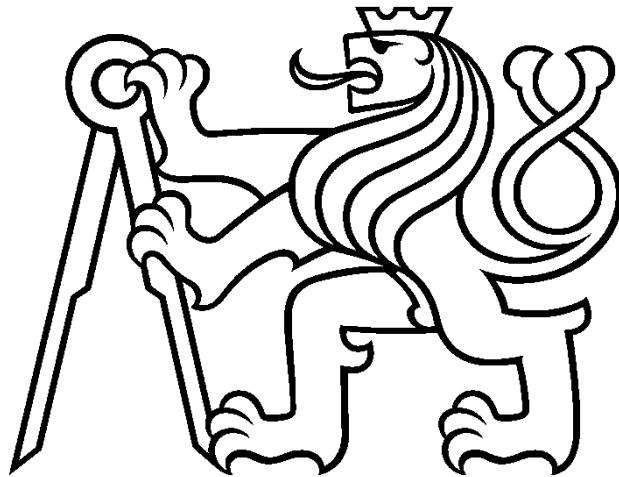


**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**



**FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ  
KATEDRA ELEKTRICKÝCH POHONŮ A TRAKCE**

**Degradace tištěných struktur vlivem klimatických podmínek  
Degradation of 3D Printed Structures due to Climatic Conditions**

**Diplomová práce**

**Vácha Matěj**

**Praha 2024**

**Vedoucí práce: Ing. Petr Veselý, Ph.D.**



## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Vácha** Jméno: **Matěj** Osobní číslo: **483803**  
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**  
Zadávající katedra/ústav: **Katedra elektrických pohonů a trakce**  
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**  
Specializace: **Elektrické pohony**

## II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

**Degradace tištěných struktur vlivem klimatických podmínek**

Název diplomové práce anglicky:

**Degradation of 3D Printed Structures due to Climatic Conditions**

Pokyny pro vypracování:

1. Zpracujte rešerši na tematiku technologie 3D tisku se zaměřením na technologii FFF, seznámte se s používanými materiály a jejich vlastnostmi. Zpracujte přehled o dosavadním stavu poznání v oblasti degradace tištěných struktur.
2. Prakticky se seznámte s FFF tiskárnou a možnostmi tisku.
3. Navrhněte podobu testovacích tělísek a experimentu, který ověří dlouhodobou stabilitu struktur vytištěných FFF technologií. Experiment proveďte.
4. Vyhodnoťte výsledky experimentu a vyvoďte praktické závěry do praxe.

Seznam doporučené literatury:

- [1] REDWOOD, Ben; SCHÖFFER, Filemon; GARRET, Brian. The 3D printing handbook: technologies, design and applications. 3D Hubs, 2017.
- [2] CANESSA, Enrique, et al. Low-cost 3D printing for science, education and sustainable development. Low-Cost 3D Printing, 2013, 11.1.
- [3] AMZA, Catalin Gheorghe, et al. Accelerated Aging Effect on Mechanical Properties of Common 3D-Printing Polymers. Polymers, 2021, 13.23: 4132.
- [4] BERGALIYEVA, Saltanat, et al. Effect of Thermal and Hydrothermal Accelerated Aging on 3D Printed Polylactic Acid. Polymers, 2022, 14.23: 5256.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

**Ing. Petr Veselý, Ph.D. katedra elektrotechnologie FEL**

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **23.01.2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **09.01.2024**

Platnost zadání diplomové práce: **22.09.2024**

Ing. Petr Veselý, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studenta



## Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne:

Podpis:



## Poděkování

Poděkování patří celé katedře elektrotechnologií, která byla ochotná mi pomoci při realizaci této práce, zejména panu Ing. Radkovi Procházkovi Ph.D. za asistenci a záruku bezpečí při zkouškách dielektrické pevnosti a panu Ing. Petru Veselému Ph.D. za celkovou ochotu při vedení práce.

## Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá optimalizací výrobních procesů pro 3D tisk, konkrétně pro technologii Fused Filament Fabrication, z hlediska odolnosti vůči degradaci vysokou teplotou a vlhkostí. Práce se skládá z rešeršní a praktické části. V rešeršní části jsou popsány některé technologie 3D tisku, polymery PLA a PC zkoumané i v praktické části a degradační vlivy, se kterými se běžně setkávají polymerní izolátory na venkovních kabelech vysokého napětí. Rešeršní část zakončují různé poznatky z výzkumu degradace tištěných výrobků. V praktické části se nachází výsledky zkoušek pevnosti v tahu, TMA a dielektrické pevnosti rozdělené dle nastavení teploty trysky, tloušťky vrstvy a procesu žíhání. Výsledky testů ukazují, že v otázce odolnosti proti stárnutí je pro PLA nejlepší volbou výrobcem doporučené nastavení a PC je možné vylepšit zvýšením teploty trysky, popřípadě žíháním.

## Klíčová slova

3D tisk, technologie Fused Filament Fabrication, stárnutí, zkouška pevnosti v tahu, termomechanická analýza, dielektrická pevnost

## Abstract

This diploma thesis focuses on optimizing manufacturing processes in 3D printing, specifically Fused Filament Fabrication technology in the aspect of resistance to aging with high temperature and humidity. This work consists of research and practical part. In the research part, some basic methods of 3D printing are described along with polymers PLA and PC examined in this thesis and degradation factors that are usually involved in the degradation of polymer insulators placed on outdoor high voltage cables. At the end of the research part, various findings from research on the degradation of printed parts are presented. In the practical part results of tensile testing, TMA, and dielectric strength tests are found and divided by settings of nozzle temperature, layer width, and process of annealing. The results of the tests show that in the question of resistance to aging, the best option for PLA is print settings recommended by the manufacturer and PC can be refined by raising the nozzle temperature, eventually by annealing.

## Key words

3D printing, Fused Filament Fabrication technology, aging, tensile testing, thermomechanical analysis, dielectric strength



# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Technologie výroby 3D tiskem</b> .....	<b>11</b>
2.1	Obecný postup při 3D tisku.....	11
2.2	SLA – stereolitografie.....	12
2.3	SLS/SLM – selective laser sintering/melting.....	14
2.4	FFF – fused filament fabrication.....	16
<b>3</b>	<b>Polymery zkoumané v praktické části</b> .....	<b>20</b>
3.1	PLA.....	20
3.2	PC.....	22
<b>4</b>	<b>Stárnutí polymerů</b> .....	<b>24</b>
4.1	Vlivy způsobující stárnutí.....	24
4.1.1	Biologická degradace.....	25
4.1.2	Namáhání korónovými výboji.....	25
4.1.3	Vliv ultrafialového záření.....	26
4.1.4	Vliv tepla.....	27
4.1.5	Vliv vlhkosti a vody.....	27
4.2	Degradace struktur tištěných technologií FFF.....	28
<b>5</b>	<b>Praktická část</b> .....	<b>30</b>
5.1	Tabulka měřených materiálů.....	30
5.1.1	Proces žíhání.....	31
5.2	Popisy experimentů a příslušných vzorků.....	32
5.2.1	Zkouška pevnosti v tahu.....	32
5.2.2	Termomechanická analýza – TMA.....	35
5.2.3	Zkouška dielektrické pevnosti.....	38
5.3	Výsledky testování materiálu PLA.....	40
5.3.1	Zkouška pevnosti v tahu.....	40
5.3.2	TMA.....	48
5.3.3	Zkouška dielektrické pevnosti.....	51
5.4	Výsledky testování materiálu PC.....	53
5.4.1	Zkouška pevnosti v tahu.....	53
5.4.2	TMA.....	60
5.4.3	Zkouška dielektrické pevnosti.....	65
<b>6</b>	<b>Závěr</b> .....	<b>66</b>
	<b>Seznam zdrojů a použité literatury</b> .....	<b>68</b>
	<b>Seznam obrázků</b> .....	<b>71</b>
	<b>Seznam tabulek</b> .....	<b>73</b>

# 1 Úvod

Aditivní výroba a 3D tisk obecně se již několik let poměrně rychle rozšiřuje jak v odborných kruzích, tak i v každodenním životě široké veřejnosti. Už dávno neplatí, že vlastnit 3D tiskárnu vyžaduje vysokou vstupní investici, dnes si poměrně kvalitní přístroj i materiál potřebný pro tisk může dovolit spousta lidí. Situace je dokonce taková, že pro někoho může být 3D tisk hobby nebo i malý zdroj příjmu spočívající ve výrobě speciálně tvarovaných předmětů, které by v závislosti na poptávce bylo dražší vyrobit masovou výrobou. V průmyslu se 3D tisk často využívá na prototypování, popřípadě se výtisky mohou použít jako náhrada za jednotky určitých součástí, které bývají běžně vyrobeny jiným způsobem. Pokud si to situace žádá, tak je 3D tisk možno využít i třeba na vodičích vysokého napětí jakožto dočasná náhrada za funkčně znehodnocené části izolátorů.

Čím větší je obecné povědomí o výhodách 3D tisku při výrobě maloobjemových sérií, tím se zvyšuje i povědomí o problémech spojených s kvalitou daných produktů. Problematika kvality výtisků 3D tisku je velmi náročná. Konkrétně pro tzv. technologii Fused Filament Fabrication (zkratkou FFF), která je pravděpodobně tím, co si průměrný člověk představí pod spojením „3D tisk“, jsme schopni kvalitu řešit ve spoustě oblastí, počínaje např. skladováním vstupního materiálu přes technický stav tiskárny po mnoho různých nastavení samotného tisku. Kvalitou zde nejsou myšleny pouze mechanické vlastnosti nebo dodržení tištěných rozměrů, ale například i odolnost vůči vlivům způsobující degradaci funkcí daného výtisku.

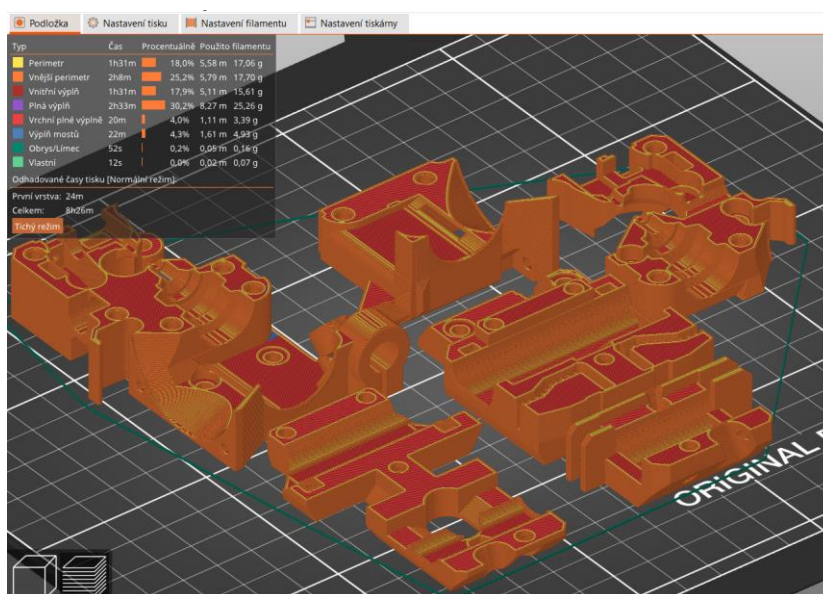
Právě otázka odolnosti stárnutí materiálu a s tím spojené degradaci je řešena v této práci. Konkrétněji se jedná o stárnutí způsobené především okolními vlivy, dobrým příkladem jsou venkovní aplikace, kdy už střídání dnu a noci během čtyř ročních období je pro některé materiály velmi náročné, pokud se očekává delší životnost. Počasí není zdaleka jediným činitelem. V rámci této práce budou vzorky vytištěné pomocí FFF technologie podrobeny umělému stárnutí vysokou teplotou a vlhkostí a bude zkoumáno zhoršení některých mechanických, tepelných a elektrických vlastností. Samotný proces tisku bude dalším důležitým faktorem – v této práci bude vytisknuto několik variant vzorků, konkrétně studenější a teplejší tryskou, než je doporučeno. Kromě nastavení tisku existují i další procesy po výrobě, které mohou zlepšit odolnost vůči stárnutí, příkladem je žihání, kterým si také jedna skupina vzorků projde. Cílem práce je tedy zkoumat vliv různých tiskových konfigurací (jmenovitě teplota tiskové trysky a tloušťka vytisknuté vrstvy) a procesů na změně chování před a po umělém stárnutí, vyhodnoceno to bude pomocí výsledků různých experimentů.

## 2 Technologie výroby 3D tiskem

V praxi se již používá mnoho různých technologií aditivní výroby. Obecně je možné o aditivní výrobě tvrdit, že je výrobek postupně tvořen vrstvou po vrstvě až do konečné podoby. Na rozdíl od formativní či subtraktivní metody nebývají tyto metody vhodné pro hromadnou výrobu, častěji jsou využity spíše u prototypů. To je způsobeno poměrně vysokým rozptylem vlastností vyrobených kusů zároveň s velice dlouhou dobou výroby. Účelem této kapitoly je přiblížit některé metody aditivní výroby s důrazem na technologii FFF, která se zkoumá v praktické části [1, 2].

### 2.1 Obecný postup při 3D tisku

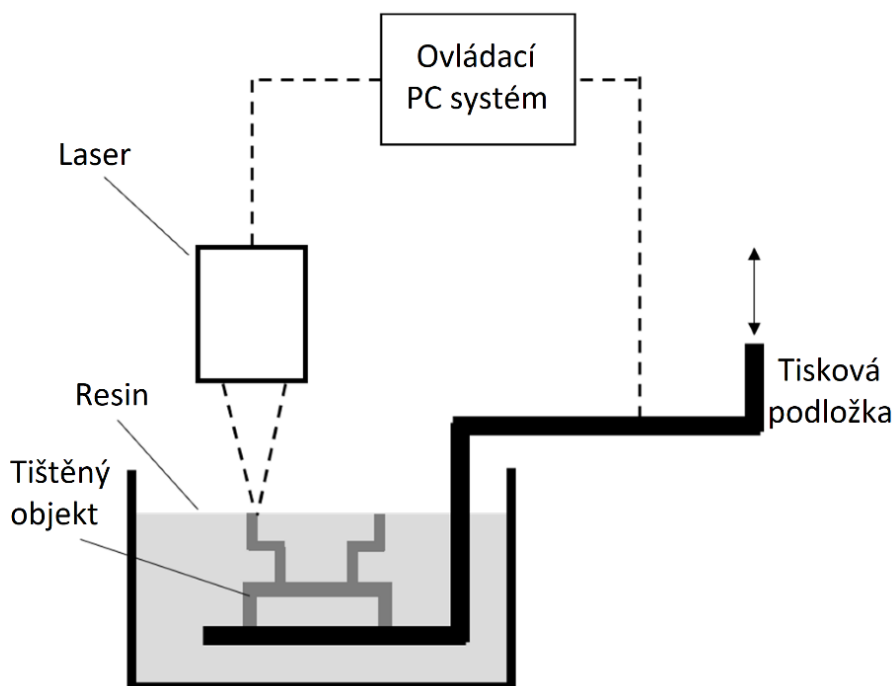
Ačkoli existuje mnoho různých technologií aditivní výroby, tak pro většinu z nich se dá aplikovat obecný popis ve třech (někdy čtyřech) krocích. Prvním krokem je požadavek na výrobu kusu dané geometrie, tedy výroba či nalezení 3D modelu ve formě CAD, STL či s jinou koncovkou. Tento model je vstupem do programu zvaného slicer. Ve sliceru se nastaví prakticky všechny parametry tisku – např. tloušťka vrstvy, rychlost, nastavení podpěr apod. či stěžejní údaje jako druh tiskárny a vstupní materiál. Slicer tato data zpracuje do formy instrukcí pro danou tiskárnu a tím se dostáváme k dalšímu kroku, čímž je samotný tisk. Průběh tisku je různý pro jiné technologie, někdy je potřeba trochu dohlížet, popř. i opakovat tisk od začátku v případě nějaké komplikace a někdy je možné od tisku odejít a vrátit se až po skončení. Poslední krok není nutný pro všechny případy, jedná se o tzv. postprocessing. Během postprocessingu se na již vytisknutém kusu dělají finální úpravy, mezi které se dá zařadit odstranění podpěr a vyhlazení povrchu, malování barvami či různé povrchové úpravy pro zlepšení mechanických a chemických vlastností. [1, 2]



Obrázek 1: Ukázka modelu připraveného na tisk v SW PrusaSlicer.

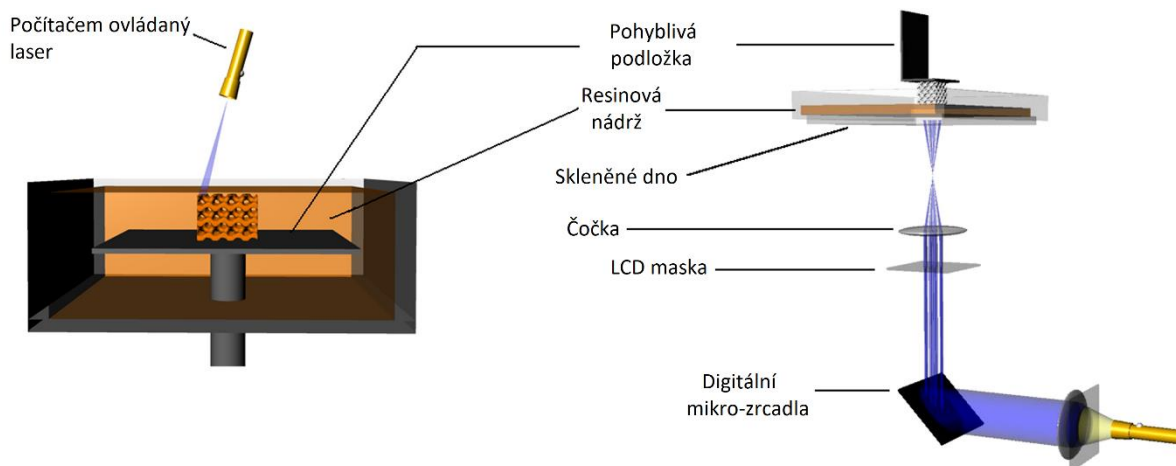
## 2.2 SLA – stereolitografie

Podstatou SLA je selektivní tuhnutí světlocitlivého kapalného materiálu zdrojem světla. Zdrojem takového světla je laserový paprsek či DLP projektor a kapalinou je tzv. resin, což je pryskyřicový materiál, ve kterém dostatečně silný světelný paprsek vyvolá chemické reakce vedoucí k jeho polymerizaci. Základní myšlenkou je tedy selektivní tvrdnutí resinu určité tloušťky na tiskovou podložku pomocí počítačem ovládaného světla. Po vytvrzení první vrstvy se podložka posune a proces se opakuje pro další vrstvy až do konce. Tloušťku je možno řídit pomocí doby vystavení světla nebo předanou energií. [3, 4]



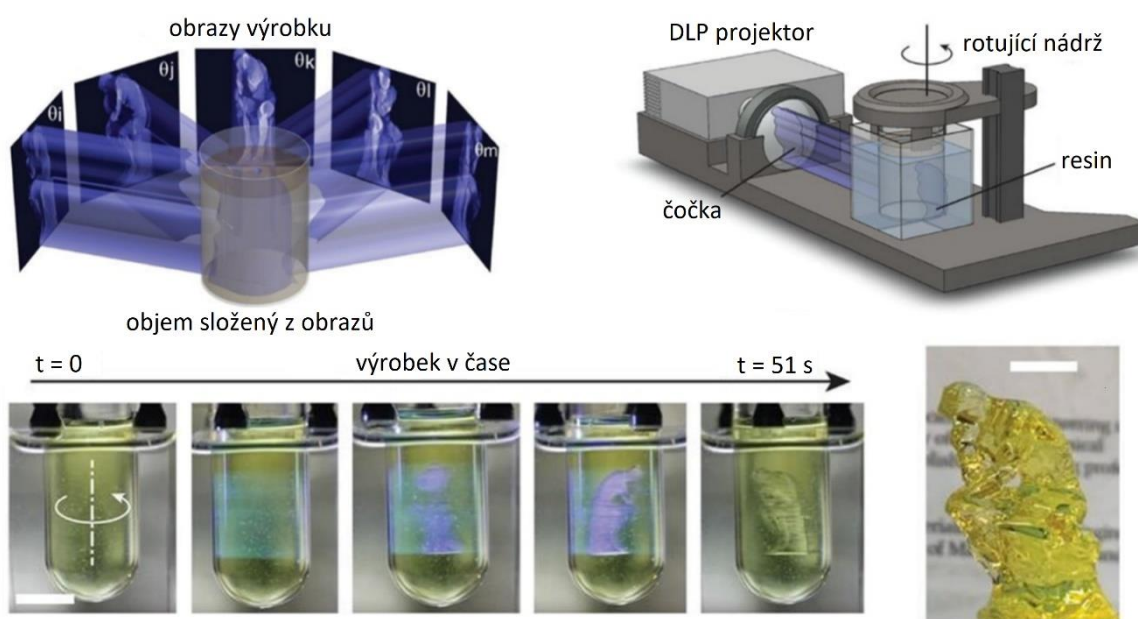
Obrázek 2: Jednoduché schéma SLA tiskárny při tisku [3].

V praxi se vyskytují dva možné způsoby konstrukce SLA tiskáren – tzv. bottom-up a top-down. Bottom-up tiskárna funguje jako na obr. 1, výtisky jsou tvořeny na podložce ponořené v resinu a osvit dopadá na resin shora. U top-down tiskáren se osvětluje tenká vrstva mezi podložkou či ztuhlým resinem a průhledným, neadhezivním dnem nádrže. V tomto případě tedy podložka během tisku stoupá oproti klesání u bottom-up tiskáren. [4]



Obrázek 3: Bottom-up (vlevo) a top-down (vpravo) SLA tiskárna [4].

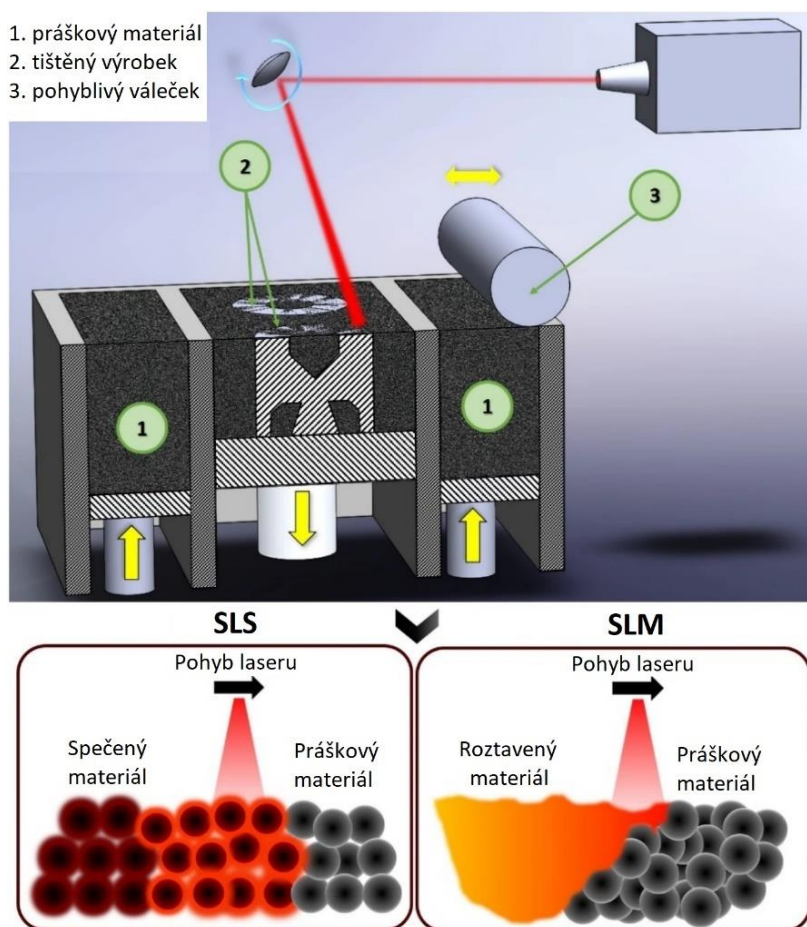
Tisk samotným laserovým paprskem je v dnešní době už velice pomalý. Rychlejším způsobem je například využití fotomasky, kde světlo prosvítá pouze na místa, kde by v ten moment měla tvořit vrstva. Jako masku je možno použít LCD displej, ovšem při tomto řešení se mohou vyskytnout problémy s rozlišením. Kvalitnější řešení je použití tzv. digitálních mikro-zrcadel (DMD, digital micromirror device) vyvinutých firmou Texas Instruments, což je pole až několika milionů zrcadel ovladatelných nezávisle na sobě. Jedna z moderních metod je například volumetric SLA, která je zajímavá tím, že netvoří po vrstvách, ale rovnou celé kusy. Volumetric SLA spočívá v tom, že válcovou nádobu s resinem ozařujeme takovým světlem, aby polymer ztuhl do tvaru požadovaného výrobku při pohledu z daného úhlu otočení. Tímto způsobem jsme schopni za velice krátkou dobu vyrobit poměrně přesný kus. [3]



Obrázek 4: Průběh tisku volumetric SLA se schématem tiskárny a principem tvorby modelu [3].

## 2.3 SLS/SLM – selective laser sintering/melting

Technologie SLS a SLM se sobě velice podobají, obě jsou prakticky stejné až jeden stěžejní rozdíl při výrobě vrstvy tištěného předmětu. SLS i SLM využívají jako vstup prášek, který je dnes možné vyrobit ze velkého množství materiálů. Nejčastější bývají prášky polymerové, ovšem existují i speciální tiskárny s kovovými prášky – příkladem jsou třeba různé železné či ocelové prášky nebo titan, hliník a nikl a jejich slitiny, takové technologie se značí DLMS (direct metal laser sintering) – dále je pak možné vyrábět z prášků keramických [2]. Při tisku SLS či SLM je prášek umístěn v nádobě s tiskovou podložkou, kde je zdrojem tepla (např. laserem s optickou soustavou pro odražení) zpracován tak, aby se z prášku v dané pozici stalo pevné těleso až do podoby první vrstvy tištěného kusu. [5, 6]



Obrázek 5: Technologie tisku SLS/SLM a rozdíl mezi nimi [5].

Rozdíl mezi SLS a SLM je v tepelném zpracování, kdy SLS prášek zahřeje těsně pod bod tání a jednotlivé částice prášku vlivem tepla spéká (sintruje) dohromady v jednotný celek. Oproti tomu, metoda SLM svůj prášek zahřívá na teplotu, kdy dojde k lokálnímu roztavení. Po dokončení první vrstvy sníží tisková podložka svoji polohu o tloušťku jedné vrstvy a mechanismus tiskárny (například pojízdný váleček) zajistí rozprostření dalšího prášku na podložku a proces může začít znovu. [5, 6]

SLS nebo SLM tisk je výhodný pro výrobu geometrických tvarů s převisem, protože prášek nevyužitý pro zpevnění vrstvy automaticky plní funkci podpěr, které by byly třeba u ostatních technologií. Na druhou stranu, mít výrobek takto zasypaný po celou dobu tisku není ideální pro výrobky s dutinami, které tak zůstanou vyplněné neztvrdnutým práškem, což není z hlediska designu kusu či ceny za tento nevyužitý materiál. Sypký materiál se v dutinách může nechat nebo je možné výrobek navrhnout s dírami, ze kterých by se vše nechtěné vysypalo. Průběh tisku je možné řídit pomocí výkonu tepelného zdroje, rychlostí paprsku, tloušťkou vrstvy či roztečí mezi dopadajícími paprsky. [2, 6]

Z popisu obou metod je jasné, že výsledky se mezi sebou budou lišit. Sintrované výrobky často trpí velkou pórovitostí, obzvláště v případech technologie SSS (solid state sintering), kde se během tisku materiál vyskytuje převážně v pevném skupenství. Proces SSS je zároveň časově náročný a samotný prášek se musí během tisku zahřívat. Lepší variantou je tzv. LPS (liquid state sintering), kde se během tisku materiál spéká za přítomnosti kapalně fáze. LPS spočívá buď v přidání prášku s nižší teplotou tání nebo využitím prášku již legovaného materiálu [7]. Tavení prášku během SLM má také svoje výhody a nevýhody. Výhoda oproti SLS je větší hladkost povrchu, a především zachování téměř celé hustoty materiálu (hustota výrobku je více než 99 % hustoty původního materiálu). Nevýhodnou vlastností je možný výskyt nestabilních tavenin, které mohou vést k defektům na výrobku, kdy vlivem teplotního gradientu a tlaku dochází k delaminaci či kroucení. Kromě tavení dochází i k vypařování částic z prášku a ty mohou zkomplikovat průchod paprsku na podložku a zhoršit celý průběh tisku. Bylo již řečeno, že SLM nepotřebuje podpěry, ale pro některé útvary je kvůli chlazení výhodné tyto podpěry také vyrobit. [2, 5, 6]



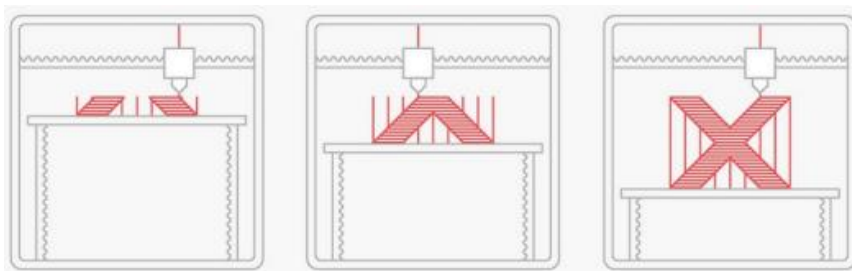
Obrázek 6: Součástka vyrobená pomocí technologie SLS [2].



Obrázek 7: Součástka vyrobená pomocí technologie SLM [2].

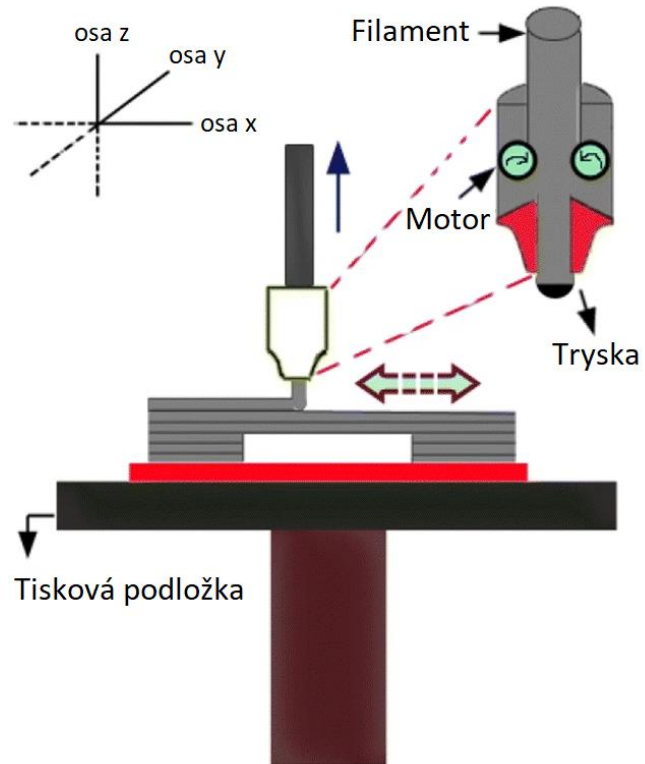
## 2.4 FFF – fused filament fabrication

Technologie FFF (někdy FDM – fused deposition modeling) je v současnosti nejpoužívanější metodou 3D tisku, zároveň všechny výtisky vyrobené v rámci této práce budou právě na FFF tiskárně. Při této technologii se využívají především termoplasty jako vstupní materiál (filament). Filament je během tisku připraven v nějaké formě zásobníku – například navinutý na cívce – zatímco je pomocí motorů v tiskové hlavici nepřetržitě dopravován až dovnitř zahřáté trysky. Během cesty tiskovou hlavicí, která bývá vybavena zahřívacím prvkem, a především tryskou se filament vlivem vysokých teplot stává kapalným a v tomto skupenství je z trysky vytlačen na tiskovou podložku, kde tuhne. Tryska takto obkreslí celý obsah první vrstvy a poté buď sama změní svoji polohu ve směru osy z nebo se sníží podložka a je možné začít tisknout další vrstvu. Pro zlepšení mechanických vlastností se mění orientace tisku jednotlivých vrstev, tedy pokud tryska nanáší vrstvu pohybem rovnoběžným s nějakou hranou podložky, tak tu příští nanese pohybem kolmým na tu samou hranu, popř. pokud se tryska pohybuje šikmo pod úhlem  $45^\circ$ , tak další vrstva bude pod úhlem  $135^\circ$ . [1, 8]

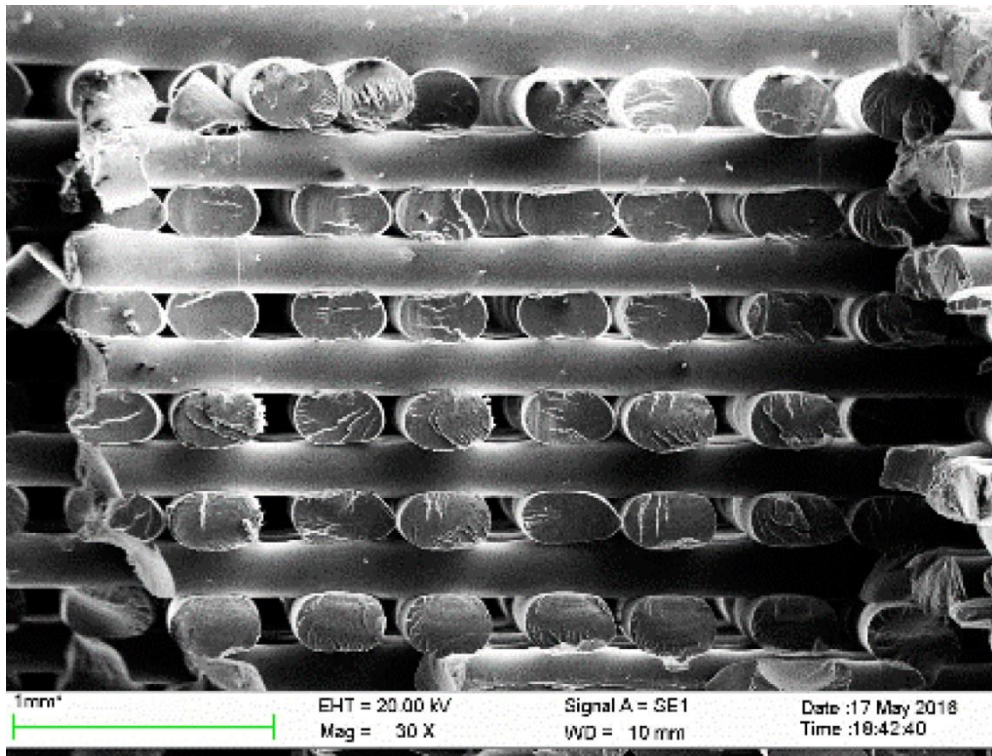


Obrázek 8: Průběh tisku technologie FFF [2].





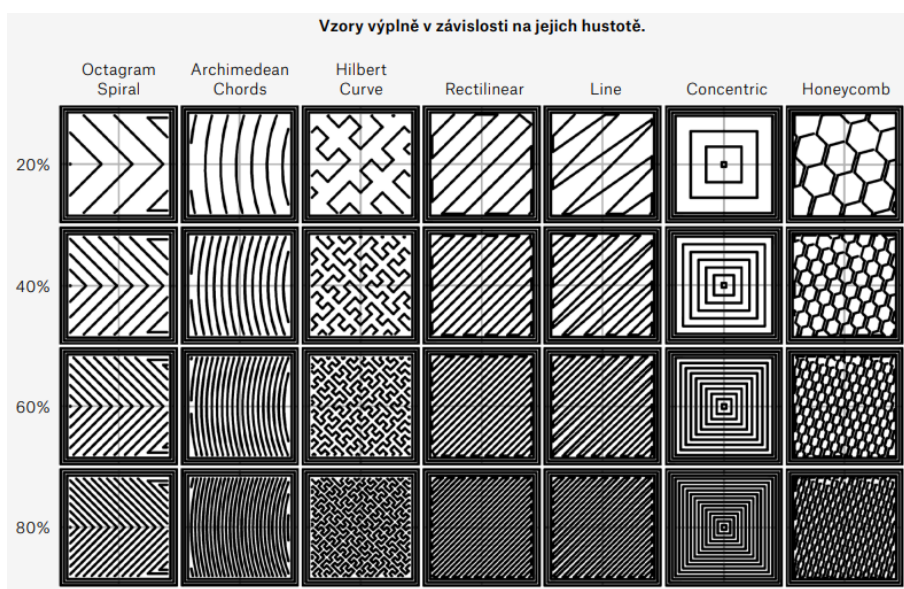
Obrázek 9: Schéma 3D tiskárny technologie FFF [8].



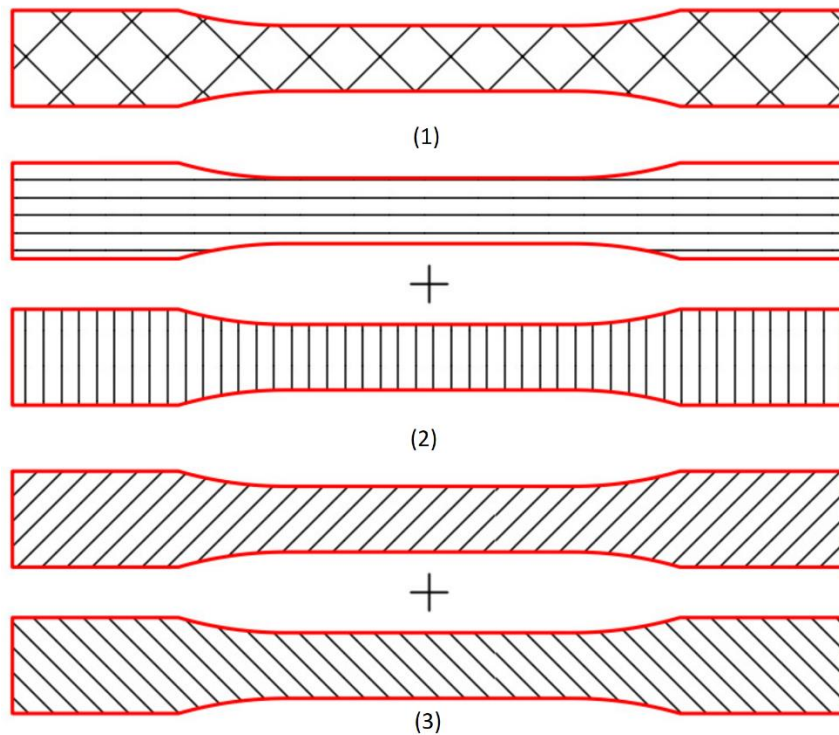
Obrázek 10: Mikroskopický snímek vrstev na řezu výrobku z FFF tiskárny [9].

Bylo řečeno, že jako filament se používají termoplasty, to ovšem není jediný druh materiálu, který FFF tisk může využít. Filamenty mohou být vytvořeny například z kompozitních materiálů již zmíněných termoplastů, bioplastů nebo dokonce i z kovových slitin s dostatečně nízkou teplotou tání [10]. Mezi nejčastěji používané čisté termoplasty patří například PLA, ABS nebo PC. PLA (polylactic acid – polymléčná kyselina) je biologicky odbouratelný polymer s velice dobrými tiskovými vlastnostmi, ale nepříliš dobrými mechanickými a tepelnými. Oproti tomu ABS (akrylonitrilbutadienstyren) či PC (polykarbonát) mají lepší tepelné a mechanické vlastnosti, tiskne se s nimi však hůře. Pro zlepšení některých vlastností byly a jsou vyvíjeny kompozitní materiály těchto i dalších polymerů. Příkladem může být například přidání uhlíkových vláken do PC pro zlepšení mechanických odolností, přidání diamantových částic do ABS pro výrobu materiálu na ohřívací/chladicí cívky nebo přidání wolframových částic do PC pro aplikace v ochranně vůči škodlivému záření. Bioplasty již mají také své kompozity, ve většině případů se jedná o PLA dotované nějakou další biologicky odbouratelnou či recyklovatelnou látkou – dřevní moučka, PHA (polyhydroxyalkanoáty) nebo MCC (mikrokrytalická celulóza). [9, 11]

Na samotném tisku nalezneme mnoho parametrů, které se podílí na celkové spolehlivosti vyrobeného kusu. Běžnými údaji, které se na tisk nastavují, jsou například tloušťka tištěné vrstvy, teplota trysky a podložky (pokud je podložka vyhřívána) během tisku nebo rychlost pohybu trysky. Nesprávné zadané parametry mohou zapříčinit i kompletně zmařený tisk. Kromě těchto pokynů pro tiskárnu existují i různá nastavení tvorby samotného výrobku – veliký vliv na vlastnosti má podíl a vzor výplně objemu tištěného objektu nebo sklon, jakým směrem se objem vyplní. Některé případy vzorů výplně či sklonu vyplnění jsou na následujících obrázcích. [1, 12]



Obrázek 11: Různé vzory výplně pro dané hustoty vyplněného objemu stěny při tisku [1].



Obrázek 12: Tři různé způsoby vyplnění výtisků [12].

Výtisky z FFF tiskáren mají obecně několik společných kladných i záporných vlastností. Velkou výhodou je poměr ceny a kvality, který je dán především dnešní dostupností těchto tiskáren i filamentů. Výrobky jsou na svoji cenu poměrně odolné a tiskárny jsou schopny tisknout i poměrně složité tvary. Mezi zápory patří například nerovnost povrchu (zvláště povrchu, na kterém byly přidány podpěry během tisku), anizotropní mechanické vlastnosti nebo kroucení vlivem náhlé změny teploty. Kroucení bývá častější u filamentů s větší tepelnou odolností (ABS, PC) a je možné jej omezit snížením teplotního gradientu, například vyhříváním tiskovou podložkou, výtiskem stěny okolo samotného výrobku pro lepší izolaci od okolí nebo celý tisk provádět v uzavřeném boxu. [1, 2]



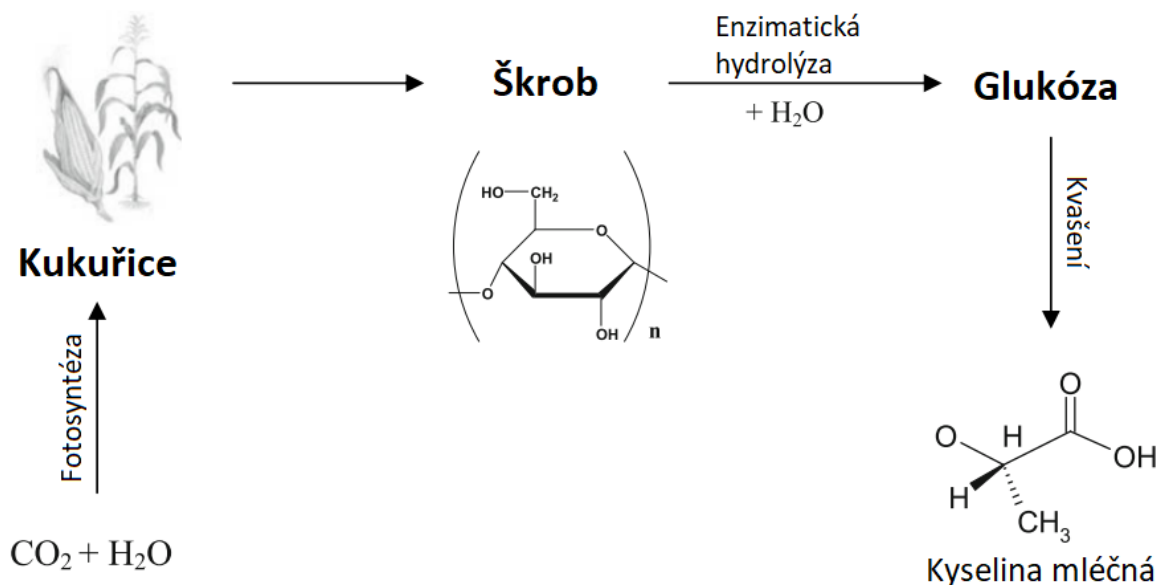
Obrázek 13: Ukázka možného kroucení tištěného materiálu vlivem teplotních rozdílů [2].

### 3 Polymery zkoumané v praktické části

V této kapitole se blíže popíší materiály, které figurují v praktické části dokumentu, konkrétně PLA a PC. Oba polymery jsou dnes hojně využívány pro tisk technologií FFF. Kvůli rozdílu v jejich vlastnostech byly vybrány právě tyto filamenty.

#### 3.1 PLA

PLA neboli polylactic acid (česky kyselina polymléčná, vzorec molekuly PLA je  $[C_3H_4O_2]$ ) je označení pro syntetický polymer založený na kyselině mléčné, jež je zároveň kompletně biologicky odbouratelný a vyrobený z ročně obnovitelných zdrojů. PLA spatřilo světlo světa poprvé v roce 1932, kdy jej vyrobil americký chemik Wallace Carothers. Základem při výrobě PLA je látka, ze které jsme schopni získat kyselinu mléčnou, to může být například škrob z kukuřice, rýže, obilí nebo melasa (odpadní produkt po výrobě cukru z cukrové řepy). Škroby je potřeba ještě pomocí enzymatické hydrolýzy převést na cukry. Glukóza je následně mikroorganismy převedena na kyselinu mléčnou v procesu kvašení. Pod vysokým vakuem a tlakem využil Carothers pro polykondenzaci kyseliny mléčné rozpouštědlo, které extrahuje vodu vytvořenou kondenzací během reakce. [13]



Obrázek 14: Postup výroby kyseliny mléčné z kukuřice [13].

Způsob výroby popsany v minulém odstavci je již dnes zastaralý, výrobci v současnosti využívají proces zvaný polymerizace za otevření kruhu cyklického dimeru kyseliny mléčné. Polymerizace za otevření kruhu (ring opening polymerization, ROP) je složitá a hojně využívaná metoda při moderní výrobě polymerů, protože dovoluje řídit vlastnosti jako molekulovou hmotnost či architekturu polymeru. [13, 14]

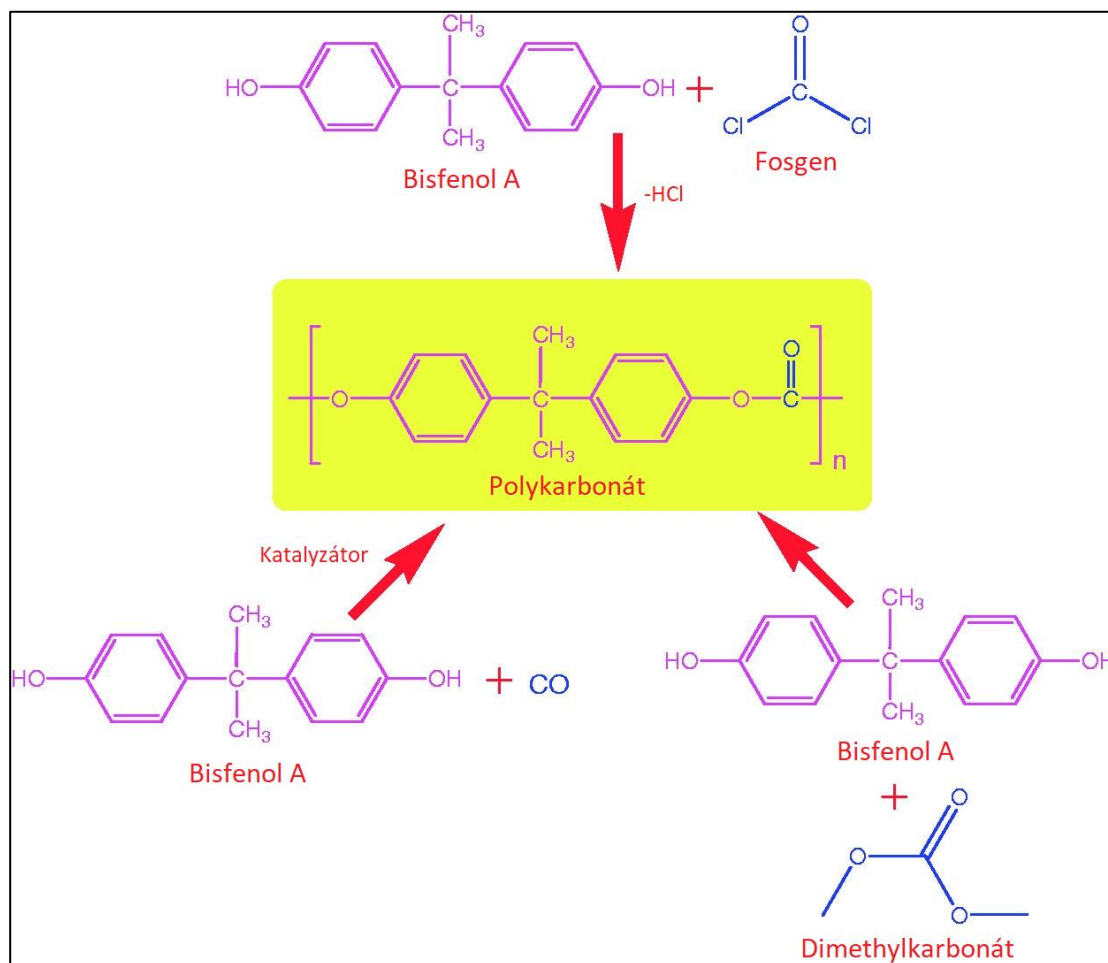
Zpočátku bylo kvůli poměrně vysoké ceně PLA využíváno pouze pro zdravotnické účely jako výroba vstřebatelných implantátů. Dnes už je mnohem jednodušší vyrobit kyselinu mléčnou ze škrobu, tudíž se produkční cena výrazně snížila. Díky tomu se rozšířilo využití v medicíně, třeba při tzv. systému cíleného podávání léků, kdy se do matrice biologicky odbouratelného PLA rovnoměrně rozdělí látka jako proteiny či peptidy, ale zároveň PLA našlo uplatnění při výrobě obalů v potravinářství či jednorázového příboru (PLA je netoxické pro lidský organismus) a především jako vstupní materiál do FFF 3D tisku. Ve formě vláken můžeme tento polymer nalézt například v polštářích, matracích či sportovním oblečení. PLA je poměrně tuhé a křehké oproti jiným komerčně využívaným plastům. Možnou kompenzací těchto vlastností je plastifikace vlastními monomery, tím se výrazně zvýší pružnost za cenu kratší doby skladovatelnosti. [13, 15]



Obrázek 15: Fotografie plastových lahví vyrobených z PLA [16].

## 3.2 PC

PC neboli polykarbonáty (chemický vzorec molekuly je  $C_{16}O_3H_{14}$ ) je označení pro skupinu termoplastů obsahující estery kyseliny uhlíčitě ve svém složení. Tyto polymery jsou využívány jako tzv. technické plasty kvůli jejich pevnosti, houževnatosti a průhlednosti, zároveň jsou jednoduše zpracovatelné a tepelně i mechanicky tvarovatelné. První zmínka o aromatických (areny) polykarbonátech je již přes 120 let stará, tehdy se polymer vyrobil pomocí reakce aromatických látek hydrochinon ( $C_6H_4(OH)_2$ ) či resorcinol (stejný vzorec jako hydrochinon) s fosgenem ( $COCl_2$ ) v aromatické kapalině zvané pyridin ( $C_5H_5N$ ). Takto vyrobené polykarbonáty byly ovšem křehké a těžko zpracovatelné. Skvělé výsledky v poli aromatických polykarbonátů přineslo použití sloučeniny bisfenol A (BPA) v roce 1953. Právě tento způsob výroby poskytl polykarbonátům ty vlastnosti, díky kterým se využívá jako technický plast. Na následujícím obrázku jsou tři způsoby výroby aromatického polykarbonátu s využitím BPA. [17, 18, 19]



Obrázek 16: Tři možné způsoby výroby aromatických polykarbonátů s využitím BPA [17].

Kromě aromatických se dnes vyrábí i alifatické polykarbonáty. Výroba alifatických PC je poměrně šetrná k životnímu prostředí, protože jedním ze základních stavebních prvků je oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ), který reaguje s epoxidem v procesu zvaném kopolymerace. Tato metoda spočívá v otevření kruhu epoxidu, který v tomto stavu reaguje s  $\text{CO}_2$  za přítomnosti kovu či kovového oxidu jako katalyzátoru. Z hlediska malé toxicity a velké hojnosti se využívají kovové prvky jako hořčík, hliník či zinek. [17, 19]

Celosvětově jsou PC využívány poměrně intenzivně. Už v devadesátých letech minulého století bylo běžné, že trh ročně pojmul i tisíce tun vyrobeného PC. V dnešní době můžeme tyto polymery využít v úložišti dat, v automotive, v letectví nebo jako dielektrický materiál, konstrukční materiál či neprůstřelné sklo. Nutno dodat, že například v automotive se tyto plasty používají v aplikacích, ve kterých očekáváme relativně malé namáhání – příkladem jsou čočky čelních skel (relativně velice lehké kusy), ovšem je potřeba dodat povrchové ochrany pro zlepšení ochrany proti škrábancům. Mezi další nevýhody PC patří například náchylnost ke koroznímu praskání pod napětím za přítomnosti vlhkosti či slané vody, nedostatečná odolnost vůči povětrnostním vlivům a průmyslovým rozpouštědlům. Vylepšení fyzikálních vlastností je možno dosáhnout přidáním zpevňujícího materiálu, tedy vytvořením PC směsi. Přídavným materiálem může být například PE (polyethylen), PMMA (polymethylmethakrylát) nebo PVC (polyvinylchlorid). [18, 19]



Obrázek 17: Skla různé tloušťky vyrobené z polykarbonátu [20].

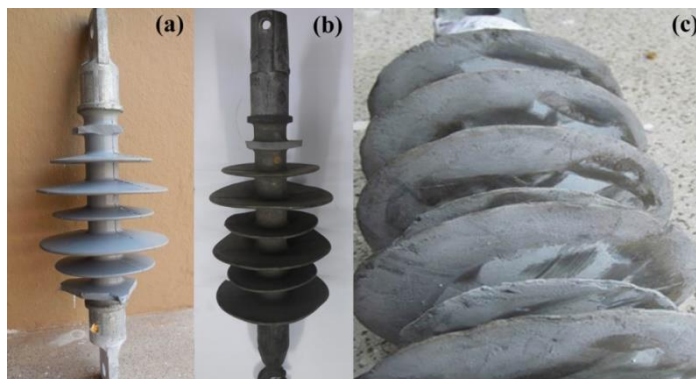
## 4 Stárnutí polymerů

Stárnutí je nevratný děj, ve kterém v materiálu dochází ke změnám fyzikálních a chemických vlastností. Tyto změny nastávají poměrně velice pomalu, pokud není objekt vystaven extrémním podmínkám po dobu životnosti. Výsledkem procesu stárnutí je postupná ztráta požadovaných funkcí materiálu – zkráceně degradace – která vyústí až na úplnou destrukci. [21, 22]

### 4.1 Vlivy způsobující stárnutí

Na planetě Zemi neexistuje místo kompletně bez všech vlivů způsobujících stárnutí materiálů. Jedno z nejhorších prostředí z hlediska stárnutí a degradace v rámci průmyslového využití je prostředí venkovní, kde na výrobky „útočí“ nejen počasí všech čtyř ročních období, ale dochází i ke kontaktům s místní faunou a flórou. Zbytek vlivů způsobujících stárnutí pochází od samotného provozu, ty mohou mít mechanický či elektrický charakter. Je důležité dodat, že jednotlivé vlivy nemají většinou na stárnutí tak veliký vliv jako jejich kombinace a díky tomu je v některých případech velice efektivní omezení pouze jednoho konkrétního vlivu pro prodloužení životnosti. [21, 22, 23]

Dobrym příkladem produktu, na který působí mnoho vlivů urychlujících degradaci a zároveň je na něj kladen důraz na kvalitu, je izolátor na vedení vysokých napětí. Izolátory se většinou nachází ve výšce několika metrů nad zemí. Prvním faktorem ovlivňující životnost není žádný z vlivů stárnutí, nýbrž samotný izolátor – konkrétně polymerové izolátory bývají kompozity, ve kterých se vlivem vadné výroby mohou objevovat nečistoty napomáhající ostatním vlivům stárnutí. Druhým faktorem jsou již zmíněné vlivy způsobující stárnutí, konkrétně v případě izolátorů vysokého napětí se degradace urychluje – vlivem teploty, vlhkosti (vody), kyslíku, atmosférických nečistot, mikroorganismů, ultrafialového světla, elektrického napětí, korónových výbojů a dalších. Některé budou v následujícím textu osvětleny blíže. [21, 22, 23]



Obrázek 18: Fotografie nového (a), použitého (b) a vadného (c) polymerového izolátoru [24].



#### 4.1.1 Biologická degradace

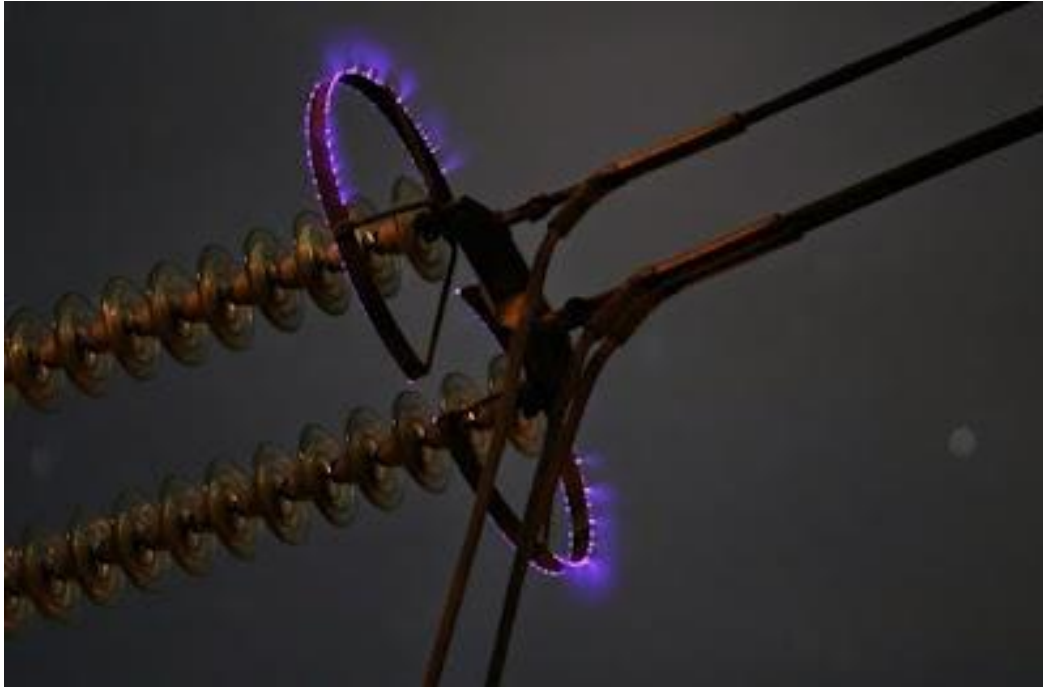
Nebezpečí napadnutím různými mikroorganismy není možné u polymerových izolátorů zanedbat, protože polymery jako takové jsou z chemického hlediska organické látky. Mikroorganismy ke svému životu potřebují pouze vodu a živiny, popř. sluneční svit, díky tomu se s nimi můžeme setkat prakticky všude. Zástupci napadající izolátory jsou mikroskopické řasy, houby a lišejníky. Řasy jsou jednoduché rostliny šířící se skrze vodu, vítr a pohyb zvířat i v arktických podmínkách. Rozmnožují se za vhodné teploty, vlhkosti a osvětlení Slunce a potravu si zajišťují fotosyntézou. Houby jsou pro izolátory horší zprávou – nejsou schopny si zajistit živiny fotosyntézou, proto jsou nuceny ji vstřebávat z okolí. Okolím zde představuje povrch izolátoru, který jsou houby schopné rozpustit pomocí enzymů. Lišejníky jsou výsledkem symbiózy řas a hub. Kolonie těchto mikroorganismů způsobují mimo jiné znečištění povrchu izolátoru; zvýšení gradientů pH hodnot, redoxního potenciálu a koncentrací kyslíku a solí (ústící v korozi); navlhnutí materiálu a odbarvení povrchu. [21, 22]



Obrázek 19: Vizuální průběh biodegradace PLA kompostování při zvýšené teplotě a vlhkosti prostředí [21].

#### 4.1.2 Namáhání korónovými výboji

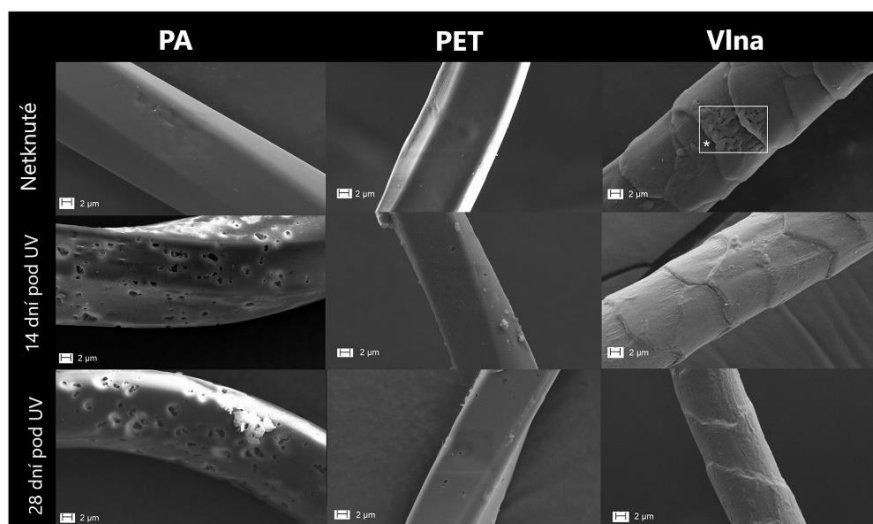
Korónovým výbojům se na vedení vysokých napětí v reálném světě nevyhneme. Korónové výboje jsou důsledkem nehomogenity elektrického pole mezi elektrodami, kdy již před přeskokovým napětím dochází k optickým a akustickým projevům částečných výbojů. Pro izolátory na dostatečně vysoké napěťové úrovni jsou tyto výboje jistotou už jen kvůli geometrii, která způsobí, že pole okolo izolátoru je poměrně nehomogenní. Výboje cestují vzduchem, jejich generace je tedy ovlivněna např. hustotou a vlhkostí okolní atmosféry, dalším důležitým faktorem je hrubost povrchu – čím hladší povrch, tím jsou horší podmínky pro generaci koróny (je potřeba vyšší napětí). Koróna vystavuje izolátor intenzivnímu elektrickému namáhání chemické degradaci, protože výboje provází generace teplo, UV záření (viz další podkapitola) a agresivní plyny jako ozón či oxid dusičitý. [22, 25]



Obrázek 20: Korónový výboj na vedení VN [25].

#### 4.1.3 Vliv ultrafialového záření

Podobně jako mikroskopickým řasám a houbám, tak i světlu se žádná venkovní aplikace nevyhne. Není žádným překvapením, že největším zdrojem UV světla je Slunce, ovšem u izolátorů je potřeba počítat i s různými výboji a oblouky, které s sebou přináší vysoké napěťové úrovně. Konkrétně pro polymerové izolátory je škodlivá světelná energie o vlnové délce 270 až 320 nm – toto pásmo nepředstavuje ani 5 % celkové energie ze Slunce dopadající na povrch planety. Pokud dopadne UV záření vhodné vlnové délky na povrch polymeru, tak je zde možnost, že paprsky přetrhají vazbu mezi dvěma atomy a rozloží řetězec molekul na menší celky. Menší celky řetězců jsou mnohem náchylnější k reakci s kyslíkem v okolní atmosféře – nastává tzv. fotooxidace. Proces oxidace začíná vždy na povrchu a časem se vliv UV záření prohlubuje a rychlost závisí na intenzitě a konkrétním vlnovém spektru osvitů. V kombinaci s tepelným či mechanickým zatížením se na zoxidovaných polymerech generují trhlinky, které vyúsťují až v destrukci. U polymerů obecně je UV záření jednou z největších slabín při venkovních aplikacích a vybavení polymerových součástí ochranou vůči němu výrazně zvyšuje celkovou životnost součástky. [21, 22, 26]



Obrázek 21: Mikroskopické snímky postupné degradace UV světlem u polymerů PA a PET oproti vlněným vláknům [26].

#### 4.1.4 Vliv tepla

V předchozích odstavcích byl již popsán vliv UV záření, jehož největším zdrojem je Slunce. Se slunečním světlem dochází i k předávání tepelné energie na povrch polymeru, který se je schopen tímto způsobem zahřát i na 80 °C během teplejších dní. Izolátory na vedení vysokých napětí zároveň ohřívá i přenos elektrické energie, proto je požadována poměrně vysoká odolnost vůči teplu. Proces stárnutí teplem je podobný procesu stárnutí UV záření – za přítomnosti dostatečně velkého množství tepelné energie se od molekulového řetězce štěpí terciární vodík (vodík vázaný na uhlík, který má vazbu se třemi dalšími uhlíky) a místo zaplňuje molekula kyslíku, ze které se v tomto kroku stává peroxidový radikál způsobující rozštěpení dlouhého řetězce polymeru. Výsledkem je snížení molekulové hmotnosti a změny ve struktuře a složení polymeru. V praxi to znamená, že polymerové výrobky křehnou, popraskávají, mění barvu a upadají jejich mechanické vlastnosti. [21, 27, 28]

#### 4.1.5 Vliv vlhkosti a vody

Nejčastějšími zdroji vlhkosti potažmo vody na povrchu venkovního izolátoru jsou vlhkost okolního vzduchu, orosení a déšť. Vlastností většiny polymerů je schopnost absorbovat okolní vodu. Nutno dodat, že bez absorpce vlhkosti nebo skladováním v dostatečně suchém se polymery vysuší a díky tomu se stávají tužšími a křehčími [29]. Přítomnost vlhkosti uvnitř polymeru degraduje dané polymery více způsoby a jejich projevení záleží na dalších podmínkách a vlastnostech napadeného polymeru. V závislosti na množství absorbované vlhkosti se u polymerových výrobků mění jejich rozměry, hmotnosti (přibývá voda, ubývají vodou rozpustné podíly a aditiva) a mechanické či elektrické vlastnosti. Za přítomností molekul vody dochází k hydrolýze, tedy k dalšímu způsobu rozkladu polymerových řetězců, tyto reakce jsou častější při vyšších teplotách. Další příklad degradace platí pro prostředí, kde teplota kolísá pod bod tuhnutí vody – vlivem zamrznutí absorbované vlhkosti se v pórech polymeru utvářejí mikropraskliny přispívající k zhoršení kvality výrobku. [21, 30]

## 4.2 Degradace struktur tištěných technologií FFF

Předchozí odstavce se věnují pouze celistvým plastovým výrobkům (vyrobeným např. technologií vstřikováním či lisováním), nikoliv produktům aditivní výroby, kterými se tato práce zabývá. Degradací procesy, které se týkají celistvých plastových výrobků, degradují i tištěné kusy ze stejného materiálu a velice složitým problémem je zjistit, jaký je mezi degradovanými polymerovými produkty rozdíl. Některé procesy se mohou lišit zanedbatelně a jiné mohou znamenat rozdíl měsíců až let života produktu. Problém je to složitý kvůli obrovskému množství proměnných, které se ve výrobě FFF technologií nachází, už jen při základním nastavování tisku lze měnit teplotu trysky, teplotu tiskové podložky, tloušťky vrstvy nebo rychlost tisku a náročnější uživatelé mohou ladit mnohem více prvků tisku. Ještě před nastavením tisku vstupuje do problému samotný filament, jehož složení může být modifikováno pro lepší kvalitu tisku vůči polymeru se stejným názvem používaným v masové výrobě. Následující odstavec obsahuje data o některých dohledatelných experimentech souvisejících se stárnutím FFF tištěných struktur.

Většina vědeckých článků zkoumajících vliv degradace prezentuje své výsledky na změně mechanických vlastností a prakticky u všech se testuje polymerech PLA, PETG nebo ABS, jakožto zástupci nejpoužívanějších filamentů. Prvním příkladem je měření změny rozměrů – změna rozměrů byla měřena na prstencových vzorcích z polymeru Z-ULTRAT (kompozit ABS a PC [31]), které byly vystaveny teplotním cyklům (5 hodin, teplotní rozsah -18 až 70 °C). Po 10 cyklech se potvrdilo, že se vnější průměr kusů smrští na 99,5 až 99,7 % původně naměřených hodnot [32]. Další studie otestovala vliv UV-B záření neboli záření o vlnové délce 280-315 nm. Vzorky z PLA a PETG byly ozářeny energií ekvivalentní několika měsícům venkovního pobytu a následně byla otestována pevnost v tahu a tlaku, kde se zjistilo, že PLA se zhoršilo zhruba o 6 % v obojím a PETG bylo v obou testech horší o skoro 40 % [33]. Technologie FFF najde využití i v námořnickém prostředí, například na výrobu lodních šroubů. Jeden takový lodní šroub byl vytisknut z PLA a na měsíc ponořen do simulovaného mořského prostředí – na povrchu čepelí se za tu dobu vlivem reakcí polymeru se solí vytvořily malé důlky, jejichž četnost rostla s drsností povrchu [34]. Velice zajímavá studie pro zdravotnické účely řešila rozdíl v mechanické pevnosti v tahu u vzorků vytisknutých ve směru a kolmo na směr působení napětí při zkoušce. Tyto vzorky byly vytisknuty dle normy v co nejmenším měřítku (45 mm je největším rozměrem) a stárnuté ponořením ve vodě o teplotě 37 °C pro simulaci prostředí lidského těla či 55 °C nebo 65 °C pro více informací. Během degradace byl měřen např. vliv kapaliny na střední molární hmotnost vzorku a dle toho i řízena doba ponoření – po normalizaci doby ponoření dle degradace molární hmotnosti vykazovaly oba typy vzorků podobné výsledky u všech teplot při dostatečně dlouhém procesu stárnutí. Na počátku stárnutí byl polymer mnohem více ovlivněn změnami

krystalinity a v pozdějších fázích to byla spíše redukce střední molární hmotnosti, která ovlivňovala měřené vlastnosti [35]. Poslední příklad se netýká časově náročných stárnocích procesů, ale spíše ukazuje na degradaci, ke které dochází krátkodobě v kritické době tisku vlivem okolní atmosféry. Tiskárna byla během tisku uzavřena v atmosféře inertního plynu (konkrétně dusíku) a kompletně odizolovaná od vzduchu. Výsledky tahových zkoušek takto vytištěných vzorků byly až o 30 % lepší než pro tisk na vzduchu, kde je přítomen kyslík. [36]

## 5 Praktická část

Popis praktické části této práce znamená popis tisku, úprav a stárnutí měřených materiálů, daných zkoušek a vzorků, a především výsledků experimentů. Zkoumá se dvojice polymerů, kterou tvoří jeden z nejoblíbenějších pro tisk PLA a průmyslový plast PC. Testuje se změna určitých mechanických, tepelných a elektrických vlastností v závislosti na parametrech tisku a definovaném umělém procesu stárnutí ve vlhkostní komoře, který do jisté míry simuluje venkovní prostředí (některé vlivy zde chybí, např. UV záření). Cílem této práce je optimalizovat výrobní proces FFF tisku polymerů PLA a PC nastavováním teploty trysky, tloušťky vrstvy a zahrnutím žíhání pro co nejlepší odolnost vůči degradaci způsobenou pobytem ve velice vlhkém prostředí s vysokou teplotou.

### 5.1 Tabulka měřených materiálů

V následující tabulce je označený seznam různých skupin vytisknutých vzorků s parametry tisku či dalšími faktory, které jsou pro měření důležité:

*Tabulka 1: Údaje o různých skupinách tištěných vzorků.*

Zkratka	Filament	Teplota trysky/podložky při tisku	Speciální úpravy	Způsob stárnutí
StPLA	PLA	210/60 °C	Žádné	50 °C, 85 % RH
PLA-	PLA	195/60 °C	Žádné	50 °C, 85 % RH
PLA+	PLA	225/60 °C	Žádné	50 °C, 85 % RH
AnPLA	PLA	210/60 °C	Žíhání při 50 °C	50 °C, 85 % RH
StPC	PC	275/115 °C	Žádné	50 a 85 °C, 85 % RH
PC-	PC	255/115 °C	Žádné	85 °C, 85 % RH
PC+	PC	295/115 °C	Žádné	85 °C, 85 % RH
AnPC	PC	275/115 °C	Žíhání při 135 °C	85 °C, 85 % RH

Nutno dodat, že aktivní proces stárnutí trval vždy 30 dní, a kromě namáhaných vzorků se pro srovnání testovaly i vzorky nenamáhané se stejnými parametry. Názvy jako StPLA a AnPLA vznikly od slov „standardní“ a „annealing“, což je žíhání v angličtině. V následující tabulce se nachází některá data udávána výrobcem:

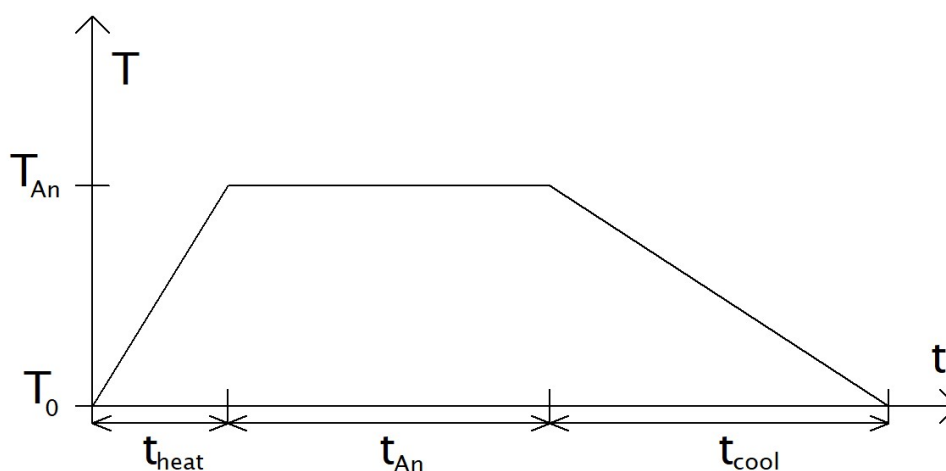
Tabulka 2: Údaje z katalogových listů [37] a [38] odpovídající zkoušeným materiálům.

Materiál	Doporučená teplota trysky [°C]	Doporučená teplota podložky [°C]	Pevnost v tahu [MPa]	Youngův modul [GPa]	Mez kluzu [%]
Prusament PLA [37]	210 ± 10	40-60	51 ± 3	2,3 ± 0,1	2,9 ± 0,3
Prusament PC Blend [38]	275 ± 10	110 ± 10	63 ± 1	1,9 ± 0,1	5,8 ± 0,3

Údaje týkající se zkoušky pevnosti v tahu (viz podkapitola 5.2.1) byly měřené na výrobcích vytištěných z daného materiálu v tzv. horizontálním směru, ve kterém jsou vzorky vytisknuty i v této práci. V katalogích se nacházejí hodnoty pro vertikální směr výtisku a hodnoty pro samotný filament. Na konci obou katalogů je zmíněno, že udávané hodnoty jsou výrazně ovlivněny parametry tisku, zkušenostmi operátora tisku a okolními podmínkami. [37, 38]

### 5.1.1 Proces žíhání

V tabulce 1 je zmiňována speciální úprava „žíhání“ při nějaké teplotě. Toto žíhání obecně spočívá v zahřátí na žíhací teplotu a následné ochlazení, takový proces je často využíván u kovů. Vzorky žíhané v rámci této práce podstoupily tuto úpravu s danými pravidly s vizí získání lepších materiálních vlastností oproti nežíhaným kusům, protože u kovů žíhání obecně zlepšuje mechanické vlastnosti jako snížení tvrdosti či vnitřních napětí. V tabulce měřených materiálů je vždy udávána hodnota teplota, při které žíhání probíhalo. K tomuto údaji je nutno dodat dvě další informace – hodnota teploty dané v tabulce se nachází těsně před bodem skelného přechodu a tato hodnota označuje pouze tzv.  $T_{An}$  celého procesu žíhání (viz graf na následujícím obrázku. Hodnota  $T_{An}$  byla stanovena na základě prvotních měření termomechanických vlastností obou materiálů. [39, 40]



Obrázek 22: Graf ilustrující průběh žíhání s vyznačenými časy a teplotami (měřítka neodpovídá realitě).

V předchozím odstavci bylo zmíněno, že proces žíhání zde není pouze vystavit vzorky žíhací teplotě po určitou dobu a následně je okamžitě znovu vystavit pokojové teplotě. Takové zacházení může v kusech generovat vnitřní napětí a tím zmařit efekt žíhání, které tyto vnitřní napětí (zde způsobené tiskem samotným) redukuje. Obrázek nad tímto odstavcem je graf závislosti teploty  $T$  na čase  $t$ , který má za úkol ilustrovat celý proces žíhání. Na teplotní ose jsou vyznačeny dva body – pokojová teplota  $T_0$  a žíhací teplota  $T_{An}$ . Časová osa je rozdělena na tři intervaly – doba ohřívání  $t_{heat}$ , doba žíhání  $t_{An}$  a doba chlazení  $t_{cool}$ . V prvním kroku žíhání se vzorky za pokojové teploty vložily do pece, na které se nastavila žíhací teplota (pec nebyla vybavena nějakými časovači) a z toho vyplývá, že  $t_{heat}$  je kompletně ovládáno regulací teploty v peci. Po ohřátí na  $T_{An}$  začíná interval  $t_{An}$ , který je z důvodu tloušťky vzorků 90 minut pro kusy na TMA a tahovou zkoušku a 60 minut pro kusy vyrobené kvůli zkoušce dielektrické pevnosti – plasty nejsou dobrými tepelnými vodiči a kompletní prohřátí tlustších vzorků si tak žádá více času. Posledním krokem po uplynutí  $t_{An}$  je prosté vypnutí vyhřívání pece, aby se dosáhlo co nejpomalejšího chlazení (vnitřek pece je samozřejmě izolován pro minimalizaci tepelných ztrát za chodu), které vždy trvalo přes noc. Tím pádem je  $t_{cool}$  zdaleka nejvíce časově náročné, ovšem pro maximalizaci účinků žíhání to bylo třeba. [40]

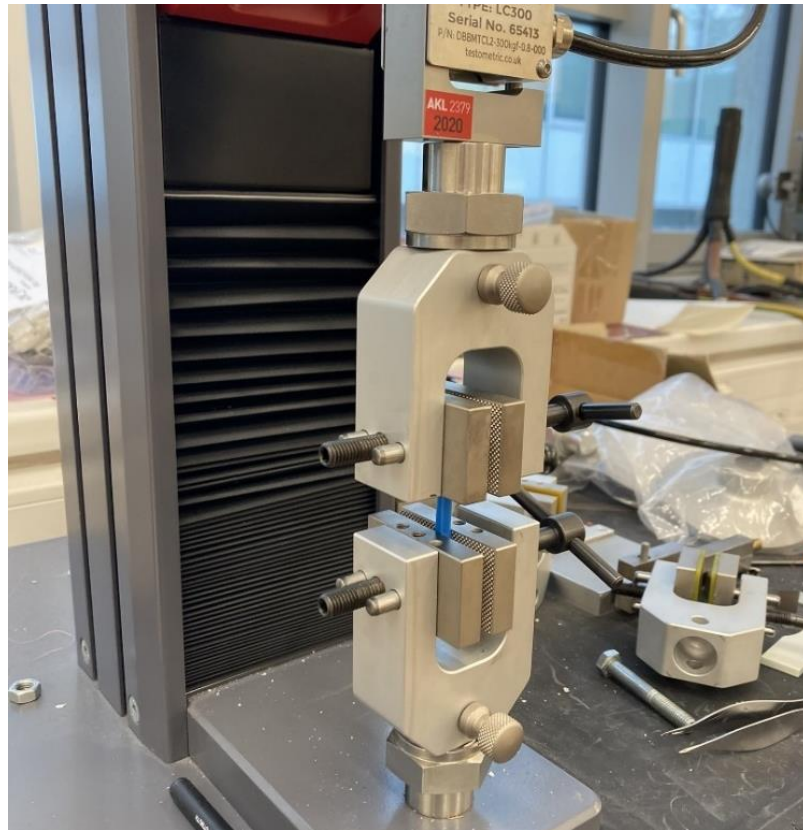
## 5.2 Popisy experimentů a příslušných vzorků

Výtisky ze zkoumaných filamentů se podrobily celkem trojici zkoušek – zkoušce pevnosti v tahu jako zástupce mechanických testů, termomechanické analýze (TMA) jako zástupce testů tepelných vlastností a zkoušce dielektrické pevnosti jako testu vlastností elektrických. Znat dielektrickou pevnost materiálu je nutné např. při návrhu elektrické izolace.

### 5.2.1 Zkouška pevnosti v tahu

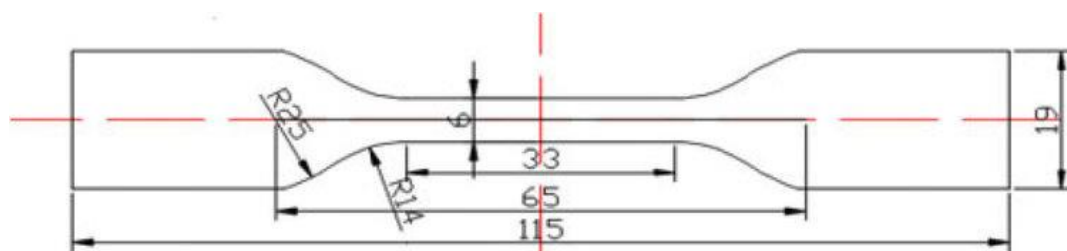
Postup experimentu i výroba vzorků vycházela ze standardu „ASTM D638 – Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics“ neboli Standardní zkušební metoda tažných vlastností plastů. Zkouška pevnosti v tahu spočívá v uchycení tělesa do čelistí měřícího přístroje a natahování přímočaře konstantní rychlostí za neustálého měření např. mechanického napětí (pomocí známých rozměrů vzorku a vyvinuté síly) a prodloužení až do přetrhnutí. Při úspěšném testu dojde k přetrhnutí v tzv. aktivní části, což je část tělesa nacházející se mezi čelistmi, která je schválně nejužším místem celého tělesa. Vzorek by měl být uchycen stejnou silou v obou čelistech, zároveň je potřeba dbát na umístění – výsledky by mohlo zkreslit, kdyby aktivní část byla křivě od směru natahování. [41, 42]





Obrázek 23: Příklad přístroje pro konání zkoušek pevnosti v tahu "trhačka" se vzorkem v čelistech.

Většina aspektů tahové zkoušky v této práci souhlasí s informacemi nacházejícími se přímo uvnitř normy ASTM D638. Experimenty byly provedeny na přístroji X250 od společnosti Testometric, který je vyfocen se vzorkem upevněným v čelistech na obrázku před tímto odstavcem. Vzorek musel být upevněn tak, aby mezi čelistmi byla pouze aktivní (konkrétně tenká část uprostřed) část vzorku. Před upevňováním byla poloha pohyblivé čelisti vždy upravována na stejnou vzdálenost od té nepohyblivé. Experiment probíhá tak, že pohyblivá čelist se vzdaluje od druhé rychlostí 50 mm/min až do momentu, kdy síla potřebná pro udržení této rychlosti klesne během krátkého časového intervalu pod polovinu hodnoty na začátku tohoto intervalu, což přístroj vyhodnocuje jako přetržení. Dodrženy byly podmínky na měřicí přístroj (soustava skládající se z fixní a pohyblivé čelisti, vybavena váhoměrem apod.), ovšem rozměry tisknutých měřených kusů musely být z časových a materiálních důvodů pozměněny. Následující obrázek obsahuje náčrtek vzorku typu IV definovaného v ASTM D638 s rozměry v mm. [41]



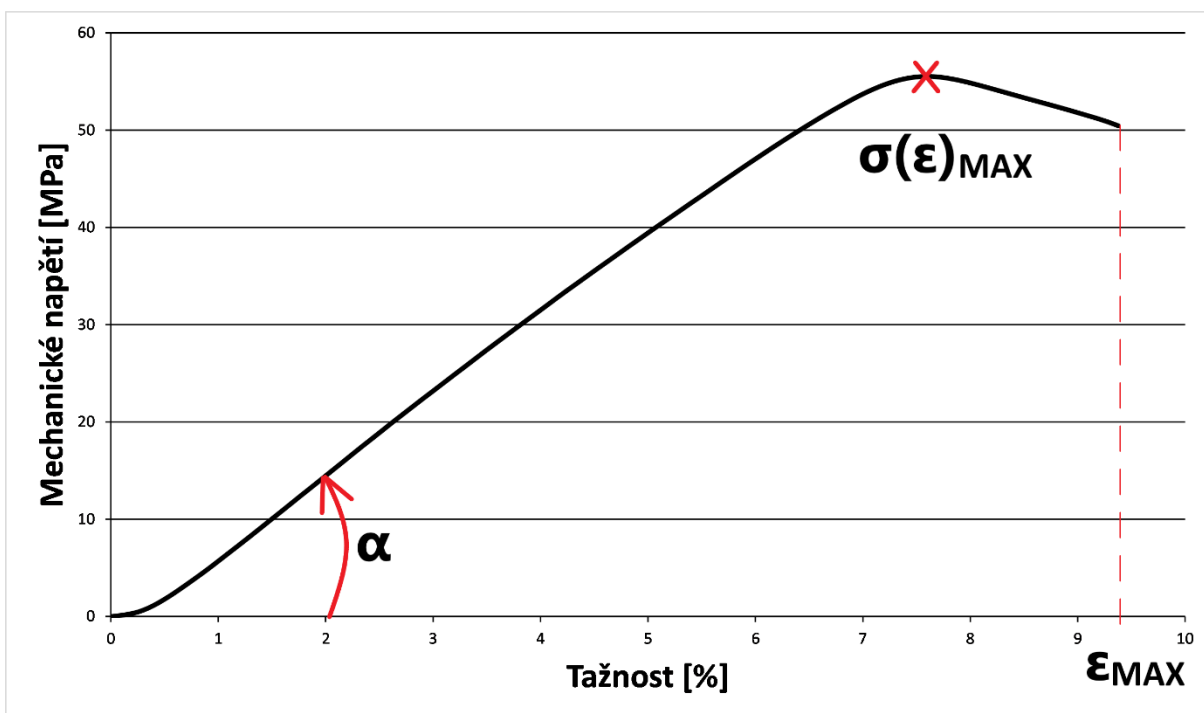
Obrázek 24: Náčrtek vzorku typu IV dle ASTM D638 s kótovanými rozměry [43].

Bylo zmíněno, že přímo tento vzorek se v práci nevyužíval, ovšem tvar jako takový zůstal zachován. Kvůli potřebě tisku poměrně velkému množství kusů se redukovaly rozměry v ose x a y na tiskové podložce, čímž zůstal z obrázku zachován pouze rozměr tloušťky (4 cm). Doba tisku jednoho vzorku tak klesla na zhruba třetinu a zároveň bylo na něm ušetřeno 75 % materiálu. Při více než 200 vytisknutých kusech je tento zákrok poznat.



Obrázek 25: Vzorek pro zkoušku v pevnosti v tahu před a po zkoušce.

Výstupem zkoušky pevnosti v tahu je trojice údajů – Youngův modul  $E$  ( $tg \alpha$  na obrázku) [MPa], mechanická pevnost v tahu  $\sigma(\epsilon)_{MAX}$  [MPa] a tažnost při přetrhu  $\epsilon_{MAX}$  [%]. Všechny jsou názorně ukázané na grafu reálného měření mechanické pevnosti v tahu plastového materiálu na následujícím obrázku.



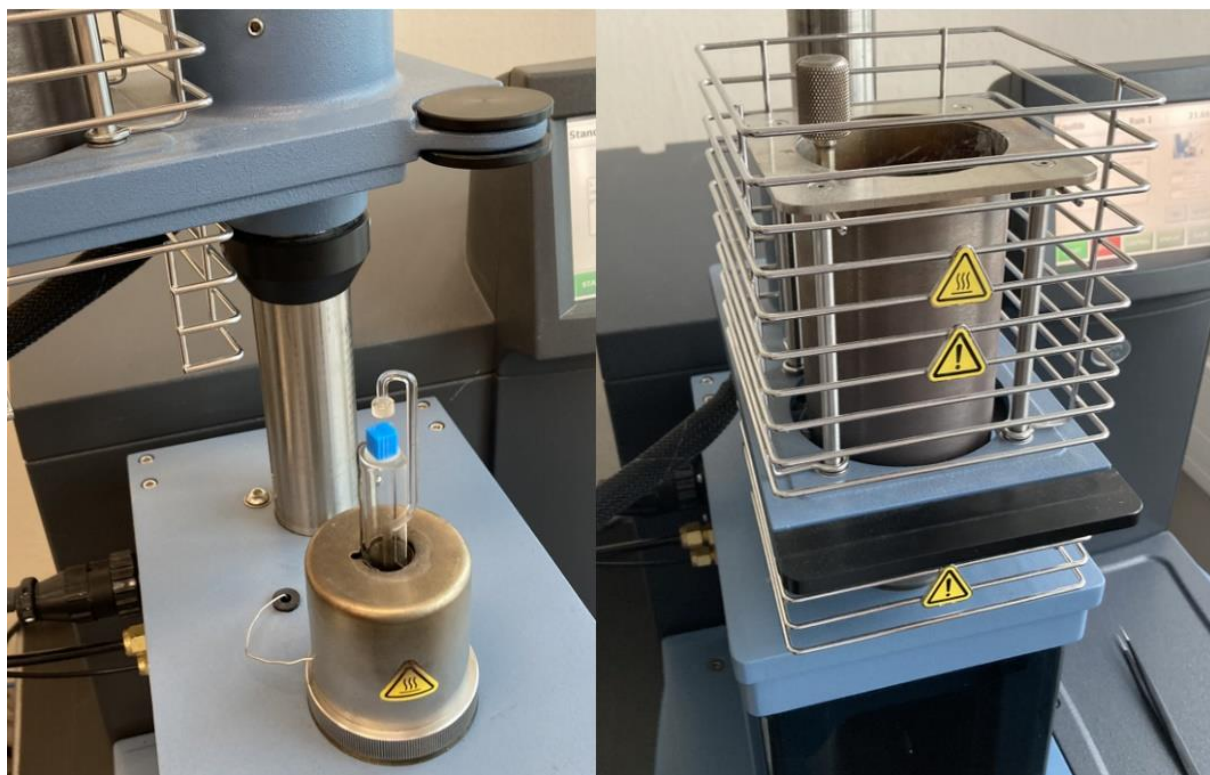
Obrázek 26: Graf zkoušky pevnosti v tahu s vyznačenými body a úhlem od osy x lineární části.

Na obrázku nikde není použitý znak  $E$ , kterým se Youngův modul popsál dříve, namísto toho je zobrazen úhel  $\alpha$ , který svírá křivka naměřených hodnot mechanického napětí a osy tažnosti. Důvodem toho je definice Youngova modulu či modulu pružnosti v tahu, který vyjadřuje poměr mechanického

napětí ku prodloužení materiálu (proto je možno zde vyjádřit jako  $tg \alpha$ ), ovšem pouze v oblasti tzv. vratné deformace, kdy se materiál vrátí do původního stavu, pokud jej nebudeme podrobovat dalšímu napětí. Oblast vratné deformace se nachází na začátku křivky a zde je závislost prodloužení na mechanickém napětí brána jako lineární. Zbývající dvě veličiny – mechanická pevnost v tahu a tažnost při přetrhu – jsou poměrně jasné. Mechanická pevnost v tahu je pouze největší naměřené napětí při zkoušce a tažnost při přetrhu je prodloužení v bodě přetrnutí vzorku.

### 5.2.2 Termomechanická analýza – TMA

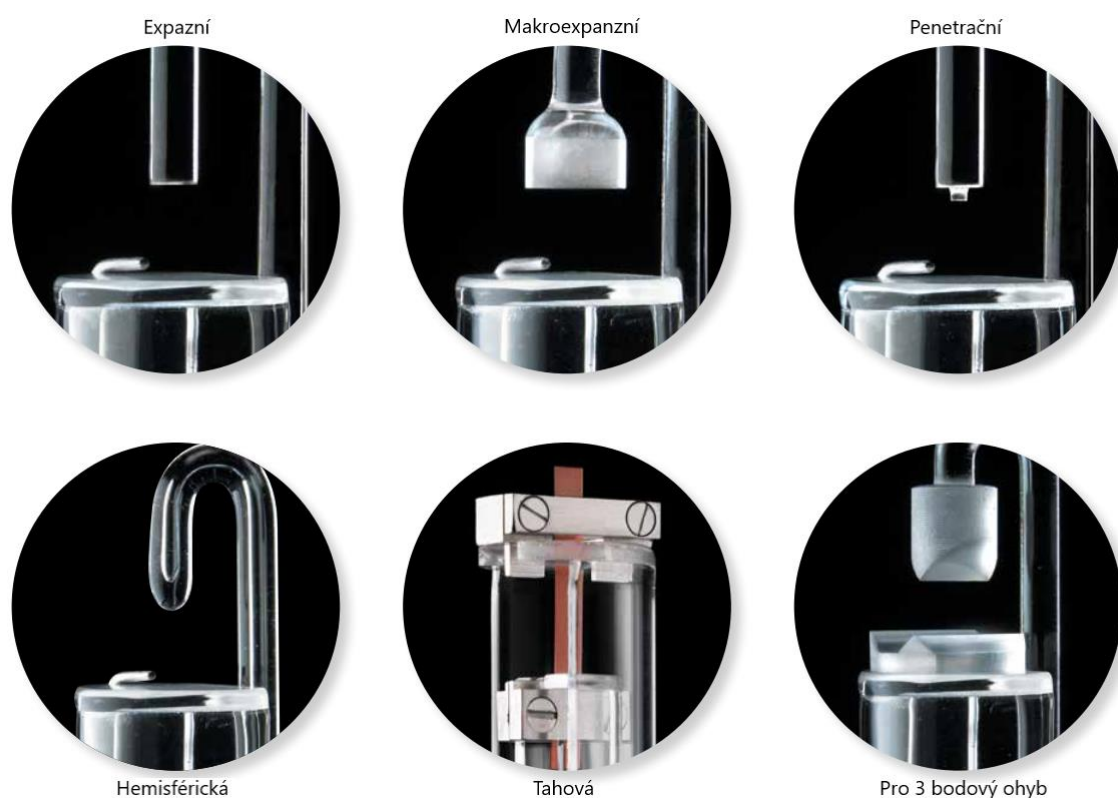
Termomechanická analýza se jako zástupce teplotních zkoušek běžně provádí u polymerů, ve zkoušce se – jak už název vypovídá – využívá kombinace teplotních a mechanických vlivů. Obecně se jedná o zkoušky, kde vzorek polymeru (či kompozitu polymeru) vhodného tvaru pod definovaným mechanickým napětím prochází změnami (např. změna sledovaného rozměru) v uzavřené atmosféře tvořené z inertních plynů. Sledované veličiny se během experimentu mění v závislosti na teplotě a času. Jedna z důležitých vlastností polymerů, kterou jsme schopni změřit díky TMA, je tzv. teplota skelného



Obrázek 27: Fotografie přístroje na TMA (Q400 od TA Instruments) – vlevo je vzorek na podložce pod tzv. makroexpanzní sondou, vpravo je tentýž vzorek uzavřený v peci v dusíkaté atmosféře.

přechodu. Při této teplotě nastává u amorfních polymerů změna na úrovni krystalické struktury, konkrétně se jedná o přechod z tzv. skelného (pevnějšího) stavu na tzv. kaučukovitý či gumový (měkčí). Znalost teploty skelného přechodu – běžně značené  $T_g$  – je kritická při návrhu aplikací, kde se polymery vystavují vyšším teplotám. Teplotu známe díky teplotní sondě poblíž vzorku a zbytek veličin bývá zjišťován tzv. měřicí sondou, která je zároveň působitelem zmíněného mechanického napětí. [44]

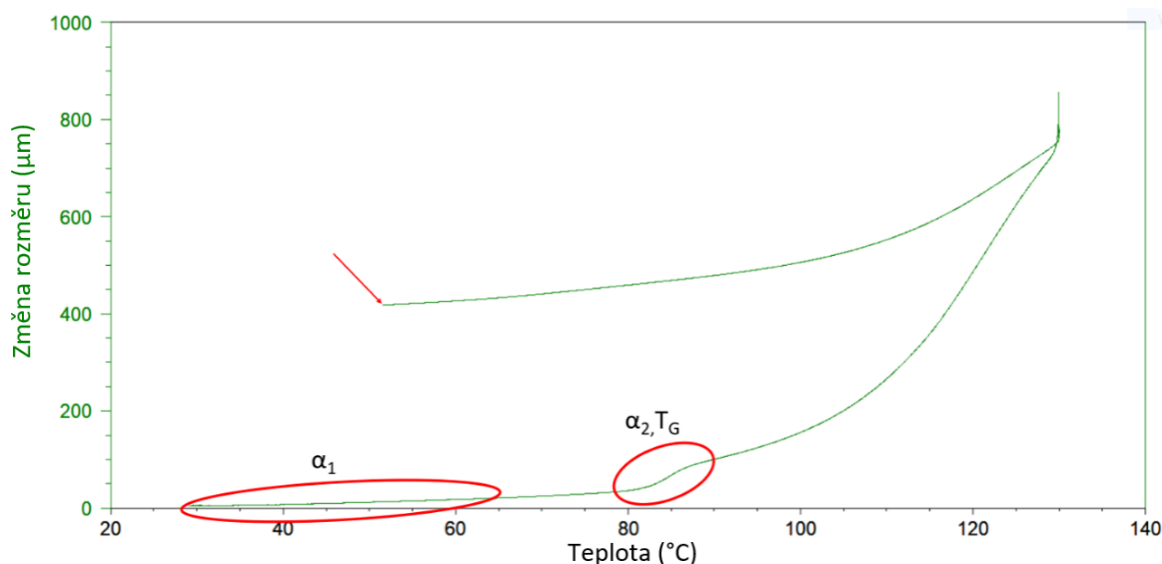
Teplota skelného přechodu není ani zdaleka jediný údaj, který jsme schopni změřit pomocí TMA. Další veličiny mohou být například koeficient teplotní roztažnosti v daném teplotním rozsahu či body měknutí a tavení materiálu. Rozšířením spektra měřících veličin jsou tzv. dynamické testy (DTMA, DMA), což je prakticky TMA s nastaveným dynamickým zatížením (např. oscilace sinusovkou). Tyto testy jsou často využívány pro zjištění viskoelastických veličin jako elastický modul pružnosti a ztrátový modul (z nich poté komplexní modul). Z těchto viskoelastických veličin jsme schopni zjistit i  $T_g$ . Je pravděpodobně jasné, že na takové množství veličin nebude stačit jediný univerzální tvar sondy, proto existuje celá řada různých sond, které se vždy specializují na určité veličiny (příkladem mohou být expanzní sondy na koeficienty teplotní roztažnosti a penetrační sondy na teploty tání). [44, 45, 46]



Obrázek 28: Příklady různých sond pro TMA (DMA, DTMA) měření [45].

Na dvojici fotografií z předchozí strany vidíme kromě přístroje vykonávajícího TMA (Q400 od společnosti TA Instruments) i vzorek, což je prakticky pouze kompletně vyplněná krychle o hraně 7 mm. Vzorek se do přístroje vždy usadí tak, aby se sonda dotýkala pouze poslední vytisknuté vrstvy krychličky, měříme tedy změnu rozměru ve směru tisku vzorku. Sekvence testu TMA v této práci je poměrně jednoduchá. V počátku se na vzorek uzavřený v peci v dusíkaté atmosféře pomocí sondy vyvine tlak o síle 5 mN (dostatečně velká pro správné odečítání rozměru a dostatečně malá pro nezkrácení vlivu teploty) při pokojové teplotě, který je udržován až do konce měření. Dalším krokem

je zvýšení teploty na 30 °C a setrvání zde po dobu 15 minut pro stabilizaci. Po uplynutí této doby se začne teplota v peci zvyšovat rychlostí 2 °C za minutu až na maximální teplotu (120 °C pro PLA, 200 °C pro PC), na které znovu setrvává po dobu 15 minut. Posledním krokem je vychladit vzorek zpět na pokojovou teplotu a podobně jako u zahřívání, tak i zde je změna teploty rychlostí 2 °C za minutu zpět na 30 °C. TMA nemá zabudované žádné speciální chlazení, tím pádem nastává u konce testu problém s klesáním teploty a grafy důsledkem toho nevykreslují kompletní část chlazení až do 30 °C.



Obrázek 29: Graf z měření TMA, kde jsou pro ilustraci vyznačené sledované veličiny.

Na obrázku jsou vidět tři oblasti, které budou ve vyhodnocování výsledků nějak zajímavé. První oblast pojmenovaná  $\alpha_1$  označuje oblast, ze které se zjišťuje koeficient teplotní roztažnosti v teplotách před hrozbou skelného přechodu. U druhé oblasti jsou napsány značky  $\alpha_2$  a  $T_g$  – v této části objevíme teplotu skelného přechodu a koeficient teplotní roztažnosti těsně po skelném přechodem, který bývá mnohem větší než koeficienty před ním, materiál se tedy roztahuje mnohem rychleji než v předchozí části testu. Zbývá osvětlit už jen červenou šipku – ta označuje poslední bod měření neboli rozdíl rozměru před a po testu, ve výsledcích bude tento bod značen  $\Delta\alpha$ . Pro získání hodnot všech zde popsaných veličin poskytuje výrobce měřícího přístroje pro TMA (TA Instruments) i program TA Universal Analysis, který je schopen vykreslit, a hlavně pracovat s grafy TMA. Skelný přechod je doprovázen prudkým zvýšením koeficientu roztažnosti, tedy jednou z metod měření  $T_g$  je protnout tečny tvořených z částí grafu těsně před a těsně po skelném přechodu – přesně tato metoda byla v této práci použita v programu TA Universal Analysis. Koeficienty  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$  jsou spočítány lineární aproximací v daném teplotním rozsahu, který je pro  $\alpha_1$  od 30 °C do 45 °C (PLA) nebo 100 °C (PC) a  $\alpha_2$  náleží několik stupňů těsně po  $T_g$ .

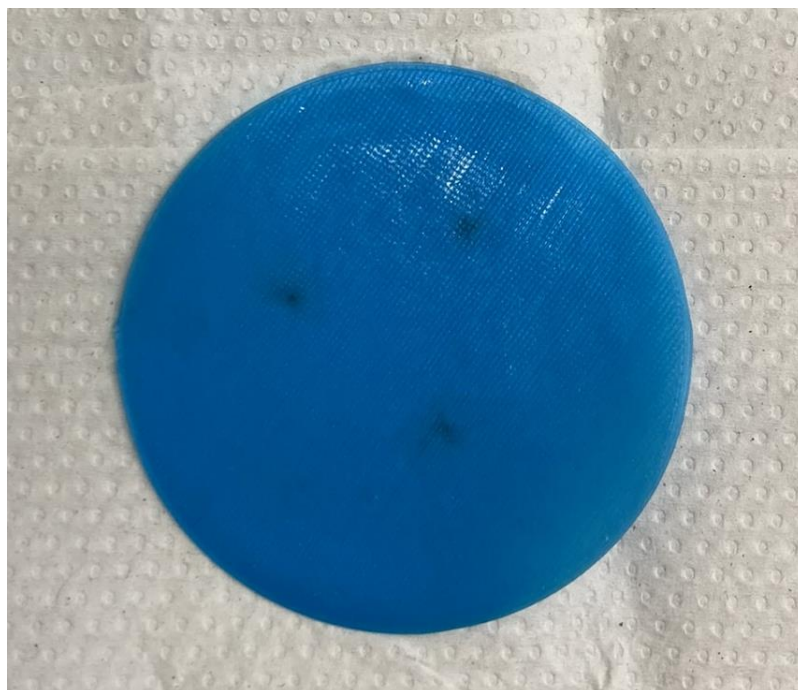
### 5.2.3 Zkouška dielektrické pevnosti

Poslední z trojice zkoušek řadíme experimenty prověřující elektrické vlastnosti materiálu. Dielektrická pevnost jako taková označuje odolnost materiálu vůči elektrickému poli, ve kterém se nachází. Konkrétněji se jedná o hodnotu napětí, při které dojde k průrazu (pevné látky) či přeskoku (tekutiny) a materiál začíná vodit elektrický proud. Přestože, se odehrávají při stejných podmínkách, tak průraz a přeskok jsou fyzikálně poměrně odlišné jevy, tedy v dalších částech se tato práce bude věnovat pouze průrazu, který je pro tuto práci relevantní. Elektrický průraz je poměrně komplexní jev, který může být způsoben jedním či několika vlivy – obecně jej dělíme na čistě elektrický, čistě tepelný a významný je i tzv. elektromechanický průraz. K čistě elektrickému průrazu dochází ve velmi krátkých časech (působení pole menší než 1 s). Podobně rychlé je to i u elektromechanického průrazu, ovšem v tomto případě je deformace elektrickým polem doprovázena deformací mechanickou, konkrétně elektrostatickými silami způsobujícími stlačení (elektrostriktce). K tepelnému průrazu dochází vlivem nárůstu teploty (teplo je generováno dielektrickými ztrátami), tyto děje mohou trvat desítky až tisíce sekund. Vysoká teplota na izolantu způsobí v lokálních místech značnou ztrátu izolační schopnosti, kterou využije elektrické pole a dojde k průrazu. Zkouška dielektrické pevnosti je poměrně prostá – vzorek se připevní mezi elektrody, na kterých se postupem času zvedá napětí až do průrazu – hodnota napětí v tomto momentu vydělená tloušťkou vzorku v bodě průrazu je výsledkem testu. Takto probíhá tzv. metoda krátkého času, ovšem to není jediný schvalovaný postup (další je např. metoda „krok za krokem“). [47, 48]



Obrázek 30: Fotografie HV zdroje připojenému k počítači (vlevo) a vzorku připevněném mezi elektrodami (vpravo).

Soustava experimentu spočívala ve vzorku, který byl pevně připevněn mezi elektrodami připojenými ke zdroji střídavého napětí, které bylo měřeno sondou, jenž promítala okamžitou hodnotu napětí na PC. Měření dielektrické pevnosti v rámci této práce není úplně 100% v souladu s předpisy na rozdíl od předchozích aranžmá. Hned prvním příkladem neshody jsou elektrody, u kterých norma doporučuje válcový (popř. kulový) tvar, ovšem elektrody použité při testech mají parabolický tvar. Vzorek je kompletně vyplněný disk o tloušťce 0,5 mm a poloměru 80 mm, kvůli příliš velké dielektrické pevnosti bylo nutné disky ponořit do minerálního oleje (oblouk by se jinak uzavíral vzduchem okolo disku). Velikost vzorku umožňovala až 3 průrazy na jednom kusu s dostatečnou vzdáleností od sebe. Dalším „nevhodným“ prvkem bylo ovládaní a čtení hodnot z HV zdroje – experiment probíhal dle metody krátkého času, ovšem zvyšování střídavého napětí se uskutečňovalo ručním otáčením potenciometru (podmínka, že průraz nastane mezi 10 a 20 sekundami byla dodržena). Zároveň SW na počítači, kam byla připojena měřící sonda, nebyl vybaven ničím, co by hodnotu napětí zastavilo v momentu průrazu a v důsledku toho byla hodnota napětí vždy odečtena pouze s jedním desetinným číslem, zbytek číslic se měnil příliš rychle pro lidské oko. [48]



Obrázek 31: Fotografie vzorku po třech zkouškách dielektrické pevnosti.

## 5.3 Výsledky testování materiálu PLA

Vzorky z polymeru PLA byly vytisknuté s tloušťkou vrstvy 0,1 mm a 0,15 mm, výjimkou je zkouška dielektrické pevnosti, kde je tloušťka pouze 0,1 mm. Parametry stárnutí vzorků z PLA jsou 50 °C teplota okolí a 85 % relativní vlhkost. Názvy jednotlivých sérií jsou tvořeny zkratkou (dle tabulky 1), tloušťkou vrstvy (pouze číslem 0,1 nebo 0,15; neplatí pro zkoušku dielektrické pevnosti) a slovem „aged“, pokud jsou stárnuté.

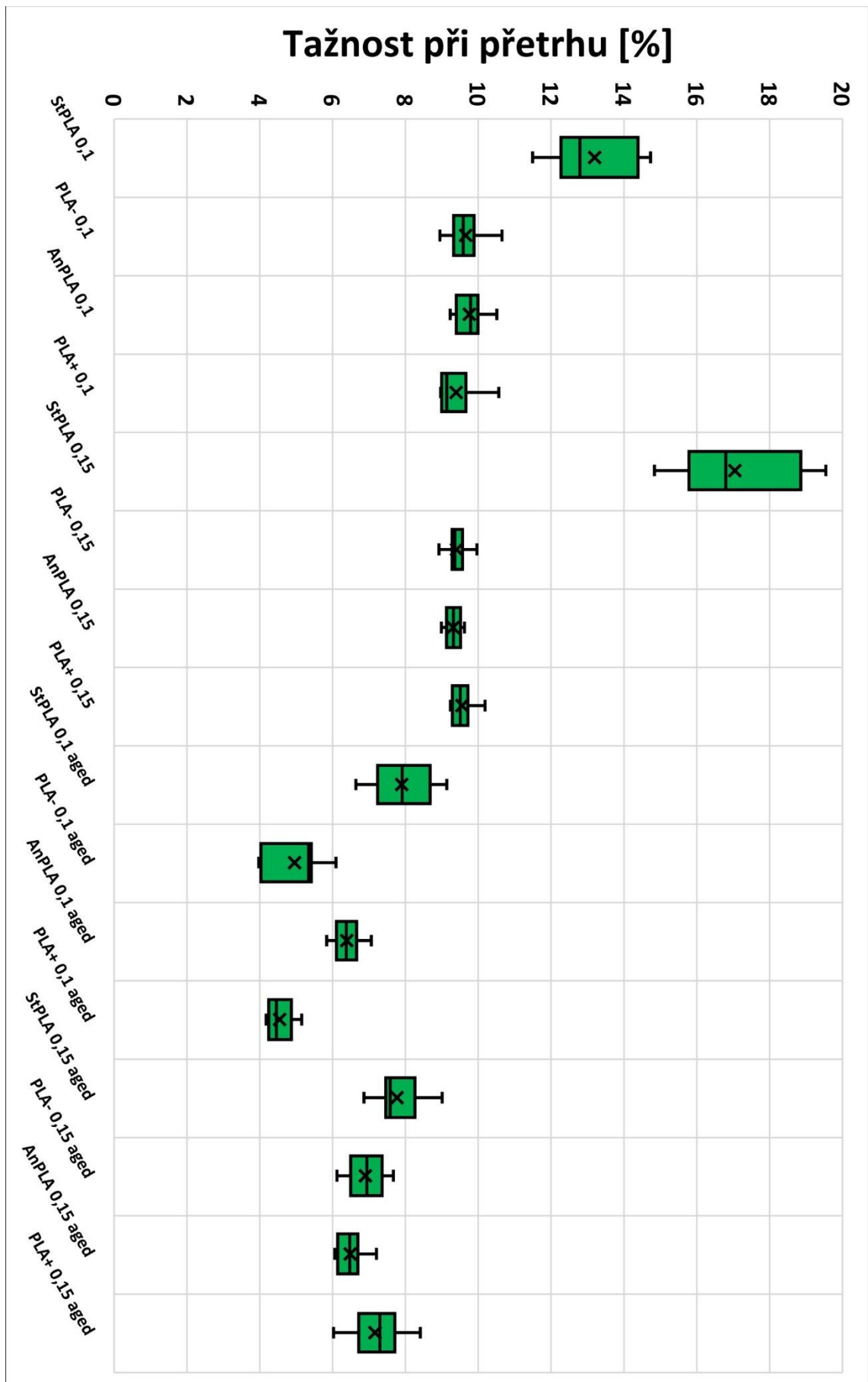
### 5.3.1 Zkouška pevnosti v tahu

Výsledky zkoušek pevnosti v tahu jsou prezentovány nejdříve v podobě tabulky průměrů naměřených hodnot sledovaných veličin (tažnost při přetrhu, mechanická pevnost v tahu a Youngův modul) se směrodatnými odchylkami. Po tabulce následuje trojice krabicových grafů jednotlivých veličin pro všech 16 měřených sérií najednou. Poslední částí je graf s průměrnými průběhy zkoušky pevnosti v tahu pro všechny série vyrobené z materiálu PLA spolu s obdobnými grafy s průměrnými průběhy pro všechny série dané skupiny (StPLA, PLA-, AnPLA a PLA+).

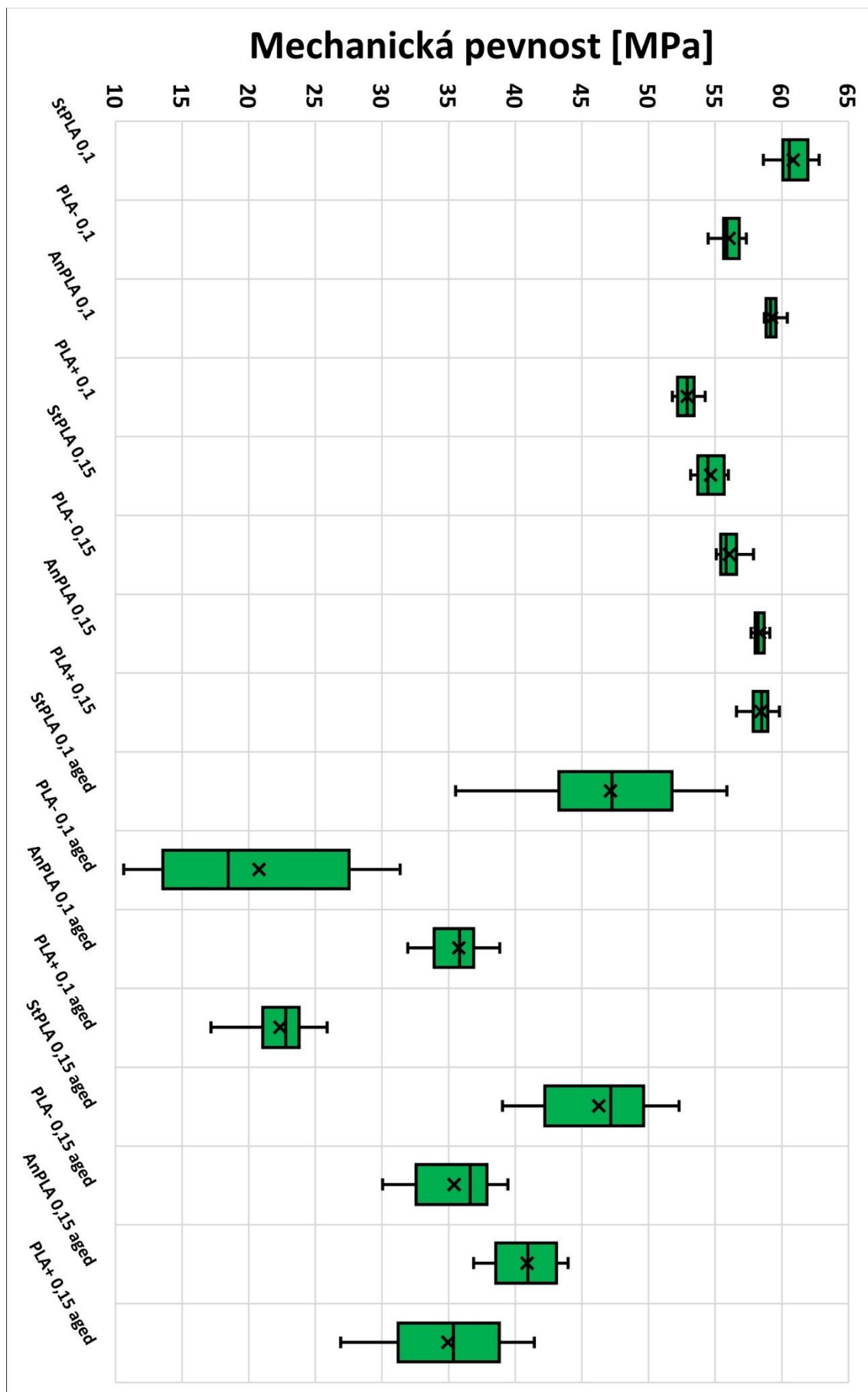
Tabulka 3: Výsledky měření zkoušek pevnosti v tahu pro všechny série z materiálu PLA.

Série	Tažnost při přetrhnutí [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Youngův modul [MPa]
StPLA 0,1	13,2 ± 1,14	60,85 ± 1,25	816,2 ± 18,08
StPLA 0,1 aged	7,9 ± 0,82	47,15 ± 5,67	750,95 ± 31,16
StPLA 0,15	17,05 ± 1,66	54,65 ± 1,03	726,13 ± 18,69
StPLA 0,15 aged	7,77 ± 0,6	46,28 ± 4,2	699,69 ± 67,96
PLA- 0,1	9,66 ± 0,46	56,06 ± 0,82	878,21 ± 19,63
PLA- 0,1 aged	4,95 ± 0,81	20,77 ± 7,64	545,24 ± 160,96
PLA- 0,15	9,4 ± 0,26	56,07 ± 0,83	877,94 ± 13,68
PLA- 0,15 aged	6,9 ± 0,5	35,42 ± 3,06	661,06 ± 29,25
AnPLA 0,1	9,76 ± 0,38	59,23 ± 0,73	881,77 ± 13,33
AnPLA 0,1 aged	6,39 ± 0,35	35,77 ± 2,6	677,8 ± 22,23
AnPLA 0,15	9,31 ± 0,21	58,34 ± 0,43	879,91 ± 11,36
AnPLA 0,15 aged	6,48 ± 0,35	40,89 ± 2,38	738,75 ± 46,71
PLA+ 0,1	9,39 ± 0,55	52,9 ± 0,79	856,33 ± 17,58
PLA+ 0,1 aged	4,54 ± 0,34	22,35 ± 2,47	657,94 ± 53,28
PLA+ 0,15	9,56 ± 0,3	58,43 ± 0,87	873,04 ± 23,11
PLA+ 0,15 aged	7,16 ± 0,69	34,96 ± 4,28	635,86 ± 67,72

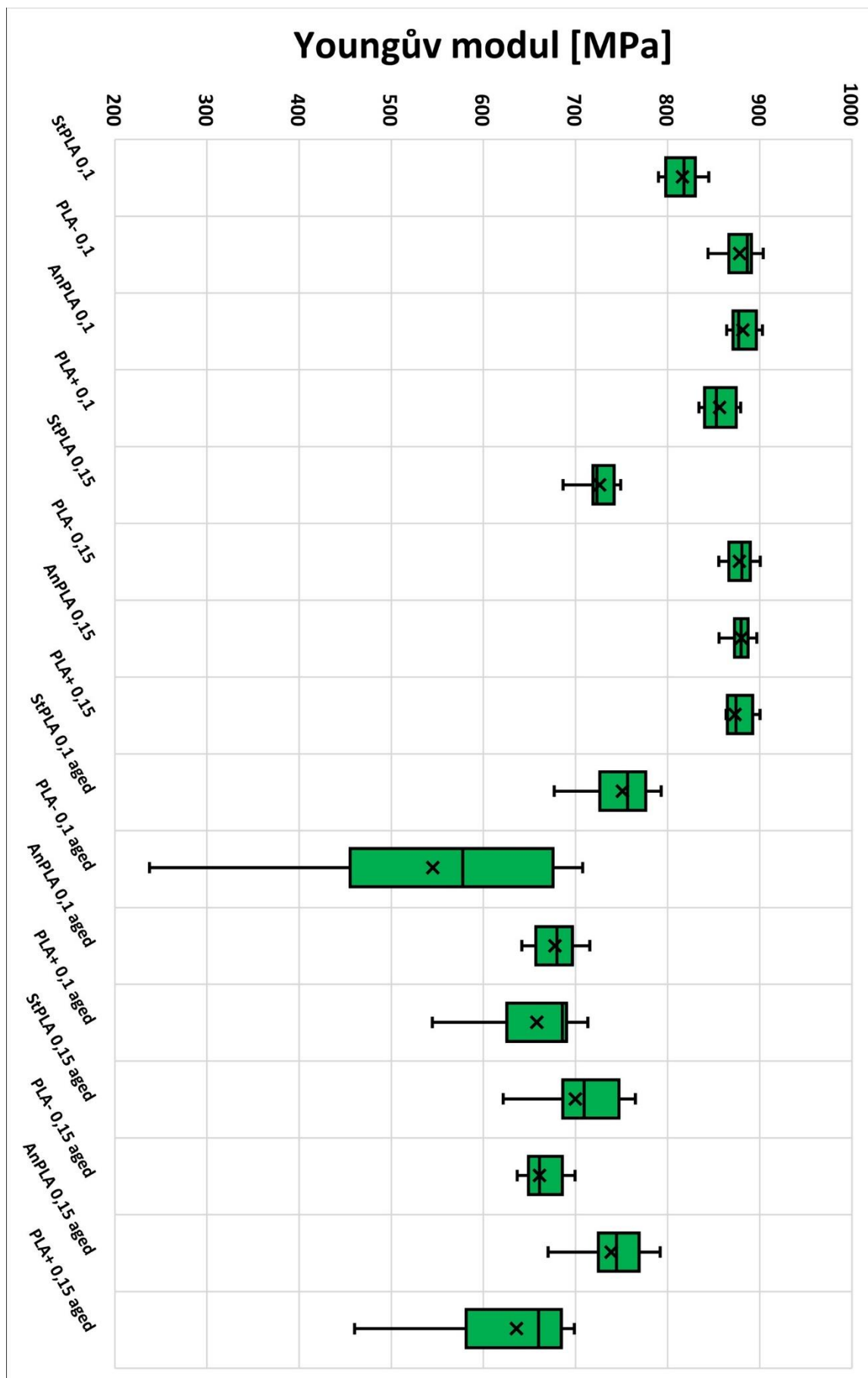




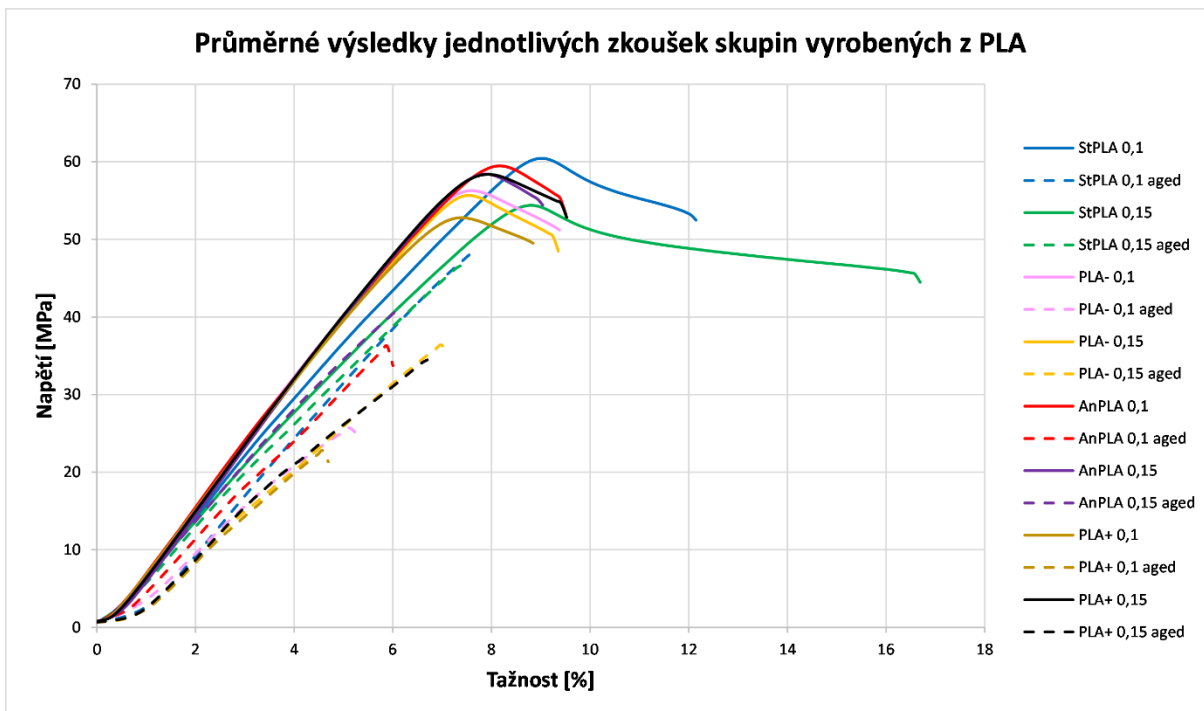
Obrázek 32: Krabicový graf tažnosti při přetrhu pro všechny série z PLA.



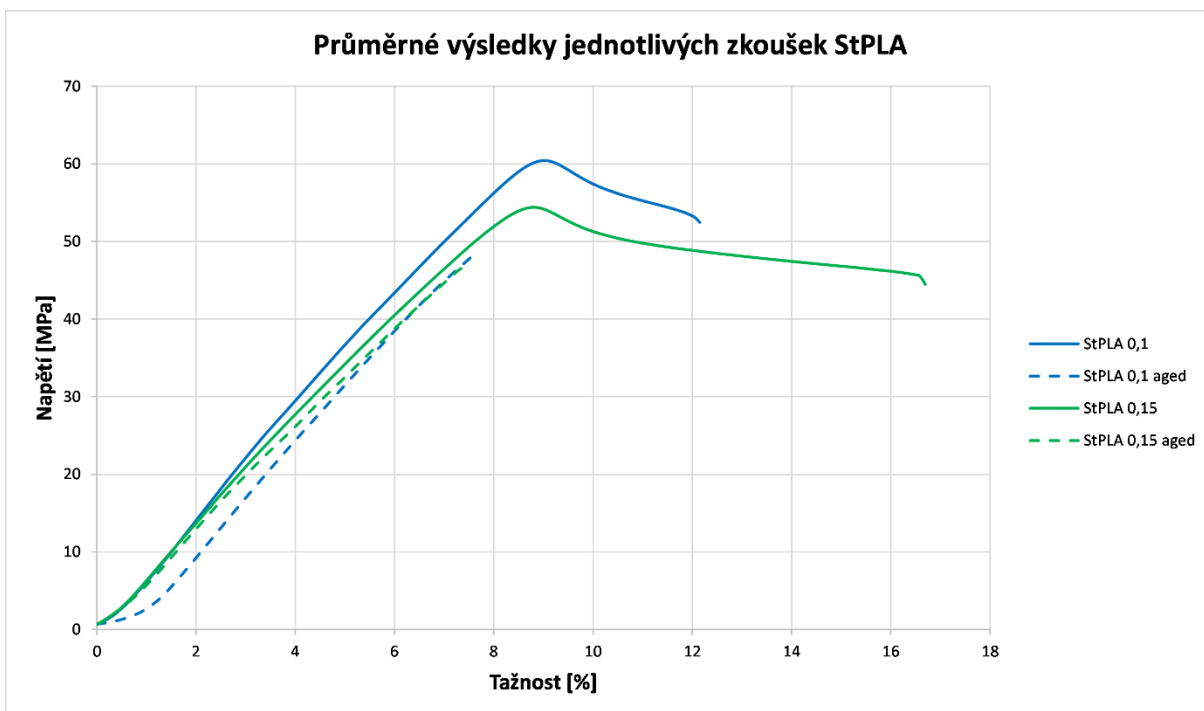
Obrázek 33: Krabicový graf mechanické pevnosti v tahu pro všechny série z PLA.



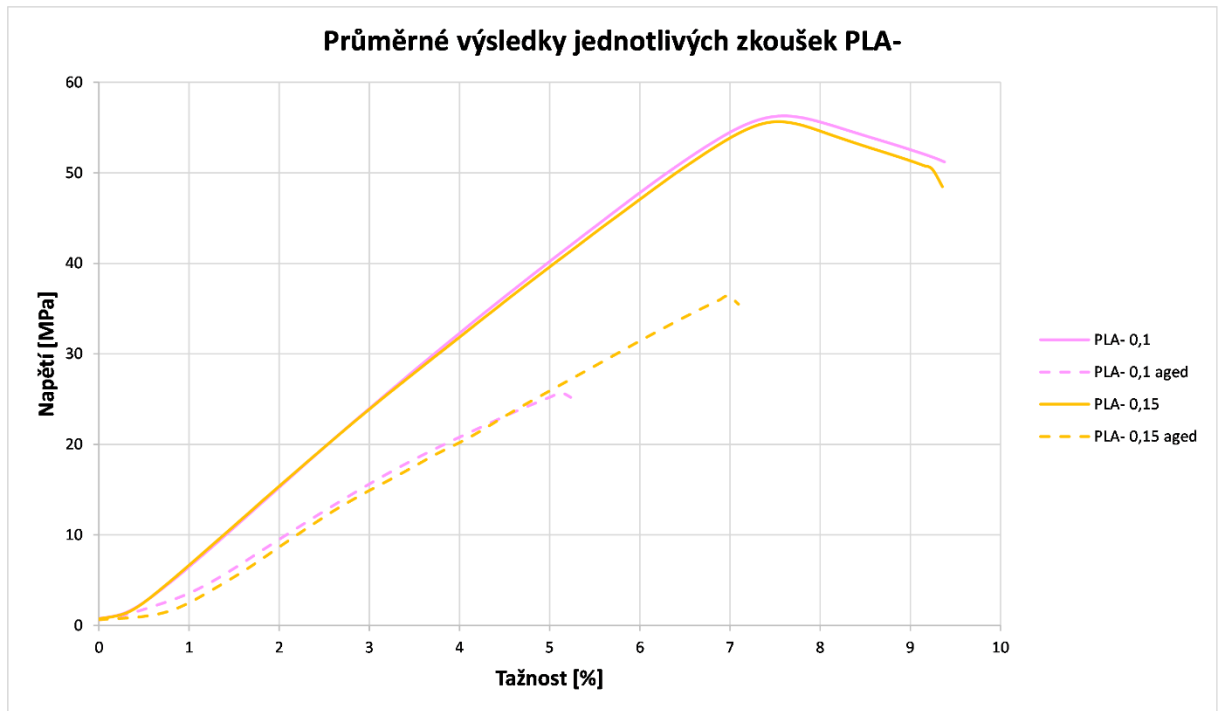
Obrázek 34: Krabicový graf Youngova modulu pro všechny série z PLA.



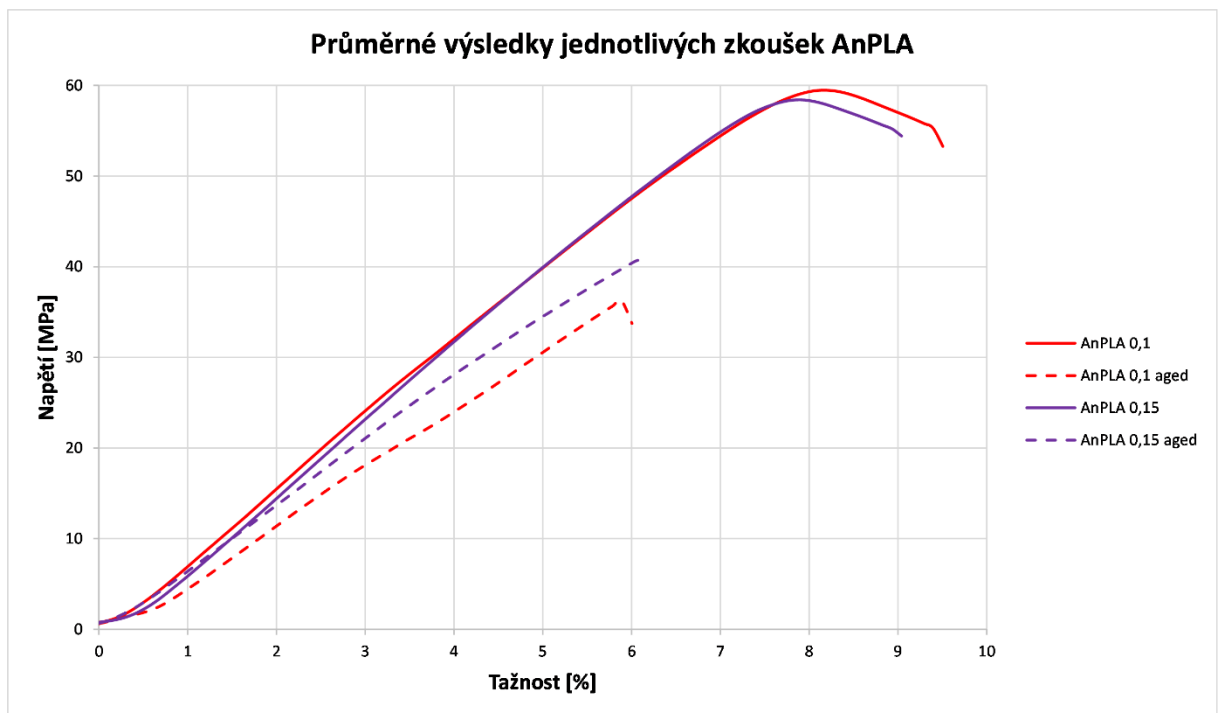
Obrázek 35: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení srovnávající všechny průměrné průběhy variant materiálu PLA.



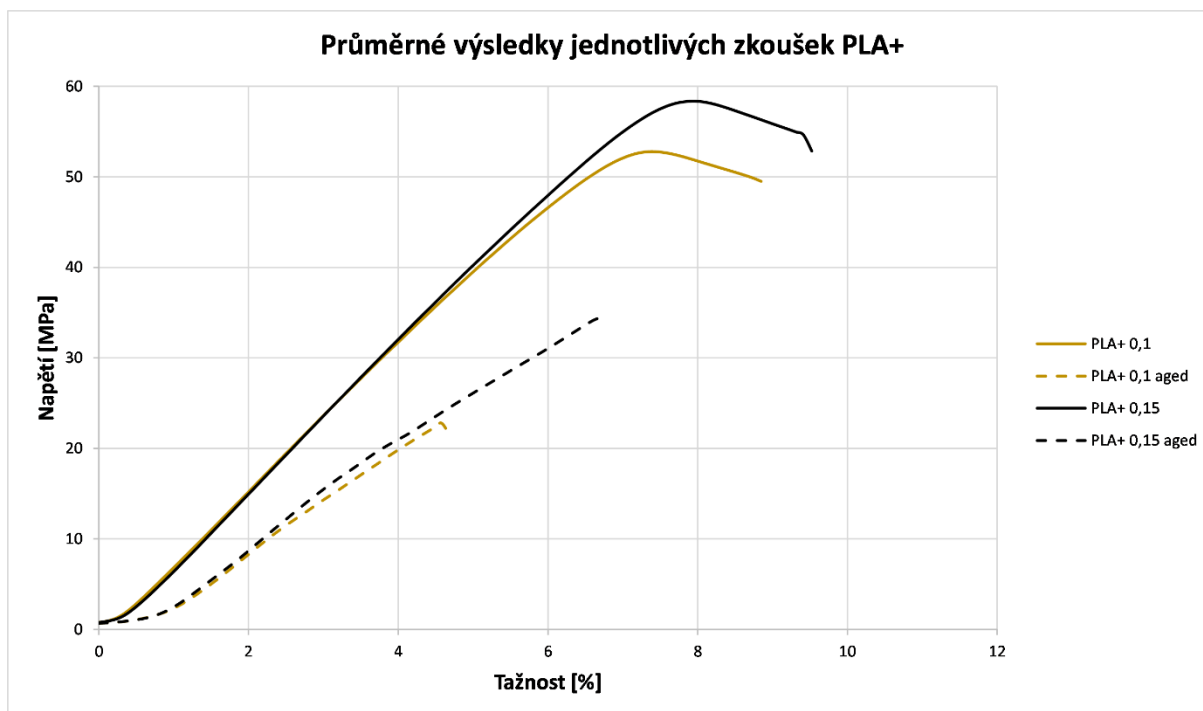
Obrázek 36: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny StPLA.



Obrázek 37: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny PLA-.



Obrázek 38: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny AnPLA.



Obrázek 39: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny PLA+.

Z výsledků zkoušky pevnosti v tahu vychází, že pro degradační procesy má tloušťka vrstvy výtisku poměrně velký vliv. Tažnost při přetrhu nestárnutých StPLA 0,1 je zdaleka největší pro všechny jiné série s vrstvou 0,1 mm tlustou a vzorky StPLA 0,15 se průměrně trhají i za většího relativního prodloužení. Konkrétní hodnoty jsou zhruba 13 a 17 % a velice zajímavé je, že všechny ostatní nestárnuté série mají průměrnou tažnost v intervalu mezi 9,3 až 9,8 %. S tím pravděpodobně souvisí Youngův modul, který byl naměřen jako průměrně nejnižší právě u StPLA. Na mechanickou pevnost v tahu čerstvých vzorků z PLA výška vrstvy téměř nemá vliv. Velmi zajímavé jsou rozdíly mezi vzorky s jinými tloušťkami vrstev u stárnutých sérií – tažnost při přetrhu je průměrně o něco nižší pro vrstvu 0,1 mm vysokou, ovšem toto platí i pro Youngův modul. Vzorky s jemnější vrstvou se tedy přetrhnou při menším prodloužení a zároveň je pro natáhnutí potřeba vyvinout nižší síla. Zásadní rozdíl způsobený tloušťkou vrstvy je rozdíl pevnosti v tahu u degradovaných skupin. S výjimkou StPLA platí u všech dalších variant, že kusy s vyšší vrstvou jsou mnohem odolnější vůči mechanickému napětí v tahu. Tyto výsledky jsou pravděpodobně důsledkem toho, že degradace začíná na povrchu polymeru a odtud se rozšiřuje hlouběji do materiálu – jednotlivé vrstvy FFF výtisků mají mezi sebou mikroskopické mezery, tím pádem u kusů s více vrstvami existuje i více míst, na kterém započne degradace.

Teplota trysky při tisku vzorku hraje také velkou roli v mechanických vlastnostech výtisku. Pro studenější i teplejší trysku platí, že výtisky mají menší tažnost při přetrhu a zároveň vyšší Youngův modul, dokonce byly naměřeny poměrně podobné hodnoty u nestárnutých sérií. Mechanická pevnost v tahu je poměrně nepravidelná v rámci nastavení teploty trysky i volby tloušťky vrstvy – u vyšší vrstvy platí, že série StPLA dopadla nejhůře a PLA+ nejlépe, ovšem u sérií s nižší vrstvou je toto přesně naopak.

Při zvýšení teploty trysky je nejspíš potřeba si dávat pozor i na volbu tloušťky vrstvy – u tenčí varianty PLA+ je možné, že výstupní objem filamentu nebyl dostatečně velký, aby si dobře poradil s větší tepelnou energií. Pevnost v tahu PLA- je v obou případech ve středu mezi StPLA a PLA+. Porovnávání výsledků degradovaných skupin je potřeba brát trochu s rezervou. Během procesu umělého stárnutí vzorků PLA-, PLA+ a AnPLA došlo k poruše klimatické komory, což mělo za následek, že vlhkost a teplota byly na několik týdnů nahrazeny pokojovými podmínkami místnosti. Doba aktivního namáhání byla dodržena, ovšem částečně degradované výtisky mohou reagovat hůře i na běžné pokojové podmínky. Na grafech je patrné, že stárnutí umocňuje nekonzistenci 3D tisku – rozptyl všech veličin je větší na grafech i ve směrodatných odchylkách jednotlivých veličin, nejvíce se to projevilo u PLA- s nižší vrstvou, zejména v pevnosti v tahu a modulu pružnosti. Kromě Youngova modulu jsou výsledky namáhaných PLA- a PLA+ poměrně podobné a je otázkou, do jaké míry se dají srovnávat se StPLA díky prodlevě během stárnutí. Pravděpodobné je to, že zvýšení i snížení teploty trysky má negativní vliv na výrobky z PLA. Studenější tryska mohla zapříčinit, že PLA nebylo dostatečně prohřáté během tisku a tekutý plast ztuhlul příliš brzo oproti případu se standardně zahřátou tryskou, čímž došlo k znehodnocení výtisku.

Poslední úpravou bylo žíhání. U čerstvých vzorků mělo žíhání vliv na tažnost a Youngův modul podobnou jako úprava teploty trysky. Tyto veličiny i pevnost v tahu mají oproti StPLA nižší rozptyl, což bude nejspíš výsledkem redukce vnitřních napětí, které vznikají ve výtisku náhodně během tisku. Tato vlastnost se opakuje i u stárnutých vzorků. Dalším důležitým bodem, který je u AnPLA aged potřeba vypíchnout je mechanická pevnost v tahu – u obou variant (0,1 a 0,15 mm) jsou průměrné hodnoty nižší než u StPLA, ovšem vzhledem k již zmíněné poruše komory během umělého stárnutí a tím, že pevnost v tahu je obecně nejvyšší v rámci trojice PLA-, PLA+ a AnPLA, by se dalo diskutovat, že žíhání zlepšuje odolnost vůči stárnutí, co se mechanických vlastností týká.

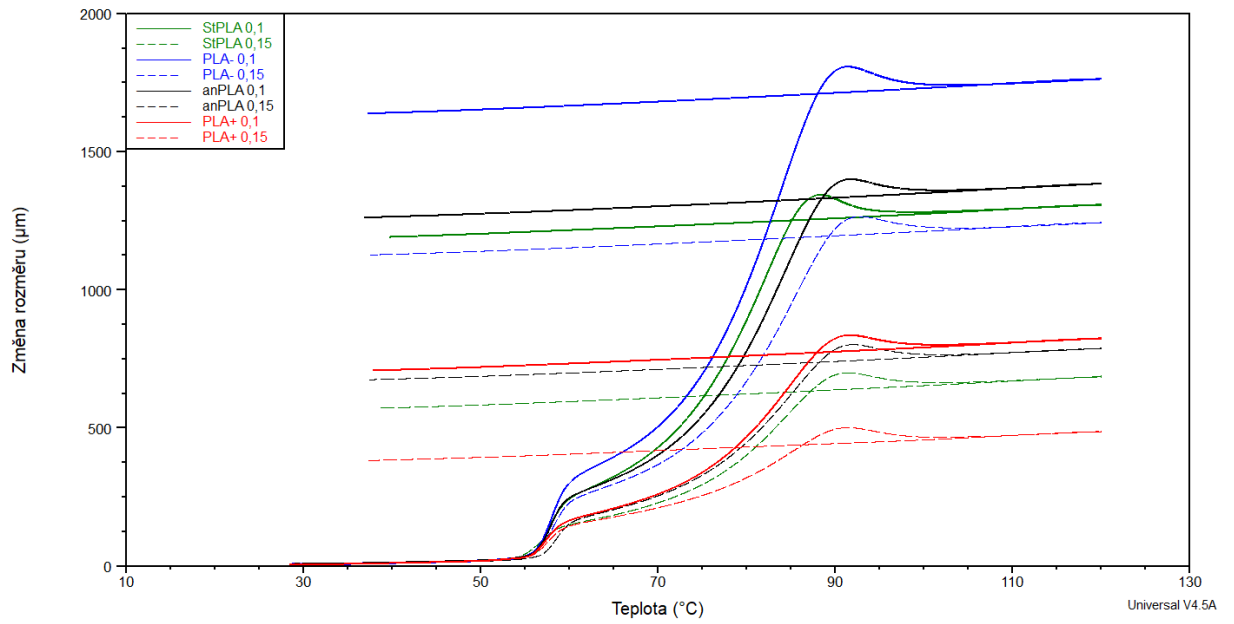
### 5.3.2 TMA

Stejně jako u výsledků z tahové zkoušky, tak i zde se začíná tabulkou průměrných naměřených hodnot, ovšem u série StPLA 0,15 aged chybí odchylka z důvodu vyškrtnutí jednoho měření. Tabulku následují vybrané průměrné průběhy TMA pro všechny série z materiálu PLA rozdělené do dvou grafů na stárnuté a nestárnuté. Posledním grafem je ukázka vlivu stárnutí na skupině, kde to je nejlépe demonstrativní – u ostatních sérií jsou až příliš velké rozdíly deformující křivku průběhu stárnutého vzorku a použití druhé svislé osy je v tomto případě nesmyslné. Grafy jsou generovány v SW TA Universal Analysis od firmy TA Instruments.

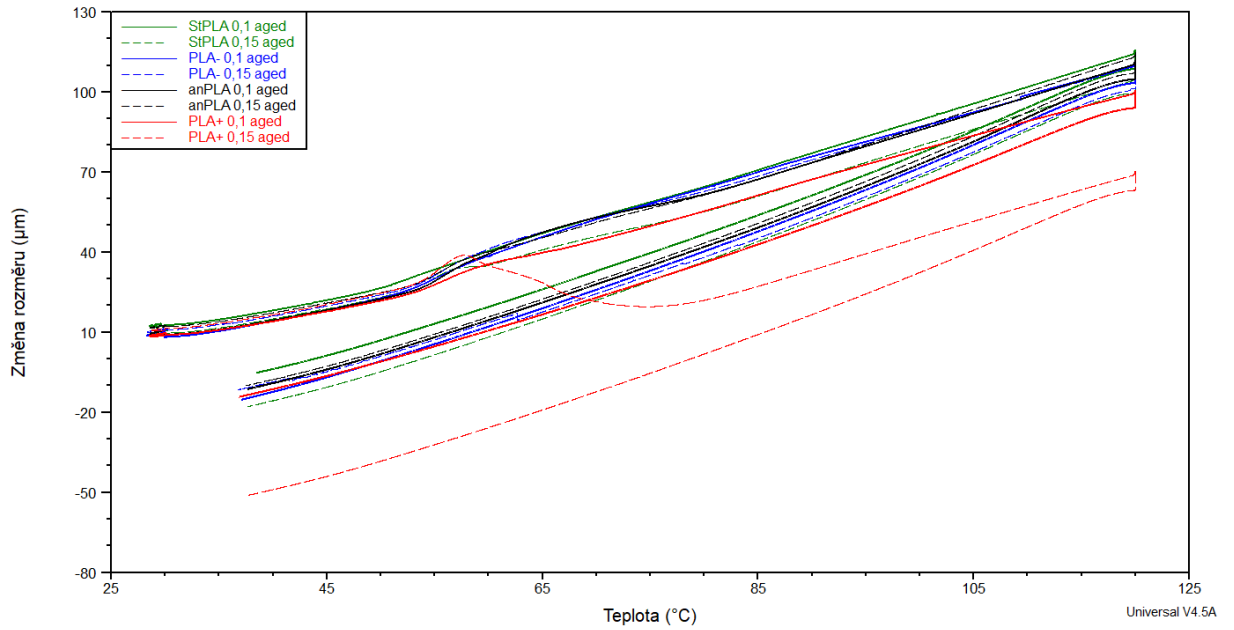
Tabulka 4: Průměrné naměřené hodnoty sledovaných veličin u TMA pro všechny série z PLA.

Série	$\alpha_1$ do 45 °C [ $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]	$\alpha_2$ [ $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]	$T_g$ [°C]	$\Delta a$ [ $\mu\text{m}$ ]
StPLA 0,1	84,16 ± 3,06	8608 ± 1289	56,09 ± 0,28	1164 ± 36
StPLA 0,1 aged	75,64 ± 3,17	186,7 ± 8,45	50,56 ± 0,47	-3,71 ± 4,82
PLA- 0,1	75,66 ± 4,47	11196 ± 439	55,79 ± 0,38	1647 ± 16
PLA- 0,1 aged	82,46 ± 4,38	234,5 ± 12,59	52,45 ± 0,37	-20,46 ± 13,19
AnPLA 0,1	80,76 ± 3,65	8578 ± 739	56,02 ± 0,6	1217 ± 44
AnPLA 0,1 aged	77,08 ± 2,82	327,13 ± 24,25	53,49 ± 0,07	-10,61 ± 2,08
PLA+ 0,1	78,1 ± 1,54	5490 ± 404	55,4 ± 0,12	717 ± 12
PLA+ 0,1 aged	74,7 ± 2,62	234,3 ± 3,73	53,26 ± 0,32	-11,61 ± 2,73
StPLA 0,15	85,33 ± 2,67	3837 ± 242	53,81 ± 0,43	627 ± 55
StPLA 0,15 aged	76,24	277,3	53,29	-17,82
PLA- 0,15	75,37 ± 4,25	7298 ± 799	55,96 ± 0,39	1087 ± 64
PLA- 0,15 aged	75,01 ± 5,73	301,4 ± 1,13	52,91 ± 0,46	-30,94 ± 27,43
AnPLA 0,15	80,85 ± 3,46	6518 ± 656	56,17 ± 0,7	671 ± 16
AnPLA 0,15 aged	70,15 ± 12,32	287,37 ± 25,96	53,62 ± 0,06	-14,51 ± 4,18
PLA+ 0,15	77,53 ± 0,21	3939 ± 859	55,38 ± 0,56	360 ± 36
PLA+ 0,15 aged	77,94 ± 3,73	369,47 ± 35,36	53,42 ± 0,37	-32,69 ± 17,84

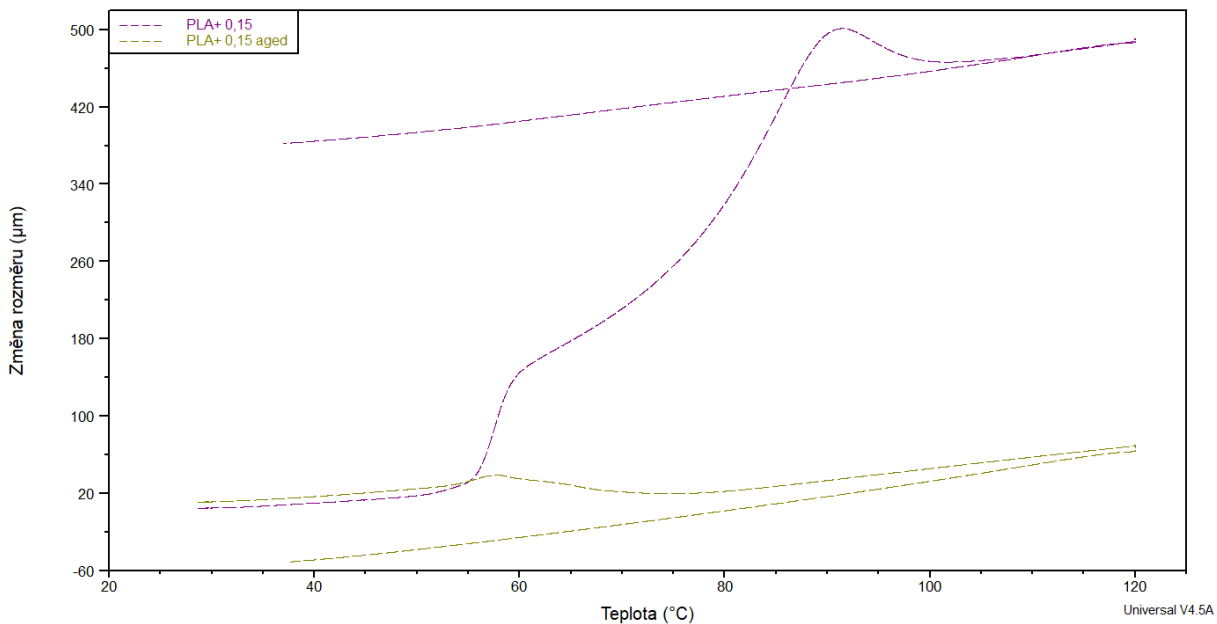




Obrázek 40: Průměrné průběhy TMA pro všechny nestárnuté série z PLA.



Obrázek 41: Průměrné průběhy TMA pro všechny stárnuté série z PLA.



Obrázek 42: Průběh TMA u série PLA+ s tloušťkou vrstvy 0,15 mm pro ilustraci vlivu stárnutí.

Dříve než proběhne diskuse o vlivu tiskových parametrů a žihání na výsledky TMA je potřeba adresovat rozdíl mezi stárnutými a čerstvými vzorky. Na posledním grafu jsou k vidění dvě velice rozdílné křivky. Začátky obou průběhů jsou podobné, první patrné rozdíly nastávají až těsně po dosažení teploty 50 °C (okolo skelného přechodu), kdy čerstvý vzorek začne velice rychle nabývat na rozměru, zatímco vzorek stárnutý se spíše smršťuje vlivem silového působení měřící sondy. Tento jev je způsoben podílem krystalického obsahu v struktuře polymerového vzorku (krystalinita). Podíl je vyšší právě u stárnutých kusů kvůli vysoké teplotě během stárnutí umožňující takové uspořádání molekul. Většina dopadů změn tiskových parametrů nebo žihání je vidět na výsledcích nestárnutých vzorků.

Vliv tloušťky vrstvy je nejvíce poznat těsně po skelném přechodu, kdy u vzorků s 0,15 mm vrstvou dochází k méně rapidní změně délky – koeficient roztažnosti (po přechodu) je u některých skupin více než o polovinu nižší vlivem nastavení vyšší vrstvy tisku. S tím přímo souvisí i snížení rozdílu sledovaného rozměru před a po testu. Naopak u stárnutých vzorků byla naměřena většinou vyšší teplotní roztažnost těsně po přechodu u vzorků s vrstvou 0,15 mm tlustou, ovšem změna oproti čerstvým skupinám je stále markantní. Korelace s teplotní roztažností v pracovní oblasti nebo bodem skelného přechodu nebyla nalezena.

Zvýšení teploty trysky nese podobné výsledky jako zvýšení vrstvy – s rostoucí teplotou se snižuje teplotní roztažnost za bodem skelného přechodu a tím i konečný rozdíl vzdálenosti. Opačným směrem to platí také, tedy se snížením teploty trysky naopak roste teplotní roztažnost za přechodem. Pravděpodobně to bude způsobeno rozdílným krystalickým složením výtisků při různých teplotách

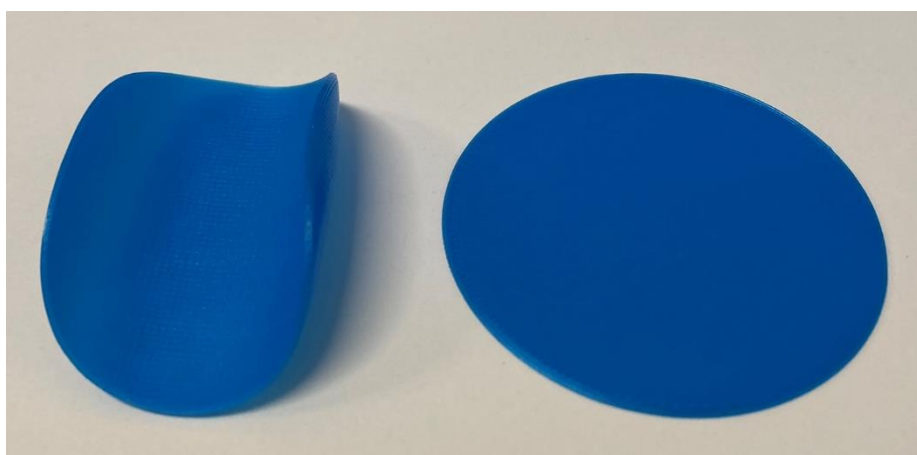
trysky, což by vysvětlilo i rozdíl mezi vrstvami 0,1 a 0,15 mm – tlustší vrstva pomaleji chladne, tím pádem je více času pro působení tepelné energie na vazby ve struktuře polymeru. Z tabulky je vidět, že u každé stárnuté skupiny došlo ke snížení teploty skelného přechodu. Rozdíl mezi PLA- a PLA+ je v rozdílu této teploty u stárnutých a nestárnutých vzorků – u PLA- je pokles o více než 3 °C, kdežto u vzorků z PLA+ to je okolo 2 °C. Nejzajímavějším průběhem od pohledu mezi stárnutými vzorky je PLA+. Začátek je prakticky identický jako zbytek skupin, ale po skelném přechodu je na grafu patrné poměrně rychlé zužování vzorku – během necelých 10 °C se sledovaná vzdálenost sníží o zhruba 30 μm a křivka dále pokračuje jako zbytek skupin. Obdobné chování bylo vidět na všech naměřených vzorcích PLA+.

### 5.3.3 Zkouška dielektrické pevnosti

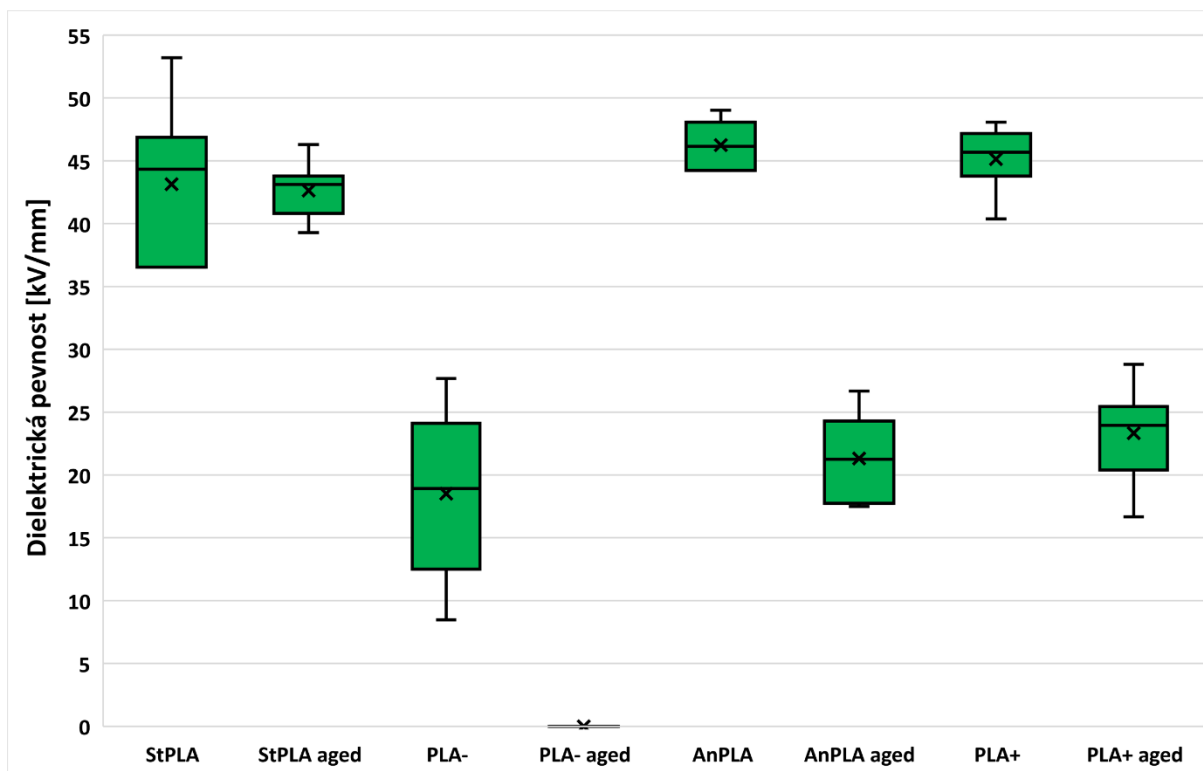
Výsledky této zkoušky jsou prezentované úplně stejně jako u pevnosti v tahu – na začátku je tabulka s průměrnými hodnotami pro všechny série včetně odchylek, kterou následuje krabicový graf všech naměřených hodnot pro vzorky z materiálu PLA a jediným rozdílem jsou grafy průběhů, které u této zkoušky neexistují.

Tabulka 5: Průměrné naměřené hodnoty dielektrické pevnosti pro všechny série z materiálu PLA.

Materiál	Dielektrická pevnost [kV/mm]
StPLA	43,14 ± 5,6
StPLA aged	42,62 ± 2,1
PLA-	18,52 ± 6,74
PLA- aged	-
AnPLA	46,25 ± 1,84
AnPLA aged	21,31 ± 3,13
PLA+	45,13 ± 2,36
PLA+ aged	23,32 ± 3,54



Obrázek 43: Vzorek z PLA- zkroucený vlivem stárnutí (vlevo) a nestárnutý vzorek (vpravo) pro test dielektrické pevnosti.



Obrázek 44: Krabicový graf dielektrické pevnosti pro všechny série z PLA.

V tabulce a grafu chybí hodnoty příslušné sérii PLA- aged – tvar vzorků se během stárnutí příliš deformoval, a proto nebylo možné tyto vzorky otestovat (viz fotografie pod tabulkou v této podkapitole).

Výsledky testu dielektrické pevnosti nestárnutých skupin StPLA, AnPLA i PLA+ se všechny pohybují okolo 45 kV/mm, což je téměř 250 % výsledku PLA-. Kromě relativně nízkého výsledku jsou jednotlivé naměřené hodnoty nejvíce rozptýleny. Toto je nejspíše způsobeno tím, že rozteklý plast vystupující z trysky zahřáté pod doporučenou teplotou tuhne rychleji než např. StPLA. Tímto nedokonalým tuhnutím se na jednotlivých vrstvách tvoří mikroskopické mezery, které využije elektrické pole generované elektrodami k jednoduššímu průrazu. Oproti StPLA je u PLA+ i AnPLA výrazně nižší směrodatná odchylka – tisk s teplejší tryskou zde nejspíše plnil podobnou funkci jako žíhání v redukci náhodných vnitřních napětí polymeru. Co se výsledků degradovaných skupin týče, tak i zde je dobré brát tyto hodnoty s rezervou – proces umělé degradace byl na pár týdnů přerušen kvůli poruše, údaje tak mohou být trochu zkreslené. U skupin PLA+ a AnPLA došlo k redukci dielektrické pevnosti zhruba na polovinu, což je markantní rozdíl oproti StPLA, kde hodnota klesla pouze o 0,5 kV/mm.

## 5.4 Výsledky testování materiálu PC

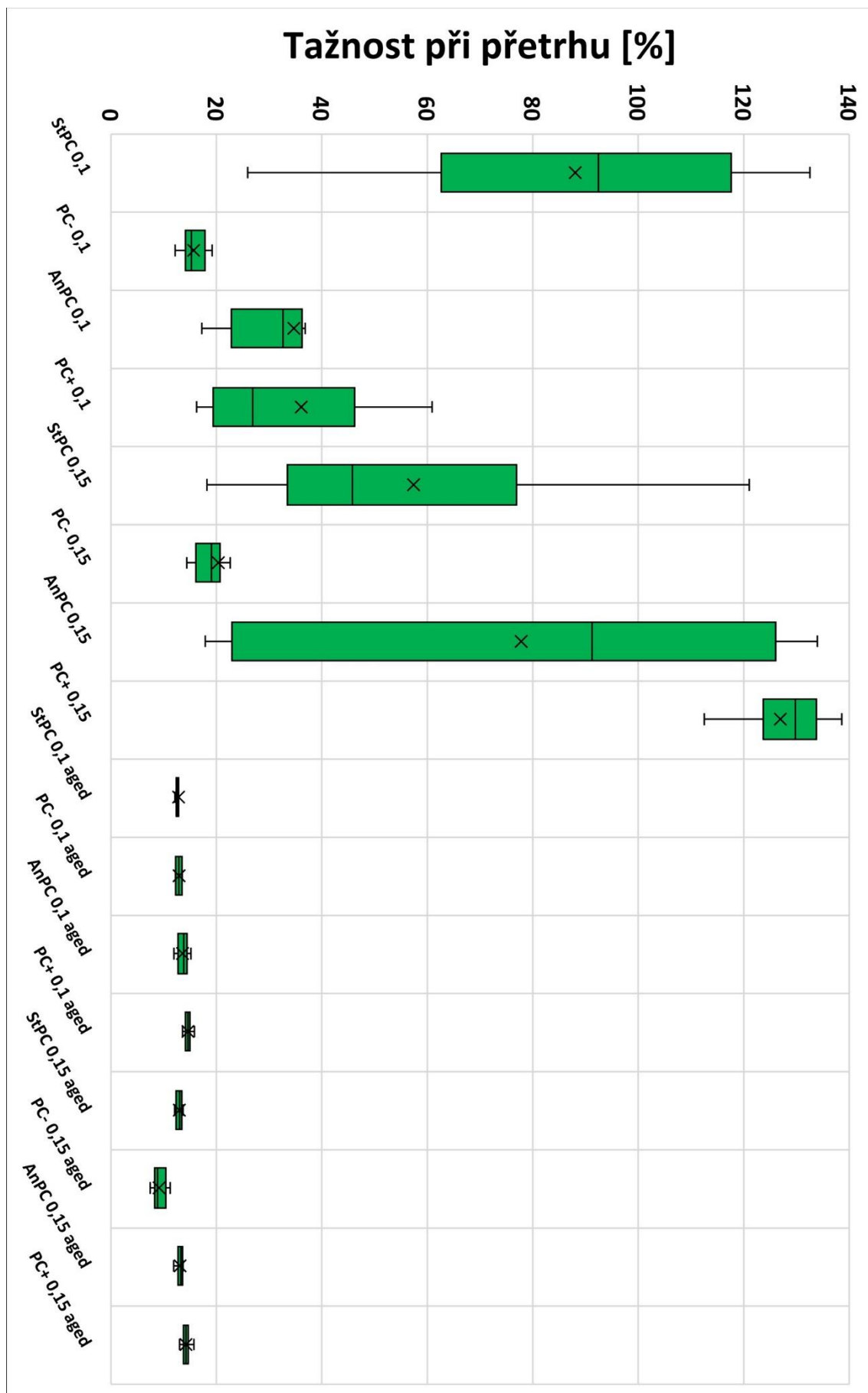
Vzorky z polymeru PC byly vytisknuté s tloušťkou vrstvy 0,1 mm a 0,15 mm, výjimkou je zkouška dielektrické pevnosti, kde je tloušťka pouze 0,1 mm. Parametry stárnutí vzorků z PC jsou 85 °C teplota okolí a 85 % relativní vlhkost. Původní teplota byla také 50 °C jako u PLA, ovšem pro PC není tato teplota dostatečně degradující, proto byla navýšena. Názvy jednotlivých sérií jsou tvořeny zkratkou (dle tabulky 1), tloušťkou vrstvy (pouze číslem 0,1 nebo 0,15; neplatí pro zkoušku dielektrické pevnosti) a slovem „aged“, pokud jsou stárnuté.

### 5.4.1 Zkouška pevnosti v tahu

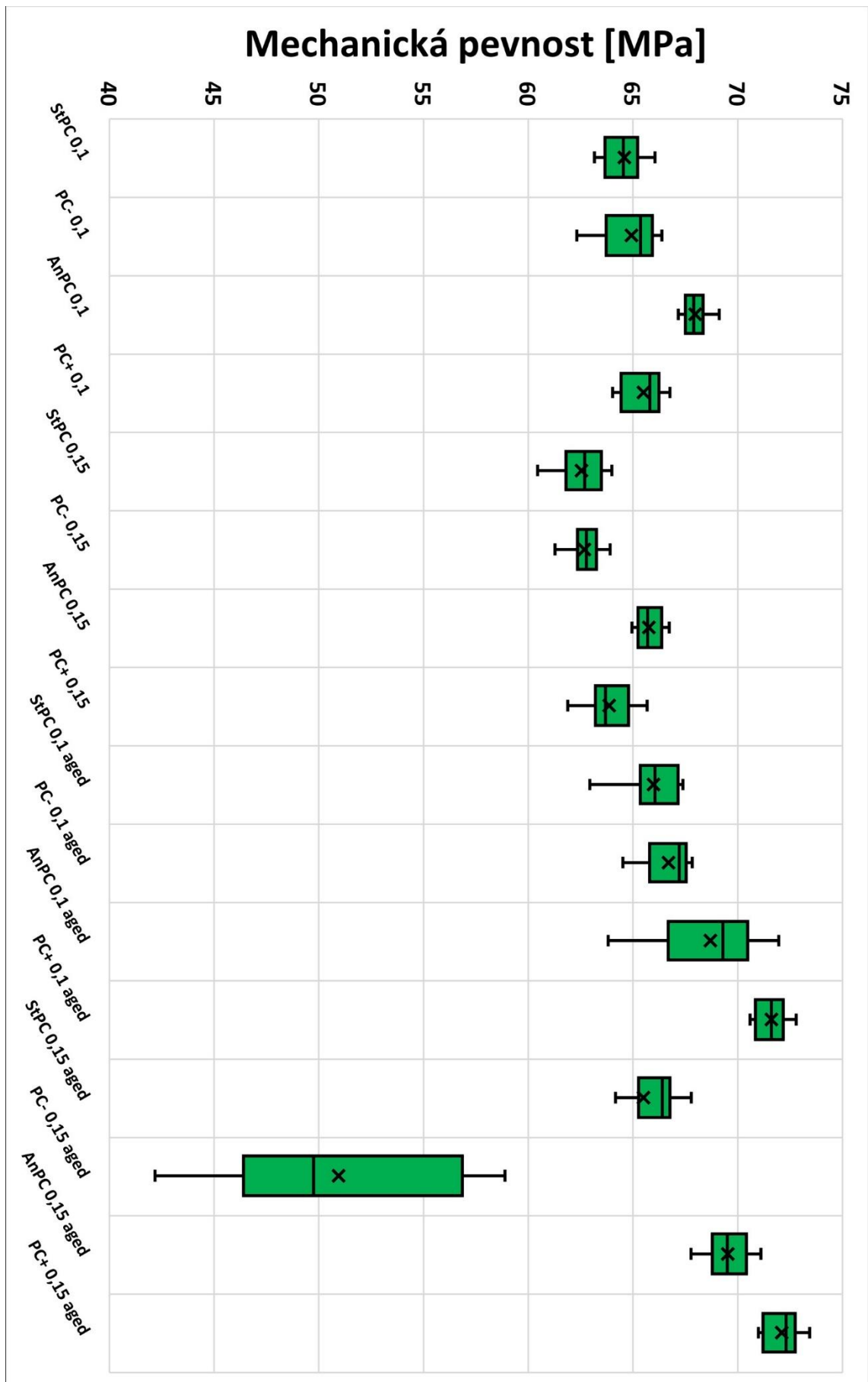
Zpracování naměřených výsledků je zde identické jako u materiálu PLA – začíná se tabulkou, pokračuje krabicovými grafy a končí grafy průměrných průběhů ve stejném pořadí.

Tabulka 6: Výsledky měření zkoušek pevnosti v tahu pro všechny série z materiálu PC.

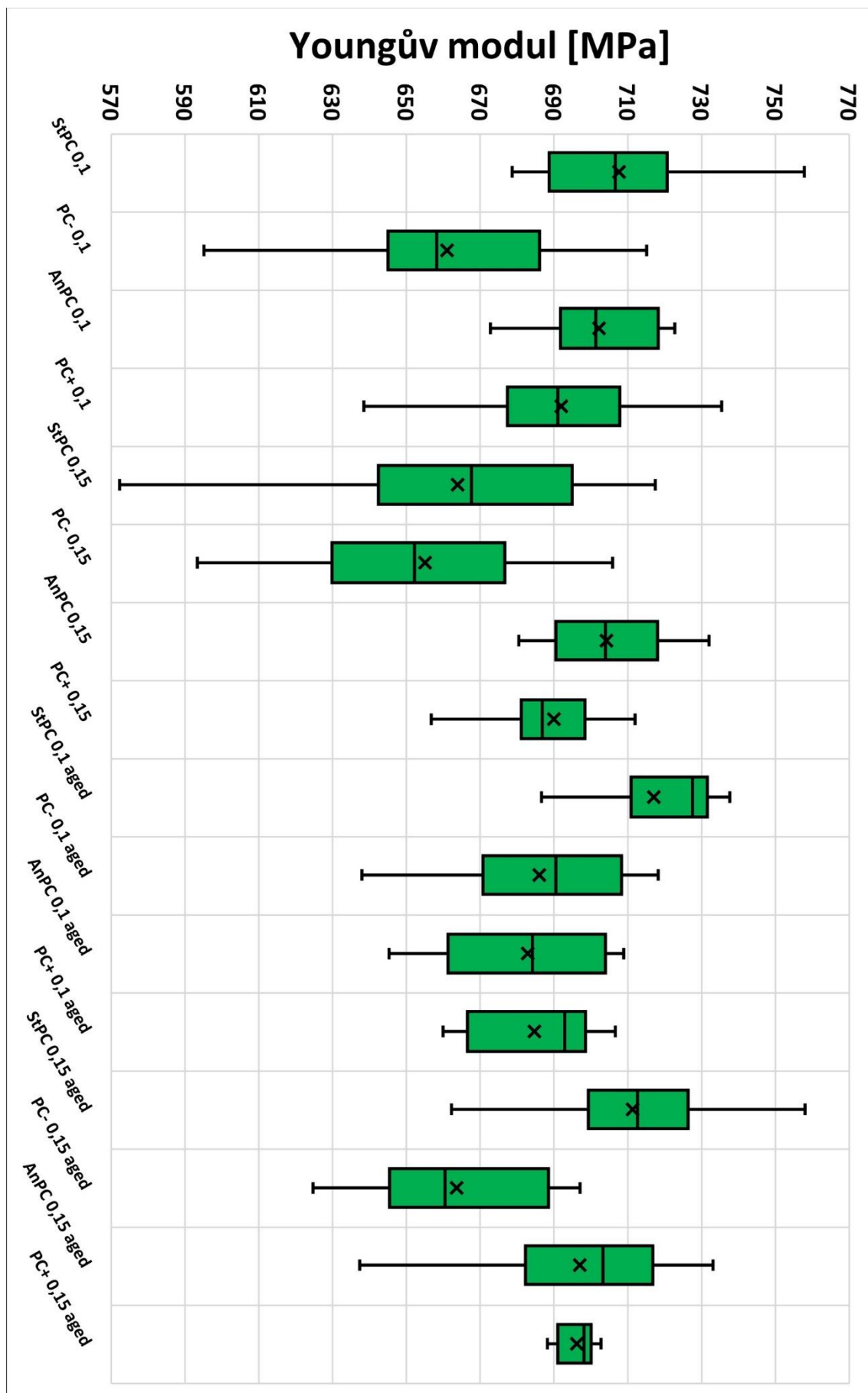
Série	Tažnost při přetržení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Youngův modul [MPa]
StPC 0,1	88,07 ± 34,29	64,58 ± 0,94	707,65 ± 23,46
StPC 0,1 aged	12,82 ± 0,7	65,98 ± 1,26	717,05 ± 24,43
StPC 0,15	57,41 ± 31,83	62,54 ± 1,1	663,92 ± 37,17
StPC 0,15 aged	12,96 ± 0,54	65,5 ± 2,63	711,29 ± 25,89
PC- 0,1	15,69 ± 2,17	64,93 ± 1,23	661,01 ± 31,5
PC- 0,1 aged	12,93 ± 0,56	66,69 ± 1,17	686,05 ± 26,34
PC- 0,15	20,38 ± 6,64	62,68 ± 0,77	655,05 ± 31,09
PC- 0,15 aged	9,14 ± 1,25	50,95 ± 5,76	663,62 ± 23,05
AnPC 0,1	34,7 ± 16,04	67,97 ± 0,56	702,23 ± 15,67
AnPC 0,1 aged	13,6 ± 1,08	68,7 ± 2,56	682,88 ± 22,54
AnPC 0,15	77,8 ± 47,69	65,76 ± 0,6	704,24 ± 16,12
AnPC 0,15 aged	13,1 ± 0,59	69,53 ± 1,06	697 ± 29,1
PC+ 0,1	36,09 ± 26,11	65,5 ± 0,94	691,97 ± 23,04
PC+ 0,1 aged	14,61 ± 0,65	71,61 ± 0,71	684,7 ± 17,83
PC+ 0,15	126,94 ± 11,66	63,86 ± 1,04	689,96 ± 17,36
PC+ 0,15 aged	14,25 ± 0,69	72,1 ± 0,84	696,19 ± 4,95



Obrázek 45: Krabicový graf tažnosti při přetrhu pro všechny série z PC.

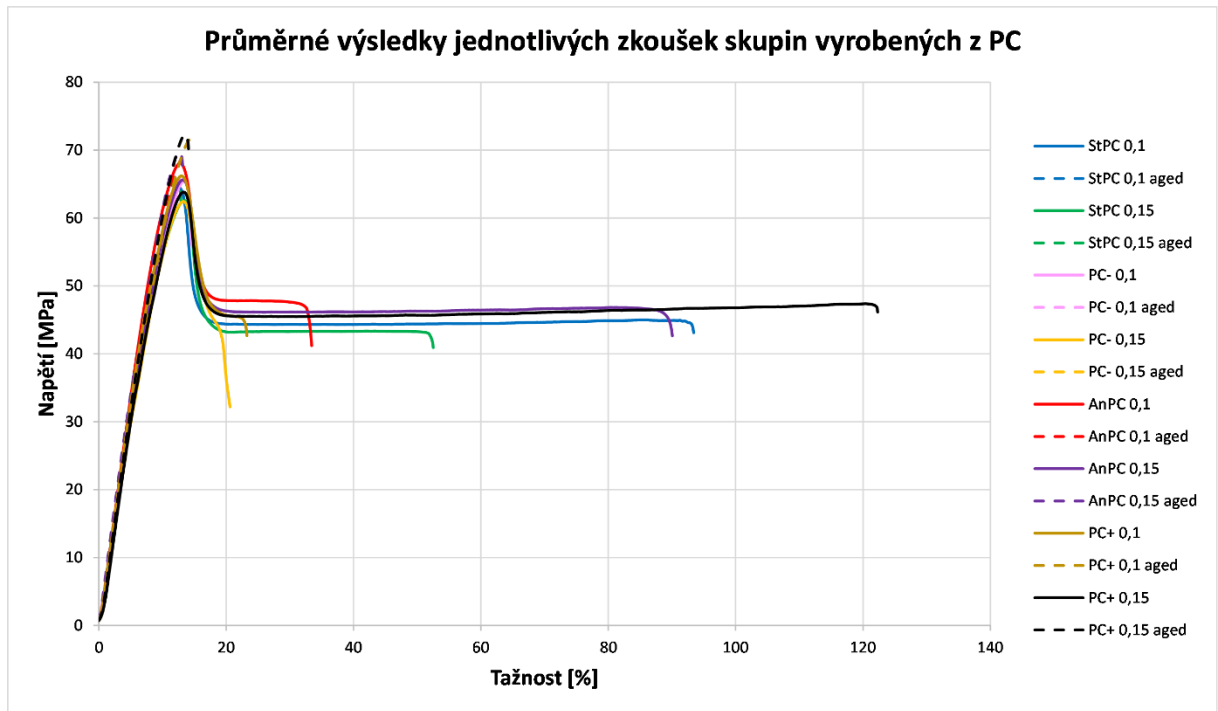


Obrázek 46: Krabicový graf mechanické pevnosti v tahu pro všechny série z PC.

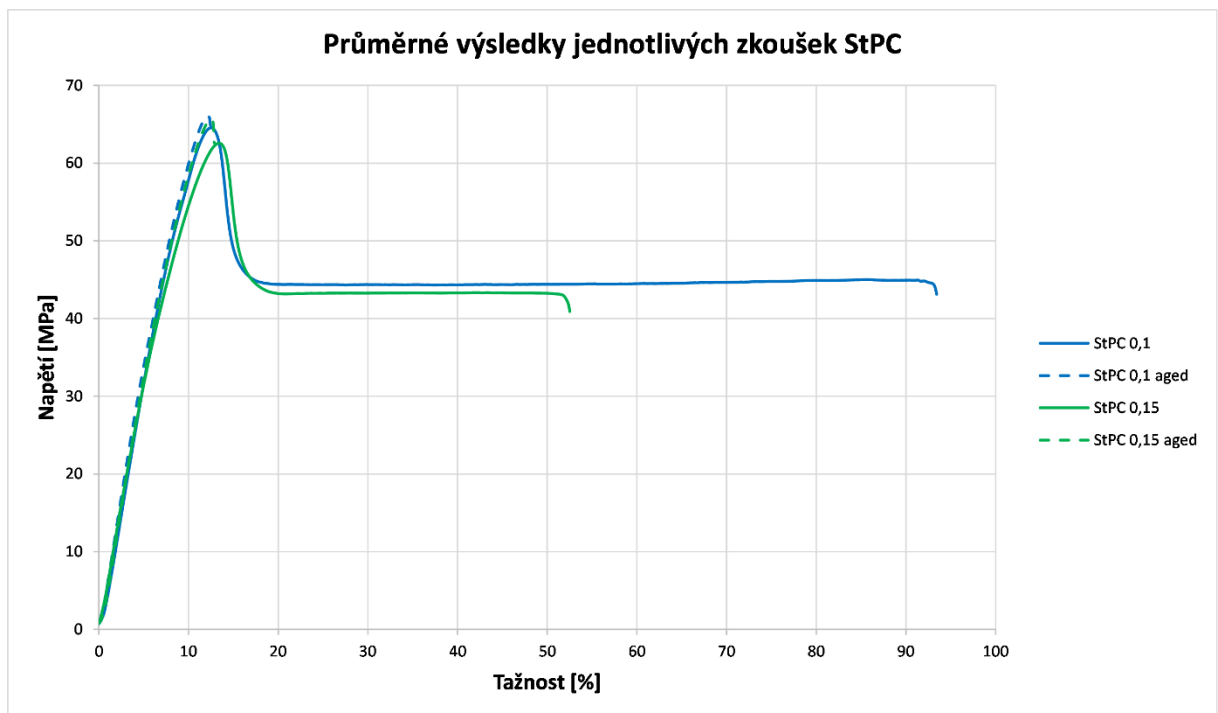


Obrázek 47: Krabicový graf Youngova modulu pro všechny série z PC.

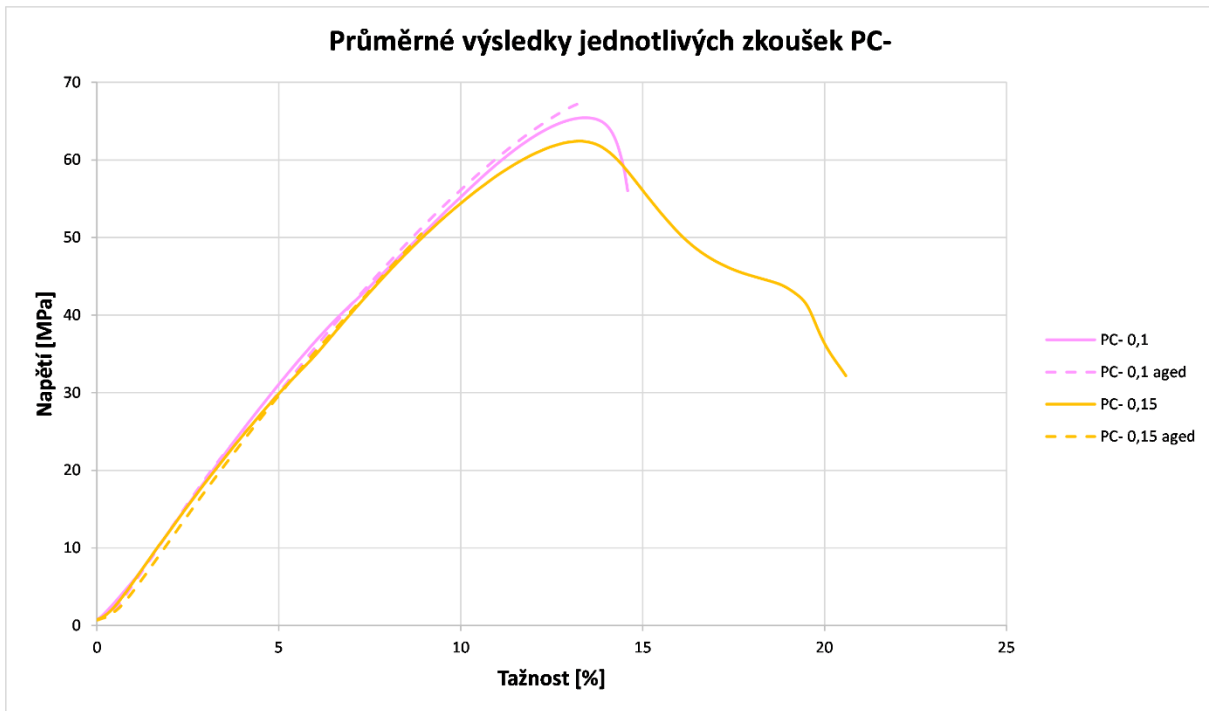




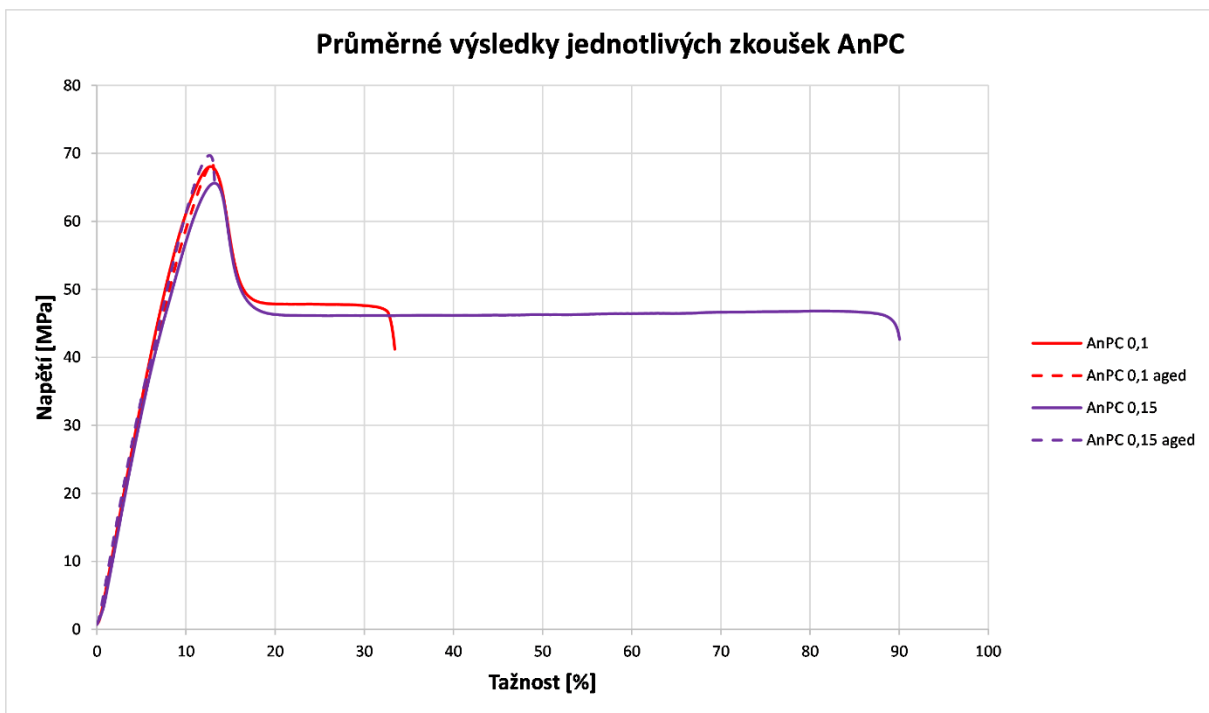
Obrázek 48: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení srovnávající všechny průměrné průběhy variant materiálu PC.



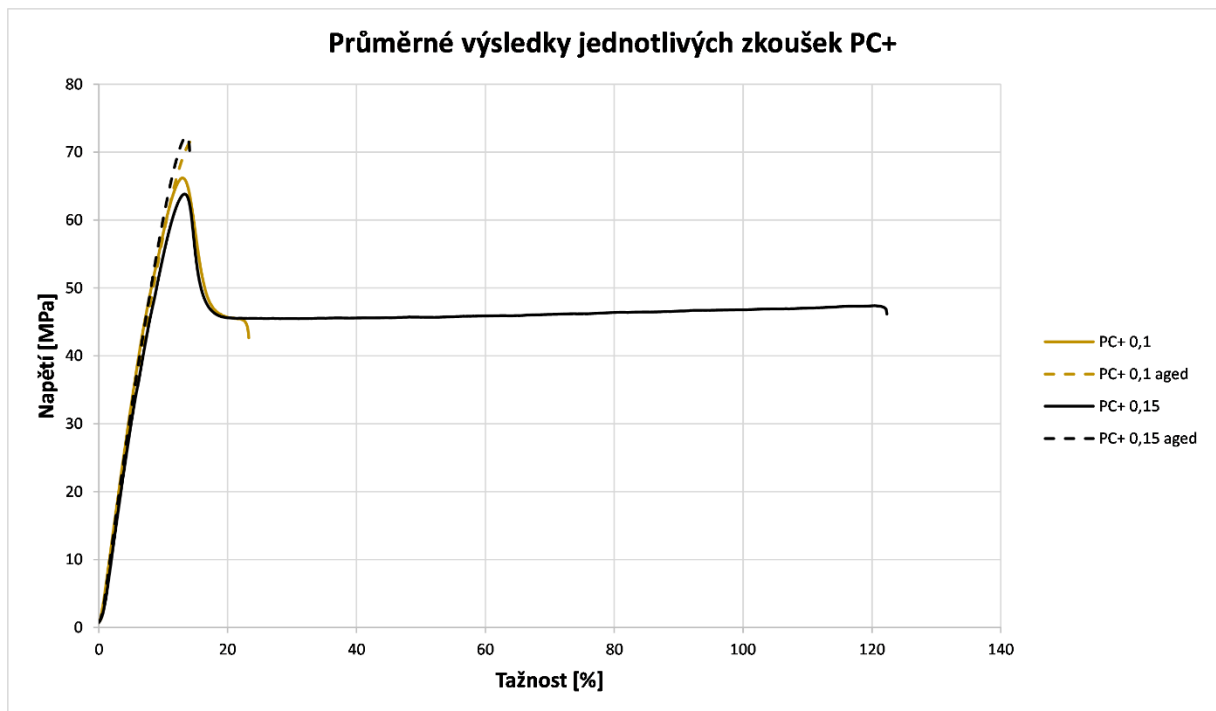
Obrázek 49: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny StPC.



Obrázek 50: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny PC-.



Obrázek 51: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny AnPC.



Obrázek 52: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny PC+.

Na rozdíl od PLA, zde změna tloušťky vzorku má pouze minimální vliv na mechanické vlastnosti jednotlivých skupin v nestárnutých i stárnutých skupinách. Jedinou změnou, kterou dodržují všechny dané skupiny je, že u nestárnutého PC dojde vlivem zvýšení vrstvy k velmi malému poklesu mechanické pevnosti v tahu (okolo 2 MPa). Oproti vlivu změny tloušťky vrstvy na vzorky z PLA je toto poměrně překvapivý výsledek – může to být způsobeno rozdílem tisku PLA a PC, kdy PC je tisknuto za mnohem větší teploty a v uzavřeném boxu pro co nejmenší lokální teplotní gradienty. Polymer si ponechává vysokou teplotu poměrně dlouho po nanesení tryskou a vlivem toho se mnohem lépe zaplňují mezery mezi jednotlivými vrstvami a vyrušují se efekty spojené s vrstvením materiálu na sebe.

Změna teploty trysky během tisku ovlivňovala mechanické vlastnosti více než volba tloušťky vrstvy. V grafech tažnosti při přetrhu a Youngova modulu pro oba druhy vrstev vyčnívá skupina PC- s nejnižšími hodnotami obou veličin. Nízká tažnost při přetrhu je asi jediným pravidlem, které pro nestárnuté vzorky z PC u této veličiny platí. Je zajímavé, že PC- má nejmenší tažnost i modul pružnosti, například u StPLA bylo vidět, že s klesající tažností rostl Youngův modul – vzorek se přetrhne při nižším prodloužení, ale zároveň je potřeba vynaložit větší sílu pro dosažení tohoto prodloužení. Hodnoty pevnosti v tahu se také liší od PLA – místo jasných rozdílů mezi PC-, PC+ a StPC graf ukazuje, že se skupiny spíše neliší (pevnost PC+ je o zhruba 1 MPa větší než ostatní). Výsledky pro namáhané vzorky znovu poukazují na unikátní chování PC-, tentokrát v rámci tažnosti a mechanické pevnosti. Konkrétně série PC- s vrstvou 0,15 mm tlustou se výrazně odlišuje od ostatních globálně nejmenší tažností při přetrhu a pevností v tahu v rámci všech vzorků z PC – tažnost je pouze o 4 % nižší než u zbytku stárnutých skupin (kde se hodnota pohybuje okolo 13 %), ovšem pevnost v tahu klesla o čtvrtinu oproti

čerstvým vzorkům. Takový pokles by nebyl vůbec zvláštní, ovšem zbytek sérií si průměrnou hodnotu vlivem stárnutí naopak zvýšil. Kombinace snížené teploty trysky a většího objemu extrudovaného za čas pro docílení větší výšky vrstvy nejspíš způsobila, že nedostatečná tepelná energie způsobila příliš rychlé zatuhnutí naneseného polymeru, čímž se ve výtisku objevily skulinky, které urychlily degradační procesy. Výsledky stárnutých vzorků PC+ jsou překvapivě nejvyššími hodnotami mechanické pevnosti v tahu v celé této práci. Zodpovědnost za takové výsledky nejspíše náleží nedostatečně vysoké teplotě vlhkostní komory během stárnutí. Kromě zvýšení pevnosti v tahu se zvýšil i modul pružnosti a pro PC+ s tlustší vrstvou došlo k výraznému utlumení rozptylu hodnot.

Proces žihání se dle výsledků jeví velmi kladně. Mechanická pevnost nestárnutých AnPC byla zlepšena oproti StPC pro obě varianty tloušťky vrstvy, což je jen potvrzeno u výsledků vzorků stárnutých. Přestože namáhané PC+ je o něco pevnější, tak je otázkou, zda by tato převaha přetrvala i přes horší degradační procesy. Žihání má podivný vliv na tažnosti při přetrhu – u vzorků s tenčí vrstvou výrazně redukuje průměrnou hodnotu a celkově rozptyl měření, ovšem u vrstvy 0,15 mm široké je opak pravdou.

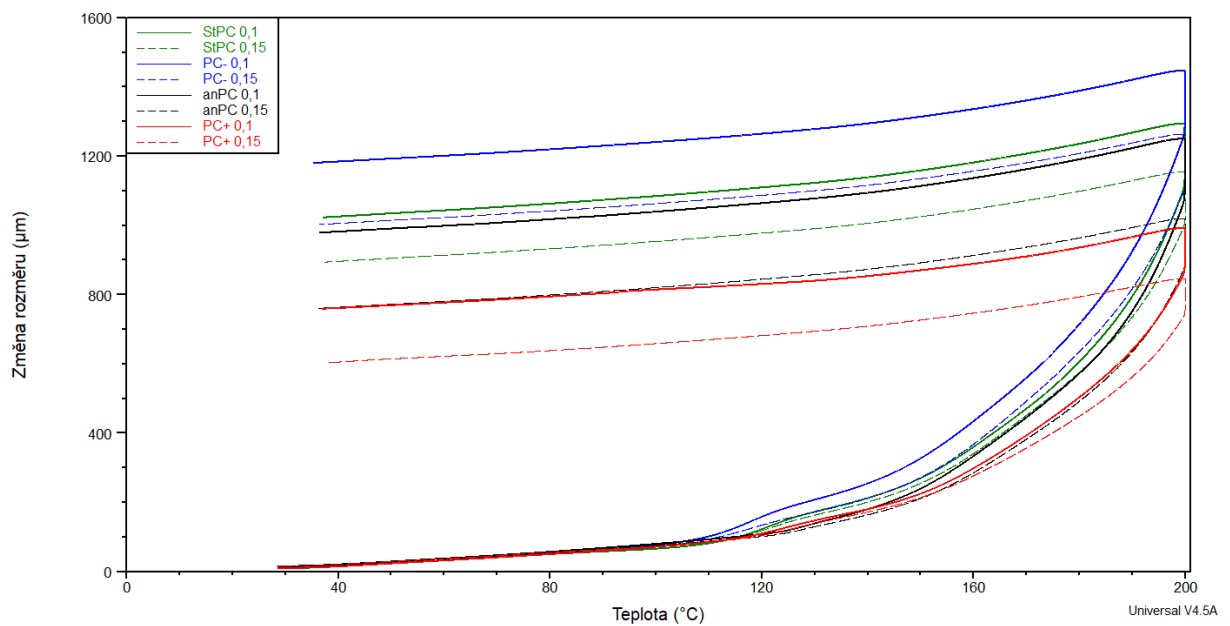
Největším rozdílem v měření mechanických vlastností PLA a PC bylo to, že degradační podmínky byly pro PLA relativně mnohem závažnější než podmínky, ve kterých přetrvávaly vzorky z PC. Dobře to ilustruje rozdíl vlivu degradace na Youngův modul – u PC se skoro nic nestalo, pouze jsou hodnoty obecně méně rozptýlené, zatímco série z PLA zaznamenali zhoršení o více než 100 MPa se současným nárůstem odchylek. U obou polymerů platí, že snížení teploty trysky vede ke zhoršení mechanických vlastností, i když to tak zprvu nemusí vypadat. Naopak zvýšení teploty trysky nebo proces žihání ve většině případů prokazatelně vylepšuje mechanické vlastnosti výtisků z obou polymerů.

#### 5.4.2 TMA

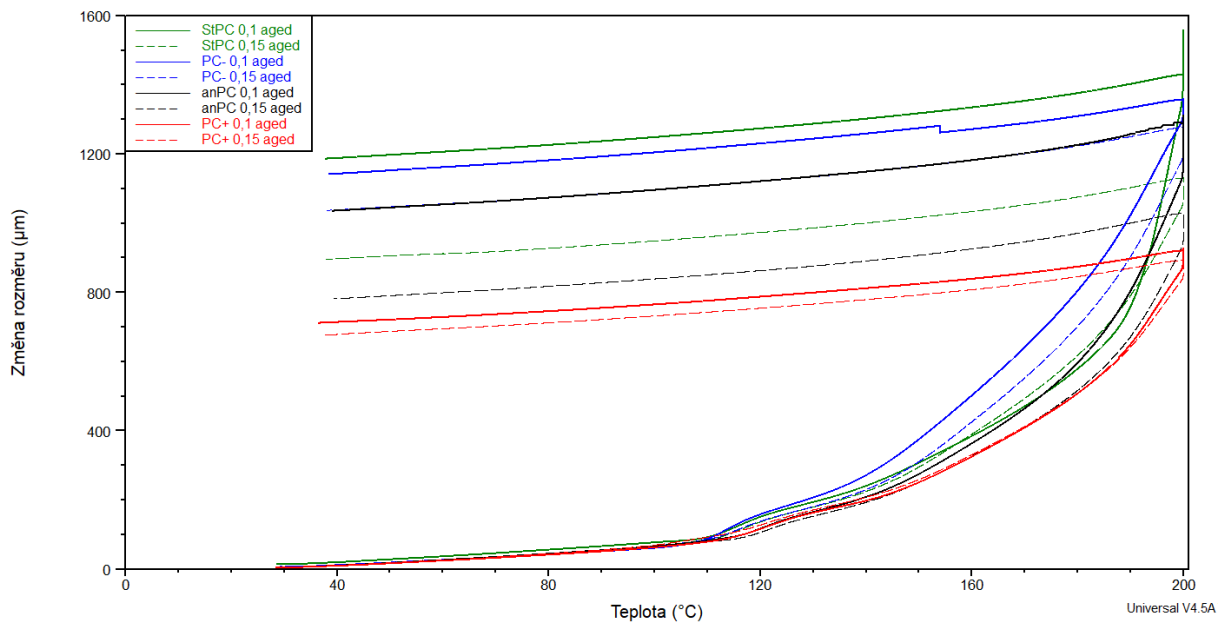
Zpracování naměřených výsledků je zde podobně jako u materiálu PLA – začíná se tabulkou, pokračuje grafy průměrných TMA měření rozdělených na stárnuté a nestárnuté série, ale poslední čtyři grafy zobrazují průměrné TMA křivky rozdělené dle zkratky z tabulky 1 (StPC, PC-, AnPC a PC+). V tomto případě není mezi stárnutými a nestárnutými vzorky takový rozdíl, tedy dává smysl takto ilustrovat naměřené rozdíly a podobnosti. V tabulce nejsou vždy uvedeny směrodatné odchylky z důvodu nedostatku naměřených průběhů.

Tabulka 7: Průměrné naměřené hodnoty sledovaných veličin u TMA pro všechny série z PC.

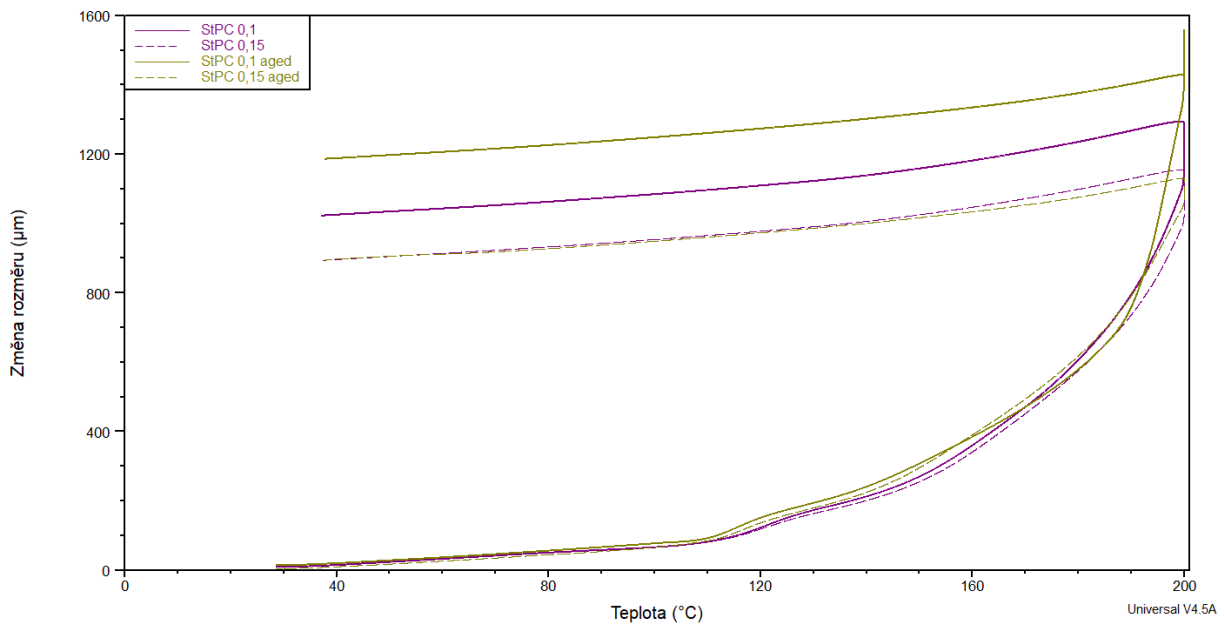
Série	$\alpha_1$ do 100 °C [ $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]	$\alpha_2$ [ $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]	$T_g$ [°C]	$\Delta a$ [ $\mu\text{m}$ ]
StPC 0,1	123,83 ± 6,13	1392 ± 118	150 ± 0,88	1086 ± 93
StPC 0,1 aged	133,37	985	141,31	1239
PC- 0,1	127,6 ± 4,46	1452 ± 203	148,5 ± 0,93	1201 ± 74
PC- 0,1 aged	119,35	1505	139,53	1227
AnPC 0,1	125 ± 4,7	1257 ± 62	150,06 ± 0,75	1024 ± 68
AnPC 0,1 aged	122,5	1106	143,4	1047
PC+ 0,1	124,97 ± 2,54	1016 ± 77	149,83 ± 0,26	747 ± 31
PC+ 0,1 aged	119,2	939	142	756
StPC 0,15	122,57 ± 5,88	1146 ± 10	150,29 ± 1,94	861 ± 71
StPC 0,15 aged	127,65	1179	141,97	1001
PC- 0,15	127,23 ± 4,43	1203 ± 104	149,87 ± 0,34	953 ± 84
PC- 0,15 aged	125,95	1166	141,11	1032
AnPC 0,15	121,53 ± 7,89	995 ± 97	150,29 ± 0,78	772 ± 67
AnPC 0,15 aged	127,95	836	144,65	787
PC+ 0,15	119,9 ± 3,86	869 ± 23	150,04 ± 0,75	632 ± 25
PC+ 0,15 aged	124,05	888	145,85	729



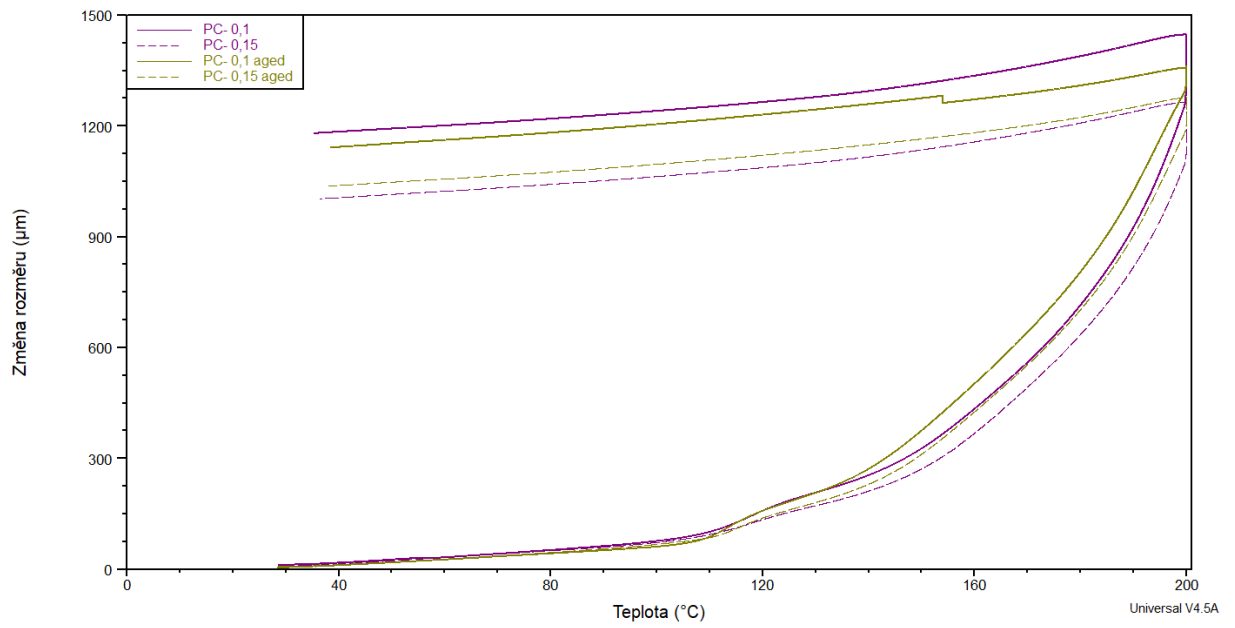
Obrázek 53: Průměrné průběhy TMA pro všechny nestárnuté série z PC.



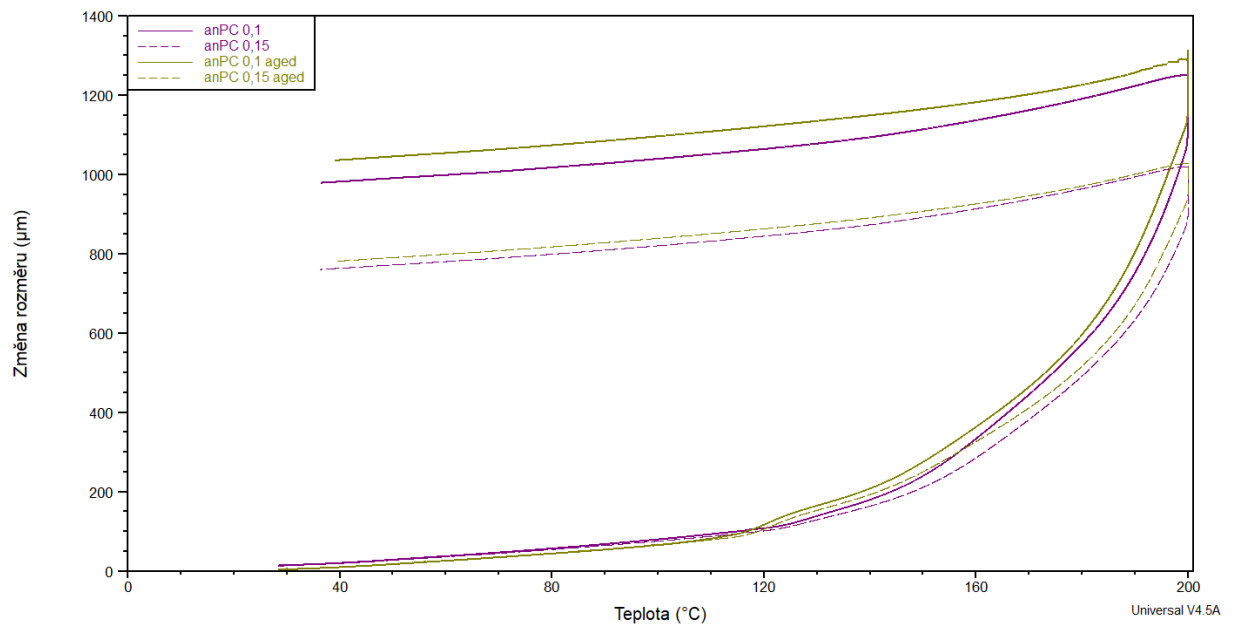
Obrázek 54: Průměrné průběhy TMA pro všechny stárnuté série z PC.



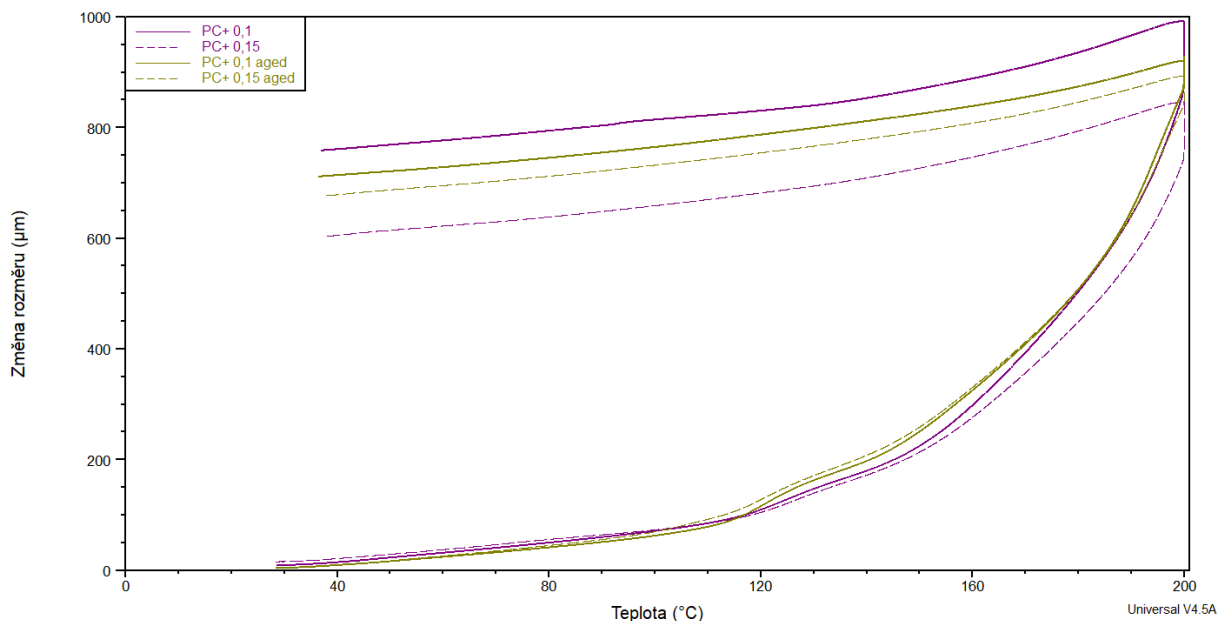
Obrázek 55: Průměrné průběhy TMA pro všechny série ze skupiny StPC.



Obrázek 56: Průměrné průběhy TMA pro všechny série ze skupiny PC-.



Obrázek 57: Průměrné průběhy TMA pro všechny série ze skupiny AnPC.



Obrázek 58: Průměrné průběhy TMA pro všechny série ze skupiny PC+.

Tloušťka vrstvy vzorku ovlivňuje výsledek TMA obdobně jako v předchozím případě – rozdíl je poznat až v místě těsně po skelném přechodu, kdy je charakteristický nižší koeficient roztažnosti pro vzorky s vyšší vrstvou a v tomto případě také dochází ke změně rozměrového rozdílu mezi začátkem a koncem testu. Jiné závislosti různých parametrů na tloušťce výtisku nebyly u TMA nalezeny.

Další společnou vlastností s TMA pro PLA je vliv teploty trysky. I zde platí, že čím vyšší teplota trysky, tím nižší teplotní roztažnost za skelným přechodem a tím pádem i menší rozdíl měřeného rozměru na začátku a na konci testu. Rozdíl mezi PLA a PC je v tom, jak teplota trysky ovlivňuje snížení bodu skelného přechodu po namáhání. U PLA se našla závislost, zde není.

Obdobně jako to bylo s PLA, tak i zde se teplotní roztažnost před skelným přechodem prakticky neliší v žádné sérii, respektive není zde žádný ukazatel, který by byl důkazem nějaké závislosti. Prakticky jediným jasně daným dopadem stárnutí je snížení teploty skelného přechodu, která je u namáhaných vzorků nižší o 4 až 9 °C. Hlavním rozdílem mezi konfiguracemi tisku je i zde teplotní roztažnost po skelném přechodu a platí to samé jako u materiálu PLA – s rostoucí teplotou trysky nebo tlustší vrstvou klesá v těchto teplotách délková teplotní roztažnost.

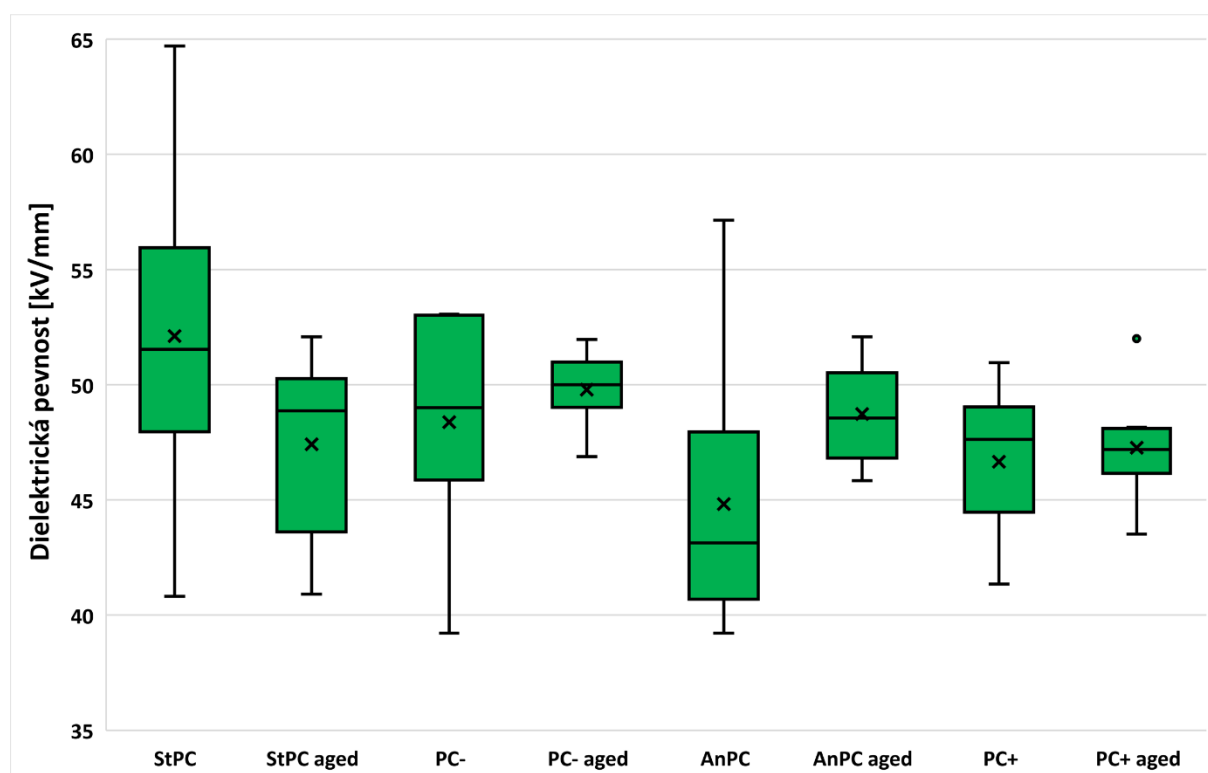


### 5.4.3 Zkouška dielektrické pevnosti

Formát je i zde totožný s prezentací výsledků v části věnující se PLA – tabulka následovaná krabicovým grafem pro všechny série materiálu PC.

Tabulka 8: Průměrné naměřené hodnoty dielektrické pevnosti pro všechny série z materiálu PC.

Materiál	Dielektrická pevnost [kV/mm]
StPC	$52,12 \pm 7,08$
StPC aged	$47,42 \pm 3,84$
PC-	$48,37 \pm 4,61$
PC- aged	$49,79 \pm 1,41$
AnPC	$44,82 \pm 5,6$
AnPC aged	$48,73 \pm 2,29$
PC+	$46,65 \pm 3,08$
PC+ aged	$47,27 \pm 2,21$



Obrázek 59: Krabicový graf dielektrické pevnosti pro všechny série z PC.

Pro všechny série z PC byly naměřeny poměrně podobné hodnoty dielektrické pevnosti. Výsledky nenamáhaných vzorků ukazují, že nejlepší variantou je doporučená teplota trysky bez dalších úprav, ovšem situace je opačná pro stárnuté StPC, kde se degradace projevila nejvíce. Zároveň je u čerstvého StPC vidět zdaleka největší rozptyl hodnot. Ostatní namáhané skupiny mají zároveň i stabilnější výsledky s menší odchylkou. Tyto výsledky je nutno vzít s rezervou už jenom kvůli tomu, jakým způsobem byly naměřeny, tedy odečítáním rychle měnících se hodnot napětí z displeje.

## 6 Závěr

Cílem této práce bylo vyzkoušet nastavení některých parametrů 3D tiskárny technologie FFF, například teplotu trysky nebo tloušťku vrstvy, za účelem optimalizování tiskových procesů pro odolnost polymerů vůči degradaci při venkovním použití. Konkrétní aplikací, o které se přemýšlí, je tisk dočasné náhrady za funkčně poškozené izolátory na vodičích vysokého napětí. V rámci práce byly zkoumány dva rozdílné polymery – poměrně rozšířený plast pro 3D tisk PLA a zástupce průmyslových plastů PC. Kromě již zmíněné tloušťky vrstvy tisku a teploty trysky byl pro tuto práci zajímavý i vliv žíhání. Působení degradačních procesů bylo vyhodnoceno pomocí provedení experimentů pevnosti v tahu, termomechanické analýzy a dielektrické pevnosti na vzorcích před a po umělém stárnutí.

Změnou tloušťky vrstvy dosáhneme u filamentů PLA a PC jiných efektů, alespoň co se mechanických vlastností týče. Tahové zkoušky s PC neobjevily žádnou výraznou změnu v chování, jediným hmatatelným rozdílem jsou průměrně o 2 MPa vyšší mechanické pevnosti vzorků s nižší vrstvou před i po degradaci a fakt, že PC- o tloušťce 0,15 mm bylo výrazně oslabeno po stárnutí. Naopak u PLA se ukázalo, že právě vrstva 0,15 mm reaguje mnohem lépe na umělé stárnutí – hodnoty všech sledovaných veličin u tahové zkoušky jsou vesměs vyšší pro vzorky s tlustší vrstvou. TMA polymerů PLA i PC prokázaly, že s vyšší vrstvou se zmírňuje relativně radikální změna rozměru těsně po překročení skelného přechodu. Tisk s vyšší vrstvou tedy obecně způsoboval to, že materiál je stabilnější při teplotních změnách a nižší vliv stárnutí (v případě PLA).

Dalším zkoumaným parametrem byl vliv teploty trysky při tisku na vlastnosti před a po degradaci. Na rozdíl od tloušťky vrstvy se nastavování teploty trysky během tisku podepsalo téměř stejně na oba filamenty. Obecně to vypadalo tak, že PLA- a PC- dosahovaly horších nebo zhruba stejných výsledků jako StPLA a StPC, kdežto PLA+ a PC+ dosahovaly lepších výsledků pro nenamáhané vzorky. Výjimkou je zde PLA+ s vrstvou 0,1 mm vysokou. Polymery se rozcházejí ve výsledcích po stárnutí, kde u PLA měly obě změny negativní vliv na celkovou odolnost vůči stárnutí a u PC si varianta PC+ vedla oproti StPC ještě lépe než před degradací. Úplně stejný efekt, který se při TMA sledoval u zvětšení tiskové vrstvy, platí pro zvýšení teploty trysky během tisku pro vzorky z PLA i PC s tím, že při snížení této teploty nastává opačný efekt, tedy nárůst délky při ohřívání během TMA těsně po skelném přechodu je ještě rychlejší než u kontrolních skupin. U těchto úprav tisku byl testován i dopad na dielektrickou pevnost materiálu. Hodnoty dielektrické pevnosti poukazují na rozdílný účinek stárnutí mezi PLA a PC, kdy degradované varianty PLA-, PLA+ a AnPLA mají horší výsledky oproti kontrolní skupině, ovšem v případě PC je právě kontrolní StPC tou skupinou, jejíž výsledky se vlivem stárnutí zhoršily nejvíce. Dielektrické pevnosti čerstvých materiálů vytisknutých s odlišnou teplotou trysky se liší pouze minimálně s výjimkou PLA-, které není ani polovinou hodnot u StPLA.

Poslední úpravou, jejíž dopady byly měřeny bylo žihání. Společným rysem žihání u PLA i PC bylo, že mechanické vlastnosti žihaných skupin obecně ukazovaly nejmenší rozdíly mezi sebou na změnu výšky vrstvy nebo stárnutí, zejména oproti skupinám se změnou teploty trysky – výjimkami jsou zde například tažnost u nenamáhaných PC (zde je možno najít spoustu nepravidelností obecně) a mechanická pevnost stárnutých PLA. Křivka a data TMA nepoukazují na nějaký rozdíl tepelných vlastností žihaných výtisků před i po degradaci vůči kontrolní skupině u obou zkoumaných plastů. Žiháním byly ovlivněny hodnoty dielektrické pevnosti stárnutých vzorků stejně jako změnou teploty trysky u obou polymerů – AnPLA zaznamenalo výrazné zhoršení po stárnutí oproti StPLA, kdežto hodnota pro AnPC byla po namáhání navýšena oproti zhoršení zaznamenaném na StPC.

Po celkovém zhodnocení všech experimentů je možno usoudit mnohé ohledně účinků změn ve výrobním procesu 3D tisku metodou FFF ozkoušených v této práci. První, co by se mělo zmínit je, že poznatky k optimalizaci tisku PLA a PC jsou odlišné. Dle výsledků testů pro materiál PLA lze usoudit, že vzhledem k odolnosti vůči degradačnímu působení je nejlepší volbou doporučená teplota trysky. Ani žiháním se kvalita nepozdvihne, spíše naopak – to platí pro mechanické a elektrické vlastnosti. Volba vyšších vrstev je obecně lepší volbou. Nedá se však tvrdit, že zvýšení teploty trysky nebo žihání hotových výtisků jsou úplně zbytečné – pro krátkodobé aplikace, kde se nepředpokládá nějaká výrazná degradace, určitě stojí za uvážení. Důsledkem nastavování výrobních parametrů u filamentu PC a experimentů na těchto kusech je to, že volba trysky s vyšší teplotou, než je doporučena od výrobce, nebo zavedení procesu žihání po tisku zlepšuje především snášení degradačních vlivů a v druhé řadě některé mechanické a tepelné vlastnosti již přímo po výtisku. S dielektrickou pevností je to složitější, protože těsně po výrobě obstojí nejlépe tisk s doporučenou teplotou bez žihání, ale časem se právě na této variantě stárnutí podepíše nejhůře a volba teplejší trysky nebo zařazení žihání je znovu výhodnější. Při volbě parametrů pro tisk izolátoru z PC je proto potřeba zvážit i to, jak dlouhá by měla být životnost výrobku. Výška vrstvy ovlivňuje kvalitu výrobků z PC minimálně. PLA a PC mají společné to, že výrobky vytisknuté studenější tryskou mají vesměs nejhorší výsledky.

## Seznam zdrojů a použité literatury

- [1] O. Stříteský, Základy 3D tisku s Josefem Průšou. Praha: Prusa Research s.r.o., 2019.
- [2] B. Redwood, F. Schöffer, a B. Garret, The 3D Printing Handbook: Technologies, design and applications. Amsterdam: 3D HUBS, 2017.
- [3] Huang, J.; Qin, Q.; Wang, J. A Review of Stereolithography: Processes and Systems. *Processes* 2020, 8, 1138. <https://doi.org/10.3390/pr8091138>
- [4] Ferry P.W. Melchels, Jan Feijen, Dirk W. Grijpma, A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering, *Biomaterials*, Volume 31, Issue 24, 2010, Pages 6121-6130, ISSN 0142-9612, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.04.050>.
- [5] Papazoglou, E.L., Karkalos, N.E., Karmiris-Obratański, P. et al. On the Modeling and Simulation of SLM and SLS for Metal and Polymer Powders: A Review. *Arch Computat Methods Eng* 29, 941–973 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11831-021-09601-x>
- [6] *Applied Physics Reviews* 2, 041101 (2015); doi: 10.1063/1.4935926
- [7] De Oro Calderon, Raquel & Gierl-Mayer, Christian & Danninger, Herbert. (2021). Fundamentals of Sintering: Liquid Phase Sintering. 10.1016/B978-0-12-819726-4.00127-7.
- [8] Gonabadi, H., Yadav, A. & Bull, S.J. The effect of processing parameters on the mechanical characteristics of PLA produced by a 3D FFF printer. *Int J Adv Manuf Technol* 111, 695–709 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06138-4>
- [9] Cuan-Urquizo, E.; Barocio, E.; Tejada-Ortigoza, V.; Pipes, R.B.; Rodriguez, C.A.; Roman-Flores, A. Characterization of the Mechanical Properties of FFF Structures and Materials: A Review on the Experimental, Computational and Theoretical Approaches. *Materials* 2019, 12, 895. <https://doi.org/10.3390/ma12060895>
- [10] Mireles, J.; Espalin, D.; Roberson, D.; Zinniel, B.; Medina, F.; Wicker, R. Fused Deposition Modeling of Metals. In *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, TX, USA, 6–8 August 2012*; pp. 6–8.
- [11] Dey, A.; Roan Eagle, I.N.; Yodo, N. A Review on Filament Materials for Fused Filament Fabrication. *J. Manuf. Mater. Process.* 2021, 5, 69. <https://doi.org/10.3390/jmmp5030069>
- [12] Bonada, J.; Pastor, M.M.; Buj-Corral, I. Influence of Infill Pattern on the Elastic Mechanical Properties of Fused Filament Fabrication (FFF) Parts through Experimental Tests and Numerical Analyses. *Materials* 2021, 14, 5459. <https://doi.org/10.3390/ma14185459>
- [13] Avinc, O., Khoddami, A. Overview of Poly(lactic acid) (PLA) fibre. *Fibre Chem* 42, 68–78 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10692-010-9226-7>
- [14] BOHÁČOVÁ, Zdeňka. Polymerace za otevření kruhu laktonů a laktidů [online]. Brno, 2015 [cit. 2023-01-10]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/42681>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Lucy Vojtová.
- [15] K. Madhavan Nampoothiri, Nimisha Rajendran Nair, Rojan Pappy John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology*, Volume 101, Issue 22, 2010, Pages 8493-8501, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>.
- [16] BOOK, Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications, Jiménez, A., Peltzer, M., Ruseckaite, R., 9781782624806, ISSN, <https://books.google.cz/books?id=Wms0DwAAQBAJ>, 2014, Royal Society of Chemistry,
- [17] Kausar A. A review of filled and pristine polycarbonate blends and their applications. *Journal of Plastic Film & Sheeting*. 2018;34(1):60-97. doi:10.1177/8756087917691088
- [18] Brunelle, Daniel. (2005). *Advances in Polycarbonates: An Overview*. 10.1021/bk-2005-0898.ch001.
- [19] J. Huang, J. C. Worch, A. P. Dove, O. Coulembier, *ChemSusChem* 2020, 13, 469.
- [20] Polycarbonate Clear and Colored. TAP Plastics [online]. 2023 [cit. 2023-01-11]. Dostupné z: [https://www.tapplastics.com/product/plastics/cut\\_to\\_size\\_plastic/polycarbonate\\_sheets/516](https://www.tapplastics.com/product/plastics/cut_to_size_plastic/polycarbonate_sheets/516)
- [21] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery*. Online. Code Creator, s.r.o.; distribuce publi.cz, 2016. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Uvod.html>. [cit. 2023-12-04].

- [22] Amin, Muhammad & Salman, Muhammad. (2006). Aging of polymeric insulators (an overview). *Reviews on Advanced Materials Science*. 13.
- [23] David L. Allara, 1975, Aging of polymers, *Environmental Health Perspectives* 11, CID: <https://doi.org/10.1289/ehp.751129>
- [24] Degradation and Stability of Polymeric High-Voltage Insulators and Prediction of Their Service Life through Environmental and Accelerated Aging Processes, Dipankar Ghosh and Dipak Khastgir, *ACS Omega* 2018 3 (9), 11317-11330, DOI: 10.1021/acsomega.8b01560
- [25] Electrical Baba. Corona Discharge – Factors Affecting Corona. Online. In: . S. 1-1. Dostupné z: <https://electricalbaba.com/corona-discharge-factors-affecting-corona-2/>. [cit. 2023-12-05].
- [26] Lisbet Sørensen, Anette Synnøve Groven, Ingrid Alver Hovsbakken, Oihane Del Puerto, Daniel F. Krause, Antonio Sarno, Andy M. Booth, UV degradation of natural and synthetic microfibers causes fragmentation and release of polymer degradation products and chemical additives, *Science of The Total Environment*, Volume 755, Part 2, 2021, 143170, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143170>.
- [27] Marya Raji, Nadia Zari, Rachid Bouhfid, Abou el kacem Qaiss, 5 - Durability of composite materials during hydrothermal and environmental aging, Editor(s): Mohammad Jawaid, Mohamed Thariq, Naheed Saba, In *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Woodhead Publishing, 2019, Pages 83-119, ISBN 9780081022900, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102290-0.00005-2>
- [28] C.J.G. Plummer, 1.03 - Testing of Polymeric Materials, Editor(s): Saleem Hashmi, Gilmar Ferreira Batalha, Chester J. Van Tyne, Bekir Yilbas, *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, 2014, Pages 35-70, ISBN 9780080965338, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00103-5>
- [29] THOR, Peter; JOLLY, Matt; MONTGOMERY, Jordan; OWINGS, Sam; HEIMER, Sydney et al. Humidity as a Use Condition for Accelerated Aging of Polymers. Online. *Medical Device and Diagnostic Industry*. 2021. Dostupné z: <https://www.mddionline.com/testing/humidity-as-a-use-condition-for-accelerated-aging-of-polymers>.
- [30] O.V. Startsev, A.K. Kychkin, M.P. Lebedev, V.V. Polyakov, Effects of moisture on aging of polymer composite materials in a cold climate, *Procedia Structural Integrity*, Volume 30, 2020, Pages 162-166, ISSN 2452-3216, <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.12.025>
- [31] Z-ULTRAT: beyond ABS. Online. In: *Materials*. 2021, s. 1-1. Dostupné z: [https://filament2print.com/gb/blog/114\\_z-ultrat-beyond-abs.html](https://filament2print.com/gb/blog/114_z-ultrat-beyond-abs.html). [cit. 2023-12-13].
- [32] A. -D. Rizea, D. -C. Anghel, D. -M. Iordache and N. -D. Stănescu, "Study of the influence of the thermal aging on the original shape of the parts obtained by FDM 3D Printing with Z-ULTRAT material," 2021 13th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI), Pitesti, Romania, 2021, pp. 1-5, doi: 10.1109/ECAI52376.2021.9515140.
- [33] Amza, C.G.; Zapciu, A.; Baciu, F.; Vasile, M.I.; Nicoara, A.I. Accelerated Aging Effect on Mechanical Properties of Common 3D-Printing Polymers. *Polymers* 2021, 13, 4132. <https://doi.org/10.3390/polym13234132>
- [34] Ram Krishna Upadhyay, Ashish Kumar Mishra, Arvind Kumar, Mechanical Degradation of 3D Printed PLA in Simulated Marine Environment, *Surfaces and Interfaces*, Volume 21, 2020, 100778, ISSN 2468-0230, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100778>.
- [35] Amirpasha Moetazedian, Andrew Gleadall, Xiaoxiao Han, Alper Ekinci, Elisa Mele, Vadim V. Silberschmidt, Mechanical performance of 3D printed polylactide during degradation, *Additive Manufacturing*, Volume 38, 2021, 101764, ISSN 2214-8604, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101764>.
- [36] Lederle, F., Meyer, F., Brunotte, GP. et al. Improved mechanical properties of 3D-printed parts by fused deposition modeling processed under the exclusion of oxygen. *Prog Addit Manuf* 1, 3–7 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40964-016-0010-y>
- [37] PRUSA POLYMERS, „Technical datasheet Prusament PLA by Prusa Polymers“, Version 1.1, [16-02-2022].

- [38] PRUSA POLYMERS, „Technical datasheet Prusament PC Blend by Prusa Polymers“, Version 1.1, [16-02-2022].
- [39] SEPE, Michael. Materials Part 1: What Annealing Can Do for Your Process. Online. Materials. 2020. Dostupné z: *Plastics Technology*, <https://www.ptonline.com/blog/post/materials-part-1-what-annealing-can-do-for-your-process>. [cit. 2023-11-28].
- [40] SEPE, Michael. Materials: Annealing Tips for Amorphous Polymers, Part 2. Online. Materials. 2020. Dostupné z: *Plastics Technology*, <https://www.ptonline.com/blog/post/materials-annealing-tips-for-amorphous-polymers-part-2>. [cit. 2023-11-28].
- [41] ASTM D638-14 (2014) Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM International, West Conshohocken. <http://www.astm.org>
- [42] JANČÁŘ, Josef a NEZBEDOVÁ, Eva. Zkoušení plastů. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2007. ISBN 978-80-214-3452-3.
- [43] Jiang, Shenglong & Liao, Guangxin & Xu, Dingding & Liu, Fenghua & Li, Wen & Cheng, Yuchuan & Li, Zhixiang & Xu, Gaojie. (2018). Mechanical properties analysis of polyetherimide parts fabricated by fused deposition modeling. *High Performance Polymers*. 31. 095400831775282. 10.1177/0954008317752822.
- [44] N. Saba, M. Jawaid, A review on thermomechanical properties of polymers and fibers reinforced polymer composites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 67, 2018, Pages 1-11, ISSN 1226-086X, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.018>.
- [45] TA INSTRUMENTS. (2018). Q400EM/Q400 [Brochure]. TA Instruments.
- [46] Dorfmann, A., & Ogden, R. W. (2003). A pseudo-elastic model for loading, partial unloading and reloading of particle-reinforced rubber. *International Journal of Solids and Structures*, 40(11), 2699-2714. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-7683\(03\)00089-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-7683(03)00089-1)
- [47] Tan, DQ. The search for enhanced dielectric strength of polymer-based dielectrics: A focused review on polymer nanocomposites. *J Appl Polym Sci*. 2020; 137:e49379. <https://doi.org/10.1002/app.49379>
- [48] ASTM D149-20, Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies.

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Ukázka modelu připraveného na tisk v SW PrusaSlicer. ....	11
Obrázek 2: Jednoduché schéma SLA tiskárny při tisku [3]. ....	12
Obrázek 3: Bottom-up (vlevo) a top-down (vpravo) SLA tiskárna [4]. ....	13
Obrázek 4: Průběh tisku volumetric SLA se schématem tiskárny a principem tvorby modelu [3]. ....	13
Obrázek 5: Technologie tisku SLS/SLM a rozdíl mezi nimi [5]. ....	14
Obrázek 6: Součástka vyrobená pomocí technologie SLS [2]. ....	15
Obrázek 7: Součástka vyrobená pomocí technologie SLM [2]. ....	16
Obrázek 8: Průběh tisku technologie FFF [2]. ....	16
Obrázek 9: Schéma 3D tiskárny technologie FFF [8]. ....	17
Obrázek 10: Mikroskopický snímek vrstev na řezu výrobku z FFF tiskárny [9]. ....	17
Obrázek 11: Různé vzory výplně pro dané hustoty vyplněného objemu stěny při tisku [1]. ....	18
Obrázek 12: Tři různé způsoby vyplnění výtisků [12]. ....	19
Obrázek 13: Ukázka možného kroucení tištěného materiálu vlivem teplotních rozdílů [2]. ....	19
Obrázek 14: Postup výroby kyseliny mléčné z kukuřice [13]. ....	20
Obrázek 15: Fotografie plastových lahví vyrobených z PLA [16]. ....	21
Obrázek 16: Tři možné způsoby výroby aromatických polykarbonátů s využitím BPA [17]. ....	22
Obrázek 17: Skla různé tloušťky vyrobené z polykarbonátu [20]. ....	23
Obrázek 18: Fotografie nového (a), použitého (b) a vadného (c) polymerového izolátoru [24]. ....	24
Obrázek 19: Vizuální průběh biodegradace PLA kompostování při zvýšené teplotě a vlhkosti prostředí [21]. ....	25
Obrázek 20: Korónový výboj na vedení VN [25]. ....	26
Obrázek 21: Mikroskopické snímky postupné degradace UV světlem u polymerů PA a PET oproti vlněným vláknům [26]. ....	27
Obrázek 22: Graf ilustrující průběh žhání s vyznačenými časy a teplotami (měřítko neodpovídá realitě). ....	31
Obrázek 23: Příklad pro konání zkoušek pevnosti v tahu "trhačka" se vzorkem v čelistech. ....	33
Obrázek 24: Náčrtek vzorku typu IV dle ASTM D638 s číselnými rozměry [43]. ....	33
Obrázek 25: Vzorek pro zkoušku v pevnosti v tahu před a po zkoušce. ....	34
Obrázek 26: Graf zkoušky pevnosti v tahu s vyznačenými body a úhlem od osy x lineární části. ....	34
Obrázek 27: Fotografie přístroje na TMA (Q400 od TA Instruments) – vlevo je vzorek na podložce pod tzv. makroexpanční sondou, vpravo je tentýž vzorek uzavřený v peci v dusíkaté atmosféře. ....	35
Obrázek 28: Příklady různých sond pro TMA (DMA, DTMA) měření [45]. ....	36
Obrázek 29: Graf z měření TMA, kde jsou pro ilustraci vyznačené sledované veličiny. ....	37
Obrázek 30: Fotografie HV zdroje připojenému k počítači (vlevo) a vzorku připevněnému mezi elektrodami (vpravo). ....	38
Obrázek 31: Fotografie vzorku po třech zkouškách dielektrické pevnosti. ....	39
Obrázek 32: Krabicový graf tažnosti při přetrhu pro všechny série z PLA. ....	41
Obrázek 33: Krabicový graf mechanické pevnosti v tahu pro všechny série z PLA. ....	42

Obrázek 34: Krabicový graf Youngova modulu pro všechny série z PLA. ....	43
Obrázek 35: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení srovnávající všechny průměrné průběhy variant materiálu PLA. ....	44
Obrázek 36: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny StPLA. ....	44
Obrázek 37: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny PLA-. ....	45
Obrázek 38: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny AnPLA. ....	45
Obrázek 39: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny PLA+. ....	46
Obrázek 40: Průměrné průběhy TMA pro všechny nestárnuté série z PLA. ....	49
Obrázek 41: Průměrné průběhy TMA pro všechny stárnuté série z PLA. ....	49
Obrázek 42: Průběh TMA u série PLA+ s tloušťkou vrstvy 0,15 mm pro ilustraci vlivu stárnutí. ....	50
Obrázek 43: Vzorek z PLA- zkroucený vlivem stárnutí (vlevo) a nestárnutý vzorek (vpravo) pro test dielektrické pevnosti. ....	51
Obrázek 44: Krabicový graf dielektrické pevnosti pro všechny série z PLA. ....	52
Obrázek 45: Krabicový graf tažnosti při přetrhu pro všechny série z PC. ....	54
Obrázek 46: Krabicový graf mechanické pevnosti v tahu pro všechny série z PC. ....	55
Obrázek 47: Krabicový graf Youngova modulu pro všechny série z PC. ....	56
Obrázek 48: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení srovnávající všechny průměrné průběhy variant materiálu PC. ....	57
Obrázek 49: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny StPC. ....	57
Obrázek 50: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny PC-. ....	58
Obrázek 51: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny AnPC. ....	58
Obrázek 52: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení pro průměrné průběhy sérií skupiny PC+. ....	59
Obrázek 53: Průměrné průběhy TMA pro všechny nestárnuté série z PC. ....	61
Obrázek 54: Průměrné průběhy TMA pro všechny stárnuté série z PC. ....	62
Obrázek 55: Průměrné průběhy TMA pro všechny série ze skupiny StPC. ....	62
Obrázek 56: Průměrné průběhy TMA pro všechny série ze skupiny PC-. ....	63
Obrázek 57: Průměrné průběhy TMA pro všechny série ze skupiny AnPC. ....	63
Obrázek 58: Průměrné průběhy TMA pro všechny série ze skupiny PC+. ....	64
Obrázek 59: Krabicový graf dielektrické pevnosti pro všechny série z PC. ....	65



## Seznam tabulek

Tabulka 1: Údaje o různých skupinách tištěných vzorků. ....	30
Tabulka 2: Údaje z katalogových listů [37] a [38] odpovídající zkoušeným materiálům. ....	31
Tabulka 3: Výsledky měření zkoušek pevnosti v tahu pro všechny série z materiálu PLA. ....	40
Tabulka 4: Průměrné naměřené hodnoty sledovaných veličin u TMA pro všechny série z PLA. ....	48
Tabulka 5: Průměrné naměřené hodnoty dielektrické pevnosti pro všechny série z materiálu PLA. ....	51
Tabulka 6: Výsledky měření zkoušek pevnosti v tahu pro všechny série z materiálu PC. ....	53
Tabulka 7: Průměrné naměřené hodnoty sledovaných veličin u TMA pro všechny série z PC. ....	61
Tabulka 8: Průměrné naměřené hodnoty dielektrické pevnosti pro všechny série z materiálu PC. ....	65