



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# STUDIUM TRANSPORTU TEPLA V OBJEMOVÝCH MATERIÁLECH S ELEKTRICKY VODIVÝMI PŘÍMĚSEMI

STUDY OF HEAT TRANSPORT THROUGH BULK MATERIALS WITH ELECTRIC CONDUCTIVE ADITIVE

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jan Vacula

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2022

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1716/2021 Akademický rok: 2021/22  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Jan Vacula**  
Studijní program: Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

### Název bakalářské práce:

Studium transportu tepla v objemových materiálech s elektricky vodivými příměsemi

### Zadání bakalářské práce:

1. Seznamte se s metodami měření tepelných vlastností objemových materiálů.
2. Modifikujte současnou měřicí aparaturu s ohledem na efektivitu měření
3. Proměřte tranzientní charakteristiky vybraných materiálů s elektricky vodivými příměsemi připravených materiálovým tiskem a stanovte jejich tepelné parametry. Zaměřte se na vliv tepelných ztrát v průběhu měření.
4. Výsledky zpracujte do bakalářské práce.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Jan Vacula  
student

-----  
prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce je zaměřena na studium transportu tepla v objemových materiálech vyrobených z filamentů PLA (kyseliny polylactonové) pomocí 3D tisku. Pro následné aplikace je důležité znát elektrické, dielektrické a tepelné parametry materiálů s různými barvivy, pigmenty a elektricky vodivými příměsemi. Cílem práce je prostudovat především tepelné vlastnosti série a vliv příměsí na tyto vlastnosti. Hlavní náplní je studium tepelných vlastností vzorků. V teoretické části jsou zmíněny různé metody 3D tisku, metody měření tepelných vlastností, a nakonec jsou popsány vlastnosti polymeru kyseliny mléčné. Experimentální část je věnována popisu procesu 3D tisku vzorků k měření a následně je popsána metoda měření tepelných vlastností vytištěných vzorků. Pro vzorky s elektricky vodivými příměsemi byl zjištěn součinitel tepelné vodivosti v rozmezí (0,217–0,292) W/m/K a měrná tepelná kapacita (382,2–1 007,2) J/kg/K. Ukázalo se, že elektricky vodivé materiály (PLA s příměsemi kovů) vykazují velice dobrý součinitel tepelné vodivosti a menší měrnou tepelnou kapacitu, naopak materiály s příměsí barviv a pigmentů vykazují menší součinitel tepelné vodivosti a větší měrnou tepelnou kapacitu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Kyselina polylactonová (PLA), 3D tisk, součinitel tepelné vodivosti, měrná tepelná kapacita, PLA s příměsí barviva, pigmentu, resp. kovu

## **ABSTRACT**

Bachelor thesis is focused on the study of heat transport in bulk materials made from PLA (polylactic acid) filaments by 3D printing. For subsequent applications it is important to know the electrical, dielectric and thermal parameters of materials with different dyes, pigments and electrically conductive additives. The aim of this work is mainly to study the thermal properties of the series and the influence of additives on these properties. The main focus is to study the thermal properties of the samples. In the theoretical part, different 3D printing methods are mentioned, the methods of measuring the thermal properties, and finally the properties of the lactic acid polymer are described. The experimental part is devoted to the description of the process of 3D printing samples for measurements and then the method of measuring the thermal properties of the printed samples is described. For samples with electrically conductive admixtures, the thermal conductivity was found to be in the range of (0,217–0,292) W/m/K and the specific heat capacity was found to be (382,2–1 007,2) J/kg/K. The electrically conductive materials (PLA with metallic admixtures) were found to have a very good thermal conductivity and a smaller specific heat capacity, while the materials with admixtures of dyes and pigments showed a smaller thermal conductivity and a larger specific heat capacity.

## **KEYWORDS**

Polylactic acid (PLA), 3D printing, thermal conductivity, specific heat capacity, PLA with added dye, pigment or metal

VACULA, Jan. Studium transportu tepla v objemových materiálech s elektricky vodivými příměsemi. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/135826>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce prof. Oldřich Zmeškal.

## **ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval panu prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc. za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování bakalářské práce. Současně bych chtěl poděkovat Ing. Přemyslu Menčíkovi Ph.D. a Mgr. Radku Přikrylovi Ph.D. za jejich odbornou pomoc při výrobě systémů pomocí 3D tisku. V neposlední řadě patří obrovské poděkování mé rodině, bez které bych tuto práci nemohl dokončit.

# OBSAH

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 ÚVOD .....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>2 TEORETICKÁ ČÁST.....</b>                                    | <b>8</b>  |
| 2.1 METODY 3D TISKU .....  | 9         |
| 2.1.1 Photopolymerisation .....                                  | 9         |
| 2.1.2 Extrusion-Based Systems (EBS).....                         | 10        |
| 2.1.3 Powder Bed Fusion (PBF) .....                              | 10        |
| 2.1.4 Material Jetting (MJ).....                                 | 11        |
| 2.1.5 Binder Jetting (BJ) .....                                  | 11        |
| 2.1.6 Direct Energy Deposition (DED).....                        | 12        |
| 2.1.7 Sheet Lamination Processes (SLP) .....                     | 12        |
| 2.2 METODY MĚŘENÍ TEPELNÝCH VLASTNOSTÍ .....                     | 13        |
| 2.2.1 Způsoby přenosu tepla .....                                | 13        |
| 2.2.2 Tepelné parametry.....                                     | 14        |
| 2.2.3 Metody měření .....  | 15        |
| 2.2.4 Měření teploty .....                                       | 16        |
| 2.3 KYSELINA POLYMLÉČNÁ .....                                    | 18        |
| 2.3.1 Historie.....  | 18        |
| 2.3.2 Výroba.....  | 18        |
| 2.3.3 Chemické a fyzikální vlastnosti PLA.....                   | 19        |
| 2.3.4 Tepelné vlastnosti .....                                   | 20        |
| 2.3.5 Využití.....   | 21        |
| <b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>                               | <b>23</b> |
| 3.1 VÝROBA VZORKŮ .....  | 23        |
| 3.1.1 Filamenty .....  | 23        |
| 3.1.2 Popis tiskárny .....                                       | 24        |
| 3.1.3 Modely vzorků .....  | 25        |
| 3.2 APARATURA PRO MĚŘENÍ TEPELNÝCH VLASTNOSTÍ.....               | 27        |
| 3.3 POPIS METODY MĚŘENÍ TEPELNÝCH VLASTNOSTÍ .....               | 28        |
| <b>4 VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>                                | <b>29</b> |
| 4.1 STANOVENÍ TEPELNÝCH VLASTNOSTÍ VZORKU PLA – BEZ PŘÍMĚSÍ..... | 29        |
| 4.2 CELKOVÉ VYHODNOCENÍ.....                                     | 36        |
| <b>5 ZÁVĚR .....</b>   | <b>40</b> |
| <b>6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....</b>                            | <b>41</b> |
| <b>7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>                | <b>44</b> |

# 1 ÚVOD

3D tisk, známý jakožto aditivní výrobní technologie, je postup tvoření trojrozměrných objektů pomocí pokládání souvislých vrstev materiálu vrstvu po vrstvě. Tato technologie je interdisciplinární, tudíž do sebe zahrnuje stroje, počítačovou techniku, numerické řízení a materiálové technologie. První zmínky o této technologii pocházejí z konce druhé poloviny 20. století. Od této doby se technologie 3D tisku vyvíjela velmi rychle. V roce 1986 si Charles Hull, spoluzakladatel 3D Systems, Inc., nechal patentovat technologii zvanou stereolitografie (SLA) [1]. Této technologii následně začaly konkurovat další aditivní výrobní procesy, jako jsou například „Powder Bed Fusion“ (PBF), „Fused Deposition Modelling“ (FDM) a inkjet printing. 3D tisk, zahrnující různé metody, materiály a vybavení, se v průběhu let vyvíjel natolik překotným způsobem, že byl schopen ovlivnit výrobní a logistické procesy. Využitím 3D tisku se minimalizují dodatečné výdaje při procesu vývoje a tvorby produktu. Nicméně tento potenciál se v posledních letech naplno využívá v různých průmyslových odvětvích od výroby prototypů až po produkty. Taktéž nedávný vývoj 3D tiskáren pomohl ke snížení cen, a tudíž se tiskárny staly více dostupné pro školní, domácí a laboratorní použití [2].

Mezi širokou škálou materiálů, které se v současné době používají, patří kovy, polymery, keramika a betony. Kyselina polyléčná (PLA) a akrylonitrilbutadienstyren (ABS) jsou nejpoužívanější polymery v 3D tisku kompozitů. Pokročilé kovy a slitiny jsou typicky používané v leteckém průmyslu, jelikož jejich tradiční zpracování je časově náročnější a většinou nákladnější. Keramické materiály se používají hlavně na výrobu 3D lešení a beton při aditivní výrobě budov [2].

Nicméně horší mechanické vlastnosti a anizotropní chování 3D tištěných dílů však stále omezují potenciál velkoplošného tisku. Přesnost vytištěných dílů závisí na použité metodě a rozsahu tisku. Na druhou stranu omezenost materiálů, které lze použít v 3D tisku, poskytuje výzvu při využívání této technologie v různých průmyslových odvětvích. Proto je důležité vyvinout vhodné materiály, ze kterých lze tisknout pomocí 3D tisku. Dalšího vývoje je zapotřebí ke zlepšení mechanických vlastností 3D tištěných dílů [2, 3].

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

Technologie 3D tisku, původně využívaná pro prototypování, se postupně stala důležitější součástí výrobních procesů. Vývoj této technologie umožnil 3D tiskárnám vyrábět a produkovat nástroje a formy, které později najdou uplatnění v tradiční výrobě. V některých případech je možné a ekonomicky výhodné pomocí této technologie vyrábět konečné produkty pomocí 3D tiskáren. V dnešní době, díky domácím 3D tiskárnám, lze vyrábět 3D produkty v prostředí domova [3].

Nejpoužívanější materiály pro 3D tisk jsou v současné době plasty. K tisku lze také využít keramiku a kovové slitiny. Z řad plastů jsou nejdůležitější následující plastové materiály: ABS (akrylonitrilbutadienstyren), PLA (kyselina polylactonová), PET (polyethylentereftalát) a PP (polypropylen). Kvalita konečného výrobku závisí především na velikosti tisknutého objektu, rychlosti tisku a rozlišení. Většina tiskáren, ať už průmyslových nebo spotřebitelských, tiskne pomocí jednoho materiálu najednou, nicméně v posledních letech došlo k vývoji 3D tiskáren, které dokážou kombinovat různé materiály. Například 3D tiskárna Stratasys Objet500 Connex (cena 250 000 USD) dokáže tisknout z více než 100 materiálů (až 14 současně). Tato tiskárna je schopná vyrobit vícedílné objekty, které jsou současně gumové a tuhé, neprůhledné a průhledné. Rozsah produktů 3D tisku je velmi široký a neustále se rozrůstá. Lze vyrábět prototypy, součástky, různé nástroje, hračky, umění, hudební instrumenty. 3D tiskárny mohou být dokonce použity i pro tisk dalších 3D tiskáren [3, 4].

Důležitou fází 3D tisku je vytvoření digitálního modelu, který má být vytištěn. To se obvykle provádí pomocí počítačového modelovacího softwaru, „Computer-Assisted Design“ (CAD), nebo pomocí specializovaných online služeb nabízených některými platformami pro 3D tisk, jako jsou Thingiverse, Shapeways. K vytvoření modelů lze také použít 3D skenery [3].

V teoretické části budou nejprve zmíněny různé metody 3D tisku, rozdělené podle způsobu použité technologie. V další části budou popsány metody měření tepelných vlastností.



## 2.1 Metody 3D tisku

Aditivní výroba je kreativní technologie schopná ovlivnit světový výrobní průmysl. Díky rychlému vývoji nových technologií aditivní výroby je možné aplikovat tento styl výroby v mnoha odlišných oborech. V následující podkapitole jsou nejrůznější technologie popsány podle postupu výroby [3].

- Photopolymerisation
  - Stereolithography (SLA)
  - Digital Light Processing (DLP)
- Extrusion-Based Systems (EBS)
- Fused Deposition Modeling (FDM)
- Powder Bed Fusion (PBF)
  - Selective laser sintering (SLS)
  - Electron Beam Melting (EBM)
  - Selective laser Melting (SLM)
- Material Jetting (MJ)
  - Multi-jet Modelling
- Binder Jetting (BJ)
  - 3D printing
- Direct Energy Deposition (DED)
  - Laser Engineering Net Shape (LENS)
- Sheet Lamination Processes (SLP)
  - Laminated Object Manufacturing (LOM)

### 2.1.1 Photopolymerisation

Fotopolymerizace je proces aditivní výroby, který tvoří 3D objekt pomocí (kapalné) polymerní pryskyřice. Tento proces je využíván k produkci prototypů, modelů a vzorů díky polymerizaci fotopolymerní pryskyřice pomocí UV laseru.

Nejpoužívanější typ fotopolymerizačního procesu je **stereolitografie** (SLA). UV záření iniciuje řetězovou reakci na povrchu pryskyřice nebo monomerní sloučeniny. Monomery (převážně na bázi akrylové/epoxidové) jsou UV aktivní, tudíž po kontaktu s UV zářením a aktivaci dochází k polymerizaci. Po polymerizaci vrstva pryskyřice ztuhne. Nezareagovaná část pryskyřice se odstraní po dokončení tisku. Některé takto vyrobené struktury potřebují podpůrnou síť, aby se zabránilo deformaci vytisknutého objektu. Tyto opory se skládají ze

stejného materiálu jako vytisknutý objekt a mohou být odstraněny pomocí ostrých předmětů. Po ukončení tisku se vzniklý objekt ponoří do chemické lázně, aby byl odstraněn případný nadbytek pryskyřice. Výhodou stereolitografie je vysoká přesnost a hladký povrch výsledného objektu. Nevýhodou této technologie je potřeba podpurných struktur a následné zpracování po vytvrzení. Stereolitografie našla uplatnění v elektronice, leteckém průmyslu a ve zdravotnictví [2, 5].

**Digital Light Processing (DLP)** využívá pryskyřici, ze které lze vytvořit jednotlivou vrstvu prostřednictvím prostorově řízeného tuhnutí pomocí světla z digitálního projektoru (UV, bílé světlo). Tato technologie je velmi rychlá, a proto bývá ve světě velmi atraktivní. Kromě toho je možné přizpůsobit výsledné vlastnosti tisknutého objektu změnou vlastností použité pryskyřice. Tímto způsobem je možné dosáhnout velké rozmanitosti systémů pro výrobu struktur s pokročilými vlastnostmi a funkcemi [6].

### **2.1.2 Extrusion-Based Systems (EBS)**

Tyto systémy jsou využívány pro výrobu prototypů a nízkoobjemových funkčních dílů. Výsledný 3D objekt je tvořený skládáním jednotlivě jdoucích vrstev na sebe, což nabízí výhodu při výrobě složitých dílů s kratší dobou životnosti. Nejznámější technologie na bázi vytlačování materiálu je Fused Deposition Modeling (FDM). Proces FDM byl uveden na trh na začátku 90. let společností Stratasys Inc., USA. Kvalita výrobků vyrobených metodou FDM závisí především na pečlivém výběru procesních parametrů. Tato pokročilá výrobní technologie používá pro výrobu dílů datový soubor CAD (Computer Aided Design). Během tohoto procesu se materiál roztaví do kapalného stavu a pomocí tiskové hlavy se selektivně nanáší tryskou, která sleduje geometrii produktu, aby se 3D díly vytvářely přímo z CAD modelu způsobem vrstva po vrstvě. Pro tento způsob výrobního procesu se nejvíce používá akrylonitrilbutadienstyren (ABS), polykarbonát (PC) a jejich směs PC-ABS [8].

### **2.1.3 Powder Bed Fusion (PBF)**

Powder Bed Fusion je pokročilá technologie, která využívá také CAD model k tvorbě 3D objektu. Tento styl aditivní výroby využívá laserový nebo elektronový paprsek jako zdroje tepelné energie pro ozařování, fúzi a tavení práškových částic. Nejpoužívanější zdroje jsou různé typy laserů [9].

V případě **Selective Laser Sintering (SLS)** lze nanášet prášek na plošinu válečkovým mechanismem v okamžiku, kdy se píst pro dávkování prášku pohybuje nahoru. Následně

laserový paprsek dokáže selektivně skenovat práškové částice v závislosti na 3D CAD datech a zformovat první vrstvu pomocí slinování částic prášku. Druhá vrstva o požadované tloušťce se nanese na první vrstvu a stejným principem se zformuje vrstva druhá. Proces se může opakovat až do úplného vybudování 3D objektu. V některých případech lze využít i laser na bázi CO<sub>2</sub>. Při využití kovového SLS procesu se využívá směs prášků. Tato směs se skládá z jednoho prášku s nízkou teplotou tání a další s vysokou teplotou tání. Při procesu se prášek s nízkou teplotou tání částečně roztaví a vytvoří vazby s neroztaveným práškem s vysokou hodnotou teploty tání [9].

Další typ PBF je **Selective Laser Melting process** (SLM). Proces SLM je velmi podobný jako u SLS procesu, kromě toho, že dochází k tavení prášku místo slinování. Tímto se sníží doba výrobního cyklu komplexních dílů. SLM díly mají excelentní mechanické vlastnosti. Vady a defekty mohou být identifikovány a vyhodnoceny [9].

**Electron Beam Melting** (EBM) proces je dalším typem, ve kterém se využívá elektronový paprsek jako zdroj pro tavení kovových prášků. V EBM jsou elektrony emitovány ze zahřátého wolframového vlákna vysokou rychlostí. Trajektorii těchto elektronů lze ovládat pomocí dvou magnetických polí [9].

#### 2.1.4 Material Jetting (MJ)

Material Jetting proces využívá inkoustovou tiskovou hlavu k dávkování kapiček materiálu na stavební plošinu vrstvu po vrstvě. Různé varianty tiskových hlav mohou být použity k tisku objektů s odlišnými materiály. Podpůrné struktury jsou použity pro tělesa se složitou geometrií. Tyto podpůrné struktury mohou být odstraněny ponořením do kapaliny na vodní bázi. Běžně se využívají polymery díky jejich viskóznímu charakteru. Vyrobené součástky jsou vyrobeny s velkou přesností, jejich povrchy jsou jemné a lze vyrábět barevně odlišné produkty. Nicméně vlastnosti materiálu nedosahují stejných kvalit jako to je u procesů SLA. Material Jetting lze využít k výrobě prototypů, na kterých je následně zkoumán tvar [5].

#### 2.1.5 Binder Jetting (BJ)

Binder Jetting je aditivní výrobní proces, který používá dva materiály: práškový materiál a tekuté pojivo. Tento styl výroby je schopen vytvořit 3D objekty jakéhokoliv tvaru využitím rozmanitosti materiálů, jako jsou například kovy, kompozity, keramika, písek a polymery [5].

3D Printing je proces vyvinutý univerzitou MIT (Massachusetts Institute of Technology) v roce 1993. Tento proces se vyznačuje schopností tisknout objekty s pevnými vrstvami a je

nákladově efektivní v porovnání s ostatními technikami aditivní výroby. Na druhou stranu objekty vyrobené tímto procesem, jsou křehké a jejich mechanické vlastnosti jsou velmi omezené. Proces je využíván při výrobě prototypů, v architektuře a ve výrobě spotřebního zboží [5].

### **2.1.6 Direct Energy Deposition (DED)**

Direct Energy Deposition je aditivní výrobní proces, který zahrnuje tavení kovového prášku pomocí vysoce výkonného laserového paprsku. Technologie DED je interdisciplinární, využívá laserovou technologii, počítačový software pro design CAD, robotiku, senzory a práškovou metalurgii. Tento proces upoutal pozornost v posledních letech díky svému potenciálu v různých procesech zpracování materiálu, jako je třeba kovový povlak, oprava drahých součástek a prototypování. Využívá se ocel, nerezová ocel, titan, nikl a slitiny kobaltu [5, 6].

**Laser Engineering Net Shaping (LENS)** je jedna z technik Direct Energy Deposition. LENS byla vyvinuta v laboratořích Sandia National Laboratories. Jak už bylo řečeno, tento proces vytváří kovové díly o komplexních geometriích z CAD dat pomocí kovového prášku a vysoce výkonného laserového paprsku. V tomto procesu se používá víceosá tryska. Celý proces probíhá ve vakuu nebo v inertoní atmosféře [5].

### **2.1.7 Sheet Lamination Processes (SLP)**

Během tohoto procesu dochází ke spojování listů materiálu dohromady. Často používané materiály jsou papír, plasty a kovy. Rozlišujeme více druhů mechanismů jako jsou adhezivní lepení, tepelné lepení a ultrazvukové svařování. **Laminated Object Manufacturing (LOM)** a **Ultrasonic Additive Manufacturing (UAM)** jsou dvě hlavní techniky tohoto procesu. V případě LOM, vyvinutého Helisys Inc., je plastický materiál laminován (vrstven) vrstvu po vrstvě pomocí tepla a tlaku. Následně je nařezán laserem do požadovaného tvaru. Ultrasonic Additive Manufacturing využívá kovové listy, které jsou vrstvu po vrstvě ultrazvukově svařovány. Tato technika vyžaduje CNC obrábění během procesu svařování [3]. Výhodou tohoto procesu, v porovnání s ostatním AM procesy, je rychlost a efektivita nákladů na tisk. Sheet Lamination Processes umožňuje výrobu velkých objektů, jelikož produkce 3D objektů nevyžaduje chemické reakce. Avšak nevýhodou tohoto procesu je menší přesnost při výrobě, než tomu je u SLS. Finální povrchová úprava se liší podle použitého materiálu [5].

## 2.2 Metody měření tepelných vlastností

### 2.2.1 Způsoby přenosu tepla

Přenos tepla může probíhat třemi základními způsoby: vedením, prouděním a sáláním. První a druhý způsob přenosu tepla se vyskytuje v hmotných látkách, zatímco třetí způsob se uplatňuje ve vakuu. V průmyslu je důležité dbát na tepelné procesy, které jsou z energetického hlediska velmi významné. Rozlišujeme sdílení tepla žádoucí a nežádoucí. K žádoucímu sdílení tepla dochází v okamžiku, kdy potřebujeme využít sdílení tepla k provedení reakce nebo k předehřátí vzduchu pomocí spalin. Nežádoucí sdílení tepla pak nastává v momentě při sdílení tepla do okolí. V případě trubek dochází k úniku tepla do okolí a vznikají ztráty, které lze snížit přidávkem izolační vrstvy kolem trubky [10].

#### *Sdílení tepla vedením*

Mechanismus sdílení tepla vedením spočívá v předávání kinetické energie mezi molekulami a elektrony vlivem teplotních rozdílů. V místech s vyšší teplotou je kinetická energie molekul a elektronů vyšší než v místech s nižší teplotou. K přenosům energie dochází z molekuly na molekulu, tudíž záleží na vlastnostech a vzdálenosti molekul. Tento mechanismus sdílení tepla lze pozorovat u látek pevných, kapalných i plyných. Vedení tepla v pevných látkách lze vyjádřit Fourierovým zákonem vedení tepla, jak znázorňuje rovnice (1)

$$q_0(r) = \operatorname{div} \mathbf{q} = \operatorname{div}(-\lambda \operatorname{grad} T) = -\lambda \Delta T, \quad (1)$$

kde  $q_0(r)$  označuje měrný výtěžek tepelného zdroje ( $\text{J}/\text{m}^3/\text{s}$ ),  $\mathbf{q}(r)$  je hustota tepelného průtoku ( $\text{J}/\text{m}^2/\text{s}$ ),  $T(r)$  je teplota (K) a  $\lambda$  je součinitel tepelné vodivosti ( $\text{W}/\text{m}/\text{K}$ ) [10, 11].

#### *Sdílení tepla prouděním*

Principem mechanismu sdílení tepla prouděním je přenos energie z místa o vyšší teplotě na místo o nižší teplotě pomocí cirkulačního a turbulentního pohybu částic. Tento mechanismus sdílení je o řád až dva intenzivnější než v případě sdílení tepla vedením. Taktéž je důležité zmínit, že tyto dva mechanismy probíhají současně v pohyblivém prostředí. Přestup tepla lze vyjádřit pomocí empiricky popsaného Newtonova ochlazovacího zákona

$$q = \alpha_A \left| \langle t_A \rangle - t_{wA} \right|, \quad (2)$$

kde  $\alpha_A$  vyjadřuje součinitel přestupu tepla na straně tekutiny ( $\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$ ),  $\langle t_A \rangle$  je střední teplota tekutiny (K),  $t_{wA}$  je teplota povrchu stěny na straně tekutiny (K) [10].

Proudění tepla v tekutinách vzniká z různých teplot molekul v kapalinách. Pohyb molekul lze popsat pomocí Fickových zákonů

$$q_m(r) = \operatorname{div} \mathbf{q}_m = \operatorname{div}(-D \operatorname{grad} \rho) = -D \Delta \rho, \quad (3)$$

kde  $q_m(r)$  značí měrný výtěžek tepelného zdroje ( $\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$ ),  $\mathbf{q}_m(r)$  je hustota hmotnostního průtoku ( $\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$ ),  $\rho(r)$  hustota ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) a  $D$  je difúzní koeficient ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) [11].

### ***Sdílení tepla sáláním***

Sáláním se označuje mechanismus přenašení energie ve formě elektromagnetického vlnění z jednoho tělesa na druhé. V tělese vyzařujícím energii do druhého tělesa, dochází k transformaci vnitřní energie na energii radiační. Těleso, které přijímá energii, přemění přenesenou radiační energii, jež se nachází na povrchu, na vnitřní energii. Intenzitu tepelného toku, kterým se definuje kvantitativně tento proces lze vyjádřit následovně

$$q = C_0 \varepsilon_e \left( \frac{T}{100} \right)^4, \quad (4)$$

kde  $C_0$  vyjadřuje koeficient úměrnosti,  $\varepsilon_e$  sálavost (emisivitu),  $T$  termodynamickou teplotu tělesa [10]. Ve vakuu lze sálání popsat pomocí Kirchhoffova radiačního zákona

$$q_e(r) = \operatorname{div} \mathbf{H}_e = \operatorname{div}(-a \operatorname{grad} w) = -a \Delta w, \quad (5)$$

kde  $q_e(r)$  značí měrnou hustotu výkonu zdroje tepla ( $\text{J}/\text{m}^3/\text{s}$ ),  $\mathbf{H}_e(r)$  je intenzita vyzařování ( $\text{J}/\text{m}^2/\text{s}$ ),  $w(r)$  je hustota zářivé energie ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) a  $a$  je teplotní vodivost ve vakuu ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) [11].

## **2.2.2 Tepelné parametry**

### ***Tepelná vodivost***

Jedná se o schopnost látky vést teplo. Tato schopnost je především materiálovou vlastností. Závisí na teplotě a tlaku, ale také na skupenství zkoumané látky. Tepelnou vodivost lze vyjádřit empirickým tvarem Fourierova zákona vedení tepla, rovnice (1). V případě prostorového toku se upřednostňuje vektorový zápis

$$q = -\lambda \nabla T = -\lambda \operatorname{grad} T \quad [10]. \quad (6)$$

V rovnici (6) lze nahradit hustotu tepelného toku  $q$  podílem výkonu ohřevu  $P$  s plochou zdroje ohřevu  $S$  a  $\operatorname{grad} T$  lze vyjádřit jako podíl rozdílu teplot s tloušťkou vzorku. Z takto upravené rovnice (6) lze vyjádřit měrnou tepelnou konduktanci

$$\lambda = \frac{P}{\Delta T} \frac{h}{S}, \quad (7)$$

kde  $P$  je výkon elektrického zdroje tepla,  $S$  je plocha zdroje ohřevu/chlazení [12].

### ***Tepelná kapacita***

Při ohřevu termodynamické soustavy je důležité vědět, jaké množství tepla potřebujeme k tomu, aby se soustava ohřála o určitou teplotu. Proto se zavádí údaj tepelná kapacita, která nám zprostředkovává informaci o množství potřebného tepla k ohřevu soustavy o jeden teplotní stupeň ( $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{K}$ ). Jelikož se jedná o extenzivní veličinu, je vhodnější vztáhnout tepelnou kapacitu na jednotkové množství látky – 1 mol nebo 1 kg [13].

Měrná tepelná kapacita – udává množství tepla potřebného k ohřátí 1 kg látky o jeden teplotní stupeň ( $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{K}$ ).

$$dQ = mc_p dT, \quad (8)$$

kde  $dT$  je změna teploty způsobená dodáním tepla  $dQ$  do systému. Jednotka měrné tepelné kapacity je  $\text{J/kg/K}$ .

Za konstantního tlaku lze definovat měrnou tepelnou kapacitu následovně

$$c_p = \frac{P}{m(dT/dt)}, \quad (9)$$

kde  $dQ = Pdt$  vyjadřuje dodanou tepelnou energii do vzorku v časovém intervalu  $dt$  [12].

### ***Tepelná vodivost (tepelná difuzivita)***

Parametr, který určuje rychlost, kterou se teplo šíří v tělese vedením, se nazývá teplotní vodivost. Vyjadřuje schopnost látky vyrovnávat rozdílné teploty při neustáleném šíření tepla vedením v homogenním prostředí. Je definována jako

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}, \quad (10)$$

kde  $\lambda$  je součinitel tepelné vodivosti ( $\text{W/m/K}$ ),  $\rho$  je hustota ( $\text{kg/m}^3$ ) a  $c_p$  je měrná tepelná kapacita ( $\text{J/kg/K}$ ). Jednotka teplotní vodivosti je  $\text{m}^2/\text{s}$  [10].

### **2.2.3 Metody měření**

Tepelná vodivost  $\lambda$  a teplotní vodivost  $a$  jsou vlastnosti přenosu tepla, na rozdíl od měrné tepelné kapacity a entalpie, které jsou vlastnostmi stavu. K měření  $\lambda$  a  $a$  musí být vzorek vystaven tepelnému toku, jehož průběh je známý. Teplotní pole generované tepelným tokem je popsáno pomocí Fourierovy rovnice tepla

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T), \quad (11)$$

kde  $\rho$  označuje hustotu,  $c$  je měrná tepelná kapacita,  $\lambda$  je měrná tepelná vodivost [14].

Rovnice (11) vychází z Fourierova zákona vedení tepla rovnice (6), její tvar lze přepsat s použitím rovnice teplotní vodivosti

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\Delta T. \quad (12)$$

### **Stacionární podmínky**

V případě ustáleného stavu je parciální derivace  $\partial T/\partial t$  rovna nule, tudíž se předchozí rovnice redukuje na Laplaceovu rovnici

$$\nabla(\lambda\nabla T) = 0, \quad (13)$$

Rovnice (13) obsahuje pouze měrnou tepelnou vodivost, tudíž pomocí stacionárních metod lze určit pouze  $\lambda$ , vlastnosti  $\rho$  a  $c$  nemají vliv na teplotní pole.

Stacionární metody zahrnují časově nezávislý tepelný tok generovaný pomocí zdroje tepla a chladiče mající teploty  $T_1$  a  $T_2$ . Pokud je známo teplotní pole  $T$  a tepelný tok  $q$ , pak lze získat měrnou tepelnou vodivost z Fourierova zákona vedení tepla viz rovnice (6).

Tepelný tok lze získat pomocí tepla dodaného tepelným zdrojem nebo přijatého chladičem. Případné srovnání se standardním materiálem o známé měrné teplotní vodivosti lze vytvořit pomocí rovnice kontinuity na hranici mezi těmito dvěma materiály

$$-q = \lambda\nabla T = \lambda_s\nabla T_s \quad [14]. \quad (14)$$

### **Tranzientní podmínky**

Během tranzientních podmínek je parciální derivace  $\partial T/\partial t$  nenulová, což způsobuje, že vlastnosti  $\rho$ ,  $c$ ,  $\lambda$  ovlivňují teplotní pole. Tyto tranzientní metody mohou určit jak  $\lambda$ , tak součin  $\rho c$ , tudíž teplotní vodivost. Metody jsou založeny na podrobení vzorku časově závislému tepelnému toku a monitorování jedné nebo více teplot uvnitř vzorku nebo měření teploty na povrchu vzorku [14].

#### **2.2.4 Měření teploty**

Existuje široká škála technik pro měření teploty, využívající různé jevy jako např. termoelektřina a teplotně závislé změny odporu elektrického vodiče. V této části budou popsány různé detektory, pomocí kterých měříme teplotu.

#### **Termočlánky**

Termočlánky jsou označovány za jedny z nejpoužívanějších detektorů, jelikož jsou schopné měřit teploty mezi  $-270$  a  $3\,000$  °C. Taktéž se vyznačují nízkou cenou, jednoduchostí a malou velikostí. Jsou dostatečně citlivé pro mnoho aplikací díky jejich



rychlosti odezvy. Základem těchto zařízení je Seebeckův jev. Jedná se o generování elektromotorického napětí na kontaktu dvou různých vodičů, na kterých se vytváří teplotní gradient. Termočlánky lze klasifikovat následovně: ušlechtilé kovy, kovy, vysokoteplotní nebo žáruvzdorné kovy a nekovy. Ušlechtilé kovy jsou relativně inertní, avšak platina oxiduje při 600 °C. Existují různé typy termočlánků, tři z nich jsou uvedené v následující tabulce (Tabulka 1) [15].

*Tabulka 1: Přehled standardizovaných termočlánků [15]*

| Teplotní rozsah (°C) | Označení | Dvojice kovů  |
|----------------------|----------|---|
| -196 → 700           | J        | Železo/ konstantan (slitina mědi a niklu)   |
| -250 → 1 100         | K        | Slitina niklu a chromu/slitina niklu a hliníku (chromel/alumel)                     |
| 0 → 1 250            | N        | Slitina niklu, chromu a křemíku/ slitina niklu, křemíku a hořčíku (nicrosil/nickel) |

### **Termistory**

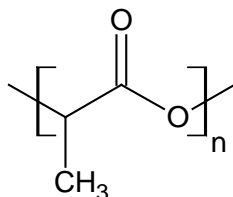
Termistor se skládá z polovodiče, jehož odpor je citlivý na teplotu. Moderní termistory jsou obvykle směsí oxidů niklu, manganu, železa, mědi, kobaltu, hořčíku a také dopovaná keramika. Vyrábějí se slinováním částic v řízené atmosféře. Termistory mohou mít kladný, nebo záporný teplotní koeficient. Teplotní odporová charakteristika je 1 V/0,01 °C. Nevýhodou termistorů je jejich náchylnost k dekalibraci a driftu v důsledku změn polovodičového materiálu [15].

### **Odporové teploměry**

Teplotní závislost elektrického odporu je základním principem mnoha zařízení. Odpor vodiče souvisí s teplotou, jelikož volné elektrony a vibrace atomové mřížky jsou taktéž teplotně závislé. Teoreticky by každý vodič mohl být použit jako odporové teplotní zařízení, „resistance temperature device“ (RTD). Z praktického hlediska, kdy se bere v potaz cena, teplotní součinitel odporu a schopnost odolávat oxidaci, se nejvíce využívá měď, zlato, nikl, platina a stříbro. Měď je relativně levná a používá se pro teplotní rozsah od (-100 do 100) °C. Nikl a jeho slitiny jsou levné mají vysoké odpory a vysoké hodnoty teplotního součinitele odporu. Hodnota odporu platiny je šestkrát vyšší než hodnota odporu mědi. Platina je relativně nereaktivní a používá se pro teploty mezi (-260 a 962) °C. Další výhodou platiny je přiměřeně lineární závislost odporu na teplotě pro teplotní rozsah nula až sto stupňů celsia, kde je chyba menší jak 0,4 °C při 50 °C [15].

## 2.3 Kyselina polymléčná

V posledních letech je věnována velká pozornost biodegradabilním polymerům díky jejich široké škále možností aplikací v biomedicínských, obalových a zemědělských technikách. Nejpopulárnější biodegradabilní polymery jsou kyselina polymléčná (Obr. 1), z anglického polylactic acid (PLA), polykaprolakton (PCL) a polyhydroxybutyrát (PHB). Nejvýznamnější z této trojice polymerů je v našem případě kyselina polymléčná, pomocí které budeme vytvářet 3D objekty a následně zkoumat jejich vlastnosti [16].



Obr. 1: Struktura polymeru kyseliny mléčné

### 2.3.1 Historie

První PLA s nízkomolekulární hmotností syntetizoval americký chemik Carothers v roce 1932. Polymer byl získán zahříváním kyseliny mléčné ve vakuu. Další práce společnosti DuPont vyústila v produkt s vyšší molekulovou hmotností patentovaný v roce 1954. V roce 1972 se dostala na trh vysokopevnostní nit VICRYL od společnosti Ethicon. Tato nit je kopolymerem kyseliny glykolové a kyseliny mléčné v poměru 90:10. Polymer kyseliny mléčné v kombinaci s jinými komonomery, jako je kaprolakton nebo zmíněná kyselina glykolová, poskytl zajímavé materiály, které by mohly poskytnout nezbytné chování jako biomateriály. Ve většině biodegradabilních kompozitech je PLA jednou z důležitějších složek [17, 18].

### 2.3.2 Výroba

Při výrobě PLA se využívají dvě metody přípravy kyseliny mléčné, chemická syntéza založená na petrochemické surovině a fermentace sacharidů. Ačkoliv první metoda byla bližší chemikům, tak fermentace sacharidů je v dnešní době nejpoužívanější metoda (>90 %). Při těchto metodách se kyselina mléčná nachází ve dvou enantiomerech L- a D-. Chemickou cestou vzniká 50/50 opticky neaktivní směs L a D. V porovnání s druhou metodou, pomocí fermentace, vzniká převážně L-izomer kyseliny mléčné [17].

Monomery kyseliny mléčné, syntetizované pomocí dvou popsaných metod, se následně polymerizují a vznikají polymery PLA. Využívá se přitom řada polymeračních procesů. Jedná se zejména o polykondenzaci, polymerizaci s otevíráním kruhu a azeotropickou dehydratační

kondenzační reakci. Polykondenzace je nejlevnější cesta, ale je obtížné získat vysokomolekulární PLA bez rozpouštědel. Komerční roztoky kyseliny mléčné jsou nejprve destilovány za sníženého tlaku při vysokých teplotách. Výsledný produkt je následně smíchán s katalyzátorem a rozpouštědlem a plněn do zahříváního reaktoru. Jelikož se jedná o polykondenzaci, tak vzniká vedlejší produkt, voda, která se postupně odstraňuje azeotropicky. Vzniklý polymer se rozpustí v rozpouštědle a vysráží se dvakrát v přebytku methanolu.

Nejpoužívanějším katalyzátorem je v tomto případě chlorid cínatý, který se může na konci reakce regenerovat. Při této reakci vzniká polymer o malé až střední molekulové hmotnosti. Pro výrobu polymeru o požadované molekulové hmotnosti lze použít vazebná činidla, jako jsou izokyanáty, epoxidy nebo peroxidy [17].

Při využití azeotropické dehydratativní polykondenzace kyseliny mléčné vzniká PLA o vysoké molekulové hmotnosti bez nutnosti použití vazebních činidel [17]. Další možností je ring-opening polymerizace, při které dochází k otevírání kruhu laktidu (cyklický diester kyseliny mléčné) v přítomnosti katalyzátoru. Tato chemická příprava byla nejpoužívanější metodou, jak získat vysokomolekulární PLA. Tato metoda se skládá ze tří kroků. Nejprve proběhne polykondenzace monomerů kyseliny mléčné. Následně se depolymerizuje vzniklý polymer kyseliny mléčné o malé molekulové hmotnosti a vznikne laktid. Posledním krokem je polymerizace laktidu s otevřením kruhu. Vzniká PLA o kontrolované hodnotě molekulární hmotnosti. Molekulární hmotnosti PLA polymeru, připravené pomocí polymerizace s otevřením kruhu, mohou být řízeny časem, teplotou a typem katalyzátoru. Stejným způsobem lze řídit výsledný poměr D- a L- izomerů.

### **2.3.3 Chemické a fyzikální vlastnosti PLA**

Polymer kyseliny mléčné je nejvíce studovaným a nejpoužívanějším biologicky odbouratelným alifatickým polyesterem v historii lidstva. Z řad biopolymerů je nejzajímavější, jelikož výchozí monomer lze vyrobit z netoxických obnovitelných surovin, a dokonce i z přirozeně se vyskytujících organických kyselin [19].

Tabulka 2: Fyzikální vlastnosti komerčního amorfního PLA (poměr L:D 96:4) [19]

| Veličina  | Hodnota      |
|---|--------------|
| Teplota skelného přechodu ( $T_g$ )               | 55 °C        |
| Teplota tání ( $T_m$ )                            | (165–180) °C |
| Měrná tepelná kapacita ( $c_p$ ), 55 °C           | 1 590 J/kg/K |
| Součinitel tepelné vodivosti ( $\lambda$ ), 48 °C | 0,111 W/m/K  |

Tabulka 3: Mechanické vlastnosti komerčního amorfního PLA (poměr L:D 96:4) [19]

| Veličina                  | Hodnota |
|---------------------------|---------|
| Pevnost v tahu            | 59 MPa  |
| Pevnost v ohybu           | 106 MPa |
| Prodloužení při přetržení | 7 %     |
| Mez kluzu                 | 70 MPa  |

#### 2.3.4 Tepelné vlastnosti

PLA je amorfni až semikrystalický polymer s teplotou skelného přechodu přibližně 55 °C a teplotou tání 180 °C. Tepelné vlastnosti tohoto polymeru mohou být ovlivněny odlišnými strukturálními parametry. Závislost mezi  $T_g$  a molekulovou hmotností je popsána Floryho-Fox rovnicí (15):

$$T_g = T^\infty - \frac{K}{M_n}, \quad (15)$$

kde  $T^\infty$  je teplota skelného přechodu při teoretické nekonečné molekulové hmotnosti,  $M_n$  je číselně střední molekulová hmotnost a  $K$  je konstanta související s volným objemem koncových skupin polymerního řetězce.

Krystalinita se stanovuje pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) měřením měrného skupenského tepla tání,  $\Delta H_m$ , a entalpie krystalizace  $\Delta H_c$ . Krystalinita ( $C$ ) může být stanovena rovnicí (16):

$$C = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{93,1} \cdot 100 (\%), \quad (16)$$

kde konstanta, 93,1 J/g je hodnota  $\Delta H_m$  pro 100 % krystalický PLLA (L-izomer) nebo PLDA (D-izomer) homopolymer [17, 19].

### 2.3.5 Využití

V posledních letech dochází k vývoji polymerních biodegradabilních materiálů, které by nahradily denně používané tradiční plastové materiály, např. polyethylen, polypropylen. Kyselina polymléčná zaujímá velmi slibnou pozici, jelikož se jedná o polyester s řízenou degradací. Biokompatibilita, nízká cena a dobré materiálové vlastnosti zajistily uplatnění v mnoha oblastech použití.

V lékařské oblasti lze použít PLA k dodávání léků nebo lze vyrobit ortopedické vybavení [17]. Zdravotnické prostředky vyrobené z PLA mají možnost pomalu degradovat po splnění své funkce v těle. Díky této vlastnosti se eliminuje nutnost druhé operace a zároveň problémy v souvislosti s bakteriální infekcí a nepříznivé imunitní reakce. Proces degradace PLA je jednoduchá hydrolyza esterové vazby bez přítomnosti enzymů, které by musely reakci katalyzovat. Další uplatnění nachází tento materiál v systémech, které umožňují dopravu léků do těla. Způsob podání je pokaždé opakované dávkování v rámci hodin nebo dní. V dnešní době se zaměřuje na rychlost uvolnění pomocné látky a cílení obsahu medikamentu do míst, kde je potřeba. Hlavní metodou takto dlouhodobě řízeného uvolňování je dosaženo kombinací farmaceutických sloučenin s biologicky odbouratelnými nosiči. Biodegradabilní polymery byly použity jako transportní nosiče pro biologicky aktivní látky díky jejich biologické dostupnosti, lepšímu zapouzdření, řízenému uvolňování a nižší toxicitě než tradiční nosiče. PLA má dlouhou dobu degradace vhodné pro aplikace s dlouhodobým uvolňováním. Kopolymer PLGA (kopolymer kyseliny glykolové a mléčné) má na rozdíl od PLA kratší dobu degradace, tudíž se hodí pro aplikace s kratším časem uvolnění. Rychlost degradace těchto polymerních nosičů lze urychlit vysokou hydrofilitou, nižší krystalinitou. Pro kratší dobu, až do jednoho měsíce, se preferuje amorfní polymer s dobrou hydrofilitou, pro delší dobu, 1–6 měsíců se využívá amorfního polymeru o vysoké hodnotě molekulové hmotnosti [21].

Další uplatnění nachází PLA při výrobě fólií. V posledním desetiletí se značně rozvinula tato technologie, kdy lze vyrábět orientované a flexibilní fólie z PLA. Orientované fólie se vyrábí pomocí extruzního lítí s tažením při řízené krystalizaci. Výsledné vlastnosti výrobku jsou následující: průhlednost, přiměřená pevnost, odolnost vůči teplu a nárazu. Tyto vlastnosti umožňují vyrábět produkty z PLA, jako jsou tašky, láhve, jednorázové nápoje, šálky a příbory. Nicméně orientované PLA fólie mají tendenci praskat, jelikož v místě přehybu vznikají deformace, které následovně zapříčiní prasknutí. Křehkost je hlavní nevýhodou PLA fólií. Flexibilní PLA fólie smíchané se změkčovadly nebo jinými houževnatými materiály

mohou toto omezení překonat na úkor ztráty některých užitečných vlastností. Je prokázáno, že lze omezit křehkost smícháním s polykaprolaktonem (PCL), jelikož dochází ke zmenšení napětí a zlepšení mechanismu disipace, při kterých dochází ke tvorbě mnohačetných trhlin. Flexibilní PLA fólie se často využívají jako materiály šetrné k životnímu prostředí, kompostovatelné alternativy k LDPE a HDPE [21].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části bakalářské práce byly vyrobeny vzorky pomocí technologie „Fused Deposition Modeling“ (FDM) a následně byly proměřeny jejich tepelné vlastnosti v závislosti na druhu příměsí. Jednalo se především o barviva, která ovlivňují výsledné vlastnosti vytištěných komponent, tepelně vodivé příměsi pro tisk cely pro měření vlastností materiálů se změnou fáze „Phase Change Materials“ (PCM) a elektricky vodivé příměsi (měď, bronz, ocel, uhlík) elektrod pro měření elektrických vlastností tenkovrstvých polovodičových systémů. Ke správnému návrhu takto definovaných systémů je nutné stanovit tepelné parametry použitých PLA materiálů s ohledem na aplikaci. Materiál použitý při měření nesmí ovlivňovat průběh měření. Taktéž je důležité znát oblast použití těchto materiálů.

#### 3.1 Výroba vzorků

##### 3.1.1 Filamenty

K zhotovení zkoumaných vzorků byly použity PLA filamenty obsahující barevné pigmenty od společnosti Print With Smile a obsahující kovové prášky od společnosti ColorFabb. Jednalo se o příměsi mědi, bronzu a oceli. Následně byl použit filament Proto-Pasta, který obsahuje uhlíkové částice.

##### *Filamenty barevné – Print With Smile*

*Tabulka 4: Dostupné vlastnosti filamentu od společnosti Print With Smile*

| Vlastnosti             | Filament Proto-Pasta   |
|------------------------|------------------------|
| Hustota                | 1,24 g/cm <sup>3</sup> |
| Pevnost v tahu         | 63 MPa                 |
| Prodloužení v tahu     | 4 %                    |
| Modul pevnosti v ohybu | 3 500 MPa              |

##### *Filamenty ColorFabb*

Tyto tiskové struny obsahují vysoký podíl kovových částic (až 80 %). Jedná se o vysoce kvalitní PLA filamenty, které byly speciálně vyvinuty pro estetické tisky. Během tisku vzorků z těchto filamentů bylo doporučeno použít tvrzenou trysku, jelikož vysoký obsah kovových částic činí tyto filamenty poměrně abrazivní pro normálně používané mosazné trysky.

Tabulka 5: Srovnání dostupných vlastností filamentů s kovovými částicemi [22, 23, 24]

| Fyzikální vlastnost              | SteelFill | CopperFill | BronzeFill |
|----------------------------------|-----------|------------|------------|
| Hustota (g/cm <sup>3</sup> )     | 3,13      | 4,0        | 3,9        |
| Absorpce vlhkosti (%)            | 0,3       | 0,3        | 0,3        |
| Pevnost v tahu (MPa)             | 23        | 25         | 30         |
| Pevnost v ohybu (MPa)            | 30        | 40         | 40         |
| Modul pevnosti v ohybu (MPa)     | 3 000     | 7 000      | 9 000      |
| Tahové prodloužení (%)           | 1–3       | 3–10       | 5–10       |
| Rázová síla (kJ/m <sup>2</sup> ) | 10        | 10         | 10         |

### **Filament PLA Conductive filament Proto-Pasta**

Tisková struna od společnosti Proto-Pasta obsahuje až 20 % uhlíkových částic. Výrobce uvádí, že tento kompozit je elektricky vodivý. Lze jej použít na jednoduché obvody s nízkým proudem, na kapacitní dotykové senzory a na interaktivní projekty. Americký výrobce zajišťuje skvělou přilnavost vrstev, mechanickou odolnost a konzistentní tisk [25].

Tabulka 6: Dostupné vlastnosti Filamentu od společnosti Protopasta [25]

| Vlastnosti                          | Filament Proto-Pasta   |
|-------------------------------------|------------------------|
| Hustota                             | 1,24 g/cm <sup>3</sup> |
| Teplota skelného přechodu           | 70 °C                  |
| Tepelná odolnost                    | do 55 °C               |
| Rezistivita na vrstvách X, Y        | 30 Ω·cm                |
| Rezistivita na vrstvě Z             | 115 Ω·cm               |
| Odpor 10 cm filamentu (před tiskem) | 2–3 kΩ                 |

### **3.1.2 Popis tiskárny**

Vzorky byly vytištěny na tiskárně „i3 MK3 Desktop“ od firmy Prusa. Tato 3D tiskárna funguje na principu „Fused Deposition Modeling“ (FDM). Tiskovým materiálem je tisková struna (filament) průměru 1,75 mm. Tiskárna je založena na kartézském principu pohybu v trojrozměrném prostoru. Tisková hlava vytlačující materiál se pohybuje ve dvou osách (X, Z) a podložka po ose Y. V tabulce (Tabulka 7) jsou shrnuty technické specifikace použité tiskárny.



Tabulka 7: Dostupné technické specifikace použité 3D tiskárny [26]

| Specifikace                  | 3D tiskárna Prusa            |
|------------------------------|------------------------------|
| Maximální tisková velikost   | 250×210×210 mm               |
| Výška vrstvy                 | 0,05–0,35 mm                 |
| Rychlost tisku               | 30–200 mm/s                  |
| Maximální teplota trysky     | 300 °C                       |
| Maximální teplota podložky   | 120 °C                       |
| Doporučené materiály k tisku | ABS, PLA, PET, Nylon, PC-ABS |



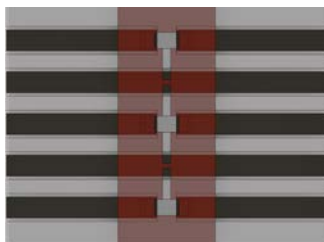
Obr. 2: Original Prusa i3 MK3 [27]

### 3.1.3 Modely vzorků

Modely byly vytvořeny pomocí programu Autodesk Fusion 360. Použité CAD modely jsou uvedeny na obrázku (Obr. 3).



(1)



(2)



(3)

Obr. 3: Modely vzorků tištěných systémů: (1) - válec pro měření tepelných vlastností, (2) - elektrodový systém pro měření elektrických vlastností tenkých vrstev, (3) - měřicí cela pro měření PCM materiálů

### ***Tisk vzorků pro měření tepelných vlastností***

Jednalo se o válec o průměru 40 mm a výšce 20 mm. Do modelu byly navrženy tři díry, do kterých se následně vkládaly termočlánky. Tyto díry byly od sebe vzdálené vždy 5 mm, jejich průměr se rovnal 1 mm.

Při tisku vzorků byla zvolena výška vrstvy 0,2 mm, teplota trysky 215 °C a teplota podložky byla nastavena na 60 °C. Taktéž byla zvolena 100% výplň, aby se eliminovaly případné chyby při měření tepelných vlastností.

*Tabulka 8: Charakteristiky vytisknutých vzorků*

| <b>Vzorek</b> | <b>Hmotnost (g)</b> | <b>Hustota (kg/m<sup>3</sup>)</b> |
|---------------|---------------------|-----------------------------------|
| bez příměsí   | 29,91 ± 0,01        | 1 190,1 ± 12,3                    |
| modrý         | 29,80 ± 0,01        | 1 185,7 ± 12,3                    |
| zelený        | 29,55 ± 0,01        | 1 175,8 ± 12,2                    |
| bílý          | 30,08 ± 0,01        | 1 196,9 ± 12,4                    |
| červený       | 29,57 ± 0,01        | 1 176,6 ± 12,2                    |
| žlutý         | 29,14 ± 0,01        | 1 159,4 ± 12,0                    |
| uhlík         | 30,17 ± 0,01        | 1 200,4 ± 12,4                    |
| ocel          | 74,51 ± 0,01        | 2 964,7 ± 30,0                    |
| měď           | 80,43 ± 0,01        | 3 200,2 ± 32,4                    |
| bronz         | 86,42 ± 0,01        | 3 438,5 ± 34,8                    |

### ***Tisk elektrodového systému pro měření elektrických vlastností tenkých vrstev***

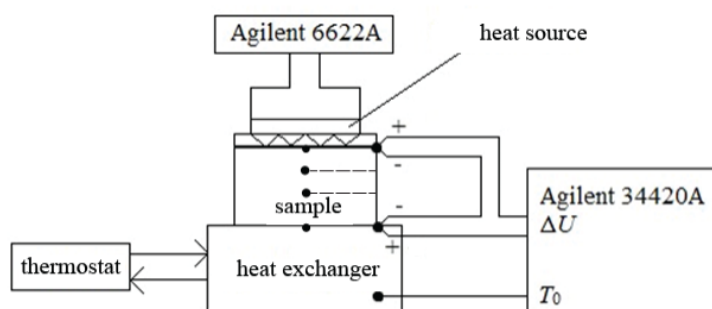
Elektrodový systém pro měření elektrických vlastností tenkých vrstev má rozměry (2,5 × 1,5) cm. Systém byl vytvořen pomocí dvou filamentů, z nichž jeden byl bílý a druhý obsahoval uhlíkové částice. Výška vrstvy byla 0,1 mm. Bylo zapotřebí správně vytisknout elektrody pomocí elektricky vodivého filamentu s uhlíkem, a přitom nekontaminovat nevodivou část systému.

### ***Tisk měřicí cely pro měření PCM materiálů***

Pro tisk měřicí cely pro měření vlastností PCM materiálu byl tisk nastaven stejně jako u tisku vzorku pro měření tepelných vlastností. Pro vložení termočlánků přímo do konstrukce cely byl tisk pozastaven v příslušné výšce.

### 3.2 Aparatura pro měření tepelných vlastností

Měření tepelných vlastností vytisknutých PLA vzorků probíhalo na tzv. termofyzikálním testeru přestupu tepla, vyvinutém Fyzikálním ústavem Slovenské akademie věd. Tento termofyzikální tester funguje na principu přechodové odezvy mezi dvěma planárními tepelnými zdroji: referenční zdroj a pulzní zdroj. Schéma zařízení je uvedeno na obrázku (Obr. 4). Jako zdroj tepla byl použit rezistor, do kterého se přiváděl proud generovaný zdrojem napětí „Agilent 6622A“. Hodnoty referenční teploty  $T_0$  a termoelektrického napětí  $\Delta U_{th}$  byly zjištěny pomocí nanovoltmetru/mikroohmetru (Agilent 34420A). Pro měření rozdílných teplot během měření byly použity termočlánky typu K, pomocí kterých byl změřen rozdíl napětí. Tento rozdíl napětí byl následně přepočítán pomocí kalibrační křivky na rozdíl teplot. Jedna dvojice termočlánku byla umístěna tak, aby byl zjištěn rozdíl teplot mezi ohřívanou, resp. chlazenou stranou vzorku a stranou vzorku o referenční, konstantní teplotě. Další dvě dvojice termočlánků byly vloženy přímo do děr, které byly navrženy tak, aby sahaly do prostřední části vzorku, a aby byly od sebe vzdáleny 5 mm. Pomocí takto vložených termočlánků lze sledovat rozdíly teplot i uvnitř vzorku.



Obr. 4: Zařízení pro měření tepelných vlastností

### **3.3 Popis metody měření tepelných vlastností**

Každý vzorek byl periodicky zahříván z tepelného zdroje a chlazen na referenční teplotu ( $t_0 = 25 \text{ °C}$ ) pomocí tepelných pulzů s výkonem  $P = 0,221 \text{ W}$ ;  $0,992 \text{ W}$ ;  $1,928 \text{ W}$ ;  $3,185 \text{ W}$ ;  $4,191 \text{ W}$ . Pro každou hodnotu příkonu bylo provedeno střídavě ohřívání a chlazení. Čas ohřevu byl nastaven na dvě hodiny, stejně jako čas u chlazení. Celková doba měření jednoho vzorku byla 20 hodin. Měření tepelných vlastností bylo provedeno ve vakuu, aby se snížily případné ztráty tepla do okolí. Pro tvorbu vakua byla použita rotační vývěva.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

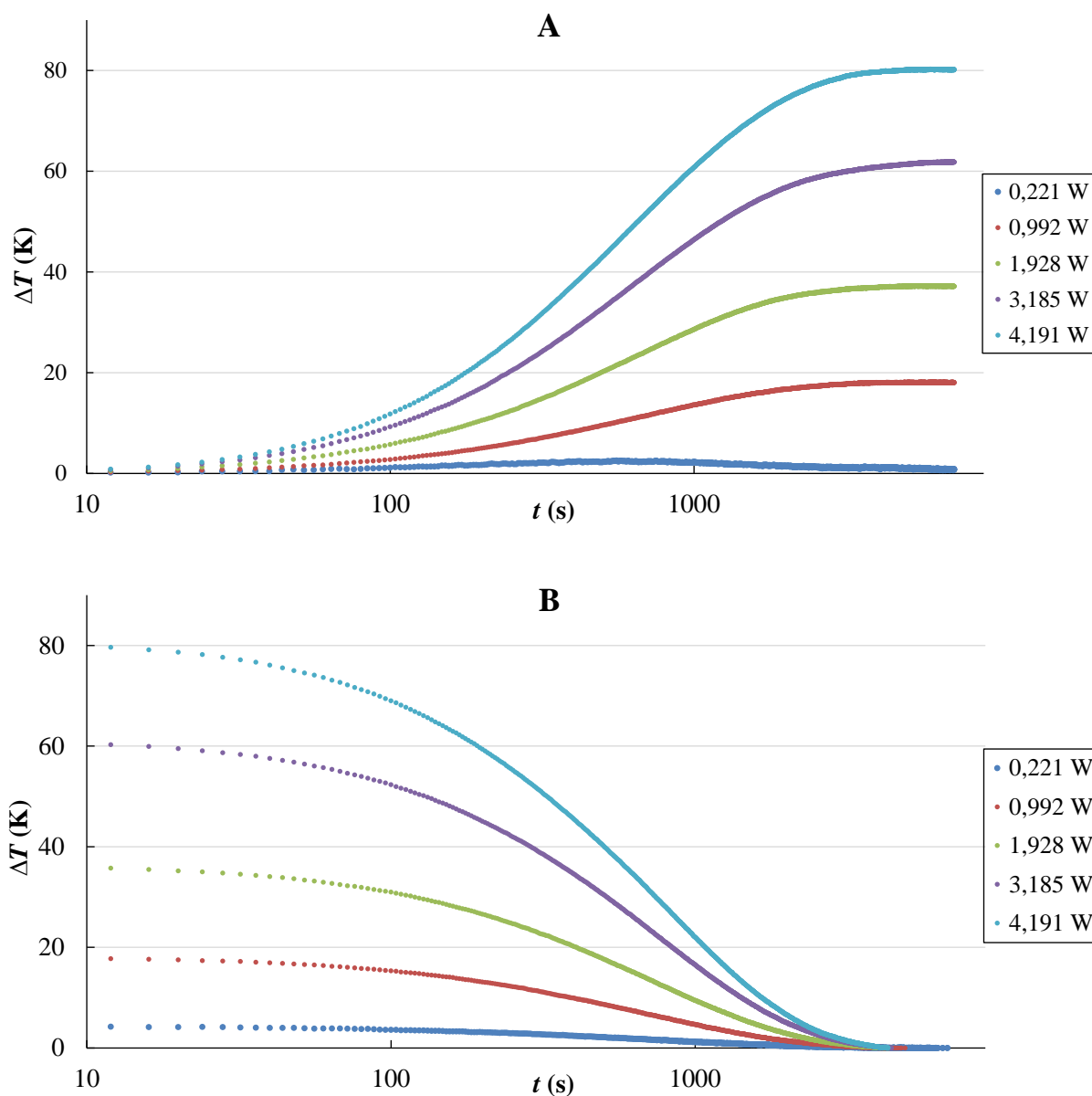
Na příkladu jednoho vzorku bude popsána metoda vyhodnocení všech provedených experimentů. Následně bude provedeno sumární vyhodnocení pro všechny zkoumané vzorky. Celkově byl proveden experiment na deseti vzorcích, z nichž jeden byl bez příměsí, pět obsahovalo barviva, čtyři obsahovaly vodivé příměsi. V rámci jednoho vzorku bylo provedeno deset měření: pět pro ohřev vzorku a pět pro chlazení vzorku.

### 4.1 Stanovení tepelných vlastností vzorku PLA – bez příměsí

Při měření součinitele tepelné vodivosti je zapotřebí, aby se dosáhlo největší možné homogenity teplotního pole. K měření této vlastnosti vzorku se používají tenké vzorky, jelikož ve větších vzorcích se teplo šíří nerovnoměrně. V případě měrné tepelné kapacity je to naopak, jelikož u tenkých vzorků by docházelo k úniku tepla ze stran vzorku. Při návrhu modelu vzorku byly tyto informace brány v potaz a parametry vytištěného vzorky byly zvoleny následovně: průměr byl 40 mm a výška vzorku byla 20 mm.

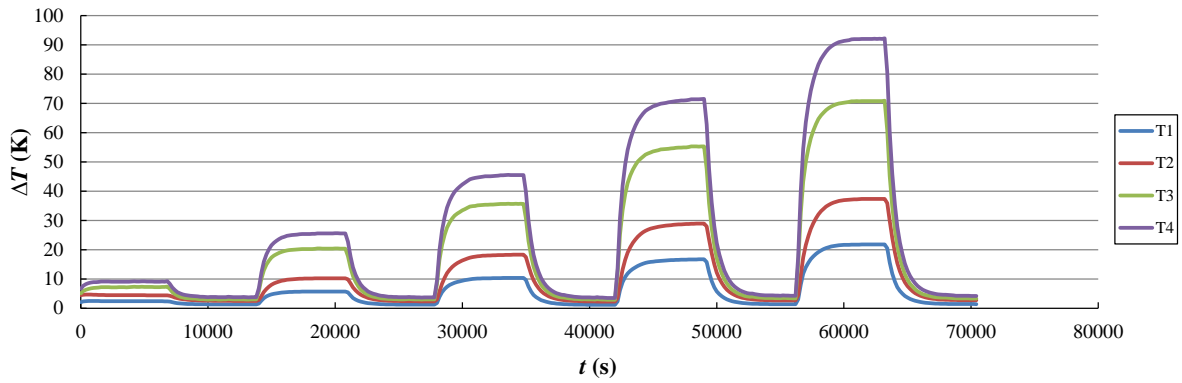
#### *Tranzientní odezvy mezi konci vzorku*

Ke stanovení parametru součinitele tepelné vodivosti je zapotřebí ustálená hodnota rozdílů teplot  $\Delta T$ . Tento rozdíl představuje rozdíl teplot mezi ohřívanou, resp. chlazenou stranou vzorku a protilehlou o konstantní teplotě. Z naměřených hodnot byla vyjádřena závislost  $\Delta T$  na čase.



Obr. 5: Tranzientní odezvy pro různé tepelné výkony během zahřívání (A) a chlazení vzorku (B)

Na obrázku (Obr. 5) je uvedena závislost  $\Delta T$  na čase pro různé hodnoty tepelného výkonu. Dle rovnice (7) lze určit, že součinitel tepelné vodivosti je nepřímo úměrný  $\Delta T$ . Součinitel tepelné vodivosti bude stanoven z ustálených hodnot  $\Delta T$ .



Obr. 6: Závislost rozdílů teplot v čase pro pozice termočláňku ve vzorku

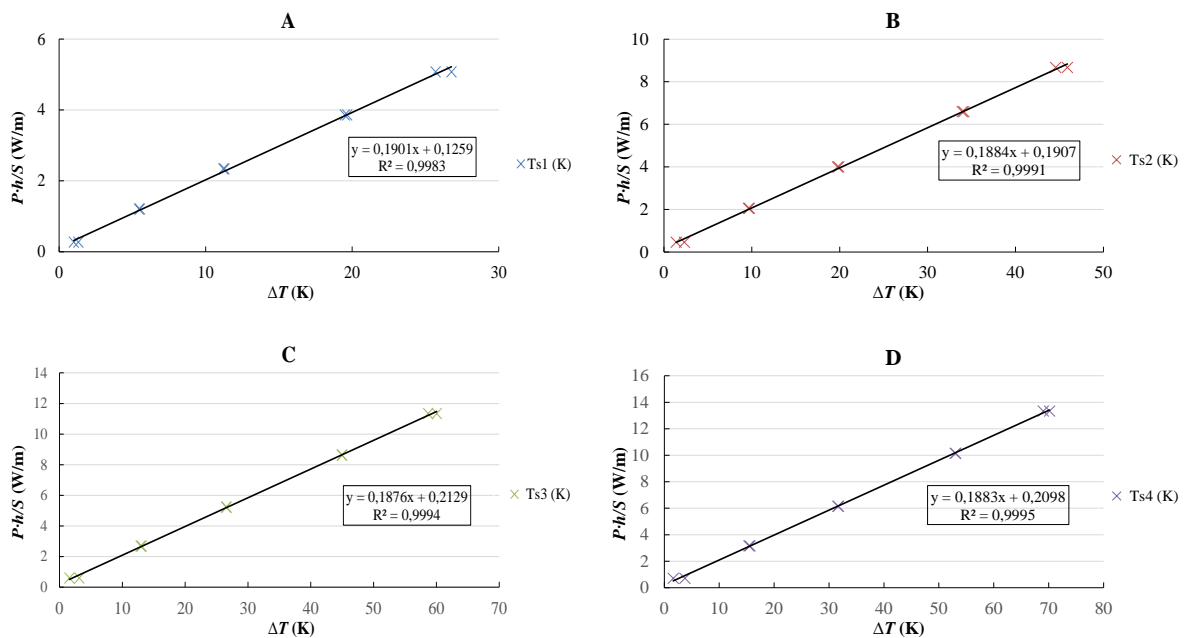
### Stanovení součinitele tepelné vodivosti

Z ustálených hodnot rozdílů teplot lze vyjádřit součinitele tepelné vodivosti pomocí úpravy rovnice (7):

$$\frac{Ph}{S} = \lambda \Delta T + \frac{P_0 h}{S}, \quad (17)$$

kde  $P_0$  označuje minimální tepelný výkon pro ohřev vzorku.

Z rovnice (17) lze vydedukovat, že při vyjádření grafické závislosti  $Ph/S$  na  $\Delta T$  bude součinitel tepelné vodivosti shodný se směrnici přímky. Absolutní člen b bude vyjadřovat minimální tepelný výkon pro ohřev vzorku.



Obr. 7: Závislost  $P \cdot h/S$  na rozdílů teplot mezi  $T_0$  a  $T_1$  (A),  $T_0$  a  $T_2$  (B),  $T_0$  a  $T_3$  (C) a  $T_0$  a  $T_4$  (D)

Tabulka 9: Stanovené hodnoty součinitele tepelné vodivosti pro různé hodnoty příkonu a pozice termočláňku ve vzorku při ohřevu

| $P$ (W)      | $T_{s1}$ (K) | $T_{s2}$ (K) | $T_{s3}$ (K) | $T_{s4}$ (K) | $\lambda$ (W/m/K) | $P_0 \cdot h/S$ (W/m) |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|-----------------------|
| <b>0,223</b> | 1,00         | 1,40         | 1,56         | 1,63         | 0,659             | -0,412                |
| <b>0,994</b> | 5,45         | 9,61         | 12,90        | 15,41        | 0,197             | 0,142                 |
| <b>1,932</b> | 11,28        | 19,89        | 26,60        | 31,72        | 0,187             | 0,254                 |
| <b>3,190</b> | 19,50        | 33,94        | 44,93        | 53,08        | 0,187             | 0,219                 |
| <b>4,194</b> | 25,69        | 44,58        | 58,67        | 69,03        | 0,191             | 0,170                 |

Tabulka 10: Stanovené hodnoty součinitele tepelné vodivosti pro různé hodnoty příkonu a pozice termočláňku ve vzorku při chlazení

| $P$ (W)      | $T_{s1}$ (K) | $T_{s2}$ (K) | $T_{s3}$ (K) | $T_{s4}$ (K) | $\lambda$ (W/m/K) | $P_0 \cdot h/S$ (W/m) |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|-----------------------|
| <b>0,223</b> | 1,32         | 2,33         | 3,14         | 3,77         | 0,180             | 0,037                 |
| <b>0,994</b> | 5,52         | 9,73         | 13,07        | 15,62        | 0,194             | 0,146                 |
| <b>1,932</b> | 11,21        | 19,76        | 26,49        | 31,63        | 0,187             | 0,270                 |
| <b>3,190</b> | 19,66        | 34,12        | 44,99        | 52,99        | 0,189             | 0,153                 |
| <b>4,194</b> | 26,78        | 45,90        | 60,06        | 70,17        | 0,190             | -0,042                |

Tabulka 11: Hodnoty součinitele tepelné vodivosti odečtené z grafu závislosti  $P \cdot h/S$  na  $\Delta T$

| $\lambda$ (W/m/K) | $P_0 \cdot h/S$ (W/m) |
|-------------------|-----------------------|
| $0,190 \pm 0,003$ | $0,13 \pm 0,04$       |
| $0,188 \pm 0,002$ | $0,19 \pm 0,05$       |
| $0,188 \pm 0,002$ | $0,21 \pm 0,06$       |
| $0,188 \pm 0,002$ | $0,21 \pm 0,07$       |

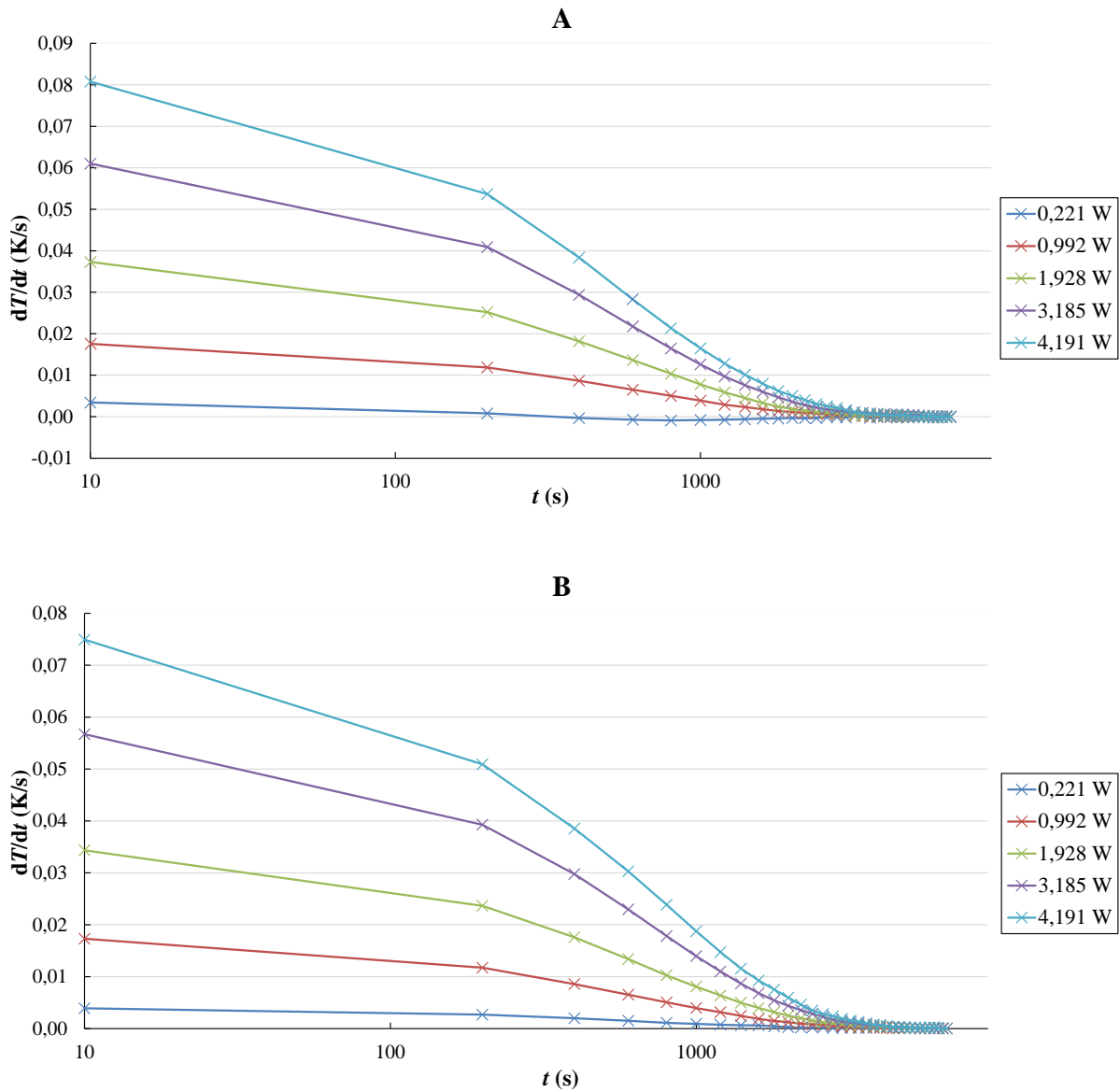
Po zprůměrování takto stanovených dat je součinitel tepelné kapacity pro vzorek PLA bez příměsí roven:

$$\lambda = (0,189 \pm 0,009) \text{ W/m/K}$$

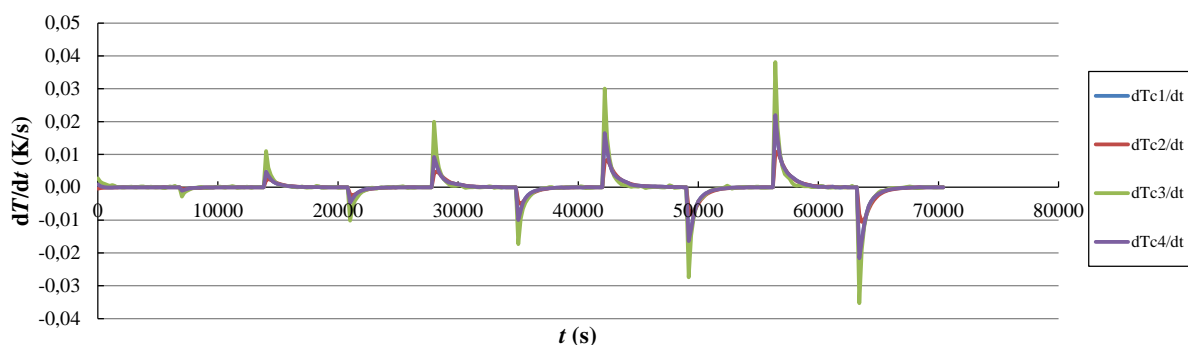


### Stanovení měrné tepelné kapacity

Dle rovnice (9) pro měrnou tepelnou kapacitu za konstantního tlaku lze usoudit, že tato tepelná veličina je nepřímo úměrná  $dT/dt$ . Pro výpočet měrné tepelné kapacity je tedy důležité vycházet z maximální hodnoty derivace  $dT/dt$ . Pomocí naměřených dat byly sestaveny grafy závislosti  $dT/dt$  na čase.



Obr. 8: Závislost derivace rozdílů teplot na protilehlých stranách pro ohřev (A) a chlazení (B) vzorku



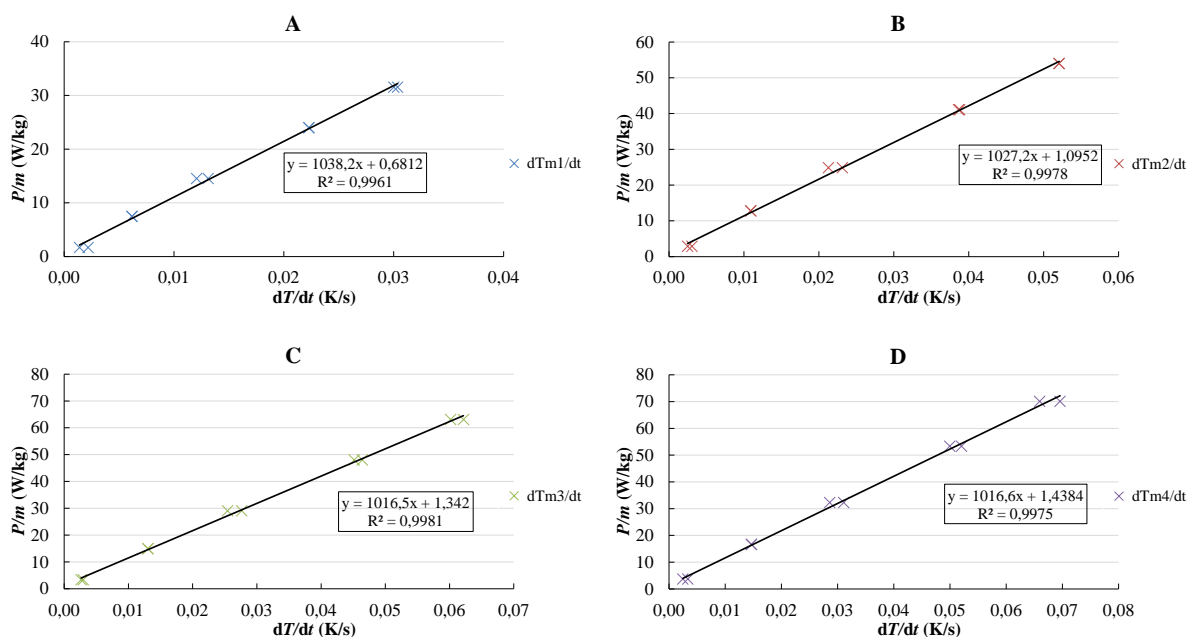
Obr. 9: Závislost derivace rozdílů teplot v čase pro pozice termočláňku ve vzorku

Následně z maximálních hodnot derivace  $dT/dt$  lze vyjádřit měrnou tepelnou kapacitu pomocí úpravy rovnice (9):

$$\frac{P}{m} = c_p \frac{dT_m}{dt} + \frac{P_0}{m}, \quad (18)$$

kde  $P_0$  označuje minimální tepelný výkon pro ohřev vzorku.

Pomocí rovnice (18) lze konstatovat, že při vyjádření grafické závislosti  $P/m$  na derivaci rozdílu teplot na čase, bude měrná tepelná kapacita shodná se směrnici přímky. Absolutní člen b bude vyjadřovat minimální tepelný výkon pro ohřev vzorku.



Obr. 10: Závislost  $P/m$  na hodnotě derivace rozdílu teplot mezi  $T_0$  a  $T_1$  (A), mezi  $T_0$  a  $T_2$  (B), mezi  $T_0$  a  $T_3$  (C), mezi  $T_0$  a  $T_4$  (D) podle času

Tabulka 12: Stanovené hodnoty měrné tepelné kapacity pro různé hodnoty příkonu a pozice termočlánku ve vzorku při ohřevu

| $P$ (W)      | $dT_{m1}/dt$ | $dT_{m2}/dt$ | $dT_{m3}/dt$ | $dT_{m4}/dt$ | $c_p$ (J/kg/K) | $P_0/m$ (W/kg) |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|
| <b>0,223</b> | 0,002        | 0,003        | 0,003        | 0,002        | 928,5          | 0,5            |
| <b>0,994</b> | 0,006        | 0,011        | 0,013        | 0,015        | 1082,8         | 0,9            |
| <b>1,932</b> | 0,012        | 0,021        | 0,025        | 0,029        | 1077,4         | 1,7            |
| <b>3,190</b> | 0,022        | 0,039        | 0,046        | 0,052        | 986,9          | 2,2            |
| <b>4,194</b> | 0,030        | 0,052        | 0,062        | 0,070        | 975,2          | 2,6            |

Tabulka 13: Stanovené hodnoty měrné tepelné kapacity pro různé hodnoty příkonu a pozice termočlánku ve vzorku při chlazení

| $P$ (W)      | $dT_{m1}/dt$ | $dT_{m2}/dt$ | $dT_{m3}/dt$ | $dT_{m4}/dt$ | $c_p$ (J/kg/K) | $P_0/m$ (W/kg) |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|
| <b>0,223</b> | 0,001        | 0,002        | 0,003        | 0,003        | 1 064,9        | 0,2            |
| <b>0,994</b> | 0,006        | 0,011        | 0,013        | 0,015        | 1 080,3        | 0,9            |
| <b>1,932</b> | 0,013        | 0,023        | 0,028        | 0,031        | 991,8          | 1,7            |
| <b>3,190</b> | 0,022        | 0,039        | 0,045        | 0,050        | 1 056,0        | 0,4            |
| <b>4,194</b> | 0,030        | 0,052        | 0,060        | 0,066        | 1 075,8        | -1,4           |

Tabulka 14: Hodnoty měrné tepelné kapacity odečtené z grafu závislosti  $P/m$  na  $dT/dt$  a pozice termočlánku ve vzorku na hodnotě derivace rozdílů teplot

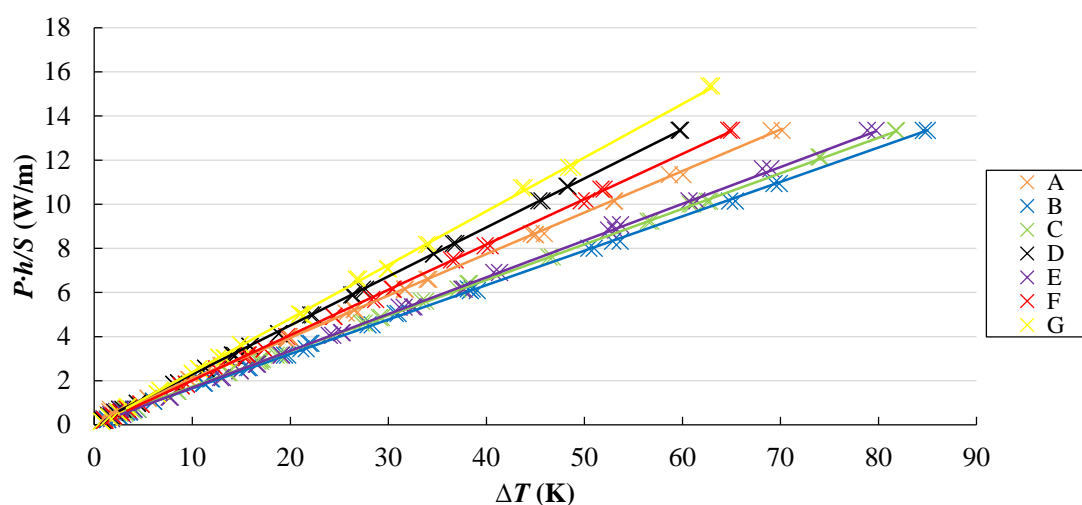
| $c_p$ (W/m/K)  | $P_0/m$ (W/kg) |
|----------------|----------------|
| 1 038,2 ± 22,9 | 0,7 ± 0,4      |
| 1 027,2 ± 17,0 | 1,1 ± 0,5      |
| 1 016,5 ± 15,5 | 1,3 ± 0,6      |
| 1 016,6 ± 18,0 | 1,4 ± 0,7      |

Po zprůměrování takto stanovených dat je měrná tepelná kapacita pro vzorek PLA bez příměsí rovna:

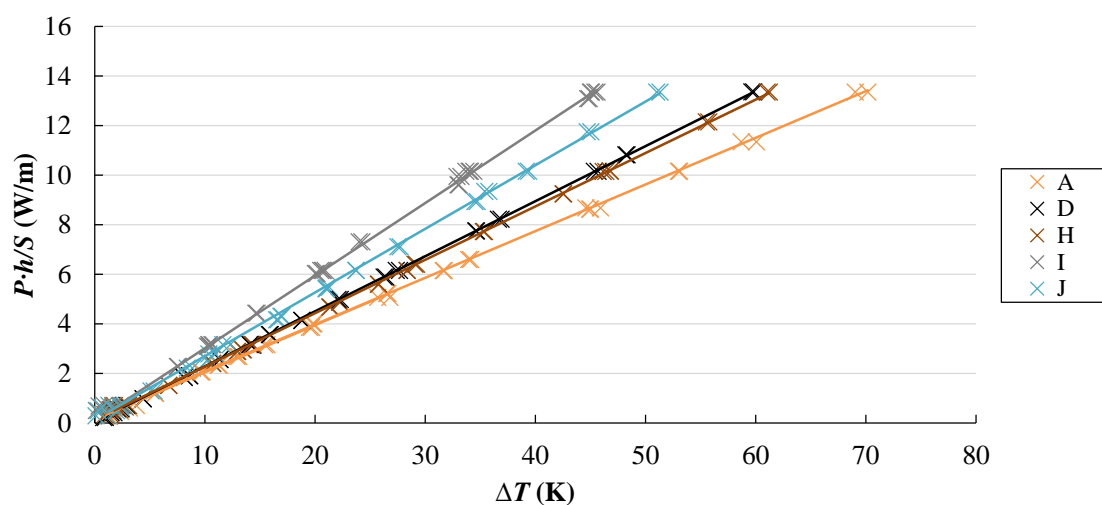
$$c_p = (1\,029,9 \pm 18,5) \text{ J/kg/K}$$

## 4.2 Celkové vyhodnocení

Na obrázcích (Obr. 11 a Obr. 12) jsou uvedeny závislosti  $Ph/S$  na  $\Delta T$  pro všechny měřené vzorky. Z takto vytvořených závislostí lze definovat měrnou tepelnou vodivost pro každý vzorek stejnou metodou popsanou pro vzorek PLA bez příměsí. Hodnoty měrné tepelné vodivosti jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 15). Lze konstatovat, že naměřené hodnoty měrné tepelné vodivosti pro vzorky obsahující elektricky vodivé příměsi jsou větší než hodnoty měrné tepelné vodivosti pro ostatní vzorky. Největší hodnota měrné tepelné vodivosti byla zjištěna pro vzorek obsahující částice z nerezové oceli. Naopak nejmenší hodnota byla stanovena pro vzorek modré barvy.

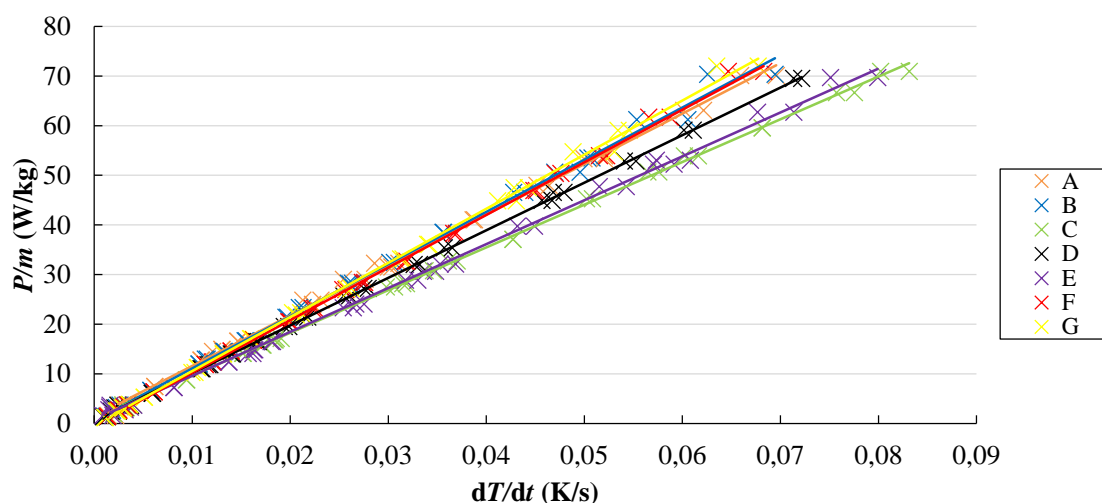


Obr. 11: Závislost  $P \cdot h/S$  na rozdílu teplot mezi měřenými částmi vzorku pro vzorky: bez příměsí (A), modrý (B), zelený (C), černý – obsahující uhlík (D), bílý (E), červený (F), žlutý (G)

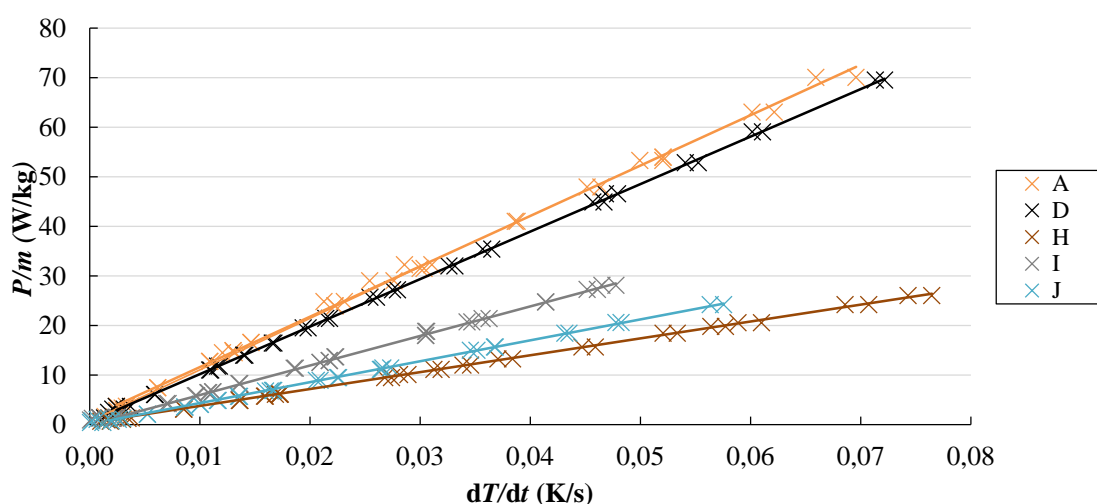


Obr. 12: Závislost  $P \cdot h/S$  na rozdílu teplot mezi měřenými částmi vzorku pro vzorky: bez příměsí (A), černý – obsahující uhlík (D), s příměsemi: mědi (H), oceli (I), bronzu (J)

Pro stanovení měrné tepelné kapacity byla graficky znázorněna závislost  $P/m$  na derivaci rozdílu teplot. Tato závislost je pro vzorky obsahující barevné pigmenty znázorněna na obrázku (Obr. 13). Pro vzorky obsahující elektricky vodivé příměsi je závislost znázorněna na obrázku (Obr. 14). Sumární hodnoty měrné tepelné kapacity pro všechny zkoumané vzorky jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 15). U vzorku s elektricky vodivými příměsemi lze pozorovat, že měrné tepelné kapacity jsou o polovinu menší v porovnání s hodnotami naměřenými u barevných vzorků. Tato skutečnost je způsobena zvýšenou schopností vodit teplo. Čím lépe materiál vodí teplo, tím snadněji dochází k propagaci tepla v materiálu a snižuje se množství tepla potřebného k ohřátí tělesa.



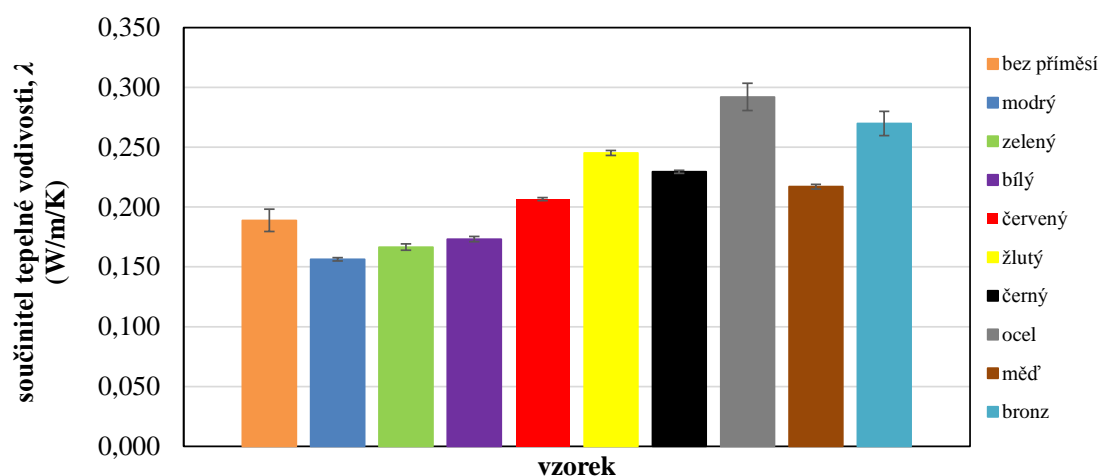
Obr. 13: Závislost  $P/m$  na hodnotě derivace rozdílu teplot podle času pro vzorky: bez příměsí (A), modrý (B), zelený (C), černý – obsahující uhlík (D), bílý (E), červený (F), žlutý (G)



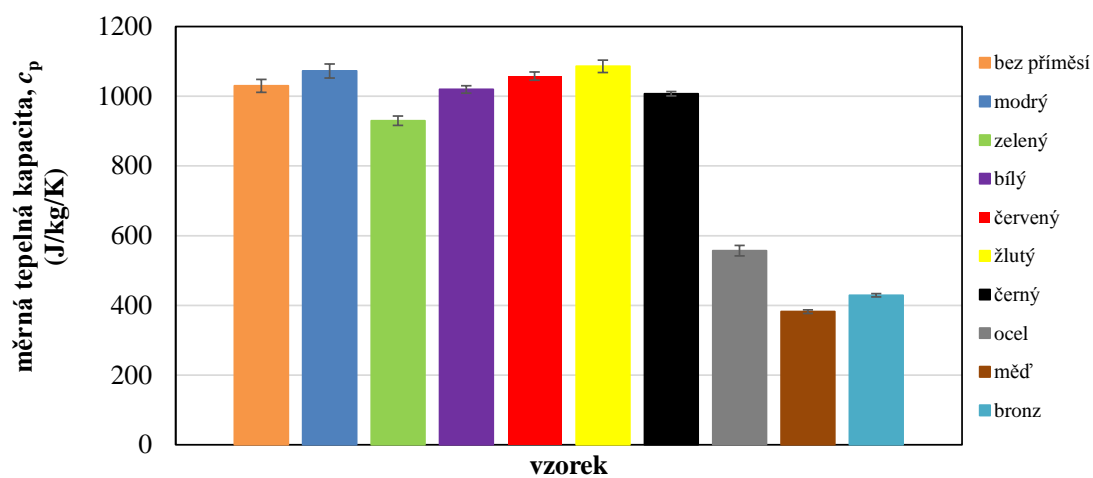
Obr. 14: Závislost  $P/m$  na hodnotě derivace rozdílu teplot podle času pro vzorky: bez příměsí (A), černý – obsahující uhlík (D), s příměsemi: mědi (H), oceli (I), bronzu (J)

Tabulka 15: Sumární výsledky tepelných vlastností měřených vzorků

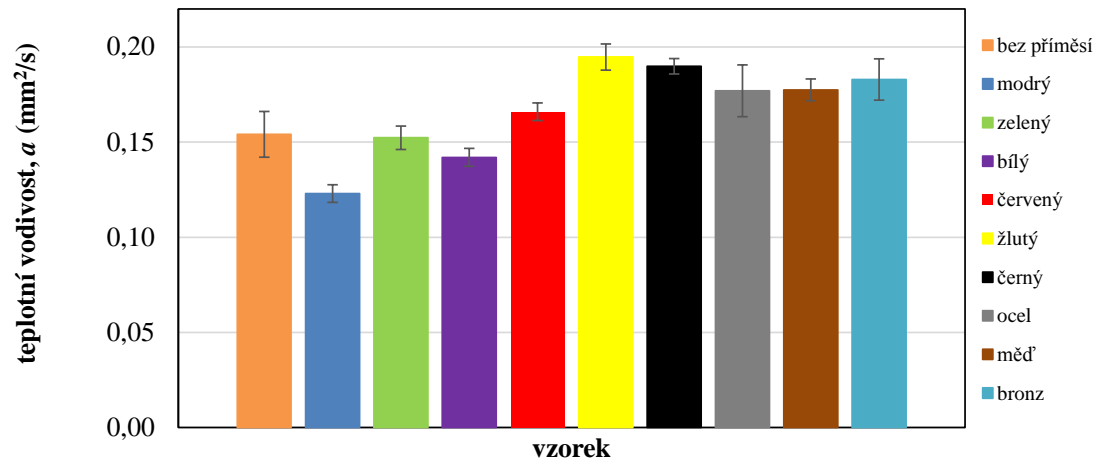
| Vzorek      | $\lambda$ (W/m/K) | $c_p$ (J/kg/K) | $a$ (mm <sup>2</sup> /s) |
|-------------|-------------------|----------------|--------------------------|
| bez příměsí | 0,189 ± 0,009     | 1 029,9 ± 18,5 | 0,154 ± 0,012            |
| modrý       | 0,156 ± 0,001     | 1 072,5 ± 20,1 | 0,123 ± 0,005            |
| zelený      | 0,167 ± 0,003     | 929,9 ± 13,4   | 0,152 ± 0,006            |
| bílý        | 0,173 ± 0,002     | 1 019,5 ± 10,6 | 0,142 ± 0,005            |
| červený     | 0,207 ± 0,001     | 1 057,8 ± 12,0 | 0,166 ± 0,005            |
| žlutý       | 0,245 ± 0,002     | 1 085,8 ± 18,0 | 0,195 ± 0,007            |
| uhlík       | 0,229 ± 0,001     | 1 007,2 ± 6,1  | 0,190 ± 0,004            |
| ocel        | 0,292 ± 0,011     | 556,8 ± 15,2   | 0,177 ± 0,014            |
| měď         | 0,217 ± 0,002     | 382,2 ± 4,9    | 0,177 ± 0,006            |
| bronz       | 0,270 ± 0,010     | 429,1 ± 4,8    | 0,183 ± 0,011            |



Obr. 15: Grafické znázornění stanovených hodnot součinitele tepelné vodivosti pro studované vzorky



Obr. 16: Grafické znázornění stanovených hodnot měrné tepelné kapacity pro studované vzorky



Obr. 17: Grafické znázornění stanovených hodnot teplotní vodivosti pro studované vzorky

## 5 ZÁVĚR

Bakalářská práce je zaměřena na studium transportu tepla v objemových materiálech s příměsemi barviv pigmentů a s elektricky vodivými příměsemi. Zkoumané vzorky byly připraveny pomocí 3D tisku, přesněji na tiskárně využívající principu „Fused Deposition Modeling“ (FDM), při kterém dochází k tavení vlákna, které je následně pokládáno vrstvu po vrstvě na podložku, resp. předchozí vrstvu a tímto způsobem vytváří finální vzorek.

Z aplikačního hlediska je důležité znát především tepelné, elektrické a dielektrické vlastnosti finálních výrobků. Proto byla práce zaměřena především na stanovení měrné tepelné kapacity, součinitele tepelné vodivosti a teplotní vodivosti různých PLA materiálů. Ke stanovení uvedených tepelných parametrů byla použita skoková tranzientní metoda modifikovaná tak, aby bylo možné současně měřit teplotní odezvy uvnitř vzorku, a tak charakterizovat proces šíření tepla od plošného zdroje tepla k plošné referenční elektrodě. Z experimentů vyplynulo, že izotermální plochy mají tvar paraboloidu, to znamená, že dochází k odvodu tepla stěnami válcového vzorku. Proto pro stanovení součinitele tepelné vodivosti je vhodné využít tenký vzorek, resp. odezvu termočlánku, který je nejbližší tepelnému zdroji, kdy dochází k nejmenším tepelným ztrátám, a naopak pro stanovení měrné tepelné kapacity tlustý vzorek, resp. odezvu termočlánku, který je nejdále od tepelného zdroje (mezi podstavami), kdy jsou tepelné ztráty do okolí zanedbatelné vzhledem k teplu akumulovanému ve vzorku.

Bylo zjištěno, že vzorky PLA s různými příměsemi (barvivy, pigmenty) se liší ve všech parametrech. Tato skutečnost může mít vliv jednak na podmínky tisku, ale také na praktické aplikace materiálu. Dále bylo určeno, že elektricky vodivé materiály (s kovovými příměsemi) mají zpravidla větší tepelnou vodivost než ostatní materiály, ale naopak mnohem menší tepelnou kapacitu. Tyto skutečnosti korelují i s elektrickými a dielektrickými vlastnostmi studovaných materiálů [28].

Díky zjištěným tepelným vlastnostem PLA filamentů bylo možné připravit systémy pro výrobu měřicí cely pro studium materiálů využívajících k akumulaci tepla fázovou přeměnu (PCM) a k přípravě elektrodových systémů pro studium elektrických vlastností různých materiálů (perovskitů a iontových kapalin).



## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] QUAN, Haoyuan, Ting ZHANG, Hang XU, Shen LUO, Jun NIE a Xiaoqun ZHU, 2020. Photo-curing 3D printing technique and its challenges. *Bioactive materials* [online]. China: Elsevier B.V, **5**(1), 110-115 [cit. 2021-10-6]. ISSN 2452-199X. Dostupné z: doi:10.1016/j.bioactmat.2019.12.003
- [2] NGO, Tuan D, Alireza KASHANI, Gabriele IMBALZANO, Kate T.Q NGUYEN a David HUI, 2018. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites. Part B, Engineering* [online]. OXFORD: Elsevier, **143**(143), 172-196 [cit. 2021-10-6]. ISSN 1359-8368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2018.02.012
- [3] RAYNA, Thierry a Ludmila STRIUKOVA, 2016. From rapid prototyping to home fabrication: How 3D printing is changing business model innovation. *Technological forecasting & social change* [online]. NEW YORK: Elsevier, **102**, 214-224 [cit. 2021-10-13]. ISSN 0040-1625. Dostupné z: doi:10.1016/j.techfore.2015.07.023
- [4] TRHLÍKOVÁ, Lucie, Oldrich ZMESKAL, Petr PSENCIK a Pavel FLORIAN. Study of the thermal properties of filaments for 3D printing. In: AIP conference proceedings [online]. Melville: American Institute of Physics, 2016 [cit. 2022-04-04]. ISBN 9780735414105. ISSN 0094-243X. Dostupné z: doi:10.1063/1.4955258
- [5] PARUPELLI, Santosh Kumar a Salil DESAI, 2019. A Comprehensive Review of Additive Manufacturing (3D Printing): Processes, Applications and Future Potential. *American journal of applied sciences* [online]. **16**(8), 244-272 [cit. 2021-10-6]. ISSN 1546-9239. Dostupné z: doi:10.3844/ajassp.2019.244.272
- [6] SHIM, Do-sik, Gyeong-yun BAEK, Jin-seon SEO, Gwang-yong SHIN, Kee-poong KIM a Ki-yong LEE, 2016. Effect of layer thickness setting on deposition characteristics in direct energy deposition (DED) process. *Optics and laser technology* [online]. OXFORD: Elsevier, **86**, 69-78 [cit. 2021-10-12]. ISSN 0030-3992. Dostupné z: doi:10.1016/j.optlastec.2016.07.001
- [7] MU, Quanyi, Lei WANG, Conner K DUNN, Xiao KUANG, Feng DUAN, Zhong ZHANG, H. Jerry QI a Tiejun WANG, 2017. Digital light processing 3D printing of conductive complex structures. *Additive manufacturing* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, **18**, 74-83 [cit. 2021-10-7]. ISSN 2214-8604. Dostupné z: doi:10.1016/j.addma.2017.08.011
- [8] MOHAMED, Omar A, Syed H MASOOD a Jahar L BHOWMIK, 2015. Optimization of fused deposition modeling process parameters : a review of current research and future prospects. *先进制造进展 : 英文版* [online]. NEW YORK: SPRINGER, **3**(1), 42-53 [cit. 2021-10-7]. ISSN 2095-3127. Dostupné z: doi:10.1007/s40436-014-0097-7
- [9] DEV SINGH, D., T. MAHENDER a Avala RAJI REDDY, 2021. Powder bed fusion process: A brief review. *Materials Today: Proceedings* [online]. **46**, 350-355 [cit. 2021-10-9]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2020.08.415
- [10] NEUŽIL, Lubomír a Vladimír MÍKA. *Chemické inženýrství. IB*. Praha: VŠCHT, 1992, s.294-473. ISBN 80-7080-164-6.

- [11] ZMESKAL, Oldrich, Miroslav BUCHNICEK a Martin VALA. Thermal properties of bodies in fractal and cantorion physics. *Chaos, solitons and fractals* [online]. OXFORD: Elsevier, 2005, 25(5), 941-954 [cit. 2022-05-17]. ISSN 0960-0779. Dostupné z: doi:10.1016/j.chaos.2005.01.055
- [12] ZMESKAL, Oldrich, Lucie MARACKOVA, Tereza LAPCIKOVA, Premysl MENCIK a Radek PRIKRYL. Thermal properties of samples prepared from polylactic acid by 3D printing. In: AIP conference proceedings [online]. Melville: American Institute of Physics, 2020 [cit. 2022-04-08]. ISSN 0094-243X. Dostupné z: doi:10.1063/5.0033857
- [13] KLOUDA, Pavel. *Fyzikální chemie: studijní text pro SPŠCH. 2.*, upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2002, 139 s. ISBN 80-86369-06-4.
- [14] NESVADBA, P. Methods for the measurement of thermal conductivity and diffusivity of foodstuffs. *Journal of food engineering* [online]. Elsevier, 1982, 1(2), 93-113 [cit. 2022-04-01]. ISSN 0260-8774. Dostupné z: doi:10.1016/0260-8774(82)90003-6
- [15] CHILDS, P. R. N, J. R GREENWOOD a C. A LONG. Review of temperature measurement. *Review of Scientific Instruments* [online]. MELVILLE: AMER INST PHYSICS, 2000, 71(8), 2959-2978 [cit. 2022-03-31]. ISSN 0034-6748. Dostupné z: doi:10.1063/1.1305516
- [16] CARRASCO, F, P PAGÈS, J GÁMEZ-PÉREZ, O.O SANTANA a M.L MASPOCH, 2010. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer degradation and stability* [online]. OXFORD: Elsevier, 95(2), 116-125 [cit. 2021-10-19]. ISSN 0141-3910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045
- [17] HAMAD, K, M KASEEM, H.W YANG, F DERI a Y.G KO, 2015. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express polymer letters* [online]. BUDAPEST: BUDAPEST UNIV TECHNOL & ECON, 9(5), 435-455 [cit. 2021-10-19]. ISSN 1788-618X. Dostupné z: doi:10.3144/expresspolymlett.2015.42
- [18] GUPTA, Bhuvanesh, Nilesh REVAGADE a Jöns HILBORN. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in polymer science* [online]. OXFORD: Elsevier, 2007, 32(4), 455-482 [cit. 2021-11-17]. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005
- [19] FARAH, Shady, Daniel G ANDERSON a Robert LANGER. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced drug delivery reviews* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2016, 107, 367-392 [cit. 2022-03-05]. ISSN 0169-409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.06.012
- [20] PYDA, M, R.C BOPP a B WUNDERLICH. Heat capacity of poly(lactic acid). *The Journal of chemical thermodynamics* [online]. LONDON: Elsevier, 2004, 36(9), 731-742 [cit. 2021-11-17]. ISSN 0021-9614. Dostupné z: doi:10.1016/j.jct.2004.05.003

- [21] CHEN, Yuanyuan, Luke M GEEVER, John A KILLION, John G LYONS, Clement L HIGGINBOTHAM a Declan M DEVINE. Review of Multifarious Applications of Poly (Lactic Acid). *Polymer-plastics technology and engineering* [online]. PHILADELPHIA: Taylor & Francis, 2016, **55**(10), 1057-1075 [cit. 2022-03-06]. ISSN 0360-2559. Dostupné z: doi:10.1080/03602559.2015.1132465
- [22] ColorFabb SteelFill. ColorFabb [online]. [cit. 2022-03-09]. Dostupné z: [https://colorfabb.com/media/datasheets/tds/colorfabb/TDS\\_E\\_ColorFabb\\_SteelFill.pdf](https://colorfabb.com/media/datasheets/tds/colorfabb/TDS_E_ColorFabb_SteelFill.pdf)
- [23] ColorFabb CopperFill. ColorFabb [online]. [cit. 2022-03-09]. Dostupné z: [https://colorfabb.com/media/datasheets/tds/colorfabb/TDS\\_E\\_ColorFabb\\_CopperFill.pdf](https://colorfabb.com/media/datasheets/tds/colorfabb/TDS_E_ColorFabb_CopperFill.pdf)
- [24] ColorFabb BronzeFill. ColorFabb [online]. [cit. 2022-03-09]. Dostupné z: [https://colorfabb.com/media/datasheets/tds/colorfabb/TDS\\_E\\_ColorFabb\\_BronzeFill.pdf](https://colorfabb.com/media/datasheets/tds/colorfabb/TDS_E_ColorFabb_BronzeFill.pdf)
- [25] PLA Conductive filament Proto Pasta černá. Elegant 3D [online]. [cit. 2022-03-09]. Dostupné z: <https://www.elegant3d.cz/PLA-Conductive-filament-Proto-Pasta-cerna-1-75-mm-0-5-kg-d221.htm#detail-anchor-description>
- [26] JO, Bruce W. a Christina Soyoung SONG. Thermoplastics and Photopolymer Desktop 3D Printing System Selection Criteria Based on Technical Specifications and Performances for Instructional Applications. *Technologies (Basel)* [online]. Basel: MDPI, 2021, 9(4), 91 [cit. 2022-04-04]. ISSN 2227-7080. Dostupné z: doi:10.3390/technologies9040091
- [27] Original Prusa i3 MK3. Blog.prusa3d.com [online]. [cit. 2022-04-05]. Dostupné z: [https://blog.prusa3d.com/cs/original-prusa-i3-mk3-je-tady-je-pekelne-chytra\\_7201/](https://blog.prusa3d.com/cs/original-prusa-i3-mk3-je-tady-je-pekelne-chytra_7201/)
- [28] HARNA, Václav. Studium elektrických vlastností tenkých vrstev prekurzorů pro přípravu perovskitových fotovoltaických článků [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-21]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/135830>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Oldřich Zmeškal.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

---

|              |  |
|--------------|--|
| ABS          | Akrylonitrilbutadienstyren                       |
| AM           | Additive Manufacturing                           |
| BJ           | Binder Jetting                                   |
| CAD          | Computer-aided Design                            |
| DED          | Direct Energy Deposition                         |
| DLP          | Digital Light Processing                         |
| DMA          | Dynamická mechanická analýza                     |
| D-PLA        | D-izomer kyseliny polymléčné                     |
| DSC          | Diferenciální skenovací kalorimetrie             |
| EBM          | Electron Beam Melting                            |
| EBS          | Extrusion-Based Systems                          |
| FDM          | Fused Deposition Modeling                        |
| FFF          | Fused Filament Fabrication                       |
| IP           | Inkjet Printing                                  |
| LENS         | Laser Engineering Net Shape                      |
| LOM          | Laminated Object Manufacturing                   |
| MIT          | Massachusetts Institute of Technology            |
| MJ           | Material Jetting                                 |
| PBF          | Powder Bed Fusion                                |
| PC           | Polykarbonát                                     |
| PC-ABS       | Směs polykarbonát/<br>akrylonitrilbutadienstyren |
| PCL          | Polykaprolakton                                  |
| PCM          | Phase Change Materials                           |
| PET          | Polyethylentereftalát                            |
| PHB          | Polyhydroxybutyrát                               |
| PLA          | Kyselina polymléčná                              |
| PLGA         | Kopolymer kyseliny glykolové a mléčné            |
| PP           | Polypropylen                                     |
| RTD          | Resistance Temperature Device                    |
| SLA          | Stereolitografie                                 |
| SLM          | Selective Laser Melting                          |
| SLP          | Sheet Lamination Processes                       |
| SLS          | Selective Laser Sintering                        |
| UAM          | Ultrasonic Additive Manufacturing                |
| UV           | Ultrafialové záření (UltraViolet)                |
| $a$          | Teplotní vodivost                                |
| $c_p$        | Měrná tepelná kapacita při konst. tlaku          |
| $C$          | Stupeň krystalinity                              |
| $C_0$        | Koeficient úměrnosti                             |
| $D$          | Difúzní koeficient                               |
| $h$          | Tloušťka vzorku                                  |
| $\Delta H_C$ | Entalpie krystalizace                            |
| $H_e$        | Intenzita vyzařování                             |
| $\Delta H_m$ | Měrné skupenské teplo tání                       |
| $m$          | Hmotnost   |
| $M_n$        | Číselně střední molekulová hmotnost              |
| $P$          | Výkon ohřevu                                     |

---

---

|                       |  |
|-----------------------|--|
| $P_0$                 | Minimální tepelný výkon pro ohřev vzorku                             |
| $q$                   | Hustota tepelného toku   |
| $q(\mathbf{r})$       | Hustota tepelného průtoku  |
| $q_0(\mathbf{r})$     | Měrný výtěžek tepelného zdroje                                       |
| $q_e(\mathbf{r})$     | Měrná hustota výkonu zdroje tepla                                    |
| $q_m(\mathbf{r})$     | Měrný výtěžek tepelného zdroje                                       |
| $S$                   | Plocha zdroje ohřevu   |
| $T$                   | Termodynamická teplota   |
| $T_0$                 | Referenční teplota   |
| $T(\mathbf{r})$       | Teplota  |
| $\langle t_A \rangle$ | Střední teplota tekutiny   |
| $t_{wA}$              | Teplota povrchu stěny na straně tekutiny                             |
| $T_g$                 | Teplota skelného přechodu  |
| $T_m$                 | Teplota tání   |
| $T^\infty$            | Teplota skelného přechodu pro nekonečnou molekulovou hmotnost        |
| $\Delta T$            | Rozdíl teplot mezi protilehlými stranami vzorku                      |
| $dT/dt$               | Derivace rozdílu teplot mezi protilehlými stranami vzorku podle času |
| $\Delta U_{th}$       | Termoelektrického napětí   |
| $w(\mathbf{r})$       | Hustota zářivé energie   |
| $\alpha_A$            | Součinitel přestupu tepla  |
| $\lambda$             | Součinitel tepelné vodivosti   |
| $\varepsilon_e$       | Sálavost   |
| $\rho$                | Hustota  |

---