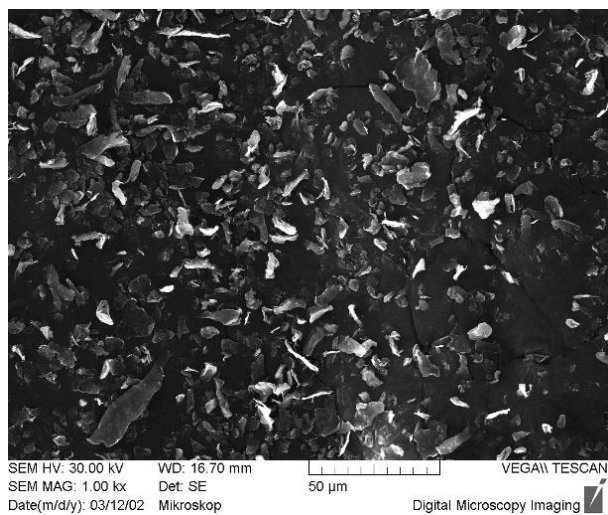
**Obr. 46:** Porovnání filamentů na přístroji pro testování filamentů, kompozity 5–8 s neplněným PC jako kontrolním filamentem

## 10.7 SEM analýza

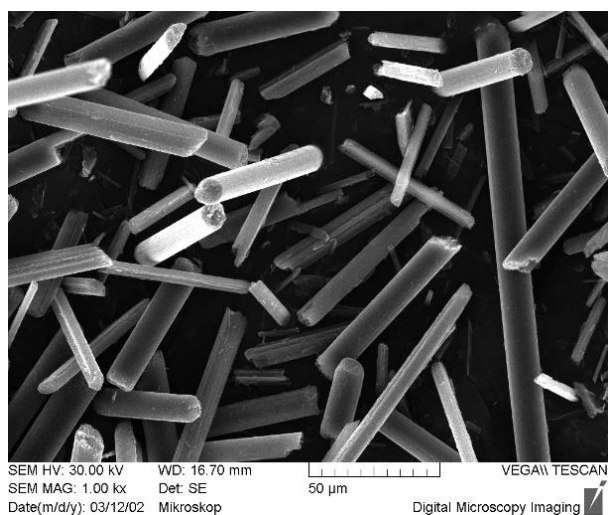
U vzorků byly použity skenovací elektronové mikroskopy Tescan VEGA 1530 a SB TESCAN VEGA 3 EasyProbe (dle dostupnosti) ke kontrole výtisků, plniv a pochopení chování a dalšímu nastínění výzkumu. Nejdříve byla charakterizována samotná plniva. Snímky jsou vidět na obrázcích 47, 48, 49, 50.



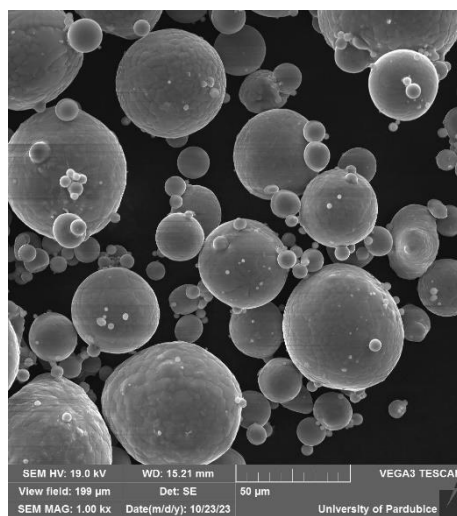
**Obr. 47:** částice h-BN lístkového tvaru s viditelnými aglomeráty a s  $D_{50}$  20 μm



**Obr. 48:** částice EG s exfoliovanými hexagonálními destičkami  $D_{50}$  5 µm

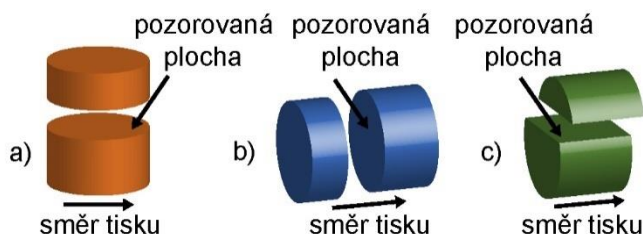


**Obr. 49:** uhlíková vlákna PCFs s délkou 50 µm a průměrem 11 µm



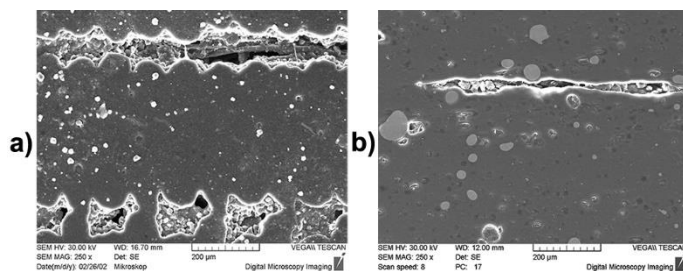
**Obr. 50:** částice Al kulovitého tvaru s  $D_{50}$  51,47 µm

Dále byly pozorovány leštěné zbytky po řezání vzorků pro měření STC. Byly pozorovány tři typy tištěných a řezaných vzorků (obrázek 51). Vzorky byly leštěny na leštícím zařízení, nejprve na hrubém kotouči s diamantovou pastou 5/3  $\mu\text{m}$  a poté na jemném kotouči s diamantovou pastou 1/0  $\mu\text{m}$ .

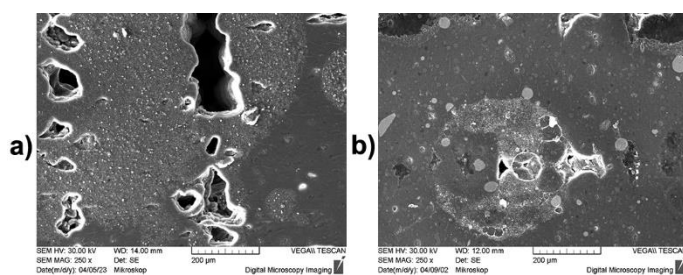


**Obr. 51:** Vzorky pro SEM analýzu po řezání vzorků a) pro měření  $k_{\perp}$ , b) pro měření  $k_{\parallel}$ , c) pro měření  $k_{\parallel}$  s horizontálním řezem ve směru tisku

U vzorků PC 10 BN pro měření  $k_{\parallel}$  (obrázek 52a) a PC MIX bez PCFs pro měření  $k_{\parallel}$  s horizontálním řezem ve směru tisku (obrázek 52b) a také v menší míře u vzorku PC 30 BN pro měření  $k_{\perp}$  bylo pozorováno, že polymer nesmáčí plnivo, což může být důsledek různé volné povrchové energie, a tím i špatné afinity mezi PC a h-BN. To potvrzuje např. Rathod a kol. [240], kteří naměřili volnou povrchovou energii devíti typů h-BN od 43,8  $\text{mJ/m}^2$  do 66  $\text{mJ/m}^2$ , zatímco volná povrchová energie neplněného PC se pohybuje kolem 35  $\text{mJ/m}^2$  [241, 242]. h-BN má však ve všech případech větší podíl disperzní složky [240], což má za následek špatnou adhezi i při smáčení a plnivo nedrží na povrchu PC. V důsledku toho migruje plnivo do dutin mezi jednotlivě natištěnými linkami. Kromě zmíněného mechanismu však k tomuto jevu mohou přispívat i další faktory, jako je třeba nesoudržnost vrstev h-BN. Pro potvrzení této teorie je však potřeba dalšího výzkumu. Zmíněný efekt byl obecně patrnější u vzorků pro měření  $k_{\parallel}$ , protože mezi jednotlivě tištěnými linkami jsou viditelné dutiny, do kterých má plnivo tendenci migrovat. Tento efekt však nebyl v takové míře pozorován např. u vzorku PC 20 BN pro měření  $k_{\parallel}$  (obrázek 53a), pravděpodobně proto, že filament byl během výroby extrudován do finálního vlákna vícekrát a h-BN byl šnekem rozemlet na menší části, což je také patrné z obrázku 53a. Vzhledem k tomu, že tyto jevy byly u některých vzorků pozorovány v menší míře než u jiných (kromě PC 20 BN např. PC 10 MIX, PC 20 BN\_Al nebo PC 30 MIX (obrázek 53b), je možné, že určitá plniva, jako jsou Al nebo PCFs, brání h-BN v migraci do dutin nebo migraci ztěžují. Problémem může být i zmíněné mletí h-BN v extrudéru. Je také nutné mít ve vytištěném kompozitu dostatek dutin.



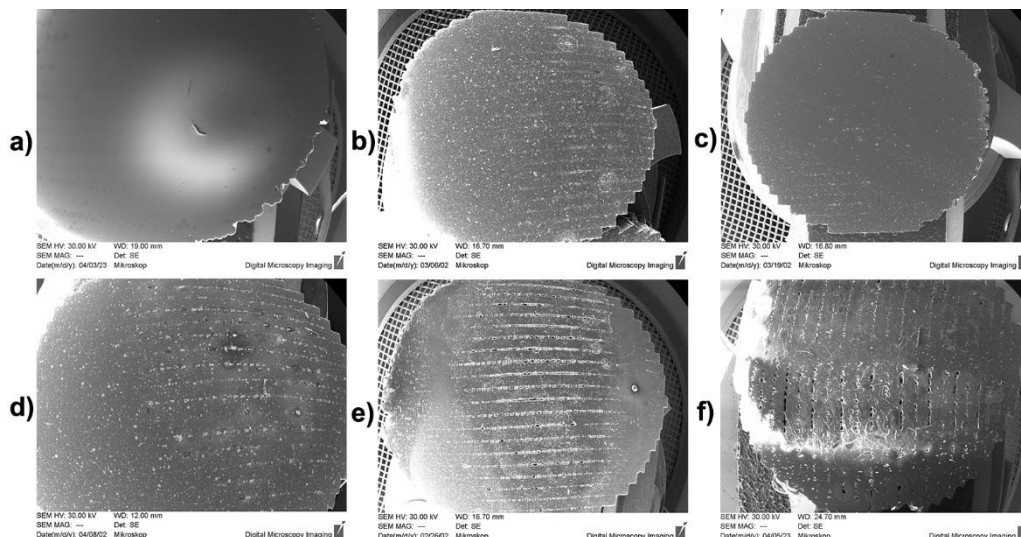
**Obr. 52:** Migrace h-BN do dutin v kompozitu a) PC 10 BN pro měření  $k_1$ ,  
b) PC MIX bez PCFs pro měření  $k_1$  s horizontálním řezem ve směru tisku



**Obr. 53:** Méně viditelná migrace h-BN do dutin v kompozitu a) PC 20 BN pro měření  $k_1$ ,  
b) PC 30 MIX pro měření  $k_1$

Kromě toho bylo pozorováno, že ve vzorcích pro měření  $k_1$  vznikají mezery mezi jednotlivě vytištěnými linkami náhodně a odlišně pro každý kompozit (obrázek 54). Původní teorie byla, že dutiny jsou menší a méně husté blíže k podložce tiskárny ve směru osy Z, a jak výtisk narůstá na výšce, objevují se větší dutiny kvůli klesající teplotě. Zdá se však, že to není důvod, u některých vzorků jsou dutiny více centrálně rozmístěny a u jiných jsou více na jedné nebo druhé straně. Například v neplněném PC (obrázek 54a) nebyly pozorovány téměř žádné dutiny. V kompozitech PC 20BN\_10 Al (obrázek 54b) nebo PC 10 MIX (obrázek 54c) byly velmi málo patrné dutiny. V kompozitu PC 30 MIX (obrázek 54d) byly o něco znatelnější dutiny. U kompozitů PC 10 BN (obrázek 54e) nebo PC 20 BN (obrázek 54f) jsou dutiny výrazně znatelnější. Prezentované dutiny byly pozorovány u vzorků pro měření  $k_1$ . Použitá plniva (a jejich objem v případě směsi všech použitých plniv) mají vliv na mezery mezi vlákny a tiskovými vrstvami a h-BN přispívá k větším dutinám. Důvodem může být to, že h-BN migruje do dutin a vytlačuje polymer do stran během tisku nebo může pokrýt povrch PC a bránit slinování vláken, čímž se dutiny zvětšují.

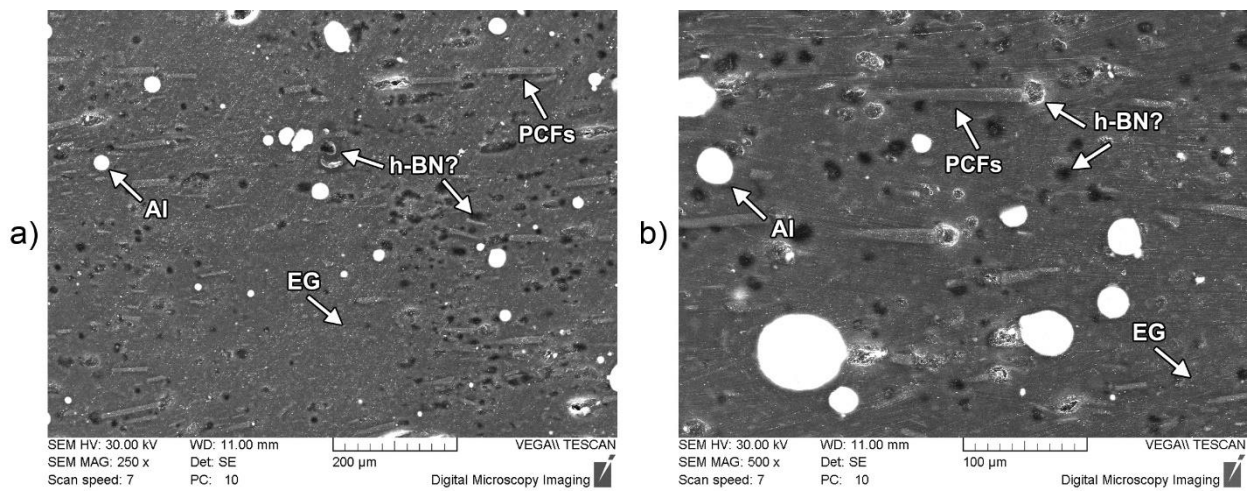
Migrace h-BN do nepravidelných dutin by v budoucnu mohla nabídnout možnost výzkumu tvorby oddělených vodivých struktur pro FFF 3D tisk, kdy by bylo nutné tisknout s předem jasně definovanými dutinami mezi jednotlivými linkami, do kterých by h-BN, nebo jiné plnivo, které není smáčené polymerní maticí, migrovalo.



**Obr. 54:** Dutiny ve vytištěných vzorcích z kompozitů pro měření  $k_{\perp}$

v a) neplněném PC, b) PC 20 BN\_10 Al, c) PC 10 MIX, d) PC 30 MIX, e) PC 10 BN, f) PC 20 BN

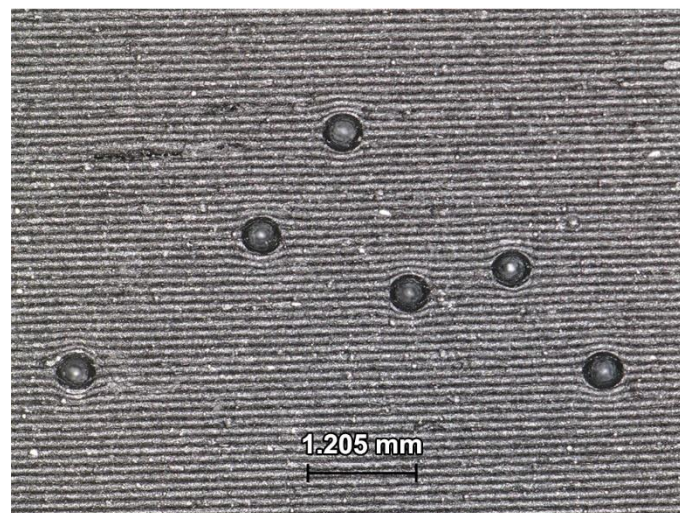
U vzorku PC 30 MIX pro měření  $k_{\perp}$  s horizontálním řezem ve směru tisku (obrázek 55) bylo sledováno, zda je mezi jednotlivými plnivy vodivé spojení, tedy zda se plniva dotýkají. U Al jsou kulové částice viditelné na první pohled a byly ověřeny chemickou analýzou (Spektroskopií Augerových elektronů – AES). V ostatních případech byly nejprve odděleně pozorovány EG, h-BN a PCFs a na základě pořízených snímků byly hledány v polymerní matici (stejný postup byl použit i v předchozích případech). Menší částice EG s  $D_{50}$  5  $\mu\text{m}$  vytvářejí homogenní disperzi napříč maticí. Uhlíková vlákna na bázi mezofázové smoly jsou ve většině případů orientována ve směru tisku, což se vzhledem k jejich velikosti a asymetrickému tvaru očekávalo. Částice Al jsou poměrně velké. Takové částice mají sice vysokou vnitřní TC a nízký mezifázový tepelný odpor ve srovnání s menšími částicemi, na druhou stranu stále jsou zde i při 30 hm. % plniva nespojená místa, kudy nelze uspokojivě vést teplo. K tomu přispívá i h-BN, který v řezu není ze SEM snímků patrný. Je to pravděpodobně tím, že h-BN migroval do dutin mezi jednotlivými tištěnými linkami a nepodílí se na vodivé struktuře, ale má svůj mechanismus přenosu tepla. Tato teorie byla ověřena pomocí kompozitu PC MIX bez PCFs pro měření  $k_{\perp}$  s horizontálním řezem ve směru tisku (obrázek 52b), kde je migrace h-BN do dutin patrnější. Vzhledem k tomu, že v matici připravené pro měření  $k_{\perp}$  s horizontálním řezem jsou také vidět tmavé skvrny, je možné, že částice h-BN byly z povrchu odstraněny leštěním. Tyto skvrny mohou být drobnými prohlubněmi po h-BN, protože h-BN plnivo je špatně smáčeno polymerní maticí a pravděpodobně nedrží dobře na povrchu. Tyto tmavé skvrny jsou vidět v menší míře u většiny ostatních vzorků. Je tedy možné, že mohou záviset na tlaku při leštění nebo jiných faktorech. V tomto případě by vodivé spojení bylo lepší, ale stále ne zcela dostatečné.



**Obr. 55:** Detailní pohled na tepelně vodivou síť u vzorku PC 30 MIX pro měření  $k_1$  s horizontálním řezem ve směru tisku při zvětšení a) 250 $\times$ , b) 500 $\times$

## 10.8 Tvrdost kompozitů a neplněného PC

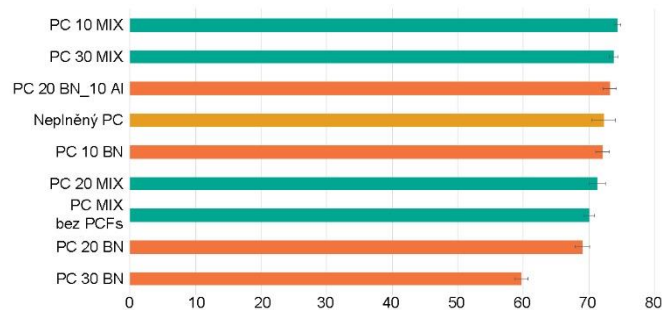
Tvrdost Shore D byla měřena na přístroji Sauter HDD 100-1 Shore Hardness Tester s tlakovou silou 50 N. Tvrdost byla odečtena po 15 s  $\pm$  1 s. Tvrdost byla měřena z delších stran tištěného vzorku, protože dané plochy byly nejrovnější a výška vrstvy 0,1 mm neumožňuje indentoru zapadnout do míst mezi jednotlivými linkami ve výtisku (obrázek 56) jako při měření shora (což vede k rostoucí chybě měření). Prezentované výsledky jsou průměrem pěti naměřených hodnot.



**Obr. 56:** Vytištěný vzorek s výškou vrstvy 0,1 mm po měření tvrdosti Shore D (snímek pořízen na profilometru Keyence VR-5200)

Jak je vidět v grafu na obrázku 57, kompozity na bázi h-BN jsou obecně méně tvrdé a jejich tvrdost výrazně klesá s přidáním většího množství plniva. Přídavek Al k filamentům na bázi h-BN výrazně zvyšuje tvrdost. Kompozity se směsí plniv jsou obecně o něco tvrdší a nelze konstatovat, že by tvrdost s přidáním většího množství plniva klesala, ale nijak zvlášť se nemění. Odstranění PCFs vede k mírným ztrátám tvrdosti. Oproti neplněnému PC nedochází

u PC 10 BN, PC 20 BN\_10 Al, PC 10 MIX, PC 20 MIX a PC 30 MIX k téměř žádné změně a tvrdost je podobná. Je zajímavé, že některé z těchto kompozitů jsou ještě tvrdší než neplněný PC. Lze to přičíst některým typům plniv, vliv mají pravděpodobně Al a PCFs.

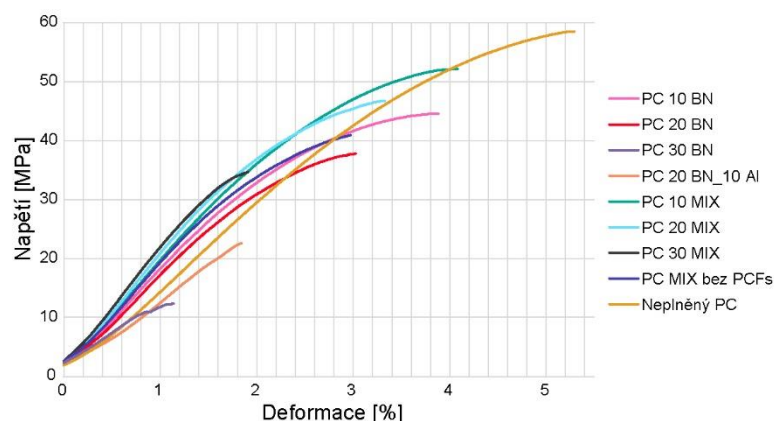


Obr. 57: Shore D tvrdost všech prvotních kompozitů a neplněného PC

## 10.9 Tahové vlastnosti

K měření tahových vlastností všech filamentů byl použit zkušební přístroj Zwick Z050 a z naměřených dat byly vytvořeny diagramy napětí-deformace.

Jak bylo očekáváno a jak je vidět na obrázku 58, filamenty se směsí plniv (kompozity 5–8) mají obecně vyšší pevnost v tahu než vlákna na bázi h-BN (kompozity 1–4). U filamentů na bázi h-BN (kompozity 1–4) je trendem, že čím více plniva je v kompozitu, tím nižší je pevnost v tahu a tím menší je poměrné prodloužení filamentu před přetržením. U těchto kompozitů je pokles výraznější a kompozit 30 BN má mez pevnosti v tahu pouze cca 12,3 MPa. Je to téměř 5krát méně než u neplněného PC. Zajímavé je, že přídavek Al činí filament houževnatější, jak je patrné z kompozitu PC 20 BN\_10 Al).



Obr. 58: křivky napětí-deformace prvotních kompozitů na bázi PC a neplněného PC

Filamenty z kompozitů 5–8 jsou obecně o něco křehčí než filamenty z kompozitů 1–4, ale mají vyšší pevnost v tahu. Jak bylo očekáváno, odstranění PCFs z kompozitu mírně snižuje

pevnost v tahu (PC MIX bez PCFs ve srovnání s PC 20 MIX), ale kompozit se stává houževnatějším. PCFs jsou proto dobrou volbou pro zvýšení celkové pevnosti v tahu tepelně vodivých kompozitů. Filament z neplněného PC je až na výjimky houževnatější než ostatní filameny. Má také nejvyšší pevnost v tahu, takže přidání plniv snižuje pevnost v tahu ve všech případech.

## 11 Výměna termoplastické matrice a temperace

V dalším kroku bylo u kompozitu PC 30 MIX (viz tabulka 3) použito stejné složení plniv, ale jiné polymery. Testován byl PA11 (neoznačený vzorek), PET (BASF, Ultrafuse®) a PETG (Poly(ethylene glycol-co-cyclohexane-1,4-dimethanol terephthalate)) (Polymaker, PolyLite™). Měřena byla  $k_1$  a zajímavé je to, že nejlepší STC bylo dosaženo při použití PET, TC je téměř o  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  vyšší než u PC, v závislosti na teplotě, maximální naměřená hodnota STC je  $2,408 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  při  $22,9 \text{ }^\circ\text{C}$ .

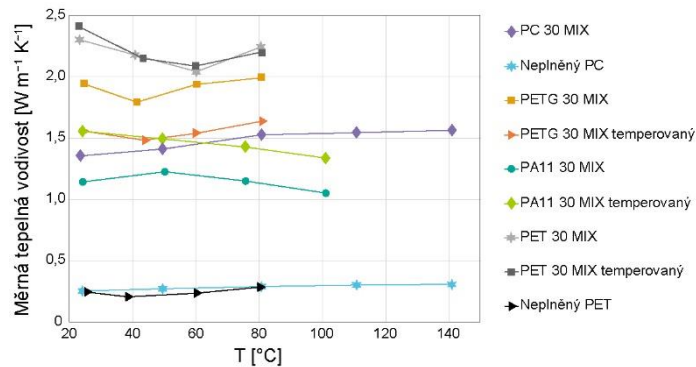
PETG matrice funguje také lépe než PC matrice a matrice z PA11 funguje naopak hůře v porovnání s původní PC matricí. Kromě toho byly vzorečky (tištěné válce) temperovány pro zvýšení indexu krystalinity, u PA11 po dobu 16 hodin při teplotě  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  přičemž  $T_g$  tohoto polymeru je dle studie [243]  $43,9 \text{ }^\circ\text{C}$ , u PET po dobu 22 hodin při teplotě  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , přičemž  $T_g$  tohoto polymeru je  $71 \text{ }^\circ\text{C}$  [244] a u PETG po dobu 20 hodin a 45 minut, při teplotě  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  přičemž  $T_g$  tohoto polymeru je  $81 \text{ }^\circ\text{C}$  [245] (rozdílné časy jsou náhodné, vzorky byly temperovány přes noc). Vždy byla snaha o temperování při takové maximální teplotě, kdy vytištěný válec ještě nepodléhá deformaci, jak je ale z teploty temperace patrné, ne vždy bylo možné dostat se s teplotou nad  $T_g$ .

U PA11 temperace výrazně pomohla. Způsobeno to může být tím, že tento materiál dobře krystalizuje, molekulární pravidelnost alifatických polyamidů by měla podporovat vysoký stupeň krystalinity, navíc polyamidy mají obecně spíše nízkou molekulovou hmotnost, což je další příznivý faktor pro krystalizaci [246]. K potenciálu krystalizace přispívá i to, že tento materiál má  $T_g$  zmíněných  $43,9 \text{ }^\circ\text{C}$  [243], nicméně teplota průhybu při zatížení  $0,45 \text{ MPa}$  může být až  $145 \text{ }^\circ\text{C}$  [247]. Materiál tak lze zahřát o  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  a více nad  $T_g$ , bez toho, aniž by se deformoval. Tento materiál ale neumožňuje tak dobrý průchod tepla jako PC, PET nebo PETG.

U PETG měla temperace negativní efekt. Může to být způsobeno tím, že ačkoliv je PETG obecně amorfni materiál, při protažení dochází k orientaci makromolekul a v důsledku toho ke zvýšení podílu krystalinity [248], jako třeba v případě poly(cis-1,4-isoprenu) [19]. Lze tedy předpokládat, že bylo během tisku docíleno orientace makromolekul a díky zvýšené teplotě při temperaci orientované makromolekuly pravděpodobně zrelaxovaly do amorfniho stavu.

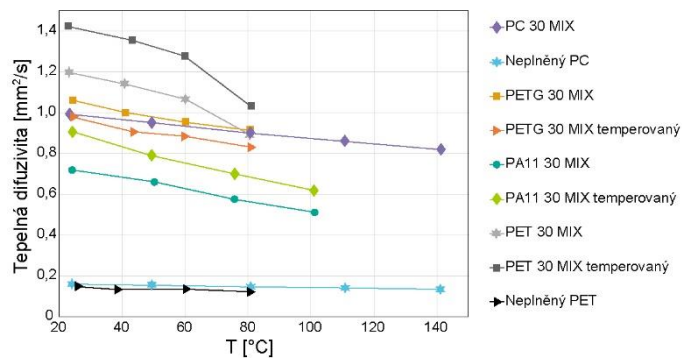
U PET matrice bylo vycházeno z amorfniho polymeru a pravděpodobně nedošlo k vytvoření krystalů. Vzhledem k tomu, že tento materiál krystalizuje špatně a pro vyšší podíl krystalické fáze se používají nukleační činidla (jemně mletý mastek,  $\text{CaCO}_3$  a jiné) [249], byl předpoklad, že jako nukleační činidla poslouží použitá plniva. Také zde nebylo možné temperovat při

dostatečně vysoké teplotě, neboť se vzorek začínal nad 80 °C deformovat. Z toho důvodu se STC mezi temperovaným a netemperovaným vzorkem téměř nezměnila. Výsledné hodnoty  $k_1$  šesti zmíněných kompozitů v porovnání s neplněným PC a PET (jiné neplněné polymery nebyly měřeny) jsou vidět v grafu na obrázku 59.

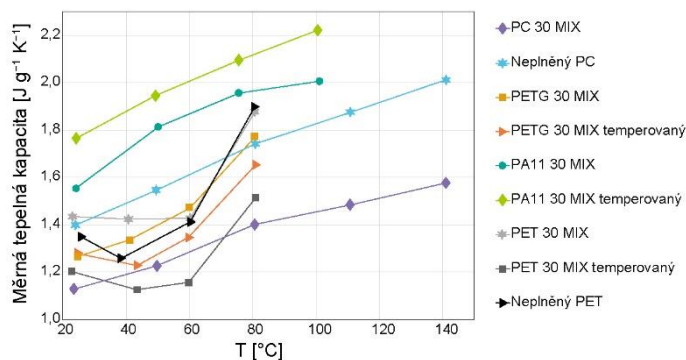


**Obr. 59:** Měrná tepelná vodivost  $k_1$  kompozitů 30 MIX s různými termoplastickými matricemi a neplněných polymerů PC a PET

Zajímavá jsou však také data  $\alpha$  a  $c_p$ , jak je patrné z grafů na obrázcích 60 a 61. Kompozity založené na PA11 mají nejnižší hodnoty  $\alpha$ , ale naopak nejvyšší hodnoty  $c_p$ . Kompozity na bázi PET mají naopak hodnoty  $\alpha$  v porovnání s ostatními kompozity vysokou, naopak je zde o něco nižší  $c_p$ . Poměrně nízkou  $c_p$  má také kompozit založený na PC. Hodnoty obou parametrů pro PETG leží přibližně mezi.



**Obr. 60:** Tepelná difuzivita  $\alpha$  kompozitů 30 MIX s různými termoplastickými matricemi a neplněných polymerů PC a PET



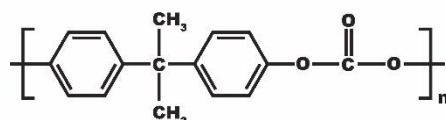
**Obr. 61:** Měrná tepelná kapacita  $c_p$  kompozitů 30 MIX s různými termoplastickými matricemi a neplněných polymerů PC a PET

### 11.1 Hypotéza možných důvodů rozdílné měrné tepelné vodivosti

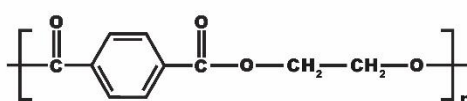
Důvod, proč se u různých druhů polymerů může tepelná vodivost významě lišit, může vysvětlovat ochota polymerů ke krystalizaci. Krystalovat totiž může i pár molekul, které mohou mít vliv na celkovou TC, nicméně krystalinita může být přítomna v tak malém měřítku, že nemusí být zaznamenatelná pomocí rentgenové difrakční analýzy. Kromě toho může být vysvětlením i teorie harmonického pohybu pružiny se závažím. Polymer vede teplo pomocí fononů. Jak již bylo řečeno, fonony se rozptylují v důsledku změny konstanty závaží/tuhost pružiny. U PC (obrázek 62), mohou dvě aromatická jádra významně bránit krystalizaci, díky čemuž bude docházet ke snížení krystalinity a naopak zvýšení rozptylu fononů nejen z řetězce na řetězec, ale významně bude přispívat i k rozptylu fononů podél řetězce – jednoduše řečeno, přímá makromolekula vede teplo lépe, než zakřivená. PET krystalizuje obecně o něco snadněji, aromatické jádro je zde pouze jedno a lze tedy předpokládat, že zde bude docházet o něco méně k rozptylu fononů podél řetězce. PETG krystalizuje hůře než PET, ale snadněji než PC a také se jedná o kopolymer, tudíž dochází k rozptylu v důsledku změny konstanty závaží/tuhost pružiny. Pravděpodobně z uvedených důvodů je PETG lépe tepelně vodivý než PC, ale hůře tepelně vodivý než PET. V tomto případě by znamenalo, že rozptyl fononů podél řetězce má větší význam než změna konstanty závaží/pružina.

Důvod, proč je PA11 (obrázek 65) nejhůře tepelně vodivý je složitější objasnit. PA11 je relativně špatný tepelný vodič i přes to, že má dlouhý alifatický řetězec, který lépe krystalizuje než zmíněné polyestery, díky čemuž by nemělo docházet k takovému rozptylu fononů. První hypotézou může být to, že fononové spektrum použitých plniv a fononové spektrum PA11 je takové, že dochází k destruktivní interferenci. Tato hypotéza však nebyla ověřena. Další hypotézou může být to, že některé typy polymerů vedou po plnění obecně teplo hůře a některé lépe. Je to nejspíš spojeno se smáčivostí plniva polymerem. Pak mohou být polyestery lepší

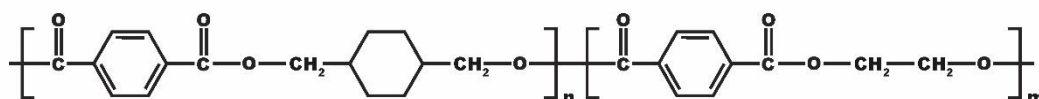
tepelné vodiče než polyamidy. Tuto myšlenku podporuje studie [139], kde neplněný PC i PET jsou hůře tepelně vodivé než neplněný PA6 nebo PA66. K nižší STC u PA11, ale i u PC však může přispívat také menší naměřená hustota kompozitu v porovnání s jinými testovanými kompozity (0,97–1,02 g/cm<sup>3</sup> pro PA11 matrici, 1,34–1,41 g/cm<sup>3</sup> pro PETG matrici, 1,32 g/cm<sup>3</sup> pro PET matrici a 1,21 g/cm<sup>3</sup> pro PC matrici).



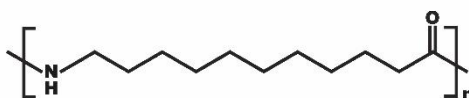
Obr. 62: chemická struktura PC



Obr. 63: chemická struktura PET



Obr. 64: chemická struktura PETG



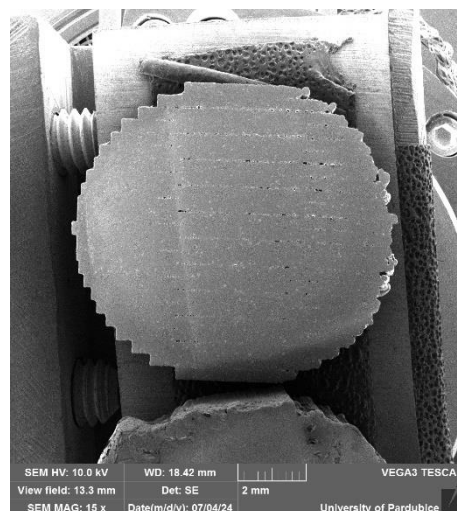
Obr. 65: chemická struktura PA11

Model pružiny se závažím však bude platný především u polymerů ve hmotě, v rámci jedné makromolekuly a v rámci jednotlivých makromolekul v kontaktu. Vlivem FFF 3D tisku a s přidavkem plniv začne do tohoto modelu vstupovat více proměnných a zmíněný mechanismus nemusí spolehlivě fungovat. To může být mimo jiné důvod toho, proč je PA11 výrazně hůře tepelně vodivý. Polymery totiž mohou mít různou afinitu k plnivům. Zajímavé je, že jakmile se odebere Al z kompozitu 30 MIX, kompozit na bázi PET začíná vodit hůře, zatímco kompozit na bázi PC začíná vodit lépe (podrobně popsáno dále v kapitolách 12 a 13). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který je na povrchu Al totiž pravděpodobně není smáčen všemi polymery stejně a PC nebo PA11 může smáčet hůře. U některých polymerů může pravděpodobně docházet i k tvorbě kovalentní vazby mezi Al(OH)<sub>3</sub> (který vzniká po reakci Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se vzdušnou vlhkostí, který se vytváří oxidací na povrchu Al) a koncovými skupinami makromolekul, které obsahují karboxylové skupiny, typicky např. PET nebo PETG, což STC zvyšuje. Tuto teorii potvrzuje i to, že kompozit PC 30 MIX bez Al se tiskne hůře než s Al, zatímco kompozit PET 30 MIX

bez Al se tiskne subjektivně lépe. Dále např. kompozit PC 40 MIX bez Al není možné vůbec tisknout, PC 40 MIX tisknutelný velmi špatně a PET 40 MIX bez Al je stále relativně dobře tisknutelný. Dále lze konstatovat, že PC 35 MIX bez Al je velmi špatně tisknutelný, zatímco PET 35 MIX bez Al je tisknutelný výborně. Volně uložené a pohybující se částice Al v PC totiž mohou pomáhat ukládání tištěných vrstev a díky svému kulovému tvaru mohou rozhrnovat ostatní částice a zabraňovat shlukům.

## 11.2 SEM analýza kompozitu PET 30 MIX

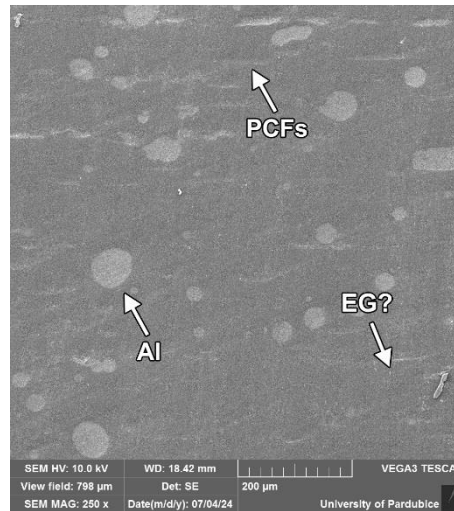
Vzhledem k tomu, že kompozit PET 30 MIX je z popsanych kompozitů v kapitole 11 nejlépe tepelně vodivý, byl vzorek (netemperovaný) podroben SEM analýze. Nejdříve bylo pozorováno, jestli ve vzorcích pro měření  $k_1$  vznikají mezery mezi jednotlivě vytištěnými linkami jako v případě kompozitů na bázi PC. Jak je z obrázku 66 patrné, mezery jsou patrné podobně jako v případě kompozitu PC 30 MIX.



**Obr. 66:** Dutiny ve vytištěném vzorku z kompozitu PET 30 MIX pro měření  $k_1$

V dalším kroku byl pozorován vzorek s horizontálním řezem ve směru tisku (viz obrázek 52c). Jak je patrné z obrázku 67, plniva jsou v PET matrici daleko méně viditelná než v případě vzorku PC 30 MIX a vypadá to, jako kdyby byly plniva pokryty tenkou vrstvou polymeru. To by mohlo být způsobeno celkově lepším smáčením plniv PET matricí, což by vysvětlovalo i lepší STC tohoto kompozitu. Úvahu lepšího smáčení lze však vyvrátit pomocí literatury, která uvádí volnou povrchovou energii PET 42–44 mN/m [250-252], tedy vyšší než pro PC a zároveň má PET menší podíl polární složky než PC [250]. Jiným vysvětlením může být to, že při teplotách tisku má roztavený PET viditelně nižší viskozitu než roztavený PC, díky čemuž se PET lépe rozprostře a tím i lépe obalí plniva. Lze to vysvětlit i z pohledu, že PC má objemnou strukturní jednotku, tereftalát u PET je menší než bisfenol u PC a bude si tím pádem méně stericky překážet. Určitý vliv může mít i zpracování vzorku, např. náhodně různá doba a přítlak

leštění, nicméně pokud by to mělo být vlivem pouze tohoto jevu, výsledek by pravděpodobně nebyl tak viditelně rozdílný.



**Obr. 67:** Detailní pohled na tepelně vodivou síť u vzorku PET 30 MIX pro měření  $k_1$  s horizontálním řezem ve směru tisku při zvětšení 250×

## 12 Vliv vybraného plniva na STC

Další série experimentů se týkala odebrání jednoho konkrétního plniva a pozorování vlivu na výslednou STC. Jako výchozí materiál sloužil kompozit PC 30 MIX a měřena byla opět  $k_1$ . Postupně byl odebrán h-BN, EG a Al. Kompozit bez PCFs byl již připraven v rámci přípravy prvotních kompozitů (kompozit 8). Rozdíl je v tom, že zde byl polymer doplněn, tak, aby konečný součet všech hm. % byl 100. Je zde tedy 77,5 hm. % PC (viz tabulka 3), zatímco u nově vytvořených kompozitů PC 30 MIX postupně bez h-BN, EG a Al je 70 hm. % PC (tabulka 5), tj. obsah použitých plniv doplněn nebyl. Vzhledem k tomu, že tento experiment slouží pouze pro zjištění, jaká plniva ovlivňují výslednou STC kompozitu nejvíce. Bylo tedy vyhodnoceno, že není třeba vyrábět nový kompozit bez PCFs, je pouze potřeba brát v úvahu to, že by kompozit se stejným podílem PC jak je tomu u zbývajících kompozitů byl o něco lépe tepelně vodivý.

**Tabulka 5:** Složení tepelně vodivých kompozitů bez jedné a více komponent

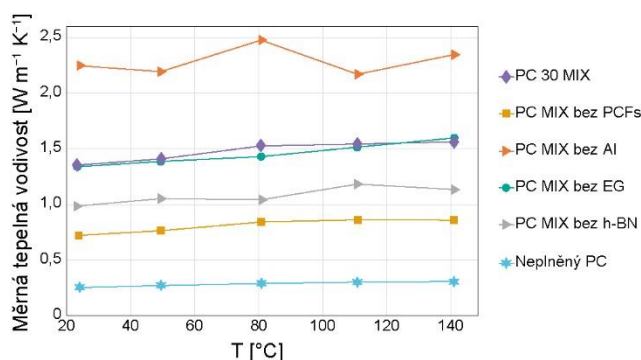
Kompozit	Složení (hm. %)				
	h-BN	EG	Al	PCFs	PC
PC 30 MIX bez h-BN	×	3	7,5	7,5	70
PC 30 MIX bez EG	12	×	7,5	7,5	70
PC 30 MIX bez Al	12	3	×	7,5	70
PC BN_PCFs	15	×	×	15	70

*\*Procenta uvedená v tabulce reálně neodpovídají hmotnostním procentům finální směsi, ale představují poměry jednotlivých složek kompozitu (čísla byla ponechána, aby zůstala vazba na předchozí kompozity)*

Nejzajímavější poznatek je, že po odstranění Al  $k_1$  prudce vzrůstá, podobně jako tomu bylo v případě použití PET matrice, a to téměř o  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , nejvyšší naměřená hodnota byla  $2,477 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  při  $80,7 \text{ }^\circ\text{C}$ . Způsobené to může být několika důvody. Na vzduchu se Al rychle pokrývá tenkou vrstvičkou oxidu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , který je několikanásobně méně tepelně vodivý než Al a rovněž je i elektricky nevodivý. Vrstvička  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tak může sloužit jako bariéra a dochází zde ke zvýšení tepelného odporu. Dalším důvodem může být to, že Al vede teplo především pomocí elektronů, zatímco zbylá plniva pomocí fononů, díky čemuž může docházet k tepelným ztrátám na rozhraní. Nejpravděpodobnější je však to, že Al není smáčen PC maticí a nanometricky se od ní odděluje, viz kapitola 11.2.

EG se chová neutrálně, ale zase pomáhá zpracovatelnosti, např. kompozit složený z 30 hm. % h-BN a PCFs v poměru 1:1 (PC BN\_PCFs viz tabulka 5) byl velmi těžko zpracovatelný a netisknutelný. PCFs a h-BN mají celkový vliv pozitivní, a pokud vezmeme v úvahu, že polymer bez h-BN je ve větším zastoupení, můžeme předpokládat, že tato plniva v použitém množství mají vliv hodně podobný. Tímto experimentem je tedy vyvrácena teorie,

že vliv na výslednou STC má pouze množství plniva a ne plnivo samotné. Výsledky jsou vidět v grafu na obrázku 68.



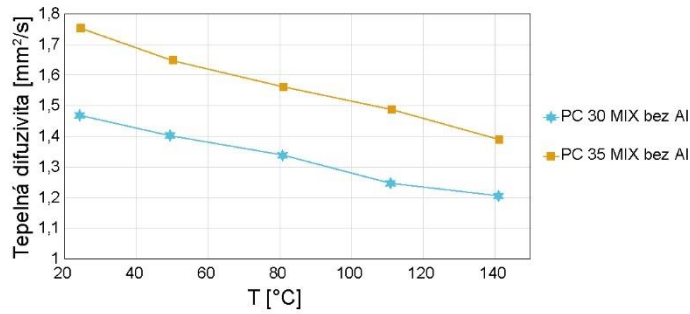
**Obr. 68:** Tepelná vodivost  $k_1$  kompozitů PC 30 MIX bez jedné komponenty plniva, kompozitu 30 MIX a neplněného PC

Jelikož je zde kompozit PC 30 MIX bez Al nejlépe tepelně vodivý, byl připraven také kompozit 40 MIX bez Al a to jak s dorovnáním hm. % na 40, tak s nedorovnáním, jak je patrné z tabulky 6. Dorovnaný kompozit je nezpracovatelný pomocí FFF 3D tisku a z tohoto kompozitu bohužel nejde tisknout. Nedorovnaný kompozit je zpracovatelný o něco lépe, pořád lze ale označit za nezpracovatelný pomocí FFF 3D tisku, protože vzorky nebylo možné vytisknout. Z tohoto důvodu byl podíl plniva snížen na 35 hm. %, tj. byl připraven kompozit 35 MIX bez Al, který již tisknutelný je, a představuje maximální hodnotu plnění pro zpracovatelnost a tisk je velmi složitý. Jako matrice byl u všech těchto kompozitů použit PC. Složení těchto kompozitů je vidět v tabulce 6.

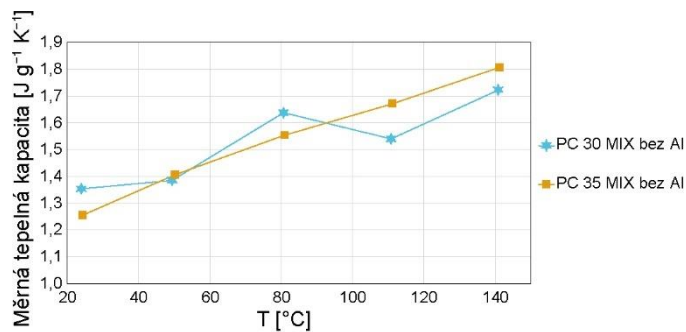
**Tabulka 6:** Složení tepelně vodivých kompozitů na bázi PC bez Al

Kompozit	Složení (hm. %)				
	h-BN	EG	Al	PCFs	PC
PC 40 MIX bez Al (dorovnané)	21,33	5,3	×	13,33	60
PC 40 MIX bez Al (nedorovnané)	16	4	×	10	60
PC 35 MIX bez Al	14	3,5	×	8,75	65

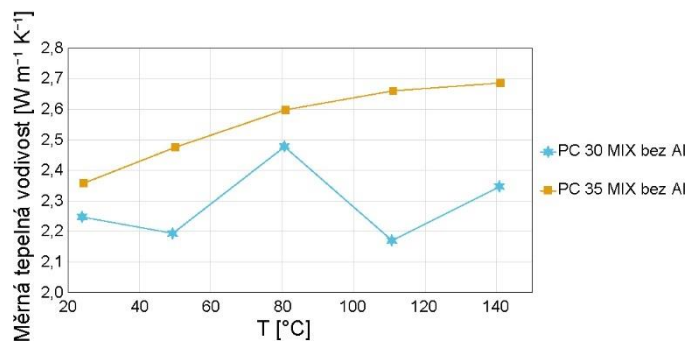
Celkové výsledky a porovnání kompozitů PC 30 MIX bez Al a PC 35 MIX bez Al jsou vidět na obrázcích 69, 70 a 71. S rostoucí koncentrací roste i  $\alpha$ ,  $c_p$  je podobná a  $k_1$  tedy také roste s koncentrací. Maximální hodnota  $k_1$  je u tohoto kompozitu v rozmezí od 2,358 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> při 24,5 °C do 2,686 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> při 141,1 °C. Jedná se zatím tedy o nejlépe tepelně vodivý kompozit. Porovnání tepelných vodivostí kompozitu PC 30 MIX bez Al a kompozitu PC 35 MIX bez Al je v grafu na obrázku 73, ze kterého je patrné, že kompozit PC 35 MIX bez Al je průměrně téměř o 12 % lépe tepelně vodivý než kompozit PC 30 MIX bez Al.



**Obr. 69:** Porovnání tepelné difuzivity  $\alpha$  mezi kompozity PC 30 MIX bez Al a PC 35 MIX bez Al



**Obr. 70:** Porovnání měrné tepelné kapacity  $c_p$  mezi kompozity PC 30 MIX bez Al a PC 35 MIX bez Al

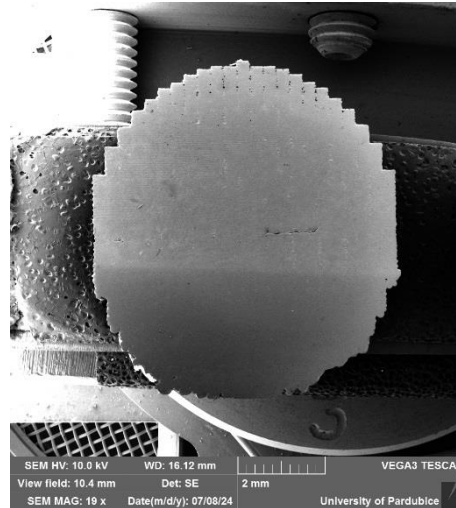


**Obr. 71:** Porovnání měrné tepelné vodivosti  $k_1$  mezi kompozity PC 30 MIX bez Al a PC 35 MIX bez Al

## 12.1 SEM analýza kompozitu PC 30 MIX bez Al

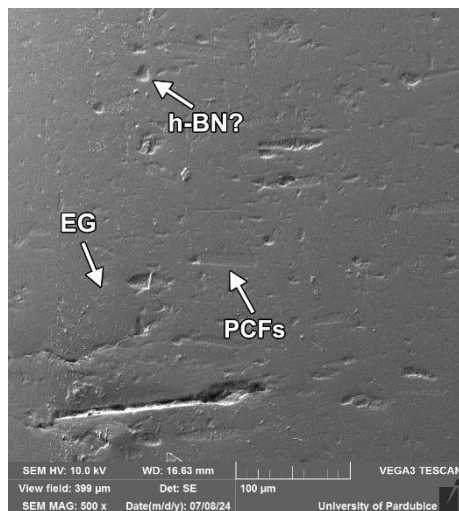
Jelikož je kompozit PC 35 MIX bez Al velmi špatně zpracovatelný, byl pomocí SEM analýzy charakterizován stále velmi dobře tepelně vodivý a tisknutelný kompozit PC 30 MIX bez Al. Nejdříve bylo stejně jako v předchozích případech pozorováno, jestli ve vzorcích pro měření  $k_1$  vznikají mezery mezi jednotlivě vytištěnými linkami jako v případě kompozitu PC 30 MIX (viz kapitola 10.7). Jak je však na obrázku 72 vidět, mezery jsou výrazně méně patrné, než v případě kompozitu PC 30 MIX, dokonce jsou o něco méně patrné než v případě

kompozitu PC 10 MIX. Lze tedy předpokládat, že kromě h-BN má vliv na zhoršení přilnavosti jednotlivých vrstev také Al. Vzhledem k tomu, že mezery mezi vrstvami na obrázku 54 v kapitole 10.7 jsou patrné i kompozitů pouze s h-BN (i s malou koncentrací), je pravděpodobné, že určitá kombinace plniv, jako např. kombinace h-BN, PCFs a EG, bude mít synergický efekt a přilnavost vrstev bude naopak podporovat.



**Obr. 72:** Dutiny ve vytištěném vzorku z kompozitu PC 30 MIX bez Al pro měření  $k_1$

V dalším kroku byl pozorován vzorek s horizontálním řezem ve směru tisku (viz obrázek 51c). Jak je z obrázku 73 patrné, plniva jsou v PC matrici daleko méně viditelná než v případě vzorku PC 30 MIX (viz obrázek 55). Al plnivo tedy může ovlivňovat kromě přilnavosti vrstev i celkové rozprostírání taveniny kompozitu. Stejně jako v případě kompozitu PC 30 MIX jsou zde nespojená místa, kudy nelze uspokojivě vést teplo. Dále je patrné, že h-BN není v řezu vůbec vidět. Prvotní teorie u kompozitu PC 30 MIX byla taková, že h-BN migroval do dutin mezi jednotlivými tištěnými linkami, nicméně zde takový jev není pravděpodobný. Nejspíše se tedy jedná o kombinaci migrace do dutin a špatnou adhezi h-BN k PC a h-BN tedy nedrží dobře na povrchu a během leštění odpadá.



**Obr. 73:** Detailní pohled na tepelně vodivou síť u vzorku PC 30 MIX bez Al pro měření  $k_1$  s horizontálním řezem ve směru tisku při zvětšení 500×

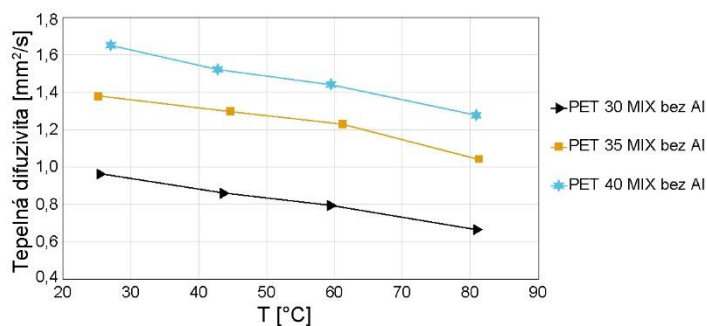
### 13 Odebrání Al u PET kompozitů

Jelikož kompozit na bázi PC bez Al vykazoval zajímavé vlastnosti, byl tento přístup vyzkoušen i u PET, kde je kompozit PET 30 MIX nejlépe tepelně vodivý v porovnání s jinými použitými polymery (viz obrázek 59). V rámci experimentu byly vyzkoušeny i další koncentrace, PET 35 MIX bez Al a PET 40 MIX bez Al (tabulka 7). Při použití PET matrice jsou totiž kompozity daleko snáze tisknutelné než v případě PC, což je zapříčiněno nejspíše nižší viskozitou taveniny.

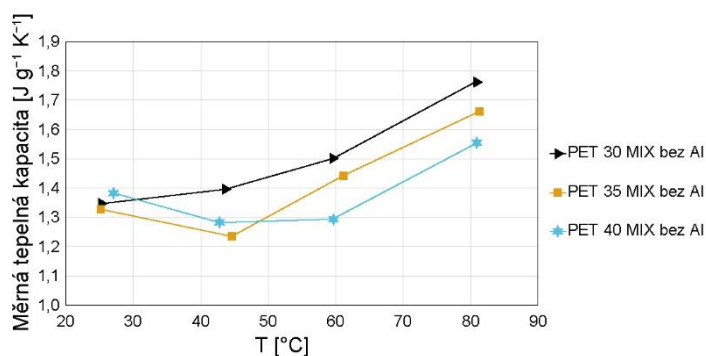
**Tabulka 7:** Složení tepelně vodivých kompozitů na bázi PET bez Al

Kompozit	Složení (hm. %)				
	h-BN	EG	Al	PCFs	PET
PET 30 MIX bez Al	12	3	×	7,5	70
PET 35 MIX bez Al	14	3,5	×	8,75	65
PET 40 MIX bez Al	16	4	×	10	60

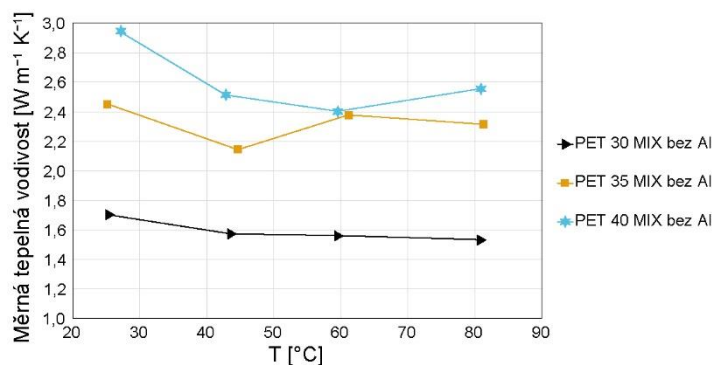
V následujících grafech na obrázcích 74, 75, 76 je vidět  $\alpha$ ,  $c_p$  a  $k_1$ . Z nich je patrné, že  $\alpha$  s rostoucí koncentrací značně roste,  $c_p$  je u všech vzorků velmi podobná a  $k_1$  s koncentrací mírně roste. Zajímavým jevem je to, že ačkoliv je směs plniv 30 MIX nejlépe tepelně vodivá v PET matrici, při odstranění Al vede o něco lépe teplo PC kompozit (v porovnání 30 a 35 MIX bez Al). Kompozit PET 40 MIX bez Al je však nejlépe vodivý kompozit v rámci tohoto výzkumu s maximální hodnotou  $k_1$  2,941 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> při 27,1 °C, což je přibližně 12× vyšší hodnota STC než v případě neplněného PET. Vzhledem k tomu, že hodnoty  $\alpha$  a  $c_p$  jsou podobné hodnotám u obdobných PC kompozitů viz grafy 69 a 70, hraje zde významnou roli i hustota polymeru (PET má vyšší hustotu než PC).



**Obr. 74:** Porovnání tepelné difuzivity  $\alpha$  mezi kompozity PET 30 MIX bez Al, PET 35 MIX bez Al a PET 40 MIX bez Al



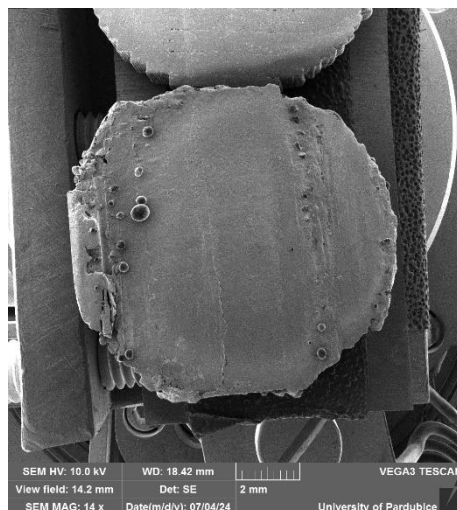
**Obr. 75:** Porovnání měrné tepelné kapacity  $c_p$  mezi kompozity PET 30 MIX bez Al, PET 35 MIX bez Al a PET 40 MIX bez Al



**Obr. 76:** Porovnání měrné tepelné vodivosti  $k_1$  mezi kompozity PET 30 MIX bez Al, PET 35 MIX bez Al a PET 40 MIX bez Al

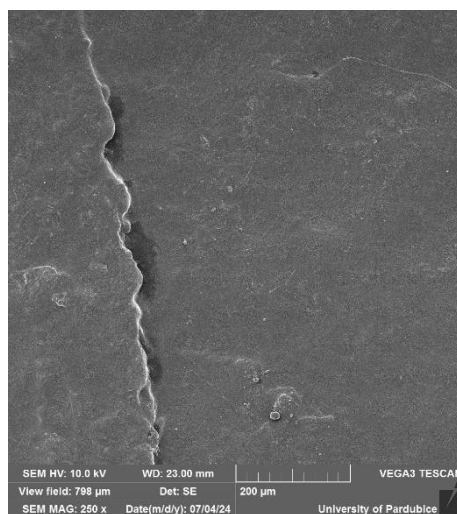
### 13.1 SEM analýza kompozitu PET 35 MIX bez Al

Na SEM analýzu byl vybrán pouze jeden kompozit a to PET 35 MIX bez Al, protože se jedná o střední hodnotu volených koncentrací, kompozit představuje nejlepší poměr zpracovatelnosti a tepelné vodivosti a také byl vybrán z důvodu, že z tohoto kompozitu bylo vycházeno pro kompozit na bázi OH-BN (syntéza popsána v kapitole 13.2.1). Jako v předchozích případech bylo pozorováno, zda vznikají ve vzorcích pro měření  $k_1$  mezery mezi jednotlivě vytištěnými linkami jako v případě předchozích kompozitů. Jak je z obrázku 77 patrné, mezery u tohoto kompozitu v podstatě nejsou přítomny, což je znatelný rozdíl oproti předchozím kompozitům. Dané pozorování potvrdilo, že Al má vliv na zhoršení přilnavosti jednotlivých vrstev a kombinace ostatních použitých plniv přilnavost naopak podporuje.



**Obr. 77:** Dutiny ve vytištěném vzorku z kompozitu PET 35 MIX bez Al pro měření  $k_1$

V dalším kroku byl pozorován vzorek s horizontálním řezem ve směru tisku (obrázek 78). Z obrázku je patrné, plniva zde v podstatě vidět nejsou, vzorek je tak hladký, že je vidět pouze povrch polymeru. To lze přisoudit dobré smáčivosti, kterou pravděpodobně způsobila nižší viskozita v tavenině, jak bylo popsáno v kapitole 12.1 (případně také zmíněné zpracování vzorku, např. náhodně různá doba a přítlak leštění).



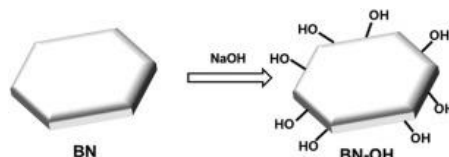
**Obr. 78:** Detailní pohled na povrch vzorku PET 35 MIX bez Al pro měření  $k_1$  s horizontálním řezem ve směru tisku při zvětšení 250×

### 13.2 Tvorba kompozitu PET 35 MIX bez Al s OH-BN

Jelikož je kompozit PET 35 MIX dobře tepelně vodivý a zároveň splňuje i podmínku výborné tisknutelnosti, byl vybrán jako testovací kompozit, do kterého byl místo h-BN zakomponován chemicky modifikovaný OH-BN.

### 13.2.1 Hydroxylace h-BN

Kvůli zmíněným problémům s h-BN v kapitole 10.7 byla provedena hydroxylace h-BN, aby se funkcionalizoval povrch částic h-BN hydroxylovými skupinami (obrázek 79), což by mělo zlepšit adhezi plniva k polymerní matici.



**Obr. 79:** Schéma funkcionalizace povrchu částic h-BN hydroxylovými skupinami [24]

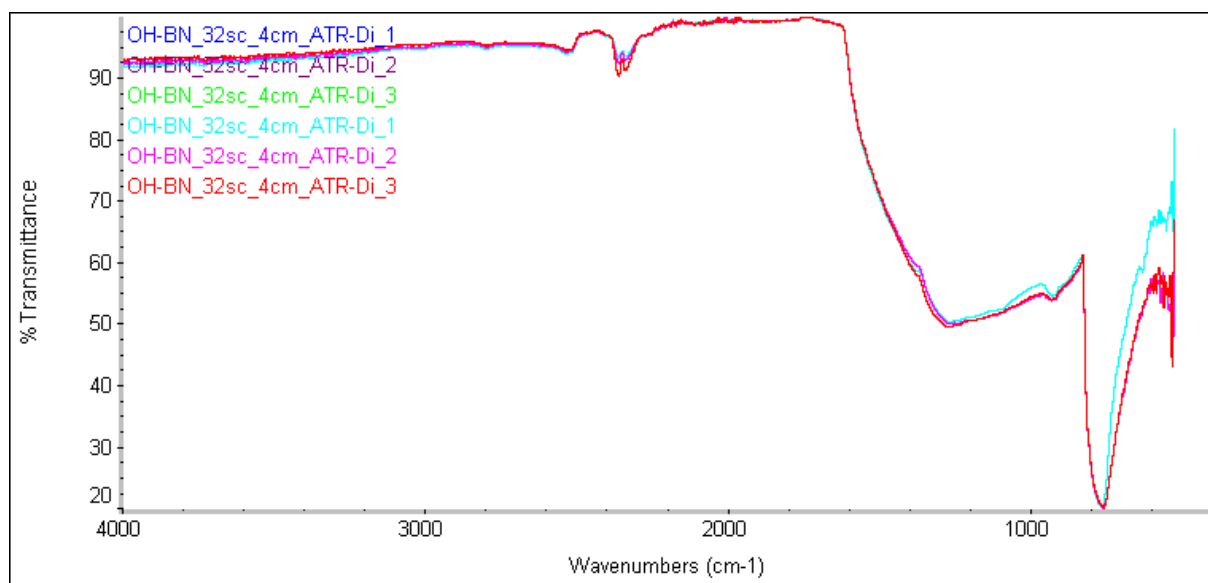
Funkcionalizace povrchu je ideálním řešením pro zvýšení smáčivosti, kompatibility, disperze a mezifázových interakcí částic h-BN s polymerní maticí [253]. Skupiny B–OH mohou snadno vytvářet vodíkové vazby s polymerní maticí, což umožňuje lepší kompatibilitu mezi plnivem a polymerní maticí [254]. Ve srovnání s čistým h-BN vykazuje hydroxylovaný h-BN (OH-BN) vylepšené fyzikální a chemické vlastnosti [29]. Co se týká tepelných vlastností, např. Su a kol. [29] naměřili přibližně 2,5× vyšší STC u kompozitu TPU/h-BN při koncentraci 10 hm. % h-BN právě při použití OH-BN.

V dané souvislosti byl pro hydroxylaci vybrán produkt HeBoFill® CL-ADM 020, který byl nejdříve rozdispergován v 8 M roztoku NaOH (+10 % NaOH); 88 g NaOH, 250 ml destilované H<sub>2</sub>O a 17 g h-BN bylo přidáno do lahve se širokým hrdlem z HDPE a suspenze byla rovnoměrně promíchána magnetickým míchadlem (150 RPM). Následně byla rozdispergovaná suspenze nalita do tříhrdlé baňky a refluxována za ohřevu reakční směsi v olejové lázni při rovnoměrném magnetickém míchání (515 RPM) při 140 °C po dobu 12 hodin. Po této syntéze byly částice opakovaně filtrovány a proplachovány destilovanou H<sub>2</sub>O tak dlouho, dokud nebylo dosaženo pH ~7. Částice OH-BN byly poté sušeny v sušárně při 80 °C po dobu 14 hodin, aby se odstranila zbytková voda. Syntézní aparatura pro hydroxylaci je vidět na obrázku 80.



**Obr. 80:** Aparatura pro hydroxylaci h-BN

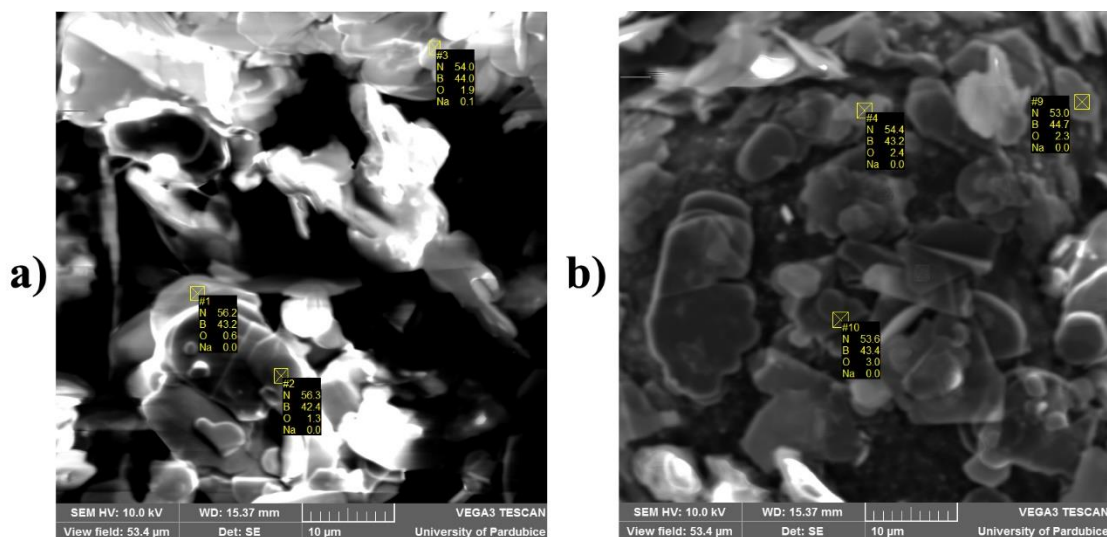
V další fázi byl OH-BN analyzován, zda opravdu obsahuje navázané hydroxylové skupiny. Nejprve byl pro charakterizaci použit FTIR spektrofotometr Avatar s ATR krystalem (technika zeslabené totální reflektance). Bohužel se však žádné výraznější píky v oblasti 3 500 až 3 300  $\text{cm}^{-1}$ , kde vazba O–H vykazuje absorpci, nevyskytují, jak je patrné z grafu na obrázku 81. To je však pravděpodobně způsobeno nízkým zastoupením hydroxylových skupin výsledného produktu a přítomnost těchto skupin není viditelná pomocí FTIR. Takové závěry potvrzuje také např. studie [255].



**Obr. 81:** FTIR spektrum OH-BN na ATR krystalu

Proto byla provedena další analýza, a to EDX analýza pomocí SEM. Zde bylo porovnáváno množství kyslíku pro původní h-BN a modifikovaný OH-BN. Vzhledem k tomu, že dle výrobce obsahuje použitý h-BN určité množství kyslíku (<0.5 %) [132], byl nejdříve proměřen nemodifikovaný h-BN a následně modifikovaný OH-BN. Z výsledků na obrázku 82 je zřejmé, že OH-BN obsahuje opravdu o něco větší množství kyslíku a že se během hydroxylace nějaké OH skupiny navázaly.

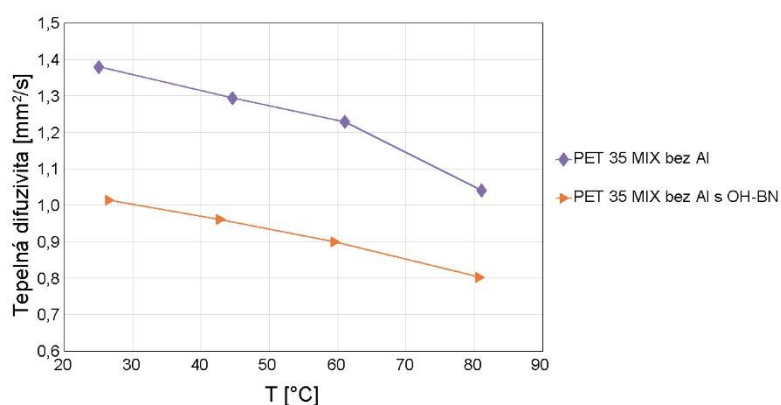
Z dat je patrné, že OH-BN byl zbaven NaOH, jelikož zde není žádné množství Na. Větší množství kyslíku tedy není způsobeno pouze přítomností NaOH.



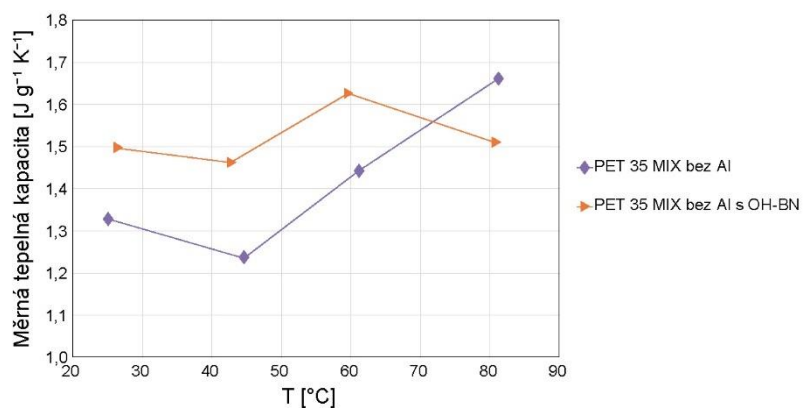
**Obr. 82:** EDX analýza pomocí SEM se zastoupením prvků N, B, O, Na u a) nemodifikovaného h-BN, b) modifikovaného OH-BN

### 13.2.2 Tepelně-technické vlastnosti

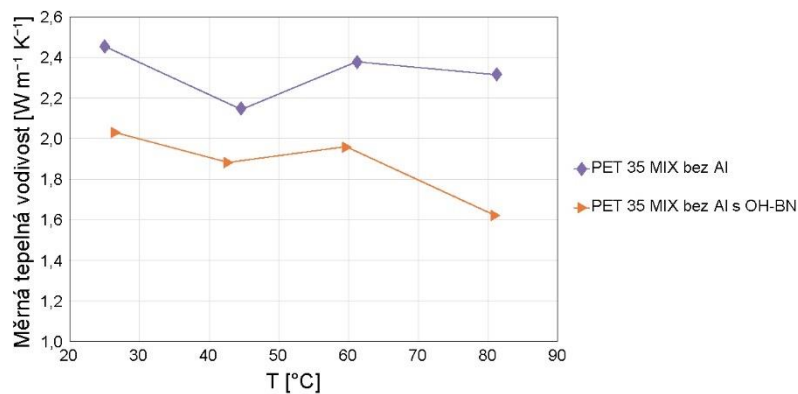
V následujících grafech na obrázcích 83, 84 a 85 je vidět porovnání  $\alpha$ ,  $c_p$  a  $k_l$  mezi PET 35 MIX bez Al a mezi PET 35 MIX bez Al s OH-BN. Jak si lze všimnout,  $\alpha$  je u vzorku s OH-BN výrazně nižší,  $c_p$  je velmi podobná jako u kompozitu s nemodifikovaným h-BN a  $k_l$  je tedy o něco nižší. Důvodem může být celková degradace polymeru po přidání OH-BN a krácení makromolekul, polymer se totiž jevil jako poměrně poměklý v porovnání s kompozitem s nemodifikovaným h-BN. Pravděpodobně se může jednat o neznámý katalytický účinek OH-BN, nicméně momentálně to nelze říci jednoznačně a chemická modifikace h-BN bude muset být v budoucnu podrobena dalšímu výzkumu.



**Obr. 83:** Porovnání tepelné difuzivity  $\alpha$  mezi kompozity PET 35 MIX bez Al a PET 35 MIX bez Al s OH-BN



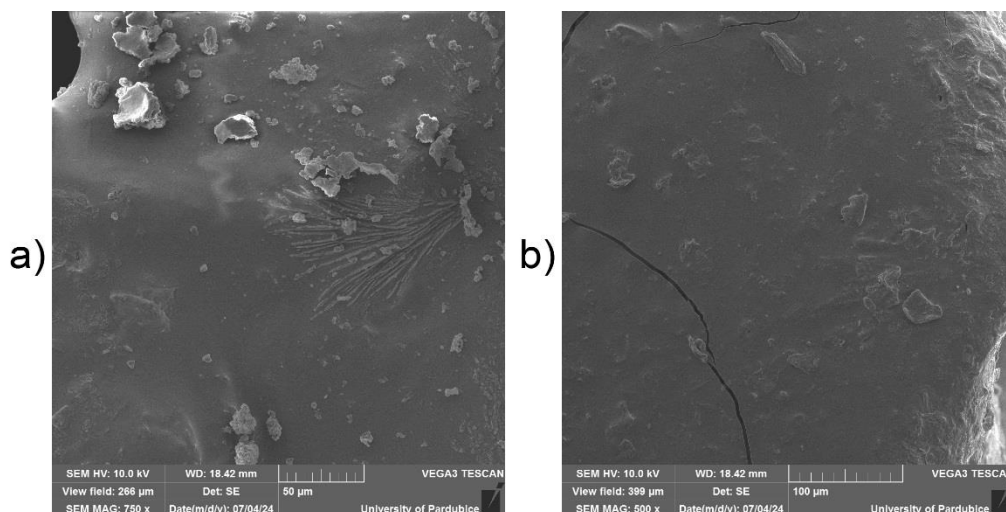
**Obr. 84:** Porovnání měrné tepelné kapacity  $c_p$  mezi kompozity PET 35 MIX bez Al a PET 35 MIX bez Al s OH-BN



**Obr. 85:** Porovnání měrné tepelné vodivosti  $k_1$  mezi kompozity PET 35 MIX bez Al a PET 35 MIX bez Al s OH-BN

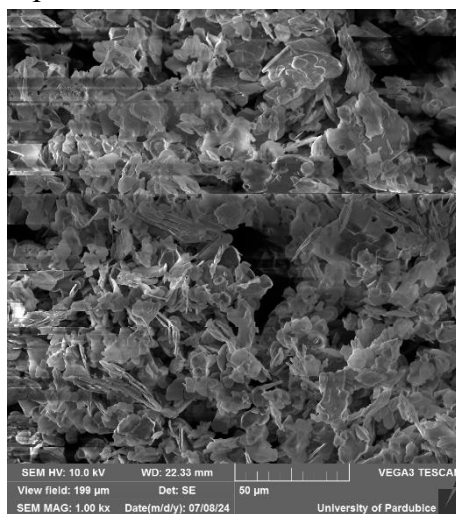
### 13.2.3 SEM analýza

I kompozit PET 35 MIX bez Al s OH-BN byl podroben SEM analýze, aby byly zjištěny rozdíly mezi kompozitem s nemodifikovaným h-BN a s OH-BN. Jak je ze snímků na obrázku 86 patrné, zde se na povrchu již nachází částice a lze se podle tvaru částic domnívat, že se jedná o částice OH-BN a že tyto částice drží po chemické modifikaci na povrchu polymeru pravděpodobně pomocí hydroxylových skupin, protože afinita k polymeru by měla být modifikací zlepšena. Původní záměr tedy funguje, je potřeba pouze objasnit, proč modifikace zhoršuje výsledné vlastnosti (tepelně-technické, ale i mechanické, jak je podrobněji popsáno v kapitole 18).



**Obr. 86:** Detailní pohled na povrch vzorku PET 35 MIX bez Al s OH-BN pro měření  $k_1$  s horizontálním řezem ve směru tisku při zvětšení a) 750×, b) 500×

Pro porovnání byly vytvořeny také snímky samotného modifikovaného plniva (obrázek 87). Na první pohled vypadá, že jednotlivé lístky drží lépe pohromadě (v porovnání s nemodifikovaným h-BN na obrázku 47), může se však jednat pouze o jiné uspořádání na grafitové pásce, na kterou bylo plnivo umístěno.



**Obr. 87:** částice chemicky modifikovaného OH-BN lístkového tvaru

## 14 Prokázání diskutovaných hypotéz

V následujících kapitolách je popsáno ověření navržených hypotéz, které byly diskutovány v kapitolách předchozích.

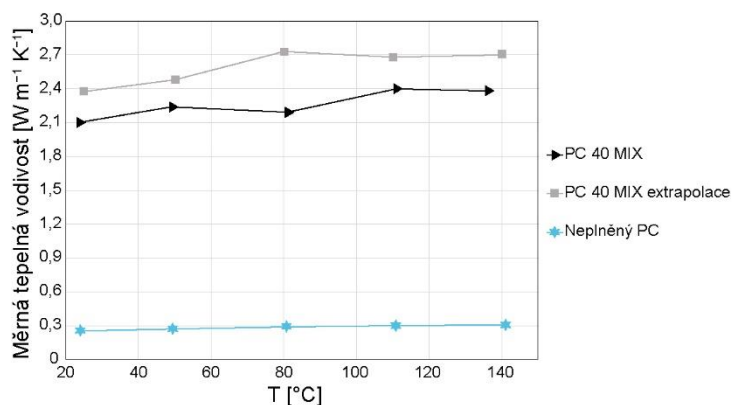
### 14.1 Teorie exponenciálního růstu STC u kompozitu s mixem plniv

V kapitole 10.3 byl pro naměřená data prokázán exponenciální růst u kompozitů PC 10 MIX, PC 20 MIX, PC 30 MIX a teoretického PC 40 MIX. Bylo predikováno, že STC kompozitu se 40 hm. % směsi plniv v PC by mohla nabývat  $2,35\text{--}2,55 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  v závislosti na teplotě. Kompozit PC 40 MIX byl vytvořen, aby mohla být predikce potvrzena či vyvrácena. Přesné složení kompozitu je v tabulce 8, poměry plniv byly zachovány jako u kompozitu PC 30 MIX.

Tabulka 8: Složení tepelně vodivého kompozitu PC 40 MIX

Kompozit	Složení (hm. %)				
	h-BN	EG	Al	PCFs	PC
PC 40 MIX	16	4	10	10	60

Reálná TC téměř kopíruje extrapolovaná data, je však o  $\sim 14\%$  nižší, jak je patrné z grafu na obrázku 88. Také se jedná o limitní koncentraci plniv v polymeru, při níž je kompozit znatelně hůře tisknutelný. Lze však říci, že charakter exponenciálního růstu je zřetelný a  $k_1$  kompozitu by při dalším zvyšování koncentrace plniva pravděpodobně korespondovala s průběhem grafu na obrázku 42.



Obr. 88: Měrná tepelná vodivost  $k_1$  kompozitu PC 40 MIX v porovnání s extrapolovanými hodnotami a neplněným PC

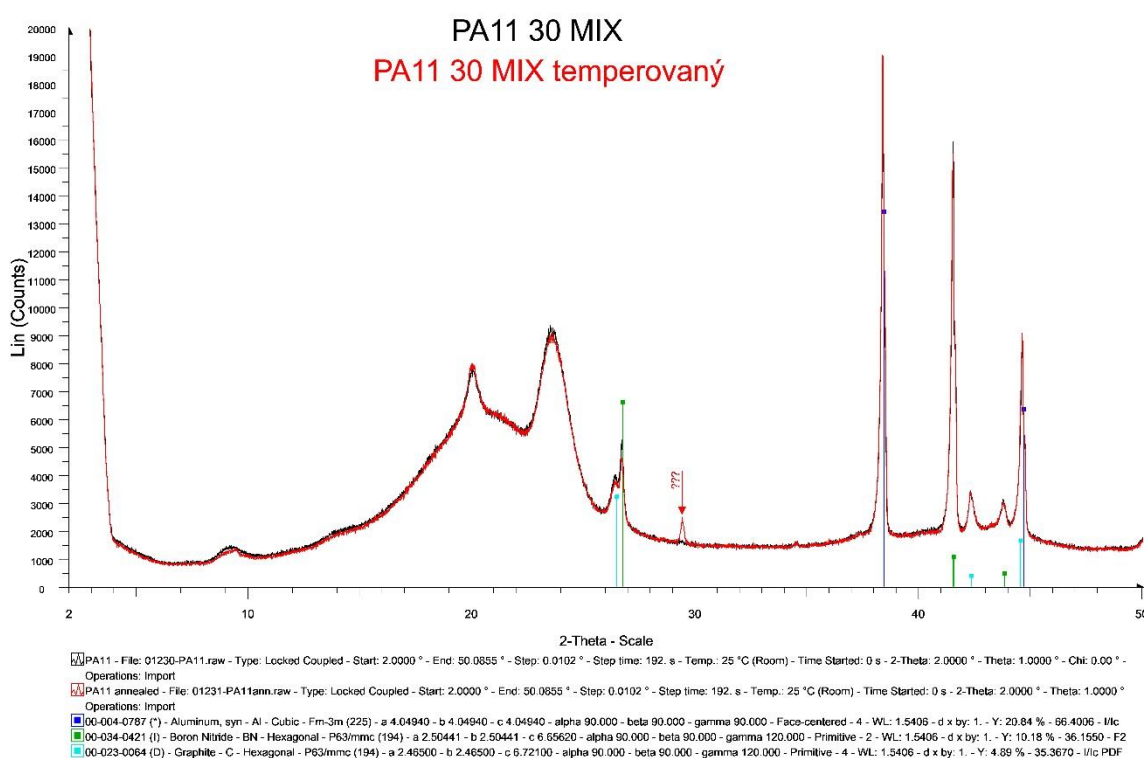
### 14.2 Vliv krystalinity na STC kompozitů

Pro stanovení indexu krystalinity byla zvažována infračervená spektroskopie, DSC a rentgenová difrakční analýza. Teorie vlivu krystalinity na STC kompozitů popsána v kapitole 11 byla nakonec ověřována pomocí rentgenové difrakční analýzy (nejdostupnější

a nejprůkaznější technika) na přístroji D8 Advance, Bruker, VB. Testovány byly vzorečky PA11 30 MIX, PET 30 MIX a PETG 30 MIX. Výsledky však nejsou úplně jednoznačné.

V prvním testu byly testování podrobeny vzorečky nařezané pro testování  $k_1$ . U PA11 nejsou vidět žádné patrné rozdíly mezi temperovanými a netemperovanými vzorky a  $\beta_X$  (index krystalinity určený rentgenovou difrakcí) je přibližně 20 % pro oba vzorky (graf na obrázku 89).

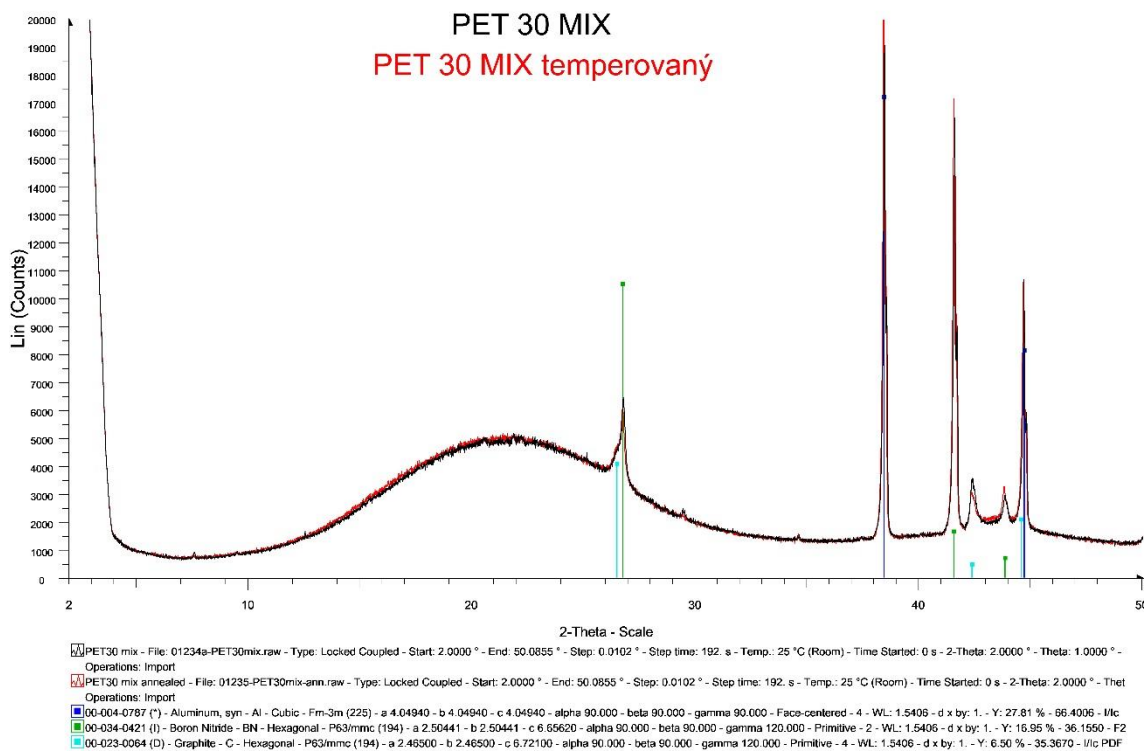
U temperovaného vzorku se nachází pík (v difraktogramu označeno otazníkem), ke kterému nebyl nalezen žádný standard a teoreticky by odpovídal koncentraci krystalické fáze výrazně menší než 1 %, tudíž ho lze považovat za nevýznamný.



**Obr. 89:** Porovnání difraktogramů mezi temperovaným a netemperovaným PA11 30 MIX

Důvod vyšší STC u temperovaného vzorku však může být způsoben mezimolekulovými interakcemi plniva Al s vrstvičkou  $Al_2O_3$  se skupinou  $-CONH-$  pomocí vodíkového můstku, což může zvyšovat STC (energie potřebná k vytvoření vazby může být dodána právě během temperace). Také mohou vznikat velmi malé krystaly polymeru pouze v okolí plniva, které působí jako zárodečné centrum a tyto krystaly mohou být nedetekovatelné použitým zařízením.

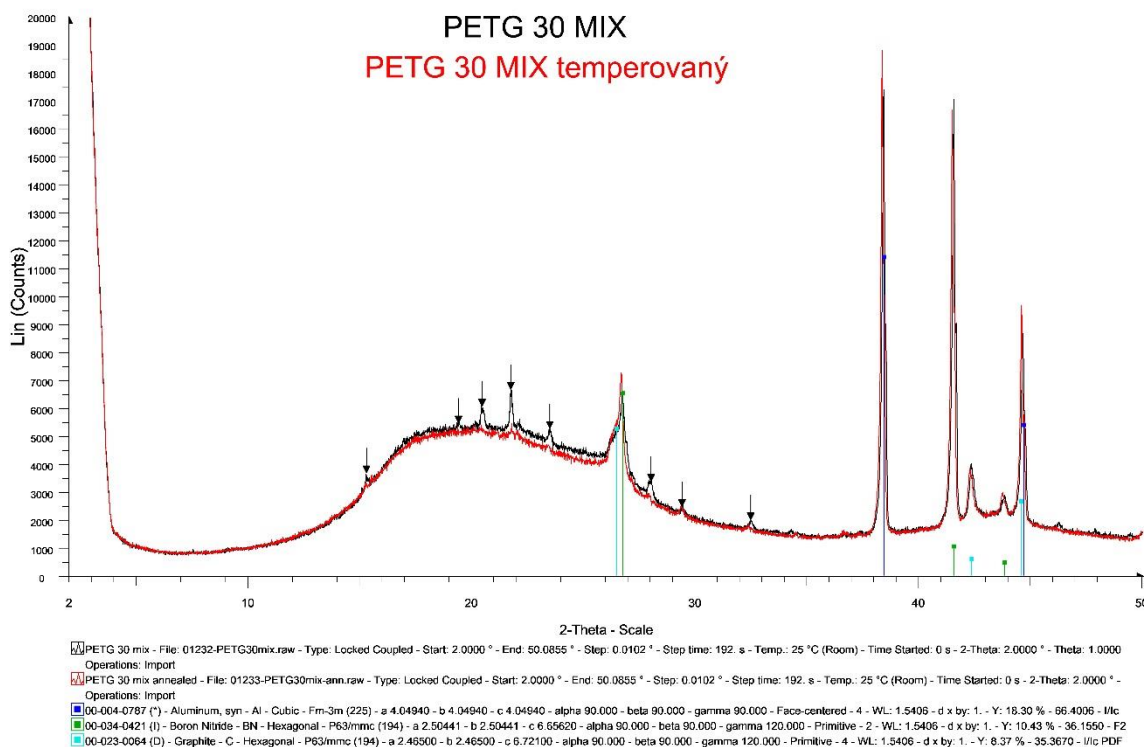
Jak je patrné z grafu na obrázku 90, oba vzorky na bázi PET jsou amorfní a (široké) píky krystalického polymeru se zde neobjevují, což bylo dle výsledků  $k_1$  předpokládáno.



**Obr. 90:** Porovnání difraktogramů mezi temperovaným a netemperovaným PET 30 MIX

Difraktogram kompozitu na bázi PETG je vidět v grafu na obrázku 91. U polymeru PETG je netemperovaný vzorek amorfní, žádné píky krystalického polymeru se zde neobjevují. U temperovaného vzorku PETG se však vyskytují úzké píky (vyznačeno šipkami). Dle odborné konzultace bylo zjištěno, že se může jednat jak o krystaly polymeru (nicméně píky nejsou pro krystaly polymeru úplně typické), tak o znečištění vzorku, resp. přítomnost neznámé látky. Pokud by se jednalo o krystaly polymeru,  $\beta_X$  bude okolo 2 %. Z těchto výsledků však nelze vyvodit jednoznačné závěry.

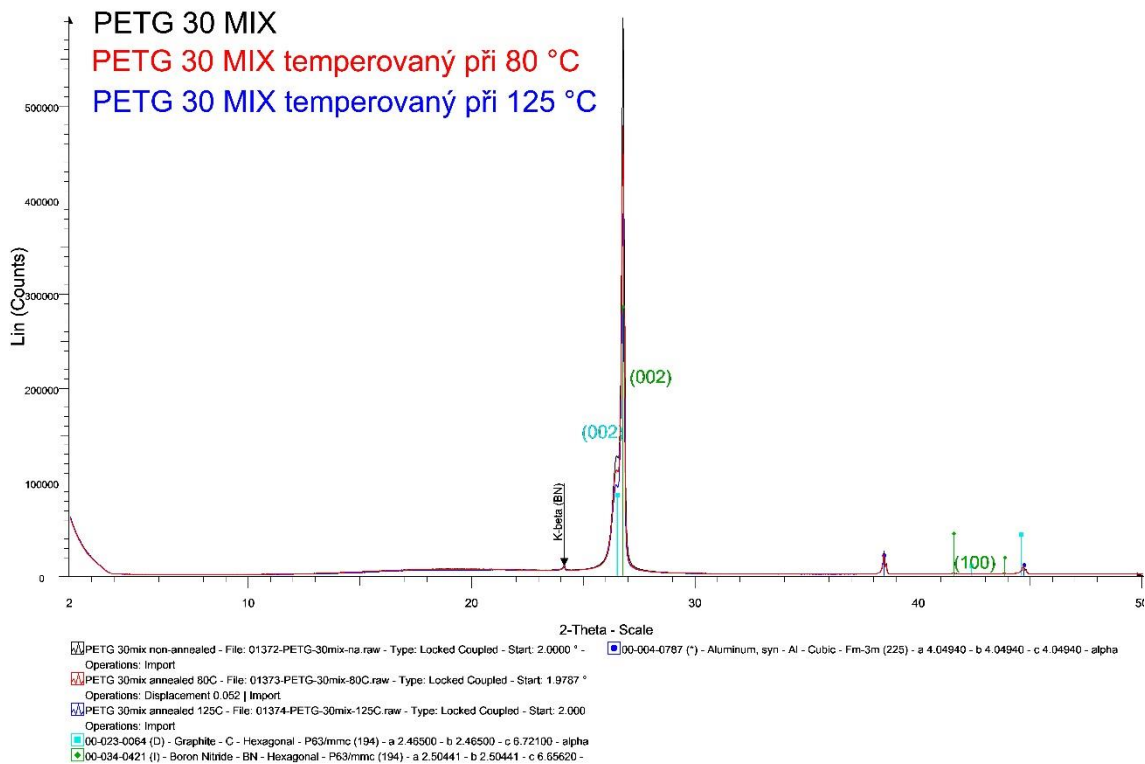
Kromě toho bylo zjištěno, že u všech vzorků krystaly nejsou orientovány náhodně, ale určité krystalové roviny jsou preferovány, což se nejvíce projevuje u h-BN. Potvrzuje to tedy, že u FFF 3D tisku dochází k orientaci plniv. Z provedených analýz lze konstatovat, že u měřených vzorků nebyl zaznamenán žádný rozdíl mezi temperovanými a netemperovanými vzorky.



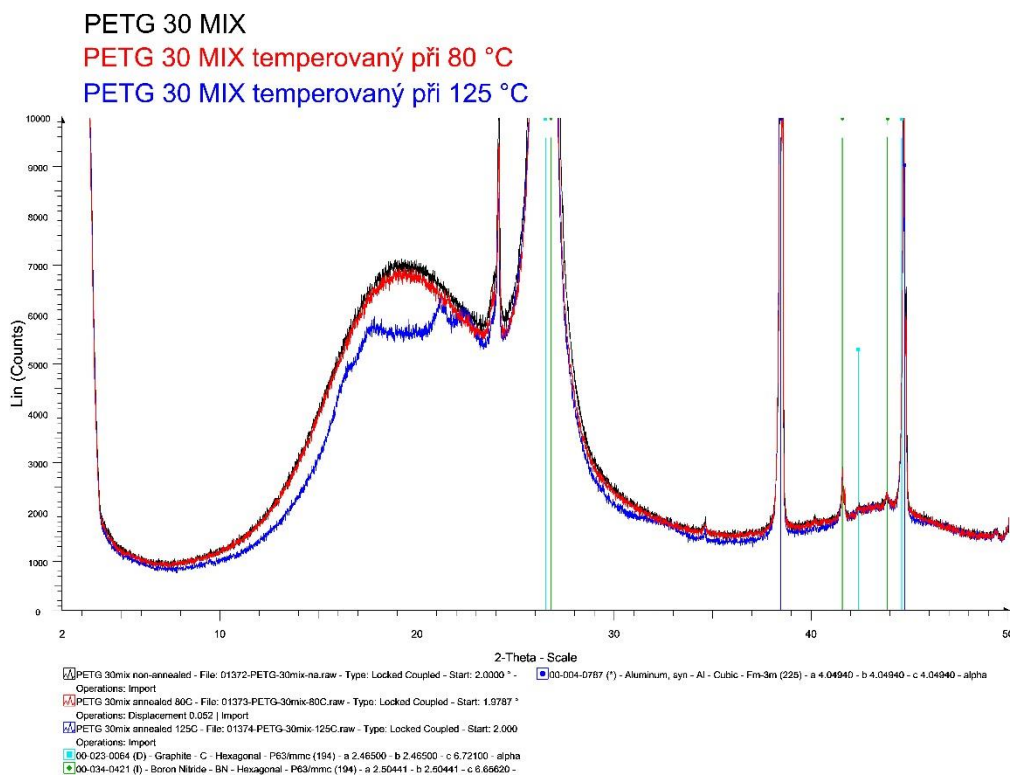
**Obr. 91:** Porovnání difraktogramů mezi temperovaným a netemperovaným PETG 30 MIX

Z důvodu nejednoznačných výsledků byl pokus s PETG opakován a to na vzorcích tvaru kvádrů velikosti  $15 \times 15 \times 3$  mm. Zde byl pro co nejvěrnější interpretaci přímočarý vzor výplně nastaven bez šrafování, pouze s rovnoběžnými čarami s úhly 180 a  $-180$ , přičemž teploty temperace byly nastaveny na 80 °C a také na 125 °C. Zde se s rostoucí teplotou temperace snižuje přednostní orientace uhlíkových krystalů a krystalů h-BN, je vidět zřetelný pokles intenzity intenzivních difrakčních čar (002) obou látek (graf na obrázku 92).

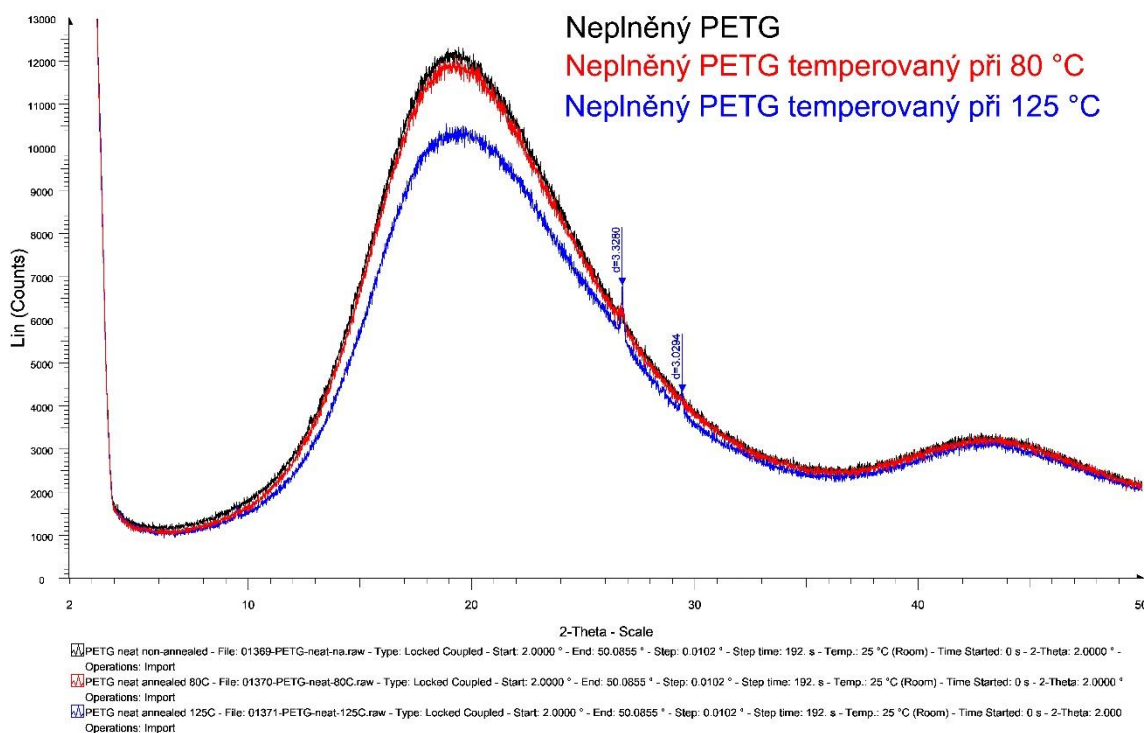
Při teplotě 125 °C dochází ke změnám samotného polymeru na jeho širokém se objevují slabé (ale zřetelné) difrakční čáry, jak je patrné z grafu na obrázku 93. Polymer začíná zřetelně krystalizovat a  $\beta_X$  je 8–11 %. Takto se však chová pouze vzorek s plnivem, kontrolní vzorek čistého polymeru (graf na obrázku 94) nevykazoval žádné změny, plnivo se zde tedy chová jako nukleační činidlo. Nižší intenzita širokého pásu polymeru u vzorku temperovaného při 125 °C je zapříčiněna patrnější dutinou (vynecháním při tisku). Dvě slabé velmi ostré difrakční čáry (označené šipkami) jsou pravděpodobně způsobeny nečistotami.



**Obr. 92:** Porovnání difraktogramů mezi temperovaným PETG 30 MIX při 80 °C, 125 °C a netemperovaným vzorkem – pozorování plniv



**Obr. 93:** Porovnání difraktogramů mezi temperovaným PETG 30 MIX při 80 °C, 125 °C a netemperovaným vzorkem – pozorování krystalinity polymeru



**Obr. 94:** Porovnání difraktogramů mezi temperovaným neplněným PET při 80 °C, 125 °C a netemperovaným vzorkem – pozorování krystalinity polymeru

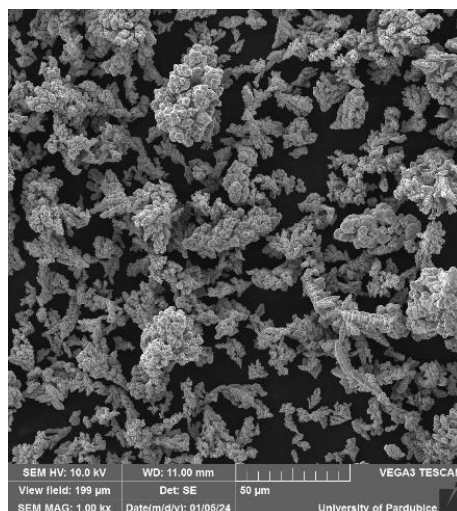
Z důvodu rozdílných výsledků u PETG není v tuto chvíli možné jednoznačně vysvětlit větší  $k_1$  u netemperovaného vzorku a kompozit bude muset být v budoucnu podroben dalším testům.

### 14.3 Modifikace kompozitu PC 30 MIX měděnými částicemi

V kapitole 12 bylo popsáno několik teorií, proč odebrání Al z kompozitu PC 30 MIX znatelně zvyšuje STC. Tyto teorie byly ověřeny tak, že byl vytvořen kompozit s obdobným objemovým podílem\* Cu plniv se zachováním stejného množství a podílu zbylých komponent, jak je patrné z tabulky 9. Plnivo Cu (místo Al viz kapitola 10) je dendritického tvaru s velikostí částic <45  $\mu\text{m}$  od firmy Fichema (obrázek 95).

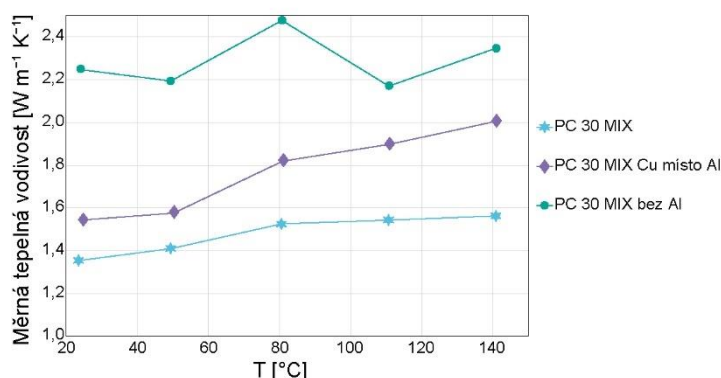
**Tabulka 9:** Složení tepelně vodivého kompozitu s dendritickým Cu plnivem

Kompozit	Složení (hm. %)				
	h-BN	EG	Cu	PCFs	PC
PC 30 MIX Cu místo Al	12	3	*	7,5	70



**Obr. 95:** částice Cu dendritického tvaru s s velikostí částic  $< 45 \mu\text{m}$

Jak je patrné z grafu na obrázku 96, Cu funguje v PC matrici lépe než Al, ale pořád hůře, než když v kompozitu není žádné kovové plnivo. Na druhou stranu je Cu obecně lépe tepelně vodivá než Al (viz tabulka 1), lze tedy předpokládat, že STC kompozitu s Cu bude obecně vyšší než STC kompozitu s Al.



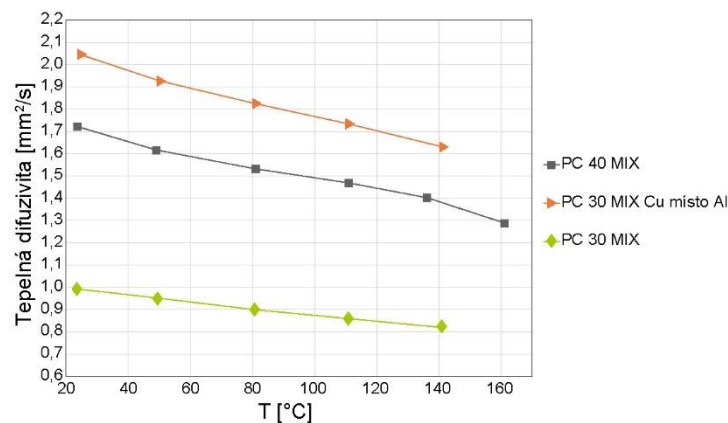
**Obr. 96:** Porovnání měrné tepelné vodivosti  $k_1$  mezi kompozity PC 30 MIX, PC 30 MIX Cu místo Al a PC 30 MIX bez Al

V dalším výzkumu by mohlo být zajímavé zkusit do PET matrice zakomponovat Cu místo Al částic, kde vliv Al částic neměl negativní efekt jako v případě PC matrice.

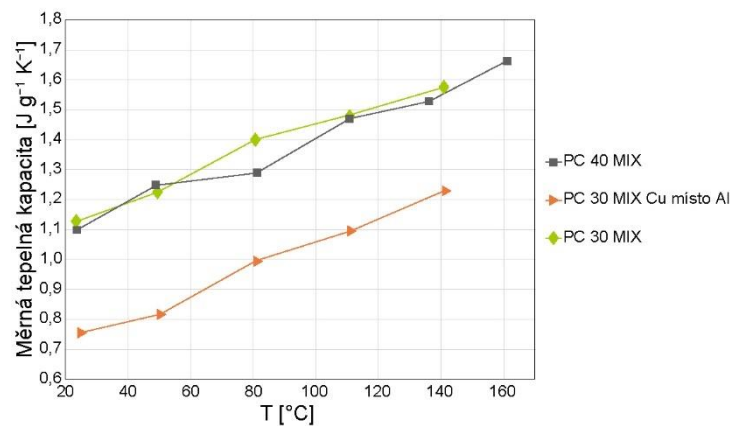
## 14.4 Analýza tepelně-technických parametrů pro nejlépe tepelně vodivé kompozity

Pro kompozit PC 40 MIX a kompozit PC 30 MIX Cu místo Al jsou níže na obrázku 97 a 98 uvedeny a porovnány s kompozitem PC 30 MIX parametry jako  $\alpha$  a  $c_p$  (vybrány zde byly pouze dobře tepelně vodivé kompozity případně kompozity, z kterých se předpokládá vycházet v budoucím výzkumu, u méně významných kompozitů jsou uvedeny pouze hodnoty  $k_1$ ). Jak si lze z grafů všimnout,  $\alpha$  v případě vzorků PC 30 MIX a PC 40 MIX roste se zvyšující se

koncentrací plniv, kompozit PC 30 MIX Cu místo Al má však hodnoty  $\alpha$  nejvyšší. Lze tak konstatovat, že Cu částice významně přispívají ke zvýšení  $\alpha$  v porovnání s Al částicemi. Hodnoty  $c_p$  se naopak s rostoucí koncentrací v případě kompozitů PC 30 MIX a PC 40 MIX významně nemění, kompozit PC 30 MIX Cu místo Al má ale  $c_p$  nižší. Ačkoliv tedy Cu částice zvyšují hodnoty  $\alpha$ , snižují naopak  $c_p$ . Kompozit s Cu částicemi bude tedy reagovat rychleji na změnu teploty při nestacionárním šíření tepla. Zároveň bude potřeba méně tepla na ohřátí takového kompozitu, což může mít v průmyslu pozitivní i negativní efekt.



**Obr. 97:** Porovnání tepelné difuzivity  $\alpha$  mezi kompozity PC 40 MIX, PC 30 MIX Cu místo Al a PC 30 MIX



**Obr. 98:** Porovnání měrné tepelné kapacity  $c_p$  mezi kompozity PC 40 MIX, PC 30 MIX Cu místo Al a PC 30 MIX

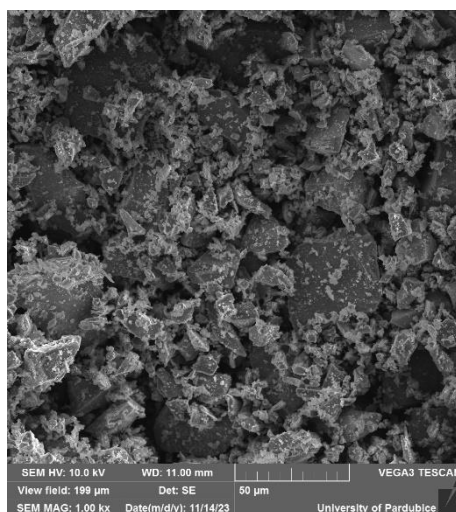
## 15 Kompozity na bázi nových typů plniv

V další fázi byly u kompozitu PC 30 MIX měněny plniva za další typy, které byly z literatury, či po diskuzi se spolupracovníky, vytipovány jako zajímavé z pohledu zvýšení STC kompozitů. Stejně jako v případě kompozitu PC MIX Cu místo Al popsaného v kapitole 14.3 bylo nahrazeno jedno plnivo přibližně stejným objemovým podílem plniva jiného. Využit byl monokrystalický křemík a GNPs.

Plnivo na bázi Si bylo vytvořeno mletím z desek vysoce dopovaného monokrystalického křemíku fosforem (IR27135.1F 8M13-8 UH135186CE0015F0E0, Onsemi, n-typ dopantu) (obrázek 99). Byly vytvořeny střepy, které byly následně na planetovém kulovém mlýně Retsch PM 100 pomlety na plnivo kubického tvaru (dále označováno jako Si\_N). Snímek mletých částic z elektronového mikroskopu je vidět na obrázku 100.



**Obr. 99:** Deska vysoce dopovaného monokrystalického křemíku fosforem

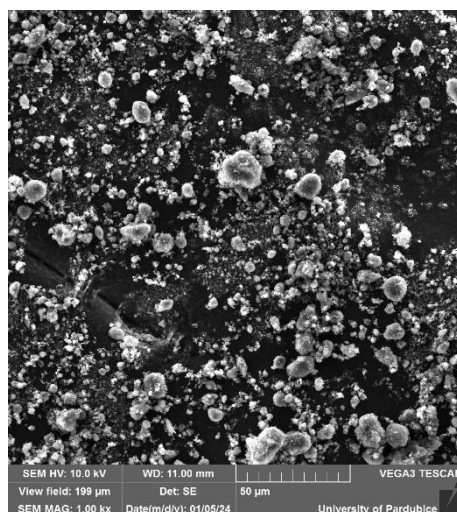


**Obr. 100:** Částice plniva vysoce dopovaného monokrystalického křemíku fosforem

V prvním experimentu bylo vycházeno z kompozitu PC 30 MIX, u kterého byl vyměněn EG za Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> v podobném objemovém zastoupení. V dalším experimentu byl vyměněn Al za Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a následně, ve třetím experimentu byl také vyměněn EG za GNPs. Výměna EG za Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> má mírný pozitivní vliv na TC. Nárůst je však pouze v rámci několika procent, není významný, a navíc i vzhledem k povaze materiálu nemá z ekonomického hlediska výměna EG za Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> velký význam.

V druhé variaci, kde bylo znovu vycházeno z kompozitu PC 30 MIX, byl vyměněn Al za Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> v podobném objemovém zastoupení a není zde výrazný rozdíl mezi původním kompozitem PC 30 MIX a kompozitem PC 30 MIX Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> místo EG. Z dosavadních výsledků je zřejmé, že pro zvýšení  $k_1$  nemá tato plniva smysl zakomponovávat a je výhodné pracovat především s plnivými h-BN, PCFs a EG. Důvod, proč se nové modifikace kompozitů nevyznačují lepšími parametry, může být takový, že grafitové materiály a h-BN mají fononová spektra s podobnými frekvencemi [256, 257], zatímco u Si je fononové spektrum výrazně rozdílné a fonony kmitají na nižších frekvencích [258], díky čemuž může docházet k většímu rozptylu a problematickému přenosu energie. Tak zde může jít o nevhodný kubický tvar Si pro zvýšení  $k_1$ .

Ve třetí variaci experimentu byl EG vyměněn za GNPs, snímek tohoto plniva z elektronového mikroskopu je vidět na obrázku 101. Tato výměna však nečekaně  $k_1$  výrazně snižuje, téměř o  $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (v závislosti na teplotě), maximální  $k_1$  u tohoto vzorku byla pouze  $1,209 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  při  $136 \text{ }^\circ\text{C}$ . Způsobeno to může být nedostatečnou exfoliací grafitu, která je dle snímků z elektronového mikroskopu lepší u EG než u použitých GNPs.



**Obr. 101:** Částice GNPs

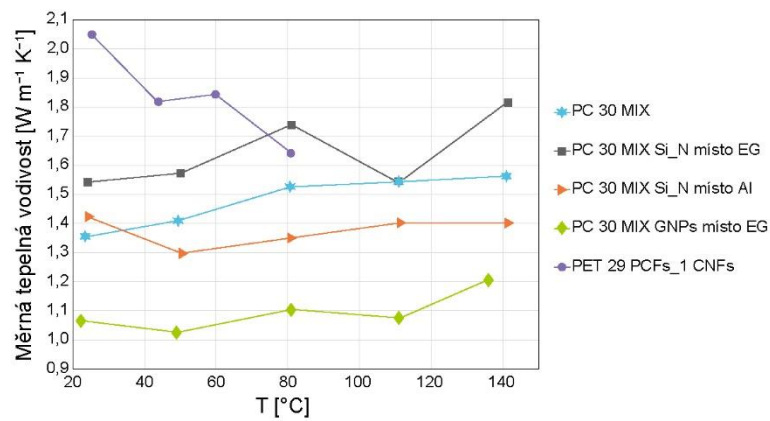
Vedle těchto systematicky provedených záměn plniv byl vytvořen také kompozit, který byl založen na čistě uhlíkových materiálech, a to s 29 hm. % PCFs a 1 hm. % CNFs, kde byl jako matrice využit PET. Záměr byl takový, že vlákna resp. nanovlákna mohou rapidně zvýšit  $k_1$  díky tomu, že se při tisku budou orientovat. Výsledná  $k_1$  je poměrně zajímavá, dosahuje

hodnot až  $2,047 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  při  $25,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , pořád ale horší, než v případě mixu plniv, další experimenty s touto kombinací plniv tak nedávají smysl. Složení jednotlivých kompozitů je patrné z tabulky 10.

**Tabulka 10:** Složení tepelně vodivých kompozitů s výměnou plniv

Kompozit	Složení (hm. %)									
	h-BN	EG	GNPs	Si_N	Al	PCFs	CNFs	PC	PET	
PC 30 MIX Si_N místo EG	12	×	×	*	7,5	7,5	×	70	×	
PC 30 MIX Si_N místo Al	12	3	×	*	×	7,5	×	70	×	
PC 30 MIX GNPs místo EG	×	×	*	×	×	29	1	70	×	
PET 29 PCFs + 1 CNFs	×	×	×	×	×	29	1	×	70	

Výsledky  $k_1$  jednotlivých kompozitů včetně porovnání s kompozitem PC 30 MIX jsou shrnuty v grafu na obrázku 102.

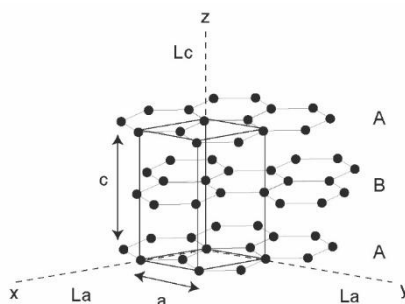


**Obr. 102:** Porovnání měrné tepelné vodivosti  $k_1$  mezi kompozity založenými na PC 30 MIX s výměnou plniv a kompozitu PET 29 PCFs\_1 CNFs

## 16 Kompozity tepelně vodivé kolmo ke směru tisku

V této části jsou popsány kompozity, které mají vést účinněji teplo kolmo ke směru tisku, neboli ve směru tloušťky, což je obecně daleko problematictější, jelikož mezi jednotlivými linkami vrstvenými na sebe vznikají malé dutiny, které jsou vyplněny vzduchem, který je tepelný izolant, viz kapitola 7.4. Pro omezení vzniku dutin zde může pomoci zvýšit násobič extruze na hodnotu 1,2, tak, aby se extrudovalo  $1,2\times$  tolik materiálu a zaplnily se tak vytvořené mezery.

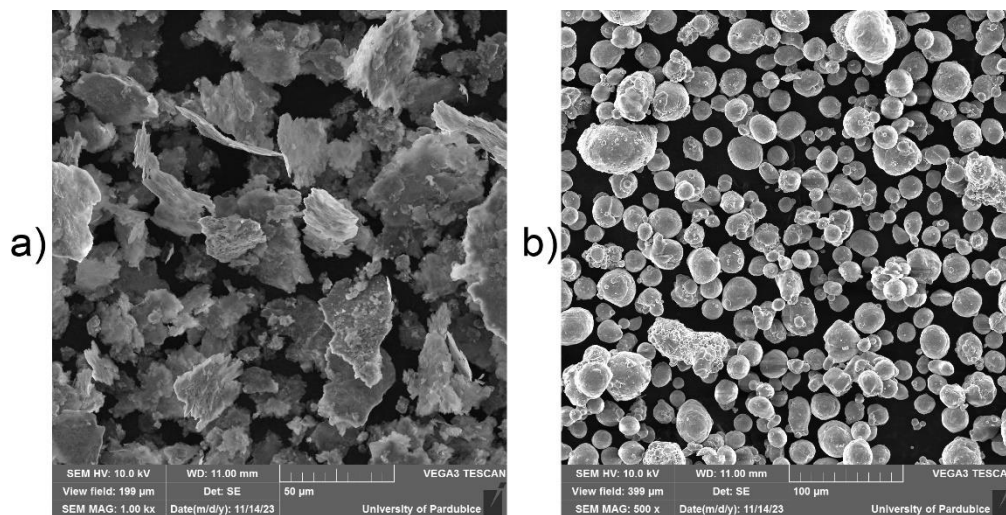
Také většina plniv podléhá orientaci během tisku, a některá tepelně vodivá plniva, např. grafit, vedou dobře teplo pouze v ose  $a$  a jsou tepelnými izolanty, resp. jsou mnohonásobně méně tepelně vodivé v ose  $c$  (obrázek 103) [259]. Je zde tedy vhodné používat plniva, která nepodléhají tolik orientaci, např. kulovité částice Al nebo kubické částice Si, případně částice, které tvoří aglomeráty, např. použitý h-BN v předchozích testech.



**Obr. 103:** Krystalová struktura grafitu s vyznačenou osou  $c$  a osou  $a$  [25]

Také je zde vhodné používat amorfní polymer, protože s orientací krystalů, která může vznikat u FFF 3D tisku klesá STC kolmo ke směru orientace [99, 101]. Z připravených kompozitů vykazoval nejvyšší  $k_{\perp}$  kompozit 4 (PC 20 BN\_10 Al) s nejvyšším obsahem Al napříč všemi kompozity. Ačkoliv se Al může chovat negativně u  $k_{\perp}$  kvůli uvedeným důvodům v kapitole 12, pro zvýšení  $k_{\perp}$  je to díky sférickému tvaru pořád nejlepší varianta, v provedení s plnivem, které podléhá orientaci.

Nejdříve byl vytvořen kompozit PC 10 Al<sub>51,47\_10</sub> Al<sub>9-11\_10</sub> Al<sub>v1</sub> s matricí z PC s 10 hm. % pro tři typy Al (tedy s výslednými 30 hm. % plniva). Původně bylo zamýšleno, že se do kompozitu zakomponují tři typy Al s různými hodnotami  $D_{50}$  (10 hm. % Al s  $D_{50}$  51,47  $\mu\text{m}$  viz kapitola 10; 10 hm. % Al s  $D_{50}$  9–11  $\mu\text{m}$  od firmy Nanografi; 10 hm. % Al s  $D_{50}$  1–2  $\mu\text{m}$  od firmy Nanografi), pro dosažení co nejoptimálnějšího vyplnění prostoru kompozitu plnivem. Dodavatel však dodal jednu komponentu špatně, místo Al s  $D_{50}$  1–2  $\mu\text{m}$  dodal vločky Al, což bylo zjištěno až zpětně, pomocí SEM analýzy. Snímky z elektronového mikroskopu plniv od firmy Nanografi jsou vidět na obrázku 104, původní Al plnivo s  $D_{50}$  51,47  $\mu\text{m}$  je na obrázku 50, viz kapitola 10.7.



**Obr. 104:** a) Vločky Al, b) kulovité částice Al s  $D_{50}$  9–11  $\mu\text{m}$

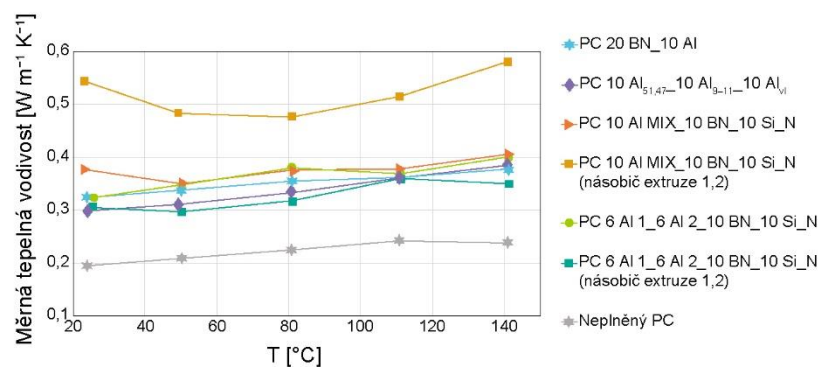
Vytvořený filament je velmi křehký, nejde navíjet na cívku, proto nebyl experiment opakován se správnými plnivými, případně s jinými poměry Al plniva. Teoreticky by v budoucím výzkumu mohlo pomoci vhodné změkčovadlo, které by nadměrnou křehkost filamentu snižovalo, ale zůstává otázkou, jak by změkčovadlo výsledné hodnoty STC ovlivňovalo, případně jestli negativně nebo pozitivně. V tomto případě bylo ale usouzeno, že je výhodné zakomponovat určité množství h-BN (viz kapitola 10), které působí jako lubrikant.

Byl tedy vytvořen další kompozit (PC 10 Al MIX\_10 BN\_10 Si\_N), s mixem Al (3,33 hm. % Al s  $D_{50}$  51,47  $\mu\text{m}$  viz kapitola 10; 3,33 hm. % Al s  $D_{50}$  9–11  $\mu\text{m}$  od firmy Nanografi; 3,33 hm. % vločkovitého Al), dále s 10 hm. % h-BN a 10 hm. % Si\_N. Jelikož jsou výsledky

$k_{\perp}$  tohoto kompozitu doposud nejlepší, bylo zde vyzkoušeno zmíněné nastavení násobiče extruze na hodnotu 1,2, tak, aby se extrudovalo 1,2 $\times$  tolik materiálu. Jak je vidět v grafu na obrázku 106, toto nastavení vede ke znatelnému zvýšení  $k_{\perp}$ , průměrně o 37,6 % a to až do hodnoty 0,581  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  při 140,9  $^{\circ}\text{C}$ . Přestože se jedná stále o relativně nízkou hodnotu, je to značný posun oproti výsledkům prezentovaných v tabulce 2. Změna násobiče extruze na hodnotu 1,2 má však tu nevýhodu, že má tištěný objekt (v tomto případě válec) mírně zdeformované tvary a neodpovídá přesně 3D modelu. V některých případech to však nemusí být problémem.

Vzhledem k tomu, že poslední zmíněný kompozit obsahuje vločky Al, byl vytvořen kompozit na bázi PC s 6 hm. % Al s  $D_{50}$  9–11  $\mu\text{m}$  od firmy Nanografi; 6 hm. % Al s  $D_{50}$  51,47, s 10 hm. % h-BN a 10 hm. % Si\_N (PC 6 Al 1\_6 Al 2\_10 BN\_10 Si\_N). Nečekaně však tento kompozit nepřesahuje výsledky  $k_{\perp}$  předchozího kompozitu, výsledky jsou velmi podobné. Vliv

může mít to, že vločkovitého Al je objemově velké množství a zaplní více objemu a také to, že vločky pomáhají rovnoměrnějšímu ukládání vrstev na sebe během samotného 3D tisku (násobič extruze nastavený na hodnotu 1,2 zde má totiž dokonce negativní efekt a tisknutelnost je u tohoto kompozitu horší než v případě kompozitu PC 10 Al MIX\_10 BN\_10 Si\_N). Tuto teorii by však bylo potřeba ověřit použitím stejného složení kompozitu jako v případě kompozitu PC 10 Al MIX\_10 BN\_10 Si\_N, pouze s tím, že místo vločkovitého Al by byl použit vodivý prášek stejného objemu a kulovité částice Al ideálně i podobné velikosti jako v případě vločkovitého Al. Vyrobené kompozity jsou porovnány také s kompozitem PC 20 BN\_10 Al a neplněným PC v grafu na obrázku 105 a shrnuty jsou v tabulce 11.



**Obr. 105:** Porovnání měrné tepelné vodivosti  $k_1$  mezi kompozity vodivými kolmo ke směru tisku a mezi neplněným PC

**Tabulka 11:** Kompozity tepelně vodivé kolmo ke směru tisku

Kompozit	Složení (hm. %)					
	Al ( $D_{50}$ 51,47 $\mu\text{m}$ )	Al ( $D_{50}$ 9–11 $\mu\text{m}$ )	Al vločky	h-BN	Si_N	PC
PC 10 Al <sub>51,47</sub> _10 Al <sub>9-11</sub> _10 Al <sub>vl</sub>	10	10	10	×	×	70
PC 10 Al MIX_10 BN_10 Si_N	3,33	3,33	3,33	10	10	70
PC 6 Al 1_6 Al 2_10 BN_10 Si_N	6	6	×	10	10	68

## 17 Dynamická mechanická analýza vybraných kompozitů a neplněných polymerů

Pomocí DMA na zařízení NETZSCH DMA 303 Eplexor bylo měřeno  $T_g$  vybraných kompozitů (resp. teploty blízké  $T_g$ ). Pro měření byly připraveny vzorky o rozměrech  $3 \times 0,5 \times 0,2$  cm (100% hustota výplně, přímočarý vzor bez šrafování, výška vrstvy 0,1 mm), které byly upnuty do nosníku (single cantilever, obrázek 106), kde se během měření prostřední upínací část pohybovala nahoru a dolů. Pro přípravu vzorků zde byla tryska s průměrem 0,4 mm vyměněna za trysku s průměrem 0,8 mm. Měřeny byly vybrané kompozity, které vykazují dobré hodnoty  $k_{\parallel}$  nebo  $k_{\perp}$ .



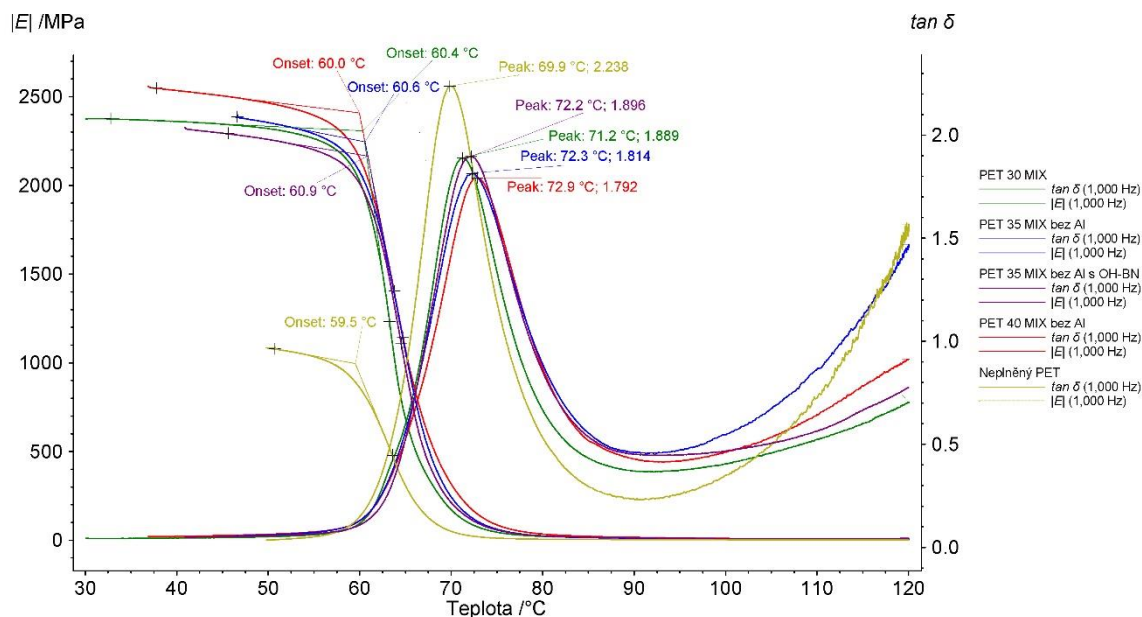
**Obr. 106:** Použitý nosník single cantilever zařízení NETZSCH DMA 303 Explorer

Rychlost ohřevu byla nastavena na 3 K/min a frekvence na 1 Hz. V tabulce 12 jsou zaznamenány všechny získané hodnoty, tj.  $E$ ,  $\tan \delta$ ,  $E'$ ,  $E''$ . Jak je z výsledků patrné,  $T_g$  je u kompozitů na bázi PC znatelně vyšší než u kompozitů na bázi PET. Vlivem plniv se  $T_g$  ale u většiny vzorků téměř nemění (nebo se mění pouze zanedbatelně). Pouze u vzorku PC 10 Al MIX\_10 BN\_10 Si\_N  $T_g$  o 3,7–8,8 °C klesá, podle toho, z jakého parametru  $T_g$  odvozujeme.

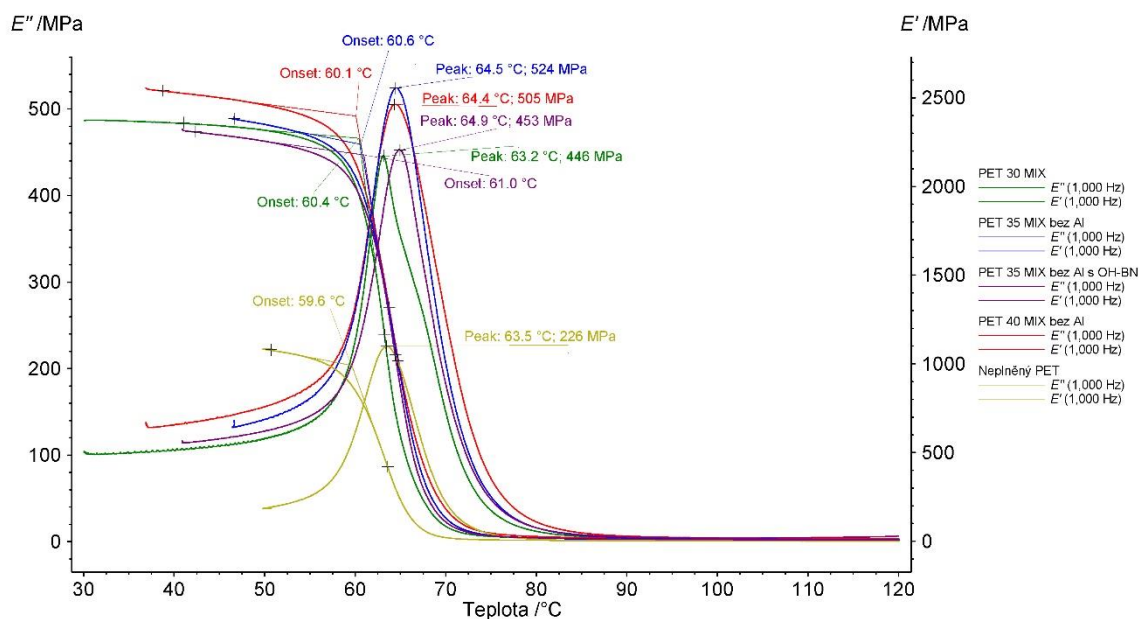
**Tabulka 12:**  $T_g$  vybraných kompozitů a neplněných polymerů

<b>Kompozit</b>	<b><math>E''</math> (°C)</b>	<b><math>E'</math> (°C)</b>	<b><math>\tan \delta</math> (°C)</b>	<b><math>E</math> (°C)</b>
Neplněný PET	63,5	59,6	69,9	59,5
PET 30 MIX	63,2	60,4	71,2	60,4
PET 35 MIX bez Al	64,5	60,6	72,3	60,6
PET 35 MIX bez Al s OH-BN	64,9	61	72,2	60,9
PET 40 MIX bez Al	64,4	60,1	72,9	60
Neplněný PC	142,9	135,6	149,6	135,1
PC 30 MIX	143,1	136	150,2	135,6
PC 30 MIX bez Al	142,4	135,8	150,2	135,6
PC 40 MIX	143,1	135,3	149,6	134,9
PC 10 Al MIX_10 BN_10 Si_N	138,8	126,9	145,9	126,3

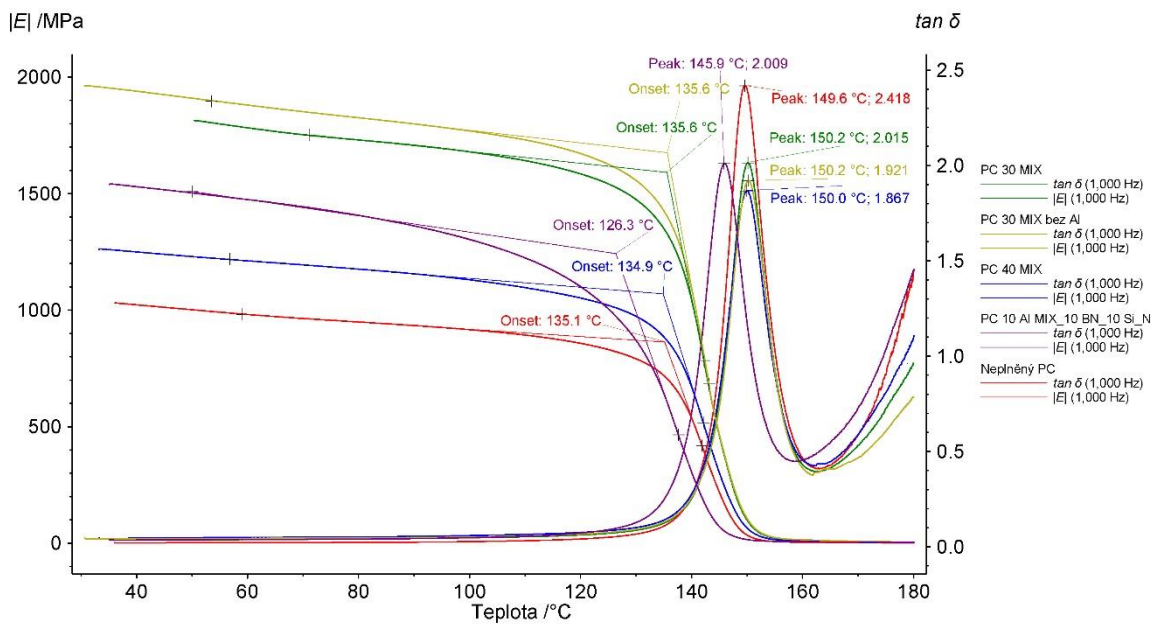
Pro přesnější znázornění jsou na obrázcích níže (obrázek 107, 108, 109 a 110) znázorněny grafy z měření.



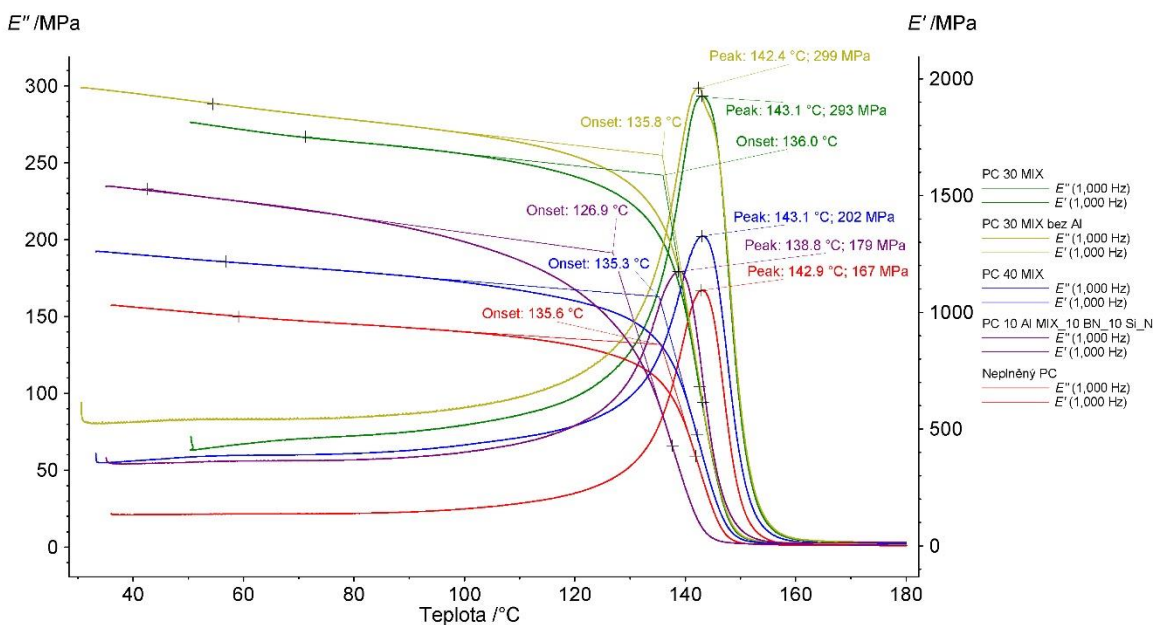
Obr. 107: Křivky  $E$  a  $\tan \delta$  kompozitů na bázi PET z DMA měření



Obr. 108: Křivky  $E'$  a  $E''$  kompozitů na bázi PET z DMA měření



Obr. 109: Křivky  $E$  a  $\tan \delta$  kompozitů na bázi PC z DMA měření



Obr. 110: Křivky  $E'$  a  $E''$  kompozitů na bázi PC z DMA měření

## 18 Mechanické vlastnosti vybraných kompozitů a neplněných polymerů

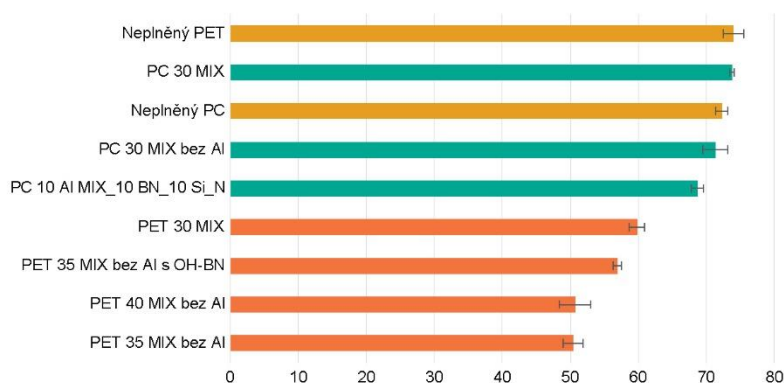
V následujících kapitolách je charakterizována tvrdost a tahové vlastnosti vybraných kompozitních materiálů, které vykazují vysokou STC nebo dávají smysl otestovat. Stejně jako v případě DMA, pokud zde nějaké zajímavé kompozity chybí, znamená to, že pro měření a přípravu vzorků nebyl dostatek materiálu.

### 18.1 Tvrdost

U vybraných kompozitů a také u neplněných polymerů byla proměřena tvrdost metodou Shore D a metodou vtlačení kuličky. Druhá zmíněná metoda byla použita pro ověření přesnosti, jelikož kulička o průměru  $5 \pm 0,05$  mm může vykazovat přesnější hodnoty než tvrdoměr typu D s hrotem ve tvaru kužele s kulatým vrchlíkem, kde mohou být data větší mírou ovlivněna tvrdostí plniva.

Tvrdost Shore D byla měřena na přístroji Deadweight Durometer Test Stand Model 473 s tlakovou silou 50 N. Podmínky měření a rozměry vzorků včetně nastavení tisku byly stejné jako v případě prvotních kompozitů, viz kapitola 10.8.

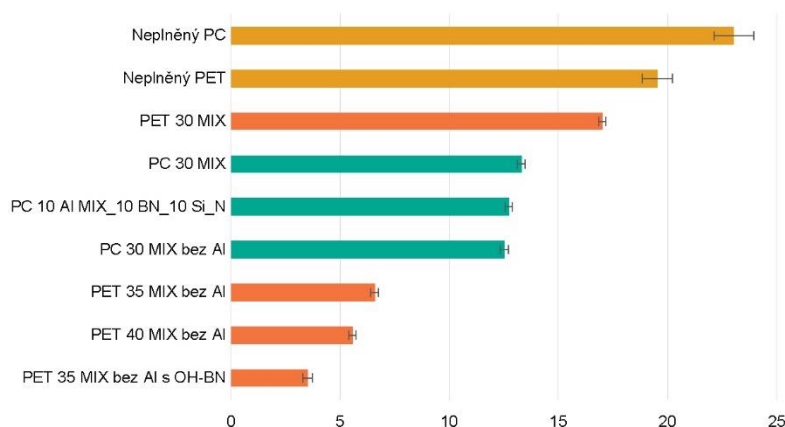
Výsledky tvrdosti Shore D jsou vidět na obrázku 111. Zajímavé je především to, že u PET matrice se přidáním plniv tvrdost snižuje výrazněji než v případě PC matrice. Jak lze předpokládat, odstranění Al vede ke snížení tvrdosti. U PET se zdá být také důležitější koncentrace plniva.



**Obr. 111:** Shore D tvrdost vybraných kompozitů a neplněného PC a PET

Tvrdost vtlačení kuličky (HB5/62,5) byla měřena na univerzálním tvrdoměru Nemesis 9000. Rozměry vzorků byly  $4 \times 4 \times 0,4$  cm se 100% hustotou výplně, přímočarým vzorem se šrafováním, výškou vrstvy 0,1 mm a tryska s průměrem 0,4 mm zde byla kvůli rychlosti tisku a možným defektům u většího výtisku vyměněna za trysku s průměrem 0,8 mm. Rychlost tisku

byla v PrusaSlicer 2.5.0. ponechána defaultně, nicméně během tisku byla rychlost snížena na 70 %. Výsledky tvrdosti metodou vtláčení kuličky jsou vidět na obrázku 112.

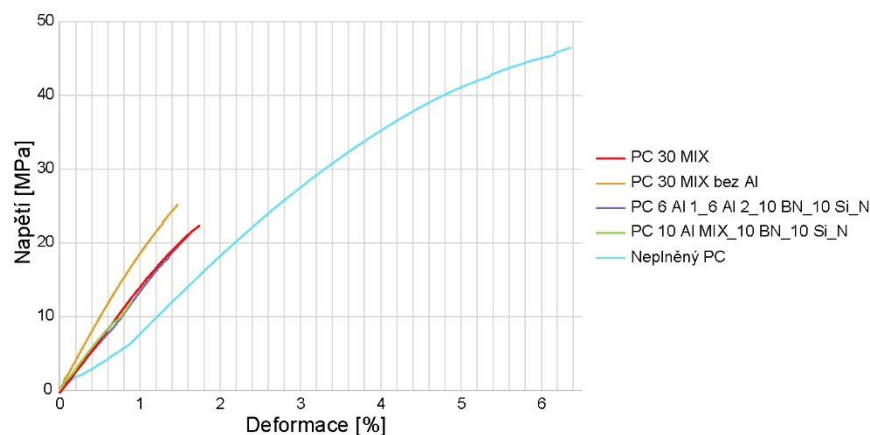


**Obr. 112:** Tvrdost vtláčením kuličky vybraných kompozitů a neplněného PC a PET

V některých případech jsou vidět méně znatelné i výraznější rozdíly. Tuto metodu lze však i dle subjektivního posouzení považovat za přesnější, protože např. kompozit PET 35 MIX bez Al s OH-BN je na první pohled měkčí, než identický kompozit s nehydroxylovaným h-BN. Kromě toho dává smysl, že kompozit s vyšší koncentrací plniva bude méně pevný než ten s nižší koncentrací (např. kompozit PET 35 MIX bez Al a kompozit PET 40 MIX bez Al). Na druhou stranu je zvláštní, že i když je zde neplněný PC tvrdší než neplněný PET, kompozit 30 MIX je tvrdší v PET než v PC, což u metody Shore D bylo opačně. Ideální je tedy na tvrdost koukat komplexně a udělat si závěry o jednotlivých kompozitech z obou typů měření.

## 18.2 Tahové vlastnosti

U vybraných kompozitů a u neplněných polymerů byly proměřeny tahové vlastnosti. K měření tahových vlastností vybraných filamentů byl použit zkušební přístroj Instron 5500R a z naměřených dat byly vytvořeny diagramy napětí-deformace. Podmínky měření byly stejné jako v případě prvotních kompozitů viz kapitola 10.9. Kromě toho byly pro kontrolu a porovnání přístrojů proměřeny i některé již změřené filamenty, např. neplněný PC nebo kompozit PC 30 MIX. Výsledky pro kompozity založené na PC jsou na obrázku 113.

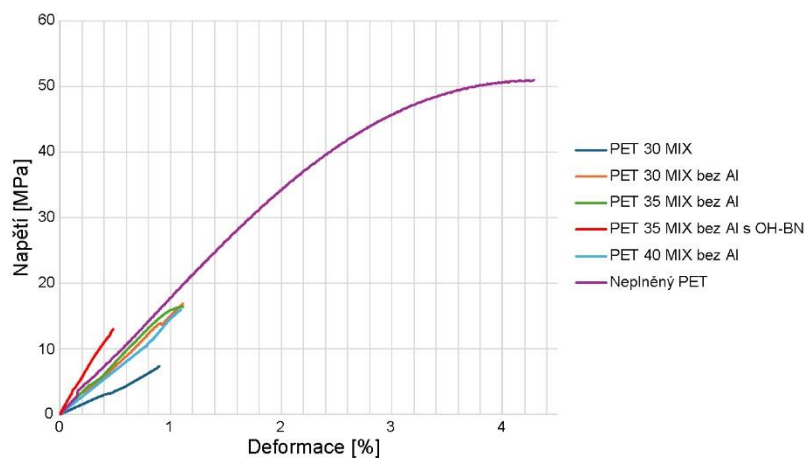


**Obr. 113:** křivky napětí-deformace vybraných kompozitů na bázi PC a neplněného PC

Jak je z grafu na obrázku 113 zřejmé, mez pevnosti klesá v případě kompozitů PC MIX bez Al, PC 30 MIX a PC 6 Al 1\_6 Al 2\_10 BN\_10 Si\_N přibližně o polovinu. U kompozitu PC 10 Al MIX\_10 BN\_10 Si\_N to je přibližně o  $\frac{3}{4}$ , což může být přikládáno velkému množství zakomponovaného Al plniva v kompozitu. Všechny kompozity jsou také křehčí než neplněný PC. Zajímavostí je to, že odstranění Al z kompozitu 30 MIX vede k mírnému nárůstu křehkosti kompozitu.

Při porovnání hodnot kompozitu PC 30 MIX a neplněného PC s hodnotami naměřenými na přístroji Zwick Z050 viz kapotila 10.9 je kompozit PC 30 MIX také křehčí než neplněný PC a má o něco méně než o polovinu menší mez pevnosti. V případě tohoto měření je to spíše o něco více než o polovinu. S odchylkou několika procent lze však data považovat za porovnatelná. Co je ale hůře porovnatelné jsou samotné meze pevnosti. Zatímco kompozit PC 30 MIX testovaný na přístroji Zwick Z050 vykazuje mez pevnosti nad 30 MPa, stejný kompozit testovaný na přístroji Instron 5500R vykazuje mez pevnosti přibližně o 10 MPa nižší. Stejně tak neplněný PC testovaný na přístroji Zwick Z050 vykazuje mez pevnosti necelých 60 MPa, zatímco neplněný PC testovaný na přístroji Instron 5500R necelých 50 MPa. Lze tedy konstatovat, že přístroj Instron 5500R dává o něco menší hodnoty než přístroj Zwick Z050. Uvedené hodnoty meze pevnosti neplněného PC v materiálovém listu jsou 66 MPa při rychlosti pohyblivé čelisti 50 mm/s [260], lze tedy předpokládat, že se hodnoty získané z přístroje Zwick Z050 blíží skutečným hodnotám více.

V dalším kroku byly měřeny kompozity na bázi PET a neplněný PET, jak je vidět v grafu na obrázku 114.



**Obr. 114:** křivky napětí-deformace vybraných kompozitů na bázi PET a neplněného PET

Jak je z grafu na obrázku 114 patrné, zakomponování plniva do PET matrice snižuje mez pevnosti výrazněji než v případě PC matrice. Zajímavá však je skutečnost, že vytvořené kompozity jsou houževnatější než neplněný polymer (ale v porovnání s PC kompozity jsou stále křehké). Jedinou výjimkou je kompozit s hydroxylovaným h-BN, kde došlo pravděpodobně k degradaci polymeru a kompozit je křehčí. Zajímavostí je to, že kompozit PC 30 MIX se chová opačně než kompozit PET 30 MIX, tj. stává se křehčím, zatímco u PET se stává houževnatějším. Obecně je ale mez pevnosti těchto kompozitů poměrně nízká, stejně tak jako tažnost, která je vyšší u PC kompozitů.

## Závěr

Disertační práce se zabývá přípravou a hodnocením kompozitních materiálů s vysokou tepelnou vodivostí pro tisk 3D struktur pomocí aditivní výroby. Práce shrnuje dosavadní poznatky a výsledky z výzkumu v této oblasti a zaměřuje se především na metodu náhodně rozmístěných tepelně vodivých plniv v termoplastické matrici. Popsána je však i související problematika, tj. adheze k tiskové podložce, tepelně-technické vlastnosti materiálů, dělení polymerů a kompozitů, mechanické vlastnosti a charakteristiky apod.

Na základě rešerže a prvotní přípravy kompozitů byla pro experimentální část vybrána metoda hybridního plnění náhodně rozmístěných tepelně vodivých plniv v termoplastické matrici, kde bylo využito široké palety plniv a polymerů PC, PET, PETG a PA11. Bylo testováno mnoho různých možností a zajímavým poznatkem je to, jak odlišně se určité polymery chovají se stejnými plnivy. Např. u hybridního plnění h-BN, PCFs, EG, Al je PC lépe tepelně vodivý bez Al, zatímco u PET působí Al spíše pozitivně.

Pokud se jedná o kompozity se zvýšenou  $k_{\perp}$ , tak z PC kompozitů jsou nejlépe tepelně vodivé kompozity PC 30 MIX bez Al, dále PC 35 MIX bez Al, který je však špatně tisknutelný a kompozit PC 40 MIX, u kterého je taktéž problém se špatnou tisknutelností FFF technologií. Zajímavý je také kompozit PC 30 MIX Cu místo Al, kde by Cu plnivo mohlo v budoucnu najít uplatnění především u PET kompozitů. Z PET kompozitů je velmi dobře tepelně vodivý kompozit PET 30 MIX a dále kompozity PET 35 MIX bez Al a PET 40 MIX bez Al. Kompozit PET 40 MIX bez Al je vůbec nejvodivější vytvořený kompozit s  $k_{\perp}$  2,941 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> při 27,1 °C, což je přibližně 12× vyšší  $k_{\perp}$  než v případě neplněného PET. Je však nutné počítat s tím, že kompozity na bázi PET mají obecně horší mechanické vlastnosti, a až na výjimky i více poměrově zhoršené vůči neplněnému polymeru než PC kompozity. Teplota skelného přechodu byla měřena pomocí DMA a až na jednu výjimku, tj. kompozit PC 10 Al MIX\_10 BN\_10 Si\_N, se s přidavkem plniva nemění. U kompozitů na bázi PETG se očekává podobné chování, mají akorát o něco horší  $k_{\perp}$  (v porovnání u vzorku 30 MIX), kompozity na bázi PA11 vedou teplo nejhůře. To může způsobovat celá řada věcí, včetně např. nejnižší hustoty z použitých polymerů.

U kompozitů se zvýšenou  $k_{\perp}$  je nejlépe tepelně vodivý kompozit PC 10 Al MIX\_10 BN\_10 Si\_N s násobičem extruze nastaveným na hodnotu 1,2, kde bylo dosaženo  $k_{\perp}$  0,581 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> při 140,9 °C.

V dalším výzkumu je možné navázat na chemickou modifikaci plniv, v této práci vedla hydroxylace h-BN k neúspěšným výsledkům. Zajímavá by z hlediska TC mohla být také chemická modifikace povrchu Al částic, tak, aby se odstranila vrchní vrstva  $Al_2O_3$ .

Pro samotné chladiče a výměníky tepla fungujících na principu radiátoru je důležité zmínit to, že je potřeba, aby se vytištěný element tepla zbavoval a vyzařoval ho a hraje zde tedy roli také vyzařovací schopnost materiálu. Na jednu stranu je absolutně černé těleso ideální zářič, na druhou stranu Wienův posunovací zákon říká, že při záření absolutně černého tělesa je maximální energie vyzařována na vlnové délce, která se společně se zvyšující se teplotou snižuje a teplejší těleso tak vyzařuje záření při kratších vlnových délkách. Materiál se tedy chladí tak, jak vyzařuje. Jak je však z měření STC napříč vzorky patrné, různé kompozity vedou nejlépe při různých teplotách. Zajímavým řešením by mohlo být vyzkoušet pro konkrétní aplikace se známou pracovní teplotou použití černého nátěru jako vyzařovače a vytvoření šachovnice, kde by byla místa „zářič/nezářič“ určena poměrově, např. pomocí bolometru.

## Reference

1. Cai, Z., a kol., Progress of Polymer-Based Thermally Conductive Materials by Fused Filament Fabrication: A Comprehensive Review. *Polymers*, 2022. 14(20): p. 4297.
2. BROZZL. Brass Nozzles. [citováno 2. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.brozzl.com/products/brass-nozzles/>.
3. SpecialChem. Adhesion Promoters: Adhesion Basics & Material Selection Tips for Adhesives. [citováno 3. 10. 2023]; Dostupné z: <https://adhesives.specialchem.com/selection-guide/adhesion-promoters-adhesives-sealants>.
4. Incropera, F.P., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 2007: Wiley.
5. Toledo, M. Webinar – Determination of Glass Transition Temperature. [citováno 13. 10. 2023]; Dostupné z: [https://www.mt.com/in/en/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/Glass\\_Transition\\_TA.html](https://www.mt.com/in/en/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/Glass_Transition_TA.html).
6. Boufaida, Z., a kol., *Analyse des propriétés mécaniques de composites taffetas verre/matrice acrylique en relation avec les propriétés d'adhésion des fibres sur la matrice*. 2015.
7. Fallon, J.J., Highly loaded fiber filled polymers for material extrusion: A review of current understanding. *Additive manufacturing*. 30.
8. Ye, C.M., Thermal conductivity of high density polyethylene filled with graphite. *Journal of applied polymer science*. 101(6): p. 3806-3810.
9. Wu, W., Thermally conductive composites based on hexagonal boron nitride nanosheets for thermal management: Fundamentals to applications. *Composites. Part A, Applied science and manufacturing*. 169.
10. Pang, H., Conductive polymer composites with segregated structures. *Progress in polymer science*. 39(11): p. 1908-1933.
11. Peng, F., 3D Printing with Core-Shell Filaments Containing High or Low Density Polyethylene Shells. *ACS Applied Polymer Materials*. 1(2): p. 275-285.
12. Feng, C., Facile Method to Fabricate Highly Thermally Conductive Graphite/PP Composite with Network Structures. *ACS applied materials*. 8(30): p. 19732-19738.
13. Netzsch. Principle of the LFA Method. [citováno 27. 10. 2023]; Dostupné z: <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/landingpages/principle-of-the-lfa-method>.
14. Moy, P., a kol. Stress-Strain Response of PMMA as a Function of Strain-Rate and Temperature. in *Dynamic Behavior of Materials, Volume 1*. 2011. New York, NY: Springer New York.
15. Uncík, S. and P. Ševčík, *Modul pružnosti betónu*. 2008, Trnava.
16. Meissner, B. and V. Zilvar, *Fyzika polymerů*. 1987: Státní nakladatelství technické literatury.
17. Steinwall. Maximum service temperature of Thermoplastics. [citováno 3. 11. 2023]; Dostupné z: [https://steinwall.com/wp-content/uploads/2021/05/Steinwall\\_TA\\_Thermoplastics.pdf](https://steinwall.com/wp-content/uploads/2021/05/Steinwall_TA_Thermoplastics.pdf).
18. Běhálek, L., *Polymery*. 15th ed. 2015.
19. Šňupárek, J. and U.P.C.-t. fakulta, *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. 2009: Univerzita Pardubice.
20. 527-1, Č.E.I., *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Obecné principy*. 2020, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví: Praha.
21. (640606), Č.E.I., *Plasty - Stanovení tlakových vlastností* 2004, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví: Praha.
22. 178, Č.E.I., *Plasty - Stanovení ohybových vlastností*. 2019, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví: Praha.

23. Omnexus. Hardness - Introduction. [citováno 7. 11. 2023]; Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/hardness-introduction>.
24. Kim, K. and J. Kim, Vertical filler alignment of boron nitride/epoxy composite for thermal conductivity enhancement via external magnetic field. *International Journal of Thermal Sciences*, 2016. 100: p. 29-36.
25. van Zuilen, M.A., a kol., Nitrogen and argon isotopic signatures in graphite from the 3.8-Ga-old Isua Supracrustal Belt, Southern West Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005. 69(5): p. 1241-1252.
26. Osswald, T.A., *Material science of polymers for engineers*, G. Menges, Editor. 2012, Hanser Publications, Munich: Hanser Publishers , Cincinnati.
27. Huang, X., A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity. *IEEE Electrical Insulation Magazine*. 27(4): p. 8-16.
28. Liu, J., Improved thermal conductivity of thermoplastic polyurethane via aligned boron nitride platelets assisted by 3D printing. *Composites. Part A, Applied science and manufacturing*. 120: p. 140-146.
29. Su, K.-H., a kol., Improvement of the Thermal Conductivity and Mechanical Properties of 3D-Printed Polyurethane Composites by Incorporating Hydroxylated Boron Nitride Functional Fillers. *Materials*, 2022. 16(1): p. 356.
30. Ji, J., Enhanced thermal conductivity of alumina and carbon fibre filled composites by 3-D printing. *Thermochimica acta*. 690.
31. Stepashkin, D.D., 3D-printed PEEK-carbon fiber (CF) composites: Structure and thermal properties. *Composites science and technology*. 164: p. 319-326.
32. Jia, Y., High through-plane thermal conductivity of polymer based product with vertical alignment of graphite flakes achieved via 3D printing. *Composites science and technology*. 145: p. 55-61.
33. Laureto, J., a kol., Thermal properties of 3-D printed polylactic acid-metal composites. *Progress in Additive Manufacturing*, 2017. 2(1-2): p. 57-71.
34. Plaček, M. Most used 3D printing technologies worldwide 2021. 2023; Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/560304/worldwide-survey-3d-printing-top-technologies/>.
35. Dizon, J.R.C., a kol., Post-Processing of 3D-Printed Polymers. *Technologies*, 2021. 9(3): p. 61.
36. Resl, P., Studie struktur "Minimal Surface" jako výplně 3D tištěných těles a jejich vliv na pevnost v tlaku, in *ÚChTML*. 2020, Univerzita Pardubice. p. 127.
37. Spece, H., Mechanical Properties and Anisotropy of FFF 3D Printed Polyetheretherketone. *SSRN Electronic Journal*, 2022.
38. Roudný, P., Thermal conductive composites for FDM 3D printing: A review, opportunities and obstacles, future directions. *Journal of manufacturing processes*. 83: p. 667-677.
39. Dickson, A.N., H.M. Abourayana, and D.P. Dowling, 3D Printing of Fibre-Reinforced Thermoplastic Composites Using Fused Filament Fabrication—A Review. *Polymers*, 2020. 12(10): p. 2188.
40. Mohan Kumar, V., Improvement of FDM 3D Printer, in *fakulta strojní*. 2017, Technická univerzita v Liberci.
41. blender.org - Home of the Blender project - Free and Open 3D ... [citováno 2. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.blender.org/>.
42. Autodesk. 3ds Max: Vytvářejte rozsáhlé světy a návrhy na špičkové úrovni. [citováno 2. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.autodesk.cz/products/3ds-max/overview?term=1-YEAR&tab=subscription>.

43. Autodesk. Fusion 360: Více než CAD, je to budoucnost navrhování a výroby. [citováno 2. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.autodesk.cz/products/fusion-360/overview?term=1-YEAR&tab=subscription>.
44. Tinkercad, A. Create 3D digital designs with online CAD. [citováno 2. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.tinkercad.com/>.
45. Software, S.D. Simplify3D provides world-class educational resources to help others expand their knowledge of additive manufacturing. Learn to understand common print quality .... [citováno 2. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.simplify3d.com/>.
46. Stroud, I., STL and extensions. *Advances in engineering software* (1992). 31(2): p. 83-95.
47. Brown, A.C., Development of a stereolithography (STL) slicing and G-code generation algorithm for an entry level 3-D printer. 2013. p. 1-5.
48. Strítěský, O., *Základy 3D tisku s Josefem Průšou*. 1st ed. 2019: Prusa Research a.s.
49. 3dsourced. *The Complete 3D Printer Nozzle Buyer's Guide*. 2023 [citováno 2. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.3dsourced.com/guides/3d-printer-nozzle/>.
50. Yeole, P., a kol., Large-scale additive manufacturing tooling for extrusion-compression molds. *Additive Manufacturing Letters*, 2021. 1: p. 100007.
51. Chatterjee, S. and S. Chakraborty, A Multi-criteria decision making approach for 3D printer nozzle material selection. *Reports in Mechanical Engineering*, 2023. 4(1): p. 62-79.
52. BROZZL. Plated Copper Nozzles. [citováno 2. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.brozzl.com/products/plated-copper-nozzles/>.
53. BROZZL. Hardened Steel Nozzles. [citováno 2. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.brozzl.com/products/hardened-steel-nozzles/>.
54. Carolo, L. *Best 3D Printer Nozzle: Types, Sizes & Materials*. 2023 [citováno 2. 10. 2023].
55. 3DJake. *3D Printer Nozzle Guide Everything you should know about 3D printer nozzles*. [citováno 2. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.3djake.com/info/guide/3d-printer-nozzle-guide>.
56. BROZZL. Ruby Nozzles. [citováno 2. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.brozzl.com/products/ruby-nozzles/>.
57. Laumann, D., D. Spiehl, and E. Dörsam, Device for measuring part adhesion in FFF process. *HardwareX*, 2022. 11: p. e00258.
58. Kinloch, A., *Adhesion And Adhesives: Science And Technology*. 1987.
59. Nazan, M.A., a kol., An exploration of polymer adhesion on 3D printer bed. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017. 210(1): p. 012062.
60. Goldschmidt, B. *3D Printer Bed Adhesion: All You Need to Know*. 2022 [citováno 3. 10. 2023]; Dostupné z: <https://all3dp.com/2/3d-printer-bed-adhesion-all-you-need-to-know/>.
61. Mark, J.E., *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2007: Springer New York.
62. Markatos, D., Experimental investigation of the effect of defects, non-detectable by means of conventional non destructive techniques, on the mode I fracture toughness of adhesively bonded composite joints, in Department of Mechanical Engineering and Aeronautics. 2015, UNIVERSITY OF PATRAS.
63. Kujawa, M., The influence of first layer parameters on adhesion between the 3D printer's glass bed and ABS. 2017. p. 76-81.
64. James, J.D., a kol., A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures. *Measurement Science and Technology*, 2001. 12(3): p. R1.
65. RepRap. [citováno 3. 10. 2023]; Dostupné z: <https://reprap.org>.

66. Spoerk, M., a kol., Effect of the printing bed temperature on the adhesion of parts produced by fused filament fabrication. *Plastics, Rubber and Composites*, 2018. 47(1): p. 17-24.
67. 3DLAC. The best solution to prevent warping. [citováno 3. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.3dlac.com/>.
68. Nano Polymer Adhesive Unmatched Bed Adhesion. [citováno 3. 10. 2023]; Dostupné z: <https://visionminer.com/products/nano-polymer-adhesive>.
69. Droste, D.H., The glass transition temperature of filled polymers and its effect on their physical properties. *Journal of applied polymer science*. 13(10): p. 2149-2168.
70. Tarábek, P. and P. Červinková, *Odmaturuj! z fyziky*. 2004: Didaktis.
71. Arfken, G.B., a kol., chapter 23 - HEAT TRANSFER, in *International Edition University Physics*, G.B. Arfken, a kol., Editors. 1984, Academic Press. p. 430-443.
72. Zemanová, J., Měření tepelné vodivosti polymerů, in *Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů*. 2018, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
73. Ghoshdastidar, P.S., *Heat Transfer*. 2004: Oxford University Press.
74. Zhang, Z.X., *Rock Fracture and Blasting: Theory and Applications*. 2016: Elsevier Science.
75. Şimşek, B., Performance of dioctyl terephthalate concrete. 2019. p. 249-267.
76. Zhang, H., *Building Materials in Civil Engineering*. 2011: Elsevier Science.
77. 2 - Basic Properties of Building Decorative Materials, in *Building Decorative Materials*, Y. Li and S. Ren, Editors. 2011, Woodhead Publishing. p. 10-24.
78. Philip K, A., Characterization of selected photonic materials and systems using photoacoustic technique, in *International School of Photonics*. 2011, Cochin University of Science and Technology: Cochin.
79. Speight, J.G., *Natural Gas: A Basic Handbook*. 2007: Elsevier Science.
80. Kratochvíl, B., V. Švorčík, and D. Vojtěch, *Úvod do studia materiálů*. 2005: Vysoká škola chemicko-technologická.
81. Loste, J., Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties. *Progress in polymer science*. 89: p. 133-158.
82. Hovad, J., Návrh technologie výroby plastového krytu vrtačky, in *Strojírenská technologie*. 2014, Vysoké učení technické v Brně: Brno.
83. Lin, Y., a kol., Transparent semi-crystalline polymeric materials and their nanocomposites: A review. *Polymer Engineering & Science*, 2020. 60(10): p. 2351-2376.
84. Choy, C.L., a kol., Thermal conductivity of poly(ether ether ketone) and its short-fiber composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1994. 32(8): p. 1389-1397.
85. Lee, A., Effect of temperature history during additive manufacturing on crystalline morphology of PEEK. *Advances in industrial and manufacturing engineering*. 4.
86. Roudny, P. Příprava razicích nástrojů pomocí 3D tisku. in *Sborník příspěvků: studentská vědecká odborná činnost*. 2018/2019. Pardubice.
87. Nurul, M.S., Effect of thermal conductive fillers on the properties of polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 26(5): p. 627-639.
88. Cruz Sanchez, F., a kol., *Polymer Recycling and Additive Manufacturing in an Open Source context : Optimization of processes and methods*. 2015.
89. Filyanov, Y.M., Effect of a filler on the glass transition temperature of an epoxy resin and its relation to the filled polymer properties. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1978. 20(8): p. 2074-2078.

90. Droste, D.H. and A.T. Dibenedetto, The glass transition temperature of filled polymers and its effect on their physical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969. 13: p. 2149-2168.
91. Chen, F., a kol., Mechanical and thermal properties of attapulgite clay reinforced polymethylmethacrylate nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011. 22(12): p. 1912-1918.
92. Oral, A., a kol., Poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites by photoinitiated free radical polymerization using intercalated monomer. *Polymer*, 2009. 50(16): p. 3905-3910.
93. Šulcová, P., L. Beneš, and U.P.K.a. technologie, *Experimentální metody v anorganické technologii*. 2008: Univerzita Pardubice.
94. Hutchinson, J.M., Determination of the glass transition temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009. 98(3): p. 579-589.
95. Rieger, J., The glass transition temperature T<sub>g</sub> of polymers—Comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum). *Polymer Testing*, 2001. 20(2): p. 199-204.
96. Toledo, M. Dynamická mechanická analýza (DMA). [citováno 11. 6. 2024]; Dostupné z: <https://1url.cz/UMTmc>.
97. Babíková, J., Využití metod DMA pro studium polymerních materiálů, in *Ústav fyziky a mater. inženýrství*. 2011, Univerzita Tomáši Batě ve Zlíně. p. 66.
98. Whitcomb, K., *Measurement of Glass Transition Temperatures by Dynamic Mechanical Analysis and Rheology*.
99. Bai, L., Effect of temperature, crystallinity and molecular chain orientation on the thermal conductivity of polymers: a case study of PLLA. *Journal of materials science*. 53(14): p. 10543-10553.
100. Anderson, D.R., Thermal Conductivity of Polymers. *Chemical reviews*. 66(6): p. 677-690.
101. Choy, C.L., Thermal conductivity of polymers. *Polymer*, 1977. 18(10): p. 984-1004.
102. Bigg, D.M., Mechanical property enhancement of semicrystalline polymers—A review. *Polymer Engineering & Science*, 1988. 28(13): p. 830-841.
103. Frankland, J. *EXTRUSION: Orientation: The Good and the Bad*. 2016 [citováno 13. 10. 2013]; Dostupné z: <https://www.ptonline.com/articles/extrusion-orientation-the-good-and-the-bad>.
104. Ghodbane, S.A., a kol., Achieving molecular orientation in thermally extruded 3D printed objects. *Biofabrication*, 2019. 11(4): p. 045004.
105. Verbeeten, W.M.H., R.J. Arnold-Bik, and M. Lorenzo-Bañuelos, Print Velocity Effects on Strain-Rate Sensitivity of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Using Material Extrusion Additive Manufacturing. *Polymers*, 2021. 13(1): p. 149.
106. Dâ<sup>TM</sup>Haese, M., On the Onset of Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Polymers: A Comparison of Experimental Techniques. *Macromolecules*. 44(7): p. 1783-1787.
107. Verbeeten, W.M.H., M. Lorenzo-Bañuelos, and P.J. Arribas-Subiñas, Anisotropic rate-dependent mechanical behavior of Poly(Lactic Acid) processed by Material Extrusion Additive Manufacturing. *Additive Manufacturing*, 2020. 31: p. 100968.
108. Yu, L., a kol., Effect of annealing and orientation on microstructures and mechanical properties of polylactic acid. *Polymer Engineering & Science*, 2008. 48(4): p. 634-641.
109. Wach, R.A., P. Wolszczak, and A. Adamus-Włodarczyk, Enhancement of Mechanical Properties of FDM-PLA Parts via Thermal Annealing. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018. 303(9): p. 1800169.

110. Wang, L., Improving the impact strength of Poly(lactic acid) (PLA) in fused layer modeling (FLM). *Polymer (Guilford)*. 114: p. 242-248.
111. Egbo, M.K., A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering. *Journal of King Saud University. Engineering sciences*. 33(8): p. 557-568.
112. United States Department of, D., Composite materials handbook. Volume 3, Polymer matrix composites: materials usage, design, and analysis. 2002, U.S. Dept. of Defense [Washington, D.C.].
113. Bábík, A., Polymerní kompozity s vyššími užitnými vlastnostmi, in *Fakulta chemická, ústav chemie materiálů*. 2013, Vysoké učení technické v Brně: Brno. p. 106.
114. Reinhart, T.J. and A.S.f.M.H. Committee, *Engineered Materials Handbook: Composites*. - 1. print. 1987: ASM Internat.
115. Firestone, M.A., S.C. Hayden, and D.L. Huber, Greater than the sum: Synergy and emergent properties in nanoparticle–polymer composites. *MRS Bulletin*, 2015. 40(9): p. 760-767.
116. Punyamurthy, R., Mechanical properties of abaca fiber reinforced polypropylene composites: Effect of chemical treatment by benzenediazonium chloride. *Journal of King Saud University. Engineering sciences*. 29(3): p. 289-294.
117. Al-Salloum, Y.A., Rehabilitation of the Infrastructure Using Composite Materials: Overview and Applications. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 2003. 16(1): p. 1-20.
118. Khan, M.I., Review of high and ultrahigh performance cementitious composites incorporating various combinations of fibers and ultrafines. *Journal of King Saud University. Engineering sciences*. 29(4): p. 339-347.
119. Staab, G.H., 1 - INTRODUCTION TO COMPOSITE MATERIALS, in *Laminar Composites*, G.H. Staab, Editor. 1999, Butterworth-Heinemann: Woburn. p. 1-16.
120. Liu, C., a kol., Synergistic enhancement of heat transfer between irregular shaped particles and boron nitride flakes at low loading. *Results in Physics*, 2019. 15: p. 102599.
121. Mathews, P.D. and O. Mertins, Chapter 9 - Chitosan and lipid composites as versatile biomedical material, in *Materials for Biomedical Engineering*, A.-M. Holban and A.M. Grumezescu, Editors. 2019, Elsevier. p. 259-291.
122. Singh, S.B., Modeling the anisotropy and creep in orthotropic aluminum–silicon carbide composite rotating disc. *Mechanics of materials*. 34(6): p. 363-372.
123. Kesana, R., Experimental and Numerical Study of Orthotropic Materials, in *Department of Mechanical Engineering, Blekinge Institute of Technology*. 2017, Blekinge Institute of Technology.
124. Somireddy, M., Anisotropic material behavior of 3D printed composite structures – Material extrusion additive manufacturing. *Materials*. 195.
125. Mader, T., a kol., Constitutive modeling of orthotropic nonlinear mechanical behavior of hardened 3D printed concrete. *Acta Mechanica*, 2023.
126. Krebs, J. and V.š.s.a.t.K.t.a. plastů, *Teorie zpracování nekovových materiálů: Zpracování plastů. Část 1*. 1991: Vysoká škola strojní a textilní v Liberci.
127. Ausperger, A., *Technologie zpracování plastů*. 14th ed. 2015.
128. Chvojka, A., Návrh opatření pro zajištění možnosti vytlačování svařovacích drátů z Polyamidu na univerzálním vytlačovacím stroji, in *Fakulta strojní*. 2008, Technická univerzita v Liberci.
129. 3devo. Make 3D Print Materials - Desktop Filament Maker and Shredder. [citováno 16. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.3devo.com/>.

130. Felfil. Make your own 3D printing filament with Felfil filament maker system. [citováno 16. 10. 2023]; Dostupné z: <https://felfil.com/>.
131. filafab. Our mission is to produce the best desktop filament extruder and winding systems. [citováno 16. 10. 2023]; Dostupné z: <https://www.filafab.co.uk/>.
132. Henze. HeBoFill® Boron Nitride Powder. [citováno 16.10. 2023]; Dostupné z: <https://www.henze-bnp.com/en/hebofill-boron-nitride-powder.php>.
133. Röhlinger, H.U. and hu.roehlinger@henze-bnp.de, Inquiry for BN-Powder, P. Roudný and petr.roudny@student.upce.cz, Editors. 2020.
134. Hornsby, P., Compounding of Particulate-Filled Thermoplastics, in Fillers for Polymer Applications, R. Rothon, Editor. 2017, Springer International Publishing: Cham. p. 95-110.
135. Zhang, S., a kol., The effects of particle size and content on the thermal conductivity and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/high density polyethylene (HDPE) composites. *Express Polymer Letters*, 2011. 5: p. 581-590.
136. Cho, J., Enhanced mechanical and thermal properties of carbon fiber-reinforced thermoplastic polyketone composites. *Composites. Part A, Applied science and manufacturing*. 126.
137. Wang, Y., a kol., Improvement of thermal conductivity and mechanical properties for polybenzoxazine composites via incorporation of epoxy resin and segregated structure. *Materials Research Express*, 2020. 7(9): p. 095301.
138. Yang, S., a kol., High-performance thermal and electrical conductive composites from multilayer plastic packaging waste and expanded graphite. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018. 6(41): p. 11209-11218.
139. Ngo, I.-L., Thermal conductivity of transparent and flexible polymers containing fillers: A literature review. *International journal of heat and mass transfer*. 98: p. 219-226.
140. Sang, M., a kol., Electronic and Thermal Properties of Graphene and Recent Advances in Graphene Based Electronics Applications. *Nanomaterials*, 2019. 9(3): p. 374.
141. Pierson, H.O., *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications*. 2012: Elsevier Science.
142. Mahanta, N.K., a kol., Thermal conductivity of carbon nanofiber mats. *Carbon*, 2010. 48(15): p. 4457-4465.
143. Mehrali, M., a kol., Preparation and characterization of palmitic acid/graphene nanoplatelets composite with remarkable thermal conductivity as a novel shape-stabilized phase change material. *Applied Thermal Engineering*, 2013. 61(2): p. 633-640.
144. *Handbook of Fillers. Pigment & Resin Technology*, 1999. 28(2).
145. Dean, J.A., *Langes Handbook of Chemistry (Junfa Wei, Trans.)*. 2003, Science Press Beijing.
146. Vovchenko, L.L., L.Y. Matzui, and A.A. Kulichenko, Thermal characterization of expanded graphite and its composites. *Inorganic Materials*, 2007. 43(6): p. 597-601.
147. Kidalov, S.V. and F.M. Shakhov, Thermal Conductivity of Diamond Composites. *Materials*, 2009. 2(4): p. 2467-2495.
148. Lee, Y. and G.S. Hwang, Mechanism of thermal conductivity suppression in doped silicon studied with nonequilibrium molecular dynamics. *Physical Review B*, 2012. 86(7): p. 075202.
149. McConnell, A.D., S. Uma, and K.E. Goodson, THERMAL CONDUCTIVITY OF DOPED POLYSILICON LAYERS. *Proceeding of Heat Transfer and Transport Phenomena in Microscale*, 2001.

150. Zhang, T., X. Wu, and T. Luo, Polymer Nanofibers with Outstanding Thermal Conductivity and Thermal Stability: Fundamental Linkage between Molecular Characteristics and Macroscopic Thermal Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. 118(36): p. 21148-21159.
151. Gao, F., Melting Temperature of Metallic Nanoparticles. 2015. p. 1-25.
152. Mehra, N., Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces. *Applied materials today*. 12: p. 92-130.
153. Ehrenstein, G.W., *Polymerní kompozitní materiály*. 2009: Scientia.
154. Liu, C., a kol., Effect of Filler Shape on the Thermal Conductivity of Thermal Functional Composites. *Journal of Nanomaterials*, 2017. 2017: p. 1-15.
155. Sanada, K., Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers. *Composites. Part A, Applied science and manufacturing*. 40(6-7): p. 724-730.
156. Pashayi, K., High thermal conductivity epoxy-silver composites based on self-constructed nanostructured metallic networks. *Journal of Applied Physics*. 111(10).
157. Yung, K.C., Thermal Management for Boron Nitride Filled Metal Core Printed Circuit Board. *Journal of Composite Materials*. 42(24): p. 2615-2627.
158. Chung, S.-L. and J.-S. Lin, Thermal Conductivity of Epoxy Resin Composites Filled with Combustion Synthesized h-BN Particles. *Molecules*, 2016. 21(5): p. 670.
159. Pak, S.Y., Synergistic improvement of thermal conductivity of thermoplastic composites with mixed boron nitride and multi-walled carbon nanotube fillers. *Carbon (New York)*. 50(13): p. 4830-4838.
160. Kim, H.S., Synergistic enhancement of thermal conductivity in composites filled with expanded graphite and multi-walled carbon nanotube fillers via melt-compounding based on polymerizable low-viscosity oligomer matrix. *Journal of alloys and compounds*. 690: p. 274-280.
161. Noh, Y.J., Synergistic improvement of thermal conductivity in polymer composites filled with pitch based carbon fiber and graphene nanoplatelets. *Polymer testing*. 45: p. 132-138.
162. Yu, W., Exceptionally high thermal conductivity of thermal grease: Synergistic effects of graphene and alumina. *International journal of thermal sciences*. 91: p. 76-82.
163. Yu, A., a kol., Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet – Carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites. *Advanced Materials*, 2008. 20(24): p. 4740-4744.
164. Nielsen, L.E., The Thermal and Electrical Conductivity of Two-Phase Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1974. 13(1): p. 17-20.
165. Bigg, D.M., Thermally conductive polymer compositions. *Polymer Composites*. 7(3): p. 125-140.
166. Osborne, D., *The Coal Handbook: Towards Cleaner Production: Volume 2: Coal Utilisation*. 2013: Elsevier Science.
167. Hao, T., Methodology for Determination of the Maximum Packing Fraction for Particle-Filled Polymer Suspensions. *Particulate science and technology*. 21(4): p. 317-325.
168. Jancar, J., Structure-Property Relationships in Thermoplastic Matrices. 1999. p. 1-65.
169. Kume, S., a kol., High-Thermal-Conductivity AlN Filler for Polymer/Ceramics Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009. 92(s1): p. S153-S156.
170. Shahil, K.M.F. and A.A. Balandin, Graphene–Multilayer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials. *Nano Letters*, 2012. 12(2): p. 861-867.

171. Olifirov, L.K., Study of thermal conductivity and stress-strain compression behavior of epoxy composites highly filled with Al and Al/f-MWCNT obtained by high-energy ball milling. *Composites. Part A, Applied science and manufacturing*. 101: p. 344-352.
172. Jung, H., a kol., High Through-Plane Thermal Conduction of Graphene Nanoflake Filled Polymer Composites Melt-Processed in an L-Shape Kinked Tube. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. 7(28): p. 15256-15262.
173. Kishore, V., a kol. Additive manufacturing of high performance semicrystalline thermoplastics and their composites. in *Solid Freeform Fabrication 2016: Proceedings of the 27th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium - An Additive Manufacturing Conference, SFF 2016*. 2016.
174. Tekinalp, H.L., a kol., Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing. *Composites Science and Technology*, 2014. 105: p. 144-150.
175. Fujiwara, S., Thermal Conductivity of Carbon Nanofiber Reinforced Polymer Composites. *The proceedings of the JSME annual meeting*, 2004. 2004.1(0): p. 477-478.
176. Li, M., Stress induced carbon fiber orientation for enhanced thermal conductivity of epoxy composites. *Composites. Part B, Engineering*. 208.
177. Bay, R.S. and C.L. Tucker III, Stereological measurement and error estimates for three-dimensional fiber orientation. *Polymer Engineering & Science*, 1992. 32(4): p. 240-253.
178. Tavman, I.H., Thermal and mechanical properties of aluminum powder-filled high-density polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996. 62(12): p. 2161-2167.
179. Boudenne, A., Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles. *Composites. Part A, Applied science and manufacturing*. 36(11): p. 1545-1554.
180. He, H., a kol., Thermal conductivity of ceramic particle filled polymer composites and theoretical predictions. *Journal of Materials Science*, 2007. 42(16): p. 6749-6754.
181. Nan, C.W., A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites. *Chemical physics letters*. 375(5-6): p. 666-669.
182. Malliaris, A., Influence of Particle Size on the Electrical Resistivity of Compacted Mixtures of Polymeric and Metallic Powders. *Journal of Applied Physics*. 42(2): p. 614-618.
183. Melocchi, A., a kol., Hot-melt extruded filaments based on pharmaceutical grade polymers for 3D printing by fused deposition modeling. *International Journal of Pharmaceutics*, 2016. 509(1-2): p. 255-263.
184. Peng, F., a kol., Enhanced Impact Resistance of Three-Dimensional-Printed Parts with Structured Filaments. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018. 10(18): p. 16087-16094.
185. Ai, J.-R., a kol., Enhanced Dimensional Accuracy of Material Extrusion 3D-Printed Plastics through Filament Architecture. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021. 3(5): p. 2518-2528.
186. Schuster, J.M., C.E. Schvezov, and M.R. Rosenberger, Analysis of the Results of Surface Free Energy Measurement of Ti6Al4V by Different Methods. *Procedia Materials Science*, 2015. 8: p. 732-741.
187. Ebnesajjad, S., *Surface Tension and Its Measurement*. 2009, William Andrew Pub. p. 21-36.
188. Bartovská, L., M. Šišková, and V.š.c.-t.v. Praze, *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 2010: Vydavatelství VŠCHT.
189. Gajdošíková, R., B. Lapčíková, and L. Lapčík, Surface phenomena and wetting of porous solids. *Physical Chemistry: An Indian Journal*, 2011. 6(3): p. 146-162.

190. Ari, A., A. Bayram, and M. Karahan, Evaluation of the mechanical properties of chopped carbon fibre reinforced polypropylene, polyethylene, polyamide 6, and polyamide 12 composites. *Industria Textila*, 2023. 74.
191. Alam, M.O. and C. Bailey, *Advanced Adhesives in Electronics: Materials, Properties and Applications*. 2011: Elsevier Science.
192. Ebnesaajjad, S. and A.H. Landrock, *Adhesives Technology Handbook*. 2014: Elsevier Science.
193. Shemelya, C., Anisotropy of thermal conductivity in 3D printed polymer matrix composites for space based cube satellites. *Additive manufacturing*. 16: p. 186-196.
194. Yang, T., a kol., Enhancing thermal conductivity and balancing mechanical properties of 3D-printed iPP/HDPE-based dielectric composites via the introduction of hybrid fillers and tailored crystalline structure. *Virtual and Physical Prototyping*, 2023. 18(1).
195. Spinelli, G., a kol., Experimental, Theoretical and Numerical Studies on Thermal Properties of Lightweight 3D Printed Graphene-Based Discs with Designed Ad Hoc Air Cavities. *Nanomaterials*, 2023. 13(12): p. 1863.
196. Ivanov, E., a kol., PLA/Graphene/MWCNT Composites with Improved Electrical and Thermal Properties Suitable for FDM 3D Printing Applications. *Applied Sciences*, 2019. 9(6): p. 1209.
197. Yüksel, N., The Review of Some Commonly Used Methods and Techniques to Measure the Thermal Conductivity of Insulation Materials, in *Insulation Materials in Context of Sustainability*. 2016, InTech.
198. Křenková, P., Měření tepelné vodivosti polymerních materiálů, in *Fakulta technologická*. 2008, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
199. Krempaský, J., *Meranie termofyzikálnych veličín*. 1969: SAV, t. Tisk 1, Brno.
200. Min, S., A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties. *Thermochimica acta*. 455(1-2): p. 46-49.
201. Sidorovich, A.V., Thermomechanical studies of amorphous and crystalline polymers. *Polymer engineering and science*. 1(1): p. 9-13.
202. Vybíral, B., *Mechanika pružného tělesa: Studijní text pro řešitele FO a ostatní zájemce o fyziku*.
203. Tripathi, D., *Practical Guide to Polypropylene*. 2002: RAPRA Technology.
204. Shah, V., *Handbook of Plastics Testing Technology*. 1998: Wiley.
205. 527-2, Č.E.I., *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. 2012, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví: Praha.
206. Neffe, A., a kol., Soft, Formstable (Co)Polyester Blend Elastomers. *Nanomaterials*, 2021. 11(6): p. 1472.
207. Řehulka, Z., *Konstrukce výlisků z plastů a forem pro zpracování plastů: polymery*. 2013: Akademické nakladatelství CERM.
208. Česká metrologická společnost, z.s., *Metodika měření rázovou zkouškou*. 2018: Praha.
209. 179-1, Č.E.I., *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy - Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška*. 2010.
210. 179-2, Č.E.I., *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti Charpy - Část 2: Instrumentovaná rázová zkouška*. 2021.
211. <pavel.stefanek@basf.com>, P.S., *poptávka Ultrason*, P.R. <petr.roudny@student.upce.cz>, Editor. 2020.
212. 180, Č.E.I., *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Izod*. 2020.
213. 2039-1, Č.E.I., *Plasty - Stanovení tvrdosti - Část 1: Metoda vtlačení kuličky*. 2003.
214. 868, Č.E.I., *Plasty a ebonit - Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*. 2003.

215. 2039-2, Č.E.I., Plasty - Stanovení tvrdosti - Část 2: Tvrdost dle Rockwella. 2000.
216. Schätz, M., P. Vondráček, and V.š.c.-t.v. Praha, Zkoušení polymerů. 1979: SNTL.
217. converter. Zkouška tvrdosti dle Knoop. [citováno 7. 11. 2023];  
Dostupné z: <http://www.converter.cz/jednotky/tvrdost-knoop.htm>.
218. Jarušek, J., Metody zkoumání polymerů: Určeno pro posl. VŠCHT v Pardubicích. 1989: VŠCHT.
219. Zelinka, J., Konstrukce přípravku pro stanovení odolnosti plastů vůči vysokým teplotám, in Fakulta strojní. 2011, Technická univerzita v Liberci: Liberec.
220. Parlings, M.M.P.m.-e.c., Inquiry from Czech, P.p.g.c. Roudný, Editor. 2020.
221. Group, M.C. New Bio-based Engineering Plastic DURABIO™. [citováno 7. 11. 2023];  
Dostupné z: [https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/pc/product/1201026\\_9368.html](https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/pc/product/1201026_9368.html).
222. 75-1, Č.E.I., Plasty - Stanovení teploty průhybu při zatížení - Část 1: Obecná metoda zkoušení. 2020, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví: Praha.
223. 75-2, Č.E.I., Plasty - Stanovení teploty průhybu při zatížení - Část 2: Plasty a ebonit. 2013, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví: Praha.
224. 306, Č.E.I., Plasty - Termoplasty - Stanovení teploty měknutí podle Vicata (VST), in Praha. 2023: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.
225. Čermák, M., Halloysite nanotrubky jako nové nanoplňivo pro kabelové polymerní směsi, in fakulta elektrotechnická. 2018, Západočeská Univerzita v Plzni: Plzeň.
226. 0144, Č., Zkoušení plastů. Stanovení tvarové stálosti za tepla podle Martense. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví: Praha.
227. Tymrak, B.M., M. Kreiger, and J.M. Pearce, Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions. *Materials & Design*, 2014. 58: p. 242-246.
228. Wittbrodt, B. and J.M. Pearce, The effects of PLA color on material properties of 3-D printed components. *Additive Manufacturing*, 2015. 8: p. 110-116.
229. Marco Leite and João Fernandes and Augusto, M.D.a.L.R.a.M.F.V., Study of the influence of 3D printing parameters on the mechanical properties of PLA. 2018.
230. Peng, F., 3D Printing with Core-Shell Filaments Containing High or Low Density Polyethylene Shells. *ACS Applied Polymer Materials*. 1(2): p. 275-285.
231. Gao, Z. and A.H. Tsou, Mechanical properties of polymers containing fillers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1999. 37(2): p. 155-172.
232. Altay, L., a kol., Thermal, Electrical, and Mechanical Properties of Various Thermal Conductive Powder Filled Polyamide 6 Composite Materials for Thermal Management Applications. *Acta Physica Polonica A*, 2018. 134(1): p. 200-203.
233. Li, B., R. Li, and Y. Xie, Properties and effect of preparation method of thermally conductive polypropylene/aluminum oxide composite. *Journal of Materials Science*, 2017. 52(5): p. 2524-2533.
234. Gu, J., Synergistic improvement of thermal conductivities of polyphenylene sulfide composites filled with boron nitride hybrid fillers. *Composites. Part A, Applied science and manufacturing*. 95: p. 267-273.
235. Wu, H., Preparation of low-density polyethylene/low-temperature expandable graphite composites with high thermal conductivity by an in situ expansion melt blending process. *Materials in engineering*. 52: p. 621-629.
236. Nazemzadeh, N., A.A. Soufivand, and N. Abolfathi, Computing the bond strength of 3D printed polylactic acid scaffolds in mode I and II using experimental tests, finite element method and cohesive zone modeling. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2022. 118(7-8): p. 2651-2667.

237. Arai, Y., Structure and Properties of Pitch-Based Carbon Fibers. 1993, Nippon Steel.
238. Sippel, T.R., S.F. Son, and L.J. Groven, Aluminum agglomeration reduction in a composite propellant using tailored Al/PTFE particles. *Combustion and Flame*, 2014. 161(1): p. 311-321.
239. Kimura, Y., Boron nitride as a lubricant additive. *Wear*. 232(2): p. 199-206.
240. Rathod, N. and S.G. Hatzikiriakos, The effect of surface energy of boron nitride on polymer processability. *Polymer Engineering and Science*, 2004. 44(8): p. 1543-1550.
241. Vijayalakshmi, K.A., a kol., Studies on Modification of Surface Properties in Polycarbonate (PC) Film Induced by DC Glow Discharge Plasma. *International Journal of Polymer Science*, 2011. 2011: p. 1-7.
242. Subedi, D.P., a kol., Surface modification of polycarbonate (bisphenol A) by low pressure rf plasma. *Himalayan Journal of Sciences*, 1970. 1(2): p. 115-118.
243. Verkinderen, O., a kol., The crystallization of PA11, PA12, and their random copolymers at increasing supercooling: From eutectic segregation to mesomorphic solid solutions. *POLYMER CRYSTALLIZATION*, 2021. 4(6): p. e10216.
244. BASF. Ultrafuse® PET. 15. 4. 2024]; Dostupné z: <https://forward-am.com/material-portfolio/ultrafuse-filaments-for-fused-filaments-fabrication-fff/standard-filaments/ultrafuse-pet/>.
245. Polymaker. PolyLite™ PETG 15. 4. 2024]; Dostupné z: <https://us.polymaker.com/products/polylite-petg?variant=41266031099961>.
246. Seguela, R., Overview and critical survey of polyamide6 structural habits: Misconceptions and controversies. *Journal of Polymer Science*, 2020. 58(21): p. 2971-3003.
247. Arkema. RILSAN® POLYAMIDE 11 A Proven Legacy, an Exciting Future. 2022 [citováno 23. 7. 2024]; Dostupné z: [https://www.arkema.com/files/live/sites/shared\\_arkema/files/downloads/countries/Japan/20230804\\_Rilsan-Pebax-brochures/RILSAN%C2%AE%20General%20Brochure\\_size%20reduced.pdf](https://www.arkema.com/files/live/sites/shared_arkema/files/downloads/countries/Japan/20230804_Rilsan-Pebax-brochures/RILSAN%C2%AE%20General%20Brochure_size%20reduced.pdf).
248. Kattan, M., a kol., Strain-induced crystallization in uniaxially drawn PETG plates. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. 81(14): p. 3405-3412.
249. Mleziva, J., -, *Polymery : výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. ed. 2000, Praha: Sobotáles.
250. Lindner, M., a kol., Surface energy of corona treated PP, PE and PET films, its alteration as function of storage time and the effect of various corona dosages on their bond strength after lamination. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018. 135(11): p. 45842.
251. Izdebska, J., 1 - Printing on Polymers: Theory and Practice, in *Printing on Polymers*, J. Izdebska and S. Thomas, Editors. 2016, William Andrew Publishing. p. 1-20.
252. van Krevelen, D.W. and K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. 2009: Elsevier Science.
253. Weng, Q., a kol., Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 2016. 45(14): p. 3989-4012.
254. Huang, X., a kol., Highly enhanced thermal conductivity from boron nitride nanosheets and MXene phonon resonance in 3D PMMA spheres composites. *Materials Today Sustainability*, 2023. 21: p. 100269.
255. Boukheit, A., a kol., h-BN Modification Using Several Hydroxylation and Grafting Methods and Their Incorporation into a PMMA/PA6 Polymer Blend. *Nanomaterials*, 2022. 12(16): p. 2735.

256. Söderlind, P., a kol. High-Temperature Thermodynamics Modeling of Graphite. *Applied Sciences*, 2022. 12, DOI: 10.3390/app12157556.
257. Mann, S. and V. Jindal, Thermal expansion in 2D honeycomb structures: Role of transverse phonon modes. 2016.
258. Valentin, A., a kol., Study of phonon modes in silicon nanocrystals using the adiabatic bond charge model. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008. 20.
259. Sun, K., M.A. Strosio, and M. Dutta, Graphite C-axis thermal conductivity. *Superlattices and Microstructures*, 2009. 45(2): p. 60-64.
260. Covestro. Makrolon® 2407. [citováno 26. 8. 2024]; Dostupné z: [https://solutions.covestro.com/en/products/makrolon/makrolon-2407\\_86286874-00009645?SelectedCountry=US](https://solutions.covestro.com/en/products/makrolon/makrolon-2407_86286874-00009645?SelectedCountry=US).