

Měření tepelné vodivosti polymerů

Bc. Jana Zemanová

Diplomová práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jana Zemanová**
Osobní číslo: **T16130**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Měření tepelné vodivosti polymerů**

Zásady pro vypracování:

Je neustálá poptávka z výrobních podniků po měření tepelné vodivosti různých směsí polymerů a kaučukových směsí i kompozitních materiálů. Student se zaměří na měření termoplastických kompozitů. Kromě naměřených hodnot pro konkrétní vzorky by bylo vhodné, aby práce obsahovala současné znalosti o souvislosti mezi složením a strukturou materiálu a teoretickými možnostmi odhadnout výslednou hodnotu tepelné vodivosti z dosud známých publikovaných dat.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Ghoshdastidar, P. S., Heat Transfer, 2nd ed., Oxford University Press, 2012, ISBN 978-0-19-807997-2

Neužil, L., Míka, V., Chemické inženýrství I, VŠCHT, 1998, 464 s., ISBN 80-7080-312-6

Nožička, J., Sdílení tepla, ČVUT v Praze, Fakulta strojní, 1997, 238 s., ISBN 80-01-00599-8

Hezlar, R., Sdílení tepla, ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, 1999, 186 s.

Macháčková, A., Kocich, R., Sdílení tepla a proudění, VŠB Technická univerzita Ostrava, 2012

Zeman, L., Technologie zpracování plastů, Technický týdeník, 2014, s. 4749

Finan, M. J., Thermally Conductive Thermoplastic Materials, ANTEC 1999 Plastics: Bridging the Millenia, Volume 2: Materials, Society of Plastics Engineers, 1999, ISBN 978-1-56676-805-4

Bareš, R. A., Kompozitní materiály, Praha: SNTL, 1988, 325 s.

Dadourek, K., Kompozitní materiály druhy a jejich užití, Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, 2007, 113 s., ISBN 978-80-7372-279-1

Biron, M., Thermoplastics and Thermoplastic composites, 2nd ed., Elsevier, 2013, ISBN 978-1-4557-7898-0

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2018

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2018

Ve Zlíně dne 1. března 2018


doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou 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);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;

- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské 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.

Ve Zlíně, dne 19. 4. 2018.



¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ 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, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ 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, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá studiem tepelné vodivosti termoplastických kompozitních materiálů. Je zde popsána příprava kompozitních směsí a výroba vzorků ručním lisováním za tepla a vstřikováním. Na připravených kompozitech byla měřena tepelná vodivost metodou podle Fitcha a MTPS. Dále je pozornost soustředěna na závislost tepelné vodivosti kompozitů na koncentraci výchozích složek. Na základě naměřených a vypočítaných hodnot měřených vzorků byl vyhodnocen dopad použité výrobní technologie a vliv aplikované měřicí metody na tepelnou vodivost kompozitů.

Klíčová slova: Sdílení tepla, tepelná vodivost, měření, termoplasty, kompozity, lisování, vstřikování, Fitchův přístroj, MTPS.

ABSTRACT

This master thesis deals with the study of thermal conductivity of thermoplastic composite materials. It describes the preparation of composite compounds and the production of samples by manual hot pressing and injection molding. The thermal conductivity was measured on prepared composites by Fitch method and MTPS. Further, attention is focused on the dependence of the thermal conductivity of composites on the concentration of the starting components. Based on the measured and calculated values of the measured samples, the impact of the used production technology and the effect of the applied measuring method on the thermal conductivity of the composites were evaluated.

Keywords: Heat transmission, thermal conductivity, measurement, thermoplastics, composites, pressing, injection molding, Fitch device, MTPS.

Poděkování:

Tímto bych chtěla poděkovat především vedoucímu práce doc. Ing. Tomáši Sedláčkovi, Ph.D. za jeho vstřícnost, odborné vedení při práci a trpělivost. Děkuji také ostatním, co se podíleli na vzniku diplomové práce, zejména doc. Ing. Antonínu Blahovi, CSc., in memoriam, za přátelský přístup, odbornou pomoc a poskytnuté cenné rady a dále Ing. Simoně Mrkvičkové, Ph.D. za její ochotu a technickou výpomoc. V neposlední řadě patří poděkování také mému partnerovi za psychickou podporu během magisterského studia.

„Ničeho na světě se není třeba bát, jen je třeba všemu porozumět.“

Marie Curie-Skłodowská

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

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 SDÍLENÍ TEPLA	12
1.1 SDÍLENÍ TEPLA VEDENÍM	12
1.1.1 Tepelná vodivost	12
1.1.1.1 Vliv struktury pevných látek na tepelnou vodivost	13
1.1.2 Teplotní vodivost	15
1.2 SDÍLENÍ TEPLA PROUDĚNÍM.....	15
1.2.1 Ustálený stav mezi vedením a prouděním	16
1.3 SDÍLENÍ TEPLA ZÁŘENÍM	17
2 METODY MĚŘENÍ TEPELNÉ VODIVOSTI POLYMERŮ.....	18
2.1 STACIONÁRNÍ METODA.....	18
2.2 NESTACIONÁRNÍ METODA	18
2.2.1 Přístroj podle Fitcha	18
2.2.1.1 Matematický model měření dle Fitcha	19
2.2.2 Přístroj pro měření metodou MTPS	20
3 KOMPOZITY.....	22
3.1 TEPELNĚ VODIVÉ KOMPOZITY	22
3.2 POLYMERNÍ MATRICE	23
3.2.1 Termoplastické materiály.....	23
3.2.1.1 Polyfenylsulfid.....	24
3.3 TEPELNĚ VODIVÁ PLNIVA	25
3.3.1 Částicová plniva	27
3.3.2 Vláknová plniva	27
3.3.3 Efektivní tepelná vodivost kompozitů	28
3.3.4 Uhlíková plniva	29
3.3.4.1 Uhlíková a grafitová vlákna.....	29
3.3.4.2 Nanodiamanty.....	30
3.3.4.3 Grafit.....	31
3.3.4.4 Grafen	32
3.3.4.5 Uhlíkové nanotrubičky.....	33
3.3.5 Kovová plniva	34
3.3.6 Keramická plniva	34
4 ZPRACOVATELSKÉ TECHNOLOGIE.....	36
4.1 PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍCH SMĚSÍ.....	36
4.1.1 Mísení plniva s taveninou	36
4.1.2 Granulace polymerních směsí	36

4.2	VSTŘIKOVÁNÍ.....	37
4.3	LISOVÁNÍ	39
4.4	POLYMERACE IN SITU	39
5	APLIKACE TEPELNĚ VODIVÝCH TERMOPLASTŮ	40
6	STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	42
II	PRAKTICKÁ ČÁST	43
7	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	44
7.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	44
7.2	POUŽITÉ ZAŘÍZENÍ A POMŮCKY	45
7.3	RUČNÍ LISOVÁNÍ PRVNÍ SÉRIE VZORKŮ	46
7.3.1	Příprava kompozitních směsí	46
7.3.2	Lisování zkušebních vzorků na ručních lisech.....	47
7.4	VSTŘIKOVÁNÍ DRUHÉ SÉRIE VZORKŮ	48
7.5	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TGA).....	50
7.6	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	52
8	MĚŘENÍ TEPELNÉ VODIVOSTI.....	56
8.1	PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ A POUŽITÉ POMŮCKY	56
8.2	MĚŘENÉ VZORKY	56
8.3	MĚŘENÍ TEPELNÉ VODIVOSTI METODOU PODLE FITCHE	56
8.3.1	Popis měřicího zařízení	57
8.3.2	Princip měření	58
8.4	MĚŘENÍ TEPELNÉ VODIVOSTI METODOU MTPS.....	59
9	NAMĚŘENÉ A VYPOČÍTANÉ HODNOTY	61
9.1	PŘÍSTROJ DLE FITCHE	61
9.1.1	Podmínky měření	61
9.1.2	Naměřené a vypočítané hodnoty	61
9.2	ANALÝZA POMOCÍ MTPS.....	64
10	VYHODNOCENÍ A DISKUZE	66
	ZÁVĚR	73
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	75
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	80
	SEZNAM OBRÁZKŮ	84
	SEZNAM TABULEK.....	87

ÚVOD

V posledních desetiletích roste zájem o kompozitní materiály v celosvětovém měřítku. Tento nárůst je způsoben hlavně lepšími mechanickými vlastnostmi některých kompozitů a snížením hmotnosti oproti kovovým materiálům. Tyto pevné, tuhé a houževnaté kompozity mohou nalézt využití v mnoha průmyslových odvětvích. Kompozit je materiál složený z odlišných materiálových složek, který získá ve výsledku vlastnosti, jež se využitím jednotlivých materiálů získat nedají.

Termoplasty sloužící jako matrice mají ve srovnání s reaktoplasty řadu výhod. Patří mezi ně snadnější výroba, možnost efektivního průmyslového zpracování do složitých tvarů a v neposlední řadě nižší cena. Přestože jsou samotné termoplasty označovány jako tepelně izolační materiály, termoplasty plněné tepelně vodivými plnivými se díky jejich nezastupitelným výhodám řadí mezi významné materiály, které jsou na dnešním trhu použitelné v řadě speciálních aplikací vyžadujících zvýšenou tepelnou vodivost. Jako plniva s vysokou tepelnou vodivostí můžeme nejčastěji nalézt kovové a keramické materiály, či materiály na bázi uhlíku, kterým je v kapitole o tepelně vodivých plnivech věnována největší pozornost.

Hlavní úlohou tepelně vodivých termoplastů je účinný odvod tepla u výkonných zařízení malých rozměrů, který vede ke snížení přehřívání součástek a zvýšení jejich životnosti. Kromě specifických tepelných vlastností je jejich výhodou také možnost kontroly elektrických a dielektrických vlastností, nízká hustota, odolnost vůči korozi a chemikáliím a možnost vyrobit kompozit, který splňuje požadavky dané aplikace. Uplatnění tepelně vodivých termoplastů lze nalézt na trhu s osvětlením a elektronikou.

Diplomová práce pojednává o měření tepelné vodivosti termoplastického kompozitu dvěma měřicími metodami, přičemž byly pro tento účel vyrobeny vzorky lisováním a vstřikováním. Tato práce je zaměřená na vyhodnocení změny tepelné vodivosti připravených vzorků s rostoucím obsahem tepelně vodivého materiálu v kompozitu, vyhodnocení vlivu použité výrobní technologie a měřících přístrojů na hodnoty tepelné vodivosti.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SDÍLENÍ TEPLA

Sdílení tepla je přenos energie způsobený rozdílem teplot v médiu nebo mezi médii, tento přenos energie probíhá z oblasti s vyšší teplotou do té s nižší teplotou. Obecně platí zákon o zachování energie, který udává, že energie nemůže vzniknout z ničeho, nebo zaniknout, aniž by se přeměnila v jinou. Existují tři základní mechanismy přenosu tepla:

- Sdílení tepla vedením (kondukcí)
- Sdílení tepla prouděním (konvekcí)
- Sdílení tepla zářením (radiací). [1; 2]

1.1 Sdílení tepla vedením

Vedení tepla je v podstatě přenos kinetické energie mezi molekulami a elektrony vlivem teplotních rozdílů. Když má jedna část tělesa vyšší teplotu než zbytek, přenos energie probíhá od teplejší oblasti k té s nižší teplotou. Vyšší teploty jsou spojeny s vyšší molekulární energií, a když dojde ke srážkám sousedních molekul, musí také dojít k přenosu energie z částice s vyšší energií do částice s nižší energií. Tento přenos značně závisí na vlastnostech prostředí, v němž se teplo vede, tj. na vlastnostech molekul a elektronů a jejich vzdálenosti. [1; 3]

1.1.1 Tepelná vodivost

Součinitel tepelné vodivosti λ [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] je fyzikální vlastnost, která vyjadřuje schopnost materiálu sdílet energii vedením. Hodnota λ je charakteristická pro každý materiál a její hodnota udává, jak rychle bude teplo proudit v daném materiálu. Čím rychleji se molekuly pohybují, tím rychlejší bude přenos energie. [1; 4]

Zákon, který definuje tepelnou vodivost, se nazývá *Fourierův zákon vedení tepla* a jeho základní tvar je dán rovnicí:

$$q = -\lambda \nabla T \quad (1)$$

Kde q je vektor hustoty tepelného toku [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$],

λ – součinitel tepelné vodivosti [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$],

∇T – gradient teploty (teplotní spád) [$\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$]. [5; 6]

Hustota tepelného toku q [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$] je množství tepla přeneseného přes izotermický povrch za jednotku času. Základní rovnice pro rovinnou stěnu vypadá takto:

$$q = \lambda \frac{(t_1 - t_2)}{s} \quad (2)$$

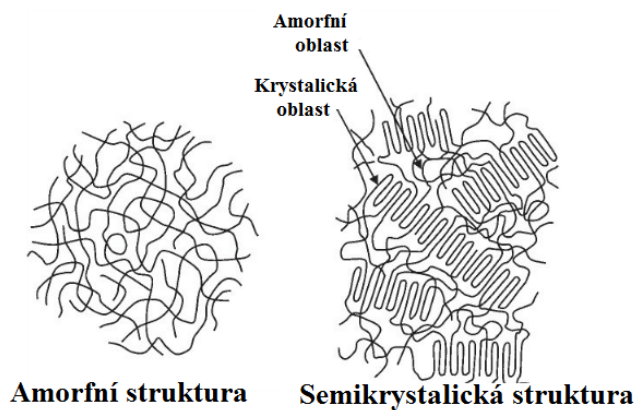
Kde s je tloušťka stěny [m] a povrchové teploty stěny jsou udržovány na stálých teplotách t_1 a t_2 . Z rovnice (2) tedy vyplývá, že hustota tepelného toku se zvyšuje s rozdílem teplot a součinitelem tepelné vodivosti a zmenšuje s tloušťkou stěny. [6]

1.1.1.1 Vliv struktury pevných látek na tepelnou vodivost

Tepelná vodivost v pevných látkách je způsobena dvěma vlivy: přepravou volných elektronů a mřížkovými vibracemi (fonony). Obvykle jsou kovy lepší vodiče, protože zde dochází k obojímu, zatímco v nekovech způsobují tepelnou vodivost pouze fonony. Na tepelnou vodivost má také velký vliv pravidelnost uspořádání mřížky. Krystalické materiály mají vyšší tepelnou vodivost než amorfnní materiály. Tepelná vodivost není konstantní pro stejnou látku, ale závisí na teplotě. Uvažujeme-li však omezený rozsah teplot, lze tuto změnu zanedbat. [1].

V rovnici (1) je předpokládán homogenní a izotropní materiál. To znamená, že když je v určitém bodě vyhříváný, teplo se šíří ven ve všech směrech stejně dobře. Mezi tyto látky patří například amorfnní polymery a kapaliny. Anizotropní látky (dřevo a jiné vláknité materiály) jsou směrově závislé a v podélném směru k ose orientace lze naměřit výrazně vyšší tepelnou vodivost než ve směru příčném.

Polymery mohou být amorfnní nebo částečně krystalické. Jak je vidět na obrázku 1, amorfnní strukturu tvoří náhodně zapletené řetězce, zatímco semikrystalická struktura obsahuje mimo to i krystalickou oblast a prostor mezi ní vyplňuje struktura amorfnní. Při běžné teplotě je tepelná vodivost krystalické fáze semikrystalického plastu zhruba šestkrát vyšší než tepelná vodivost amorfnní fáze. Kolem teploty tání semikrystalických polymerů nastane pokles tepelné vodivosti, protože při této teplotě dochází k rozpadu a tání krystalitů.



Obr. 1 Srovnání amorfni a semikrystalické struktury polymerů. [7]

V tabulce 1 je znázorněno, že kovy mají obvykle až stokrát vyšší tepelnou vodivost než polymery, proto jsou polymery běžně označovány jako tepelné izolanty. [8; 9]

Tab. 1 Příklady tepelné vodivosti materiálů. [8]

Materiál	Součinitel tepelné vodivosti λ [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
PP	0,19
PE LD	0,33
PE HD	0,50
PA 6	0,25
PVC	0,19
PEEK	0,24
PPS	0,26
PTFE	0,25
Epoxidová pryskyřice	0,17
Sklo	1,00
Křemen	3,00
Nerezová ocel	16,40
Uhlíková ocel	50,00
Slitiny hliníku	90,00
Hliník	216,00
Měď	398,00
Stříbro	415,00
Diamant	2300,00

1.1.2 Teplotní vodivost

K popisu sdílení tepla se kromě tepelné vodivosti používá i vodivost teplotní. Pokud je tepelná vodivost konstantní, součinitel teplotní vodivosti se dá získat diferenciální bilancí entalpie Fourierova zákona. Výsledná rovnice se nazývá Fourierova rovnice pro jednosměrné vedení tepla:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T \quad (3)$$

Součinitel teplotní vodivosti a [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] z rovnice (3) je veličina, která je definována pomocí tepelné vodivosti dané látky λ , její hustoty ρ a měrné tepelné kapacity při konstantním tlaku c_p :

$$a \equiv \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (4)$$

Hodnota teplotní vodivosti se buď vypočítá z rovnice (4) nebo se najde v příslušných tabulkách. [3]

1.2 Sdílení tepla prouděním

Proudění je proces, kterým se tepelná energie přenáší mezi pevnou látkou a tekutinou proudící kolem ní. Konvekce není samostatný proces přenosu tepla. K proudění tekutiny dochází na základě konvekce a přenos mezi pevnou látkou a tekutinou se děje s pomocí kondukce – jde o konvekčně-kondukční sdílení tepla. Je zřejmé, že se musí umožnit pohyb tekutého systému, ale nepodílí se na tom žádný nový základní mechanismus přenosu tepla. [1; 6] Rozlišujeme dva druhy konvekce tepla:

- **Nucená konvekce** – proudění je způsobeno rozdílem tlaků (např. použitím ventilátoru, čerpadla).
- **Volná konvekce** – proudění vznikne změnou hustoty látky při jejím zahřátí.

Při proudění kromě teplotních rozdílů, které udávají teplotní pole, existují ještě rychlostní pole, které má na svědomí usměrněný pohyb částic. Když pak dochází k přenosu hmoty, tyto dvě pole se navzájem ovlivňují. Dochází pak nejen k přenosu energie vedením, ale také pohybem částic. Proudění je proto účinnější přenos tepla než vedení. [2]

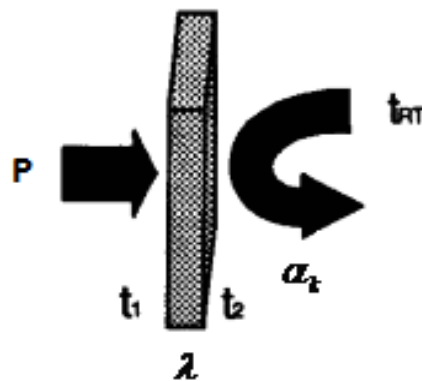
Součinitel přestupu tepla α_k [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$] je množství tepla předané za určitou dobu mezi tekutinou a povrchem stěny, je-li mezi povrchem a tekutinou rozdíl teplot 1 K. Jeho základní tvar je dán rovnicí:

$$q_k = -\alpha_k \nabla T \quad (5)$$

Součinitel stanovuje intenzitu výměny tepla na rozhraní tekutiny a povrchu stěny. Čím vyšší je jeho hodnota, tím intenzivněji k výměně tepla dochází. [6]

1.2.1 Ustálený stav mezi vedením a prouděním

K pochopení a určení ustáleného stavu mezi kondukčními a konvekčními prvky byl vyvinut jednoduchý model, který pomůže objasnit požadavky na řízení tepla. Jedná se o kombinovaný mechanismus sdílení tepla. Tento model, jenž je znázorněn na obrázku 2, je založen na ploché desce, kde je na jedné straně umístěn napájecí zdroj. Teplo se přenáší přes desku vedením (kondukcí) a odchází z vnějšího povrchu prouděním (konvekcí). Rozsah gradientu skrz desku je řízen tepelnou vodivostí materiálu λ .



Obr. 2 Model ploché desky pro kombinovaný mechanismus sdílení tepla. [10]

Vedení tepla:
$$t_1 - t_2 = \frac{P \cdot l}{A \cdot \lambda} \quad (6)$$

Proudění tepla:
$$t_2 - t_{AT} = \frac{P}{A \cdot \alpha_k} \quad (7)$$

Kde: λ = součinitel tepelné vodivosti [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

α_k = součinitel přestupu tepla [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]

P = příkon [W]

A = plocha desky [m^2]

l = tloušťka desky [m]

V tomto případě je teplotní gradient mezi vnějším povrchem a okolním vzduchem řízen součinitelem přestupu tepla (α_k). Jako dva modely konvekčního přenosu ve vzduchu jsou považovány: volná konvekce, ve kterém je cirkulace poháněna pouze teplotními gradienty – pro tento případ je α_k obvykle $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a nucená konvekce, ve kterém je cirkulace poháněna vnějšími prostředky – zde je α_k obvykle $50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Tento model ukázal, že přenos tepla konvekcí často upravuje teplotní spád (nerovnovážený stav) směrem k rovnovážnému stavu a stává se limitujícím faktorem u materiálů chlazených vzduchem. [6; 10]

1.3 Sdílení tepla zářením

Sdílení tepla zářením (sáláním, radiací) je způsob sdílení tepla výrazně odlišný od kondukce a konvekce. Zatímco pro kondukcii a konvekci je médiem materiál, v tomto případě může být teplo převedeno přes dokonalé vakuum. Mechanismus je v tomto případě založen na elektromagnetickém vlnění cestujícími rychlostí světla. Elektromagnetické vlnění se šíří v důsledku teplotního rozdílu mezi teplosměnnými tělesy. [1] Pro sdílení tepla zářením je rozhodující záření ultrafialové, tepelné (infračervené) a viditelné (světelné), tedy v rozsahu vlnových délek $10^{-4} - 10^{-7} \text{ m}$.

Záření dopadá na povrch tělesa a ten část záření pohltí, odrazí nebo propustí. Celková hodnota **zářivého toku** P je tedy rozdělena do tří složek, které musí dát dohromady 100 %, tedy:

$$P = A \cdot P + R \cdot P + T \cdot P \quad (8)$$

Kde: $A + R + T = 1$

Kde A je pohltivost, R je odrazivost a T je propustnost. [6]

Záření je velmi závislé na teplotě, vliv teploty je podstatně větší než u kondukce nebo konvekce. Se zvýšením teploty se zvýší i vnitřní energie tělesa a tím i vyzařovaná energie radiací. Při nízkých teplotách hrají hlavní roli konvekce a kondukcce, při vysokých teplotách je většinou významnější záření. [5]

2 METODY MĚŘENÍ TEPELNÉ VODIVOSTI POLYMERŮ

Pro měření tepelné vodivosti se využívá buď stacionární metoda (při ustáleném stavu) nebo nestacionární metoda (při neustáleném stavu). Základní princip těchto metod je stejný, a to že teplo přechází od povrchu vyhřívané desky, válce nebo koule izolační vrstvou k chladnějšímu povrchu. Během měření se zjišťuje tloušťka vzorku, obě povrchové teploty a množství odvedeného tepla nejčastěji převodem elektrické energie spotřebované ve vyhřívacím zařízení. Obecně platí, že pro materiály dobře tepelně vodivé jsou vhodnější metody stacionární a pro tepelné izolanty metody nestacionární. [11; 12]

2.1 Stacionární metoda

Stacionární metody měření tepelné vodivosti patří mezi klasické metody, jelikož se používají poměrně dlouho. Výhodou těchto metod je možnost pohodlného a přesného změření teplot. Naopak obtížnější je přesně podchytit rozdílné tepelné toky, které způsobují často velké systematické chyby. Z důvodu eliminace těchto toků dochází ke stavbě složitých aparatur. Při stacionárním vedení teplota není teplota funkcí času, ale jen souřadnic. Nejjednodušší způsob vedení tepla je jednorozměrné vedení rovinnou deskou. [12]

2.2 Nestacionární metoda

Mezi výhody nestacionární metody se řadí délka měření a jednoduchý postup. [13] Nestacionární vedení tepla se liší od stacionárního tím, že se mění teplota v jednotlivých místech vzorku s časem. V praxi se tato metoda používá při ohřevu nebo chlazení při výrobě různých výrobků nebo při ohřevu a chlazení přístrojů a zařízení. [5]

2.2.1 Přístroj podle Fitcha

Z nestacionárních metod se nejvíce využívá metoda podle Fitcha, při které teplo proudí z ohřívací nádoby přes zkušební materiál do měrného válce a pomocí diferenciálně zapojených termočlánků se sleduje na vhodném přístroji (milivoltmetr, galvanometr) rozdíl teplot dna ohřívací nádoby a měrného válce v regulární fázi za stanovený čas. Schéma přístroje podle Fitcha je zobrazeno v kapitole 8.3.1.

Vlastní přístroj válcového typu je dvoudílný. V jeho spodní části je uprostřed uložen měděný váleček s přesně opracovanou horní plochou, která nepatrně přesahuje nad horní izolační desku spodní části přístroje. Uvnitř válečku je pevně uložený spoj termoelektrického

člátku, konec je vyvedený na svorky upevněné na plášti. Celý prostor okolo válečku je tepelně izolovaný proti ztrátám tepla do okolí. Horní část přístroje je vyrobena ve formě měděné válcové nádoby s plošně přesným měděným dnem, ve kterém je opět uložen druhý konec termočlátku.

Pomocí termostatu se vytemperuje ohřívací nádoba Fitchova přístroje na danou teplotu. Na měrný válec se položí zkušební těleso a ručním ovládním se sníží ohřívací nádoba tak, aby tlak mezi dnem nádoby a měrným válcem, působícím na zkušební těleso odpovídal tlaku, při kterém byla naměřena tloušťka zkušební tělesa.

Po nastavení tlaku a po uplynutí náběhu zkoušky se zaznamenává výchylka galvanometru (milivoltmetru) p_1 a po uplynutí 2 minut výchylka p_2 . Ohřívací nádoba se opět zvedne nahoru a prstenec se ochladí na teplotu prostředí a měrný válec na zjištěnou hodnotu, poté je přístroj připraven k dalšímu měření. [14]

2.2.1.1 Matematický model měření dle Fitcha

Pro odvození matematického modelu popisující závislost teploty měřícího válečku na čase vycházíme z následující bilance tepla.

$$-K \cdot \frac{dt}{d\tau} = \frac{S \cdot \lambda \cdot (t - t_2)}{\delta} + B \cdot (t - t_2) \quad 0 < \tau < \infty \quad (9)$$

$$t(0) = t_2 = 35^\circ\text{C}$$

kde: K - tepelná kapacita měřícího válečku [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$]

S - plocha vzorku [m^2]

λ - tepelná vodivost [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

t - snímaná teplota měřícího válečku [$^\circ\text{C}$]

t_1 - teplota temperační desky [$^\circ\text{C}$]

t_2 - počáteční teplota měřícího válečku [$^\circ\text{C}$]

δ - tloušťka vzorku [m]

B - koeficient tepelných ztrát [$\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

τ - čas [s]

pro B platí:

$$B = \alpha \cdot S_z \quad (10)$$

kde α je koeficient přestupu tepla [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]

S_z - plocha, na níž dochází ke ztrátám [m^2]

Pravá strana rovnice (9) představuje tok tepla přes hmotu vzorku do měřicího válečku. Zde jsou započítány i ztráty tepla vzniklé přirozeným prouděním vzduchu kolem měřicího přístroje.

Levá strana rovnice (9) představuje akumulaci tepla v měřicím válečku.

Řešením rovnice (9) dostaneme:

$$t = t_1 - (t_1 - t_2) \cdot \exp(-(A_1 + A_2) \cdot \tau) \quad (11)$$

kde pro A_1 a A_2 platí vztahy:

$$A_1 = \frac{S \cdot \lambda}{\delta \cdot K} \quad (12)$$

$$A_2 = \frac{B}{K} \quad (13)$$

$$A_3 = A_1 + A_2 \quad (14)$$

kde parametr A_2 vyjadřuje ztráty okolí.

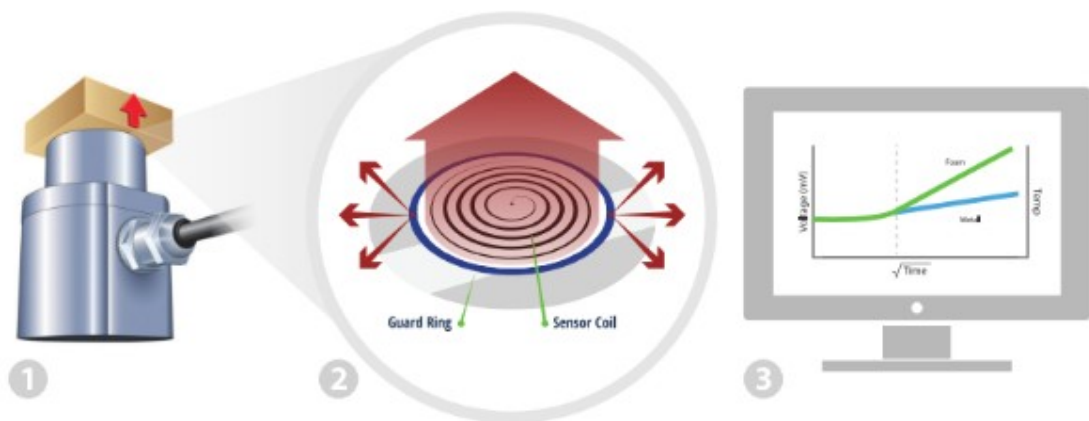
Vzorec pro výpočet tepelné vodivosti:

$$\lambda = \frac{A_1 \cdot \delta \cdot K_1}{S} \quad (15)$$

2.2.2 Přístroj pro měření metodou MTPS

Pro efektivní a rychlou charakterizaci tepelné vodivosti může být využito i metody MTPS (Modified Transient Plane Source), při které střed teplotního snímače slouží zároveň i jako tepelný zdroj zahřívající vzorek. Kanadský přístroj C-Therm TCi, využívající této metody,

může být jednoduše využitý pro měření tepelné vodivosti různých materiálů v rozsahu $0,01\text{--}500\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Krátký tepelný impuls v rozsahu desítek až stovek milisekund je následován krátkým měřicím intervalem v obvyklém rozsahu 1 až 3 sekundy a ustalovacím (chladícím) obdobím v řádech desítek sekund až jednotek minut. Další výhodou přístroje C-Therm TCi je fakt, že měření nevyžaduje žádnou dlouhou kalibraci nebo přípravu vzorku a přesnost měření je lepší než 5 %. Na obrázku 3 je znázorněn princip metody MTPS.



Obr. 3 Princip metody MTPS. [15]

- (1) Do spirálového topného článku snímače je přiváděn známý elektrický proud, který poskytuje malé množství tepla.
- (2) Ochranný prstenec obklopuje spirálu snímače, aby podpořil jednorozměrný přenos tepla do vzorku. Přivedením proudu se zvýší teplota na rozhraní mezi snímačem a vzorkem, což vyvolá změnu elektrického napětí snímacího prvku.
- (3) Stanovení tepelné vodivosti vzorku je určeno prostřednictvím rychlosti nárůstu napětí snímače. Tepelná vodivost je nepřímo úměrná rychlosti zvyšování teploty v místě styku mezi snímačem a vzorkem. Napětí je používáno jako zástupce teploty a stoupá prudčeji, když se testují materiály s nižší tepelnou vodivostí. Oproti tomu sklon napětí bude mírnější u materiálů s vyšší tepelnou vodivostí (např. kovy). Pomocí C-Therm TCi jsou výsledky zaznamenávány v reálném čase, a tak je měření tepelné vodivosti rychlé a snadné. [15]

3 KOMPOZITY

Kompozity jsou složené systémy, které obsahují více materiálových fází, z nichž alespoň jedna je pevná s makroskopicky rozeznatelným rozhraním mezi fázemi a jednotlivé složky si ponechávají své vlastnosti. Jednotlivé materiály jsou za účelem dosažení požadovaných finálních vlastností vkládány do kombinovaného systému tak, aby se uplatnily jen jejich přednosti a potlačily nedostatky. Kompozitní materiál tvořený fyzikální kombinací kompatibilních materiálů, které se mohou lišit složením, vlastnostmi a někdy i tvarem, tak získává vlastní, lepší vlastnosti. [16]

Nejčastější používaný model kompozitu je dvou a vícefázový, z nichž jedna fáze je kontinuální (matrice) a ostatní fáze, které jsou rozptýleny v této matici, jsou diskontinuální (plniva). Prostorové uspořádání plniva v matici je jeho hlavním určujícím prvkem. [17]

Finální vlastnosti kompozitů jsou závislé nejen na použitém typu matrice a plniv, ale i na charakteru mezifáze mezi maticí a plnivem. Soudržnost plniva s maticí závisí na možnosti přenášení sil přes fázové rozhraní, tedy na adhezních silách na mezifázi. Ty mohou být způsobeny mechanickým zaklíněním, fyzikálním působením nebo chemickým a fyzikálně chemickým působením. [18]

3.1 Tepelně vodivé kompozity

Běžně jsou plasty vnímány jako tepelné izolace a k odvodu tepla se využívají kovové materiály. Nicméně poptávka po polymerech, které jsou tepelně vodivé, na trhu stále roste, a tak se výroba kompozitů s příslušnou polymerní maticí a vhodným plnivem stala hlavní cestou ke zvýšení tepelné vodivosti polymerů. [8; 10] Mezi výhody tepelně vodivých kompozitů ve srovnání s kovovými materiály patří:

- možnost použití materiálu o nižší hmotnosti k dosažení lepších nebo podobných výkonových parametrů konstrukčního systému
- odolnost vůči korozi a chemikáliím
- konstrukční variabilita, dobré povrchové vlastnosti, barevnost, menší potřeba následných montážních operací
- recyklovatelnost, svařitelnost, malá zmetkovitost. [8; 19]

3.2 Polymerní matrice

Polymerní matrice zajišťuje soudržnost plniva, jeho orientaci a také ho chrání před mechanickým poškozením. Kombinací často křehké výztuže s polymerní matricí pak vzniká houževnatý materiál. Významnou úlohou matrice je také ochrana vláken proti oxidaci a korozi. Polymerní matrice může být termoplastická nebo reaktoplastická. [16; 17] **Termoplasty** působením tepla měknou a tuhnou opětovným chlazením. Tento proces je vratný a může být opakován mnohokrát. Naopak **reaktoplasty** se zahřátím na určitou teplotu, zářením nebo působením síťovacích činidel nenávratně vytvrzují a stanou se nerozpustnými a netažitelnými. [20] Tato práce je věnována termoplastickým materiálům vzhledem k jejich snadnějšímu zpracování a možnosti průmyslové výroby složitých tvarů.

3.2.1 Termoplastické materiály

Zatímco samotné řetězce termoplastů drží pohromadě primární vazby (kovalentní), jednotlivé makromolekuly jsou mezi sebou vázány jen sekundárními vazbami (Van der Waalsovy síly, vodíkové můstky atd.) a jejich vzájemné interakce jsou většinou tak slabé, že když jsou molekuly aktivovány teplem, tyto vazby jsou oslabeny, materiál změkne a nakonec roztaje.

Při zvýšení teploty u semikrystalických polymerů, jako je PP, PE, PEEK, PA atd., nad teplotu tání (T_m), charakteristickou pro daný polymer, dochází k rozpadu krystalické struktury polymeru, který přechází z tuhého stavu do kapalného. Opětovným chlazením pod teplotu krystalizace (T_c) opět přejde do pevného skupenství. Pro amorfní polymery jako PMMA, PS, PC atp. je charakteristická teplota skelného přechodu (T_g), nad kterou polymer přechází do kaučukovitého stavu a chlazením pod T_g tuhne a je ve stavu sklovitém.

Obecně platí, že T_m se zvyšuje s délkou řetězce, většími přitažlivými silami mezi řetězci, tuhostí řetězce a stoupající krystalinitou. T_g se zvyšuje s většími přitažlivými silami mezi molekulami, klesající pohyblivostí řetězce, zvyšující se tuhostí řetězce a rostoucí délkou řetězce.

Krystalinita ovlivňuje vlastnosti polymerů, např. zvyšuje hustotu, pevnost a tuhost. Semikrystalické termoplasty jsou houževnaté, odolné proti tečení a proti teplotě. Amorfní termoplasty vykazují vysokou tvrdost, křehkost, pevnost a jsou průhledné. [7; 20; 21]

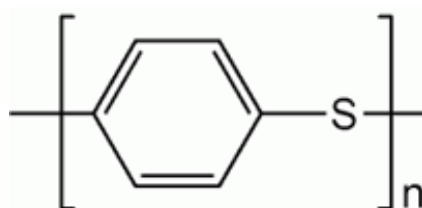
Termoplasty mohou být dále klasifikovány podle jejich spotřeby na:

- komoditní – PE, PP, PVC, PS,
- konstrukční – PA, PMMA, POM, PC, PPO, PPE, PET, PBT,
- speciální – PSU, PPS, PTFE, PEEK, PEI, PAI, LCP. [19]

Termoplastické polymerní matrice mohou značně redukovat cenu kompozitů (o 25 až 80 % proti reaktoplastickým), je to jeden z důvodů, proč je jim v poslední době je věnována zvýšená pozornost. Cenové úspory jsou hlavně výsledkem snadnější výroby i složitých tvarů. [16] Zpracování termoplastů je teoreticky jednodušší a rychlejší, protože mohou být vyrobeny během několika minut nebo dokonce sekund, zatímco výroba u reaktoplastů kvůli síťování trvá i hodiny. Výhodou je také zdravotní nezávadnost a nízká absorpce vlhkosti. Tepelně vodivé materiály s termoplastickou matricí obvykle obsahují vhodná aditiva, která upravují tyto vlastnosti – UV stabilita, odolnost proti hoření nebo barva. Rozsah použití je dán tepelnou odolností matrice. [7; 8]

3.2.1.1 Polyfenylensulfid

PPS je speciální polymer vyráběný většinou pro aplikace vyžadující vysokou tepelnou odolnost. PPS se vyrábí polykondenzací z Na_2S a p-dichlorbenzenu. Jeho strukturní vzorec lze vidět na obrázku 4.



Obr. 4 Strukturní vzorec PPS. [22]

Při pomalém ochlazování krystalizuje, při prudkém ochlazení je amorfni s možností studené krystalizace při zahřátí nad $T_g = 90\text{ }^\circ\text{C}$. Krystalická mřížka je ortorombická, tvoří sférolity. Teplota tání tohoto polymeru je $T_m = 260\text{ }^\circ\text{C}$, použitelný je až do teploty $220\text{ }^\circ\text{C}$. PPS je chemicky velmi odolný, rozměrově stálý, samozhášivý a vláknotvorný. Využití lze nalézt v automobilovém průmyslu, elektronice, ale také jako vlákna pro technické aplikace (filtry). [22]

3.3 Tepelně vodivá plniva

Aby byly kompozity splňovaly požadavky pro aplikace vyžadující odvod tepla, je nutné použít plniva s dostatečně velkou tepelnou vodivostí. Když byly zkoušeny minerální plniva nebo skleněná vlákna, hodnota tepelné vodivosti kompozitu byla stále nedostačující ($0,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Pomocí jiných vhodnějších plniv, byly vyvinuty kompozity s ideální tepelnou vodivostí od 1 do $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, v některých případech i vyšší. Tabulka 2 navrhuje několik možných řešení zvýšení tepelné vodivosti termoplastů: [10; 19]

Tab. 2 Tepelná vodivost různých plniv. [10; 23]

Plnivo	Součinitel tepelné vodivosti λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]		
	Kovy	Keramika	Uhlík
Titanové slitiny	5,8		
Nerezová ocel	11–24		
Titan	15,6–22,5		
Oxid zinečnatý		21	
Oxid hlinitý		26–40	
Nitrid křemičitý		33	
Olovo	30–35		
Bronz	26–50		
PAN vlákna			8–167
Ocel	36–55		
Železo	35–80		
Nikl	91		
Karbid křemíku		60–120	
Borid hlinitý		60–120	
Mosaz	109–125		
Nitrid hlinitý		50–260	
Hliník	204–250		
Nitrid bóru		125–300	
Zlato	315		
Měď	353–390		
Grafit			100–400
Stříbro	406–430		
Dehtová vlákna			530–1 100
Diamant			2 000
Grafen			2000–5300
Uhlíkové nanotrubičky			2 000–6 000

Existují tedy tři obecné kategorie plniv, které se používají ke zvýšení tepelné vodivosti termoplastů:

- uhlíková (elektricky vodivá),
- kovová (elektricky vodivá),
- keramická (elektrické izolanty). [8; 10]

U elektricky i tepelně vodivých plniv platí, že vodivost kompozitu se zlepší vytvořením efektivní trojrozměrné vodivé sítě. Je to proto, že elektrickou vodivost v kompozitech způsobuje přímý kontakt vodivých částic v kompozitu nebo dostatečně malé mezery mezi nimi. U tepelně vodivých kompozitů přenáší teplo fonony a trojrozměrná vodivá síť usnadňuje jejich dopravu. Vodivost se tak synergicky zvyšuje. Dále se na zvýšení tepelné vodivosti celého kompozitu podílejí i vodivá plniva různých velikostí, tento synergický efekt je spojen s hustotou kompozitu. [24; 25]

Při geometrickém popisu systému je třeba brát v potaz charakteristiky dispergované fáze:

- *Tvar plniva* – tvar jednotlivých částí plniva se ve velké míře podílí na anizotropii vlastností i na způsobu interakce mezi maticí a plnivem. Podle tvaru rozlišujeme **částicové a vláknové kompozity**.

Vlákná mohou být kontinuální, u nichž je délka srovnatelná s velikostí výrobku a diskontinuální, která mohou být krátká nebo dlouhá. Uspořádání kontinuálních vláken v kompozitu má řadu variant, na obrázku 5 jsou ukázány dvě z nich. Jejich použití jako vodivých plniv v termoplastických kompozitech je však vzácné.



Obr. 5 Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru plniva. [26]

- *Velikost a distribuce velikosti plniva* – v průmyslu jsou nejvýznamnější **mikrokompozitní** materiály, u kterých jsou největší příčné rozměry plniva (vláken nebo částic) v rozmezí 0,1 až 1 μm a **nanokompozitní** materiály, které mají rozměr plniva v jednotkách nm. [10; 16; 18; 26]

3.3.1 Částicová plniva

Mezi vhodná vodivá plniva se nejčastěji řadí částicová plniva na kovové nebo keramické bázi – stříbro, měď, hliník, oxid hlinitý, nitrid hlinitý, nitrid bóru. Koncentrace částicových plniv v kompozitu mohou dosahovat i více než 60 hm. %. Použitím částic v kompozitech se mohou zlepšit nejen mechanické vlastnosti, ale častěji i jiné vlastnosti (tepelná vodivost, tepelná odolnost, elektrická vodivost, útlum vibrací atp.), sníží se také cena výrobku. Nevýhodou však může být zvýšení viskozity taveniny (zhoršují její tekutost), snížení pevnosti a zvýšení hustoty kompozitu oproti polymeru. O způsobu soudržnosti disperze s matricí rozhoduje ve velké míře velikost a tvar částic a složitost jejich povrchu (mechanické zaklínění částic). Plniva tohoto typu mají tvar kulovitý nebo destičkovitý (grafit). [8; 16; 18; 27]

Při aplikaci částicových kompozitů s termoplastickou matricí patří **tečení materiálu za studena** (kríp) k významným problémům, a to zejména při konstantním zatížení plastového dílce za zvýšené teploty. Důsledkem krípu může nastat až lom dílce. Čím méně flexibilní je struktura polymeru, tím menší je jeho kríp. Plnivo znehýbní segmenty makromolekul, a tak kríp snižuje, hlavně pokud mezi matricí a plnivem existuje silná adheze na mezifázi. [21]

3.3.2 Vlákenná plniva

Vlastnosti vláknových kompozitů, jež jsou nehomogenní a anizotropní, závisí na:

- výrobním postupu kompozitního systému – ovlivňuje rozložení vláken, orientaci vláken, distribuci délek, stupeň porušení vláken,
- vlastnostech jednotlivých materiálů – pevnost, houževnatost, teplotní vodivost,
- povrchové úpravě vláken – ovlivňuje soudržnost s matricí,
- viskoelastickém chování matrice – závisí na teplotě. [16]

Vláknitá plniva jsou obecně účinnější, protože k dosažení tepelné vodivosti není potřebné tak velké množství plniva. Koncentrace vláken v kompozitu se obvykle pohybuje od 5 do 60 hm. %. Z důvodu velkého poměru délky k průměru vláken mají vstřikované díly orientační závislost. Vláknitá dále přinášejí vyztužení, to vede ke zvýšení pevnosti v tahu a pevnosti v ohybu, jsou stálé za vysokých teplot i ve vlhkém a teplém klimatu a odolávají křípu. [10; 27]

Největší překážkou většího rozšíření vláknových kompozitů s termoplastickou maticí je především velká viskozita taveniny při zpracování, která je o 2–4 řády vyšší než u reaktoplastů. To způsobuje vznik defektů při smáčení vlákna, což vede ke vzniku kompozitů s nedostatečnými vlastnostmi. Z tohoto důvodu se používají jako vstupní surovina už termoplastem naimpregnovaná vlákna, což vede ke zvýšení ceny hotových profilů. [21]

Whiskery jsou tenké, velmi pevné monokrystaly s jednou šroubovicovou dislokací podél osy whiskeru, tj. posun částic uvnitř krystalu. Tato dislokace je uprostřed upevněná a je tak neschopná skluzu při běžně velkém tahovém namáhání. Whiskery se vyznačují vysokým poměrem délky k průměru, na délku mají 3–4 mm, v průměru pod 1 μm . Vyrábí se kondenzací z par ve vakuu a nejčastěji z karbidu křemíku nebo oxidu hliníku, ale lze je vyrobit i z jiných materiálů. [16; 18]

3.3.3 Efektivní tepelná vodivost kompozitů

Tepelná vodivost kompozitů silně závisí na geometrickém rozmístění plniva v matici a jeho tvaru. V případě **vláknových kompozitů** se pro výpočet tepelné vodivosti kompozitu při určitém plnění používá v podélném směru sériový model a v příčném směru paralelní model. Tyto dva modely vyjadřují spodní a horní hranice efektivní tepelné vodivosti. Pro sériový model platí:

$$\lambda_c = \frac{\lambda_p \lambda_f}{\lambda_p (\phi) + \lambda_f (1 - \phi)} \quad (16)$$

Pro paralelní model:

$$\lambda_c = \phi \cdot \lambda_f + (1 - \phi) \cdot \lambda_p \quad (17)$$

A pro **částicová plniva** odvodil Maxwell vztah:

$$\lambda_c = \lambda_p \frac{\lambda_f + 2\lambda_p + 2\phi(\lambda_f - \lambda_p)}{\lambda_f + 2\lambda_p - \phi(\lambda_f - \lambda_p)} \quad (18)$$

Kde λ_c , λ_p a λ_f jsou tepelné vodivosti kompozitu (composite), polymerní matrice (polymer matrix) a plniva (filler) a ϕ je objemový zlomek plniva. [17; 28]

3.3.4 Uhlíková plniva

Plniva na bázi uhlíku jsou nejvhodnějšími plnivými pro výrobu tepelně vodivých kompozitů. Například saze (amorfní uhlík) mohou tepelnou vodivost zvýšit až dvojnásobně. Výhodou uhlíkových plniv kromě vysoké tepelné vodivosti je velká pevnost, malá objemová hmotnost, malá teplotní roztažnost, vysoká chemická odolnost, ale také neměnnost vlastností i ve vysokých teplotách, kdy své původní vlastnosti ostatní materiály zcela ztrácejí. Uhlík se však vyznačuje i výbornou elektrickou vodivostí, která se může uplatnit všude, kde není nutná elektrická izolace. Navíc má oproti kovovým nebo keramickým materiálům nižší hustotu, a proto je mu v poslední době věnována velká pozornost. [8; 25]

3.3.4.1 Uhlíková a grafitová vlákna

Uhlíková vlákna jsou složena z atomů uhlíku spojených do mikroskopických krystalů, které jsou rovnoběžné k ose vlákna. [19] Výhodou uhlíkových vláken je mimo jiné vysoký modul pružnosti a velká únavová odolnost. Únavový lom v plastech je iniciován vznikem vnitřního tepla. Tepelná vodivost vede k většímu odvodu tepla, a tím se zlepšuje také únavová pevnost (až o 50 %).

Nevýhodou je citlivost k poškození během zpracování a vysoká tuhost vláken, která může způsobovat obtíže při vytváření ohybů malých poloměrů. Soudržnost s matricí je bez předběžné úpravy malá. Nejlépe se zlepšuje soudržnost mírnou oxidací povrchu vláken a poté pokrytím vláken vhodnými nánosy (např. polyamidy, polyimidy, fenolovými polyestery). [8; 16]

Vlákna na bázi uhlíku se dělí podle procenta grafitu na:

- **Uhlíková** – více amorfního uhlíku, velká tahová pevnost.
- **Grafitová** – převaha krystalického grafitu, menší pevnost než u uhlíkových vláken. Vlákna jsou silně anizotropní. Vznikají při vyšších teplotách než uhlíková při tzv. grafitizaci a jsou dražší. [18; 21]

Příprava a zpracování uhlíkových vláken:

Uhlíková vlákna se vyrábějí nejčastěji z viskózních, polyakrylonitrilových (PAN) vláken nebo z dehtových vláken (PCF). [21] Dehtová vlákna mají o hodně vyšší tepelnou vodivost ($900\text{--}1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ve srovnání s PAN vlákny ($10\text{--}170 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Uhlíková vlákna se mohou připravovat pyrolýzou polymerů (nejčastější metoda), tepelným rozkladem uhlovodíků (možnost vzniku nanovláken) a odpařováním z obloukového výboje mezi uhlíkovými elektrodami (výroba whiskerů).

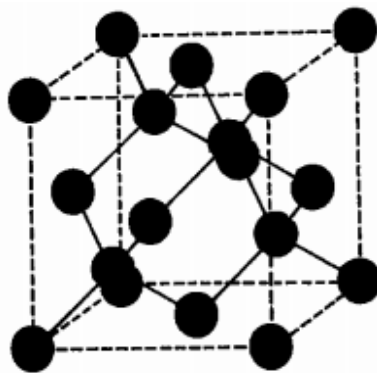
Výroba pyrolýzou PAN:

- *Prekursor* – zvlákňování PAN z roztoku.
- *Stabilizace* – při $200\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ na vzduchu. Makromolekuly se zesítují kyslíkovými můstky, vlákno zčerná a stane se netavitelné.
- *Karbonizace* – při 1200 až $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ v dusíku, rozklad makromolekul – odstraní se vodík a sníží obsah kyslíku a dusíku, C tvoří 80 až 95% . V tomto kroku vznikají **uhlíková vlákna**.
- *Grafitizace* – při 2000 až $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ v dusíku s argonem. Opět se zvýší obsah C a dochází k překrytalizaci na **grafit**. [18]

3.3.4.2 Nanodiamanty

Jedny z nejlepších částicových plniv jsou nanočástice uhlíku (až $695 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) – nanodiamanty. [8] Diamant je nejtvrděší materiál na světě, který vznikl krystalizací v horninách hluboko pod zemí za vysokých tlaků. Jak je vidět na obrázku 6, jednotlivé atomy uhlíku jsou vázány silnou kovalentní vazbou v kubické mřížce. Díky malé velikosti nanodiamantů (5 nm) je dosaženo kratších mezičásticových vzdáleností a přímých kontaktů mezi částicemi i při nižším obsahu nanodiamantů, na rozdíl od jiných nanoplniv (např. průměr křemene je 10 nm). [29]

Nanočástice mohou zlepšit mechanické vlastnosti matrice a redukovat obsah přísad nutný k dosažení požadovaných vlastností a tím jejich použití vede ke snížení hmotnosti kompozitu. Zlepšují také nepropustnost, odolnost vůči chemikáliím a zvyšují kvalitu povrchu a lesk kompozitu. [27; 30]

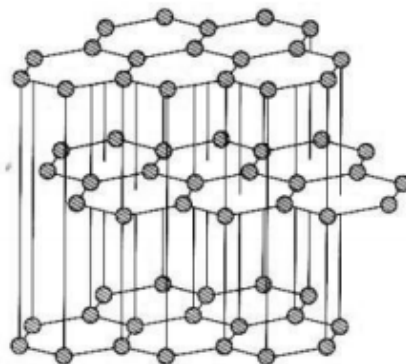


Obr. 6 Kubická mřížka diamantu. [30]

3.3.4.3 Grafit

Grafit je šesterečný, nekovový minerál. Na obrázku 7 je ilustrována anizotropní vrstvená struktura z odolných hexagonálních mřížek z atomů uhlíku. V podstatě jsou to listy grafenu nad sebou. Tepelná vodivost, stejně jako mechanické vlastnosti, je směrově závislá. V rovnoběžném směru k rovinám grafenu je grafit dobře tepelně vodivý (140 až $500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ale ve směru kolmém k rovinám je považován za izolační materiál. [30; 31]

Atomy umístěné v paralelních rovinách jsou vázány slabšími silami (Van der Waalsovy) než v rovině mezi sebou (kovalentní vazby), a tak je jedna rovina vůči druhé snadno pohyblivá. Proto má například polypropylenový kompozit se 7 % grafitových částic o velikosti kolem $15 \mu\text{m}$ zhruba o 20 % horší mechanické vlastnosti než čistý polypropylen. [8; 31]

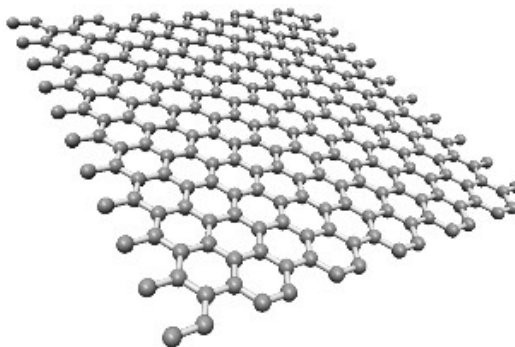


Obr. 7 Struktura grafitu. [30]

Během experimentální studie bylo zjištěno, že tepelná vodivost vysokohustotního polyethylenu při 37 obj. % grafitu dosáhla hodnoty přibližně $2,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Při 30 obj. % grafitu v lineárním nízkohustotním polyethyleny se zvýšila hodnota tepelné vodivosti kompozitu až na $6,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. [32]

3.3.4.4 Grafen

V současnosti je hojně studovaným nanoplňivem také grafen. Je to dvourozměrný krystal, ve kterém, jak je vidět na obrázku 8, jsou atomy uhlíku uspořádány do hexagonální mřížky. Vyznačuje se mimořádně vysokou pevností, mechanickou odolností a tepelnou vodivostí ($5300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). [6; 33; 34]



Obr. 8 Struktura grafenu. [35]

Obecně platí, že zlepšení finálních vlastností kompozitů souvisí se stupněm dispergace nanoplňiva v matrici. Bohužel velká plocha grafenu a Van der Waalsovy síly vedou ke vzniku aglomerátů v matrici kompozitu. Kromě toho jsou atomy uhlíku v grafenu (stejně tak v diamantu a v grafitu) chemicky stabilní. Výsledkem je, že jsou tyto plniva vůči matrici inertní a nemohou zajistit efektivní přenos sil přes mezifázové rozhraní. Řešením může být titaničitanové kompatibilizační činidlo, které slouží jako molekulární most mezi plnivem a polymerem, a tak zlepšuje jejich soudržnost. [36]

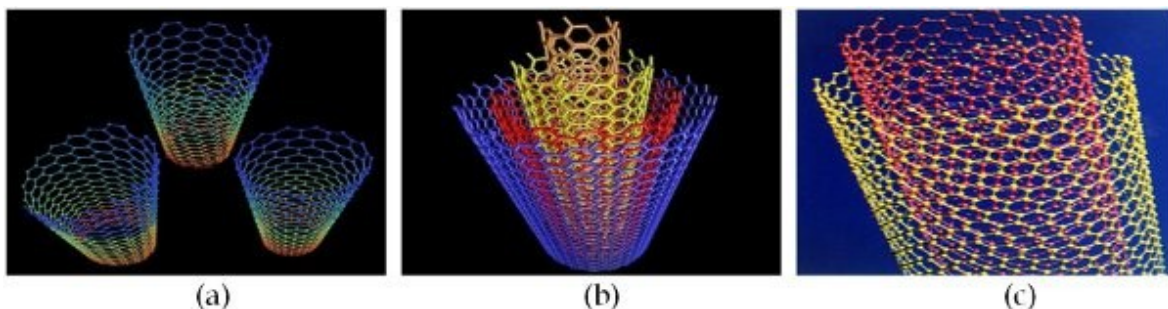
Tepelná vodivost kompozitu plněného grafenovými nanodestičkami se také může zlepšit přidáním druhého plniva – dehtových vláken. Experimentální studií bylo zjištěno, že při vhodném obsahu těchto plniv (15 hm % grafenu s 5 hm % PCF) měly kompozity nejlepší možné třídímenzionální sítě pro efektivnější dopravu fononů. [25]

3.3.4.5 Uhlíkové nanotrubic

V posledním desetiletí byla zaměřena pozornost na postup modifikací různých polymerních matric s uhlíkovými nanotrubicemi (CNTs). Jde o grafenové listy stočené do tvaru válce. Nanotrubic měří v průměru několik nanometrů a na délku několik mikrometrů. Jejich vynikající fyzikální a chemické vlastnosti z nich dělají plniva pro kompozity se zvýšenými mechanickými, elektrickými a tepelnými vlastnostmi. [19; 25; 37]

Výroba probíhá syntézou plynů, například etylenu, s použitím železa jako katalyzátoru a za vysoké teploty ve fluidním loži. Jak je znázorněno na obrázku 9, uhlíkové nanotrubic se vyrábí ve třech provedeních:

- a) s jednou stěnou,
- b) s mnoha stěnami,
- c) se dvěma stěnami. [8]



Obr. 9 Uhlíkové nanotrubic v různých provedeních. [38]

Uhlíkové nanotrubic jsou jedny z nejlepších vodivých plniv, mají tepelnou vodivost až $6000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pro jednostěnné nanotrubic a $3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pro víceštěnné nanotrubic. Také se vyznačují velkým poměrem délky k průměru, což je pro tepelnou vodivost CNTs kompozitů velmi příznivé. [39] Tento velký poměr totiž vytváří efektivní třídídimenzionální tepelnou síť. Už i malé množství uhlíkových nanotrubic s velkým poměrem stran vede k synergickému zlepšení tepelné vodivosti kompozitu. Například vysokohustotní polyetylen plněný CNTs s jednou stěnou dosáhne tepelné vodivosti $3,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ už při 20 obj. % plniva v matrici. [25; 32]

3.3.5 Kovová plniva

Kovová plniva patří k nejlacinějším, ale mají poměrně velkou hmotnost a jsou náchylná k oxidaci. Hustota a tvrdost matrice se zvyšuje s obsahem kovových částic. Naopak rázová houževnatost a prodloužení při přetržení se snižuje. Stříbro, měď a hliník vykazují nejvyšší tepelnou vodivost (viz tabulka 2). [10; 18; 24] V případě měděných destiček při 60 obj. % se tepelná vodivost kompozitu může zvýšit až na $12 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. [40] Hliník má oproti ostatním kovům nižší hustotu, proto se nejčastěji používají hliníkové částice v různých tvarech:

- vločky s širokou distribucí velikosti částic
- granulované prášky

Vyznačují se elektrickou vodivostí, ale i vysokým elektrickým odporem tenké povrchové vrstvy tvořené oxidem hlinitým. [19] Experimentálně bylo navíc zjištěno, že elektrickou vodivost snižuje větší velikost částic a orientace ve směru kolmém ke směru přenosu elektronů. Proto může být hliník s porovnáním s železnými částicemi označován za elektrický izolant. U tepelné vodivosti tyto faktory neměly až takový vliv. Přidání 50 obj. % hliníku do polymeru zvýšilo tepelnou vodivost polymeru až o 706 % a stejným objemovým plněním železa se dosáhlo 730% zvýšení oproti čistému polymeru. [24]

3.3.6 Keramická plniva

Keramika má oproti jiným plnivům značné výhody, protože odolává i vysokým teplotám a je teplotně stabilní. Na rozdíl od uhlíku vydrží i větší tlak a je to elektrický izolant. [18] Tepelně vodivé/elektricky izolační materiály se využívají v oblastech elektroniky (plošné spoje) a elektrických izolátorů (součástka vyrobená z izolantu) k řešení problémů přehřívání v elektronických součástkách. Další výjimečnou vlastností je schopnost nitridu bóru a karbidu bóru pohlcovat neutronové záření. [19; 24]

Nitrid bóru (BN) používaný jako tepelně vodivé plnivo má obvykle hexagonální strukturu s těsným uspořádáním (podobně jako grafen), která je více stabilní než kubická mřížka. Hodnota tepelné vodivosti BN měřeného v rovině destiček je vyšší než $300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Experimentálně byla naměřena tepelná vodivost kompozitu $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ s 30 obj. % částic BN o velikosti 7–10 μm v polypropylenové matrici. [41] Jiná studie ukázala, že tepelná vodivost kompozitu při 27 obj. % oxidu zinečnatého v polyamidové matrici obvykle ne-

překročí hodnotu $1,54 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Kompozity s keramickým plnivem jsou tedy méně tepelně vodivé než ty s uhlíkovým nebo kovovým. [32]

Cena keramických plniv je poměrně vysoká v závislosti na typu, čistotě a množství. Nevýhodou je také toxicita při vdechnutí některých prášků, např. oxidu berylnatého, a zhoršení mechanických vlastností jako pevnost, modul pružnosti a rázová houževnatost. [19] Pokud chceme vytvořit keramický kompozit s dostatečně vysokou tepelnou vodivostí, která by se dala využít ve speciálních aplikacích, je nutné kontrolovat mezifázové chování mezi hydrofobní keramikou a hydrofilním polymerem. Rozdíl v povrchových vlastnostech je totiž velmi důležitý. Tyto vlastnosti mohou být řízeny s použitím amfifilních činidel. V podstatě platí, že amfifilní látka je složená z hydrofobní skupiny, která působí pro hydrofobní keramiku a z hydrofilní skupiny určené pro polymer. Prostřednictvím těchto amfifilních činidel tak může dojít ke zlepšení chování na mezifázi keramického kompozitu. [42]

4 ZPRACOVATELSKÉ TECHNOLOGIE

Kompozity obecně lze vyrábět různými technologiemi. Tato práce je zaměřená na tepelně vodivé termoplasty, a tak se věnuje pouze technologiím, které jsou pro výrobu těchto typů kompozitů nejvhodnější. Použití technologie pro určité průmyslové odvětví závisí na rozměrech výrobků, jejich požadované přesnosti, množství vyráběných kusů a zatížení konstrukce. [43]

4.1 Příprava kompozitních směsí

Jak již bylo definováno, tak kompozitní směs je systém obsahující polymer a částicová nebo vláknová plniva. Do směsi mohou být přidány také další přísady, které ovlivňují vlastnosti kompozitu, např. antidegradanty, změkčovadla, různá činidla, retardéry hoření atp. Jednotlivé operace vedou ke zvýšení produktivity zpracovatelských technologií. [44]

4.1.1 Mísení plniva s taveninou

Mísení plniva s taveninou je u termoplastických materiálů velmi dobře použitelné, jelikož je lze opakovaně převádět do taveniny. Do roztavené polymerní matrice mohou být přimíchána jakákoliv plniva. [45] Nejčastěji se používají dvoušnekové stroje s různými hnětacími vložkami k posílení hnětacího účinku (kontinuální hnětiče), které mají za úkol smísit plasty s přísadami a intenzivním mícháním převést polymer do plastického stavu – plastifikace. Jsou výkonné, plně automatizované a zajišťují homogenitu materiálu. Ke hnětení dochází mezi hnětacími vložkami a komorou. [46]

Amorfní polymery se zpracovávají nad teplotu skelného přechodu a semikrystalické polymery nad teplotu tání. Výhodou této přípravy kompozitů je rychlost, jednoduchost a snadná integrace do standardních průmyslových zařízení (vytlačovací stroje). Nevýhodou je, že za vysokých teplot může tento postup vyústit v degradaci polymeru a oxidaci. [45]

4.1.2 Granulace polymerních směsí

Prostřednictvím granulace se převádí kompozitní směsi na tzv. granulát, jehož tvar je vhodný pro další zpracování. Granule jsou částice velké většinou několik milimetrů. Mají stejnoměrný tvar, který je vhodný pro plnění násypky vstřikovacích strojů, jelikož pravidelně dodává materiál ke zpracování, aniž by se lepil na stěny násypky. Navíc se dá snadno smísit s dalšími přísadami, např. pigmenty.

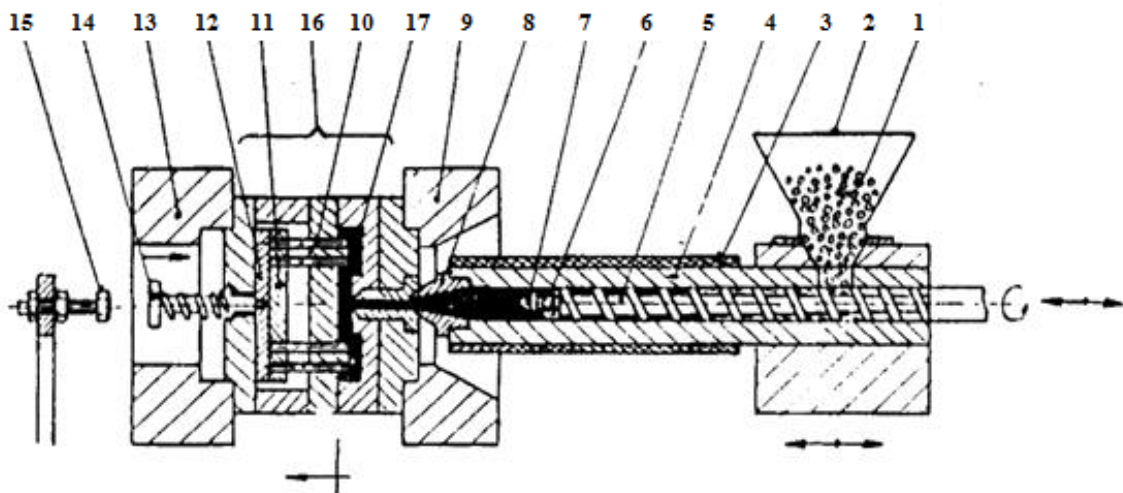
Všechny granulační zařízení fungují na stejném principu. Materiál s částicovým nebo vláknovým plnivem je vytlačovací hlavou (profilovacím zařízením) vytlačován ve formě struny nebo pásku, zchladí se v chladicí lázni, a nakonec se seká na stejnosměrné kusy. Obvykle ke granulaci kompozitů slouží dvoušnekový vytlačovací stroj. Granulát je po granulaci vlhký, a proto následuje sušení. [44; 46]

4.2 Vstříkování

Vstříkování je nejvýznamnější technologií pro zpracování tepelně vodivých termoplastických kompozitů. Umožňuje vyrábět kvalitní a rozměrově přesné výrobky a na moderních strojích je výroba většinou plně automatizovaná. Jedná se o diskontinuální výrobu (cyklickou). Během procesu je tavenina vstříknuta do uzavřené dutiny chlazené kovové formy, kde dojde ke ztuhnutí finálního výrobku. Náklady na strojní zařízení a vstříkovací formy jsou velké, ale pokud je výroba velkosériová, je tento způsob zpracovatelské technologie velmi produktivní. [44; 46]

Obrázek 10 ilustruje jednotlivé části vstříkovacího stroje se šnekovou plastikací. Je složen ze šnekového stroje, uzavírací jednotky a z řídicí a kontrolní jednotky. Šnekový stroj se otáčí a z násypky nabírá granulát kompozitu, který dopravuje do tavicí komory. V předehřáté části tavicí komory jej přemění na taveninu s určitou viskozitou (plastikace) a tu pak vstříkovací tryskou vysokou rychlostí a tlakem vstříkne do dutiny formy. Uzavírací jednotka zavírá a otevírá formu. Uzavře ji natolik silně, že se forma při vstříknutí taveniny velkým tlakem neotevře.

Vstříkovací forma by měla splňovat požadavky, jako je odolnost vůči vysokým tlakům, výroba kompozitů o přesných rozměrech a snadné vyjmutí výstříku. Materiál formy se volí podle typu zpracovávaného plastu, na velikosti a tvaru výrobku, tepelné odolnosti, odolnosti proti opotřebení a korozi, na velikosti série a ceně atp. Forma se skládá z dílů určujících tvar, z chladicího systému, vtokového systému, vyhazovacího systému a z upínacích a vodících částí. [46]



Obr. 10 Schéma vstřikovacího stroje se šnekovou plastikací. Šnekový stroj: 1 – granule plastu, 2 – násypka, 3 – topná tělesa, 4 – tavící komora, 5 – šnek, 6 – zpětný uzávěr, 7 – špice šneku, 8 – vstřikovací tryska; Uzavírací jednotka: 9, 13 – upínací desky, 10 – vyhazovače, 11 – kotevní deska, 12 – deska vyhazovačů, 14 – tyč vyhazovače, 15 – doraz; 16 – forma, 17 – výstřík. [46]

Během vstřikování tepelně vodivých termoplastů je třeba dodržovat technologický postup, který se od vstřikování standardních materiálů v některých aspektech liší. Například jsou požadovány velké průřezy ústí vtoku, nízký odpor na šneku a u tepelně i elektricky vodivých materiálů by měla být teplota taveniny pro udržení požadovaných elektrických vlastností o 10 až 25 °C vyšší než při výrobě nevodivých kompozitů. Během konstrukce vstřikovací formy je třeba myslet na všechny tři formy odvodu tepla: vedením, prouděním a zářením, záření se však kvůli své malé hodnotě zanedbává. Je také výhodné si ověřit:

- Tepelné vlastnosti kompozitu.
- Plnění formy polymerní taveninou.
- Systém temperace formy.
- Smrštění – změna objemu při tuhnutí polymerní taveniny, týká se všech termoplastů (u nanokompozitů je menší). Smrštění obvykle nepřesahuje 0,5 %.
- Deformaci – změna tvaru při zachování objemu výstříku, je důsledkem smrštění.
- Rozložení plniva.

Během vstřikování vláknových kompozitů do formy se vlákna částečně orientují ve směru toku v důsledku vysoké viskozity termoplastu, a tepelná vodivost vláknových kompozitů je pak směrově závislá. Tento jev má ve směru orientace vláken pozitivní vliv na tepelnou vodivost kompozitu, jelikož lze naměřit podstatně vyšší hodnoty než ve směru příčném. [10; 18]

4.3 Lisování

Lisováním se rozumí cyklický způsob tváření materiálu v dutině formy účinkem dosedací síly za normální, popř. zvýšené teploty. Vylisovaný tvar se fixuje chemickou nebo fyzikální změnou. U termoplastů se fixace tvaru ve formě dosáhne prostým ochlazením. I když lisování není pro termoplasty typickou technologií, používá se v praxi např. pro přípravu vzorků z různých materiálů. Lisování je vhodné také pro zpracování hmot plněných vláknitými plnivými. Orientace krátkých vláken závisí na tloušťce vyhotoveného výrobku, u tenkostěnných dílů mohou být vlákna orientována plošně, u kompozitů s větší tloušťkou stěny bývá orientace náhodná. Formy určené pro lisování jsou většinou levnější než formy pro vstřikování. [47; 48]

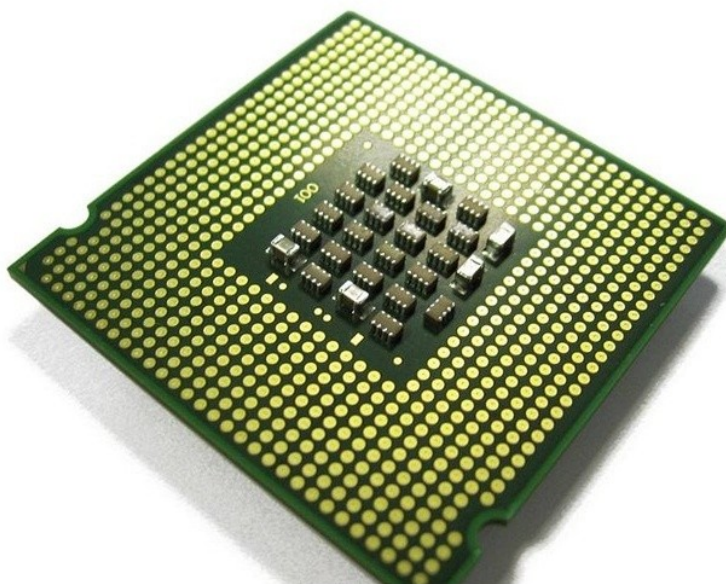
4.4 Polymerace in situ

Za poslední desetiletí byla intenzivně zkoumána polymerace in situ v přítomnosti CNTs plniva. Hlavní výhodou této metody je, že umožňuje roubování makromolekul polymeru na stěny CNTs. To poskytuje lepší disperzi nanotubic a vytvoření mezifázového rozhraní. Celá výroba probíhá v jednom kroku, a tak odpadá příprava směsi. Metoda proto není tolik nákladná a časově náročná. Použití polymerace in situ vede k lepším termomechanickým a elektrickým vlastnostem, a to i při velmi nízkém plnění nanotubic. [45]

5 APLIKACE TEPELNĚ VODIVÝCH TERMOPLASTŮ

V posledních 20 letech tepelně vodivé termoplastické materiály nahrazují kovy, nejčastěji hliník a jeho slitiny, v mnoha částech designu v různých průmyslových odvětvích. Hlavním důvodem je pro termoplasty typická flexibilita designu, která může spolu s vhodným tepelně vodivým plnivem splnit požadavky dané aplikace. Další výhodou ve srovnání s kovovými materiály jsou nižší náklady na výrobu. [8; 10]

Elektronické součástky během provozu produkují teplo, to musí být odváděno z důvodu udržení vysokého výkonu zařízení a zamezení předčasného selhání jeho součástí. Proto se stal účinný přenos tepla klíčovým požadavkem u nových technologií, jejichž rozměr se stále zmenšuje, zatímco jejich výkon se zvětšuje. [6] Takovýmto případem jsou počítače, které jsou stále menší, lehčí a rychlejší. Čím jsou *procesory* rychlejší, tím je množství tepla produkovaného čipem větší, a tak se zvyšují i nároky na chladičové systémy. [10] Na obrázku 11 je příklad takového procesoru s čipy.



Obr. 11 Procesor. [49]

Další oblastí, ve které by mohly být tepelně vodivé termoplasty užitečné, je trh s osvětlením (např. osvětlovací systémy automobilů). Na následujícím obrázku (obr. 12) lze vidět chladičový díl z termoplastu pro *LED osvětlení*. V těchto systémech jsou nezbytné chladiče vyznačující se nízkou cenou, váhou a vysokou flexibilitou designu. Proto jsou

tepelně vodivé termoplasty výbornými kandidáty pro toto použití ve srovnání s běžně používanými chladiči na hliníkové bázi. Použití hliníkových profilů je navíc složité a časově náročné. [8; 10; 36]



Obr. 12 Chladicí díl z termoplastu pro LED osvětlení. [50]

6 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Pro diplomovou práci byly stanoveny následující cíle:

1. Vypracovat literární rešerši na zadané téma.
2. Připravit kompozitní směsi.
3. Z připravených kompozitních směsí vyrobit vzorky vhodné pro měření tepelné vodivosti pomocí technologie lisování.
4. Z připravených kompozitních směsí vyrobit vzorky vhodné pro měření tepelné vodivosti pomocí technologie vstřikování.
5. Změřit a vyhodnotit tepelnou vodivost připravených vzorků metodou podle Fitche a MTPS.
6. Diskutovat závislost tepelné vodivosti vzorků na jejich koncentraci složek.
7. Vyhodnotit dopad použité výrobní technologie na tepelnou vodivost kompozitů.
8. Zhodnotit vliv aplikované měřicí metody na hodnoty tepelné vodivosti kompozitů.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Příprava vzorků probíhala na zařízeních umístěných ve výzkumném pracovišti Centra polymerních systémů (CPS), které je součástí vysokoškolského ústavu Univerzity institut ve Zlíně.

7.1 Použité materiály

Na experiment byly použity směsi s obchodními názvy Ryton R-4-230NA (R) a Therman-Tech X TT9200-8706 EC (T). Matrici těchto materiálů tvoří **polyfenylensulfid**, který byl vybrán pro jeho vysokou tepelnou odolnost a rozměrovou stálost. Materiály jsou dodávány ve formě granulí, jejichž výhodou je bezprašnost, jednoduché a bezpečné zacházení. Před zpracováním v tavenině byly vždy předsušeny v sušárně po dobu 5 hodin při teplotě 140 °C.

Ryton R-4-230NA

Materiál Ryton R-4-230NA je vyztužen 40 hm. % skelných vláken, která redukuje přebytek materiálu v podobě přetoku a poskytují lepší zpracovatelnost v porovnání s jinými PPS směsmi. Další vybrané vlastnosti uvádí tabulka 3. [51]

Tab. 3 Vlastnosti materiálu Ryton R-4-230NA. [51]

Vlastnost	Hodnota	Jednotka	Metoda měření
Hustota	1,68	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	ASTM D792
Tepelná vodivost	0,31	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	-
Teplota tání	285	°C	-
Doporučená teplota taveniny pro zpracování	304–343	°C	-

Therman-Tech X TT9200-87 EC

Druhým použitým materiálem je Therman-Tech X TT9200-8706 EC od americké společnosti PolyOne Corporation. Dodavatel neuvádí obsah složek kompozitu. Následující tabulka (tab. 4) zobrazuje vybrané vlastnosti materiálu.

Tab. 4 Vlastnosti materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC. [52]

Vlastnost	Hodnota	Jednotka	Metoda měření
Hustota	1,70	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	ASTM D792
Tepelná vodivost (v podélném směru)	14–15	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	ASTM E1461
Tepelná vodivost (v příčném směru)	3–4	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	ASTM E1461
Doporučená teplota taveniny pro zpracování	310–340	$^{\circ}\text{C}$	-

Materiál byl navržen tak, aby kombinoval schopnosti přenosu tepla a chladicí schopnost kovů se svobodou designu, odolností proti korozi, nižší hmotností a cenou termoplastů. Podle dodavatele zlepšují směsi Therma-Tech tepelnou vodivost o 50 až 100násobek tepelné vodivosti běžných plastů, a tak mohou být použity v širokém spektru aplikací řízení tepla. [53]

Ze směsí materiálů Therma-Tech X TT9200-8706 EC a Ryton R-4-230NA byly namíchány další dvě směsi v poměru 1:2 a 2:1. Označení jednotlivých vzorků a koncentrace výchozích směsí, ze kterých byly vyrobeny, uvádí tabulka 5.

Tab. 5 Výchozí kompozitní směsi, ze kterých byly vzorky vyrobeny.

Označení vzorku	Výchozí kompozitní směs	Označení kompozitu
R ₁ , R ₂	Ryton R-4-230NA	R
T ₁ , T ₂	Therma-Tech X TT9200-8706 EC	T
S ₁₁ , S ₁₂	33,3 hm. % směsi T (66,7 hm. % směsi R)	S1
S ₂₁ , S ₂₂	66,7 hm. % směsi T (33,3 hm. % směsi R)	S2

7.2 Použité zařízení a pomůcky

- Předvážky
- Sušárna
- Hnětič Brabender
- Ruční lis s otopnými deskami
- Ruční lis s chladicími deskami
- Lisovací desky

- Lisovací rámeček
- Vstřikovací stroj Mitsubishi MET 180 III
- Vstřikovací forma
- Olejová temperační jednotka REGIOPLAS 150smart
- Stroj pro řezání vodním paprskem
- Termogravimetrický analyzátor TA Q500
- Pec muflová LAC LMH
- Skenovací elektronový mikroskop VEGA LMU TESCAN

7.3 Ruční lisování první série vzorků

7.3.1 Příprava kompozitních směsí

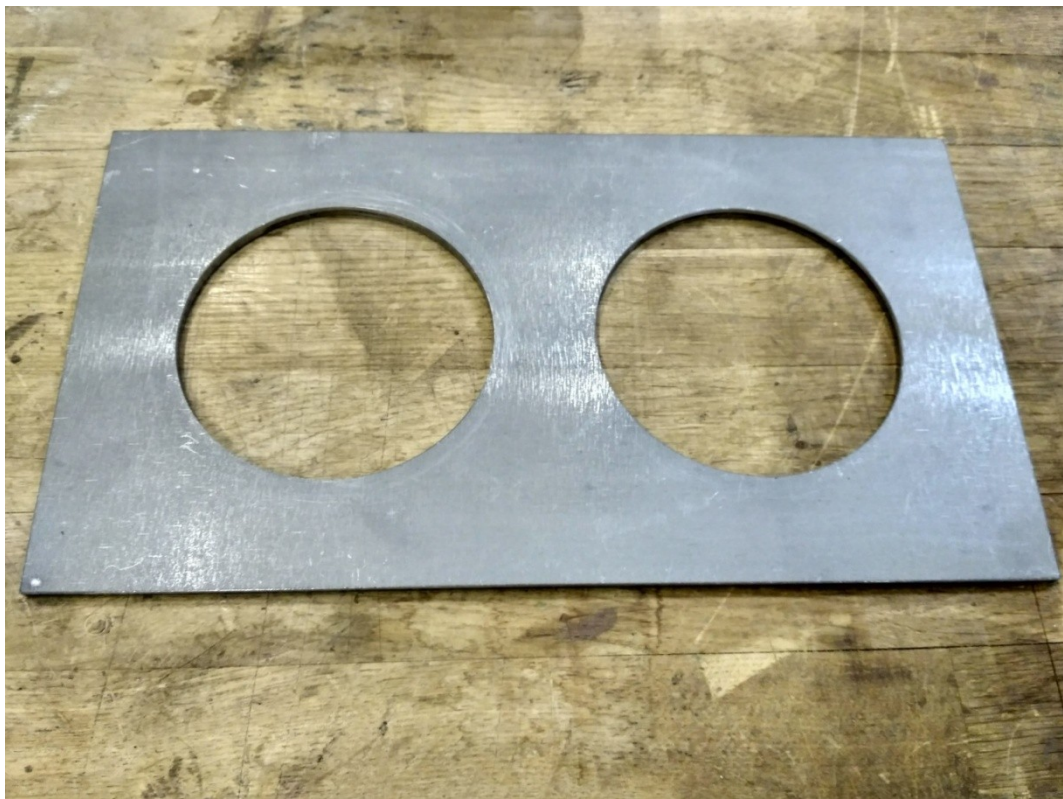
Míchání kompozitní směsi v tavenině bylo provedeno v laboratorním hnětiči **Brabender** (obr. 13) s objemem komory 50 ml, která byla temperována na 310 °C. Otáčky míchadel byly nastaveny na 60 ot·min⁻¹ a celková doba hnětení trvala 5 minut. S ohledem na hustotu zpracovávaného materiálu bylo dávkováno vždy 85 gramů již předmíchané směsi granulátu.



Obr. 13 Hnětič Brabender. [vlastní zdroj]

7.3.2 Lisování zkušebních vzorků na ručních lisech

Vzorky byly připraveny lisováním za tepla na ručním lisu. Při výrobě se nejprve vytopil lis na nastavenou lisovací teplotu 310 °C a nechaly se předehřát lisovací desky. Na předehřátou lisovací desku se položila hliníková fólie (alobal) o rozměrech cca 150 x 300 mm, aby nedošlo k přichycení vzorku k desce. Na hliníkovou fólii se položil rámeček s tloušťkou 4 mm s dvojnásobnou formou válce o průměru 90 mm (obr. 14). Do této formy se vysypal materiál, který byl navážen na laboratorních vahách. Hmotnost navážky se pohybovala v rozmezí 47–48 g v závislosti na hustotě lisované směsi. Poté byl materiál přikryt druhým kusem alobalu a vrchní předehřátou lisovací deskou a sestava se umístila do lisu.



Obr. 14 Rámeček pro lisování s dvojnásobnou formou válcového tvaru. [vlastní zdroj]

Lisování probíhalo cca 60 minut s průběžným přelisováním směsi pro eliminaci bublinek a nerovností. Důvodem pro dlouhé lisování bylo také to, že po zchlazení materiálu nešly odstranit přetoky z rámečku, a tak nešel výlisek vyjmout z formy buď vůbec, anebo došlo kvůli jeho křehké povaze k mechanickému poškození. Odstranění přetoků bylo prováděno postupně na teplém materiálu, který se však lepil na hliníkovou fólii, a tak bylo nutné kont-

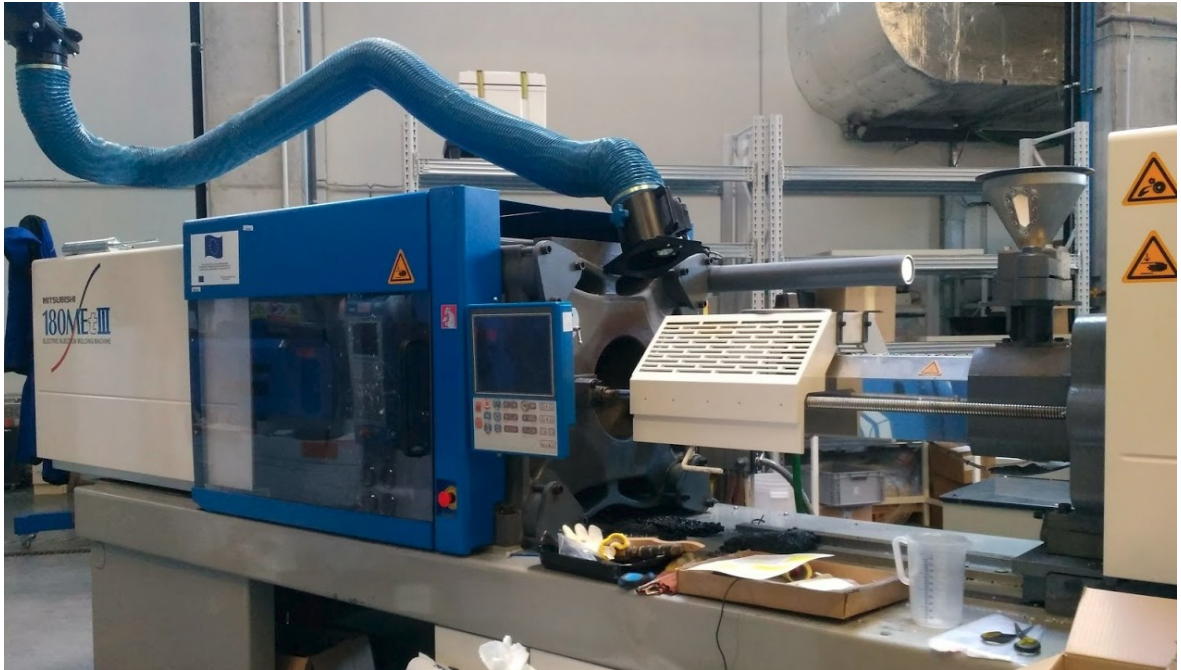
rolovat množství materiálu ve formě. Jakmile byla dutina formy zcela vyplněna taveninou a současně byly přetoky minimální, byly desky s rámečkem vyjmuty z vyhřívaného lisu a vloženy do ručního lisu s chladicími deskami na 15–30 sekund v závislosti na typu směsi, aby došlo k zafixování tvaru lisovaného materiálu ochlazením. Následovalo odstranění hliníkové fólie, vyjmutí vzorků z formy a jejich označení (obr. 15). Na závěr se očistily lisovací desky a rámeček od přetoků lisovaného materiálu.



Obr. 15 Vylisované vzorky určené pro měření tepelné vodivosti. [vlastní zdroj]

7.4 Vstřikování druhé série vzorků

Pro výrobu druhé série vzorků byl použit vstřikovací stroj **Mitsubishi MET 180 III** (obr. 16) a dvojnásobná forma z nástrojové kalené oceli s filmovým vtokem a kvádřovým tvarem dutiny o rozměrech 4 x 110 x 110 mm, která je zobrazena na obrázku 17. Vstřikovací forma byla vyrobena v nástrojárně dle normy ČSN. Teplotu formy na 80 °C zajistila externí olejová temperační jednotka REGLOPLAS 150smart. Nakonec z vyrobených destiček o rozměrech 110 x 110 mm byly pomocí vodního paprsku vyříznuty kruhové zkušební vzorky s rozměry 4 x 90 mm.



Obr. 16 Vstřikovací stroj Mitsubishi MET 180 III. [vlastní zdroj]



Obr. 17 Dvojnásobná forma pro vstřikování s kvádrovým tvarem dutiny. [vlastní zdroj]

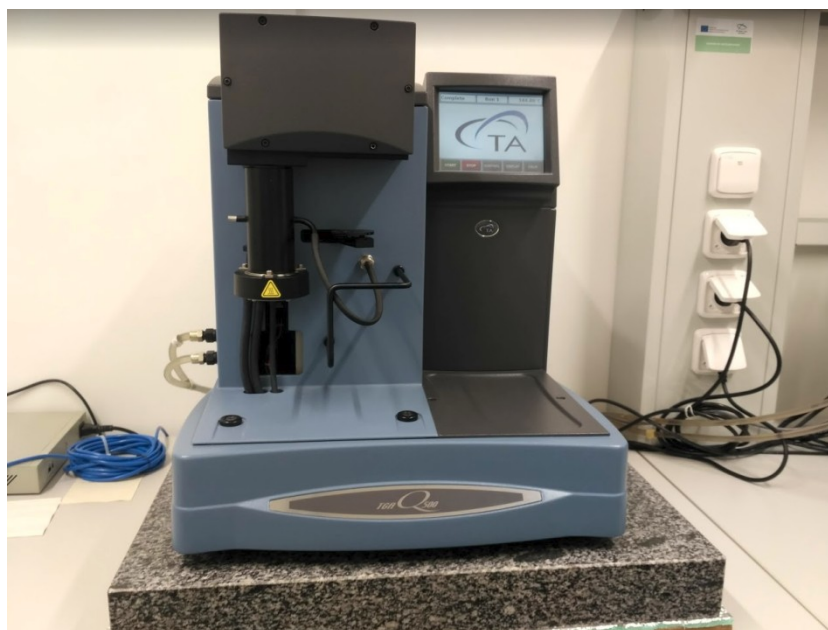
Následující tabulka (tab. 6) zobrazuje hodnoty procesních podmínek vstřikování nastavených podle typu vstřikovaného materiálu a doporučeného nastavení od výrobců polymerů.

Tab. 6 Procesní parametry vstřikovacího stroje.

Parametr	Jednotka	R	T	S1	S2
Vstřikovací tlak	[MPa]	50	75	50	65
Vstřikovací dotlak	[MPa]	50	40	50	35
Čas dotlaku	[s]	6	6	6	6
Vstřikovací rychlost	[mm·s ⁻¹]	60	50	60	45
Doba chlazení	[s]	30	30	30	30
Teplota pod násypkou	[°C]	70	70	70	70
Teplota válce – zóna 2	[°C]	340	340	340	340
Teplota válce – zóna 3	[°C]	340	340	340	340
Teplota válce – zóna 4	[°C]	330	330	330	330
Teplota válce – zóna 5	[°C]	320	320	320	320
Teplota válce – zóna 6	[°C]	310	310	310	310
Teplota trysky	[°C]	335	335	335	335

7.5 Termogravimetrická analýza (TGA)

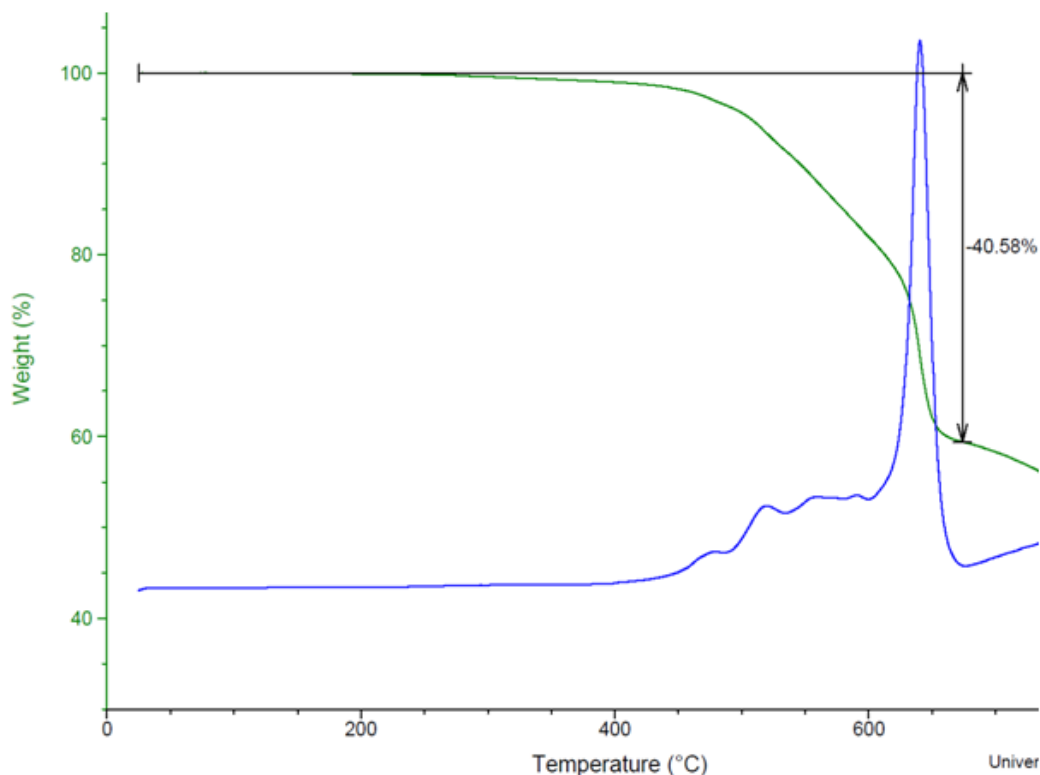
Termogravimetrický analyzátor TA Q500, zobrazený na obrázku 18, byl využit pro stanovení obsahu plniva v termoplastické matici materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC.



Obr. 18 Termogravimetrický analyzátor TA Q500. [vlastní zdroj]

Měření je založeno na sledování změny hmotnosti vzorku a probíhalo při teplotním programu 25–800 °C při dané atmosféře, v tomto případě byl použit vzduch. Materiál byl ohříván rychlostí 10 °C/min.

Z tvaru termogravimetrické (TG) křivky, zobrazené na obrázku 19, je možné pozorovat rozklad polymerní matrice probíhající až do teploty 625 °C. Z hmotnostního úbytku vyplývá, že polymerní složka představuje cca 40 hm. %. Zbylé plnivo pak tvoří přibližně 60 % původní navážky vzorku na stanovení. Koncentrace plniva obsaženého v připravených kompozitech jsou uvedeny v tabulce 7.



Obr. 19 TG křivka materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC. [vlastní zdroj]

Tab. 7 Koncentrace plniva v připravených kompozitech.

Kompozit	Koncentrace plniva w [hm. %]
R	0
S1	20
S2	40
T	60

7.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

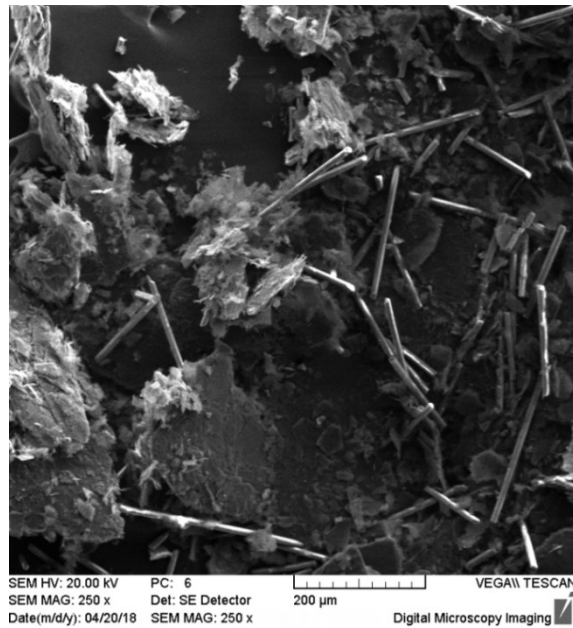
SEM je široce používána ke studiu topografie povrchu materiálu, ale při využití energie disperzního analyzátoru (EDX) také k určení kvantitativního zastoupení jednotlivých prvků prostřednictvím rentgenového záření. Principem SEM je skenování vzorku primárním elektronovým svazkem s detekcí sekundárních (SE) nebo zpětně odražených elektronů (BSE) nebo jakéhokoli jiného analyticky využitelného signálu.

Vzorek materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC byl po použití TGA nejprve pokoven zlatem a palladiem v naprašovačce pro odvedení elektrostatického náboje. Pro snímání povrchu vzorku byl použit skenovací elektronový mikroskop VEGA LMU TESCAN (obr. 20).



Obr. 20 Skenovací elektronový mikroskop VEGA LMU TESCAN. [54]

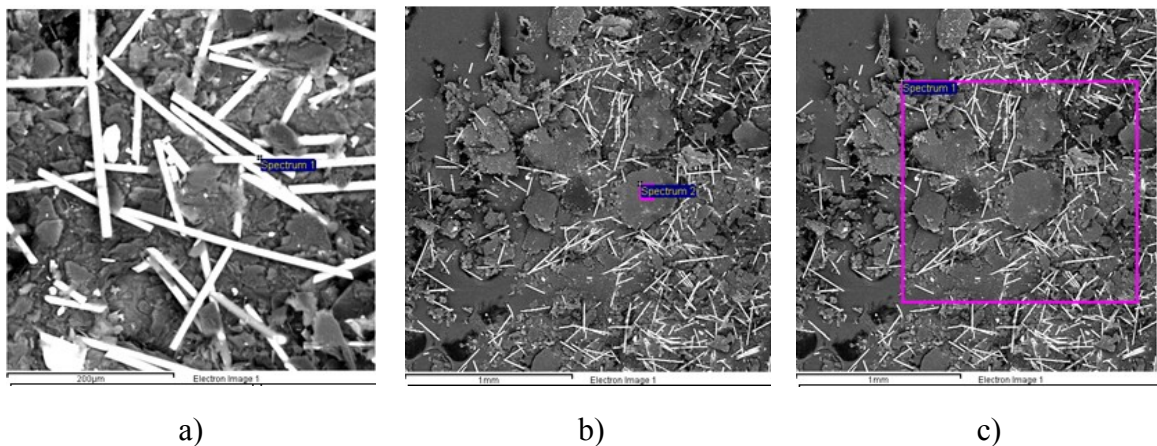
K zobrazení povrchu vzorku bylo použito urychlovací napětí 20 kV. Jak je znázorněno na obrázku 21, výsledkem detekce SE při zvětšení $250\times$ je silný topografický kontrast.



Obr. 21 SEM materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC po TGA s detekcí sekundárních elektronů. [vlastní zdroj]

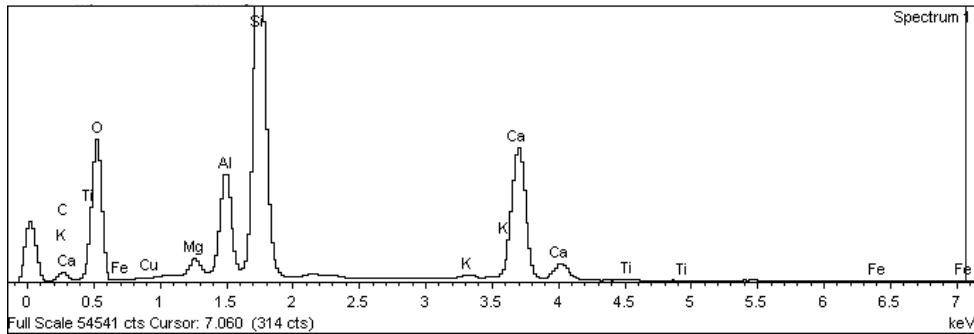
Na obrázku 22 je vidět, že topografický kontrast způsobený detekcí BSE neobsahuje detaily, nicméně jeho materiálový kontrast byl použit pro prvkovou analýzu materiálu prostřednictvím EDX analyzátoru. Prvkové složení bylo zjišťováno ze tří snímků, na nichž bylo pro analýzu označeno:

- vlákno,
- černý shluk,
- ohraničená oblast, na níž jsou přítomna jak vlákna, tak černé shluky.

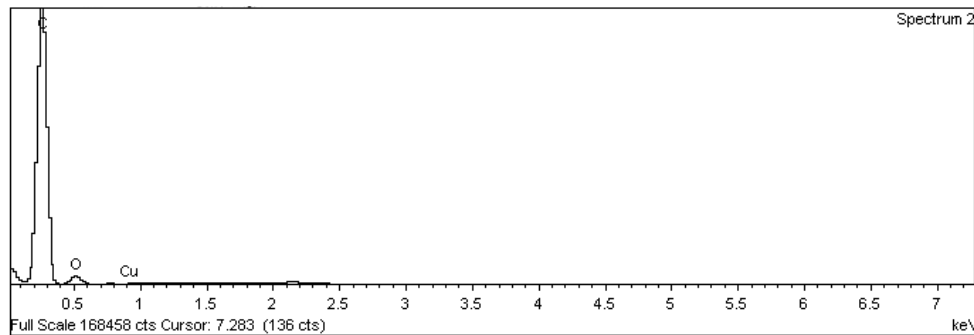


Obr. 22 SEM materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC po TGA s detekcí odražených elektronů. [vlastní zdroj]

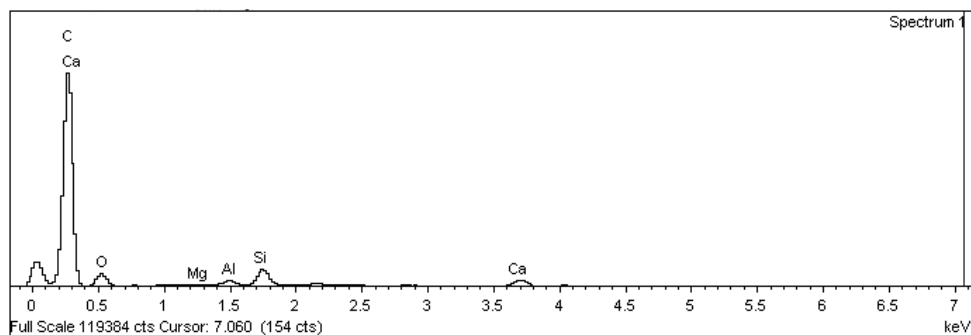
Následující obrázky (obr. 23–25) ilustrují výsledná spektra prvků obsažených v daném analyzovaném materiálu. Tabulka 8 znázorňuje jejich prvkové složení vyjádřené v hmotnostních procentech.



Obr. 23 Výsledné spektrum prvků analyzovaného vlákna. [vlastní zdroj]



Obr. 24 Výsledné spektrum prvků analyzovaného černého shluku. [vlastní zdroj]



Obr. 25 Výsledné spektrum prvků analyzovaného materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC. [vlastní zdroj]

Tab. 8 Prvkové složení materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC.

Prvek	Koncentrace prvku w [hm. %]		
	Vlákno	Černý shluk	Celek
O	47,86	11,97	15,16
Si	24,44	0,00	1,94
Ca	14,42	0,00	1,20
Al	5,87	0,00	0,46
C	5,27	87,91	80,81
Mg	1,12	0,00	0,12
K	0,33	0,00	0,00
Fe	0,24	0,00	0,28
Cu	0,22	0,12	0,13
Ti	0,22	0,00	0,00
Celkem	100,00	100,00	100,00

Podle zastoupení jednotlivých prvků v černém shluku lze říci, že v analyzovaném vzorku je hojně zastoupené plnivo na bázi uhlíku. Patrně se jedná o grafit zvyšující tepelnou vodivost, avšak snižující mechanické vlastnosti kompozitu. Dále byla zaznamenána přítomnost menšího množství nejspíše čedičových vláken, které mohly být vmíchány za účelem zlepšení zpracovatelnosti taveniny a mechanických vlastností kompozitního materiálu.

8 MĚŘENÍ TEPELNÉ VODIVOSTI

Měření tepelné vodivosti bylo provedeno pomocí dvou různých analytických metod.

- Pomocí přístroje vyrobeného a provozovaného na Fakultě technologické UTB ve Zlíně – Ústav inženýrství polymerů využívajícího metodu Fitcha.
- Pomocí analyzátoru tepelné vodivosti C-Therm TCi umístěného v laboratoři termických analýz na CPS.

8.1 Přístrojové vybavení a použité pomůcky

- 2 oběhové termostaty Julabo ED5
- Mosazné válce pro temperaci zkušebních těles
- Mikrometr a posuvné měřidlo
- Termočlánek typu J
- Osobní počítač
- A/D převodník National Instruments NI USB-9162
- Snímač LabView Signal Express
- Tabulkový procesor Microsoft Excel
- Vyhodnocovací program Statistica Version 10 od společnosti StatSoft
- Analyzátor C-Therm TCi s externím snímačem teplotního pole
- Závaží

8.2 Měření vzorky

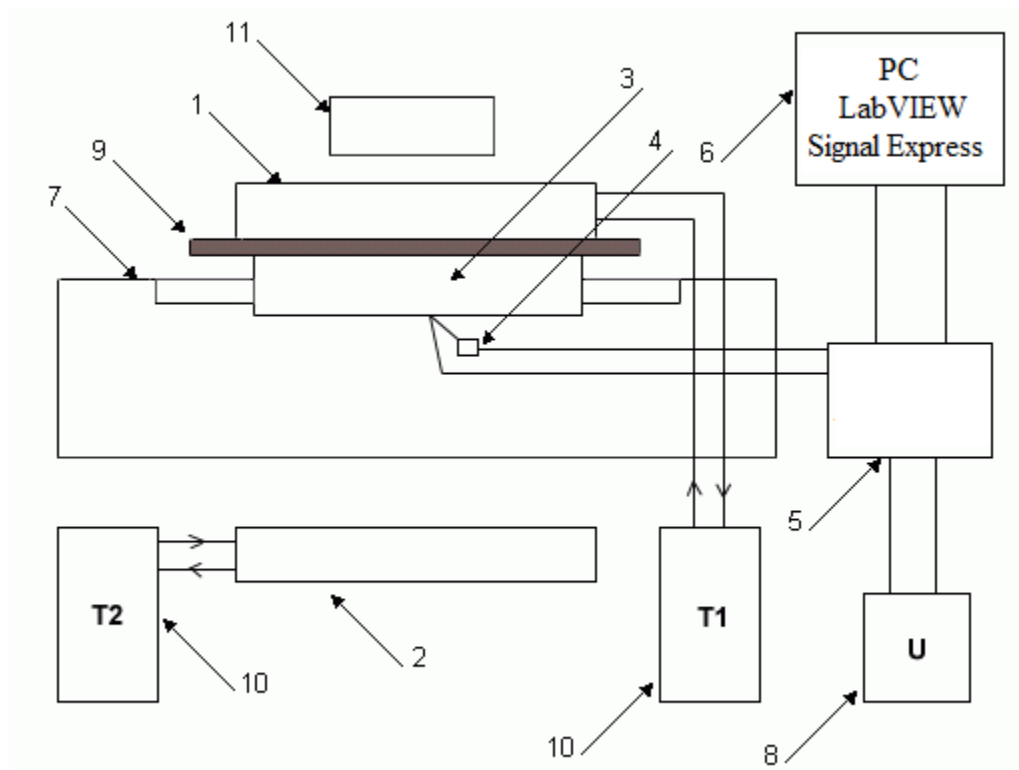
Pro měření tepelné vodivosti kompozitních směsí uvedených v tabulce 5 byly použity dvě série vzorků ve tvaru válce o rozměru cca 4 x 90 mm, které byly vyrobeny odlišnými výrobními technologiemi a za použití různých forem, tak jak je definováno v kapitole 7.

8.3 Měření tepelné vodivosti metodou podle Fitcha

U nestacionárního vedení tepla se teplota v určitém místě mění s časem. V praxi se nejčastěji setkáme s případem, kdy je teplo vedeno pouze v jednom směru. Teplota je tedy funkcí času a pouze jediné souřadnice.

8.3.1 Popis měřicího zařízení

Blokové schéma měřicího přístroje sestaveného podle Fitche je znázorněno na obrázku 26.



Obr. 26 Blokové schéma měřicí aparatury. [55]

- 1 – temperanční válec na teplotě t_1 ;
- 2 – temperanční válec na teplotě t_2 ;
- 3 – mosazný měřicí váleček;
- 4 – termočlánek typu J (železo-konstantan);
- 5 – A/D převodník;
- 6 – osobní počítač, snímač LabView Signal Express;
- 7 – kryt měřicího válce;
- 8 – stejnosměrný zdroj napětí;
- 9 – měřený vzorek;
- 10 – termostaty;
- 11 – závaží. [55]

8.3.2 Princip měření

Měřicí zařízení se skládá z několika částí. Mezi ty hlavní patří temperovaný mosazný válec s konstantní teplotou $t_1 = 45\text{ °C}$ a přiložený mosazný válec, který je temperován na teplotu v místnosti $t_2 = 25\text{ °C}$. Pro udržení konstantních teplot je na každém z válců připojen nezávisle pracující termostat. Součástí aparatury je také mosazný měřicí válec, na který jsou připojeny dva termočlánky typu J (železo-konstantan). Měřicí válec je usazen tepelném v izolačním krytu, který slouží k zabránění tepelných ztrát do okolí.

Nejprve probíhá **temperance** na vyšší teplotu vložení ohřivaného mosazného válce na měřicí váleček. Po vytemperování měřicího válečku na požadovanou teplotu 45 °C se mosazný válec odstraní a nahradí jej měřený vzorek, na který se položí mosazný válec temperovaný na teplotu 25 °C . Pro lepší styk ploch jednotlivých komponent a pro dosažení požadovaného tlaku na měřený vzorek se na mosazný válec pokládá dřevěný nástavec se závažím, jako to je provedeno na obrázku 27.



Obr. 27 Měření tepelné vodivosti na přístroji dle Fitch. [vlastní zdroj]

Samotné měření nastává po výměně mosazných válců. Teplo přestupuje z měřícího válce s vyšší teplotou do chladnějšího válce přes měřený vzorek. Termočlánek vedoucí z měřícího válce je napojen na A/D převodník National Instruments NI USB-9162, který umožňuje převést data do osobního počítače. Pomocí softwaru LabView Signal Express pak dochází k přesnému snímání teploty na povrchu měřeného vzorku. Program provádí nejen monitorování a ukládání dat, ale nabízí také možnost nastavení vlastností termočlánku a periodu vzorkování.

Teplotní interval pro měření je nastaven od 45 °C do 26 °C. Získaný soubor obsahuje **závislost teploty na čase**. Data oříznutá o 2 min od startu měření a 1 °C od konce měření jsou následně transformována do tabulkového procesoru Microsoft Excel, který slouží jako zdroj pro další zpracování. Vyhodnocení dat nelineární regresi se provádí pomocí programu Statistica Version 10, nebo je možné pokračovat v měření dalších vzorků.

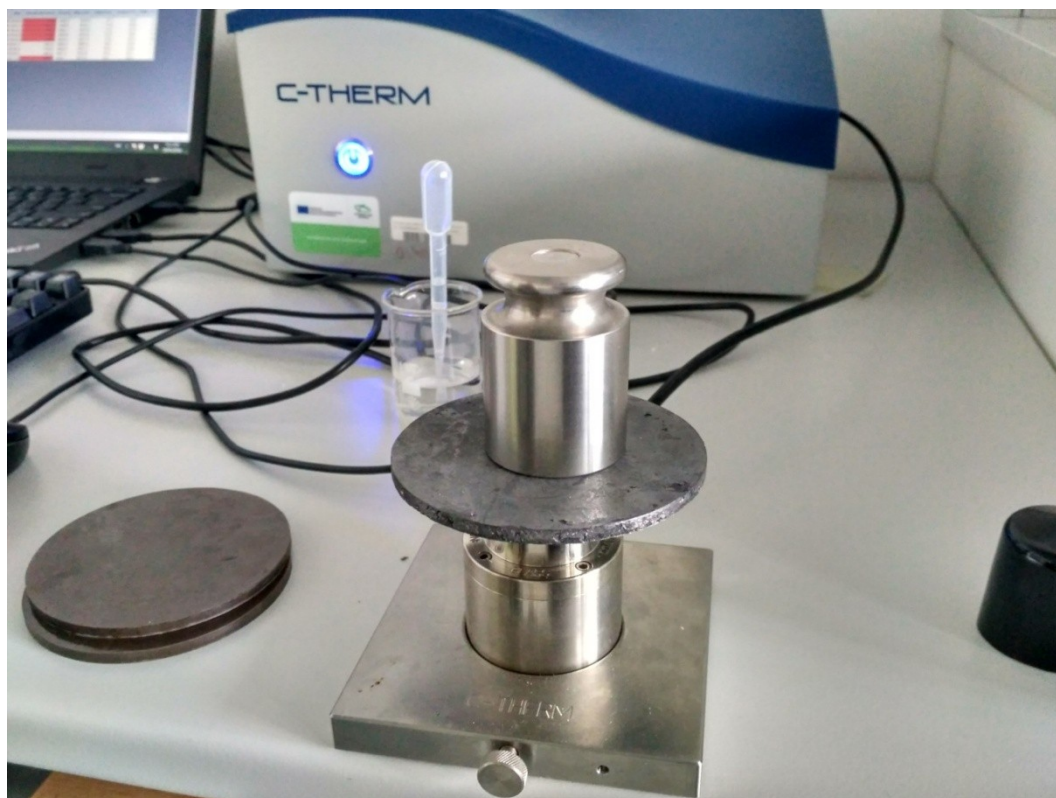
8.4 Měření tepelné vodivosti metodou MTPS

Analyzátor tepelné vodivosti C-Therm TCi (obr. 28) je navržen pro rychlé, jednoduché a vysoce přesné měření tepelné vodivosti bez nutnosti kalibrace nebo složité přípravy vzorku. Princip měření spočívá v přivádění známého elektrického proudu do středu snímače, který má za důsledek iniciaci ohřevu vzorku. Zvýšení teploty na rozhraní mezi vzorkem a středem snímače bývá menší než 2 °C. Plošné rozšíření růstu teploty po rozhraní snímač-vzorek generuje změnu elektrického napětí snímacího prvku a slouží pro vlastní evaluaci tepelné vodivosti testovaného vzorku.

Postup měření vzorků na přístroji C-Therm TCi probíhalo následovně. Doprostřed spirály se nanuly dvě kapky destilované vody, na snímač se umístil vzorek materiálu, a ten se zatížil závažím o hmotnosti 500 g. V softwaru TCi se nastavily parametry uvedené v následující tabulce (tab. 9) a spustil se test.

Tab. 9 Nastavení parametrů softwaru TCi pro měření tepelné vodivosti.

Testovací metoda	Polymer E3609
Materiálová skupina	E3609
Materiál pro testování	Dle měřeného vzorku
Nástroj	SN:TH91-13-00613
Senzory	H332 (cca 24 °C)
Kontaktní látka	Voda (5 °C – 70 °C)



Obr. 28 Analyzátor C-Therm TCI, snímač s měřeným vzorkem. [vlastní zdroj]

9 NAMĚŘENÉ A VYPOČÍTANÉ HODNOTY

9.1 Přístroj dle Fitcha

Vyhodnocení naměřených dat závislosti teploty t a měřícího tělíska na čase τ se provádí podle matematického modelu:

$$t = b_1 + b_2 \cdot \exp(-0,0001 \cdot b_3 \cdot \tau) \quad (19)$$

parametry b_1 , b_2 a b_3 se vyhodnocují nelineární regresí:

b_1 – nižší temperovaná teplota 25 °C

b_2 – rozdíl mezi temperovanými teplotami 45 – 25 = 20 °C

b_3 – koeficient, pro který platí: $A_1 = 0,0001 \cdot b_3 - A_2$ (20)

Tepelná vodivost se pak získá podle plochy a tloušťky vzorku z parametru b_3 .

9.1.1 Podmínky měření

Vzorky byly měřeny za laboratorních podmínek. Teplota laboratoře byla udržována na 25 °C. Součástí aparatury Fitchova přístroje je měřící váleček, jehož tepelná kapacita je $K = 317,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ a je určena jeho hmotností a měrnou kapacitou mosazi. Plocha měřícího válečku je $S = 6,362 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Ztráty zařízení byly stanoveny odhadem na $A_2 = 1,99 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Perioda vzorkování je nastavena na 5 sekund. Tyto hodnoty jsou konstantní, jsou zadávány do vyhodnocovacího programu pro výpočet tepelné vodivosti. Měření probíhá při ochlazování měřícího válečku ze 45 °C na 26 °C. K omezení chyb způsobených přítomností vzduchových bublin byly vzorky potřeny metylsilikonovým olejem smíchaným s hliníkovým práškem. Při měření byl mosazný válec zatížen závažím o hmotnosti 1 kg.

9.1.2 Naměřené a vypočítané hodnoty

Tloušťka vzorků byla měřena pomocí mikrometru. V tabulce 10 jsou popsány průměrné hodnoty z deseti měření. Měření tepelné vodivosti každého vzorku bylo provedeno 2krát. Měření bylo vyhodnoceno nelineární regresí v intervalu začínajícím 2 minuty od začátku měření do 27 °C a byl získán koeficient b_3 . Z něj byla vypočtena tepelná vodivost pro kaž-

dé měření dle vztahů (15) a (20). Tabulka obsahuje jejich aritmetický průměr \bar{x} . Přesnost měření tepelné vodivosti je vyjádřena 95% intervalem spolehlivosti CI (confidence interval).

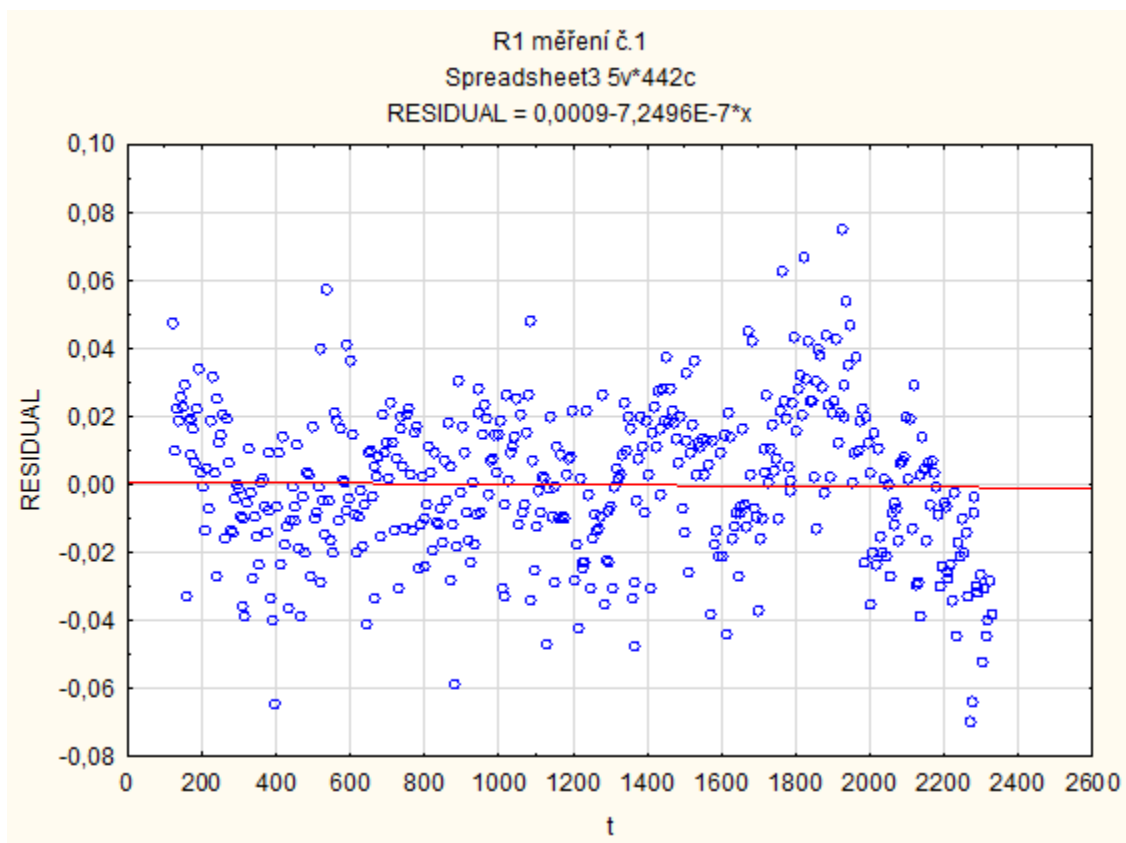
Tab. 10 Průměrné naměřené a vypočítané parametry tepelné vodivosti jednotlivých vzorků ze dvou měření na přístroji dle Fitcha.

Vzorek	Tloušťka vzorku $\delta \cdot 10^{-3}$ [m]	Koefficient $b_3 \cdot 10^{-4}$ [s ⁻¹]		Součinitel tepelné vodivosti $\lambda, \bar{x} \pm CI$ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	
		Měření č. 1	Měření č. 2		
LISOVANÉ VZORKY	R ₁	4,128	11,69	11,52	0,1981 ± 0,0223
	R ₂	4,084	10,75	10,74	0,1785 ± 0,0012
	S1 ₁	4,028	17,45	17,45	0,3108 ± 0,0002
	S1 ₂	4,021	14,07	14,07	0,2424 ± 0,0003
	S2 ₁	4,083	22,00	21,36	0,4012 ± 0,0829
	S2 ₂	4,093	19,20	19,24	0,3519 ± 0,0052
	T ₁	4,039	15,27	15,29	0,2679 ± 0,0026
	T ₂	4,054	20,54	20,62	0,3762 ± 0,0116
VSTŘIKOVANÉ VZORKY	R ₁	3,911	11,20	11,18	0,1796 ± 0,0018
	R ₂	3,951	11,20	10,98	0,1794 ± 0,0280
	S1 ₁	3,937	26,03	26,13	0,4734 ± 0,0123
	S1 ₂	3,933	27,68	28,24	0,5097 ± 0,0707
	S2 ₁	3,972	43,14	43,01	0,8144 ± 0,0157
	S2 ₂	3,977	41,96	40,88	0,7826 ± 0,1370
	T ₁	3,963	51,16	53,31	0,9938 ± 0,2704
	T ₂	3,982	50,16	50,47	0,9603 ± 0,0387

Další naměřená data a grafické znázornění odchylek teplot v průběhu prvního měření vstříkovaného vzorku R_1 jsou uvedeny v tabulce 11 a na obrázku 29. Měření dalších vzorků vykazovaly obdobné výsledky.

Tab. 11 Naměřená data z prvního měření na přístroji dle Fitche vstříkovaného vzorku R_1 .

	Estimate	Standard	t-value	p-value	Lo. Conf	Up. Conf
b1	25,61809	0,005356	4783,437	0,00	25,60757	25,62862
b2	19,31150	0,004764	4053,826	0,00	19,30214	19,32086
b3	11,19860	0,009873	1134,302	0,00	11,17920	11,21800



Obr. 29 Časový průběh odchylek měřených teplot na přístroji dle Fitche vstříkovaného vzorku R_1 . [vlastní zdroj]

Následující tabulka (tab. 12) obsahuje aritmetický průměr \bar{x} a směrodatné (standardní) odchylky σ tepelné vodivosti lisovaných a vstříkovaných kompozitů s různou koncentrací plniva měřených na přístroji dle Fitcha.

Tab. 12 Průměrná tepelná vodivost lisovaných a vstříkovaných kompozitů s různou koncentrací plniva měřených na přístroji dle Fitcha.

Koncentrace plniva w [hm. %]	Součinitel tepelné vodivosti λ , $\bar{x} \pm \sigma$ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	
	Lisování	Vstříkování
0	$0,1883 \pm 0,0114$	$0,1795 \pm 0,0018$
20	$0,2766 \pm 0,0395$	$0,4916 \pm 0,0215$
40	$0,3766 \pm 0,0289$	$0,7985 \pm 0,0204$
60	$0,3221 \pm 0,0625$	$0,9770 \pm 0,0261$

Hodnoty tepelné vodivosti lisovaných polymerních kompozitů se pohybují v rozmezí od $0,1883 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ do $0,3221 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a hodnoty vstříkovaných kompozitů se pohybují od $0,1795 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ do $0,9770 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ v závislosti na koncentraci plniva. Odlišné intervaly hodnot tepelné vodivosti vypovídají o tom, že byly jednotlivé série vzorků vyrobeny rozdílnými zpracovatelskými technologiemi, které pak měly vliv na výsledky měření.

9.2 Analýza pomocí MTPS

Měření každého vzorku na přístroji C-Therm TCi bylo provedeno 5krát. Tabulka 13 znázorňuje průměr naměřených hodnot tepelné vodivosti každého vzorku. Přesnost měření je vyjádřeno 95% intervalem spolehlivosti CI. Na vzorek bylo položeno závaží o hmotnosti 500 g pro lepší styk plochy snímače se vzorkem.

Tab. 13 Průměrné hodnoty tepelné vodivosti jednotlivých vzorků z pěti měření na přístroji C-Therm TCi.

Vzorek	Součinitel tepelné vodivosti λ , $\bar{x} \pm \text{CI}$ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	
	Lisování	Vstříkování
R ₁	$0,3702 \pm 0,0038$	$0,3051 \pm 0,0054$
R ₂	$0,3825 \pm 0,0024$	$0,3489 \pm 0,0118$

S1 ₁	1,1074 ± 0,0623	0,5396 ± 0,0037
S1 ₂	1,0863 ± 0,0107	0,5111 ± 0,0052
S2 ₁	1,3481 ± 0,0515	1,3035 ± 0,0700
S2 ₂	1,2250 ± 0,0320	1,2762 ± 0,0095
T ₁	1,5818 ± 0,0186	1,9127 ± 0,0430
T ₂	1,5354 ± 0,0703	1,8216 ± 0,0700

V tabulce 14 jsou popsány průměrné hodnoty a standardní odchylky tepelné vodivosti lisovaných a vstřikovaných kompozitů s rostoucím obsahem plniva měřených na přístroji C-Therm TCi.

Tab. 14 Průměrná tepelná vodivost lisovaných a vstřikovaných kompozitů s různou koncentrací plniva měřených na přístroji C-Therm TCi.

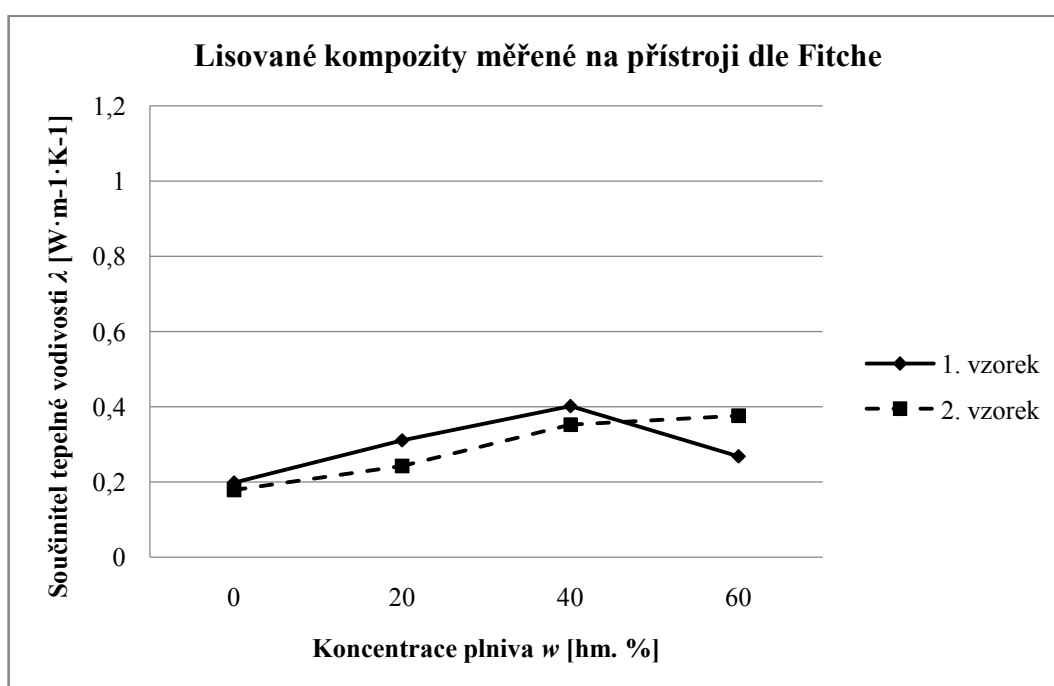
Koncentrace plniva <i>w</i> [hm. %]	Součinitel tepelné vodivosti λ , $\bar{x} \pm \sigma$ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	
	Lisování	Vstřikování
0	0,3763 ± 0,0069	0,3215 ± 0,0231
20	1,0969 ± 0,0357	0,5302 ± 0,0146
40	1,2865 ± 0,0726	1,2944 ± 0,0797
60	1,5586 ± 0,0461	1,8867 ± 0,0529

Tepelná vodivost lisovaných polymerních kompozitů se pohybuje v intervalu od 0,3763 W·m⁻¹·K⁻¹ do 1,5586 W·m⁻¹·K⁻¹. Naměřené hodnoty vstřikovaných kompozitních materiálů se pohybují v rozsahu od 0,3215 W·m⁻¹·K⁻¹ do 1,8867 W·m⁻¹·K⁻¹. Rozdíl mezi první a druhou sérií vzorků není v tomto případě tak velký jako u měření na přístroji dle Fitch. Z toho lze vyvodit, že definice tepelné vodivosti na jednotlivých přístrojích je výrazně ovlivněna použitým principem měření.

10 VYHODNOCENÍ A DISKUZE

Pro vytvoření polymerního kompozitu s požadovanou tepelnou vodivostí pro efektivní odvod tepla ze zařízení je důležité sledovat změny hodnot tepelné vodivosti jednotlivých materiálů s rostoucím obsahem plniva v matrici.

Na obrázcích 30–33 je grafické znázornění závislosti tepelné vodivosti kompozitních materiálů na koncentraci plniva s ohledem na zvolenou výrobní technologii. Z důvodu přehlednosti a srovnatelnosti je měřítko tepelné vodivosti u jednotlivých technologií stejné.

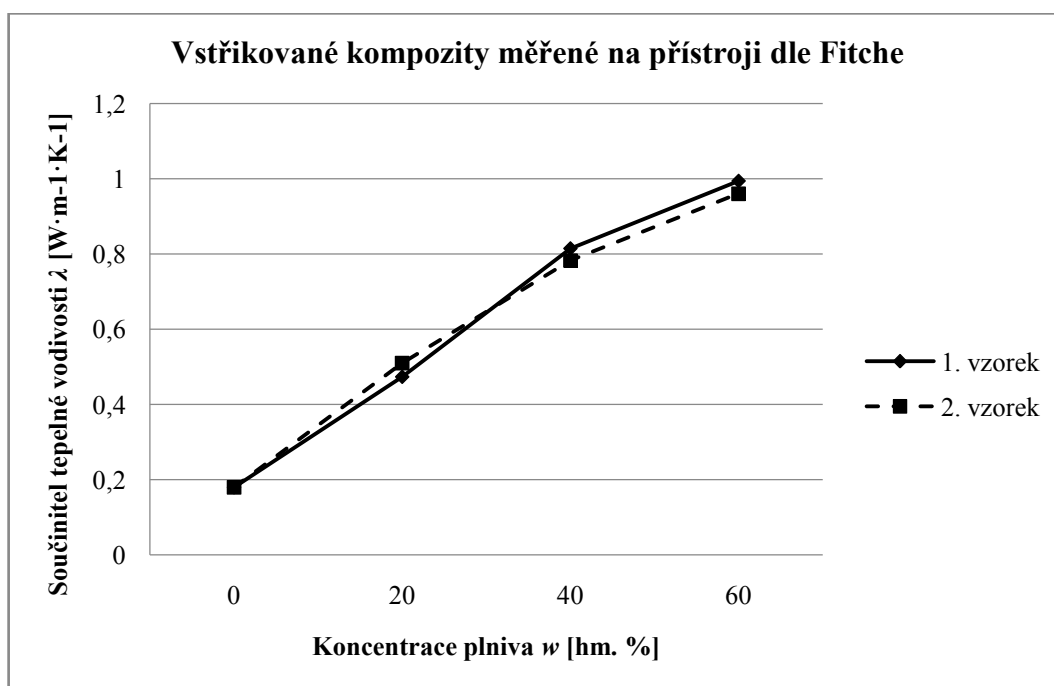


Obr. 30 Vyhodnocení závislosti tepelné vodivosti lisovaných kompozitů na koncentraci plniva měřených na přístroji dle Fitche.

Obrázky 30–31 ukazují závislost tepelné vodivosti na koncentraci plniva z měření na přístroji sestaveném **dle Fitche**. V případě vylisovaných vzorků (obr. 30) lze říci, že tepelná vodivost 1. vzorku není závislá na koncentraci plniva. Je vidět také větší rozdíl v některých naměřených hodnotách jednotlivých vzorků, směsi by tedy mohly být v hnětiči nedostatečně homogenizovány nebo následně špatně vylisovány.

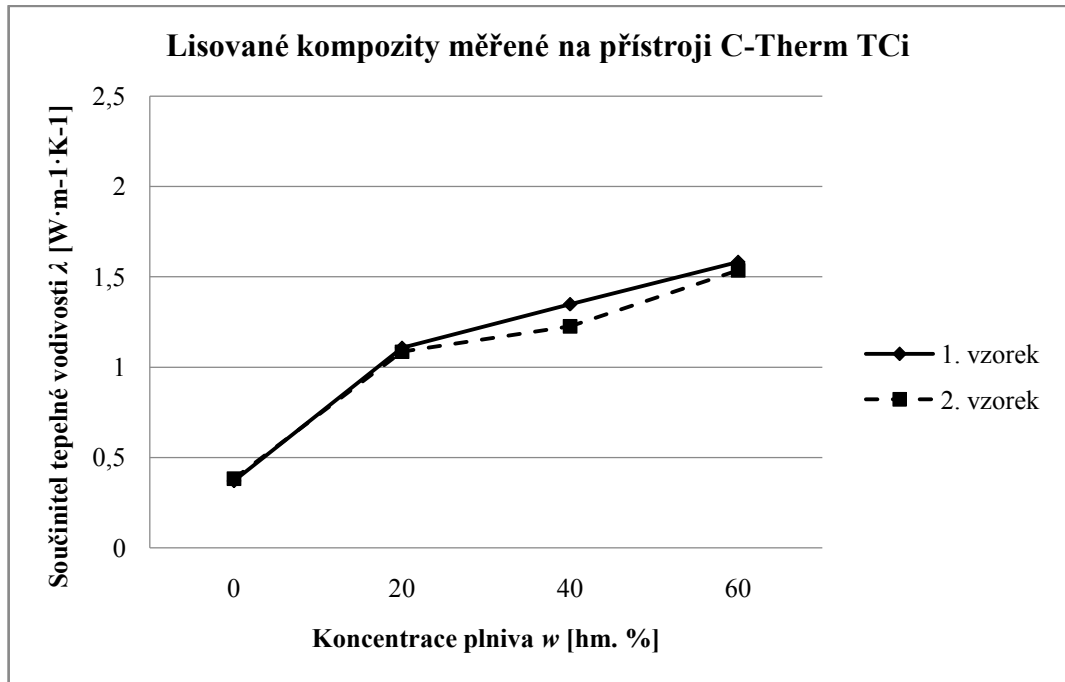
Lisování se tak neosvědčilo jako vhodná metoda přípravy kompozitů s PPS matricí určených pro měření tepelné vodivosti na Fitchově přístroji. Vlivem nedostačujícího přelísování se uvnitř materiálu mohly vytvořit dutiny, které negativně ovlivnily přenos tepla

přes vzorek v průběhu měření. Dále kvůli lepivosti horkého polymeru na hliníkovou fólii vznikly nerovnosti na povrchu vzorku, a ty zabránily těsnému kontaktu vzorku s mosaznými válci. Když byl materiál o něco chladnější, hliníková fólie se na něj přilepila a nebylo možné ji sundat. Jistý podíl na kvalitě vylisovaného vzorku má také lidský faktor, protože se jedná o ruční lis, a tak nemusel být vyvinut požadovaný tlak na lisovaný materiál, příp. se tlak u jednotlivých kompozitů mohl lišit.

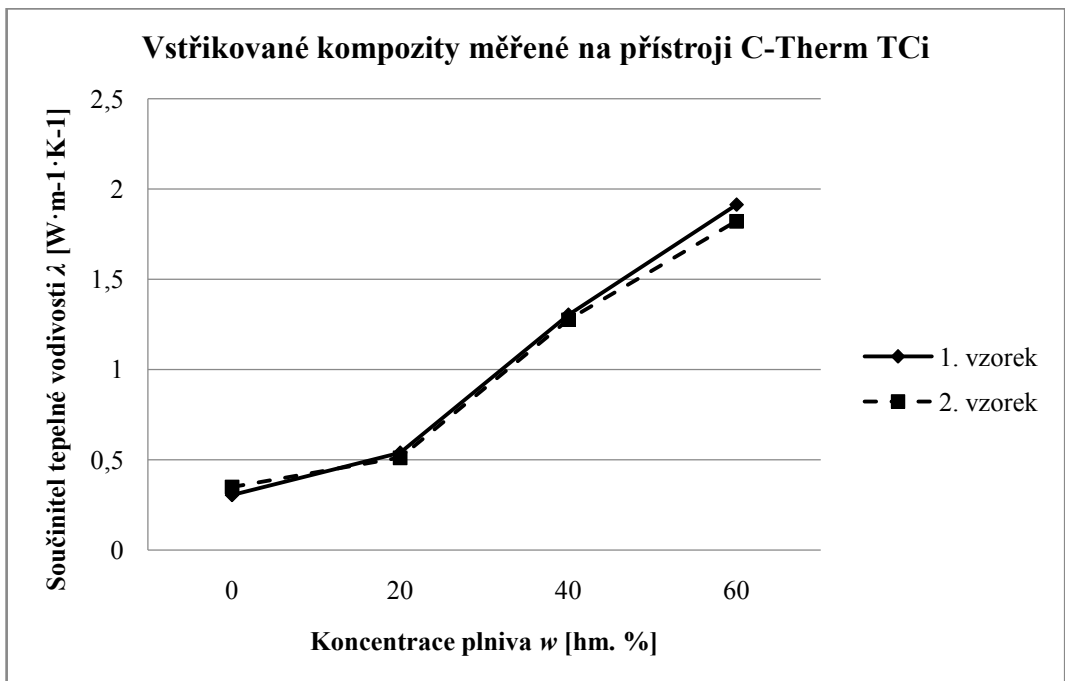


Obr. 31 Vyhodnocení závislosti tepelné vodivosti vstříkovaných kompozitů na koncentraci plniva měřených na přístroji dle Fitche.

Jak vyplývá obrázku 31, u vstříkovaných vzorků roste tepelná vodivost materiálů s rostoucím obsahem plniva, a to v intervalu od $0,1795 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ do $0,9770 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, což je více než dvojnásobek oproti lisovaným vzorkům. Ze závislosti tepelné vodivosti na koncentraci plniva jednotlivých vstříknutých vzorků stejného druhu kompozitu lze zaznamenat jen velmi nepatrně odlišné hodnoty tepelné vodivosti. Z grafu vyplývá, že pro měření tepelné vodivosti na přístroji podle Fitche je vhodnější automatizovaná výroba vzorků prostřednictvím vstříkovacího stroje.



Obr. 32 Vyhodnocení závislosti tepelné vodivosti lisovaných kompozitů na koncentraci plniva měřených na přístroji C-Therm TCi.

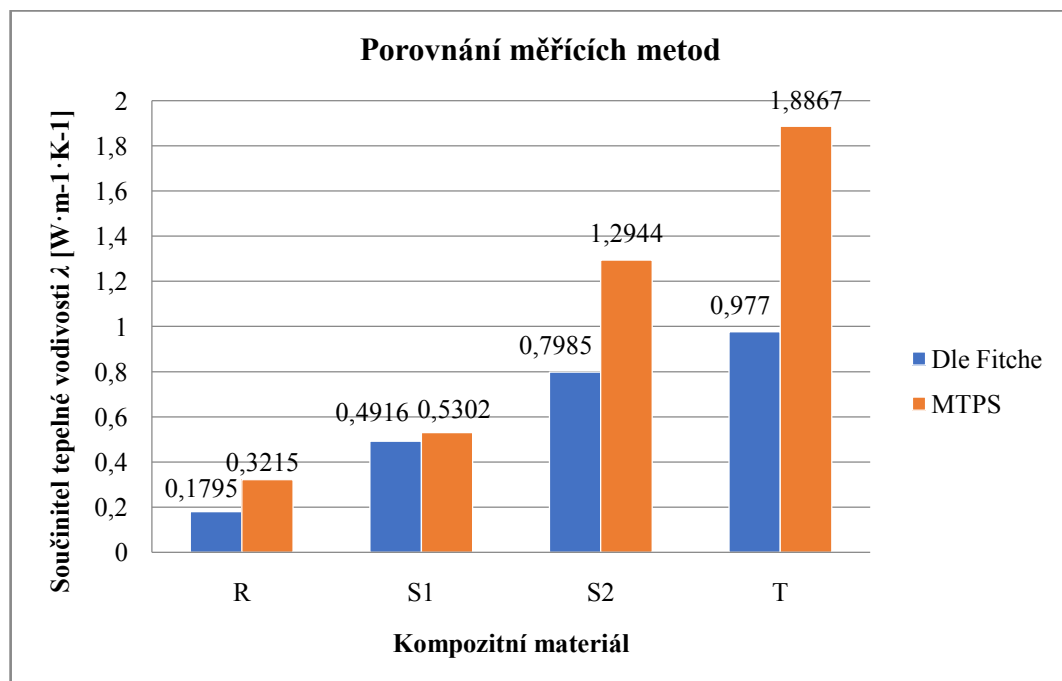


Obr. 33 Vyhodnocení závislosti tepelné vodivosti vstříkovaných kompozitů na koncentraci plniva měřených na přístroji C-Therm TCi.

Na obrázcích 32–33 lze vidět vyhodnocení závislosti tepelné vodivosti na koncentraci plniva v kompozitu z měření na analyzátoru tepelné vodivosti **C-Therm TCI**. Jelikož se tepelná vodivost na tomto přístroji vyhodnocuje z napětí měřeného v ploše malého vzorku, není u vylisovaných vzorků vidět vliv dutin v materiálu ani nerovnosti povrchu na tepelnou vodivost. Hodnoty tepelné vodivosti materiálů tak u lisovaných i vstříkovaných kompozitů soustavně narůstají s rostoucím obsahem plniva. Ze stejného důvodu byl také nejspíše zaznamenán pouze malý rozdíl v tepelné vodivosti jednotlivých vzorků daného kompozitu, ale i v rozsahu naměřených hodnot jednotlivých technologií zvolených pro přípravu vzorků.

Dále jsou již vyhodnocovány pouze vstříkované vzorky, protože z předchozích závislostí bylo zjištěno, že první série vzorků připravená výrobní technologií lisování nebyla dostatečně vyhovující pro tak náročný termoplast, který byl v experimentu použit.

Grafické znázornění na následujícím obrázku (obr. 34) zobrazuje hodnoty tepelné vodivosti vstříkovaného kompozitního materiálu charakterizované pomocí obou použitých experimentálních metod.



Obr. 34 Vyhodnocení tepelné vodivosti vstříkovaného kompozitního materiálu charakterizované pomocí obou použitých experimentálních metod.

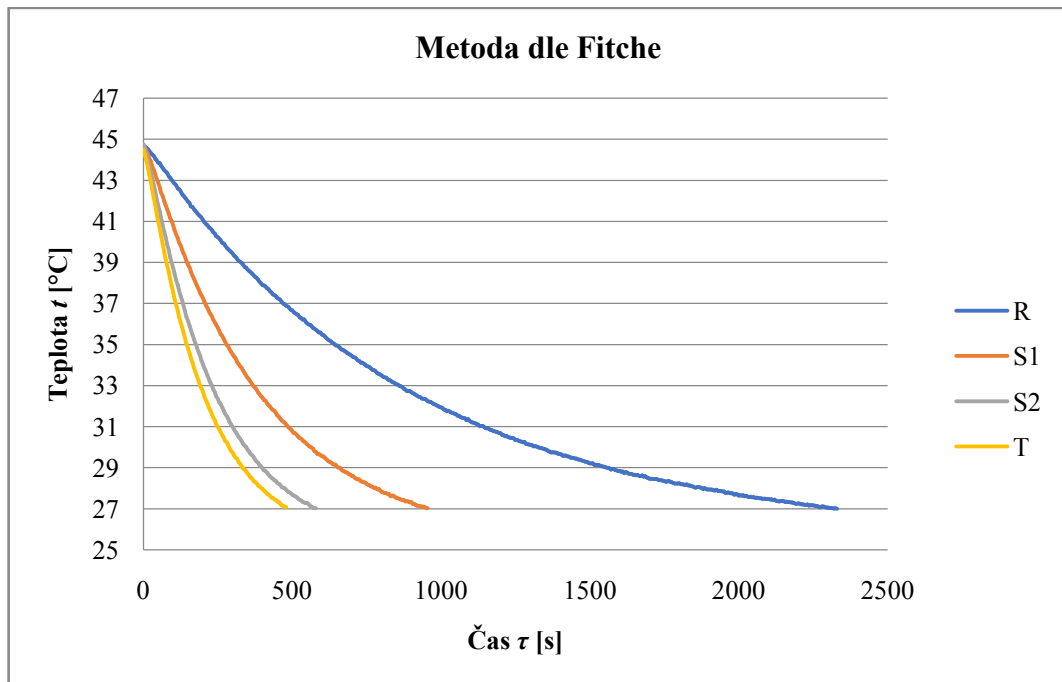
Měření tepelné vodivosti na Fitchově přístroji definovalo její hodnotu v intervalu od $0,1795 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ do $0,9770 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Tepelná vodivost měřená metodou MTPS se pohybuje v rozsahu od $0,3215 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ do $1,8867 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ tzn. až 2krát vyšší hodnoty v porovnání s metodou dle Fitcha. Také lze zaznamenat, že hodnoty tepelné vodivosti připravených kompozitů měřené metodou MTPS jsou bližší tepelné vodivosti uvedené v technických listech materiálů Therma-Tech X TT9200-8706 EC a Ryton R-4-230NA v kapitole 7.1.

Vyhodnocením tohoto grafu se potvrdila skutečnost, že přenos tepla v průběhu měření probíhá na jednotlivých přístrojích odlišným způsobem a může být vysvětlena pomocí částečné anizotropie grafitu ve vstříkovaných vzorcích. Na analyzátoru C-Therm TCi, kde se přivedením proudu do snímače zahřívá pouze malý povrch vzorku, po němž se teplo šíří (přičemž teplotní změna je vyhodnocena pomocí spirály senzorů), může hrát roli plošně orientovaný grafit na povrchu vzorku, který způsobí lepší vedení tepla v jeho směru.

Na přístroji dle Fitcha prostupuje teplo přes celý vzorek, a tak má na měření velký vliv nejen homogenita materiálu, ale do jisté míry také orientace grafitu na stěnách vzorku kolmo na směr tepelného toku (ve středu vzorku je již orientace více náhodná). Hodnoty tepelné vodivosti jsou pak přirozeně nižší. V praxi je na principu podle Fitcha založen právě odvod tepla z přístrojů nebo zařízení, což je předmětem této práce. A tak, i když jsou výsledky z měření pomocí metody MTPS bližší hodnotám z technického listu, autentičtější a pro praxi více vypovídající parametr je v tomto případě z měření na Fitchově přístroji.

Následující grafická znázornění slouží k pozorování časového průběhu měření veličin vstříkovaných polymerních kompozitů. Jestliže lze z dostupných informací odhadnout, jaký by křivky závislosti měly mít vývoj, lze z nich také usoudit, jakou budou mít kompozity různým obsahem plniva tepelnou vodivost.

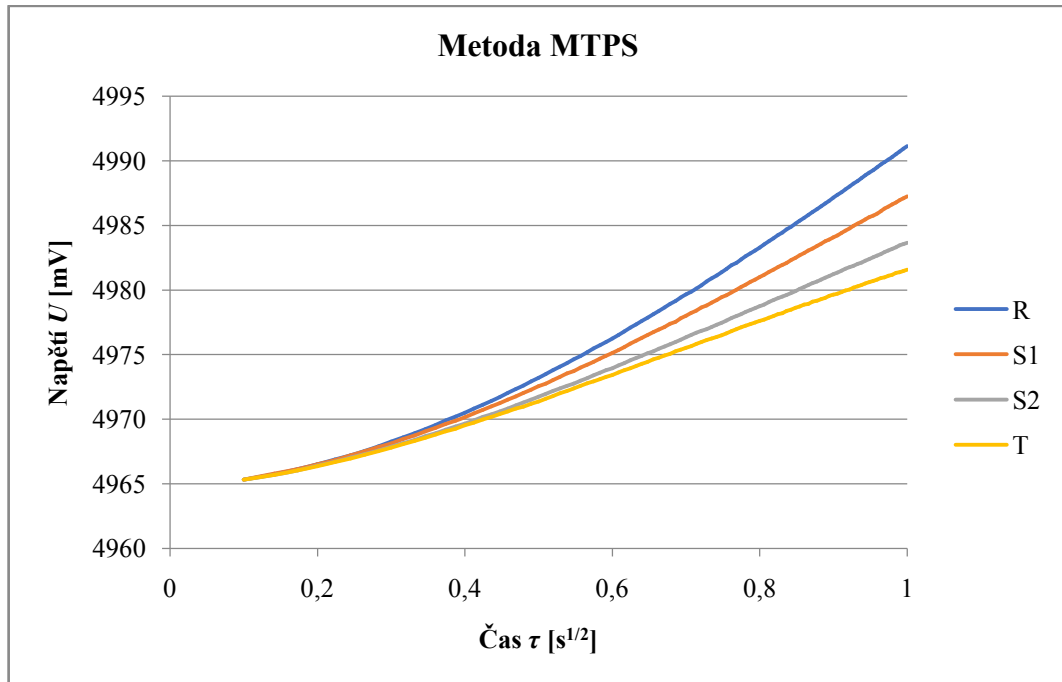
Jak již bylo zmíněno, v případě měření na metodou dle Fitcha dochází k přestupu tepla z měřicího válce s vyšší teplotou přes měřený vzorek až do chladnějšího válce. Je sledován pokles teploty měřeného vzorku na hodnotu $27 \text{ }^\circ\text{C}$ jako funkce času. Čím rychlejší je pokles teploty vzorku, tím vyšší je tepelná vodivost materiálu.



Obr. 35 Rychlost poklesu teploty v čase při měření tepelné vodivosti jednotlivých vstříkovaných kompozitů metodou dle Fitche.

Jak ukazuje obrázek 35, nejpomaleji dochází k přestupu tepla u materiálu R. Z toho lze říci, že tento materiál vede teplo nejméně, má tedy nejmenší tepelnou vodivost. Dále lze pozorovat, že se zvyšujícím se obsahem plniva ve směsích dochází k rychlejšímu poklesu teploty vzorku v čase. Žlutá křivka v grafu znázorňuje kompozit T, který má nejvyšší tepelnou vodivost, jelikož přestup tepla trvá pouze 500 sekund. Má tedy přibližně 5krát rychlejší chladicí schopnost než materiál R bez tepelně vodivého plniva.

Při měření pomocí metody MTPS na přístroji C-Therm TCi je přiváděn elektrický proud do snímače, který zahřívá vzorek. Se stoupající teplotou stoupá v čase i napětí. Platí, že čím větší je nárůst napětí za stanovený čas oproti počátečné hodnotě napětí, tím nižší je tepelná vodivost materiálu, naopak mírnější křivka závislosti napětí na čase značí vyšší tepelnou vodivost.



Obr. 36 Velikost nárůstu napětí v čase při měření tepelné vodivosti jednotlivých vstříkovaných kompozitů metodou MTPS.

Pozorováním průběhu měření hodnot napětí v čase na obrázku 36 lze říct, že materiál R má nejmenší tepelnou vodivost, jelikož napětí stoupá nejstrměji. Naopak u materiálu T je sklon křivky napětí nejmírnější, má tedy nejvyšší tepelnou vodivost. Z grafu lze také vyvodit, že je tepelná vodivost kompozitu závislá na koncentraci plniva v kompozitu. Čím vyšší koncentrace, tím menší nárůst napětí na snímači v čase, tedy i vyšší tepelná vodivost připraveného termoplastického kompozitu.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá studiem tepelné vodivosti polymerního kompozitu a její závislosti na koncentrací plniva v termoplastické matici. Zkoumán byl také vliv použité výrobní technologie a měřicího přístroje na hodnoty tepelné vodivosti kompozitního materiálu.

Pro experiment byly nejprve připraveny dvě série vzorků smícháním materiálů s obchodními názvy Ryton R-4-230NA a Therma-Tech X TT9200-8706 EC, jejichž matici tvoří polyfenylensulfid. Materiál Ryton R-4-230NA obsahuje 40 hm. % skelných vláken pro zlepšení zpracovatelnosti polymeru a zvýšení mechanické výkonnosti. Therma-Tech X TT9200-8706 EC má podle dodavatele tepelnou vodivost o 50 až 100násobek vyšší oproti běžným plastům, neuvádí však konkrétní složení materiálu. Z termogravimetrické analýzy vyšlo najevo, že plnivo tvoří přibližně 60 hm. % kompozitu. Následně se u plniva získaného pomocí termogravimetrie provedla prvková analýza na SEM/EDX, z níž se definovala přítomnost plniv na bázi uhlíku (grafitu) a čedičových vláken.

Míchání kompozitní směsi pro první sérii vzorků bylo provedeno v hnětiči Brabender, a poté byly vzorky vylisovány na ručním lisu. Druhá série vzorků byla vyrobena vstřikováním prostřednictvím vstřikovacího stroje Mitsubishi MET 180 III. Výsledkem jsou v obou případech 4 druhy kompozitů lišící se obsahem plniva v termoplastické matici, přičemž od každého typu kompozitu se vyrobily vždy dva stejné vzorky pro ověření důkladnosti přípravy vzorků.

Měření tepelné vodivosti probíhalo na přístroji sestaveném podle Fitche a na analyzátoru tepelné vodivosti C-Therm TCi využívajícího metody MTPS. V případě metody dle Fitche teplo přecházelo od válce s vyšší teplotou přes měřený vzorek do chladnějšího válce a v případě metody MTPS byl přivedením elektrického proudu ohříván malý povrch vzorku.

Z vyhodnocení závislosti tepelné vodivosti měřené metodou podle Fitche na koncentraci plniva v daném kompozitu s ohledem na příslušnou výrobní technologii vyplývá, že vstřikováním je možné vyrobit kompozit z PPS vhodný pro odvádění tepla ze zařízení. V případě vylisovaných kompozitů nerostla tepelná vodivost lineárně s rostoucí koncentrací plniva a také byl zaznamenán větší rozdíl v některých naměřených hodnotách jednotlivých vzorků daného kompozitu. Vzhledem k náročnosti termoplastu, který byl v experimentální části použit, mohou mezi možné příčiny odchylek v tepelné odezvě při-

praveného materiálu patřit např. špatná homogenizace směsi v hnětiči, nedostatečný lisovací tlak, přítomnost dutin uvnitř kompozitu či nerovnost povrchu vzorku. Když se vzorky měřily pomocí analyzátoru C-Therm, nebyl vidět významný rozdíl hodnot tepelné vodivosti jak mezi jednotlivými výrobními technologiemi, tak i mezi jednotlivými vzorky připravených kompozitů. Je to proto, že se na tomto přístroji měří tepelná vodivost pouze na malém povrchu vzorku, nedostačující homogenita lisovaných kompozitů pak nemá takový vliv.

Měření tepelné vodivosti na různých měřicích přístrojích bylo srovnáno pro vzorky připravené pomocí vstřikování kompozitních systémů. Z výsledků měření tepelné vodivosti vstřikovaných kompozitů na různých měřicích přístrojích vyšlo najevo, že na Fitchově přístroji se naměřily až 2krát nižší hodnoty tepelné vodivosti ($0,1795\text{--}0,9770 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) než na analyzátoru C-Therm ($0,3215\text{--}1,8867 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Příčinou mohou být zejména odlišné metody měření a do jisté míry také částečná anizotropie grafitu ve vstřikovaných vzorcích. Při aplikaci v praxi, kdy chlazení zařízení probíhá prostřednictvím odvodu tepla přes celý vzorek, lze předpokládat, že pro kompozity určené pro tento účel je metoda měření tepelné vodivosti podle Fitcha vhodnější.

Pozorováním časového průběhu měření veličin vstřikovaných polymerních kompozitů byla z dostupných informací odhadována tepelná vodivost jednotlivých kompozitů. Na přístroji podle Fitcha byla sledována rychlost poklesu teploty měřeného vzorku na stanovenou teplotu a na analyzátoru tepelné vodivosti C-Therm TCi byla zkoumána velikost nárůstu napětí za určitý čas. Z vyhodnocení je evidentní, jak je tepelná vodivost úměrná koncentraci plniva v jednotlivých kompozitech.

Prakticky lze vstřikované termoplastické kompozity využít například k odvádění tepla z procesorů přenosných počítačů nebo v oblasti trhu s výkonným LED osvětlením. Oproti běžně používaným chladičům na hliníkové bázi vynikají nižší cenou, hmotností a vysokou flexibilitou návrhů tvarů a možností jejich příprav.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Ghoshdastidar, P. S., Heat Transfer, 2nd ed., Oxford University Press, 2012, ISBN 978-0-19-807997-2.
- [2] Mráček, A., Ponížil, P., Fyzika II, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009 [elektronická skripta] dostupná z http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_2/F2_08.pdf [cit. 28.11.2015].
- [3] Neužil, L., Míka, V., Chemické inženýrství I, VŠCHT, 1998, 464 s., ISBN 80-7080-312-6.
- [4] Nožička, J., Sdílení tepla, ČVUT v Praze, Fakulta strojní, 1997, 238 s., ISBN 80-01-00599-8.
- [5] Hezlar, R., Sdílení tepla, ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, 1999, 186 s.
- [6] Macháčková, A., Kocich, R., Sdílení tepla a proudění, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2012.
- [7] Campbell, F. C., Structural Composite Materials, ASM International, 2010, ISBN 978-1-61503-037-8.
- [8] Zeman, L., Technologie zpracování plastů, Technický týdeník, 2014, s. 47–49.
- [9] Osswald, T. A., Menges, G., Material Science of Polymers for Engineers, 3rd ed., Hanser Publishers, 2012, ISBN 978-1-56990-514-2.
- [10] Finan, M. J., Thermally Conductive Thermoplastic Materials, ANTEC 1999 Plastics: Bridging the Millenia, Volume 2: Materials, Society of Plastics Engineers, 1999, ISBN 978-1-56676-805-4.
- [11] Zelová, J., Elektrická a tepelná vodivost uhlíkových polymerních kompozitů, diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2012.
- [12] Valtr, V., Měření tepelné a teplotní vodivosti polymerů, bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2008.
- [13] Šimek, I., Fyzika polymérov, Slovenská vysoká škola technická v Bratislave, Chemickotechnologická fakulta, 1981, 167 s.

- [14] Kuno, Z., Tepelné izolácie a meranie tepelných ztrát, SNTL, Praha, 1963.
- [15] C-therm Technologies [online] dostupné z http://ctherm.com/products/tci_thermal_conductivity/how_the_tci_works/mtps/ [cit.12.02.2018].
- [16] Bareš, R. A., Kompozitní materiály, Praha: SNTL, 1988, 325 s.
- [17] Pavlica, R., Sdílení tepla při výrobě kompozitů, disertační práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2011.
- [18] Daňourek, K., Kompozitní materiály – druhy a jejich užití, Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, 2007, 113 s., ISBN 978-80-7372-279-1.
- [19] Biron, M., Thermoplastics and Thermoplastic composites, 2nd ed., Elsevier, 2013, ISBN 978-1-4557-7898-0.
- [20] Cheremisinoff, N. P., Materials Selection Deskbook, William Andrew Publishing/Notes, 1996, ISBN 978-0-8155-1823-5.
- [21] Jančář, J., Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003, 194 s., ISBN 80-214-2443-5.
- [22] Navrátilová, J., Makromolekulární chemie II, přednášky, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2015.
- [23] Ngo, I.-L., Jeon, S., Byon, C., Thermal conductivity of transparent and flexible polymers containing fillers: A literature review, International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, Vol. 98, pp. 219–226.
- [24] Kakroodi, A. R., Kazemi, Y., Rodrigue, D., Effect of conductive particles on the mechanical, electrical, and thermal properties of maleated polyethylene, Polymers for Advanced Technologies, 2015, Vol. 26, pp. 362–368.
- [25] Noh, Y. J., Kim, S. Y., Synergistic improvement of thermal conductivity in polymer composites filled with pitch based carbon fiber and graphene nanoplatelets, Polymer Testing, 2015, Vol. 45, pp. 132–138.
- [26] Vojtěch, D., Kovové materiály, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2006, ISBN 80-7080-600-1.
- [27] Zeman, L., Vstřikování plastů, Praha, Nakladatelství BEN – technická literatura,

- 2009, 248 s., ISBN 978-80-7300-250-3.
- [28] Tavman, I. H., Akinci, H., Transverse Thermal Conductivity of Fiber Reinforced Polymer Composites, *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, 2000, Vol. 27, pp. 253–261.
- [29] Mochain, V. N., Gogotsi, Y., Nanodiamond–polymer composites, *Diamond and Related Materials*, 2015, Vol. 58, pp. 161–171.
- [30] Mikula, M., Kompozitní materiály na bázi uhlíkových vláken, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Brno, 2012.
- [31] Smalc, M., Shives, G., Chen, G., Guggari, S., Norley, J., Reynolds III, R. A., Thermal performance of natural graphite heat spreaders, *Graf Tech International, Interpack 2005-73073, USA*, 2005.
- [32] Lebedev, S. M., Gefle, O. S., Evaluation of electric, morphological and thermal properties of thermally conductive polymer composites, *Applied Thermal Engineering*, 2015, Vol. 91, pp. 875–882.
- [33] Hrabovský, M., Výroba nanostruktur na grafitových/grafenových vrstvách a měření jejich transportních vlastností za pokojové teploty, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Brno, 2012.
- [34] Fu, Y.-X., He, Z.-X., Mo, D.-C., Lu, S.-S., Thermal conductivity enhancement of epoxy adhesive using graphene sheets in additives, *International Journal of Thermal Sciences*, 2014, Vol. 86, pp. 276–283.
- [35] NanoCVD [online] dostupné z <http://www.nanocvd.co.uk/> [cit.24.04.2018].
- [36] Cho, E.-C., Huang, J.-H., Li, C.-P., Chang-Jian, C.-W., Lee, K.-C., Hsiao, Y.-S., Huang, J.-H., Graphene-based thermoplastic composites and their application for LED thermal management, *Carbon*, 2016, Vol. 102, pp. 66–73.
- [37] Bhattacharyya, D., Fakirov, S., *Synthetic Polymer-Polymer Composites*, Hanser Publishers, 2012, ISBN 978-1-56990-510-4.
- [38] Lu, W., Dai, L., *Carbon Nanotube Supercapacitors*, Marulanda, J. M., *Carbon Nanotubes*, InTech, 2010, ISBN 978-953-307-054-4.
- [39] Mazov, I. N., Ilinykh, I. A., Kuznetsov, V. L., Stepashkin, A. A., Ergin, K. S., Muratov, D. S., Tcherdyntsev, V. V., Kuznetsov, D. V., Issi, J. P., Thermal conductivity of polypropylene-based composites with multiwall carbon nanotubes

with different diam.

- [40] Amesöder, S., Ehrenstein, G. W., Properties and Processing of Thermal Conductive Thermoplastics, ANTEC 2004 Plastics: Annual Technical Conference, Volume 3: Special Areas, Society of Plastic Engineers, 2004, ISBN 978-0-9753707-0-4.
- [41] Cheewawuttipong, W., Fuoka, D., Tanoue, S., Uematsu, H., Iemoto, Y., Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene/Boron Nitride Composites, Energy Procedia, 2013, Vol. 34, pp. 808–817.
- [42] Ahn, H. J., Eoh, Y. J., Park, S. D., Kim, E. S., Thermal conductivity of polymer composites with oriented boron nitride, Thermochemica Acta, 2014, Vol. 590, pp. 138–144.
- [43] Motáň, F., Lisování uhlíkových kompozitů, bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2014.
- [44] Ducháček, V., Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2006, ISBN 80-7080-617-6.
- [45] Tasis, D., Carbon Nanotube-Polymer Composites, Royal Society of Chemistry, 2013, ISBN 978-84973-568-1.
- [46] Lenfeld, P., Technologie II, Technická univerzita Liberec, Fakulta strojní, 2008 [elektronická skripta] dostupná z http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/04.htm [cit.12.05.2018].
- [47] Měřínská, D., Zpracovatelské inženýrství polymerů, přednášky, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2015.
- [48] Kročová, B., Částicové kompozity vyztužené krátkými vlákny, diplomová práce, Vysoké učení chemické v Brně, Fakulta chemická, Brno, 2012.
- [49] Technet.cz [online] dostupné z https://technet.idnes.cz/stahnete-si-zdarma-teplomer-pro-vas-procesor-s-moznosti-logovani-p94-/software.aspx?c=A100630_214441_software_dvr [cit.27.04.2018].
- [50] Plastics [online] dostupné z <http://www.plastics.gl/exhibit/from-aluminium-to-thermally-conductive-plastics/> [cit.19.04.2018].
- [51] Solvay Speciality Polymers, Technical Data Sheet Ryton R-4-230NA polyphenylene

- sulfide, 2016.
- [52] PolyOne, Technical Data Sheet Therma-Tech XTT9200-8706 EC polyphenylene sulfide, 2016.
- [53] UL LLC, Therma-Tech X TT9200-8706 EC Datasheet Polyphenylene Sulfide, 2018.
- [54] Tescan [online] dostupné z <https://www.tescan.com/en-us/technology/sem/vega3> [cit.12.05.2018].
- [55] Blaha, A., Úloha č. 9 - Měření tepelné vodivosti plastů, návod k laboratornímu cvičení, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2015.
- [56] Auto [online] dostupné z <http://www.auto.cz/led-svetla-pro-denni-sviceni-od-helly-12097> [cit.27.04.2018].
- [57] Křenková P., Měření tepelné vodivosti polymerních materiálů, diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2008.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

<i>a</i>	Součinitel teplotní vodivosti [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
<i>A</i>	Pohltivost
<i>A</i>	Plocha desky [m^2]
<i>A₂</i>	Ztráty okolí [s^{-1}]
A/D	Analogově digitální
ASTM	American Society for Testing and Materials
<i>B</i>	Koeficient tepelných ztrát [$\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
<i>b₁</i>	Nižší temperovaná teplota [$^{\circ}\text{C}$]
<i>b₂</i>	Rozdíl mezi temperovanými hodnotami [$^{\circ}\text{C}$]
<i>b₃</i>	Koeficient, pro který platí $A_1 = 0,0001 \cdot b_3 - A_2$
BN	Nitrid bóru
BSE	Backscattered electrons
CI	Confidence Interval
CNTs	Carbon nanotubes
CPS	Centrum polymerních systémů
<i>c_p</i>	Měrná tepelná kapacita při konstantním tlaku [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
ČSN	Česká technická norma
<i>d</i>	Diferenciál
EDX	Energy Dispersive X-Ray
Jedn.	Jednotka
<i>K</i>	Tepelná kapacita měřícího válečku [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$]
<i>l</i>	Tloušťka desky [m]
LCP	Liquid Crystal Polymer
LED	Light Emitting Diode

MTPS	Modified Transient Plane Source
PA	Polyamid
PAI	Polyamidimid
PAN	Polyakrilonitril
PBT	Polybutylentereftalát
PC	Polykarbonát
PCF	Pitch-based Carbon Fibers
PE	Polyethylen
PE HD	Vysokohustotní polyethylen
PE LD	Nízkohustotní polyethylen
PE LLD	Lineární nízkohustotní polyethylen
PEEK	Polyéteréterketon
PEI	Polyethylenimine
PET	Polyethylentereftalát
PMMA	Polymethylmetakrylát
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PPO	Polyfenylenoxid
PPS	Polyfenylsulfid
PS	Polystyren
PSU	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
<i>P</i>	Příkon [W]
<i>P</i>	Zářivý tok
<i>p</i>	Výchylka galvanometru

q	Hustota tepelného toku [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$]
R	Odrazivost
R	Ryton R-4-230NA
t	Teplota [$^{\circ}\text{C}$]
s	Tloušťka stěny [m]
S	Plocha vzorku [m^2]
S_z	Plocha, na níž dochází ke ztrátám [m^2]
S1	Směs obsahující 33,3 hm. % směsi T
S2	Směs obsahující 66,7 hm. % směsi T
SE	Secondary electrons
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
T	Therma-Tech X TT9200-8706 EC
T	Propustnost
T	Teplota [K]
T_c	Teplota krystalizace [K]
T_g	Teplota skelného přechodu [K]
T_m	Teplota tání [K]
TG	Termogravimetrický
TGA	Termogravimetrická analýza
UV	Ultrafialové záření
UTB	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
∇T	Gradient teploty [$\text{K}\cdot\text{m}^{-1}$]
\bar{x}	Aritmetický průměr
α_k	Součinitel přestupu tepla [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$]
δ	Tloušťka vzorku [m]

ρ	Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
λ	Součinitel tepelné vodivosti [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
λ_c	Součinitel tepelné vodivosti kompozitu [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
λ_p	Součinitel tepelné vodivosti polymerní matrice [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
λ_f	Součinitel tepelné vodivosti plniva [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
∂	Parciální derivace
ϕ	Objemový zlomek plniva
σ	Směrodatná (standardní) odchylka
τ	Čas [s]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Srovnání amorfnní a semikrystalické struktury polymerů. [7].....	14
Obr. 2 Model ploché desky pro kombinovaný mechanismus sdílení tepla. [10].....	16
Obr. 3 Princip metody MTPS. [15].....	21
Obr. 4 Strukturní vzorec PPS. [22]	24
Obr. 5 Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru plniva. [26]	26
Obr. 6 Kubická mřížka diamantu. [30]	31
Obr. 7 Struktura grafitu. [30].....	31
Obr. 8 Struktura grafenu. [35]	32
Obr. 9 Uhlíkové nanotrubiice v různých provedeníích. [38]	33
Obr. 10 Schéma vstřikovaciho stroje se šnekovou plastikací. [46]	38
Obr. 11 Procesor. [49].....	40
Obr. 12 Chladičí díl z termoplastu pro LED osvětlení. [50].....	41
Obr. 13 Hnětič Brabender. [vlastní zdroj]	46
Obr. 14 Rámeček pro lisování s dvojnásobnou formou válcového tvaru. [vlastní zdroj]	47
Obr. 15 Vylisované vzorky určené pro měření tepelné vodivosti. [vlastní zdroj].....	48
Obr. 16 Vstřikovací stroj Mitsubishi MET 180 III. [vlastní zdroj]	49
Obr. 17 Dvojnásobná forma pro vstřikování s kvádřovým tvarem dutiny. [vlastní zdroj]	49
Obr. 18 Termogravimetrický analyzátor TA Q500. [vlastní zdroj].....	50
Obr. 19 TG křivka materiálu Therna-Tech X TT9200-8706 EC. [vlastní zdroj]	51

Obr. 20 Skenovací elektronový mikroskop VEGA LMU TESCAN. [54].....	52
Obr. 21 SEM materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC po TGA s detekcí sekundárních elektronů. [vlastní zdroj].....	53
Obr. 22 SEM materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC po TGA s detekcí odražených elektronů. [vlastní zdroj].....	53
Obr. 23 Výsledné spektrum prvků analyzovaného vlákna. [vlastní zdroj].....	54
Obr. 24 Výsledné spektrum prvků analyzovaného černého shluku. [vlastní zdroj].....	54
Obr. 25 Výsledné spektrum prvků analyzovaného materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC. [vlastní zdroj].....	54
Obr. 26 Blokové schéma měřící aparatury. [55].....	57
Obr. 27 Měření tepelné vodivosti na přístroji dle Fitche. [vlastní zdroj].....	58
Obr. 28 Analyzátor C-Therm TCi, snímač s měřeným vzorkem. [vlastní zdroj].....	60
Obr. 29 Časový průběh odchylek měřených teplot na přístroji dle Fitche vstříkovaného vzorku R ₁ . [vlastní zdroj].....	63
Obr. 30 Vyhodnocení závislosti tepelné vodivosti lisovaných kompozitů na koncentraci plniva měřených na přístroji dle Fitche.	66
Obr. 31 Vyhodnocení závislosti tepelné vodivosti vstříkovaných kompozitů na koncentraci plniva měřených na přístroji dle Fitche.	67
Obr. 32 Vyhodnocení závislosti tepelné vodivosti lisovaných kompozitů na koncentraci plniva měřených na přístroji C-Therm TCi.	68
Obr. 33 Vyhodnocení závislosti tepelné vodivosti vstříkovaných kompozitů na koncentraci plniva měřených na přístroji C-Therm TCi.	68
Obr. 34 Vyhodnocení tepelné vodivosti vstříkovaného kompozitního materiálu charakterizované pomocí obou použitých experimentálních metod.	69

- Obr. 35 Rychlost poklesu teploty v čase při měření tepelné vodivosti jednotlivých vstříkovaných kompozitů metodou dle Fitche. 71
- Obr. 36 Velikost nárůstu napětí v čase při měření tepelné vodivosti jednotlivých vstříkovaných kompozitů metodou MTPS..... 72

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Příklady tepelné vodivosti materiálů. [8]	14
Tab. 2 Tepelná vodivost různých plniv. [10; 23].....	25
Tab. 3 Vlastnosti materiálu Ryton R-4-230NA. [51]	44
Tab. 4 Vlastnosti materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC. [52]	45
Tab. 5 Výchozí kompozitní směsi, ze kterých byly vzorky vyrobeny.	45
Tab. 6 Procesní parametry vstřikovacího stroje.....	50
Tab. 7 Koncentrace plniva v připravených kompozitech.	51
Tab. 8 Prvkové složení materiálu Therma-Tech X TT9200-8706 EC.	55
Tab. 9 Nastavení parametrů softwaru TCi pro měření tepelné vodivosti.....	59
Tab. 10 Průměrné naměřené a vypočítané parametry tepelné vodivosti jednotlivých vzorků ze dvou měření na přístroji dle Fitche.	62
Tab. 11 Naměřená data z prvního měření na přístroji dle Fitche vstřikovaného vzorku R ₁	63
Tab. 12 Průměrná tepelná vodivost lisovaných a vstřikovaných kompozitů s různou koncentrací plniva měřených na přístroji dle Fitche.	64
Tab. 13 Průměrné hodnoty tepelné vodivosti jednotlivých vzorků z pěti měření na přístroji C-Therm TCi.	64
Tab. 14 Průměrná tepelná vodivost lisovaných a vstřikovaných kompozitů s různou koncentrací plniva měřených na přístroji C-Therm TCi.	65