Příprava termoplastických kompozitů pro 3D tisk

Bc. Tomáš Gajdošík

Diplomová práce 2023



🝯 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:Bc. Tomáš GajdošíkOsobní číslo:T20827Studijní program:N0722A130001 Inženýrství polymerůForma studia:KombinovanáTéma práce:Příprava termoplastických kompozitů pro 3 D tisk

Zásady pro vypracování

- 1. Vypracujte literární rešerši na téma přípravy termoplastických kompozitů vhodných pro 3 D tisk.
- 2. Připravte kompozitní materiály s různou koncentrací plniva.
- 3. Sledujte vliv koncentrace plniva na elektrickou vodivost a elektromagnetické vlastnosti.
- 4. Získaná data přehledně zpracujte a diskutujte s ohledem na přípravu filamentů pro 3D tisk a vypracujte závěry.

Seznam doporučené literatury:

- 1. Raghvendra Singh Yadav, Kuřitka Ivo, Vilčáková, Jarmila: Advanced spinel ferrite nanocomposites for electromagnetic interefence shielding applications. Elsevier, Technology and Engineering Materials Science, 2020, ISBN 978-0-12--821290-5. Book.
- 2. Lopatin, Alexander; Kazantseva, Natalia*; Kazantsev, Jurij D´yakonova, Olga; Vilčáková, Jarmila; Sáha, Petr. The Efficiency of Application of Magnetic Polymer Composites as Radio-absorbing Materials. Journal of Communications Technology and Electronics, 2008, roč. 53, č. 9, s. 487-496. ISSN 1064-2269.
- 3. Svoboda, P., Theravalappil, R., Poongavalappil, S., Vilčáková, J., Svobodová, D., Mokrejš, P., Blaha, A. A study on electrical and thermal conductivities of ethylene-octene copolymer/expandable graphite composites. Polymer Engineering and Science. 2012, vol. 52, no. 6, p. 1241-1249.

Vedoucí diplomové práce:	prof. Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D. Ústav fyziky a mater. inženýrství
Datum zadání diplomové práce:	2. ledna 2023
Termín odevzdání diplomové práce:	12. května 2023

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r. děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r. ředitel ústavu

L.S.

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne: 2. února 2023

Jméno a příjmení studenta: Bc. Tomáš Gajdošík

podpis studenta

ABSTRAKT

V práci byl studován vliv koncentrace elektricky vodivých plniv v kompozitních materiálech s polymerní matricí na změnu objemového a povrchového odporu. Jako polymerní matrice byl vybrán polykarbonát (PC) a akrylonitrilbutadienstyren (ABS). Nemísitelné polymerní směsi v různých poměrech (PC/ABS) sloužily jako matrice pro přípravu kompozitů s koncentrací sazí s hmotnostním podílem (3, 5 a 10 %) a koncentrací masterbatche uhlíkových nanotrubic (CNT) s hmotnostním podílem (1 a 2 %). Příprava polymerních směsí probíhala na hnětiči Brabender a připravené směsi byly vylisovány do tvaru uniformních vzorků. Dále byly stanoveny hodnoty stínící účinnosti proti elektromagnetickému záření a bylo provedeno testování mechanických vlastností za pomoci tahové zkoušky. Struktura materiálů byla zkoumána pomocí SEM mikroskopie. Směs o složení (PC:ABS / 30:70 + 3 % CB) vykázala hodnotu měrného povrchového odporu 700 $k\Omega$, což je dostačující hodnota pro antistatické aplikace. Studie prokázala, že hodnoty měrného elektrického odporu, celkové účinnosti proti EM stínění a mechanických vlastností jsou významně ovlivněny jak složením polymerních směsí, tak typem a koncentrací elektrovodivých plniv. Hodnoty elektrického perkolačního prahu bylo dosaženo při 3 hm. % sazí v polymerním kompozitu (PC:ABS / 30:70 + 3 % CB). Na základě všech výsledků byly vybrány 2 materiály (PC:ABS / 30:70 + 5 % CB a ABS + 5 % CB) a z nich vyrobeny filamenty pro FFF 3D tisk. Z filamentů byly vytisknuty vzorky, na kterých byly zkoumány mechanické vlastnosti a měřeny hodnoty povrchových a objemových měrných odporů. Hodnota Youngova modulu pro kompozitní materiál (PC:ABS / 30:70 + 5 % CB) byla 1550 N/mm² a pro materiál (ABS + 5 % CB) byla 1780 N/mm². To znamená, že hodnota Youngova modulu je pro PC:ABS o 15 % nižší, než pro ABS se stejným procentuálním plněním. Taktéž byly pozorovány vyšší hodnoty povrchového měrného odporu pro materiál PC:ABS / 30:70 + 5 % CB. U vytisknutého vzorku z ABS + 5 % CB byla naměřena hodnota $(3x10^6 \Omega)$ a pro kompozitní materiál $(2x10^9 \Omega)$.

Klíčová slova: FFF, 3D tisk, kompozit, filament, elektrická vodivost, elektromagnetické stínění

ABSTRACT

Polycarbonate (PC) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) were chosen as polymer matrices. Immiscible polymer blends in different ratios (PC/ABS) served as matrices for the preparation of composites with carbon black concentration by mass fraction (3, 5 and 10 %) and carbon nanotube (CNT) masterbatch concentration by mass fraction (1 and 2 %). The preparation of the polymer mixtures took place on a Brabender kneader and the prepared mixtures were pressed into the shape of uniform samples. Furthermore, the values of the shielding efficiency against electromagnetic radiation were determined and the mechanical properties were tested using a tensile test. The structure of the materials was investigated using SEM microscopy. The mixture with the composition (PC:ABS / 30:70 + 3 % CB) showed a value of specific surface resistance of 700 k Ω , which is a sufficient value for antistatic applications. The study showed that the values of specific electrical resistance of the overall efficiency against EM shielding and mechanical properties are significantly influenced by both the composition of polymer mixtures and the type and concentration of electroconductive fillers. The electrical percolation threshold value was reached at 3 wt. % carbon black in polymer composite (PC:ABS / 30:70 + 3 % CB). Based on all the results, 2 materials with the composition (PC:ABS / 30:70 + 5 % CB and ABS + 5 % CB) were selected and made into filaments for FFF 3D printing. Samples were printed from two filaments, on which the mechanical properties were examined and the values of surface and volume specific resistances were measured. The value of Young's modulus for the composite material (PC:ABS / 30:70 + 5 % CB) was 1550 N/mm² and for the material (ABS + 5 % CB) it was 1780 N/mm². This means that the value of Young's modulus is 15 % lower for PC:ABS than for ABS with the same percentage filling. Higher surface resistivity values were also observed for the material PC:ABS / 30:70 + 5 % CB. For the printed sample ABS + 5 % CB, the value was $(3x10^6 \Omega)$ and for the composite material value was $(2x10^9 \Omega)$.

Keywords: FFF, 3D printing, compose material, filament, electrical conductivity, electromagnetic shielding

Rád bych poděkoval mé vedoucí diplomové práce prof. Jarmile Vilčákové za vynikající vedení a odbornou pomoc při zkoumání dané problematiky. Dále děkuji Ing. Marku Jurčovi za cenné rady a pomoc při zpracování praktické části diplomové práce.

Dále děkuji Centru polymerních systémů (registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0111) za možnost využití infrastruktury, materiální podpory a možnosti zde pracovat po dobu svého studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

Ú	VOD	•••••			
I	TE	ORE	TICKÁ ČÁST	11	
1	3]	D TIS	5К	12	
	1.1 HISTORIE 3D TISKU				
	1.2	M	etody 3D tisku z polymerních materiálů	12	
	1.	2.1	Stereolitografie (SLA)		
	1.	2.2	Selektivní laserové slinování (SLS)	13	
	1.	2.3	Fused Filament Fabrication (FFF)	14	
	1.3	VÝ	ROBA FILAMENTU PRO FFF	17	
	1.	3.1	Výroba polymerů	17	
	1.	3.2	Příprava polymerů pro extruzi	17	
	1.	3.3	Extruze		
	1.	3.4	Navíjení		
_	1.	3.5	Baleni		
2	E	LEK	TRICKA VODIVOST POLYMERNICH KOMPOZITU		
	2.1	El	EKTRICKY VODIVÉ POLYMERNÍ KOMPOZITY	21	
	2.	1.1	Mechanismus přenosu náboje, měření elektrického odporu	21	
	2.2	M	ETODY MĚŘENÍ ELEKTRICKÉHO ODPORU	22	
2.2.1 Povrchový odpor			Povrchový odpor	22	
	2.	2.2	Objemový odpor	24	
	2.3	PE	RKOLAČNÍ TEORIE	25	
3	E	LEK	TROMAGNETICKÉ STÍNĚNÍ		
	3.1	Úv	70D		
	3.2	VÝ	POČET ÚČINNOSTI STÍNĚNÍ PROTI EM VLNĚ		
	3.3	Ро	LYMERNÍ KOMPOZITNÍ MATERIÁLY NA BÁZI UHLÍKOVÝCH PLNIV PRO		
		AP	LIKACE V OBLASTI EMI		
4	P	OLY	MERNÍ SMĚSI A PLNIVA		
	4.1	FL	ORY – HUGGINSOVA		
	4.2	Ne	MÍSITELNÉ POLYMERNÍ SMĚSI		
	4.3	Ро	LYMERNÍ SMĚS PC/ABS		
	4.4	El	EKTRICKY VODIVÁ PLNIVA		
	4.	4.1	Vodivé saze		
	4.	4.2	Uhlíkové nanotrubice (CNT)		
Π	PRAKTICKÁ ČÁST				
5	С	ÍLE I	DIPLOMOVÉ PRÁCE		
6	P	ŘÍPR	AVA POLYMERNÍCH SMĚSÍ		

7	M	ĚŘENÍ ELEKTRICKÉHO ODPORU	41
	7.1	PŘEPOČET ELEKTRICKÉHO ODPORU NA MĚRNÝ ELEKTRICKÝ ODPOR	41
	7.2	VÝSLEDKY ELEKTRICKÝCH MĚRNÝCH ODPORŮ POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ	J42
8	M	ĚŘENÍ ELEKTROMAGNETICKÉ ÚČINNOSTI STÍNĚNÍ	47
	8.1	Metodika měření	47
	8.2	Elektromagnetická účinnost stínění uhlíkových kompozitů	49
9	TF	ESTOVÁNÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	55
	9.1	Diskuse a výsledky měření	56
1() 3D	TISK	62
	10.1	VÝROBA FILAMENTU	62
	10.2	FFF 3D tisk polymerních kompozitů	62
	10.3	ANALÝZA VYTIŠTĚNÝCH VZORKŮ	63
	10 10	.3.1 Měření elektrických odporů.3.2 Mechanická analýza	63 64
11	SE	M MORFOLOGIE	66
Z	ZÁVĚR		
SI	EZNA	M POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	78
SI	EZNA	M OBRÁZKŮ	80
SI	EZNA	M TABULEK	82

ÚVOD

Polymerní materiály a jejich směsi již řadu let patří mezi jedny z nejvíce používaných materiálů. V různých aplikacích nahrazují např. dřevo, sklo ale i kovy. Postupně s navyšujícími se požadavky v oblasti dopravy, leteckého a spotřebního průmyslu roste potřeba zlepšovat i vlastnosti polymerních materiálů, jako např. vlastnosti mechanické, optické, estetické, zpracovatelské aj. V současné době často používanými aditivy jsou barviva, stabilizátory, antioxidanty a další. Dalšího zlepšení vlastností jako například zvýšení tuhosti a snížení hustoty materiálů lze dosáhnout přípravou polymerních kompozitů. Polymerní kompozit se skládá z jednoho nebo více polymerních materiálů (např. PC a ABS), které tvoří polymerní matrici. V polymerní matrici jsou plniva organického nebo anorganického charakteru. Jako plnivo lze použít např. uhlíková a skleněná vlákna, saze, kovové přísady nebo piliny. Polymerní kompozity jsou v současné době významným tématem výzkumu.

Všeobecně je známo, že polymery patří do skupiny izolantů neboli dielektrika, která nevedou elektrický proud. Pro tuto vlastnost jsou také využívány jako např. potahy kabeláže, spínačů a ochranné prvky pro elektrická zařízení. Zásadní nevýhodou dielektrických materiálů je koncentrování statického elektrického náboje až do výše 40 kV, což může být pro mnohá zařízení velmi problematické. V průmyslových budovách, krytech elektrických zařízeních nebo těsněních taktéž hrozí riziko jiskry při výboji, což může způsobit vznícení. Z těchto důvodů je nutné zvyšovat vodivost polymerních materiálů přidáním vodivých plniv, abychom zabránili kumulaci náboje na nebezpečné hranice napětí. Materiály s těmito aditivy (jako např. vodivé saze) se nazývají antistatické materiály.

Cílem této práce je připravit polymerní kompozit s optimálním podílem polymerních materiálů v polymerní matrici a vodivého plniva, které bude perkolující z hlediska elektrické vodivosti. Rovněž by měl mít kompozitní materiál dobré mechanické vlastnosti. Dalším cílem je z optimálního kompozitního materiálu vyrobit filament pro FFF 3D tisk a následně vytištěné vzorky podrobit měření na hodnoty elektrických měrných odporů a tahové zkoušce pro zjištění mechanických vlastností.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 3D TISK

Trojrozměrný (3D) tisk je aditivní výrobní proces, který vytváří fyzický objekt z digitálního návrhu. Proces funguje tak, že se pokládají rovnoměrně tenké vrstvy materiálu ve formě tekutého nebo práškového polymeru, kovu nebo cementu. Takto natavené vrstvy se následně pojí dohromady [1].

1.1 Historie 3D tisku

Historicky nejstarší 3D tiskárna vznikla v roce 1981, kdy Dr. Hideo Kodama sestrojil jeden z prvních strojů pro rapid prototyping technologii, jenž dokázal vytvářet části vrstvu po vrstvě pomocí pryskyřice, která byla zpolymerována za pomoci UV světla [2].

V roce 1986 vydal první patent na SLA, neboli stereolitografii Chuck Hull, který je považován za "vynálezce 3D tisku" pro vytváření a komercializaci jak SLA, tak i formátu stl, což je nejběžnější typ formátu pro 3D tisk [2].

V roce 1988 Carl Deckard, student Texaské univerzity, licencoval technologii selektivního laserového slinování (SLS) a krátce poté v roce 1989, Scott Crump patentoval technologii FFF (z anglického Fused Filament Fabrication) a založil Stratasys, což je jedna z hlavních společností v oboru 3D tisku dodnes [1] [2].

V devadesátých letech 20. století došlo k velkému růstu raného 3D tiskového průmyslu, kdy byly založeny nové společnosti a byly zkoumány nové technologie [1] [2].

1.2 Metody 3D tisku z polymerních materiálů

1.2.1 Stereolitografie (SLA)

Metoda SLA je původní průmyslová metoda 3D tisku. Tato technologie tiskárny vyniká ve výrobě dílů s vysokým požadavkem na detaily, úzké tolerance a hladké povrchové detaily. Funguje tak, že pomocí vysoce výkonného laseru vytvrdí tekutou polymerní hmotu (radikálová fotopolymerizace). Tento proces se spouští UV světlem o určité vlnové délce, které prochází skrz display do polymerní hmoty, která je obsažena v zásobníku a následně vytvoří požadovaný 3D tvar. To znamená, že proces přeměňuje fotocitlivou kapalinu na 3D pevný polymerní díl. Nejznámějším výrobcem SLA tiskáren je společnost 3D Systems [3] [4].

Jako materiál pro výrobu modelu se používají fotopolymery, jako například fotopolymerní pryskyřice [3] [5].

Výhodou je výborná přesnost v řádu mikrometrů. Nevýhodou je, že je nutno model po vytisknutí dotvrdit, abychom zlepšili jeho mechanické vlastnosti. Taktéž je technologie limitována materiály (fotopolymery). Fotopolymerní pryskyřice jsou kapalné fotocitlivé materiály, které se používají pro SLA 3D tisk [3] [4].

Minimální velikost nanesené vrstvy činí přibližně 0,01 mm. Schématické znázornění SLA metody je na obrázku 1 [5].



Obrázek 1: Schéma procesu 3D tisku metodou SLA [6]

1.2.2 Selektivní laserové slinování (SLS)

Metoda 3D tisku SLS (z anglického Selective Laser Sintering) využívá laser ke spékání malých částic polymerního prášku tak, že se na podložku nanese materiál (polymer, keramika nebo kov), který je následně spékán v požadovaných bodech za pomoci laseru. Následně se tisková podložka posune níže a dochází k nanášení další vrstvy [5].

Jedná se o velmi dobré řešení pro 3D tisk funkčních polymerů, protože nabízí velmi dobrou úroveň konstrukční a designové volnosti a taktéž vysokou přesnost. Na rozdíl od technologií FFF nebo SLA můžeme vyrábět díly s dobrými mechanickými vlastnostmi. To znamená, že můžeme tisknout díly, které se blíží kvalitou dílům ke konečnému použití. Tento typ tiskáren lze využívat ve výrobním procesu, kde lze tisknout díly od konceptu až po zkušební modely [4].

Výhodou této technologie je možnost tisknout modely se složitou geometrií a taktéž možnost znovuvyužití nespečeného hromadícího se prášku [1] [4].

Hlavní nevýhodou je, že aktuálně jsou dostupné pouze průmyslové systémy SLS, což znamená, že dodací lhůty zařízení jsou mnohonásobně delší než u FFF nebo SLA technologie. Taktéž není možné tisknout díly, kde je požadován hladký povrch nebo vodotěsnost, protože díly jsou porézní a mají zrnitou povrchovou úpravu. Schématické znázornění této technologie je na obrázku 2 [4].



Obrázek 2: Schéma procesu 3D tisku metodou SLS [6]

1.2.3 Fused Filament Fabrication (FFF)

Technologie FFF, taktéž známá dle patentu jako FDM (z anglického Fused Deposition Modeling) je proces aditivní výroby, kde je materiál vytlačován přes horkou trysku [4].

Požadovaný díl se vytváří vrstvu po vrstvě selektivním nanášením roztaveného polymerního materiálu v předem nastavených dráhách. Jako materiál je možno použít širokou škálu termoplastů, které lze získat ve formě filamentu (vytlačený profil o kruhovém průřezu s přesně daným průměrem) [1] [7].

FFF tvoří celosvětově největší instalovanou základnu průmyslových a stolních 3D tiskáren a jedná se o nejrozšířenější technologii 3D tisku [4] [8].

Jednou z klíčových výhod této technologie je široká škála materiálů, které můžeme pro FFF využít. Počínaje od komoditních termoplastů jako PLA nebo ABS, technických materiálů jako PA, TPU a PETG až po konstrukční polymery, jako PEEK nebo PEI. Seznam materiálů, jenž je možno pro FFF použít je znázorněn na obrázku 3 [4] [8].



Obrázek 3: Přehled materiálů k FFF 3D tisku [8]

Detailní princip této technologie je takový, že se nanáší natavený materiál na rovnou základní desku po jednotlivých vrstvách, dokud není hotový kompletní díl. Je využíváno digitálních návrhů, které se nahrávají do samotného stroje a převádí je do fyzických rozměrů z různých 3D formátů (např. stl, stp, nebo sldprt) [4] [8].

Nejprve je nutno strunu filamentu vložit do tiskárny. Jakmile tryska dosáhne požadované teploty, tiskárna vtáhne filament přes vytlačovací hlavu a trysku, kde je následně materiál vytlačován ve tvaru tenkého vlákna [5] [8].

Tato vytlačovací hlava je připojena k tříosému systému, který umožňuje pohybovat hlavou napříč osami (x, y a z). Takto tiskárna ukládá vrstvu po vrstvě podél dráhy určené návrhem. Po uložení se materiál ochladí okolním vzduchem a ztuhne. V určitých aplikacích je možné připojení ventilátorů, které chlazení urychlí [4] [8].

Hlavními výhodami je rychlost tisku v rozsahu od 20 do 100 mm/s v závislosti na typu použitého materiálu (kompletní díl lze vytisknout i v rámci několika minut, popř. hodin). Možnost tisku větších objektů a snadno škálovatelný design znamená nízký poměr nákladů k velikosti dílu. Další výhodou je také široké portfolio materiálového využití, jak již bylo zmíněno [4].

Nevýhodou této technologie je její nízké rozlišení. To znamená, FFF není ideální pro díly s malými detaily a s jemnými povrchy (díly bude nutno dodatečně opracovat). Orientace vláken se průběžně střídá, aby byly zajištěny co nejlepší mechanické vlastnosti výsledného produktu. Nejdříve se vytiskne vnější část produktu pro zajištění stability a následně se tiskne výplň [4] [8].

Vzhledem k dostupnosti této technologie, rychlosti tisku a širokému spektru použití materiálů (např. PLA, ABS, PC, PETG, POM aj.) byla vybrána tato technologie k praktické části diplomové práce. Schéma procesu je znázorněno na obrázku 4 [1] [8].



Obrázek 4: Schéma procesu 3D tisku metodou FFF [6]

1.3 Výroba filamentu pro FFF

1.3.1 Výroba polymerů

Prvním krokem v procesu výroby filamentu je výroba polymeru. Monomer, katalyzátory a další chemické složky jsou chemicky vázány v polymeračním reaktoru, kde se poté produkty smíchají a zpracují. Tento proces zahrnuje roztavení produktů a jejich smíchání za vzniku polymeru. Poté je výsledný polymer granulován na malé kousky (pelety nebo granulát) [9]. Dodavatelé polymerů obvykle vyrábějí čiré nebo bílé granule, aby měli následně výrobci

filamentů větší kontrolu nad procesem barvení [5].

1.3.2 Příprava polymerů pro extruzi

Granulát je nutno předpřipravit a to tak, že se vloží do průmyslového polymerního hnětiče, kde dojde k míchání. Zde dochází k smíchání s přísadami, aby se vytvořila konzistentní směs a přispěla tak k specifickým vlastnostem daného filamentu [9].

Jakmile je granulát dostatečně promíchán, nastává fáze sušení. Granulát je hygroskopický, což znamená, že absorbuje vlhkost ze vzduchu, a to může znehodnocovat výsledný materiál.

Proto je nutno tuto vlhkost odstranit. Standardně se granulát suší při teplotě 60–80 °C po dobu několika hodin, ale proces se liší dle různých výrobců [10].

1.3.3 Extruze

Třetím krokem procesu výroby filamentu je extruze granulátu do tvaru struny, což je proces, který zahrnuje ohřev a následné chlazení [1] [9].

První fáze je taková, že je granulát přiváděn do filamentového extrudéru, jehož součástí jsou topné zóny pro regulaci teploty směsi v komoře. V této komoře se granulát roztaví na potřebnou konzistenci pro snadné tvarování filamentu. Vlákno poté opouští extrudér přes kulatou hlavu a pohybuje se dále do ochlazovací sekce. Rychlost, kterou je vlákno taženo určuje průměr vlákna (nižší rychlost vytvoří větší průměr, zatímco vyšší rychlost naopak) [9].

1.3.4 Navíjení

Poté se vlákno vytáhne z chladící lázně do navíjecího mechanismu. Proces navíjení začíná měřením průměru vlákna (nejčastěji laserovým zařízením), aby bylo zajištěno, že je vlákno v toleranci cílového průměru (nejčastěji 1,75 nebo 2,85mm) [10].

Vlákno je následně připojeno k cívce a navinuto kolem ní. Jakmile senzory detekují, že je cívka plná, vlákno se odřízne a zajistí. Proces se poté opakuje a plní se další cívka, dokud se nevyčerpá dávka filamentu [9] [10].

1.3.5 Balení

Finálním krokem je příprava filamentu k prodeji. Důležité je také vakuově zabalit samotnou cívku. Celý proces výroby filamentu je znázorněn na obrázku 5 [9].



Obrázek 5: Proces výroby filamentu pro FFF 3D tiskárny

2 ELEKTRICKÁ VODIVOST POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ

Polymerní (i kompozitní) materiály se na základě elektrických vlastností dělí do třech skupin. Na elektrické izolanty, polovodiče a vodiče. Ovšem většina polymerů má ze své podstaty izolační vlastnosti [11].

S technologickou revolucí jsou potřeby elektricky vodivých polymerů stále vyšší skrz jejich významné aplikace v elektrotechnickém průmyslu [11] [12].

Existují tři typy vodivých polymerů – vnitřně/inherentně vodivé polymery, zevně vodivé polymery (taktéž známé jako vodivé polymerní kompozity) a iontově vodivé polymery [13].

Na obrázku 6 je znázorněna průměrná hodnota povrchových elektrických odporů pro různé typy materiálů [14].



Obrázek 6: Elektrická vodivost pro různé typy materiálů [14]

2.1 Elektricky vodivé polymerní kompozity

Vodivost u polymerního kompozitního materiálu se připravuje začleňováním různých vodivých plniv do základní izolační matrice. Jako vodivá plniva do základní matrice se používají saze, koks, grafit, uhlíkové nanotrubky, kovová vlákna, hliník, ocel, železo, měď, nikl, niklem potažená skleněná vlákna, částice z vodivých polymerů a jiné [14] [15].

2.1.1 Mechanismus přenosu náboje, měření elektrického odporu

Elektrická vodivost může být přenášena buď elektrony nebo ionty (u kovových vodičů a polovodičů jsou nosičem náboje elektrony a v případě iontových sloučenin kationty např. Na⁺, Li⁺ nebo H⁺). Elektronový transport náboje závisí na síle nedokonalosti uvnitř mřížky a silách atomových vazeb a iontový transport se řídí rychlostí iontové difuze. Transportní mechanismus pro kovy, polovodiče a iontové sloučeniny je znázorněn na obrázku 7 [13] [14].



Obrázek 7: Mechanismus elektrické vodivosti; (a) Valenční elektrony v kovech proudí snadno – dobré vodiče (b) Kovalentní vazby v polovodičích jsou narušeny – horší vodivost (c) Iontová difuze je mechanismus, jenž nese náboj pro iontové sloučeniny

Důležitou měřenou veličinou je elektrický odpor materiálu. Měření využívá Ohmova zákona – známe napětí procházející materiálem a zaznamenává se proud, jenž měřeným materiálem prošel [14] [16]. Odpor se následně vypočítá:

$$R = \frac{U[V]}{I[A]} [\Omega] \tag{1}$$

kde R je odpor v ohmech, U je napětí ve voltech, a I je elektrický proud v ampérech [16].

2.2 Metody měření elektrického odporu

2.2.1 Povrchový odpor

Povrchový odpor je definován jako poměr stejnosměrného napětí k tekoucímu elektrickému proudu mezi dvěma elektrodami, které mají specifikovanou konfiguraci a jsou v kontaktu se stejným povrchem zkušebního vzorku. Znázornění lze vidět na obrázku 8 [17] [18].



Obrázek 8: Měření povrchového odporu – umístění elektrod na stejnou stranu materiálu [17]

Při měření povrchového odporu je vstupem elektrické napětí a výstupem je elektrický proud. Schématické znázornění techniky pro měření povrchového odporu je na obrázku 9 a rozměry kruhových elektrod jsou popsány na obrázku 10 [14] [17].



Obrázek 9: Technika pro měření povrchového odporu [17]



Obrázek 10: Rozměry kruhové elektrody [17]

Měrný odpor je definována jako:

$$\rho_S = K_S R_S; K_S = \frac{P}{L} \tag{2}$$

kde P je efektivní obvod ochranné elektrody v milimetrech a L je vzdálenost mezi ochrannou a kruhovou elektrodou také v milimetrech. Vzdálenost L je znázorněna na obrázku 10, a to $L = (D_2 - D_1)/2$ [15] [17].

Rozměr P pro kruhovou elektrodu je πD_0 , kde $D_0 = D_1 + L$ [17].

Měrný povrchový odpor je závislý na materiálových vlastnostech a geometrii elektrod, které se používají při měření. Teoreticky se předpokládá, že při měření povrchového odporu jakéhokoli materiálu proud teče pouze po povrchu materiálu a neproniká dovnitř do objemu. Nicméně toto tvrzení není zcela pravdivé, protože část elektrického proudu vždy protéká i uvnitř materiálu [15] [17].

2.2.2 Objemový odpor

Definicí objemového odporu je, když proud protéká skrz objem zkoumaného materiálu. Měření probíhá přivedením elektrického napětí přes protilehlé strany materiálu a měřením výsledného elektrického proudu protékající skrz materiál, jak je znázorněno na obrázku 11 [15] [17] [18].



Obrázek 11: Technika pro měření objemového odporu [17]

Matematické vyjádření je následující:

$$\rho_V = \frac{(K_V R_V)}{T} \tag{3}$$

kde ρ_v je měrný objemový odpor, K_v je efektivní plocha ochranné elektrody, R_v je objemový odpor v Ohmech a T je tloušťka měřeného vzorku v milimetrech. Pro kruhovou elektrodu platí vztah [15] [17]:

$$K_V = \pi (\frac{D_1}{2} + B \frac{L}{2})^2 \tag{4}$$

kde D1 je vnější průměr ochranné elektrody, L je vzdálenost mezi ochrannou a kruhovou elektrodou a B je efektivní plošný koeficient. Rozměr D1 a L lze vypočítat z obrázku 10. Pro efektivní plochu se koeficient B pro měření objemového odporu obvykle používá jako číslo 0 [17] [18].

2.3 Perkolační teorie

Na začátku této diplomové práce bylo řečeno, že většina polymerů má izolační vlastnosti a zvýšení elektrické vodivosti je způsobeno přidáním vodivého plniva do matrice základního polymeru. Elektrická vodivost takového plněného polymeru se dramaticky zvyšuje při konkrétní koncentraci plniva – známé jako práh perkolace. Pod tímto prahem je materiál považován jako izolant, kde jsou vodivé částice od sebe odděleny v polymerní matrici. Při dosažení perkolační koncentrace se částice plniva vzájemně dotýkají a tím dochází k vytváření spojité vodivé sítě. Na obrázku 12 je znázorněno chování elektrického měrného odporu v závislosti na koncentraci plniva [19] [20] [21].



Obrázek 12: Chování elektrického odporu s ohledem na koncentraci plniva [20]

Prahová hodnota elektrické perkolace stejnosměrné vodivosti je předpovězena z rovnice mocninného zákona [20]. Tato rovnice lze zapsat jako:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 (v_f - v_{fc})^t \ pro \ v_f > v_{fc} \tag{5}$$

kde σ_0 je konstantní veličina (vodivost plniva), σ_{DC} je stejnosměrná vodivost kompozitního materiálu, v_{fe} je objemový zlomek plniva při prahu kritické koncentrace (perkolace) a t je kritický exponent. Grafickým znázorněním log σ oproti log (v_f – v_{fe}) by v závislosti na mocninném zákoně byla přímka. Hodnota kritického exponentu t se získá ze sklonu přímky a hodnota k se získá z průsečíku. Číslo k závisí na vodivosti plniva, jeho přechodovému odporu a typologii sítě. Číslo t závisí na konektivitě systému. Univerzální hodnotou pro t je pro 2D a 3D kompozitní systémy 1,33 a 2 [19] [20].



Obrázek 13a,b: Elektrické vlastnosti polymerních kompozitů se sazemi. Elektrická vodivost kompozitu CB/PP (a), CB/PET (b) v závislosti na procentuálním obsahu sazí. (Práh perkolace je vyobrazen ve žlutém poli) [22]



Práh perkolace je také ovlivněn molekulovou hmotností polymerní matrice. Perkolační chování kompozitu plněného CB s různými molekulovými hmotnostmi polymeru popsali Sumita et. al. Došli k závěru, že problém disperze narůstá se zvýšením molekulové hmotnosti, což vede k vyššímu prahu perkolace pro vyšší molekulové hmotnosti polymerů [20] [22].

3 ELEKTROMAGNETICKÉ STÍNĚNÍ

3.1 Úvod

Elektromagnetické stínění (EMS) je jedním z nejdůležitějších odrušovacích prostředků EMC (z anglického electromagnetic compability). V praxi se jedná o použití výrobních materiálů a technologií k ochraně signálů před rušením vnějšími elektromagnetickými signály a také k zabránění rušení generovaných signálů s okolními komponenty [23] [24] [25].

Hodnota elektromagnetického stínění materiálu (určuje stupeň útlumu EM vlny) se obvykle vyjadřuje jako jeho účinnost stínění SE [dB]. Při dopadu vlny na měřený materiál se část EM vlny odráží na horním povrchu materiálu, část je absorbována měřeným materiálem, zbylá část je odražena zpět od spodního povrchu materiálu a část vlny je přenesena přes materiál. Tento proces je znázorněn na obrázku 14 [24] [26] [27] [28] [29] [30].



Obrázek 14: Schématické znázornění možných útlumových mechanismů pro EM vlny dopadající na EMI stínící vzorek [30]

3.2 Výpočet účinnosti stínění proti EM vlně

Hodnota účinnosti celkového stínění (SE_T) lze definovat jako poměr mezi sílou přenesené EM vlny a sílou vlny, jenž dopadá na měřený materiál (vzorek) [30] [31] [32].

$$SE_T(dB) = 10\log_{10}\frac{P_T}{P_I} = 20\log_{10}\frac{E_T}{E_I} = 20\log_{10}\frac{H_T}{H_I}$$
(6)

kde P_I (E_I nebo H_I) a P_T (E_T nebo H_T) je elektrický výkon nebo intenzita magnetického pole dopadajících a přenášených EM vln [30] [32].

SE_T lze zapsat jako SE odrazu (SE_R), SE absorpce (SE_A) a SE vícenásobných odrazů (SE_M)[24] [30].

$$SE_T = SE_R + SE_A + SE_M \tag{7}$$

Útlum EM vln v důsledku SE_M přímo souvisí s SE_A. Pro materiál s velkou hodnotou absorpce je hodnota SE_M velmi nízká. Proto se při SE_T \geq 10dB hodnota SE_M zanedbává (nelze ji odfiltrovat od SE_A) [28] [30] [31] [33].

3.3 Polymerní kompozitní materiály na bázi uhlíkových plniv pro aplikace v oblasti EMI

Vodivé polymery a kompozitní materiály s elektrovodivými plnivy na bázi uhlíku byly široce používány jako vhodné absorbéry v oblasti EMI (elektromagnetické interference). V závislosti na typu polymeru a plniva mohou být vlastnosti kompozitů přizpůsobeny pro dobrou absorpci a odraz EM vln. Mnoho polymerů, jako např. polyamid (PA), polypropylen (PP), polykarbonát (PC), kyselina polymléčná (PLA), polyethylentereftalát (PET) byly zkoumány jako vhodné matrice pro polymerní kompozity s vysokou účinností proti elektromagnetickým vlnám [33] [35].

Díky dobrým mechanickým vlastnostem, vysoké elektrické vodivosti, nízké hmotnosti a velké povrchové ploše jsou materiály na bázi uhlíku účinná plniva pro polymerní kompozitní materiály v aplikaci pro EMI stínění. Hojně se využívají vodivé saze (CB), uhlíkové nanotrubky – vícestěnné a jednostěnné (CNT), 2D derivát grafenu a uhlíková vlákna [35] [34].

4 POLYMERNÍ SMĚSI A PLNIVA

Jednosložkové polymery mají velmi široké pásmo použití, avšak některé aplikace vyžadují vícesložkový systém. To jsou aplikace vyžadující dobré optické, bezpečnostní a mechanické vlastnosti, a hlavně požadavky na optimální rovnováhu mezi životností a cenou. Z důvodu vyrovnání těchto vlastností se polymery kombinují a vzniká polymerní směs. Z mnoha zjištění je jasné, že většina známých polymerů je nemísitelná, i když jejich monomery jsou mísitelné. Nejlepší vysvětlení tohoto jevu je Flory-Hugginsova teorie [10] [36] [37].

4.1 Flory – Hugginsova

Flory-Hugginsova teorie je termodynamický proces, který je odvozen z Gibbsovy volné energie [36] [38].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \tag{8}$$

kde ΔG_m je změna Gibbsovy energie při míchání, ΔH_m je změna entalpie při míchání, T je teplota a ΔS_m je změna entropie při míchání. Aby byla splněna podmínka mísitelnosti, tak je nutno splnit $\Delta G_m < 0$. Entalpie musí být dostatečně malá na to, aby překonala entropii [36] [38]. Pro interakci mezi dvěma polymery (1 a 2) byl odvozen vztah pro entalpii následovně:

$$\Delta H_m = z N_1 r_1 v_2 \Delta \omega_{12} \tag{9}$$

kde z je hodnota souřadnice mřížky, N je množství makromolekul, r_1 je počet segmentů v polymeru, v_2 je objemový zlomek a $\Delta \omega_{12}$ je změna vnitřní energie [36] [38]. Nicméně použití hodnot z, r_1 a $\Delta \omega_{12}$ není jednoduché je vhodnější užití parametru pouze jednoho:

$$\chi_{12} = \frac{zr_1 \Delta \omega_{12}}{kT} \tag{10}$$

kde χ_{12} je směšovací parametr a k je Boltzmannova konstanta [36] [38]. S kombinací rovnic 9 a 10 dostaneme vztah:

$$\Delta H_m = kT \chi_{12} z N_1 v_2 \tag{11}$$

Entropii lze odvodit napřímo z Boltzmannova vztahu:

$$\Delta S_m = k \ln \Omega \tag{12}$$

kde Ω je množství možných konfigurací [36] [38]. Po zjednodušení a úpravě byla odvozen následující vztah:

$$\Delta S_m = -k(N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2) \tag{13}$$

,kde v je objemový zlomek. Tento vztah jasně popisuje, že polymerní směsi mají nízkou entropii, jelikož množství makromolekul v objemu je přibližně o 3 řády nižší, než u stejného objemu rozpouštědla [36] [38]. Zkombinováním vztahů 8, 11 a 13 získáme:

$$\Delta G_m = kT(\chi_{12}N_1v_2 + N_1\ln v_1 + N_2\ln v_2) \tag{14}$$

Tento vztah je velmi důležitý, protože popisuje interakci směsí polymer-polymer a polymerrozpouštědlo [36] [38]. Přibližné hodnoty χ_{12} lze spočítat následovně:

$$\chi_{12} = \beta + \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \tag{15}$$

kde v₁ je molární objem, δ je parametr rozpustnosti a β je mřížková konstanta entropického původu (pro interakci systému polymer-rozpouštědlo má hodnotu 0,35 a pro systém polymer-polymer má hodnotu 0) [36] [38]. Velmi důležitým bodem k pochopení entalpie míchání je právě rozdíl v parametrech rozpustnosti [36] [38].

4.2 Nemísitelné polymerní směsi

Při míchání dvou nemísitelných polymerních materiálů dochází k oddělení fází. U dosažení změn viskozity, objemového poměru obou polymerů nebo jejich interakce nastávají různé morfologie těchto směsí. Morfologie je tvar tvořený dvěma fázemi a jejich uspořádání [39].

U snahy vytvořit nemísitelnou směs ze dvou polymerů (polymer A a polymer B) nastávají následující situace. Máme-li mnohem větší množství polymeru A než polymeru B, tak polymer B má tvar malých kulovitých kuliček a polymer A bude obklopovat prostor kolem polymeru B. V tomto případě se polymer A nazývá hlavní složkou a polymer B je složkou vedlejší (obrázek 15A) [38] [39].

Pokud ovšem se do nemísitelné směsi postupně přidává více polymeru B, kuličky se budou zvětšovat do takového stavu, že se budou spojovat dohromady. Tím nastává spojitá fáze (obrázek 15B). Domény polymeru A i B jsou spojeny dohromady a tomuto jevu se říká kokontinuální fáze [39].

V případě, že budeme stále přidávat další polymer B a ve směsi bude mnohem více polymeru B než polymeru A, budou se tvořit malé kuličky polymeru B, jenž bude obklopovat fáze polymeru A (obrázek 15C) [39].



Obrázek 15: Morfologie nemísitelné polymerní směsi

Tato vlastnost je vhodná pro mnoho různých požadavků. Ovšem pro speciální aplikace je tato morfologie nedostačující a je požadována složitější morfologie, jako např. perforovanělaminární, metastabilní aj. [39] [40].

Pro všechny nemísitelné polymerní směsi je důležitá mezifáze polymer-polymer, přičemž některé řetězce pronikají z polymeru A do polymeru B. Tloušťka tohoto průniku je v rozmezí několika nm. Tato mezifáze má většinou jiné mechanické a fyzikální vlastnosti než obě samostatné složky. Tloušťka povrchu mezifáze se vypočítá následovně [39] [40].

$$S_{th} = \frac{2b}{(6\chi_{12})^{1/2}} \tag{16}$$

kde b je statistická délka segmentu.

Nutno zmínit ještě pojem povrchové napětí, které lze použít pro stanovení mísitelnosti nebo kompatibility směsi. Zjednodušeně řečeno to znamená, že polymery s podobným povrchovým napětím jsou snáze mísitelné a kompatibilní [39] [40].

4.3 Polymerní směs PC/ABS

Polykarbonát a akrylonitrilbutadienstyren (PC a ABS) je směs, která poskytuje unikátní kombinaci velmi dobré zpracovatelnosti ABS a výborné mechanické vlastnosti, odolnost proti vysoké teplotě a nárazu, což má PC [41] [42].

Strukturně je směs PC/ABS řízena poměrem jednotlivých složek ve směsi, přísadami a molekulovou hmotností PC. Poměr směsi ovlivňuje primárně tepelnou odolnost výsledného produktu. Hlavní značky této směsi jsou Bayblend®, Cycoloy® a Pulse® [42] [43].



Obrázek 16: SEM snímek morfologie směsi PC/ABS [41]

Hlavními vlastnostmi směsi PC/ABS jsou:

- Velmi dobrá rázová houževnatost i v nízkých teplotách (50 MPa)
- Dobrá zpracovatelnost
- Dobrá rozměrová přesnost (nízké celkové smrštění)
- Obarvitelný a potisknutelný materiál

Typické aplikace pro směs PC/ABS je například automobilový průmysl (konstrukční díly, sloupky, odkládací schránky aj.) nebo elektronika (LCD panely, klávesnice, rámy televizorů, těla mobilních telefonů aj.) [41] [42] [43].

4.4 Elektricky vodivá plniva

Vodivá plniva jsou materiály, jenž se přidávají do polymerní matrice pro zvýšení elektrické vodivosti (usnadnění průchodu elektrického náboje). Dělí se na materiály na bázi kovů a uhlíku [44] [45].

4.4.1 Vodivé saze

Nedokonalým spalováním těžkých ropných produktů (zejména na bázi ropy a plynu) vznikají saze. Molekulová mřížka uhlíku je podobná krystalické mřížce, a to má za důsledek dobrou elektrickou vodivost, schopnost stínit EM vlny a ESD elektrostatický výboj (z anglického electrostatic discharge). Díky tomu se saze využívají jako plnivo do polymerů [16] [35].

Vodivé saze se u polymerů používají i jako aditiva pro zlepšení mechanických vlastností [35][40].

Nevýhodou tohoto plniva je zanechávání nežádoucích zbytků (uvolňování částic uhlíku nebo úlomků do prostředí) [16] [35].

4.4.2 Uhlíkové nanotrubice (CNT)

Uhlíkové nanotrubice jsou jeden z nejdůležitějších nanomateriálů. Jde o duté trubice, které jsou složeny z uhlíku a mají průměr 1-3 nanometrů s délkou i několik milimetrů [46] [47]. Vykazují mimořádné vlastnosti, jako jsou:

- Vysoká houževnatost podobná diamantu (10 100 GPa)
- Nízká hmotnost (hustota 1,8 g/cm³)
- Desetkrát pevnější než ocel s čtvrtinovou hustotou (50 GPa)
- Dobrá tepelná stabilita (až do 2000 °C)
- Elasticita
- Elektrická vodivost (10⁻³ Ω)
- Chemicky neutrální (stabilní) odolávají korozi [47] [48]

CNT se dělí do dvou základních kategorií. Prvním typem jsou jednostěnné uhlíkové nanotrubice (SWCNT), které se skládají pouze z jedné vrstvy grafenu. Tyto trubice se

používají jako polovodiče v tranzistorových aplikacích, vývoj v akustice (citlivější mikrofony, stetoskopy), lithiové baterie, umělé svaly aj [48].

Druhým typem jsou vícestěnné uhlíkové nanotrubice (MWCNT), jenž jsou složeny ze série SWCNT trubek vložených do sebe. MWCNT se používají jako solární články (trubice jsou na platech křemíku napovlakované železem), baterie, uskladňování elektrické energie, výroba těl letadel a kosmických lodí aj. Schéma SWCNT a MWCNT je znázorněno na obrázku 17 [46] [48].



Obrázek 17: Schématické znázornění jednostěnných a vícestěnných uhlíkových nanotrubek [48]

Pro výrobu CNT jsou v současné době dostupné tři hlavní metody, a to obloukový výboj, laserová ablace grafitu a chemická depozice z plynné fáze, technologie CVD. Nejslibnějším procesem výroby současnosti je CVD, jelikož umožňuje výrobu většího množství nanotrubic za snáze kontrolovatelných podmínek a s nižšími náklady. V procesu výroby se kombinuje kovový katalyzátor (nejčastěji železo) s reakčními plyny, jenž obsahují uhlík (vodík, oxid

uhelnatý) a vytváří uhlíkové nanotrubice na katalyzátoru uvnitř vysokoteplotní pece [47] [48].



Obrázek 18: Růst CNT na částicích katalyzátoru během CVD výrobního procesu

Nejprve se vytvoří malé částice sekundárního katalyzátoru o velikosti průměru CNT, na kterých začnou postupně růst nanotrubice. Růst se zastaví, pokud se částice katalyzátoru deaktivuje vytvořením uhlíkového obalu. Schématický pohled je znázorněn na obrázku 18 [47] [48].
II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je připravit polymerní směs s obsahem vodivých plniv a najít optimální podíl polymerních složek, které budou perkolující z hlediska elektrické vodivosti. Naleznout optimální poměr dvou polymerů tak, aby za stejného množství vodivého plniva v polymerní matrici byla hodnota elektrického odporu co nejnižší. Zároveň musí splňovat podmínku antistatického účinku, kde elektrický odpor dosáhne hodnoty $<10^9 \Omega$. Výsledný produkt tak bude schopný odvádět povrchový náboj z povrchu kompozitního materiálu. Úkolem je dosáhnout této hodnoty za použití co nejmenšího množství plniva.

Mezi konkrétní cíle patří:

- Příprava polymerních směsí v různých poměrech PC/ABS s využitím laboratorního hnětiče (Brabender Plastograph) a následné vylisování tenkých desek o tloušťce 1,2 ± 0,2 mm.
- Optimalizovat technologii přípravy vodivých polymerních kompozitních materiálů s cílem snížit hodnotu kritického plnění
- 3. Stanovení povrchových a objemových elektrických odporů na přístroji Metriso 3000.
- 4. Měření S-parametrů pro stanovení elektromagnetické účinnosti stínění SE (dB).
- 5. Určit tahové vlastnosti a prostudovat strukturu s využitím mikroskopie
- 6. Vyrobit filament pro FFF 3D tisk a následně vytisknout vzorky
- Stanovení měrných elektrických odporů a mechanických vlastností na vyrobeném filamentu a vytištěných vzorcích

6 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH SMĚSÍ

V první části diplomové práce byly připraveny různé směsi polymeru polykarbonátu (PC) a akrylonitril butadien styrenu (ABS). PC a ABS sloužily jako základní matrice pro přípravu vodivého kompozitu s uhlíkovým plnivem. Jako PC byl použit materiál Lexan 943A a ABS Telrulan GP 35. Jako vodivá plniva byly použity vodivé saze a masterbatch Tuball Matrix 808, jenž obsahuje 90 % polyol esteru, který funguje jako pojivo a 10 % jednostěnných uhlíkových nanotrubek. Seznam připravených vzorků je uveden v tabulce 1 a 2. Tyto kombinace byly vybrány na základě mnoha odborných publikací, v nichž se charakterizují elektrické vlastnosti polymerních směsí a mono polymerů [15] [17].

Vzorek	PC	ABS	Saze
VZOIEK	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)
PC + 5 % CB	95,00	-	5,00
PC:ABS / 75:25 + 5 % CB	71,25	23,75	5,00
PC:ABS / 50:50 + 5 % CB	47,50	47,50	5,00
PC:ABS / 25:75 +5 % CB	23,75	71,25	5,00
ABS + 5 % CB	-	95,00	5,00
PC + 10 % CB	90,00	-	10,00
PC:ABS / 75:25 + 10 % CB	67,50	22,50	10,00
PC:ABS / 50:50 + 10 % CB	45,00	45,00	10,00
PC:ABS / 25:75 +10 % CB	22,50	67,50	10,00
ABS + 10 % CB	-	90,00	10,00
PC:ABS / 60:40 + 3 % CB	58,20	38,80	3,00
PC:ABS / 50:50 + 3 % CB	48,50	48,50	3,00
PC:ABS / 40:60 + 3 % CB	38,80	58,20	3,00
PC:ABS / 30:70 + 3 % CB	29,10	67,90	3,00
PC:ABS / 25:75 + 3 % CB	24,25	72,75	3,00
PC:ABS / 15:85 + 3 % CB	14,55	82,45	3,00
ABS + 3 % CB	-	97,00	3,00

Tabulka	1:	Přehled	vzorků	obsahující	vodivé saze
				./	

Tabulka 2: Přehled vzorků obsahující CNT MB

Vizorok	PC	ABS	CNT MB
vzorek	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)
PC + 1 % MB CNT	99,00	-	1,00
PC:ABS / 50:50 + 1 % MB CNT	49,50	49,50	1,00
PC:ABS / 30:70 + 1 % MB CNT	29,70	69,30	1,00
ABS + 1 % MB CNT	-	99,00	1,00
PC + 2 % MB CNT	98,00	-	2,00
PC:ABS / 50:50 + 2 % MB CNT	49,00	49,00	2,00
PC:ABS / 30:70 + 2 % MB CNT	29,40	68,60	2,00
ABS + 2 % MB CNT	-	98,00	2,00

Směsi byly připraveny v měřícím hnětiči Brabender, který je umístěn v průmyslové hale v Centru polymerních systému UTB. Směs byla vždy připravena v množství 55 gramů (PC, ABS, vodivé saze nebo CNT). Teplota při míchání byla 245 °C při otáčkách 30 ot/min.

Připravené polymerní směsi bylo nutné vylisovat do požadovaného tvaru a velikosti, aby bylo možné s těmito vzorky dále pracovat. Tento krok byl proveden na manuálním lisu, díky kterému byly vzorky připraveny do oválných desek o tloušťce v průměrné hodnotě 1,2 ± 0,2 mm. Teplota pro lisování vzorků byla po prvotních testech stanovena na 205 °C. Z počátku docházelo k častému výskytu vzduchových bublin, které byly eliminovány snížením času lisování na max. dobu 60 s a snížením teploty desek lisu z 235 °C na již zmíněných 205 °C.

Na obrázku 19 vidíme fotografie použitých zařízení pro přípravu polymerních směsí. Tj. manuální lis pro přípravu jednotlivých vzorků (A) a laboratorní hnětič Brabender Plastograph (B).



Obrázek 19: Manuální lis pro přípravu jednotných vzorků (A) a použité zařízení pro přípravu polymerních směsí Brabender Plastograph (B)

7 MĚŘENÍ ELEKTRICKÉHO ODPORU

7.1 Přepočet elektrického odporu na měrný elektrický odpor

Na všech připravených vzorcích byla následně změřena hodnota elektrického odporu pomocí přístroje METRISO® 3000. Na tomto přístroji byly proměřeny všechny vzorky dvěma způsoby. Prvním způsobem bylo měření povrchového odporu (R_s), jenž je popsán v teoretická části v kapitole 2.2.1. a odporu objemového (R_v), který je popsán v kapitole 2.2.2. Hodnoty R_s a R_v představují hodnoty elektrického odporu vodiče.

Naměřené hodnoty elektrického odporu R_S a R_V je nutno přepočítat na měrný elektrický odpor. Vztah pro výpočet měrného elektrického odporu je

$$\rho = \frac{RS}{L} \left[\Omega \cdot m \right] \tag{17}$$

kde ρ je měrný elektrický odpor, R je hodnota odporu, S je průřez vzorku a L je délka vzorku. Pro měření povrchového měrného odporu námi připravených vzorků se vztah upraví jako

$$\rho_{S} = \frac{2 \pi R_{S}}{LN \left(\frac{d_{2}}{D_{1}}\right)} \left[\Omega\right]$$
(18)

kde ρ_s je povrchový měrný odpor, R_s je naměřená hodnota povrchového odporu a D_1 , D_2 jsou průměry elektrod měřícího přístroje. Následně je nutno stanovit hodnoty pro objemový měrný odpor, který získáme ze vztahu

$$\rho_V = \frac{R_V (D_1)^2 \pi}{4h} \left[\Omega \cdot \mathbf{m} \right] \tag{19}$$

kde ρ_V je objemový měrný odpor, R_V je naměřená hodnota objemového odporu, D_1 , D_2 jsou průměry elektrod měřícího přístroje a H je tloušťka měřeného vzorku.

Hodnoty průměrů elektrod měřícího přístroje jsou neměnné pro všechny vzorky a to $D_1 = 30 \text{ mm}$ a $D_2 = 57 \text{ mm}$. Tloušťky jednotlivých vzorků byly přesně měřeny na deseti různých místech pomocí digitálního mikrometru a z těchto deseti hodnot byla stanovena průměrná hodnota se kterou se objemový měrný odpor vypočítal.

Hodnoty jednotlivých odporů a měrných elektrických odporů jsou znázorněny v tabulce 3 a 4. Následné grafické vyobrazení lze vidět na obrázcích 20, 21, 22, 23 a 24.

7.2 Výsledky elektrických měrných odporů polymerních kompozitů

Vzorek	R _{\$} [Ω]	R _V [Ω]	ρ _s [Ω]	ρ _ν [Ω.m]
PC + 5 % CB	(5,32±1,12)x10 ⁵	(3,40±1,14)x10 ⁴	(5,21±1,12)x10 ⁶	(1,74±1,14)x10 ⁷
PC:ABS / 75:25 + 5 % CB	(3,81±1,17)x10 ⁵	(2,00±2,18)x10 ⁴	(3,10±1,17)x10 ⁶	(1,00±2,18)x10 ⁷
PC:ABS / 50:50 + 5 % CB	(2,54±1,11)x10 ⁴	(1,04±1,10)x10 ⁴	(2,49±1,11)x10⁵	(4,72±1,10)x10 ⁶
PC:ABS / 25:75 + 5 % CB	(6,80±2,04)x10 ³	(3,84±1,03)x10 ³	(6,66±2,04)x10 ⁴	(2,28±1,03)x10 ⁶
ABS + 5 % CB	(7,01±2,08)x10 ³	(3,22±2,06 x10 ³	(6,89±2,08)x10 ⁴	(1,76±2,06)x10 ⁶
PC + 10 % CB	(2,51±1,10)x10 ³	(1,64±1,07)x10 ³	(2,47±1,10)x10 ⁴	(7,18±1,07)x10 ⁵
PC:ABS / 75:25 + 10 % CB	(1,17±0,84)x10 ³	(5,16±2,15)x10 ²	(1,69±0,84)x10 ⁴	(2,37±2,15)x10 ⁵
PC:ABS / 50:50 + 10 % CB	(4,32±2,03 x10 ²	(4,04±0,98)x10 ²	(4,23±2,03)x10 ³	(1,63±0,98)x10 ⁵
PC:ABS / 25:75 + 10 % CB	(1,28±1,07)x10 ³	(2,68±1,06)x10 ²	(1,26±1,07)x10 ⁴	(1,37±1,06)x10 ⁵
ABS + 10 % CB	(1,06±0,95)x10 ³	(6,50±2,06)x10 ²	(1,04±0,95)x10 ⁴	(2,32±2,06)x10 ⁵
PC:ABS / 60:40 + 3 % CB	(2,00±0,99)x10 ⁴	(8,00±2,11)x10 ³	(1,96±0,99)x10⁵	(5,29±2,11)x10 ⁶
PC:ABS / 50:50 + 3 % CB	(1,63±0,84)x10 ⁵	(7,10±2,10)x10 ⁴	(1,60±0,84)x10 ⁶	(4,83±2,10)x10 ⁷
PC:ABS / 40:60 + 3 % CB	(2,00±1,12)x10 ⁴	(2,54±1,09)x10 ⁴	(3,35±1,12)x10⁵	(1,83±1,09)x10 ⁷
PC:ABS / 30:70 + 3 % CB	(6,84±2,09)x10 ⁴	(3,08x1,07)x10 ⁴	(6,70±2,09)x10 ⁵	(2,13±1,07)x10 ⁷
PC:ABS / 25:75 + 3 % CB	(1,90±1,01)x10⁵	(2,00±2,11)x10 ⁵	(1,86±1,01)x10 ⁶	(1,24±2,11)x10 ⁸
PC:ABS / 15:85 + 3 % CB	(1,17±0,88)x10 ⁹	(6,35±0,91)x10 ⁷	(1,14±0,88)x10 ¹⁰	(4,23±0,91)x10 ¹⁰
ABS + 3 % CB	(8,61±2,07)x10 ¹⁰	(1,28±2,04)x10 ⁹	(8,43±2,07)x10 ¹¹	(8,23±2,04)x10 ¹¹

Tabulka 3: Hodnoty naměřených hodnot elektrických odporů a následně dopočítaných hodnot měrných odporů pro vzorky, které jsou plněny vodivými sazemi

Tabulka 4: Hodnoty naměřených hodnot elektrických odporů a následně dopočítaných hodnot měrných odporů pro vzorky, které jsou plněny uhlíkovými nanotrubkami

Vzorek	R _s [Ω]	R _v [Ω]	ρ _s [Ω]	ρ _v [Ω.m]
PC + 1 % MB CNT	(1,55±1,11)x10⁴	(8,00±1,46)x10 ³	(1,52±1,11)x10 ⁵	(6,29±1,46)x10 ⁶
PC:ABS / 50:50 + 1 % MB CNT	(1,44±0,79)x10 ⁵	(1,43±1,58)x10 ⁵	(1,41±0,79)x10 ⁶	(1,11±1,58)x10 ⁸
PC:ABS / 30:70 + 1 % MB CNT	(4,05±1,14)x10 ⁵	(1,48±1,15)x10⁵	(3,97±1,14)x10 ⁶	(1,14±1,15)x10 ⁸
ABS + 1 % MB CNT	(4,31±1,06)x10 ⁷	(1,16±1,05)x10 ⁶	(4,22±1,06)x10 ⁸	(9,06±1,05)x10 ⁸
PC + 2 % MB CNT	(1,40±1,22)x10 ⁴	(1,35±1,20)x10 ⁴	(1,37±1,22)x10 ⁵	(7,96±1,20)x10 ⁶
PC:ABS / 50:50 + 2 % MB CNT	(8,70±1,38)x10 ³	(7,00±1,29)x10 ³	(8,52±1,38)x10 ⁴	(4,50±1,29)x10 ⁶
PC:ABS / 30:70 + 2 % MB CNT	(9,30±1,27)x10 ³	(6,00±1,25)x10 ³	(9,11±1,27)x10 ⁴	(4,24±1,25)x10 ⁶
ABS + 2 % MB CNT	(2,00±0,99)x10 ⁵	(1,90±0,89)x10 ⁵	(1,96±0,99)x10 ⁶	(1,12±0,89)x10 ⁸



Obrázek 20: Grafické znázornění povrchového a objemového měrného odporu jednotlivých vzorků s obsahem 3 % vodivých sazí

První série měření elektrických odporů vzorků s obsahem 3 % sazí vykazuje výrazný nárust vodivosti již u kompozitu PC:ABS / 25:75. Pro ABS s 3 % sazí je hodnota povrchového měrného odporu $10^{11} \Omega$, a proto má tento vzorek téměř izolační vlastnosti (dokonalé izolanty mají hodnotu měrného odporu od $10^{15} \Omega$). Pro již zmíněný vzorek PC:ABS je hodnota povrchového měrného odporu $10^5 \Omega$, což splňuje vodivostní požadavky na běžné rezistory pro zapojení v elektronice.



Obrázek 21: Grafické znázornění povrchového a objemového měrného odporu jednotlivých vzorků s obsahem 5 % vodivých sazí

Vzorky plněné 5 % sazí vykazují postupně klesající trend hodnot elektrického měrného odporu směrem k rostoucímu procentuálnímu zastoupení ABS v kompozitu.

Zajímavým výsledkem je, že hodnota je pro PC plněný 5 % sazí vyšší, než pro směs PC:ABS / 25:75 plněná pouhými 3 % sazí.

Vzorky obsahující 10 % sazí mají velmi podobné výsledky. Nejnižší hodnota elektrického měrného odporu byla naměřena pro vzorek PC:ABS / 50:50 a to $10^3 \Omega$.



Obrázek 22: Grafické znázornění povrchového a objemového měrného odporu jednotlivých vzorků s obsahem 10 % vodivých sazí



Obrázek 23: Grafické znázornění povrchového a objemového měrného odporu jednotlivých vzorků s obsahem 1 % masterbatche obsahující 10% jednostěnných uhlíkových nanotrubek



Obrázek 24: Grafické znázornění povrchového a objemového měrného odporu jednotlivých vzorků s obsahem 2 % masterbatche obsahující 10 % jednostěnných uhlíkových nanotrubek

U vzorků s obsahem 1 % CNT masterbatche lze pozorovat postupný růst elektrického odporu směrem k rostoucímu obsahu ABS. Pro vzorky s obsahem 2 % CNT masterbatche jsou hodnoty odporů pro materiál PC a směs PC/ABS podobné, a to kolem $\rho_S = 10^5 \Omega$. Pro ABS se hodnota odporu skokově zvýší o jeden řád. Pro další výzkum polymerních kompozitů obsahující polymerní směs PC:ABS je nutné z hlediska rozdílů elektrického měrného odporu přidat alespoň 3 – 4 % masterbatche obsahující uhlíkové nanotrubice.

Naměřené hodnoty měrných elektrických odporů pro 3D tisknuté vzorky jsou v práci uvedeny v kapitole 10.3.1.

8 MĚŘENÍ ELEKTROMAGNETICKÉ ÚČINNOSTI STÍNĚNÍ

8.1 Metodika měření

Na již připravených vzorcích (vylisovaných deskách ze smíchaného materiálu) byly kromě měření odporů dále změřeny elektromagnetické vlastnosti. Tyto vzorky byly měřeny ve volném prostoru, kde byly stanoveny rozptylové S - parametry transmise a odrazivosti (S₂₁ a S₁₁) s následným dopočítáním dalších veličin, které jsou popsány v teoretické části kap. 3. Schématické znázornění signálů (přijímané a vysílané vlny) je znázorněno níže na obrázku 25.



Obrázek 25: Schématické znázornění anténového měřícího zařízení PNA-L N5230A

Port 1 a port 2 jsou k anténám připevněny k přijímači i vysílači elektromagnetického signálu. Na začátku měření je nutné zkalibrovat přístroj pomocí kalibračních tělísek. Požadovaná velikost pro měření vzorků byla přibližně (150x150 mm), což byla optimální plocha pro měření elektromagnetických vlastností. Pokud by vzorek neměl požadovanou minimální plochu, tak by měření bylo neprůkazné z toho důvodu, že mezi systémem vysílač/přijímač by nebyl žádný materiál. Pro měření byl použit přístroj od společnosti Agilent Technologies řady E5071C, který měří ve frekvenčním rozsahu od 100 kHz do 8,5 GHz. Měřící hlava měří v rozsahu od 300 MHz do 1,5 GHz. Přístroj pro měření S – parametrů a příklad vzorků je znázorněn na Obrázku 26.

Přístroj zapisuje a vysílá data v závislosti na frekvenci elektromagnetického signálu. Hodnota SXY je zapsána ve frekvenčním rozpětí od 30 MHz do 1,5 GHz.



Obrázek 26: (A) Zařízení pro měření S – parametrů, (B) Příklad měřených vzorků

Jak již bylo zmíněno v teoretické části, tak stínění se skládá ze tří základních složek. První je hodnota stínění odrazem (SE_R), dále hodnota stínění pohltivosti (SE_A) a hodnota stínění pro vícenásobné odrazy (SE_M). Díky získaným hodnotám S₁₁ a S₂₁ z měření jsme schopni charakterizovat všechny tři složky elektromagnetického stínění. Součtem hodnot SE_A a SE_R jsme schopni určit celkovou hodnotu elektromagnetického stínění, tzv. TOTAL (celkovou) SE.

Hodnoty S_{11} a S_{21} jsou měřeny v dB a to znamená, že při hodnotě -10 dB je materiál schopen pohltit až 90 % intenzity energie dopadající elektromagnetické vlny. V případě, že se hodnota S_{11} blíží k nule, tak dochází ke stínění záření odrazem.

Díky zkušenostem v měření elektromagnetického stínění došlo k zatřídění různých materiálů dle hodnot účinnosti celkového stínění. Hodnocení těchto materiálů je uvedeno v tabulce 5.

Celková hodnota EMI stínění [dB]	Výsledek	
0-10	Nedostatečné	
10-30	Hodnota stínění pro minimální požadavky	
30-60	Hodnota stínění pro většinu běžných požadavků	
60 - 90	Velmi dobrá hodnota stínění	
90-120	Vysoce kvalitní stínění	

Tabulka 5: Materiály dle účinnosti EMI stínění

8.2 Elektromagnetická účinnost stínění uhlíkových kompozitů

V první fázi měření EM stínění byly proměřeny vzorky obsahující 3 % sazí. Na obrázku 27 je patrné, že jakákoli kombinace PC a ABS nedostatečně stíní elektromagnetické záření, neboť se hodnoty SE pohybují v rozmezí od 0,1 – 0,9 dB. Vzhledem k nízkým hodnotám účinnosti stínění vykázaly měřené materiály ve frekvenčním rozsahu od 0,80 do 1,25 GHz značnou fluktuaci, a proto nebyly prezentovány. Lze konstatovat, že závislosti SE (dB) na frekvenci pro polymerní směsi s plněním 3 hm. % sazí mají rostoucí tendenci.



Obrázek 27: Grafické znázornění hodnot celkového EMI stínění pro vzorky obsahující 3 % sazí na frekvenci elektromagnetických vln

Tyto kompozitní materiály s obsahem 3 hm. % sazí vykazují velmi nízké hodnoty a z toho důvodu nejsou tyto data klíčová.

U vyhodnocování vzorků obsahující 5 % sazí bylo zjištěno, že kompozitní směs PC:ABS / 50:50 vykazuje v maximálně dosažených hodnotách celkovou hodnotu stínění 15,62 dB. Tato hodnota je dostačující pro minimální požadavky na materiály pro EM stínění. Směs ABS se sazemi vykazuje maximální hodnotu stínění 12,82 dB, což je taktéž dostačující pro minimální požadavky na stínění elektromagnetických vln. Ostatní měřené směsi mají

hodnotu účinnosti stínění menší než 2 dB a to znamená, že tyto materiály jsou nedostačující. Grafické znázornění vzorků s 5 % sazí je na obrázku 28.



Obrázek 28: Grafické znázornění hodnot celkového EMI stínění pro vzorky obsahující 5 % sazí na frekvenci elektromagnetických vln



Obrázek 29: Grafické znázornění hodnot celkového EMI stínění pro vzorky obsahující 10 % sazí na frekvenci elektromagnetických vln

Při měření vzorků s 10 % sazí, které jsou znázorněny na obrázku 29 lze vyhodnotit, že téměř všechny vzorky splňují minimální požadavky na celkovou účinnost stínění, jelikož jejich hodnota je vyšší než 10 dB. Pouze vzorek PC s 10 % sazí vykázal nejnižší hodnotu stínění 7,26 dB, což je nedostačující pro materiálové aplikace na stínění elektromagnetických vln.



Obrázek 30: Grafické znázornění hodnot celkového EMI stínění pro vzorky obsahující 1 % masterbatche s CNT na frekvenci elektromagnetických vln



Obrázek 31: Grafické znázornění hodnot celkového EMI stínění pro vzorky obsahující 2 % masterbatche s CNT na frekvenci elektromagnetických vln

Měřené vzorky obsahující 1 % masterbatche s CNT, jenž jsou graficky znázorněny na obrázku 30, vykazovaly podobné chování pro EM stínění jako vzorky obsahující 3 % sazí. Taktéž zde byla pozorována nepřesnost měření, a to mezi frekvencemi 0,97 – 1,17 GHz a z toho důvodu taktéž tyto hodnoty nebudou prezentovány. Čistý PC vykazoval nejvyšší hodnotu téměř 4 dB, což bylo nejvíce ze všech vzorků. Ostatní vzorky se pohybovaly kolem hodnoty stínění 1 dB, což je silně nedostačující hodnota. Všechny tyto vzorky mají velmi nízkou hodnotu EM stínění.

U vzorků obsahujících 2 % CNT masterbatche bylo předpokládáno, že hodnota bude alespoň nad 10 dB pro všechny měřené vzorky, nicméně nejvyšší naměřenou hodnotou bylo pro ABS 4,02 dB, což je podobná hodnota, jakou jsme dostali pro PC s 1 % CNT MB. Důvodem těchto výsledků je s nejvyšší pravděpodobností nedokonalá dispergace plniva v matrici. Graf znázorňující hodnoty stínění pro 2 % CNT MB směsi je na obrázku 31.

Všechny naměřené hodnoty celkového EMI stínění všech vzorků jsou vypsány v tabulkách 6 a 7. Lze zcela jistě konstatovat, že totožnou hodnotu stínění (15,62 dB) má vzorek ABS plněný 10 % sazí a vzorek PC:ABS / 50:50 plněný 5 % sazí. To znamená, že při použití méně vodivého plniva jsme schopni připravit takový materiál, který bude mít totožné stínící vlastnosti.

V tabulce 7, kde jsou uvedeny výsledné hodnoty celkové účinnosti stínění (u frekvence 1,4 GHz). Pro vzorky obsahující CNT lze konstatovat, že při zvýšení plniva z 1 na 2 % nelze pozorovat výrazné změny hodnot stínění. Z toho důvodu je nutné pro další výzkum použít větší množství CNT masterbatche v polymerní směsi, aby mohly být pozorovány výraznější změny.

Vzorek	SE _T (dB)
PC + 5 % CB	0,90
PC:ABS / 75:25 + 5 % CB	0,70
PC:ABS / 50:50 + 5 % CB	15,62
PC:ABS / 25:75 + 5 % CB	1,98
ABS + 5 % CB	12,82
PC + 10 % CB	7,26
PC:ABS / 75:25 + 10 % CB	10,41
PC:ABS / 50:50 + 10 % CB	11,51
PC:ABS / 25:75 + 10 % CB	13,01
ABS + 10 % CB	15,62
PC:ABS / 60:40 + 3 % CB	0,75
PC:ABS / 50:50 + 3 % CB	0,87
PC:ABS / 40:60 + 3 % CB	0,80
PC:ABS / 30:70 + 3 % CB	0,72
PC:ABS / 25:75 + 3 % CB	0,82
PC:ABS / 15:85 + 3 % CB	0,32
ABS + 3 % CB	0,56

Tabulka 6: Nejvyšší naměřené hodnoty celkové účinnosti stínění pro jednotlivé vzorky obsahující vodivé saze

Tabulka 7: Nejvyšší naměřené hodnoty celkové účinnosti stínění pro jednotlivé vzorky obsahující CNT MB

Vzorek	SE _T (dB)
PC + 1 % CNT MB	3,97
PC:ABS / 50:50 + 1 % CNT MB	0,76
PC:ABS / 30:70 + 1 % CNT MB	0,96
ABS + 1 % CNT MB	0,16
PC + 2 % CNT MB	3,15
PC:ABS / 50:50 + 2 % CNT MB	3,31
PC:ABS / 30:70 + 2 % CNT MB	2,08
ABS + 2 % CNT MB	4,02

Při měření všech vzorků byly dodrženy totožné laboratorní podmínky (teplota 20 °C a tlak 101,325 kPa) vč. rozměrů vzorků.

9 TESTOVÁNÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

Pro stanovení mechanických vlastností bylo vybráno testování pomocí tahových zkoušek, které byly následně provedeny na všech 25 připravených vzorcích. Z každého vzorku bylo vyřezáno 10 ks zkušebních těles ("lopatek" pro tahovou zkoušku). Řezání bylo v některých případech provedeno mechanicky pomocí vyřezávacího nože ve tvaru výsledného zkušebního tělesa a manuálního lisu. Tento postup byl proveden u přibližně poloviny vzorků, kde bylo možné bez jakéhokoli poškození tělesa připravit.

U ostatních vzorků bylo nutno použít automatický vyřezávací laser, na němž byly nastaveny parametry výsledného tělesa shodně s mechanicky vyřezaným tělesem. Na obrázku 32 je znázorněn vzorek s mechanicky vyřezanými zkušebními lopatkami a měřící přístroj, kterým byla tahová zkouška provedena.



Obrázek 32: (A) Vyseknutá zkušební tělesa pro tahovou zkoušku z vylisovaného vzorku, (B) měřící přístroj pro tahovou zkoušku

Měření tahovou zkouškou bylo provedeno přístrojem Testometric M350-5CT s měřící silou až 5 kN. Rychlost zkoušky lze u tohoto přístroje nastavit velmi variabilně a to od 0,001 až do 2000 mm/min. Při měření všech vzorků byla rychlost zkoušky stanovena na 20 mm/min [49].

9.1 Diskuse a výsledky měření

Pro každý jednotlivý vzorek bylo připraveno 10 ks zkušebních těles a všechny tyto tělesa byly postupně měřeny na tah (dle normy ČSN EN ISO 6892-1). V přibližně 30 % všech měření došlo k neprůkaznému vyhodnocení naměřených dat. Důvodem bylo nejčastěji chybně vyřezané zkušební těleso nebo vzduchová kapsa uvnitř měřeného tělesa, která výrazně zhoršuje mechanické vlastnosti zkušební lopatky. Cílem měření bylo získat alespoň 5 ks kvalitních zkušebních těles, díky kterým jsme byli schopni určit mechanické vlastnosti daného měřeného vzorku vč. směrodatné odchylky měření. Pro porovnání byly připraveny i vzorky zcela čistého PC a ABS, které jsou pojmenovány jako PC NATUR a ABS NATUR. Tyto výsledky jsou vyobrazeny v tabulce 8.

Vzorek	Youngův modul [N/mm²]	Maximální tažnost [%]	Maximální napětí [MPa]
	Průměrná Hodnota	Průměrná Hodnota	Průměrná Hodnota
PC NATUR	1610 ± 190	67 ± 14	62,6 ± 5,1
ABS NATUR	1211 ± 55	4,88 ± 0,94	32,5 ± 1,0
PC:ABS / 60:40 + 3 % CB	1610 ± 110	$5,34 \pm 0,99$	44,6 ± 3,0
PC:ABS / 50:50 + 3 % CB	1820 ± 90	2,37 ± 0,27	36,7 ± 2,7
PC:ABS / 40:60 + 3 % CB	1850 ± 700	3,93 ± 0,17	23,2 ± 1,7
PC:ABS / 30:70 + 3 % CB	1820 ± 870	$4,48 \pm 0,94$	23,0 ± 2,9
PC:ABS / 25:75 + 3 % CB	1890 ± 430	2,28 ± 0,21	$34,3 \pm 0,3$
PC:ABS / 15:85 + 3 % CB	1850 ±200	1,94 ± 0,05	30,6 ± 1,4
ABS + 3 % CB	1730 ± 130	3,55 ± 0,57	43,6 ± 2,3
PC + 5 % CB	1550 ± 490	6,4 ± 1,4	$56,3 \pm 6,8$
PC:ABS / 75:25 + 5 % CB	1610 ± 300	5,18 ± 0,53	47,6 ± 3,4
PC:ABS / 50:50 + 5 % CB	1720 ± 220	2,86 ± 0,38	40,3 ± 4,1
PC:ABS / 25:75 + 5 % CB	1737 ± 15	5,31 ± 0,50	29,1 ± 1,4
ABS + 5 % CB	1800 ± 74	2,19 ± 0,17	35,0 ± 3,0
PC:ABS / 75:25 + 10 % CB	1770 ± 110	$2,49 \pm 0,23$	40,3 ± 3,8
PC:ABS / 50:50 + 10 % CB	1710 ± 240	1,23 ± 0,13	21,8 ± 2,3
PC:ABS / 25:75 + 10 % CB	2090 ± 190	0,79 ± 0,13	17,4 ± 2,3
PC + 1 % CNT MB	1690 ± 120	72,48 ± 22,36	61,9 ± 2,9
PC:ABS / 50:50 + 1 % CNT MB	1660 ± 410	1,18 ± 0,11	19,0 ± 0,4
PC:ABS / 30:70 + 1 % CNT MB	1570 ± 200	2,31 ± 0,24	31,3 ± 2,7
ABS + 1 % CNT MB	1430 ± 100	9,2 ± 3,5	36,1 ± 3,6
PC + 2 % CNT MB	1740 ± 160	52 ± 23	$69,0 \pm 4,4$
PC:ABS / 50:50 + 2 % CNT MB	1575 ± 45	2,02 ± 0,06	30,7 ± 1,0
PC:ABS / 30:70 + 2 % CNT MB	1420 ± 520	1,81 ± 0,29	28,9 ± 4,7
ABS + 2 % CNT MB	1620 ± 350	$6,2 \pm 2,9$	34,7 ± 2,9

Tabulka 8: Naměřené mechanické vlastnosti všech vzorků při tahové zkoušce

Na obrázcích 33, 34, 35, 36, 37 a 38 je graficky vyobrazena závislost napětí vzorků na jejich tažnosti. Tažnost je definována jako:

$$A = \left[\frac{(L_K - L_0)}{L_0}\right] \cdot 100 \,[\%] \tag{20}$$

kde L_K je konečná délka vzorku po zkoušce a L₀ je počáteční délka vzorku.



Obrázek 33: Grafická závislost napětí na tažnosti pro vzorky obsahující 3 % sazí

U analýzy vzorků s obsahem 3 % sazí lze vyvodit, že nejvyšší hodnotu Youngova modulu má vzorek PC:ABS 25:75 (1890 N/mm²). To znamená, že tento vzorek vykazuje nejlepší pevnost vůči deformaci vzorku. Nicméně nejvyšší naměřené napětí (44,6 MPa) bylo naměřeno u vzorku PC:ABS 60:40.

Testovaná série vzorků s 5 % sazí měla postupně rostoucí hodnotu Youngova modulu s rostoucím obsahem ABS ve směsi (od 1550 do 1800 N/mm²). Maximální napětí roste naopak směrem k vyššímu obsahu PC ve směsi, a to od 35,0 do 56,3 MPa.



Obrázek 34: Grafická závislost napětí na tažnosti pro vzorky obsahující 5 % sazí



Obrázek 35: Grafická závislost napětí na tažnosti pro vzorky obsahující 10 % sazí

U vzorků PC + 10 % CB a ABS + 10 % CB nebylo možné provést relevantní měření mechanických vlastností z důvodu velmi vysoké křehkosti. Z toho důvodu nejsou tyto data

v práci zahrnuta. Pružnost vzorků byla velmi malá skrz vysoký obsah vodivého plniva a napětí při přetržení byla hodnota nad 40 MPa pouze u vzorku s nejvyšším obsahem PC.



Obrázek 36: Grafická závislost napětí na tažnosti pro vzorky obsahující 1 % MB CNT

Měřená série vzorků obsahující 1 % masterbatche s CNT vykazuje velmi dobré mechanické vlastnosti pro PC. Maximální tažnost vzorku bylo až 72,48 %, maximální napětí při přetržení bylo 61,9 MPa a Youngův modul byl 1690 N/mm². Vzorky směsí PC:ABS vykazují výrazně horší vlastnosti tažnosti i maximálního napětí. Důvodem tohoto poklesu je nejspíše nedokonale zamíchané směsi a výskyt vnitřních vzduchových bublin uvnitř vzorků.



Obrázek 37: Grafická závislost napětí na tažnosti pro vzorky obsahující 2 % MB CNT

Pro vzorky obsahující 2 % masterbatche s CNT jsou naměřená data podobná jako pro vzorky s obsahem 1 % MB CNT. Mechanické vlastnosti jsou nejlepší pro PC, ve směsi PC:ABS se hodnoty výrazně zhoršují.



Obrázek 38: Grafická závislost napětí na tažnosti pro neplněné PC a ABS

Pro komparaci byly změřeny i neplněné materiály PC a ABS. Dle očekávání jsou mechanické vlastnosti výrazně lepší pro PC.

Z naměřených dat je patrné, že dle předpokladu se mechanické vlastnosti postupně zlepšují pro vzorky obsahující více polykarbonátu. PC patří do skupiny technických polymerů a lze tedy očekávat, že s přibývajícím procentuálním zastoupením PC ve směsi se budou mechanické vlastnosti zlepšovat. ABS ve směsi slouží hlavně ke zlepšení zpracovatelnosti a snížení ceny výsledného produktu, jelikož patří ke komoditním polymerům.

S přibývajícím množstvím vodivého plniva se mechanické vlastnosti vzorků postupně zhoršovaly a stávaly se křehčími.

Mechanická analýza 3D tisknutých vzorků je zahrnuta v práci na kapitole 10.3.2.

10 3D TISK

Po měření elektrických odporů, stínění vůči elektromagnetickému záření a mechanické analýze bylo vyhodnoceno, že jako vhodným zkušebním kompozitním materiálem pro FFF 3D tisk bude PC:ABS / 30:70 plněný 5 % sazí. Jako komparaci byl vyhotoven ABS plněný taktéž 5 % sazí.

10.1 Výroba filamentu

Výroba polymerního filamentu probíhala ve spolupráci se společností Fillamentum Manufacturing Czech s. r. o. (FMC), kde byly filamenty připraveny na laboratorním extrudéru 3devo.

Nejprve byla připravena polymerní směs s totožnými polymery PC (Lexan 943A) a ABS (Telrulan GP 35). Již při této prvotní zkoušce přípravy filamentu bylo patrné, že materiál byl velmi křehký a filament se snadno lámal a byl nehomogenní. Technické oddělení FMC doporučilo, aby byl pozměněn typ PC na vhodnější pro zpracování na extrudéru, kde po diskusi byl vybrán materiál Emerge 8330. Tato změna zlepšila zpracovatelnost polymerní směsi na extrudéru a byly celkem vyrobeny dva filamenty za následujících výrobních podmínek:

- PC:ABS / 30:70 + 5 % sazí, teploty na šneku extrudéru (220-230-236-231-230 °C), otáčky šneku 2,8 rpm.
- ABS + 5 % sazí, teploty na šneku extrudéru (220-230-241-233-236 °C), otáčky šneku 3,4 rpm.

10.2 FFF 3D tisk polymerních kompozitů

3D tisk vzorků (destičky o velikosti 100x100mm a tloušťce 2 mm) probíhal také ve spolupráci se společností FMC na FFF 3D tiskárně Zaribo 320 MK3s. Teplota trysky byla 235 °C a rychlost tisku byla nastavena na 30 mm/s.

Tisk z filamentu obsahující ABS + 5 % sazí probíhal bez větších komplikací. Pouze jedenkrát se filament ucpal v trysce tiskárny. Tisk z filamentu obsahující směs PC/ABS + 5 % sazí byla i přes změnu typu PC problematická. Byl vytištěn bez problémů pouze jeden vzorek ze čtyř, a navíc je vytištěný vzorek velmi křehký. Docházelo zde k častému zanášení trysky (1x za 20 min) a lámání filamentu (1x za 15 min), jenž komplikovalo celý proces tisku.

10.3 Analýza vytištěných vzorků

Vytištěné vzorky byly podrobeny totožné analýze, jako vzorky smíchané na laboratorním hnětiči Brabender a následně mechanicky vylisovány s výjimkou měření EM stínění. Tj. měření elektrického měrného odporu, elektromagnetického stínění a mechanické analýze.

10.3.1 Měření elektrických odporů

Z vyhodnocených dat je patrné, že elektrický měrný odpor vytisknutých vzorků je přibližně o dva řády vyšší než u vzorků, které byly připraveny v hnětiči Brabender ve stejném složení.

Důsledkem tohoto jevu je skutečnost, že vodivé plnivo se při výrobě filamentu na polymerním extrudéru dostává z povrchu materiálu směrem dovnitř a tím pádem se výsledný produkt stává méně vodivým než čistě zamíchaný polymerní kompozit.

Tabulka 9: Hodnoty naměřených hodnot elektrických odporů a následně dopočítaných hodnot měrných odporů pro vytisknuté vzorky

Vzorek	R _s [Ω]	R _ν [Ω]	ρ _{\$} [Ω]	ρ _ν [Ω.m]
PC:ABS / 30:70 + 5% CB	(2,00±1,43)x10 ⁸	(1,00±0,82)x10 ⁶	(1,96±1,43)x10 ⁹	(7,07±0,82)x10 ⁸
ABS + 5% CB	(3,00±1,65)x10 ⁵	(2,00±1,25)x10 ⁴	(2,94±1,65)x10 ⁶	(1,41±1,25)x10 ⁷



Obrázek 39: Grafické znázornění povrchového a objemového měrného odporu vytištěných vzorků

10.3.2 Mechanická analýza

Vzorky byly následně vyřezány za pomoci laseru, jak je znázorněno na obrázku 40. Zkušební tělíska byla následně podrobena mechanické analýze na tah dle normy ČSN EN ISO 6892-1.



Obrázek 40: Vytisknutý vzorek (vlevo) a následně vyřezané lopatky ze vzorku za pomoci laseru (vpravo)

Výsledky z mechanické analýzy vytištěných vzorků jsou znázorněny v tabulce 10 a grafické znázornění tahové zkoušky je na obrázku 41.

Vacuak	Youngův modul	Maximální	Maximální
	[N/mm²]	tažnost [%]	napětí [MPa]
VZOľEK	Průměrná	Průměrná	Průměrná
	Hodnota	Hodnota	Hodnota
ABS + 5% CB	1780 ± 220	2,87 ± 0,19	17,0 ± 1,7
PC:ABS / 30:70 + 5% CB	1550 ± 390	2,92 ± 0,38	6,60 ± 0,94

Tabulka 10: Vyhodnocená data z mechanické analýzy vytištěných vzorků

Průměrná hodnota Youngova modulu pro vytištěný vzorek ABS s 5 % sazí byla 1780 \pm 220 N/mm², kdežto hodnota pro vzorek PC:ABS / 30:70 plněný rovněž 5 % sazí byla 1550 \pm 390 N/mm². Jedná se o vyšší pokles hodnot Youngova modulu mezi vytištěnými vzorky a vzorky smíchány a vylisovány na mechanickém lisu, které mají stejné složení (PC, ABS, CB).



Obrázek 41: Grafická závislost napětí na tažnosti pro vytištěné vzorky

Z vyhodnocených dat lze pozorovat výrazné zhoršení mechanických vlastností vytisknutých vzorků vůči vzorkům pouze zamíchaným (PC:ABS 30:70 a ABS plněné 5 % sazí). Důvodem tohoto jevu je s nejvyšší pravděpodobností nedostatečná kvalita filamentů použitých pro 3D tisk.

11 SEM MORFOLOGIE

Posledním měřením této práce byla analýza pomocí elektronového mikroskopu (SEM mikroskopie), díky které jsme schopni zanalyzovat mikroskopickou strukturu připravených polymerních kompozitů. Na základě předchozích výsledků bylo po diskusi rozhodnuto, že analýza bude provedena na celkem 5 vzorcích, které jsou znázorněny v tabulce 11. SEM analýza vzorků byla zpracována standardními metodami pro měření polymerních materiálů [50] [51].

Vzorek
1. (PC:ABS / 30:70 + 3% CB) – lisovaná tělíska
2. (PC:ABS / 25:75 + 5% CB) - lisovaná tělíska
3. (PC:ABS / 25:75 + 10% CB) - lisovaná tělíska
4. (PC:ABS / 30:70 + 5% CB) - vyrobený filament
5. (PC:ABS / 30:70 + 5% CB) - vytisknutý vzorek

Tabulka 11: Vybrané vzorky pro SEM analýzu

Byly zvoleny vzorky s podobným obsahem PC:ABS ve směsi s rozdílným procentuálním zastoupením sazí (3, 5 a 10 %), které byly připraveny pomocí laboratorního hnětiče Brabender a dále mechanicky vylisovány do tvaru desky. Struktura lisovaných tělísek je znázorněna na obrázcích 42, 43 a 44. Dále byl zanalyzován vyrobený filament a taktéž vytištěný vzorek z připraveného filamentu. Tyto struktury jsou zobrazeny na obrázcích 45 a 46.

Struktura materiálů byla sledována na křehkém lomu. Na všech snímcích bylo rovněž použito stejné měřítko, a to 5 μm.



Obrázek 42: Snímek z elektronového mikroskopu zamíchaného vzorku PC:ABS / 30:70 + 3 CB



Obrázek 43: Snímek z elektronového mikroskopu zamíchaného vzorku PC:ABS / 30:70 + 5 CB



Obrázek 44: Snímek z elektronového mikroskopu zamíchaného vzorku PC:ABS / 30:70 + 10 CB

Na snímcích struktury lze vidět nepravidelné sférické útvary přibližně o velikosti 500 nm, které představují materiál PC. Tento kompozitní materiál je nemísitelný a je pravidelně distribuován v celém objemu vzorků. ABS je ve struktuře ve tvaru kokontinuální fáze, v níž jsou rozdistribuovány saze uvnitř i na povrchu. Mezi všemi vzorky jsou velmi malé rozdíly a struktura je velmi homogenní. Na obrázku 46 jsou popsány jednotlivé složky zkoumaného kompozitního materiálu. Homogennost směsi lze velmi dobře pozorovat na obrázku 47.



Obrázek 45: Snímek z elektronového mikroskopu filamentu PC:ABS / 30:70 + 5 CB



Obrázek 46: Snímek z elektronového mikroskopu vytištěného vzorku PC:ABS / 30:70 + 5 CB



Obrázek 47: Snímek z elektronového mikroskopu vzorku PC:ABS / 30:70 + 3 CB větší snímané plochy pro ukázku homogennosti polymerní směsi

ZÁVĚR

Teoretická část diplomové práce popisuje 3D tisk, FFF technologii, elektrické vodivosti polymerních kompozitů a vliv polymerních matric u nemísitelných polymerních směsí.

V praktické části této práce bylo připraveno celkem 25 vzorků za pomoci laboratorního hnětiče Brabender. Jako polymerní matrice byly použity materiály PC a ABS a jako vodivá plniva byly použity vodivé saze a masterbatch obsahující jednostěnné uhlíkové nanotrubice. Byl sledován vliv koncentrace plniva v polymerním kompozitu a následná změna elektrické vodivosti systému (vliv koncentrace kritického plnění).

Na připravených vzorcích byly měřeny hodnoty elektrického odporu (povrchového i objemového) polymerních směsí složených z PC a ABS, čímž bylo nepřímo zjištěno, že saze jsou distribuovány v materiálu ABS, a proto vodivost roste s rostoucím podílem ABS ve směsi. Nejlepší hodnota měrného objemového odporu u vzorků plněných 3 % sazí byla změřena u PC:ABS / 40:60, a to $1,8x10^7 \Omega$.m. U vzorků plněných 10 % sazí byla nejlepší hodnota naměřena u vzorku PC:ABS / 25:75 s hodnotou $1,4x10^5 \Omega$.m. Pro vzorky s pětiprocentním plnění sazí vykazuje nejvyšší účinnost stínění vůči elektromagnetickému záření vzorek PC:ABS / 50:50. Při desetiprocentním plnění sazí přesáhly všechny materiály obsahující ABS hodnotu stínění 10 dB. Nejvyšší hodnoty stínění bylo dosaženo u vzorku ABS s 10 % sazí (15 dB) ve frekvenčním pásmu od 1 GHz do 1,6 GHz. Vzorky obsahující 1 i 2 % CNT masterbatche dosáhly dobré hodnoty měrného odporu (nejnižší hodnota 4,3x10⁶ Ω .m), nicméně pro účinnost proti EM stínění je toto plnivo velmi nedostatečné. Nejlepší hodnota stínění byla 4,02 dB pro ABS plněný 2 % CNT MB.

Dále bylo provedeno měření mechanických vlastností za pomoci tahové zkoušky. Výsledkem bylo, že mechanické vlastnosti se s rostoucím množstvím vodivého plniva ve směsi postupně zhoršují. Tuhost kompozitů roste s postupným přidáváním sazí do směsi. Nejvyšší hodnotu tuhosti vykazuje vzorek PC:ABS / 25:75 a to zhruba 2,1 GPa. Tažnost se výrazně zhoršila po jakémkoli přidání vodivého plniva o jednotky procent.

Na základě vyhovující hodnoty pro antistatické aplikace byly vybrány dva materiály (PC:ABS / 30:70 + 5% CB a ABS + 5% CB) pro výrobu filamentu pro 3D tisk. Hodnota měrného objemového odporu vytisknutého vzorku dosahovala u směsi PC:ABS $7x10^8 \Omega$ a u vzorku ABS byla hodnota $1,4x10^7 \Omega$. To znamená, že v porovnání se zamíchanou a následně vylisovanou směsí došlo ke zhoršení hodnoty měrného objemového odporu pro směs PC:ABS o dva řády a pro ABS o jeden řád.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- JANDYAL, Anketa, Ikshita CHATURVEDI, Ishika WAZIR, Ankush RAINA a Mir UL HAQ. 3D printing – A review of processes, materials and applications in industry 4.0. Sustainable Operations and Computers. 2022, 3, 33-42. ISSN 26664127. Dostupné z: doi:10.1016/j.susoc.2021.09.004
- [2] SAVINI, A. a G.G. SAVINI. A short history of 3D printing, a technological revolution just started. 2015 ICOHTEC/IEEE International History of High-Technologies and their Socio-Cultural Contexts Conference (HISTELCON). IEEE, 2015, 2015, 1-8. ISBN 978-1-5090-0065-4. Dostupné z: doi:10.1109/HISTELCON.2015.7307314
- [3] KLUSKA, Ewelina, Piotr GRUDA a Natalia MAJCA-NOWAK. The Accuracy and the Printing Resolution Comparison of Different 3D Printing Technologies. *Transactions on Aerospace Research*. 2018, 2018(3), 69-86. ISSN 2545-2835. Dostupné z: doi:10.2478/tar-2018-0023
- [4] KAFLE, Abishek, Eric LUIS, Raman SILWAL, Houwen PAN, Pratisthit SHRESTHA a Anil BASTOLA. 3D/4D Printing of Polymers: Fused Deposition Modelling (FDM), Selective Laser Sintering (SLS), and Stereolithography (SLA). *Polymers*. 2021, 13(18). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13183101
- [5] CHUA, Chee a Kah LEONG. 3D printing and additive manufacturing: principles and applications. 4th edition of Rapid prototyping. Singapore: World Scientific, 2015. ISBN 978-981-4571-401.
- [6] DK METAL PROMINENT s. r. o.: Přehled technilogii 3D tisku [online]. 2018 [cit. 2023-04-24]. Dostupné z: https://www.dkmp.cz/o-nas/detail/prehled-technologii-3dtisku
- [7] JAGADEESH, Praveenkumara, Madhu PUTTEGOWDA, Sanjay RANGAPPA, Karfidov ALEXEY, Sergey GORBATYUK, Anish KHAN, Mrityunjay DODDAMANI a Suchart SIENGCHIN. A comprehensive review on 3D printing advancements in polymer composites: technologies, materials, and applications. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2022, 121(1-2), 127-169. ISSN 0268-3768. Dostupné z: doi:10.1007/s00170-022-09406-7
- [8] PATEL, Ravikumar, Chirag DESAI, Sagarsingh KUSHWAH a M.H. MANGROLA. A review article on FDM process parameters in 3D printing for composite materials. *Materials Today: Proceedings*. 2022, 60, 2162-2166. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2022.02.385
- [9] HACHIMI, Taoufik, Nassima NABOULSI, Fatima MAJID, Rajae RHANIM, Ibrahim MRANI a Hassan RHANIM. Design and Manufacturing of a 3D printer filaments extruder. *Procedia Structural Integrity*. 2021, 33, 907-916. ISSN 24523216. Dostupné z: doi:10.1016/j.prostr.2021.10.101
- [10] BLANCO, Ignazio. The Use of Composite Materials in 3D Printing. Journal of Composites Science. 2020, 4(2). ISSN 2504-477X. Dostupné z: doi:10.3390/jcs4020042
- [11] EHRENSTEIN, Gottfried W. Polymerní kompozitní materiály. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN ISBN978-80-86960-29-6.
- [12] DADOUREK, Karel. Kompozitní materiály druhy a jejich užití. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 978-80-7372-279-1.
- [13] RAHAMAN, Mostafizur, Ali ALDALBAHI, Lalatendu NAYAK a Radhashyam GIRI. Electrical Conductivity of Polymer–Carbon Composites: Effects of Different Factors. *Carbon-Containing Polymer Composites*. Singapore: Springer Singapore, 2019, 2019, 159-210. Springer Series on Polymer and Composite Materials. ISBN 978-981-13-2687-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-2688-2 5
- [14] DAS, Tapan a Smita PRUSTY. Review on Conducting Polymers and Their Applications. Dostupné z: doi:10.1080/03602559.2012.710697
- [15] SVOBODA, Petr, Rajesh THERAVALAPPIL, Sameepa POONGAVALAPPIL, Jarmila VILČÁKOVÁ, Dagmar SVOBODOVÁ, Pavel MOKREJŠ a Antonin BLAHA. A study on electrical and thermal conductivities of ethylene-octene copolymer/expandable graphite composites. *Polymer Engineering and Science*. 2012, 52(6), 1241-1249. ISSN 00323888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.22192
- [16] JÄGER, K., D. MCQUEEN a J. VILCÁKOVÁ. Ac conductance and capacitance of carbon black polymer composites during thermal cycling and isothermal annealing. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2002, 35(10), 1068-1075. ISSN 00223727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/35/10/316
- [17] LEE, Heon-Gyeong a Jin-Gyu KIM. Volume and Surface Resistivity Measurement of Insulating Materials Using Guard-Ring Terminal Electrodes. *Energies*. 2020, 13(11). ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en13112811
- [18] HAN, Zhi, Sheng SHEN a Zai LI. Research Progress of Conductive Polymer Material. Advanced Materials Research. 2013, 781-784, 471-474. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.471
- [19] JURČA, M., J. VILČÁKOVÁ, M. GOŘALÍK, M. MASAŘ, P. PONÍŽIL, N. KAZANTSEVA, S.H. FOULGER a P. SÁHA. Reduced percolation threshold of conductive adhesive through nonuniform filler localization: Monte Carlo simulation and experimental study. *Composites Science and Technology*. 2021, 214. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2021.108964
- [20] MCQUEEN, Douglas, Karl-Michael JÄGER a Michaela PALIGOVÁ. Multiple Threshold Percolation in Polymer/Filler Composites. *Macromolecular Symposia*. 2005, 221(1), 217-226. ISSN 10221360. Dostupné z: doi:10.1002/masy.200550322

- [21] MARSDEN, A, D PAPAGEORGIOU, C VALLÉS, A LISCIO, V PALERMO, M BISSETT, R YOUNG a I KINLOCH. Electrical percolation in graphene–polymer composites. 2D Materials. 2018, 5(3). ISSN 2053-1583. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1583/aac055
- [22] CHOI, Hyun-Jung, Moo KIM, Damiro AHN, Sang YEO a Sohee LEE. Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. *Scientific Reports*. 2019, 9(1). ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-019-42495-1
- [23] GOŘALÍK, Marek, Marek JURČA, Constantin BUBULINCA, Vladimír BABAYAN, Jarmila VILČÁKOVÁ, Natalia KAZANTSEVA a Petr SÁHA. Engineering Magnetic Type Radio-Absorbers Based on Composites with a Dual-Phase Polymer Matrix. *Electronic Materials Letters*. 2022, 18(4), 345-360. ISSN 1738-8090. Dostupné z: doi:10.1007/s13391-022-00351-x
- [24] YADAV, Raghvendra, Thaiskang JAMATIA, Ivo KUŘITKA et al. Excellent, Lightweight and Flexible Electromagnetic Interference Shielding Nanocomposites Based on Polypropylene with MnFe2O4 Spinel Ferrite Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide. *Nanomaterials*. 2020, 10(12). ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano10122481
- [25] GANGULY, Sayan, Poushali BHAWAL, Revathy RAVINDREN a Narayan DAS. Polymer Nanocomposites for Electromagnetic Interference Shielding: A Review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2018, 18(11), 7641-7669. ISSN 1533-4880. Dostupné z: doi:10.1166/jnn.2018.15828
- [26] MARUTHI, N., Muhammad FAISAL a Narasimha RAGHAVENDRA. Conducting polymer based composites as efficient EMI shielding materials: A comprehensive review and future prospects. *Synthetic Metals*. 2021, 272. ISSN 03796779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2020.116664
- [27] SANKARAN, Sowmya, Kalim DESHMUKH, M. AHAMED a S.K. KHADHEER PASHA. Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: A review. *Composites Part* A: Applied Science and Manufacturing. 2018, 114, 49-71. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2018.08.006
- [28] LOPATIN, Alexander, Natalia KAZANTSEVA, Jurij KAZANTSEV, Olga D'YAKONOVA, Jarmila VILČÁKOVÁ a Petr SÁHA. The efficiency of application of magnetic polymer composites as radio-absorbing materials. *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2008, 53(5), 487-496. ISSN 1064-2269. Dostupné z: doi:10.1134/S106422690805001X
- [29] RAGHVENDRA, Singh, Ivo KUŘITKA a Jarmila VILČÁKOVÁ. Advanced spinel ferrite nanocomposites for electromagnetic interefence shielding applications.: Technology and Engineering Materials Science. 2020. ISBN 978-0-12-821290-5.

- [30] KUMAR, Rajesh, Sumanta SAHOO, Ednan JOANNI, Rajesh K. SINGH, Wai Kian TAN, Kamal K. KAR a Atsunori MATSUDA. Recent progress on carbon-based composite materials for microwave electromagnetic interference shielding. *Carbon*. 2021, 177, 304-331. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2021.02.091
- [31] SHAHAPURKAR, Kiran, Mengistu GELAW, Vineet TIRTH, Manzoore Elahi M SOUDAGAR, Pavan SHAHAPURKAR, MA MUJTABA, Kiran MC a Gulam Mohammed Sayeed AHMED. Comprehensive review on polymer composites as electromagnetic interference shielding materials. *Polymers and Polymer Composites*. 2022, 30. ISSN 0967-3911. Dostupné z: doi:10.1177/09673911221102127
- [32] GEETHA, S., K. K. SATHEESH KUMAR, Chepuri R. K. RAO, M. VIJAYAN a D. C. TRIVEDI. EMI shielding: Methods and materials-A review. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, 112(4), 2073-2086. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.29812
- [33] VILČÁKOVÁ, Jarmila. Účinnost stínění polymerními kompozity s elektromagnetickými vlastnostmi. Zlín, 2021. Teze přednášek ke jmenování profesorkou. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [34] KRUŽELÁK, Ján, Andrea KVASNIČÁKOVÁ, Klaudia HLOŽEKOVÁ a Ivan HUDEC. Progress in polymers and polymer composites used as efficient materials for EMI shielding. *Nanoscale Advances*. 2021, 3(1), 123-172. ISSN 2516-0230. Dostupné z: doi:10.1039/D0NA00760A
- [35] SZADKOWSKI, Bolesław, Anna MARZEC a Marian ZABORSKI. Use of carbon black as a reinforcing nano-filler in conductivity-reversible elastomer composites. *Polymer Testing*. 2020, 81. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2019.106222
- [36] BUSSAMRA, Bianca Consorti, Devi SIETARAM, Peter VERHEIJEN, Solange I. MUSSATTO, Aline Carvalho DA COSTA, Luuk VAN DER WIELEN a Marcel OTTENS. A critical assessment of the Flory-Huggins (FH) theory to predict aqueous two-phase behaviour. *Separation and Purification Technology*. 2021, 255. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2020.117636
- [37] LAS, Vladislav. Mechanika kompozitních materiálů. V Plzni: Západočeská univerzita, 2004. ISBN 80-704-3273-X.
- [38] FREDRICKSON, Glenn H., Andrea J. LIU a Frank S. BATES. Entropic Corrections to the Flory-Huggins Theory of Polymer Blends: Architectural and Conformational Effects. *Macromolecules*. 1994, 27(9), 2503-2511. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma00087a019
- [39] WILLEMSE, R.C., E.J.J. RAMAKER, J. VAN DAM a A. POSTHUMA DE BOER. Morphology development in immiscible polymer blends: initial blend morphology and phase dimensions. *Polymer*. 1999, 40(24), 6651-6659. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(99)00038-5

- [40] AKLONIS, J. J. Mechanical properties of polymers. *Journal of Chemical Education*. 1981, 58(11). ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed058p892
- [41] KUMAR, Mnvrl, R. RAMAKRISHNAN a Alnura OMARBEKOVA. 3D printed polycarbonate reinforced acrylonitrile-butadiene-styrene composites: Composition effects on mechanical properties, micro-structure and void formation study. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2019, 33(11), 5219-5226. ISSN 1738-494X. Dostupné z: doi:10.1007/s12206-019-1011-9
- [42] BAHAR, Anis, Sofiane BELHABIB, Sofiane GUESSASMA, Ferhat BENMAHIDDINE, Ameur El Amine HAMAMI a Rafik BELARBI. Mechanical and Thermal Properties of 3D Printed Polycarbonate. *Energies*. 2022, 15(10). ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en15103686
- [43] PARK, Seong Je, Ji Eun LEE, Han Bit LEE, Jeanho PARK, Nak-Kyu LEE, Yong SON a Suk-Hee PARK. 3D printing of bio-based polycarbonate and its potential applications in ecofriendly indoor manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2020, 31. ISSN 22148604. Dostupné z: doi:10.1016/j.addma.2019.100974
- [44] DAL LAGO, Eleonora, Elisabetta CAGNIN, Carlo BOARETTI, Martina ROSO, Alessandra LORENZETTI a Michele MODESTI. Influence of Different Carbon-Based Fillers on Electrical and Mechanical Properties of a PC/ABS Blend. *Polymers*. 2020, 12(1). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12010029
- [45] JING, X., W. ZHAO a L. LAN. The effect of particle size on electric conducting percolation threshold in polymer/conducting particle composites. *Journal of Materials Science Letters*. 2000, 19(5), 377-379. ISSN 02618028. Dostupné z: doi:10.1023/A:1006774318019
- [46] KUTĚJOVÁ, Lenka, Jarmila VILČÁKOVÁ, Robert MOUČKA, Natalia KAZANTSEVA, Martin WINKLER a Vladimír BABAYAN. A SOLVENT DISPERSION METHOD FOR THE PREPARATION OF SILICONE COMPOSITES FILLED WITH CARBON NANOTUBES. Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, 2014.
- [47] BAUHOFER, Wolfgang a Josef Z. KOVACS. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*. 2009, 69(10), 1486-1498. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2008.06.018
- [48] ALAM, Mir Waqas, Alaaedeen ABUZIR, Basma SOUAYEH, Essam YASIN, Najib HDHIRI a Fayçal HAMMAMI. Theoretical analysis of carbon nanotubes (SWCNT/MWCNT) over a Wang's stretching sheet under C-C heat flux: Impact on Crosstalk and Area. *Physica Scripta*. Elsevier, 2020, 95(10), 1180-1182. ISBN 9780080431529. ISSN 1402-4896. Dostupné z: doi:10.1088/1402-4896/abb563

- [49] SONG, Peihao, Akash TRIVEDI a Clive R SIVIOUR. Tensile testing of polymers: Integration of digital image correlation, infrared thermography and finite element modelling. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2023, 171. ISSN 00225096. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmps.2022.105161
- [50] VENKATESHAIAH, Abhilash, Vinod V.T. PADIL, Malladi NAGALAKSHMAIAH, Stanisław WACLAWEK, Miroslav ČERNÍK a Rajender S. VARMA. Microscopic Techniques for the Analysis of Micro and Nanostructures of Biopolymers and Their Derivatives. *Polymers*. 2020, 12(3). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12030512
- [51] MICHLER, Goerg H. a Werner LEBEK. Electron Microscopy of Polymers. *Polymer Morphology*. Hoboken, NJ, USA, 2016, 37-53. ISBN 9781118892756. Dostupné z: doi:10.1002/9781118892756.ch3

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PC	Polykarbonát
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
kV	Kilovolt
UV	Ultrafialové
SLA	Stereolitografie
SLS	Selektivní laserové slinování
FDM	Fused Deposition Modeling
FFF	Fused Filament Fabrication
mm	Milimetr
S	Sekunda
PLA	Kyselina polymléčná
PETG	glykolem modifikovaný polyetylentereftalát
POM	Polyoxymethylen
°C	Stupeň Celsia
Ω	Ohm
m	Metr
V	Volt
A	Ampér
cm	Centimetr
CB	Carbon Black
%wt	hmotnostní procento
S	Simens
EMS	Elektromagnetické stínění
EM	Elektromagnetické
SE	Účinnost stínění

dB	Decibel
SET	Účinnost celkového stínění
SE _R	Účinnost stínění odrazem
SEA	Účinnost stínění absorpcí
SEM	Účinnost stínění vícenásobných odrazů
EMI	Elektromagnetická interference
PA	Polyamid
CNT	Uhlíkové nanotrubice
ESD	Elektrostatický výboj
UTB	Univerzita Tomáše Bati
Rs	Měrný povrchový elektrický odpor
R _V	Měrný objemový elektrický odpor
$\rho_{\rm S}$	Povrchový měrný elektrický odpor
$ ho_{\rm V}$	Objemový měrný elektrický odpor
GHz	Gigahertz
MHz	Megahertz
kN	Kilonewton
min	Minuta
ks	Kus
N	Newton
mm ²	Milimetr čtvereční
MPa	Megapascal
FMC	Fillamentum Manufacturing Czech

SEM Scanning Electron Microscope

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma procesu 3D tisku metodou SLA [6]13
Obrázek 2: Schéma procesu 3D tisku metodou SLS [6]14
Obrázek 3: Přehled materiálů k FFF 3D tisku [8]15
Obrázek 4: Schéma procesu 3D tisku metodou FFF [6]17
Obrázek 5: Proces výroby filamentu pro FFF 3D tiskárny19
Obrázek 6: Elektrická vodivost pro různé typy materiálů [14]20
Obrázek 7: Mechanismus elektrické vodivosti;21
Obrázek 8: Měření povrchového odporu – umístění elektrod na stejnou stranu materiálu [17]
Obrázek 9: Technika pro měření povrchového odporu [17]22
Obrázek 10: Rozměry kruhové elektrody [17]23
Obrázek 11: Technika pro měření objemového odporu [17]24
Obrázek 12: Chování elektrického odporu s ohledem na koncentraci plniva [20]25
<i>Obrázek 13a,b: Elektrické vlastnosti polymerních kompozitů se sazemi. Elektrická vodivost kompozitu CB/PP (a), CB/PET (b) v závislosti na procentuálním obsahu sazí. (Práh perkolace je vyobrazen ve žlutém poli)</i> [22]
Obrázek 14: Schématické znázornění možných útlumových mechanismů pro EM vlny dopadající na EMI stínící vzorek [30]
Obrázek 15: Morfologie nemísitelné polymerní směsi
Obrázek 16: SEM snímek morfologie směsi PC/ABS [41]
<i>Obrázek 17: Schématické znázornění jednostěnných a vícestěnných uhlíkových nanotrubek [48]</i>
Obrázek 18: Růst CNT na částicích katalyzátoru během CVD výrobního procesu
Obrázek 19: Manuální lis pro přípravu jednotných vzorků (A) a použité zařízení pro přípravu polymerních směsí Brabender Plastograph (B)40
Obrázek 20: Grafické znázornění povrchového a objemového měrného odporu jednotlivých vzorků s obsahem 3 % vodivých sazí
Obrázek 21: Grafické znázornění povrchového a objemového měrného odporu jednotlivých vzorků s obsahem 5 % vodivých sazí
Obrázek 22: Grafické znázornění povrchového a objemového měrného odporu jednotlivých vzorků s obsahem 10 % vodivých sazí45
Obrázek 23: Grafické znázornění povrchového a objemového měrného odporu jednotlivých vzorků s obsahem 1 % masterbatche obsahující 10% jednostěnných uhlíkových nanotrubek
Obrázek 24: Grafické znázornění povrchového a objemového měrného odporu jednotlivých vzorků s obsahem 2 % masterbatche obsahující 10 % jednostěnných uhlíkových nanotrubek
Obrázek 25: Schématické znázornění anténového měřícího zařízení PNA-L N5230A47

Obrázek 26: (A) Zařízení pro měření S – parametrů, (B) Příklad měřených vzorků
Obrázek 27: Grafické znázornění hodnot celkového EMI stínění pro vzorky obsahující 3 % sazí na frekvenci elektromagnetických vln49
Obrázek 28: Grafické znázornění hodnot celkového EMI stínění pro vzorky obsahující 5 % sazí na frekvenci elektromagnetických vln50
Obrázek 29: Grafické znázornění hodnot celkového EMI stínění pro vzorky obsahující 10 % sazí na frekvenci elektromagnetických vln51
Obrázek 30: Grafické znázornění hodnot celkového EMI stínění pro vzorky obsahující 1 % masterbatche s CNT na frekvenci elektromagnetických vln52
Obrázek 31: Grafické znázornění hodnot celkového EMI stínění pro vzorky obsahující 2 % masterbatche s CNT na frekvenci elektromagnetických vln52
Obrázek 32: (A) Vyseknutá zkušební tělesa pro tahovou zkoušku z vylisovaného vzorku, (B) měřící přístroj pro tahovou zkoušku55
Obrázek 33: Grafická závislost napětí na tažnosti pro vzorky obsahující 3 % sazí57
Obrázek 34: Grafická závislost napětí na tažnosti pro vzorky obsahující 5 % sazí58
Obrázek 35: Grafická závislost napětí na tažnosti pro vzorky obsahující 10 % sazí58
Obrázek 36: Grafická závislost napětí na tažnosti pro vzorky obsahující 1 % MB CNT59
Obrázek 37: Grafická závislost napětí na tažnosti pro vzorky obsahující 2 % MB CNT60
Obrázek 38: Grafická závislost napětí na tažnosti pro neplněné PC a ABS61
Obrázek 39: Grafické znázornění povrchového a objemového měrného odporu vytištěných vzorků63
Obrázek 40: Vytisknutý vzorek (vlevo) a následně vyřezané lopatky ze vzorku za pomoci laseru (vpravo)64
Obrázek 41: Grafická závislost napětí na tažnosti pro vytištěné vzorky65
<i>Obrázek 42: Snímek z elektronového mikroskopu zamíchaného vzorku PC:ABS / 30:70 + 3</i> <i>CB</i>
Obrázek 43: Snímek z elektronového mikroskopu zamíchaného vzorku PC:ABS / 30:70 + 5 CB67
Obrázek 44: Snímek z elektronového mikroskopu zamíchaného vzorku PC:ABS/30:70 + 10 CB
Obrázek 45: Snímek z elektronového mikroskopu filamentu PC:ABS / 30:70 + 5 CB69
<i>Obrázek 46: Snímek z elektronového mikroskopu vytištěného vzorku PC:ABS/30:70 + 5 CB</i> 69
Obrázek 47: Snímek z elektronového mikroskopu vzorku PC:ABS / 30:70 + 3 CB větší snímané plochy pro ukázku homogennosti polymerní směsi70

SEZNAM TABULEK