



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE LEHČENÝCH
POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ S HIERARCHICKOU
CELULÁRNÍ STRUKTUROU**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LIGHTWEIGHT POLYMER MATERIALS WITH
HIERARCHICAL CELLULAR STRUCTURE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ema Režnáková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Lepcio, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1509/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Ema Režnáková**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Petr Lepcio, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Příprava a charakterizace lehčených polymerních materiálů s hierarchickou celulární strukturou

Zadání diplomové práce:

Nalezení vhodných postupů přípravy lehčených polymerních materiálů s hierarchickou celulární strukturou, popis těchto postupů, popis fyzikálně chemických procesů během přípravy, charakterizace struktury a vlastností připravených systému spolu s pokusem o teoretickou interpretaci získaných výsledků

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

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

Bc. Ema Režnáková
student(ka)

Ing. Petr Lepcio, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Asymetrické usporiadanie celulárnej štruktúry umožňuje presné funkčné prispôsobenie sa na všetkých úrovniach hierarchie, čo odvodzuje vynikajúce vlastnosti pre vývoj nových materiálov. Hlavným cieľom zavedenia hierarchie do bunkových štruktúr je zlepšenie mechanického správania za súčasného uchovania elastických vlastností materiálu. Časť práce je venovaná literárnej rešerši problematiky ľahčených polymérnych materiálov s hierarchickou celulárnou štruktúrou, pričom zvyšná pozornosť je upriamená na prípravu týchto polymérnych štruktúr z PLA prostredníctvom 3D tlače, následnej saturácie v CO₂ a penením vo vopred vyhriatom silikónovom oleji na zvýšenú teplotu. Vzorky boli pripravené z prírodného a bieleho PLA filamentu. Na základe série experimentov boli identifikované optimálne podmienky pre proces saturácie a penenia. Prostredníctvom 3D tlače a penenia bola do vzoriek v tvare trámikov zavedená jedno-, dvoj- a troj-úrovňová hierarchia a pomocou mechanickej skúšky v trojbodovom ohybe bol sledovaný vplyv vnútorného usporiadania buniek na deformačnú odozvu materiálu. Zvyšovanie úrovne hierarchie viedlo k zvyšovaniu odolnosti materiálu, čo sa prejavilo vysokými hodnotami pevnosti a deformačnej energie (húževnatosti), vzťahnutých na hustotu daných vzoriek. Najlepšie výsledky dosahovali vzorky so „sendvičovou“ štruktúrou s tromi úrovňami hierarchie s 30% výplňou. V porovnaní s gradientnými štruktúrami došlo aj napriek kratšej oblasti plateau k výraznému zvýšeniu pevnosti a deformačnej práce. Prínos takto pripravených polymérnych štruktúr do danej oblasti výskumu bol zároveň dokázaný porovnaním s teoretickým modelom.

ABSTRACT

The asymmetrical arrangement of cellular structure allows for an accurate functional adaptation at all levels of hierarchy, which derives excellent features for the development of new materials. The main objective of introducing a hierarchy into cellular structures is to improve the mechanical behaviour of the material while maintaining its elastic properties. A part of this work is devoted to the literature review related to the lightened cellular polymeric materials with hierarchical cellular structure. The rest is focused on the preparation of PLA based polymer structures using 3D printing, followed by a saturation in CO₂ and a foaming in a silicon oil at elevated temperature. Samples were prepared from natural and white PLA filaments. Based on a series of experiments, optimal conditions for the saturation and foaming process were identified. Through 3D printing and foaming, a one-, two- and three-level hierarchy was introduced into the beam-shaped samples and the effect of the internal cell arrangement on the strain response of the material was examined by the means of a mechanical three-point bending test. Increasing the level of the hierarchy led to an increase in material resistance, which resulted in high values of strength and strain energy (toughness) based on the samples density. The best results were achieved by samples with “sandwich” structure with three levels of hierarchy and 30% filling. Despite the shorter plateau, there was a significant increase in strength and strain energy compared to gradient structures. At the same time, the contribution of the polymer structures prepared in this field of research was demonstrated by comparison with the theoretical model.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

polymérne peny, hierarchické celulárne materiály, saturácia CO₂, PLA, 3D tlač, mechanická skúška, trojbodový ohyb

KEY WORDS

polymer foams, hierarchical cellular materials, CO₂ saturation, PLA, 3D printing, mechanical testing, 3-point bending

CITÁCIA

REŽNÁKOVÁ, Ema. *Příprava a charakterizace lehčených polymerních materiálů s hierarchickou celulární strukturou* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-03-04]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123853>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Lepcio.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

PodĎakovanie patrí predovšetkým vedúcemu diplomovej práce Ing. Petrovi Lepcioví, PhD. za ochotný a ústretový prístup, poskytnuté konzultácie a cenné rady a pripomienky pri riešení danej problematiky. Zvlášť by som chcela poďakovať za jeho pomoc pri dokončení a doladení výsledkov počas svetovej pandémie Covid-19. Veľká vďaka patrí aj môjmu konzultantovi Ing. Jurajovi Svatíkovi za ochotu a pomoc pri práci v laboratóriu a odovzdávanie svojich poznatkov. Napokon by som rada poďakovala aj svojej rodine, priateľovi a kamarátom za ich podporu.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Materiály polymérnych pien	8
2.1.1	Termoplastické peny	9
2.1.2	Reaktoplastické peny.....	11
2.2	Morfológia a štruktúrne vlastnosti polymérnych pien.....	12
2.3	Mechanické vlastnosti polymérnych pien	13
2.3.1	Skúšky kompresie a namáhania.....	13
2.3.2	Lomová húževnatosť	15
2.4	Proces tvorby polymérnych pien.....	16
2.4.1	Peniace činidlá.....	16
2.4.2	Priebeh procesu penenia	16
2.4.3	Statické a dynamické namáhanie v procese penenia	19
2.5	Techniky penenia	19
2.5.1	Dávkové penenie	19
2.5.2	Lisovanie vo forme.....	20
2.5.3	Injekčné formovanie peny	21
2.5.4	Extrúzne formovanie peny.....	22
2.6	Celulárne materiály s hierarchickou štruktúrou	23
2.6.1	Vlastnosti hierarchických pien	23
2.6.2	Metódy prípravy	24
3	CIEĽ PRÁCE	28
4	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	29
4.1	Použité materiály	29
4.2	Príprava vzoriek	30
4.2.1	3D tlač	30
4.2.2	Saturácia a penenie	31
4.3	Testovacie metódy.....	33
4.3.1	Stanovenie hustoty.....	33
4.3.2	Stanovenie veľkosti buniek	33
4.3.3	Termogravimetrická analýza (TGA)	33
4.3.4	Diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC).....	33
4.3.5	Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)	34
4.3.6	Trojbodový ohyb	34
5	VÝSLEDKY A DISKUSIA	35
5.1	TGA a DSC analýza PLA filamentov	35

5.2	Stanovenie podmienok procesu saturácie.....	36
5.3	Hustota vzoriek v závislosti od podmienok saturácie	39
5.4	Distribúcia a veľkosť buniek v závislosti od podmienok penenia.....	40
5.5	Porovnanie uniformnej štruktúry a štruktúry s 2° a 3° úrovňou hierarchie a postupným gradientom.....	46
5.5.1	Hustota a modul pružnosti celulárnej štruktúry v ohybe	46
5.5.2	Pevnosť celulárnej štruktúry v ohybe	48
5.5.3	Zlyhanie celulárnej štruktúry v ohybe	51
5.5.4	Deformačná práca.....	53
5.6	Porovnanie s teoretickým modelom	55
6	ZÁVER	58
7	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	59
8	ZOZNAM SKRATIEK A ZNAČIEK.....	66
9	PRÍLOHY.....	68

1 ÚVOD

V súčasnej dobe je veľká pozornosť vedcov upriamená na vývoj nových typov polymérnych materiálov, predovšetkým z hľadiska ich zloženia a vnútornej štruktúry. Medzi takéto materiály môžeme zaradiť i polymérne peny, ktoré sa vyznačujú výbornými mechanickými vlastnosťami, nízkou hmotnosťou a spotrebou východiskového materiálu, výsledkom čoho je ich nižšia cena. Nakoľko však vieme pripraviť syntetické materiály len ako tuhé a krehké alebo mäkké a húževnaté, dostáva sa stále viac do popredia výroba pien s hierarchickou celulárnou štruktúrou. Tieto peny sa vyznačujú rôznymi štruktúrnymi úrovňami, vďaka čomu sa javia súčasne ako pevné a húževnaté. Inšpiráciou pre daný typ materiálov sú predovšetkým prírodné materiály, ako napr. drevo, kosť a pod. Zavedenie štruktúrnej hierarchie do pripravených vzoriek viedlo k tvorbe vlastností, ktoré sú spojením týchto závislostí.

Z dôvodov zníženia tvorby odpadového materiálu a zmenšenia uhlíkovej stopy, ktoré sú v dnešnej dobe hlavnou témou, je kladený veľký dôraz na typ použitého materiálu a i výrobný proces. V prípade tejto práce bola na prípravu materiálu použitá aditívna metóda 3D tlače, ktorá predstavuje jednu z najslubnejších technológií blízkej budúcnosti. Okrem nenáročnej obsluhy a rýchleho prechodu od návrhu produktu k jeho samotnej výrobe sa vyznačuje univerzálnosťou výrobkov, ktoré je možné vytlačiť, malým množstvom produkovaného odpadu a chýb behom výroby. Zároveň boli ako materiál použité filamenty z kyseliny polymliečnej (PLA), ktorá je radená do skupiny biodegradovateľných plastov, čo značí, že je schopná rozložiť sa pomocou mikroorganizmov na nízkomolekulové produkty.

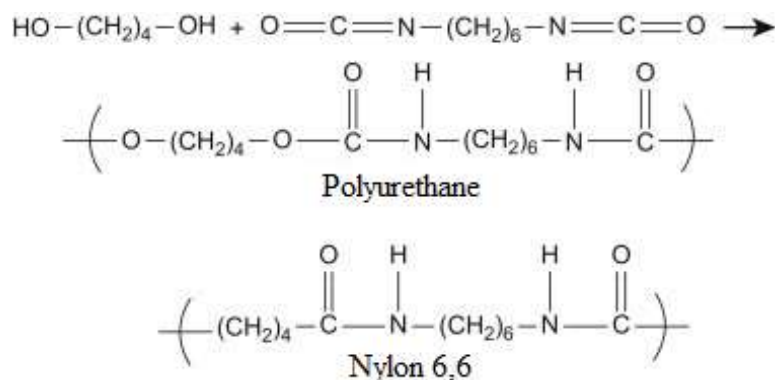
Práca je rozdelená na teoretickú a praktickú časť. Teoretická časť je venovaná typom materiálov polymérnych pien, ich morfológii a mechanickým vlastnostiam, zároveň podrobnému popisu peniaceho procesu z hľadiska prebiehajúcich fyzikálnych, chemických a mechanických dejov a prehľadu jednotlivých typov peniacich techník. Rovnako je tu venovaná pozornosť hierarchickým polymérnym materiálom, ich vlastnostiam a možnostiam prípravy, či už emulzným a suspenzným spôsobom, pomocou šablóny alebo prostredníctvom 3D tlače. Experimentálna časť pojednáva o type použitého materiálu, spôsobe prípravy vzoriek a ich testovaní prostredníctvom termických, optických a mechanických metód, pričom diskusia sa sústreďuje na interpretáciu výsledkov stanovených pomocou uvedených metód a porovnanie mechanických vlastností s teoretickým modelom.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Materiály polymérnych pien

Polymérne peny (PF) sú štruktúrované celulárne materiály, ktoré pozostávajú z dvoch fáz, a to pevnej, prípadne kvapalnej (polymérna matrica) a plynnej. V porovnaní s nevypenenými polymérnymi materiálmi prinášajú PF množstvo výhod, ako je nízka hustota materiálu, dobrá tepelná a zvuková izolácia, vysoká špecifická pevnosť a odolnosť voči korózii [1].

Štruktúru pien možno bez problémov nájsť i v prírode, či už vo forme kostí, prírodnej špongie, korálov alebo korku [2]. Inšpirovaním sa týmito materiálmi sa rozvinula priemyselná výroba PF, pričom počiatky siahajú do 30. rokov 20. storočia, kedy spoločnosť Du Pont vyvinula tzv. Nylon 6,6. Keďže išlo o polymér, ktorý vykazoval dobré mechanické vlastnosti a schopnosť tvorby vlákien, začali vedci skúmať nové polymerizačné techniky s cieľom vytvorenia konkurencie schopného materiálu. V roku 1937 nemecký chemik Friedrich Bayer vyvinul reakciou toluén diizokyanátu s dvojsýtnymi alkoholmi prototypy, ako napr. kryštalické polyuretánové (PU) vlákno Perlon U. Rovnako i reakciou 1,4-butándiolu s hexametylén diizokyanátom bol pripravený tento nylon na báze PU (obr.1) [3,4].



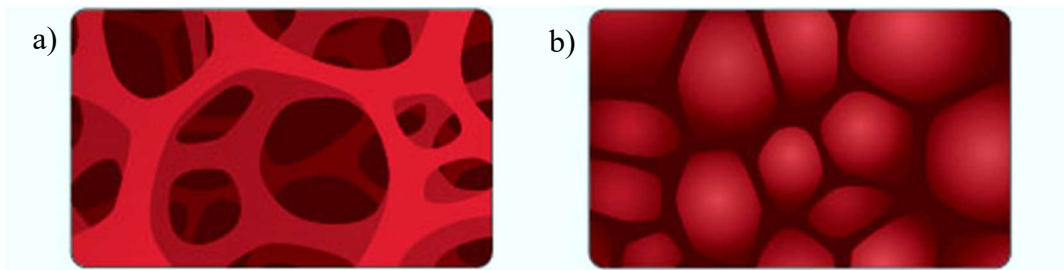
Obr. 1: Porovnanie štruktúrneho vzorca PU a Nylonu 6,6 [3]

V dôsledku dlhoročných výskumov je dnes možné speniť prakticky akýkoľvek polymérny materiál, ako napr. polystyrén (PS), PU, polyetylén (PE), polypropylén (PP), polyvinylchlorid (PVC), kyselinu polymliečnu (PLA) a pod. [5]. Vo všeobecnosti sa PF delia na dve hlavné triedy: termoplastické a reaktoplastické peny. Zatiaľ čo termoplastické peny možno regenerovať alebo recyklovať, u reaktoplastických to nie je možné vďaka silnému zosieťovaniu. V rámci týchto tried rozlišujeme v závislosti od ich zloženia, bunkovej morfológie a fyzikálnych vlastností rigidné a flexibilné peny [6]. Rigidné peny nachádzajú široké uplatnenie pri výrobe spotrebičov a izolácií budov, pričom flexibilné peny sa používajú na výrobu nábytku, posteľnej bielizne, tesnenia, topánok a v športových aplikáciách. Podľa veľkosti buniek a bunkovej hustoty je možné PF klasifikovať ako konvenčné, jemne celulárne, mikrocelulárne a nanocelulárne (tabuľka 1) [7].

Tabuľka 1 Klasifikácia pien podľa veľkosti buniek a bunkovej hustoty [7]

Typ peny	Veľkosť bunky (μm)	Bunková hustota (bunky/ cm^3)
Konvenčná	> 300	< 10^6
Jemne celulárna	10–300	10^6 – 10^9
Mikrocelulárna	0,1–10	10^9 – 10^{15}
Nanocelulárna	< 0,1	> 10^{15}

Taktiež možno PF definovať ako peny s otvorenými bunkami (obr. 2a), ktoré predstavujú systém navzájom poprepájaných bublín (pórov) v polymérnej matrici, čo zabezpečuje vyššiu flexibilitu, ohybnosť materiálu a lepšiu absorpčnú schopnosť alebo peny s uzatvorenými bunkami (obr. 2b), kde sú jednotlivé sférické bubliny izolované od seba, v dôsledku čoho vykazuje pena vyššiu pevnosť a nižšiu priepustnosť [2,8].

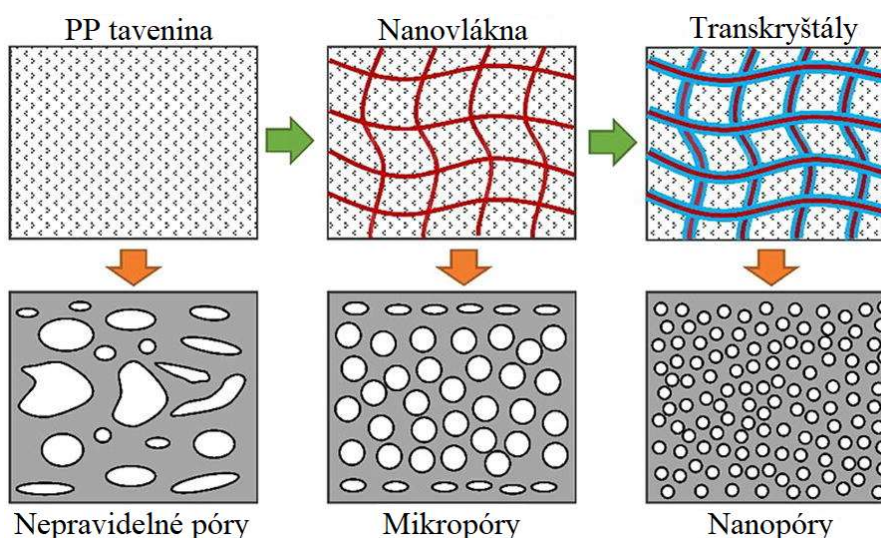


Obr. 2: Štruktúra PF s a) otvorenými bunkami, b) uzatvorenými bunkami [9]

2.1.1 Termoplastické peny

Termoplastické peny vykazujú niekoľko výhod, v porovnaní s nenapenenými polymérmi, ktorými sú nízka hmotnosť, vysoký pomer pevnosti k hmotnosti, tepelná stabilita, rázová pevnosť a húževnatosť, ako aj vysoká únavová životnosť. Najbežnejšími termoplastickými polymérmi vhodnými pre penenie sú PS a PE. Tieto materiály však nie sú použiteľné pri prevádzkových teplotách vyšších ako 100 °C. Na druhej strane PP vykazuje vynikajúce vlastnosti, ako sú nízka cena, oproti PS a PE vyššia prevádzková teplota a teplota topenia a vysoký modul pevnosti v ťahu [7].

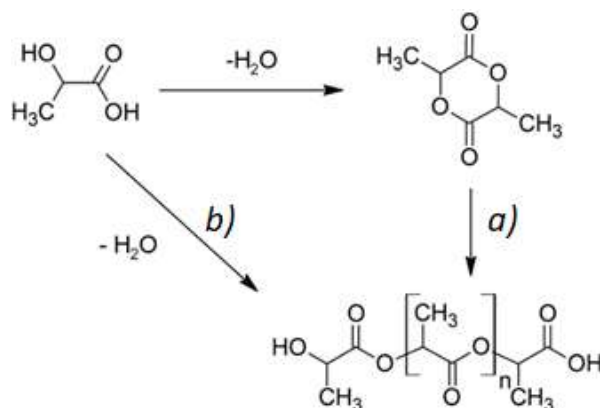
Nakoľko je PP semikryštalický polymér, je ťažké získať jednotnú penovú štruktúru prostredníctvom dávkového penenia, pretože difúzia plynu je v kryštalickej oblasti oveľa menšia ako v amorfnej. Penenie je takisto obmedzené nízkou pevnosťou taveniny, čo vedie k zlému chovaniu buniek pri nukleácii, alebo k tvorbe buniek s nedostatočne pevnými stenami. Za účelom zlepšenia týchto vlastností sa používa (i) prídavok plnív – nanočastíc (nanočastice kremíka, ílu, vápenca, uhlíkové nanorúrky, nanovlákná), ktoré pôsobia ako nukleačné činidlá, čo vedie k zníženiu veľkosti buniek a zvýšeniu bunkovej hustoty, (ii) vetvenie dlhým reťazcom, (iii) zmiešanie s polymérom s vysokou pevnosťou v tavenine alebo (iv) zosieťovanie [7,10].



Obr. 3: PP matrica a) bez plnív za tvorby peny s nepravidelnými pórmí, b) plnená nanovláknami za tvorby peny s mikropórmí, c) plnená transkryštalými za tvorby peny s nanopórmí [11]

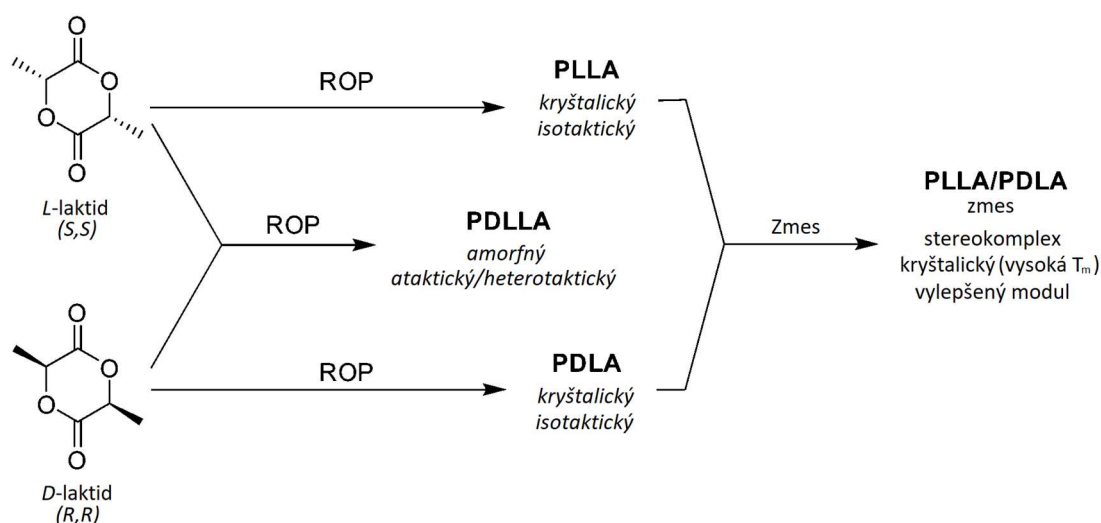
V porovnaní s inými bežne používanými termoplastickými polyesterami, ako je polyetyléntereftalát (PET) a polybutyléntereftalát (PBT), získala v poslednom období veľkú pozornosť „zelená“ kyselina polymliečna (PLA), predovšetkým kvôli jej biologickej odbúrateľnosti, možnosti napnenia s ekologickými nadúvadbami a nízkej cene [12]. Ide o semikryštalický materiál, vyznačujúci sa teplotou sklovitého prechodu v rozmedzí 60–65 °C, teplotou topenia 173–178 °C a modulom pevnosti v ťahu 2,7–16 GPa [13]. PLA možno pripraviť dvoma spôsobmi, a to [14]:

- polymerizáciou laktidu za otvorenia kruhu (ROP) v prítomnosti kovových katalyzátorov (octan cínu) v roztoku, tavenine alebo v suspenzii (obr. 4a),
- priamou kondenzáciou monomérov kyseliny mliečnej, pri teplote <200 °C, pričom k odstráneniu vody dochádza v prítomnosti vákuua alebo prostredníctvom azeotropickej destilácie (obr. 4b).



Obr. 4: Príprava PLA: a) polymerizáciou za otvorenia kruhu, b) priamou kondenzáciou [13]

Na základe chirálnej povahy kyseliny mliečnej, existuje niekoľko rôznych foriem polylaktidu (obr. 5). Stupeň kryštalinity i ostatné vlastnosti sú do značnej miery riadené pomerom použitých L- a D-enantiomérov. Polymerizáciou racemickej zmesi L- a D- laktidov dochádza k tvorbe amorfného *poly-DL-laktidu* (PDLLA), pričom v závislosti od použitého katalyzátora môže ísť o ataktickú alebo heterotaktickú formu. V opačnom prípade možno pripraviť kryštalický, isotaktický *poly-L-laktid* (PLLA) alebo *poly-D-laktid* (PDLA), a to polymerizáciou L,L-laktidu alebo D,D-laktidu. Zmes PDLA/PLLA tvorí vysoko pravidelný stereokomplex so zvýšenou kryštalinitou a modulom [13,15].



Obr. 5: Schéma ROP L-laktidu a D-laktidu za tvorby kryštalického, isotaktického PLLA a PDLA a amorfného ataktického/heterotaktického PDLLA a tvorba kryštalickej zmesi PLLA/PDLA [15]

V dôsledku dlhého spracovateľského času a vysokých spracovateľských teplôt, má PLA tendenciu podliehať tepelnej degradácii a štiepeniu reťazca v roztavenom stave. V mnohých štúdiách sa preto na zvýšenie pevnosti v tavenine a elasticity používajú látky predlžujúce reťazec, ako napr. 1,4-bután diizokyanát (BDI) [12].

2.1.2 Reaktoplastické peny

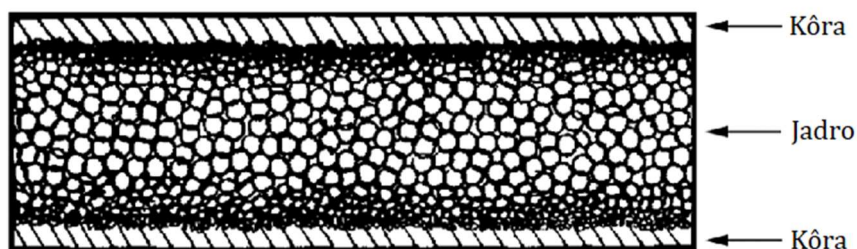
Reaktoplastické peny možno definovať ako peny, ktoré nevykazujú žiadne termoplastické vlastnosti, teda ide nielen o zosieťované materiály, ale i lineárne polymérne peny. Sú to štruktúry, ktoré nemožno roztaviť a opätovne tvarovať vplyvom tepla. Medzi reaktoplastické peny možno zaradiť napr. peny z polyamidu (PA), polyvinylalkoholu (PVA), avšak najväčší podiel na trhu predstavujú PU peny [16].

Vo všeobecnosti možno PU peny pripraviť reakciou diizokyanátov s polyolmi za vzniku uretánovej väzby. Proces prebieha v prítomnosti vody, ktorá reaguje s izokyanátovou skupinou za odštiepenia CO_2 , pôsobiaceho ako nadúvadlo. Okrem uretánovej štruktúry obsahujú zosieťované PU peny močovínové a biuretové skupiny. Z celkového objemu výroby PU, tvorí výroba mäkkých pien 50 % a tvrdých pien 30 % (tabuľka 2), pričom zvyšných 20 % predstavuje výroba nevypeneného PU. Pri mäkkých penách sa na prípravu používajú lineárne alebo slabo rozvetvené polyesterové kyseliny adipovej a dietylenglykolu s toluén diizokyanátom. V porovnaní s polyesterovými penami vykazujú vyššiu elasticitu a stálosť voči hydrolýze, avšak nižšiu odolnosť voči oxidácii. Tvrdé PU peny sa pripravujú v prítomnosti väčšieho množstva izokyanátovej zložky (difenylmetán diizokyanát) so silne rozvetvenou hydroxylovou zložkou.

Tabuľka 2 Hustoty mäkkých, tvrdých a integrálnych PU pien [17]

Typ PU peny	Hustota [kg/m^3]
Mäkká	15–70
Tvrdá	10–600
Integrálna	150–800

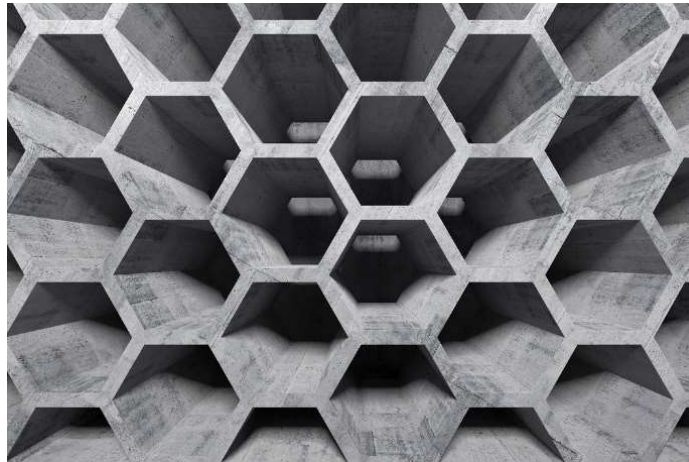
Významnou skupinou PU pien sú integrálne peny. Mäkké integrálne peny možno pripraviť reakciou vysokomolekulárnych polyéterov s malým množstvom nízkomolekulárnych polyolov, slúžiacich ako sieťovadlo, zatiaľ čo pri tvrdých integrálnych penách sa používajú krátke polyétery, čím sa dosiahne silné zosieťovanie. Zmes, spolu s fluórtrichlórmetánom ako nadúvadlom, je dávkovaná do formy, kde vplyvom exotermickej reakcie dochádza k odparovaniu peniaceho činidla, čo má za následok napnenie materiálu a vyplnenie dutiny formy. Na základe teplotného gradientu medzi teplotou formy a vnútrom peny, dochádza v ľahčenej hmote behom tohto procesu k vytvoreniu pórovitého jadra a nepórovitej kôry (obr. 6), pričom platí, že čím je teplota formy nižšia, tým je kôra hrubšia [17].



Obr. 6: Prierez vnútornej štruktúry integrálnej peny: nepórovitá kôra, pórovité jadro [18]

2.2 Morfológia a štruktúrne vlastnosti polymérnych pien

Bunkové tuhé látky môžu mať dvojrozmernú štruktúru ako v prípade plástov (honeycombs) (obr. 7), alebo trojrozmernú štruktúru ako v penách. Aj keď vlastnosti penových jadier nie sú také dobré ako pri plástových jadrách, používajú sa v komerčných aplikáciách, ako je stavba lodí alebo konštrukcia ľahkých lietadiel. Štruktúra plástov vykazuje vynikajúce vlastnosti, akými sú veľká priestorová plocha, nízka hustota, dobrá štruktúrna stabilita, vysoká mechanická pevnosť a tepelná a zvuková izolácia. V dôsledku inherentne nižších mechanických vlastností penových jadier, skúmajú vedci spôsoby ich vystužovania na ich následné zlepšenie [19].



Obr. 7: Štruktúra plástu [20]

Vlastnosti PF výrazne závisia od morfológie peny. Tú možno charakterizovať určitými parametrami, akými sú:

- hustota peny ρ_f – stanovená Archimedovou metódou vytiesnenia vodou, pričom m je hmotnosť vzorky vo vzduchu a m' hmotnosť vzorky naplnenej vodou [12]:

$$\rho_f = \frac{m}{m - m'} \quad (1)$$

- relatívna hustota peny ρ_{rel} – pomer hustoty peny a nespeneného polyméru [21]:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (2)$$

- expanzný pomer χ – inverzný pomer relatívnej hustoty peny a porozita ϕ [22]:

$$\chi = \frac{\rho_s}{\rho_f}; \quad \phi = \left(1 - \frac{1}{\chi}\right) \cdot 100 \quad (3)$$

- hustota buniek N_0 – predstavuje počet buniek vzťahnutý na jednotku objemu speneného polyméru (peny) $N_{0,sp}$ a nespeneného polyméru $N_{0,nesp}$ [12]:

$$N_{0,sp} = \left(\frac{nM^2}{A}\right)^{\frac{3}{2}}; \quad N_{0,nesp} = \left(\frac{nM^2}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{1 - V_f} \quad (4)$$

kde n je počet vybratých buniek na snímku (SEM), A je plocha obsadená vybranými bunkami, M je zväčšenie snímku a V_f je prázdna frakcia peny [23]:

$$V_f = 1 - \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \quad (5)$$

- veľkosť buniek – zvyčajne je daná ako priemerná hodnota všetkých veľkostí buniek peny, vypočítaná z rôznych skenovacích elektrónových mikrogramov [12],
- hustota nukleácie ρ_{nukl} – udáva účinnosť nukleácie nukleačných činidiel, pridaných do penového systému. Je vyjadrená ako počet jadier (jadrových buniek), vzťahnutý na centimeter kubický nespeneného polyméru (za predpokladu buniek tvaru gule a neprítomnosti bunkovej koalescencie) [21]:

$$\rho_{nukl} = \frac{N_0}{1 - V_f} \quad (6)$$

2.3 Mechanické vlastnosti polymérnych pien

Nakoľko PF vykazujú širokú škálu aplikácií, či už vo forme ľahčených materiálov, tepelnej izolácie alebo ako absorbéry energie počas nárazov, je potrebné pochopiť ich mechanické správanie. Mechanické vlastnosti pien sú ovplyvňované minimálne troma rôznymi parametrami, a to:

- i. mechanickými vlastnosťami polymérnych a keramických materiálov,
- ii. topológiou a tvarom bunkovej štruktúry (otvorené alebo uzavreté bunky),
- iii. hustotou bunkových a pevných materiálov [24].

2.3.1 Skúšky kompresie a namáhania

Pri skúškach **kompresie** pien s kubickými pórmami pozostáva krivka napätie-deformácia (obr. 8) z lineárnej oblasti (Hookov zákon), kedy materiál vykazuje pri nízkych deformáciách elastické vlastnosti. Po nej nasleduje dlhá kolapsová oblasť, tzv. plateau, kde napätie zostáva takmer konštantné a posledným stupňom je prudký nárast napätia, sprevádzaný zahustením v dôsledku bunkového kolapsu.

Oblasť *lineárnej elasticity* je riadená ohýbaním bunkovej steny, pričom pre PF s otvorenými bunkami ju možno vyjadriť pomocou Youngovho modulu pružnosti ako:

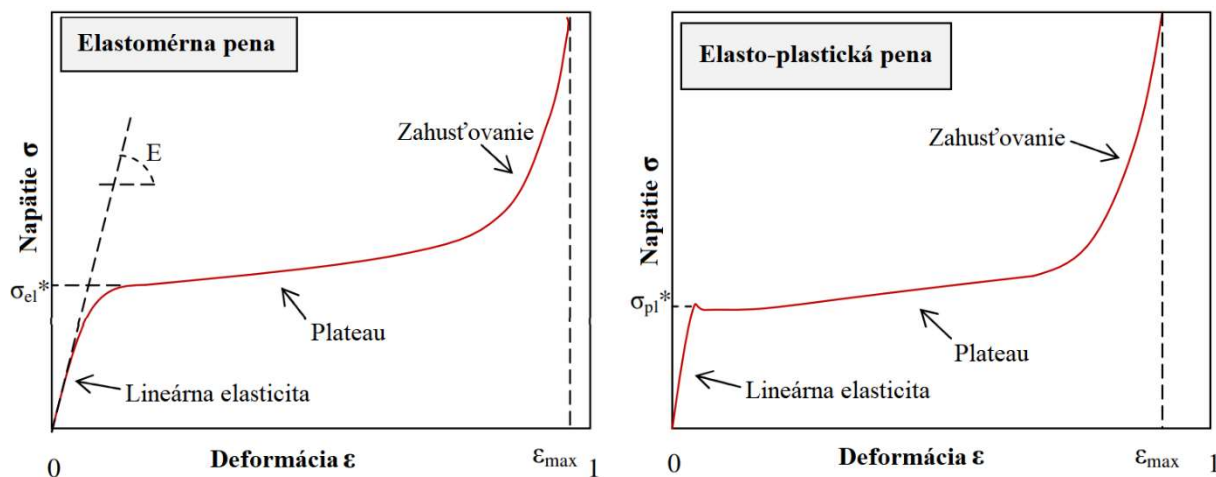
$$\frac{E}{E_s} = C_1 \cdot \rho_{rel}^2 \quad (7)$$

kde E je Youngov modul steny bunky, ktorý je v jednoduchom modeli proporcionálny množstvu materiálu, čo je dané relatívnou hustotou peny ρ_{rel} , za predpokladu, že nie je prítomný ďalší efekt (vtedy je experimentálna konštanta C_1 rovná ≈ 1). V momente ako sa elastická deformácia zvyšuje, zvyšuje sa s ňou i axiálne zaťaženie bunky, čo dodatočne pôsobí na ohnutú hranu a pri ďalšej kompresii dôjde k zníženiu modulu. Keď axiálne zaťaženie na okraji bunky dosiahne kritické hodnoty, stráca pena svoju tuhosť. Vzájomné prepojenie buniek núti bunkovú tekutinu (vzduch) prúdiť medzi bunkami, teda vykonávať viskóznou prácu, čo vytvára silu, ktorú treba prekonať. V prípade PF s uzavretými bunkami sa okraje buniek nielen ohýbajú, ale zároveň rozširujú alebo sťahujú, pričom membrány tvoriace steny buniek sa napínajú, čím sa zvyšuje príspevok osovej tuhosti bunkovej steny. Rovnako dochádza pri kompresii k stlačeniu bunkovej tekutiny, ktorá takisto podlieha deformácii. Model pre Youngov modul pružnosti pre PF s uzavretými bunkami, za predpokladu, že Poissonov pomer je rovný nule, je daný rovnicou:

$$\frac{E}{E_s} = \varphi^2 \cdot \rho_{rel}^2 + (1 - \varphi) \cdot \rho_{rel} + \frac{p_0}{E_s \cdot (1 - \rho_{rel})} \quad (8)$$

kde φ je frakcia pevnej látky obsiahnutá na okrajoch buniek a p_0 je počiatkový tlak plynu v bunke [25].

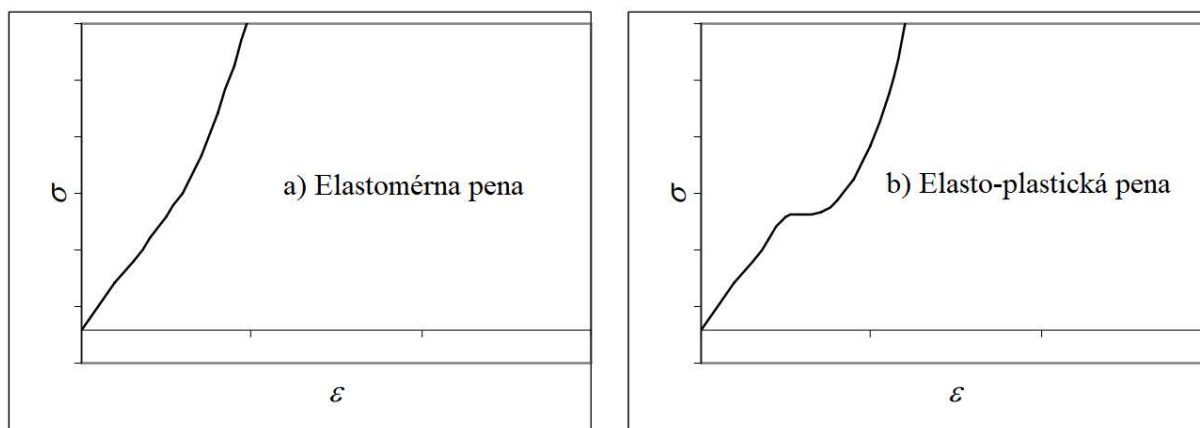
Oblasť *plateau* je spojená so zrútením buniek, pričom pri elastomérnych penách nedochádza k plastickej deformácii, ale k tvorbe elastických vzperov, zatiaľ čo pri elasto-plastických penách sa vyskytuje plastická oblasť, sprevádzaná tvorbou plastických závesov. Dlhá oblasť *plateau* dodáva penám veľmi vysokú stlačiteľnosť a umožňuje vyvíjať relatívne konštantné napätie až do vysokého namáhania. V momente takmer úplného kolapsu buniek dochádza k dotyku stien protichodných buniek, pričom napätie tlačí na samotnú pevnú látku, čo má za následok tvorbu oblasti rýchlo sa zvyšujúceho napätia, tzv. *zahusťovanie* [25].



Obr. 8: Priebeh krivky pri skúškach kompresie elastomérovej a elasto-plastickej peny [25]

Zvyšovaním relatívnej hustoty peny dochádza k zvyšovaniu Youngovho modulu, čím sa zvýši napätie *plateau* a dochádza k poklesu napätia, pri ktorom možno pozorovať zahusťovanie [25,26].

Vlastnosti elastických a elastoplastických pien možno sledovať i z hľadiska ich **namáhania**. Pri nízkych hodnotách namáhania sa chovajú peny podobne ako pri skúškach kompresie, a to lineárne elasticky. Rozdiel nastáva pri vysokých hodnotách deformácie, čo sa prejavuje aj na priebehu krivky napätie-deformácia (obr. 9). U elastomérnych pien dochádza k zvýšeniu modulu, v dôsledku opätovného vyrovnávania bunkových vzpier, čím sa deformačný mechanizmus mení z ohýbania na napätie v bunkových stenách. Na druhej strane dochádza pri elasto-plastických penách k tvorbe *plateau*, po ktorom nasleduje rapídne zvýšenie napätia, znova na základe vyrovnania bunkových stien [26].



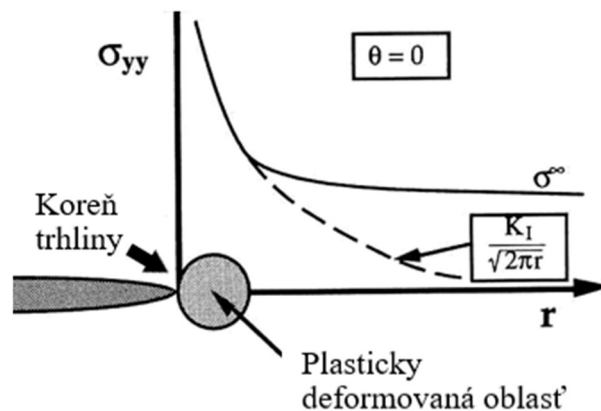
Obr. 9: Priebeh krivky napätie-deformácia v priebehu namáhania elastických a elasto-plastických pien [26]

2.3.2 Lomová húževnatosť

Ďalšou z dôležitých vlastností PF je **lomová húževnatosť**, ktorá udáva informáciu o množstve napätia, potrebného na šírenie existujúcej trhliny. Inými slovami, vyjadruje schopnosť materiálu, obsahujúceho defekt, odolávať lomu. Na určenie lomovej húževnatosti väčšiny materiálov sa používa parameter nazývaný faktor intenzity napätia K , popisujúci napät'ové pole pred koreňom trhliny:

$$K = \sigma_0 \sqrt{\pi a} \quad (9)$$

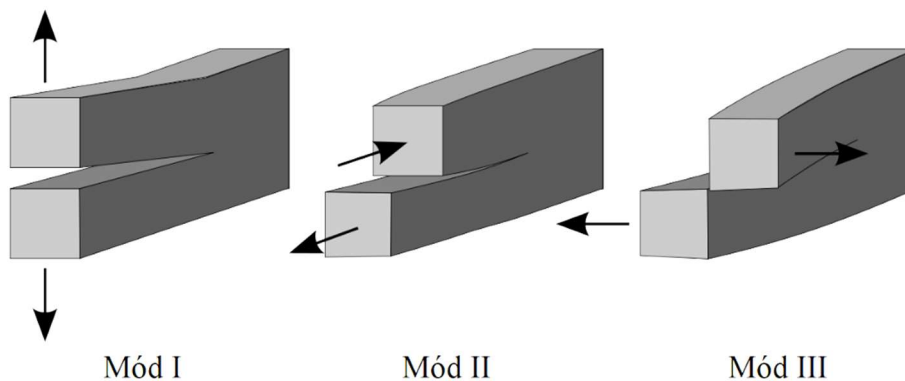
kde σ_0 je aplikované napätie a a je veľkosť defektu/trhliny. Z danej rovnice vyplýva, že so zvyšujúcim sa zaťažením sa zvyšuje i hodnota K , pričom k zlyhaniu dochádza, keď intenzita aplikovaného napätia dosiahne kritickú hodnotu K_c (obr. 10). Táto hodnota je charakteristická pre konkrétny materiál a je funkciou teploty, rýchlosti deformácie, stavu napätia a použitého módu [27].



Obr. 10: Napät'ové pole pri koreni trhliny ($r = a$) [27]

Existujú tri módy porušovania (obr. 11):

- i. mód I – otvárací – ťahové napätie pôsobí kolmo na líce trhliny, najnebezpečnejší, najčastejšie sa vyskytujúci,
- ii. mód II – šmykový – napätie pôsobí v rovine lomu,
- iii. mód III – kombinácia módu I a II [27].



Obr. 11: Módy porušovania: I – otvárací, II – šmykový, III – kombinácia I a II [28]

Korelácia medzi statickou lomovou húževnatosťou v móde I a relatívnou hustotou bola navrhnutá vo forme:

$$K_{Ic} = C \cdot \sigma_{fs} \cdot \sqrt{\pi l} \cdot \rho_{rel}^m \quad (10)$$

kde C predstavuje konštantu proporcionality, $\sigma_{b,f}$ je modul pretrhnutia bunkovej steny materiálu v ohybe, l je rozmer bunky a m je exponent, ktorý pre penu s otvorenými bunkami dosahuje hodnotu $3/2$ a s uzavretými 2 [29].

2.4 Proces tvorby polymérnych pien

2.4.1 Peniace činidlá

Peniace činidlo alebo nadúvadlo možno definovať ako látku, schopnú tvorby celulárnej štruktúry pomocou peniaceho procesu v materiáloch, ktoré podliehajú tvrdnutiu alebo fázovému prechodu. Takto vytvorená bunková štruktúra znižuje hustotu matrice, zvyšuje tepelnú a zvukovú izoláciu a aj relatívnu tuhosť pôvodného materiálu [30].

Vo všeobecnosti rozlišujeme dva typy nadúvadiel: fyzikálne (PBA) a chemické (CBA). Tie sú ďalej klasifikované do dvoch kategórií, ako anorganické a organické nadúvadlá. Medzi anorganické PBA možno zaradiť dusík, oxid uhličitý, vodu a vzduch, zatiaľ čo organické PBA zahŕňajú pentán, hexán, dichlórétán a freón. Tieto uhľovodíky prišli ako náhrada za kedysi používané chlórfluorované uhľovodíky, ktoré spôsobovali tvorbu ozónovej diery, kvôli čomu boli zakázané [1,30].

Pri použití CBA dochádza k uvoľňovaniu plynov (N_2 , CO_2 , CO) v dôsledku chemickej reakcie alebo tepelného rozkladu. Anorganické CBA sú tvorené najmä hydrogénuhličitanom, uhličitanom alebo dusitanom a používajú sa v syntetickom a prírodnom kaučuku. Organické CBA predstavujú mnoho výhod, ako je dobrá dispergovateľnosť, stabilný výstup plynu a rovnomerné bubliny. Organické reaktívne CBA obsahujú izokyanátové skupiny, zatiaľ čo termicky-rozkladné CBA majú azo-, nitrózo- a acylhydrazidové skupiny [1]. Použitie CBA prináša mnoho výhod medzi ktoré patrí: lacnejšia technológia spracovania, ktorá vyžaduje iba plastifikačnú jednotku s uzatváracou dýzou a reguláciu protitlaku, flexibilita výroby a technologické a ekonomické výhody, najmä v prípade menších požiadaviek na stupeň napnenia a mechanické vlastnosti. Pri použití tohto typu nadúvadla je vyžadovaná forma s vysokou presnosťou, s čím sú spojené i vysoké náklady [1,31].

Medzi nadúvadlá možno zaradiť aj tzv. rozpínateľnú korálku, pričom ide o štruktúru jadro-obal. Obal tvorí termoplastická akrylová živica a jadro je sférická dutá mikročastica pozostávajúca z alkánov. Penenie je v tomto prípade zabezpečené prostredníctvom expanzie mikrosféry. Zahrievaním sa môže objem týchto rozpínateľných korálok rýchlo zväčšiť, čím sa dosiahne vynikajúci peniaci účinok, napr. pri rozpínateľných PE, PP a PS [1].

2.4.2 Priebeh procesu penenia

Proces tvorby PF možno rozdeliť do nasledujúcich stupňov:

- i. rozpustenie plynného nadúvadla v polyméri za zvýšeného tlaku,
- ii. nukleácia bublín v presýtenom roztoku po uvoľnení tlaku,
- iii. rast bublín v polyméri na ich rovnovážnu veľkosť.

Ako bolo spomenuté aj v kapitole 2.2, medzi dôležité vlastnosti peny patrí hustota peny, veľkosť a distribúcia buniek. Konečná hustota peny závisí od pôvodného množstva použitého plynu, plynu rozpusteného v polymérnej matici po jej zatuhnutí, plynu uvoľneného do okolitého prostredia a rýchlosti odtlakovania. Veľkosť a distribúcia buniek zasa závisí od kinetiky nukleácie, procesu rastu bublín a koalescencie v priebehu expanzie [32].

i. rozpustenie plynného nadúvadla v polyméri za zvýšeného tlaku

Rozpustnosť vyjadruje množstvo absorbovaného plynu v polymérnej matici pri kontakte s plynnou fázou. Pri danej teplote možno koncentráciu rozpusteného plynu v závislosti od tlaku P vyjadriť pomocou rovnice:

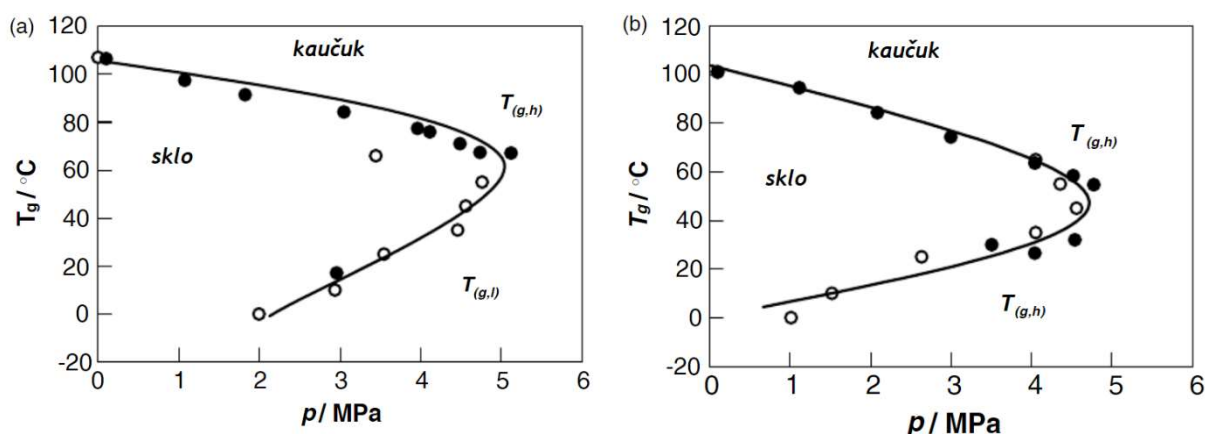
$$C = S(C) \cdot P \quad (11)$$

kde S predstavuje rozpustnosť plynu, ktorá závisí od teploty procesu nasledovne:

$$S = S_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_s}{RT}} \quad (12)$$

kde S_0 je pre-exponenciálny faktor, ΔH_s je aktivačná energia sorpcie, R je plynový konštanta a T je teplota. Keďže ΔH_s je záporný parameter, zvýšenie teploty bude mať za následok zníženie rozpustnosti v plyne [33].

Tento systém polyméru a plynu závisí nielen od saturačného tlaku ale i teploty. Možno tu pozorovať retrográdnú cestu [34], čo znamená, že pri konštantnom tlaku dochádza k detekcii dvoch sklovitých prechodov. Vyššia hodnota T_g zodpovedá CO_2 zmäkčenému polyméru, vyskytujúca sa v blízkosti T_g čistého polyméru, zatiaľ čo druhá hodnota sa z dôvodu absorpcie CO_2 vyskytuje pri nižších teplotách (zvýšená rozpustnosť plynu v polyméri). Pri zvyšovaní teploty teda rozpustnosť plynu klesá, čo spôsobuje výskyt druhého T_g . Vďaka tomu možno optimalizovať proces penenia polyméru, ako bolo uskutočnené i v prípade polyméru polymetylmakrylátu (PMMA) (obr. 12a) a akrylonitril butadién styrénu (ABS) (obr. 12b) [35].



Obr. 12: Teplota sklovitého prechodu systému a) PMMA/ CO_2 a b) ABS/ CO_2 ako funkcia saturačného tlaku [35]

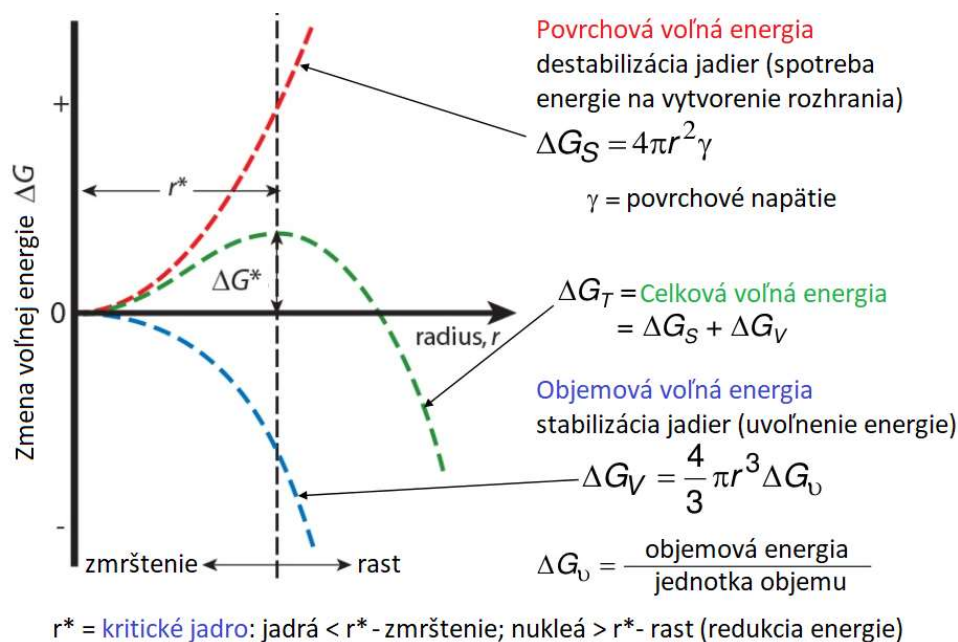
ii. nukleácia bublín v presýtenom roztoku po uvoľnení tlaku

V tomto kroku je potrebné podrobiť roztok polyméru a plynu termodynamickému nestabilite, pričom nukleáciu možno dosiahnuť znížením rozpustnosti roztoku, a to buď teplotou alebo tlakom systému. Rozoznávame teda dva procesy [32]:

- *jednostupňový proces*, kde je nukleácia indukovaná náhlym znížením tlaku po saturačnom stupni pri vysokej teplote za superkritických podmienok,
- *dvojstupňový proces*, kde je nukleácia indukovaná náhlym znížením tlaku alebo zmenou teploty po saturačnom stupni pri nízkych teplotách za plynných alebo superkritických podmienok [33].

Tvorba malých bublín vedie k zvyšovaniu voľnej energie, čo vedie k nestabilnej rovnováhe s prostredím. Klasická teória nukleácie (obr. 13) vyjadruje energiu systému ako súčet povrchových príspevkov bublín, v závislosti od medzifázového napätia medzi polymérnou fázou a bublinou a objemu, ktorý je úmerný tlakovému rozdielu medzi bublinou a hmotou [21]. Inak povedané,

nukleované bubliny, ktorých veľkosť je väčšia ako kritický polomer jadra r^* prežijú, zatiaľ čo menšie sa zrutia [32].



Obr. 13: Závislosť zmeny Gibbsovej energie na veľkosti zárodku: červená krivka – povrchová energia, modrá krivka – objemová energia, zelená krivka – celková energia (súčet príspevkov povrchovej a objemovej energie) [36]

Nukleácia buniek môže prebiehať homogénne alebo heterogénne. Homogénna nukleácia nastáva v dôsledku lokálnej fluktuácie teploty v homogénnej vzorke, zatiaľ čo heterogénna nukleácia prebieha v prítomnosti nukleačných činidiel (zbytkové častice reakcie – katalyzátory, nanočastice). Tie spôsobujú zvýšený výskyt nukleačných zárodokov (vyššia hustota nukleácie), čo vedie k vyššej hustote buniek (počet pórov v jednotkovom objeme peny), čím prispievajú k zmene výslednej štruktúry polyméru. Nakoľko v prípade heterogénnej nukleácie dochádza k vzniku kritického zárodku na povrchu nečistoty, je potrebné prekonať menšiu energetickú bariéru, čo vedie k zvýšenej rýchlosti nukleácie, a preto teda možno považovať heterogénnu nukleáciu za 100 až 1000 krát priaznivejšiu ako homogénnu [6,36].

Hlavným spôsobom zníženia veľkosti buniek je zvýšenie hustoty nanukleovaných buniek, čo možno dosiahnuť absorpciou väčšieho množstva plynu v polyméri. Vo všeobecnosti platí, že rozpustnosť plynu sa v polyméri zvyšuje pri poklese teploty saturácie a vyššie tlaky CO_2 prispievajú k zmenšeniu veľkosti buniek [37].

iii. rast bublín v polyméri na ich rovnovážnu veľkosť.

V momente keď sú bunky nukleované, pokračujú v expanzii, a to difúziou molekúl plynu z polymérnej matrice do jadrových buniek, čím dochádza k rastu buniek a znižovaniu hustoty polyméru. Rýchlosť rastu buniek je obmedzená nielen rýchlosťou difúzie plynu a reológiou systému polyméru a plynu, ale i časom, teplotou a tlakom [32].

Viskozita polymérnej matrice závisí od molekulovej štruktúry polyméru a obsahu rozpusteného CO_2 . Akonáhle bunky rastú, koncentrácia plynu na povrchu buniek klesá, v dôsledku klesajúceho tlaku vo vnútri buniek. Okolo buniek sa vytvára koncentračný gradient, ktorý sa šíri do polymérnej taveniny. Rast kontrolovaný tlakovým rozdielom vo vnútri a na povrchu buniek je vyjadrený pomocou rovnice [5]:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (13)$$

kde γ je povrchové napätie tekutej fázy a r je polomer bunky. Viskozita systému polyméru a plynu je teda parametrom, ktorý riadi rast buniek a obmedzuje jav koalescencie [33].

V priebehu rastu buniek môžu nastať tri kritické javy, a to zhrubnutie buniek, bunková koalescencia a bunkový kolaps, ktoré zapríčiňujú degradáciu bunkovej štruktúry, kedy dochádza k zhoršeniu bunkovej hustoty a mechanických vlastností pien. *Bunkové zhrubnutie* je jav, kedy na základe rozdielnej koncentrácie plynu vo veľkých a malých bublinách dochádza k vytvoreniu gradientu koncentrácie, ktorý vedie plyn z menších bublín do väčších. Výsledkom je stav, kedy menšie bubliny majú tendenciu sa zmenšovať, až dôjde k ich zániku a veľké bubliny sa zväčšujú do momentu ich spojenia v jednu veľkú bublinu. *Bunková koalescencia* je mechanizmus, v ktorom sa dve rastúce susediace bunky v polymérnej tavenine navzájom spájajú, z dôvodu pretrhnutia bunkovej steny. K tomuto javu dochádza vtedy, ak napnutá tenká bunková stena, oddeľujúca tieto dve bunky, nie je dostatočne silná niest' napätie, vzniknuté behom bunkového rastu. *Kolaps buniek* je zase spôsobený únikom nadúvadla do atmosféry, kvôli vysokej teplote polymérnej taveniny. V bunkách a matrici ostáva malý obsah plynu, čo vedie k zrúteniu buniek až do okamihu stabilizácie, výsledkom čoho je malá finálna expanzia [38].

2.4.3 Statické a dynamické namáhanie v procese penenia

Proces tvorby bublín zahŕňa vytvorenie a deformáciu rozhrania plyn/kvapalina, čo je sprevádzané množstvom mechanických namáhaní, či už statických alebo dynamických, ktoré treba zohľadniť. Jedným z podstatných príspevkov statického namáhanie je povrchové napätie γ , ktoré vedie k tvorbe normálového napätia σ_γ , a teda k poklesu tlaku Δp cez plochu s miernym zakrivením κ (Young-Laplace zákon):

$$\sigma_\gamma = \Delta p = 2\gamma \cdot \kappa \quad (14)$$

Pri oddeľovaní a zhutňovaní bublín hrá hlavnú rolu rozdiel hydrostatického tlaku Δp_H , čo má za následok tvorbu vztlakovej sily F_B pôsobiacej na bublinu s objemom V_B :

$$F_B = \Delta p_H \cdot g \cdot V_B \quad (15)$$

Medzi dynamické namáhanie, ktoré vyžadujú pohyb tekutiny, možno zaradiť tangenciálne viskózne napätie σ_V , ktoré vzniká na základe viskózneho strižného toku na rozhraní a je závislé od viskozity tekutiny η_L a rýchlosti deformácie dU/dL , pričom U je charakteristická rýchlosť toku a L je charakteristická dĺžka stupnice toku:

$$\sigma_V = \eta_L \frac{U}{L} \quad (16)$$

Vo všeobecnosti však existujú dva viskózne príspevky, pričom jeden pochádza z plynu a druhý z kvapalnej fázy. Tieto medzifázové napätia môže vyvolávať aj prítomnosť stabilizačných činidiel, ktoré nezanedbateľným spôsobom zasahujú do tvorby bublín [39].

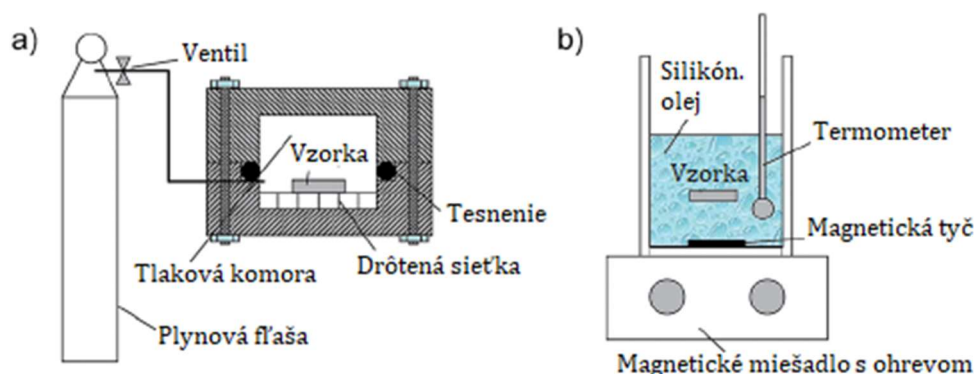
2.5 Techniky penenia

Proces penenia môže prebiehať diskontinuálnymi procesmi, ako napr. dávkové penenie, lisovanie vo forme a injekčné penenie a kontinuálnymi procesmi ako je extrúzne penenie.

2.5.1 Dávkové penenie

Proces dávkového penenia môže prebiehať dvoma spôsobmi. Tlakom indukovanou metódou alebo tepelne indukovanou metódou. V oboch metódach je polymér umiestnený do vysokotlakovej nádoby (obr. 14), kde dochádza k jeho nasýteniu pomocou nadúvadla (CO_2). Je potrebné, aby bola dodržaná geometria vzoriek, ktorá nebráni difúzii plynu. Spravidla ide o kruhový disk alebo telieska so

štvorcovým a obdĺžnikovým prierezom. Tento postup prípravy zároveň vyžaduje správnu kombináciu teploty, tlaku a času nasýtenia. V prípade semikryštalických polymérov je potrebný vysoký saturačný tlak, zabezpečujúci zmäkčenie polyméru, prípadne roztavenie kryštalickej štruktúry na podpora penenia [40].

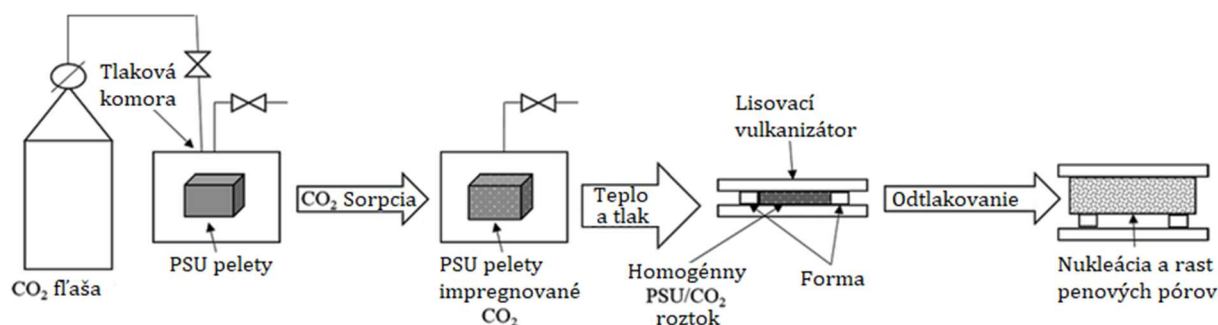


Obr. 14: Aparatúra dávkového penenia: a) vysokotlakové zariadenie (saturácia), b) silikónový olej (penenie) [41]

Pri tlakom indukovanej metóde je nukleácia buniek vyvolaná náhlym znížením tlaku systému na okolitý atmosférický tlak, pričom konečná morfológia buniek je získaná ochladením polyméru na vzduchu alebo vo vhodnom rozpúšťadle. Teplotou indukovaná metóda sa uskutočňuje pri nižších počiatkových teplotách. Po nasýtení sa vzorka vyberie z vysokotlakovej nádoby a vloží do horúceho olejového kúpeľa pri teplotách 80–150 °C na čas potrebný na tvorbu buniek. Na stabilizáciu konečnej štruktúry sa vzorka vloží do chladiaceho kúpeľa s vodou alebo rozpúšťadlom [10].

2.5.2 Lisovanie vo forme

V prípade techniky lisovania vo forme ide o proces, kde v prvom kroku dochádza k tvorbe penotvorného materiálu miešaním východiskových surovín (prostredníctvom hnetaču, mixéru alebo extrudéru), ktorý je potom vložený do formy. Následne je materiál zahriaty a zalisovaný (pomocou hydropresu alebo lisovacieho vulkanizátoru). Tento proces môže prebiehať v jednom alebo v dvoch stupňoch. V prvom prípade je plast spolu s penotvorným činidlom vložený priamo do formy požadovaného tvaru a následne vylisovaný, zatiaľ čo v druhom prípade dochádza najskôr k napneniu materiálu pomocou peniaceho činidla a až potom k jeho vylisovaniu (obr. 15) [42,43].

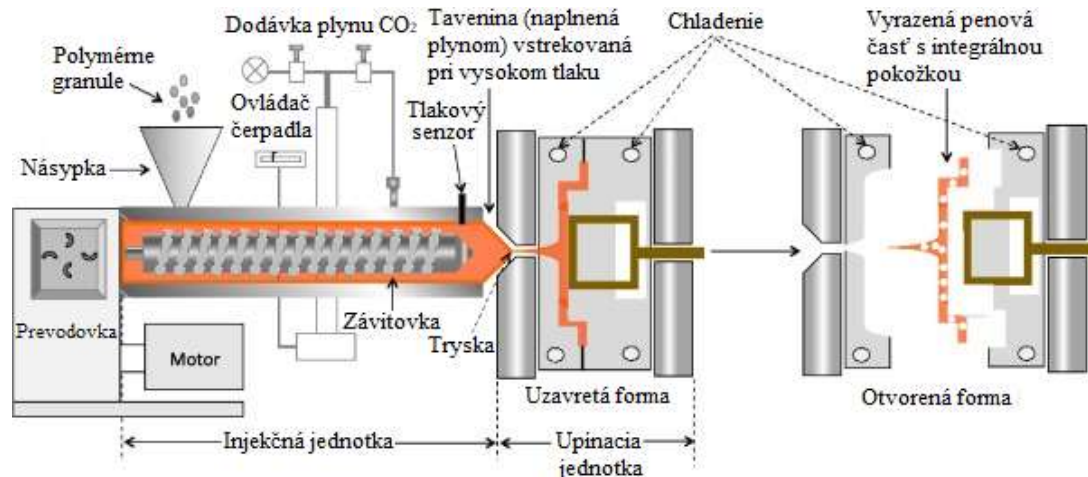


Obr. 15: Priebeh dvojstupňového procesu lisovania vo forme [43]

Techniku lisovania vo forme možno použiť predovšetkým pri príprave termoplastických materiálov na báze PS, PE a PVC, vyznačujúcich sa vysokou penivosťou, tenkými stenami, veľkými rovinnými plochami a násobnými vrstvami, čo nachádza uplatnenie pri výrobe budov, obalových materiálov a tovaru bežnej spotreby [42].

2.5.3 Injekčné formovanie peny

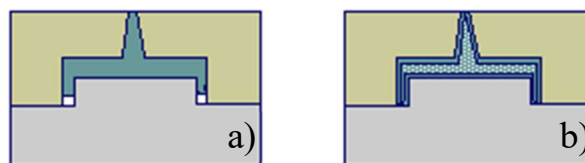
Technika injekčného penenia predstavuje proces, pri ktorom je najskôr inertný plyn (CO_2 alebo N_2) zmiešaný s polymérou taveninou za vzniku homogénnej zmesi, ktorá je následne vstrekovaná cez dýzu do dutiny formy (obr. 16). Tam dochádza k napneniu v momente, keď sa dostane tavenina do kontaktu do studeným povrchom dutiny formy (obr. 17) [44].



Obr. 16: Injekčné zariadenie na tvorbu polymérovej peny [12]

Na základe množstva vstrekovanej taveniny a plynu do dutiny formy, možno daný proces rozdeliť na nízkotlakový (L-FIM) a vysokotlakový (H-FIM). Pri L-FIM dôjde pri vstreknutí k naplneniu len určitej časti dutiny formy (55–95 %), pričom zvyšok sa vyplní expanziou peny a rastom buniek. Rýchly pokles tlaku, ktorý možno dosiahnuť vysokou rýchlosťou vstrekovania, vedie k rýchlejšej nukleácii buniek a rovnomernejšej štruktúre. Na druhej strane pri H-FIM je dutina formy úplne vyplnená taveninou, v dôsledku čoho je v dutine pomerne vysoký tlak, čo má za následok pomalý pokles tlaku a teda i pomalú nukleáciu buniek v priebehu plnenia formy. V tomto procese dochádza k nukleácii buniek behom fázy tuhnutia, pričom pokles tlaku je spojený so zmršťovaním taveniny [45].

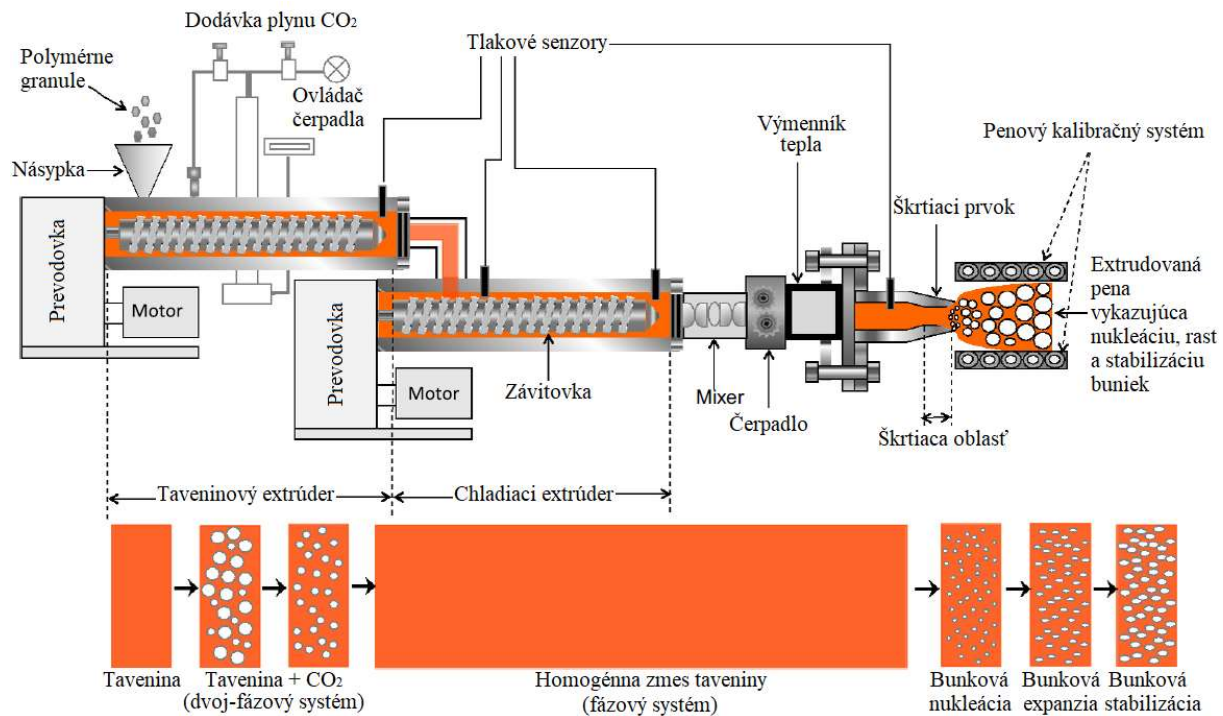
Pri tejto technike rozoznávame fyzikálne a chemické penenie. Pri chemickom penení sa penotvorné činidlo (v tuhej forme) pridáva buď z násypky vstrekovacieho stroja spolu s polymérom, alebo počas plastifikácie polyméru vo valci, pričom dochádza k jeho rozpusteniu. Na rozdiel od toho sa fyzikálne penotvorné činidlá vstrekujú priamo do roztaveného polyméru v dutine formy [10].



Obr. 17: Dutina formy a) v priebehu vstrekovania: vysoký tlak, malé penenie, b) po procese vstrekovania: pokles tlaku, dochádza k peneniu [44]

2.5.4 Extrúzne formovanie peny

Extrúzne penenie patrí medzi hlavnú techniku priemyselnej výroby termoplastických pien, pričom možno nepretržite vyrábať peny s veľkosťou buniek v rozmedzí jednotiek až stoviek mikrometrov. Pri technike vytlačania peny sa využíva klasický extrúder, zložený z niekoľkých vykurovacích zón, vybavený prívodom plynu (CO_2 alebo N_2) pomocou injekčnej pumpy (obr. 18) [12].



Obr. 18: Extrúzne zariadenie na tvorbu polymérnej peny, znázornenie vývinu napenenej štruktúry [12]

Vo všeobecnosti možno tento proces rozdeliť do 4 krokov [46]:

- i. vstrekovanie plynu do valca extrudéra,
- ii. zamiešanie plynu do polymérnej taveniny pri kontinuálnej rotácii závitovky za vzniku homogénneho roztoku,
- iii. pretekánie roztoku polyméru a plynu cez vytlačiacu hubicu,
- iv. expanzia plynu a stabilizácia polyméru.

Proces vytlačania môže prebiehať fyzikálnym alebo chemickým spôsobom. Vyššie opísaný spôsob možno označiť za fyzikálne penenie, nakoľko dochádza k zavádzaniu plynu do extrudéra. Pri chemickom procese sa polymérna matrica zmieša vo valci s chemickým nadúvadlom (viď. kapitola 2.4.1), ktoré sa vplyvom tepla rozloží, čo vedie k tvorbe plynu. Ak tlak a teplota nie sú vhodne nastavené, penotvorné činidlo sa nerozloží a dochádza k tvorbe zvyškových častíc alebo aglomerácií, čo zapríčini zľú morfológiu buniek [46].

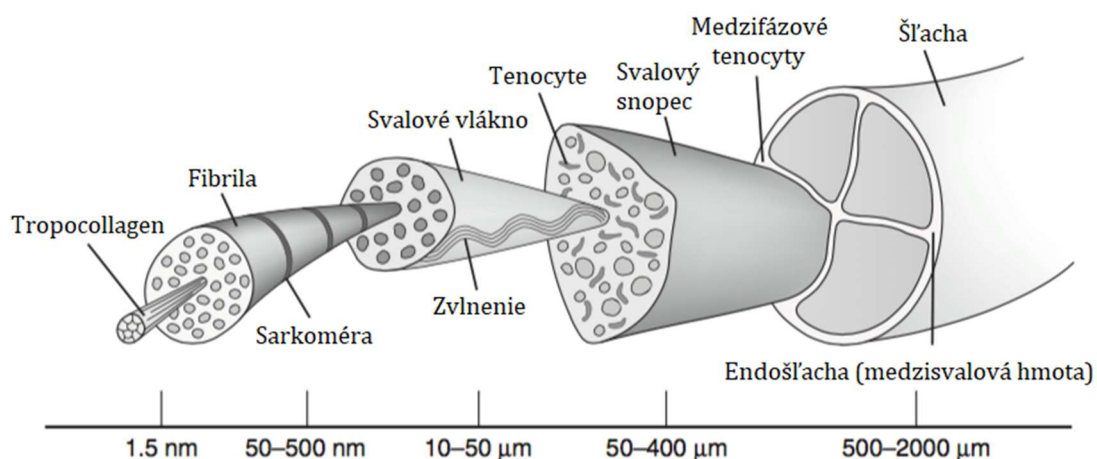
Rozdiel medzi procesom vstrekovania a extrúzie spočíva v pohybe závitovky, kde pri extrúzii peny tlačí závitovka svojou rotáciou taveninu dopredu a následne von z vytlačacej hubice, zatiaľ čo pri vstrekaní sa závitovka otáča a pohybuje smerom dozadu, v dôsledku zhromažďovania zmesi na jej špičke [10].

2.6 Celulárne materiály s hierarchickou štruktúrou

V prípade penových materiálov predstavuje bunková morfológia jeden z najdôležitejších faktorov pri určovaní vlastností. Počiatočné štádiá vývoja boli sústredené predovšetkým na redukcii veľkosti pórov z niekoľko stoviek mikrometrov na jednotky mikrometrov, až do dnešnej doby, kedy sú dosahované nanoveľkosti. Posledné roky bola pozornosť upriamená nielen na veľkosť buniek, ale aj ich distribúciu, nakoľko peny s gradientom veľkosti pórov vykazujú so svojou asymetrickou štruktúrou vynikajúce vlastnosti, čo môže tvoriť základ pre vývoj nových funkcií. Ich neobvyklé atribúty sa odvodzujú z presného funkčného prispôbenia sa štruktúry na všetkých úrovniach hierarchie. Klasickými príkladmi sú drevo, trabekulárna kosť, krabí skeletón, motýľ, listy a pod. [47]. Porozumenie takýchto materiálov inšpirovalo nové procesy výroby syntetických hierarchických štruktúr, ktoré našli potenciál v mnohých aplikáciách, ako je premena a skladovanie energie, katalýza, separácia, tkanivové inžinierstvo atď. Polyméry získali veľkú pozornosť najmä kvôli ich ľahkému spracovaniu, reprodukovateľnosti, laditeľným vlastnostiam a dostupnosti na trhu, čo umožnilo tvoriť štruktúry s vysokým pomerom pevnosti a hustoty a veľkou povrchovou plochou s definovanou pórovitosťou [48].

2.6.1 Vlastnosti hierarchických pien

Príroda často vytvára zložité komplexy prostredníctvom hierarchie štruktúrnych prvkov, ktoré majú sami o sebe štruktúru. Koncept štruktúrálnej hierarchie sa vyvíja i v oblasti polymérnej vedy, štruktúrnej biológie a fraktálnej vedy. Je dôležité pochopiť, ako úrovne štruktúry interagujú naprieč úrovňami, napr. ako sa vytvárajú bunkové skupiny v tkanive (obr. 19) alebo topologicky, ako sa častice viažu v agregát. Štruktúrnu úroveň možno definovať ako diskretný a identifikovateľný subštruktúrny komponent, s identifikovateľnou mierkou veľkosti. Hierarchické poradie štruktúry alebo materiálu môže byť definované ako počet n úrovní na škále rozpoznaných štruktúr. V prípade nultého rádu ($n = 0$) hovoríme o materiáli považovanom za kontinuum. Ak sa $n = 1$, ide o štruktúru pozostávajúcu z mriežok súvislých rebier alebo atómovú mriežku kryštálu [49,50].

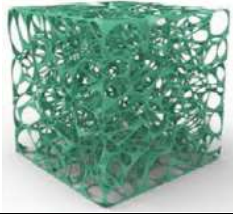
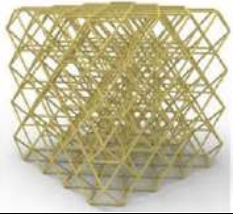

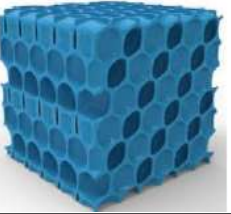


Obr. 19: Hierarchická štruktúra šľachy [51]

Vo všeobecnosti možno tieto materiály rozdeliť na základe prepojenia vnútorných pórov na štruktúry s otvorenými alebo uzavretými bunkami, pričom v závislosti od usporiadania vnútorných pórov rozlišujeme periodické peny (mikro/nano mriežky) alebo stochastické peny (aerogély, špongie) (obr. 20) [52].

Mnoho prírodných hierarchických materiálov vykazuje veľmi vysokú toleranciu voči poškodeniu pri náraze. Hlavným cieľom zavedenia hierarchie do bunkových štruktúr je zlepšenie mechanického správania bez porušenia elastických vlastností materiálu. Takéto štruktúry sa získavajú predovšetkým pridaním materiálu do oblastí, ktoré sú vystavené vysokému namáhaniu, čo maximalizuje účinnosť výsledného produktu i nosnej zložky. Pri identifikácii mechanických vlastností zohráva veľkú úlohu

usporiadanie buniek. Ako príklad možno uviesť hierarchické bunkové usporiadanie sendvičových panelov s jadrami, vyrobenými z kompozitných mriežkových štruktúr alebo pien, ktoré vykazovali zvýšené mechanické správanie a vynikajúce elastické vlastnosti. Zároveň bolo preukázané, že zvyšovanie úrovne hierarchie v bunkových štruktúrach prispieva k zlepšovaniu týchto vlastností a vedie k znižovaniu hmotnosti [53].

	Otvorené bunky		Uzavreté bunky	
	Stochastické	Periodické	Stochastické	Periodické
Bunková štruktúra				
Faktory určujúce vlastnosti	Základné materiály, rozmery bunky, distribúcia veľkosti	Základné materiály, rozmery a tvary bunky, pripojenie uzla	Základné materiály, rozmery a tvary bunky, distribúcia veľkosti	Základné materiály, rozmery a tvary bunky

Obr. 20: Rozdelenie hierarchických pien podľa bunkovej štruktúry a základné faktory určujúce ich vlastnosti [52]

2.6.2 Metódy prípravy

Emulzný a suspenzný proces

Emulzné nanášanie je obzvlášť pozoruhodným procesom prípravy, najmä svojou jednoduchosťou a univerzálnosťou, nakoľko kvapalná emulzia má tvar odlievacej formy, čo umožňuje vytvoriť rôzne formy polymérov, od pevných poréznych monolitov a tenkých membrán až do mikrometrových guľčiek [54].

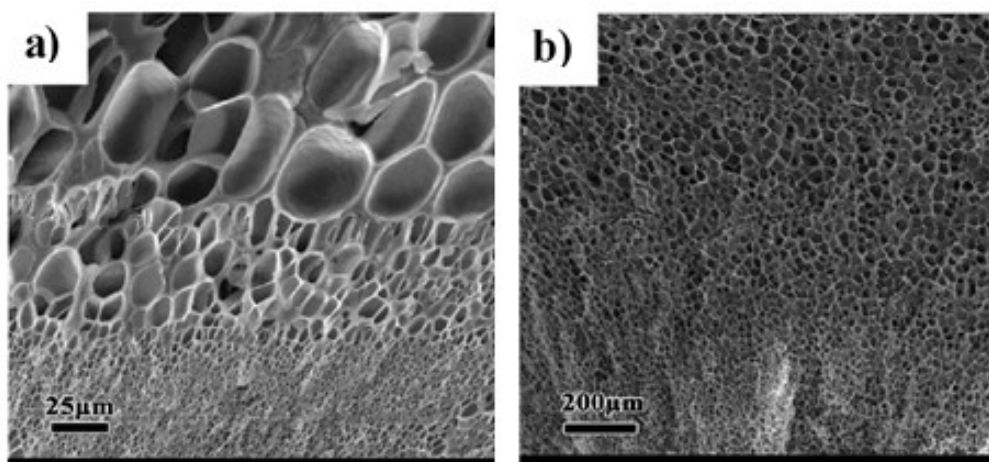
Wong a spol. [54] vo svojej štúdiu pripravili hierarchické makroporézne polyméry s otvorenými bunkami, a to pomocou polymerizácie vysoko-vnútorých fázovo emulzných (HIPE) templátov, stabilizovaných prostredníctvom povrchovo aktívneho činidla. Zistili, že tieto vysoko porézne a ľahké hierarchické polyHIPE sú priepustné, ale mechanicky silnejšie ako konvenčné polyHIPE s monodálnym rozdelením veľkosti pórov, ale s rovnakou pórovitosťou.

Emulgáciou „Kraft black liquor“ (vedľajší produkt biomasy) pomocou 1,2-dichlóretánu a následným zosieťovaním epichlórhýdrínom boli pripravené tuhé makroporézne biologické monolity. Tepelným spracovaním týchto materiálov pod dusíkom boli získané uhlíkové peny alebo karboHIPE s hierarchickou pórovitosťou. Výsledná štruktúra teda pozostávala zo zachovanej pôvodne vytvorenej makroporéznej štruktúry a novovzniknutých mezo- a mikropórov, ktoré vytvárali štruktúru stien [55].

Vo svojej publikácii uvádzajú vedci Wang a spol. [56] prípravu peny polyamidu 6 (PA6) s hierarchickou poréznu štruktúrou v smere penenia. Pri tomto postupe pôsobil vodný roztok uhličitanu sodného (Na_2CO_3) ako penotvorné činidlo, ktoré reakciou s kyselinou mravčou produkovalo CO_2 a spôsobovalo fázovú separáciu PA. Pri vyšších koncentráciách Na_2CO_3 bola zaznamenaná vyššia penivosť a väčší počet nukleačných centier, čo malo za následok redukcii veľkosti pórov. Sodná soľ vytvorená behom neutralizácie zároveň pôsobila ako heterogénne nukleačné činidlo.

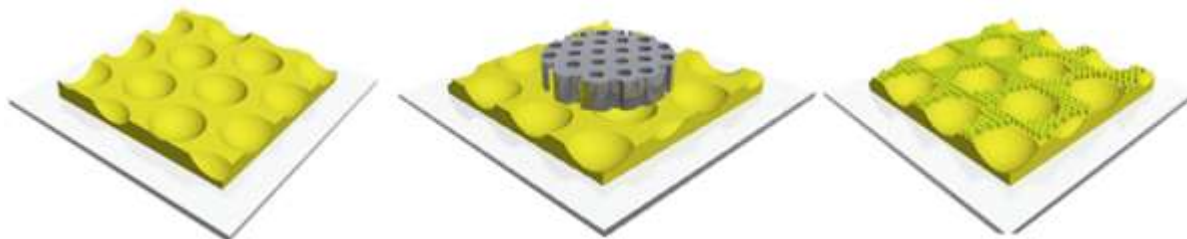
Použitie šablóny

Na prípravu peny s gradientom veľkosti pórov využili vedci Yu a spol. [57] substrát s nanopórovitou štruktúrou. Ako substrát bol použitý film z eloxovaného oxidu hlinitého (AAO), modifikovaný fluorovaným silánom. Polyméry ako PS, PMMA a PLA boli stlačené na modifikovaný film AAO a napenené technikou dávkového penenia (saturačný tlak 13,8 MPa, teplota penenia 100 °C), s použitím CO₂ ako peniaceho činidla. Pomocou SEM odhalili (obr. 21), že vo všetkých vzorkách bola vytvorená gradientná štruktúra, pričom veľkosť pórov bola najmenšia pri povrchu substrátu AAO a so zvyšovaním vzdialenosti od povrchu dochádzalo k jej zväčšovaniu. Zároveň zistili, že štruktúra závisela od materiálu použitého polyméru a od štruktúry pórov substrátu. Najlepšie výsledky boli získané pri PLA penách, kde bol zaznamenaný dokonalý gradient s veľkosťou buniek od 13 μm do 40 μm, v hrúbke viac ako 1 mm a najvyššiu účinnosť vykazoval substrát s veľkosťou pórov 150 nm.



Obr. 21: SEM obrázky a) PMMA a b) PLA na AAO filme (150 nm póry) [57]

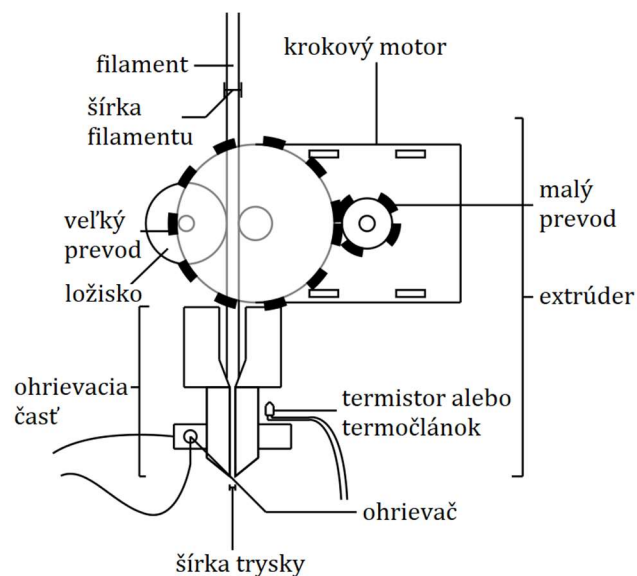
Lee a spol. [58] uviedli novú stratégiu prípravy hierarchických polymér štruktúr, a to kombináciou modifikovanej metódy prevzdušňovania a šablóny. Ako prvé boli pripravené PMMA filmy so štruktúrou plástov, ponorením do zmesi chloroformu a metanolu. Polymérne reťazce filmov boli následne zvlhčené pomocou nanopórovitých anodických šablón vplyvom kapilárnych síl a žíhané za vzniku hierarchickej polymérnej štruktúry (obr. 22). Mikropóry na polymérnych hierarchických štruktúrach boli regulované molekulovou hmotnosťou polymérov, alebo koncentráciou roztoku polymérov, zatiaľ čo veľkosti nanorodov na hierarchických štruktúrach boli riadené veľkosťou pórov šablóny.



Obr. 22: Plástový PMMA film, zvlhčenie PMMA filmu pomocou šablóny, hierarchická štruktúra PMMA [58]

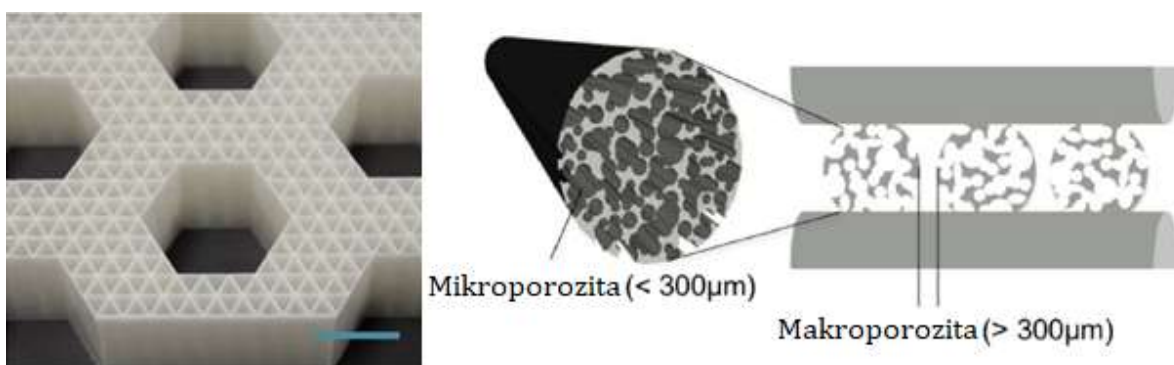
3D tlač

Výroba taveného vlákna (FFF) je jednou z najpoužívanejších aditívnych metód na výrobu termoplastických dielov. Termoplastické vlákno sa privádza z cievky cez pohybujúcu sa vyhrievaciu vytlačovaciu hlavu extrudéru, kde sa roztaví a ukladá sa pomocou dýzy po vrstvách na podložku (obr. 23). Veľkosť dýzy je limitujúcim parametrom, nakoľko ovplyvňuje najmenšie tlačiteľné rysy a minimálnu dosiahnuteľnú vzdialenosť medzi dvoma rôznymi vláknami. Regulovať možno rýchlosť vytlačovacej hlavy tak, aby sa zastavilo nanášanie alebo sa vytvorila prerušovaná rovina [59]. Medzi jeden z dvoch (vedľa ABS) najčastejšie používaných materiálov na 3D tlač patrí PLA, a to najmä vďaka jej nízkej teplote topenia, čo umožňuje tlač dielov s jemnými detailmi, akými sú napr. póry. Bežne je k dispozícii ako 3D tlačiteľné vlákno (filament) v širokom rozsahu farieb [13,14].



Obr. 23: Schéma 3D tlačiarne [60]

Použitím 3D tlače vytvorili Chen a spol. [61] hierarchickú bunkovú štruktúru polyméru (sklovitý resp. krehký polymér), a to nahradením bunkových stien trojuholníkovými konfiguráciami mriežky v periodickej štruktúre plástov (obr. 24a). Takto vyrobené štruktúry boli následne tepelne ošetrené, čo uľahčilo zachovanie tvaru a štrukturálnu integritu pri veľkom tlakovom zaťažení. Zavedenie štruktúrnej hierarchie viedlo ku koexistencii miestneho vzpierania, zlomeniu bunkovej steny a plastickej deformácii. Pri mechanických skúškach kompresie vykazovali plásty zlepšenú absorpciu energie a obnoviteľnosť.



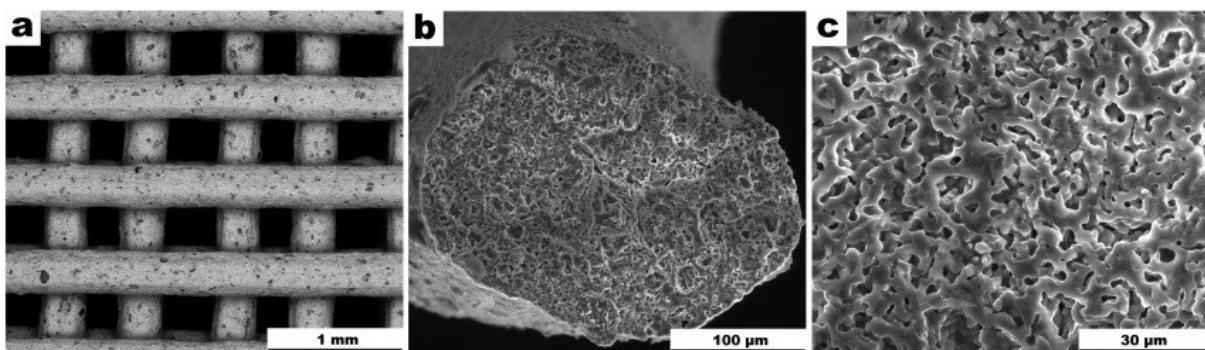
Obr. 24: a) Periodická štruktúra plástov s trojuholníkovou konfiguráciou mriežky [61], b) makroporézna (>300 μm) a mikroporézna (< 300 μm) štruktúra 3D tlačných PLA filamentov napenených sc-CO₂ [62]

Vedci Marascio a spol. [62] publikovali nový prístup aditívnej výroby, kombinujúci superkritické penenie s extrúznym vytlačáním, pri tvorbe dobre kontrolovateľnej makro- a mikroporéznej 3D štruktúry. Vstupný materiál (PLA filament) nasýtili pomocou sc-CO₂, ktorý sa uvoľňoval počas nanášania roztaveného polyméru, čím došlo k tvorbe mikroporéznej štruktúry vo vnútri prameňov, zatiaľ čo makropórovitosť bola definovaná rozmiestnením prameňov počas ukladania (obr. 24b). Na kontrolu množstva a morfológie pórov bola upravovaná geometria trysky, teplota a rýchlosť tlače. Na získanie rôznej pórovitosti pozdĺž vlákna bola nepretržite regulovaná rýchlosť desaturácie a chladenia.

Chen a spol. [63] vo svojom dokumente uvádzajú novú cestu pre výrobu 3D tlačenej ultraelastickej peny s dobre kontrolovanými mechanickými vlastnosťami a hierarchickou pórovitou štruktúrou. V prvom kroku boli vytvorené metódou DIW (priame atramentové písanie) prostredníctvom 3D tlače makroskopické póry, pričom boli tieto atramenty pripravené z koncentrovaného roztoku PU matrice, v ktorej boli dispergované duálne nanočastice (silika a íl), slúžiace ako nukleačné činidlá. Následne bol materiál ponorený do vody, aby došlo k inverzii fáz z tekutej formy na pevnú, čím sa generovala tvorba veľkých mikropórov. Objekty boli vložené do roztoku kyseliny fluorovodíkovej (HF), čím došlo k chemickému leptaniu nanočastíc a k vytvoreniu malých mikropórov. Ponorením týchto pién do roztoku uhlíkových nanorúrok (CNT) a následným sušením zároveň vytvorili vodivé 3D štruktúrované elastické peny s vysokou citlivosťou na tlak a regeneračnou schopnosťou.

Existujúca výroba ľahčených polymérnych štruktúr s nízkou mechanickou pevnosťou a orientáciou je limitovaná na 3D tlač, zatiaľ čo vysoko orientované tuhé polyméry sú obmedzené na vytváranie jednoduchých geometrií. V snahe spojiť slobodu tvarovania s priaznivými mechanickými vlastnosťami, využili vedci 3D tlač kvapalných kryštalických polymérov (LCP). Najskôr dosiahli anizotropiu usporiadaním LCP v atramente pozdĺž tlačiacej dráhy a následne využili komplexnosť tvarovacej kapacity, ktorú ponúka 3D tlačiaci proces, aby došlo k prispôsobeniu tuhosti a pevnosti štruktúry. Usporiadanie LCP do vysoko orientovaných domén bolo dosiahnuté počas extrúzie suroviny, pričom orientácia týchto domén behom tlačiacej cesty viedla k zosilneniu polymérnej štruktúry. Materiály vykazovali vyššiu pevnosť a húževnatosť, než najmodernejšie 3D tlačené polyméry, porovnateľnú s doteraz vyrobenými ľahkými kompozitmi s najvyššou účinnosťou [64].

Vedci Dasan a spol. [65] sa zamerali na prípravu 3D tlačenej hierarchickej akermanitových „lešení“ (scaffolds), pozostávajúcej z pre-keramického polyméru (silikónová živica) a reaktívnych plnív (CaCO₃ a MgO/Mg(OH)₂). Okrem makroporozity získanej pri tlačení (obr. 25a), vykazovali lešenia i homogénne „hubovité“ vzpery (obr. 25b, 25c), ktoré vznikali pri zahrievaní v dôsledku uvoľňovania vodnej pary. Použitím hydratovaného boritanu sodného (Na₂B₄O₇) bola dosiahnutá fázová čistota, pričom došlo k odstráneniu akýchkoľvek trhlín a bolo umožnené získanie hierarchickej poréznej štruktúry.



Obr. 25: a) Hierarchicky porézne „lešenia“ obsahujúce Mg(OH)₂ hydratované Na₂B₄O₇, b) prierez vzpery, c) uniformná hubovitá štruktúra vzpery [65]

3 CIEĽ PRÁCE

Cieľom predloženej diplomovej práce je:

- literárna rešerš problematiky ľahčených polymérnych materiálov s hierarchickou celulárnou štruktúrou, zameraná na typy používaných materiálov, metodológiu prípravy, popis prebiehajúcich fyzikálnych a chemických procesov behom prípravy, morfológiu bunkovej štruktúry a mechanické vlastnosti;
- stanovenie podmienok 3D tlače, saturácie oxidom uhličitým (teplota, tlak, čas) a penenia v silikónovom oleji (teplota) pri príprave celulárnych polymérnych materiálov;
- charakterizácia štruktúry a vlastností pripravených systémov z hľadiska úrovne hierarchie, spolu s pokusom o teoretickú interpretáciu získaných výsledkov;
- stanovenie mechanických vlastností pripravených systémov prostredníctvom mechanickej skúšky v trojbodovom ohybe a porovnanie výsledkov v rámci existujúcich modelov.

4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

4.1 Použité materiály

Kyselina polymliečna

Pre túto prácu boli použité nasledujúce typy PLA filamentov:

- naturálny – Natural – (Gembird, Holandsko),
- transparentný – Transparent – (Prusa polymers, Česká republika),
- biely – White – (Gembird, Holandsko)
- čierny – Galaxy black – (Prusa polymers, Česká republika).

V tabuľke 3 sú zaznamenané fyzikálne, reologické a mechanické vlastnosti jednotlivých filamentov uvádzané výrobcom, a to hustota ρ , hmotnostný index toku taveniny MFR, teplota topenia T_m , teplota priehybu pri zaťažení HDT, napätie pri medzi sklzu σ_m a diameter filamentu d . Odporúčané parametre tlače sú teplota 210 ± 10 °C pre trysku a $40\text{--}60$ °C pre vyhrievaciu podložku a rýchlosť tlače do 200 mm/s [66,67].

Tabuľka 3 Vlastnosti PLA filamentov uvedené výrobcom [66,67]

	ρ [g/cm ³] pri 21,5 °C	MFR [g/10min] 190°C/2,16kg	T_m [°C]	HDT [°C] pri 0,45 MPa	σ_m [MPa] pri 5mm/min	d [mm]
Naturálny	1,24	6	190–220	50	62	1,75 ± 0,05
Transparent	1,24	10,4*	145–160	55	57,4	1,75 ± 0,05
Biely	1,24	6	190–220	50	62	1,75 ± 0,05
Čierny	1,24	10,4*	145–160	55	57,4	1,75 ± 0,01

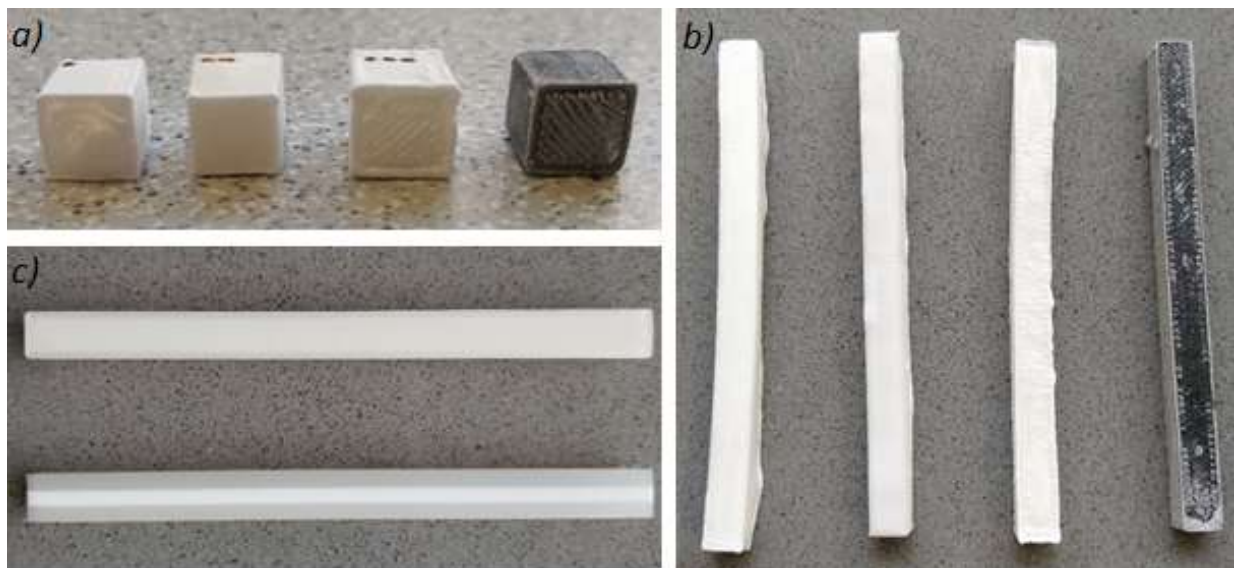
* pri 210 °C/2,16 kg

4.2 Príprava vzoriek

Boli pripravené 4 typy geometrií skúšobných vzoriek, a to:

- kocka s rozmermi (8×8×8) mm (obr. 26a)
 - kompaktná štruktúra bez pórovitosti,
- trámik so štvorcovým prierezom s rozmermi (6×6×80) mm (obr. 26b)
 - kompaktná štruktúra bez pórovitosti,
 - štruktúry s 30, 60 a 80% uniformnou pórovitosťou,
- trámik so „sendvičovou“ štruktúrou so štvorcovým prierezom s rozmermi (6×6×80) mm (obr. 26c)
 - hrúbka vrstiev - vrchná : stredná : spodná:
 - (2 : 2 : 2) mm, (1,5 : 3 : 1,5) mm, (1 : 4 : 1) mm, (2,5 : 1 : 2,5) mm,
 - kompaktná štruktúra bez pórovitosti,
 - štruktúry s 30, 60 a 80 % uniformnou pórovitosťou,
- trámik s gradientnou štruktúrnou pórovitosťou so štvorcovým prierezom s rozmermi (6×6×80) mm (obr. 27b)

Podrobný prehľad, charakteristika a podmienky prípravy testovaných vzoriek sú uvedené v tabuľke v prílohe 1.

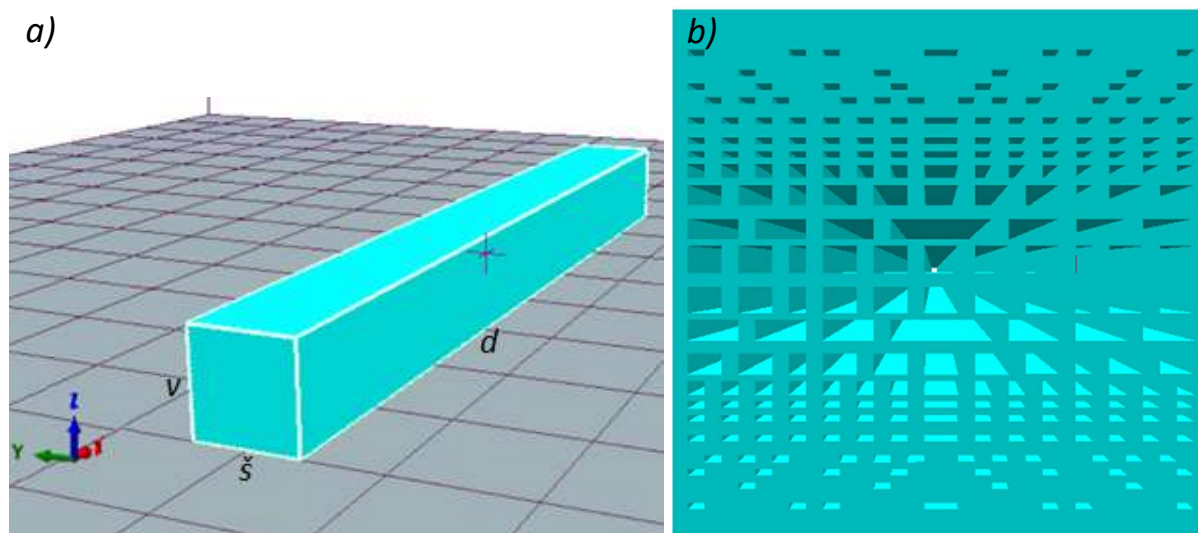


Obr. 26: 3D tlačené vzorky a) v tvare kocky, b) v tvare trámiku z: (zľava) bieleho, naturálneho, transparentného a čierneho PLA filamentu, saturované pri teplote 25 °C, tlaku 5 MPa po dobu 72 h a penené 60 s pri teplote 130 °C; c) 3D tlačené vzorky so „sendvičovou“ štruktúrou z naturálneho (vrchná a spodná vrstva) a bieleho (stredná vrstva) PLA filamentu s hrúbkou vrstvy 2 mm: (horné) pohľad z hora, (spodné) pohľad z boku

4.2.1 3D tlač

Ako prvé boli navrhnuté vyššie uvedené geometrie vzoriek v modelovacom softvare Fusion 360, kde bol určený ich tvar a rozmery (obr. 27a). Pre štruktúru s postupnou pórovitosťou bol namodelovaný postupný gradient s veľkosťou pórov (250–750×100–300) μm (obr. 27b). Modely boli importované do programu PrusaSlicer 2.1.0, kde bola definovaná ich kompaktná štruktúra alebo štruktúra s uniformnou pórovitosťou, a zároveň tu boli nastavené i parametre tlače (tabuľka 4). Pórovitosť bola pri všetkých

trámikoch definovaná od vzdialenosti 1,5 mm od hornej a spodnej vrstvy trámiku. Následne boli vzorky tlačene na 3D tlačiarňi Prusa i3 MK3S + MMU2 s použitím trysky o priemere 0,4 mm. V prípade kompaktných vzoriek s geometriou kocky a trámiku so štvorcovým prierezom boli použité všetky 4 typy PLA filamentov (viď kapitola 4.1). Na základe vyhodnotení predbežných testov boli pre vzorky s definovanou pórovitosťou a vzorky so „sendvičovou“ štruktúrou vybrané len naturálny a biely filament. Z každého typu štruktúry bolo vytlačených 8 vzoriek, ktoré boli následne saturované CO₂, vypenené a testované na trojbodový ohyb.



Obr. 27: a) Model 3D tlačenej vzorky v tvare trámiku s charakteristickými rozmermi: \check{s} – šírka, v – výška, d – dĺžka, b) Schéma navrhutej gradientnej pórovitosti pre 3D tlač vzoriek v tvare trámiku z naturálneho PLA filamentu

Tabuľka 4 Nastavené parametre tlače

Teplota trysky [°C]		Teplota vyhrievacej podložky [°C]		Rýchlosť pohybu [mm/s]	
1. vrstva	Ostatné vrstvy	1. vrstva	Ostatné vrstvy	1. vrstva	Ostatné vrstvy
215	205–215	60–75	60–65	20	25–80

4.2.2 Saturácia a penenie

Druhým krokom bola saturácia vzoriek, ktorá prebiehala v aparátúre zachytenej na obr. 28. Vzorky boli odvážené a vložené vo vertikálnej polohe do komory (9) tak, aby bol čo najväčší povrch vystavený difúzii CO₂. Následne bol uzavretý dekompresný ventil (10), otvorený uzatvárací ventil (5) a hlavný ventil na tlakovej fľaši (2). Pomocou redukčného ventilu (4) bol regulovaný plyn (CO₂) v komore a zbytkový vzduch bol upustený cez dekompresný ventil (10), čo sa zopakovalo najmenej trikrát. Na manometri (7) bol nastavený výsledný tlak na 5 MPa (50 bar). V prípade saturácie vzoriek pri nižšej teplote ako je laboratórna teplota, bola spustená tepelná komora ThermoCube, kde bola zvolená teplota v rozmedzí 5–15 °C (v závislosti od konkrétneho stanovenia), pričom chladenie bolo zabezpečené prúdením vody v hadičkách okolo vonkajšej steny komory (8). Vzorky boli ponechané saturácii po dobu 24, 48, 72 alebo 96 h, čo rovnako záviselo od konkrétneho stanovenia.



Obr. 28: Aparatúra na saturáciu vzoriek: 1) tlaková bomba s CO₂, 2) hlavný ventil, 3) manometre redukčného ventilu, 4) redukčný ventil, 5) uzatvárací ventil, 6) teplomer, 7) manometer, 8) chladiace hadičky napojené na tepelnú komoru, 9) komora so vzorkami, 10) dekompresný ventil, 11) poistný ventil

Pri ukončení saturácie bol uzavretý uzatvárací ventil (5) a hlavný ventil (2) a následne bol cez dekompresný ventil (10) opatrne vypustený CO₂ tak, aby nedošlo k veľkému tlakovému šoku. Vzorky boli znova odvážené a upevnené do peniacej formy (zábrana voči ohnutiu) (obr. 29). Po dobu 60 s boli vložené do kúpeľa, s vopred vyhriatym silikónovým olejom na teplotu 70–130 °C, umiestneného na magnetickej miešačke (IKA RCT basic), počas čoho došlo k tvorbe buniek. Na stabilizáciu takto vytvorenej štruktúry boli vzorky následne schladené v silikónovom oleji s laboratórnou teplotou.



Obr. 29: Forma na penenie vzoriek v tvare trámiku v silikónovom oleji

4.3 Testovacie metódy

4.3.1 Stanovenie hustoty

Pri všetkých vzorkách pripravených z PLA filamentu bola stanovená hustota na základe pyknometrickej metódy. K meraniu bol použitý 100ml odmerný valec, nakoľko žiaden dostupný pyknometer nemal dostatočnú veľkosť. Tento spôsob stanovenia nemožno považovať za presný, preto ide teda len o približné stanovenie hustoty, postačujúce však na porovnanie vzoriek v závislosti od rôznych parametrov saturačného a peniaceho procesu.

Hustota bola počítaná podľa vzťahu [68]:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3 - m_1 + m_2} \cdot (\rho_0 - \rho_v) + \rho_v, \quad (17)$$

kde m_1 je hmotnosť suchého pyknometra (valca), m_2 je hmotnosť suchého pyknometra so vzorkou, m_3 je hmotnosť pyknometra so vzorkou a destilovanou vodou, m_4 je hmotnosť pyknometru s destilovanou vodou, ρ_0 je hustota destilovanej vody ($\rho_0 = 0,997\,773\text{ g/cm}^3$) a ρ_v je hustota vzduchu ($\rho_v = 0,0012\text{ g/cm}^3$).

4.3.2 Stanovenie veľkosti buniek

Rozmery buniek (v priečnom a pozdĺžnom smere) boli stanovené zo získaných SEM obrázkov, pričom pri každej vzorke sa vychádzalo z určenej reprezentatívnej oblasti, odzrkadľujúcej charakteristické veľkosti pórov. Ako vyhodnocovací program bol použitý ImageJ.

4.3.3 Termogravimetrická analýza (TGA)

Na stanovenie hmotnostného podielu prítomných častíc (napr. sadze), ktoré sa využívajú aj ako aditíva zabezpečujúce špecifické zafarbenie filamentov, boli všetky typy používaných PLA filamentov podrobené TGA analýze. Išlo o predpoklad, že v našom prípade môžu tieto častice poslúžiť ako heterogénne nukleačné činidlá na tvorbu zárodkov pri procese saturácie (viď. kapitola 2.4.2).

Na analýzu bol použitý prístroj TGA Discovery od firmy TA Instruments. Meranie prebiehalo v inertnej atmosfére dusíka s prietokom plynu 25 ml/min. Meračí program bol pre všetky vzorky nastavený nasledovne:

- ohrev rýchlosťou 10 °C/min na teplotu 700 °C,
- izotermálna výdrž po dobu 5 min.

4.3.4 Diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC)

DSC analýza slúžila na stanovenie teploty sklovitého prechodu T_g , teploty topenia T_m , entalpie topenia ΔH_m , teploty studenej kryštalizácie T_{cc} a entalpie studenej kryštalizácie ΔH_{cc} a pre výpočet kryštalického podielu w_c vo všetkých PLA filamentoch, kde ako analyzátor bol použitý DSC Discovery od firmy TA Instruments. Meračí program bol pre všetky vzorky nastavený nasledovne:

- chladenie rýchlosťou 10 °C/min na teplotu -20 °C a výdrž 3 min (izotermálna),
- prvý ohrev rýchlosťou 10 °C/min na teplotu 250 °C a výdrž 3 min (izotermálna),
- chladenie rýchlosťou 10 °C/min na teplotu -20 °C a výdrž 3 min (izotermálna),
- druhý ohrev rýchlosťou 10 °C/min na teplotu 250 °C a výdrž 3 min (izotermálna),
- chladenie rýchlosťou 10 °C/min na teplotu -20 °C a výdrž 3 min (izotermálna),
- chladenie rýchlosťou 10 °C/min na laboratórnu teplotu.

4.3.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Na porovnanie nasaturovaných a vypenených vzoriek z PLA filamentov a na stanovenie veľkosti a distribúcie vytvorených bublín bola použitá skenovacia elektrónová mikroskopia. Vzorky boli najskôr pokovené rozprašovaním zlata (Au) za tvorby 10 nm vrstvy pomocou prístroja Leica EM ACE600. Analýza prebiehala na zariadení Tescan Mira 3 XMU a snímky boli získané predovšetkým pri detekcii sekundárnych elektrónov na zvýšenie topografického kontrastu. V menšej miere boli snímky zhotovené pri detekcii primárnych elektrónov, tvoriacich kontrast na atomárnej úrovni.

4.3.6 Trojbodový ohyb

Vzorky v tvare trámiku boli podrobené mechanickému namáhaniu ohybom, vďaka čomu bol stanovený modul pružnosti a pevnosť v ohybe, čo nám poslúžilo na ich vzájomné porovnanie z hľadiska odlišnej vnútornej štruktúry. Skúška spočívala v zaťažovaní trámiku, ktorý bol voľne podopretý dvoma podperami, prítlačným trňom uprostred ich rozpätia (trojbodový ohyb). Vzorky boli testované na trojbodový ohyb pomocou skúšobného zariadenia Zwick Z010 s nasledovnými parametrami procesu:

- snímač sily: maximálne zaťaženie 1 kN alebo 10 kN,
- podpery a zaťažovací trň: rádius 5 mm,
- rozpätie podpier: 64 mm,
- testovacia rýchlosť: 1 mm/min,
- predzaťaženie: 0,1 MPa,
- rozmery vzoriek: $\approx (6 \times 6 \times 80)$ mm
- kritéria konca skúšky
 - pokles sily: 80 %,
 - maximálna deformácia: 40 mm.

Výsledky z testu možno vyjadriť a vypočítať nasledovne [69]:

- pevnosť v ohybe – maximálne napätie v ohybe,
- napätie v ohybe σ_f – napätie vonkajšieho povrchu trámiku uprostred rozpier:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (18)$$

kde F je zaťažujúca sila (N), L je rozpätie podpier (mm), b je šírka a h hrúbka skúšobného telesa (mm),

- modul pružnosti v ohybe ε_f – napätie v ohybe v lineárnej časti krivky v rozpätí deformácie $\varepsilon_{f1} = 0,0005$ a $\varepsilon_{f2} = 0,0025$:

$$\varepsilon_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (19)$$

kde σ_f je napätie v ohybe pri deformácii ε_f .

Skúška vychádzala z normy ČSN EN ISO 178, avšak z praktických dôvodov, kvôli veľkosti CO₂ komory, museli byť upravené rozmery trámikov. Rozpätie podpier (64 mm) bolo zvolené tak, aby vzdialenosť podpery od príslušného konca trámiku predstavovala 10 % z celkovej dĺžky trámiku.

5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

5.1 TGA a DSC analýza PLA filamentov

Na základe predpokladu, že farebné filamenty obsahujú cudzorodé častice (farbivá), ktoré by mohli predstavovať heterogénne nukleačné činidlá pri tvorbe buniek, boli všetky typy použitých filamentov podrobené TGA analýze. V prílohe 2–5 sa nachádzajú grafy závislosti hmotnostného podielu na teplote, vyhodnotené v programe TRIOS od TA Instruments a v tabuľke 5 sú uvedené experimentálne získané hodnoty hmotnostného podielu plniva, ktorý predstavoval zvyšok po zahrievaní na teplotu 700 °C. V súlade s predpokladmi obsahoval naturálny filament najmenšie množstvo plniva (0,2 %), zatiaľ čo transparentný, biely a čierny filament ~ 1 %. V prípade bieleho filamentu by preto mohlo ísť o titánovú bielobu, zatiaľ čo pri čiernom filamente o sadze, avšak presné zloženie nebolo skúmané.

Tabuľka 5 Experimentálne stanovené hodnoty hmotnostného podielu plniva v PLA filamentoch (TGA analýza)

	Plnivo [hm. %]
Naturálny	0,2
Transparentný	1,3
Biely	0,9
Čierny	1,1

Všetky filamenty boli podrobené i DSC analýze, kde bola z grafov závislosti tepelného toku na teplote (príloha 6–9) vyhodnotená (v programe TRIOS) teplota sklovitého prechodu T_g a teplota topenia T_m , ktorá bola porovnaná s údajmi uvedenými výrobcom (kapitola 4.1). Zároveň bola stanovená entalpia topenia ΔH_m , teplota studenej kryštalizácie T_{cc} a entalpia studenej kryštalizácie ΔH_{cc} (tabuľka 6) a dopočítaný kryštalický podiel w_c podľa vzťahu [70]:

$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \% \quad (20)$$

kde ΔH_m^0 je entalpia topenia 100% kryštalického podielu. Pre PLA $\Delta H_m^0 = 93,7 \text{ J/g}$ [71].

Všetky vzorky boli analyzované v priebehu dvoch ohrevov, pričom za materiálové parametre považujeme hodnoty získané pri druhom ohreve, nakoľko prvý ohrev reprezentuje tepelnú históriu materiálu. Vo všetkých prípadoch bolo preukázané, že išlo o semikryštalické polyméry s charakteristickou teplotou sklovitého prechodu (prvý endotermický priebeh) a teplotou topenia (druhý endotermický priebeh). Takmer totožné výsledky vykazovali naturálny a biely filament a taktiež transparentný a čierny filament, čo odpovedá ich rovnakému výrobcovi. Všetky filamenty okrem čierneho mali nižšiu teplotu topenia, než bola teplota uvedená výrobcom (tabuľka 3), čo by mohlo nasvedčovať, že došlo k ich degradácii. Druhá zmena toku tepla odpovedala exotermickému javu, tzv. studenej kryštalizácii, ktorú zaznamenali i vedci Kmetty a spol. [72] pri analyzovaní vzoriek z PLA. Ide o dej, pri ktorom dochádza k dodatočnému usporiadaniu štruktúry z dôvodu rýchleho ochladenia vzorky, a teda nedostačujúceho času na usporiadanie reťazcov. V našom prípade vykazovali vzorky spočiatku amorfnú štruktúru, nakoľko nebol zaznamenaný kryštalizačný pík, čo značí, že boli chladené príliš rýchlo a neprebehlo usporiadanie reťazcov. Tomu zodpovedajú takmer rovnaké hodnoty entalpie topenia a studenej kryštalizácie, pričom mierne odchýlky v hodnotách mohli nastať behom vyhodnocovania. Pri všetkých vzorkách došlo pri druhom ohreve k nárastu kryštalického podielu, teda k vyššej distribúcii kryštalických oblastí, čo sa prejavilo aj vo forme väčšieho píku topenia, a teda vyššej hodnote entalpie topenia. Zároveň bolo zaznamenané zúženie píkov topenia, čo značilo prítomnosť dokonalejších kryštálov, keďže behom prvého ohrevu došlo k topeniu užších lamel a menej dokonalých kryštálov. Najvyšší kryštalický podiel mali naturálny a biely filament (40,9 % a 38,7 %), čo odpovedalo i vyšším hodnotám teploty topenia v porovnaní so zvyšnými filamentami.

Tabuľka 6 Experimentálne stanovené hodnoty PLA filamentov pomocou DSC analýzy: T_g (teplota sklovitého prechodu), T_m (teplota topenia), ΔH_m (entalpia topenia), T_{cc} (teplota studenej kryštalizácie) a ΔH_{cc} (entalpia studenej kryštalizácie) a vypočítané hodnoty kryštalického podielu w_c

	T_g [°C]		T_m [°C]		ΔH_m [J/g]		T_{cc} [°C]		ΔH_{cc} [J/g]		w_c [%]	
	1 _{ohrev}	2 _{ohrev}	1 _{ohrev}	2 _{ohrev}	1 _{ohrev}	2 _{ohrev}	1 _{ohrev}	2 _{ohrev}	1 _{ohrev}	2 _{ohrev}	1 _{ohrev}	2 _{ohrev}
Naturál	59	59	167	167	38	38	108	100	38	37	40,9	40,9
Transparent	58	55	149	148	3	5		121		3	3,2	5,4
Biely	59	61	167	167	35	36	107	90	33	28	37,6	38,7
Čierny	58	56	149	148	6	24	127	119	4	25	6,5	25,8

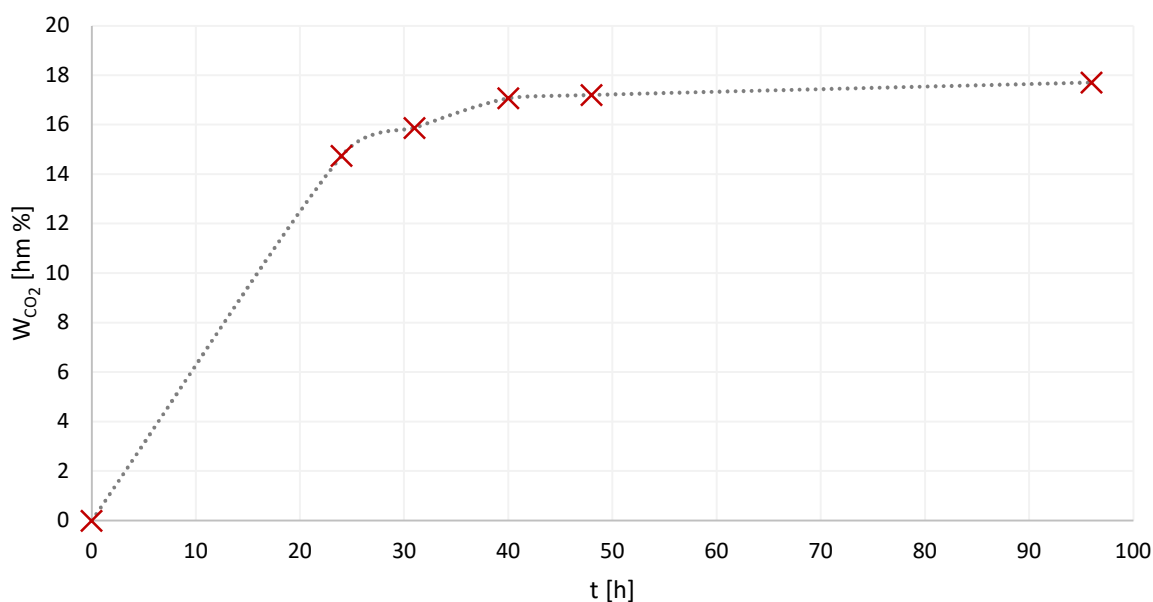
5.2 Stanovenie podmienok procesu saturácie

Na overenie predpokladu, že je možné vytvoriť pórovitú štruktúru v materiáli pripravenom pomocou 3D tlače, boli vzorky z transparentného PLA filamentu vo forme kociek podrobené saturácii CO_2 pri laboratórnej teplote po dobu 24 h. Množstvo absorbovaného CO_2 (W_{CO_2}) predstavovalo 14,8 hm % podľa výpočtu (20):

$$W_{\text{CO}_2} = \frac{m_{po} - m_{pred}}{m_{pred}} \quad (21)$$

kde m_{pred} je hmotnosť vzorky pred saturáciou a m_{po} je hmotnosť nasaturovanej vzorky.

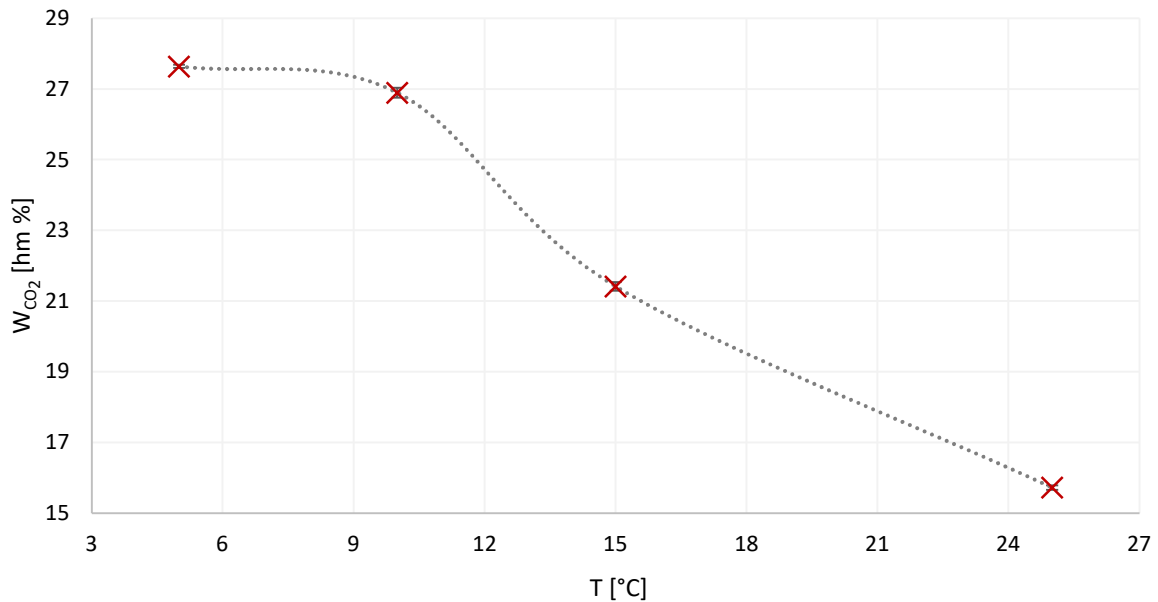
Taktiež bola sledovaná časová závislosť W_{CO_2} (obr. 30), pričom ako môžeme vidieť, s rastúcim časom dochádzalo k nárastu množstva absorbovaného plynu až do bodu 50 h ($W_{\text{CO}_2} = 17,7$ hm %), kedy došlo k nasaturovaniu vzorky, čo sa prejavilo na takmer konštantnom priebehu krivky.



Obr. 30: Saturácia krivka - závislosť množstva absorbovaného CO_2 na čase v priebehu saturácie pri teplote 25°C a tlaku 5 MPa v 3D tlačených vzorkách v tvare kociek pripravených z transparentného PLA filamentu

Následne bola stanovená závislosť W_{CO_2} na teplote saturácie (obr. 31) pri teplotách 5, 10, 15 a 25 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h, kde boli tentokrát použité vzorky v tvare trámiku pripravené z naturálneho PLA filamentu. Pokles teploty mal priaznivý vplyv na zvýšenie celkového množstva nasaturovaného CO_2 , pričom zníženie teploty z 25 °C na 15 °C predstavovalo rozdiel ~ 6 hm %. Opätovné zníženie teploty už nebolo príliš priaznivé, nakoľko boli na trámikoch pozorované pukliny pozdĺž dĺžky (obr. 32), čo mohlo byť dôsledkom nadmerného obsahu CO_2 a veľkého vnútorného pnutia v dôsledku

bobtnania polyméru, ktorý už nebola schopná vnútorná štruktúra „uniest“. Za optimálnu teplotu saturácie bola preto zvolená teplota 15 °C. Všetky experimentálne stanovené hodnoty sú uvedené v tabuľke v prílohe 10. Zníženie teploty zvýšilo rozpustnosť plynu v polyméri, rovnako ako je uvedené v rovnici (12). Vychádzajúc z literatúry (viď kapitola 2.4.2, i) tu možno predpokladať tvorbu retrográdnej cesty, teda detekciu dvoch sklovitých prechodov, kde absorpcia CO₂ spôsobila výskyt T_g pri nižších teplotách než je T_g čistého polyméru.



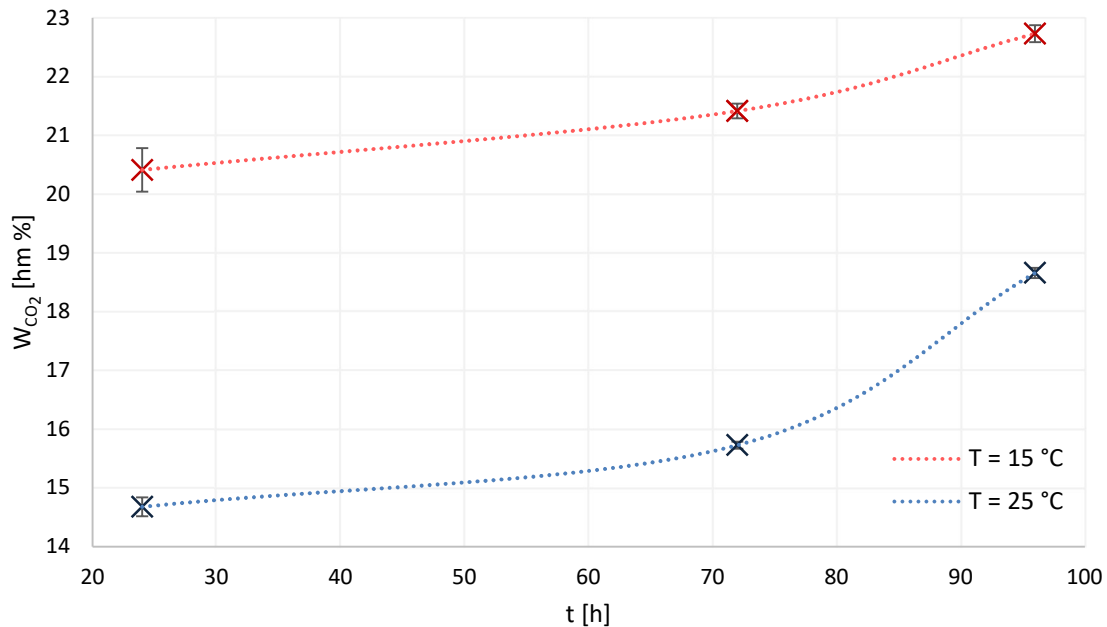
Obr. 31: Saturačná krivka - závislosť množstva absorbovaného CO₂ na teplote v 3D tlačných vzorkách v tvare trámiku, pripravených z naturálneho PLA filamentu, saturovaných pri tlaku 5 MPa po dobu 72 h



Obr. 32: 3D tlačné vzorky trámikov, pripravené z naturálneho PLA filamentu, saturované v CO₂ pri teplote 5 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a penené 60 s v silikónovom oleji pri teplote 70–130 °C s krokom 20 °C (zľava)

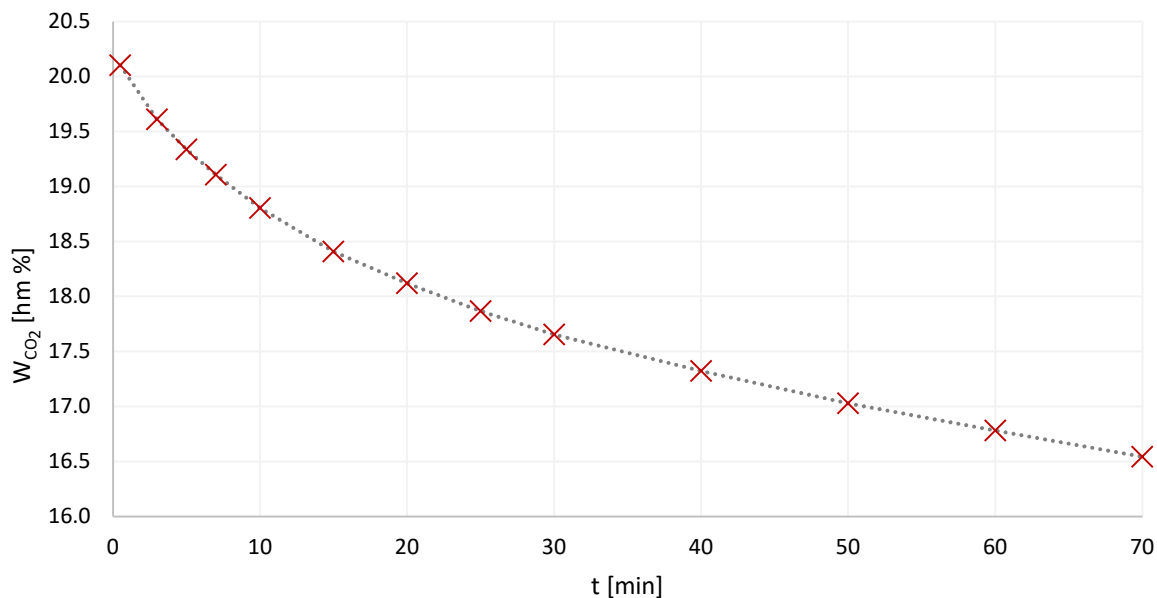
Nakoľko je saturačný čas funkciou geometrie vzorky, bolo potrebné overiť dáta zo vzoriek v tvare kocky aj v prípade trámikov, avšak už nie tak podrobne. Aj v tomto prípade bol stanovený čas, za ktorý došlo k úplnému nasýteniu vzoriek trámikov z naturálneho filamentu oxidom uhličitým. Bola uskutočnená séria experimentov, ktoré prebiehali pri teplote 15 °C a konštantnom tlaku 5 MPa a čase v rozmedzí od 24 h do 96 h (obr. 33, červená). Rovnako ako i v prípade vzoriek v tvare kocky, dochádzalo k nárastu absorbovaného množstva plynu s rastúcim časom. Najvyššia hodnota bola

zaznamenaná pri 96 h ($W_{CO_2} = 22,7 \%$), avšak na úkor malého objemu tlakovej komory pre vzorky a nedostatku času bol zvolený čas saturácie 72 h. Navyše sa ukázalo, že príliš veľké množstvo absorbovaného CO_2 vedie k veľkému vnútornému pnutiu a praskaniu vzoriek, a teda nie je žiadúce. Na obrázku je zároveň zaznamenaná saturačná krivka zhotovená pri laboratórnej teplote saturácie (modrá), kde možno postrehnúť vyššie spomínaný priaznivý vplyv nízkej teploty saturácie na rozpustnosť CO_2 v polyméri, nakoľko pri teplote $15 \text{ }^\circ\text{C}$ a čase 24 h bol obsah absorbovaného CO_2 vyšší než pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a čase 96 h, čo v tomto prípade predstavovalo najvyššiu hodnotu.



Obr. 33: Saturačná krivka - závislosť množstva absorbovaného CO_2 na čase v 3D tlačných vzorkách v tvare trámiku, pripravených z naturálneho PLA filamentu, saturovaných pri teplote $15 \text{ }^\circ\text{C}$ (červená) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (modrá) a tlaku 5 MPa

Aby bolo možné odhadnúť presnosť stanovenia množstva absorbovaného CO_2 v polyméri počas saturácie, bola sledovaná rýchlosť úniku CO_2 zo vzorky v tvare trámiku z naturálneho PLA filamentu, saturovaného pri teplote $15 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 5 MPa po dobu 24 h. Ako možno vidieť (obr. 34), najvyššia rýchlosť úniku bola v intervale od 1 do 10 min, pričom došlo k poklesu W_{CO_2} z 20,1 % na 18,8 %. Od tohto času bolo meranie uskutočnené vo väčších intervaloch, nakoľko rýchlosť úbytku poklesla. V prípade vzoriek bol čas od odtlakovania komory, až po umiestnenie vzoriek do formy a následne do silikónového oleja približne 3 min. Preto možno usudzovať, že pri každej stanovovanej vzorke došlo v dôsledku jej manipulácie k úbytku absorbovaného CO_2 o $\sim 0,5\text{--}0,8 \%$.

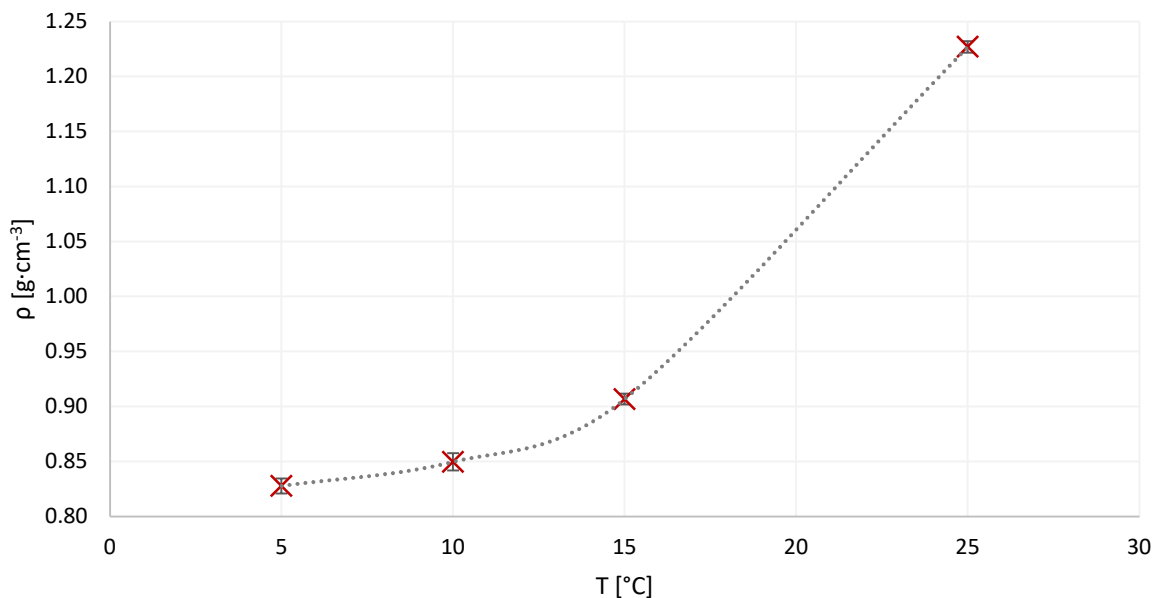


Obr. 34: Závislosť množstva uvoľneného CO₂ na čase z 3D tlačenej vzorky v tvare trámiku pripravenej z naturálneho PLA filamentu saturovanej pri teplote 25 °C a tlaku 5 MPa po dobu 24 h

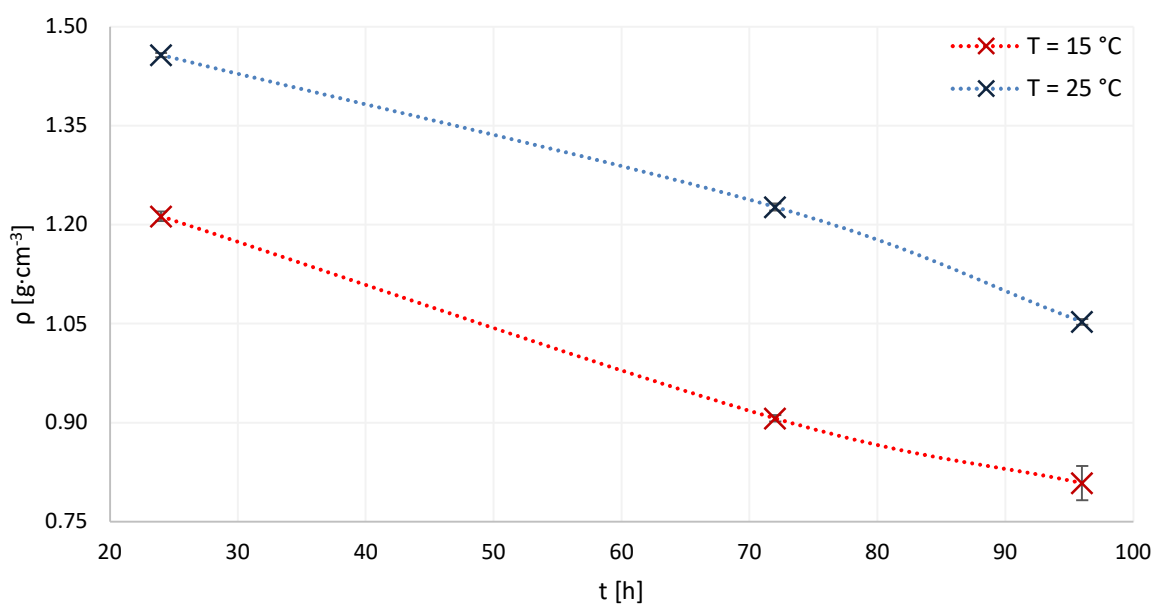
5.3 Hustota vzoriek v závislosti od podmienok saturácie

Na potvrdenie určených podmienok saturácie pri tvorbe pórovitej štruktúry bola stanovená hustota vzoriek v tvare trámiku (príloha 10). Vzorky boli saturované pri rôznych teplotách a časoch a vždy penené pri teplote 130 °C, ktorá bola zvolená ako optimálna (viď. kapitola 5.4). Ako bolo vyššie uvedené, s klesajúcou teplotou dochádzalo k zvyšovaniu rozpustnosti plynu v polyméri, čo sa prejavilo vyššou absorpciou plynu. Rovnako sa toto tvrdenie potvrdilo aj pri stanovení hustoty trámikov z naturálneho PLA filamentu, saturovaných pri tlaku 5 MPa po dobu 72 h. Na obr. 35 možno vidieť spočiatku prudký pokles hustoty z 1,23 g·cm⁻³ pri 25 °C na 0,91 g·cm⁻³ pri teplote 15 °C a následne mierne klesajúci priebeh na hodnotu 0,83 g·cm⁻³ pri 5 °C. Tieto výsledky nám zároveň potvrdili, že za optimálnu teplotu saturácie možno považovať teplotu 15 °C.

Rovnaký trend bol zaznamenaný v prípade zvyšujúceho sa času saturácie, kedy opäť došlo k absorpcii väčšieho množstva CO₂, a teda k tvorbe celulárnej štruktúry, čo sa prejavilo poklesom hustoty. Tento priebeh zachytáva obr. 36, kde sú znázornené krivky závislosti hustoty na čase pri teplote saturácie 15 °C (červená) a 25 °C (modrá) a tlaku 5 MPa. Ako môžeme vidieť, zníženie teploty saturácie o 10 °C prispelo k zníženiu hustoty, pričom pri všetkých časoch sýtenia došlo k poklesu o ~ 0,25 g·cm⁻³. Pri oboch teplotách saturácie bol teda pozorovaný rovnaký vplyv času na pokles hustoty, a to z 1,21 g·cm⁻³ na 0,81 g·cm⁻³ pri teplote 15 °C a z 1,46 g·cm⁻³ na 1,05 g·cm⁻³ pri laboratórnej teplote. Pri zvolenej teplote saturácie 15 °C a čase 72 h vykazovali vzorky hustotu 0,91 g·cm⁻³.



Obr. 35: Závislosť hustoty na teplote 3D tlačných vzoriek v tvare trámiku, pripravených z naturálneho PLA filamentu, saturovaných pri tlaku 5 MPa po dobu 72 h



Obr. 36: Závislosť hustoty na čase 3D tlačných vzoriek v tvare trámiku, pripravených z naturálneho PLA filamentu, saturovaných pri teplote 15 °C (červená) a 25 °C (modrá) a tlaku 5 MPa po dobu 72 h

5.4 Distribúcia a veľkosť buniek v závislosti od podmienok penenia

Po absorpcii CO₂ do polymérnej matrice nasledovala ako ďalší krok nukleácia a rast vzniknutých buniek. To bolo docieľené ponorením nasaturovaných vzoriek do silikónového oleja, vopred vyhriateho na požadovanú teplotu. Aby bolo možné stanoviť vhodnú teplotu penenia, bola uskutočnená séria experimentov, pri ktorých boli vzorky penené pri teplotách od 70 °C do 130 °C s krokom 20 °C, pričom tieto hraničné teploty boli zvolené na základe výrobcom uvedenej teploty sklovitého prechodu a teploty topenia pre všetky nami používané typy PLA filamentov. Pri volení teploty bolo potrebné brať do úvahy, aby teplota penenia nebola nižšia ako T_g, nakoľko polymér vtedy vykazuje sklovitú štruktúru, čo by mohlo zamedziť deformácii plynom. Zároveň však platí, že pri príliš vysokej teplote nemusí byť schopný takto pripravený pórovitý materiál uniesť zaťaženie, čo by mohlo viesť k zrúteniu buniek.

Výsledná štruktúra napenených vzoriek, pripravených z naturálneho, transparentného, bieleho a čierneho PLA filamentu v tvare kocky, saturovaných pri teplote 25 °C, tlaku 5 MPa po dobu 31 h a penených pri teplote 70, 90, 110 a 130 °C, bola zachytená na SEM snímkach. Snímky boli zhotovené z lomovej strany kocky, ktorá bola vytvorená rázom (pomocou ručného kladiva) po ponorení vzoriek do kvapalného dusíka, avšak kvôli vysokej húževnatosti aj pri tejto nízkej teplote bolo najskôr potrebné na vzorkách vytvoriť vrub (obr. 37).

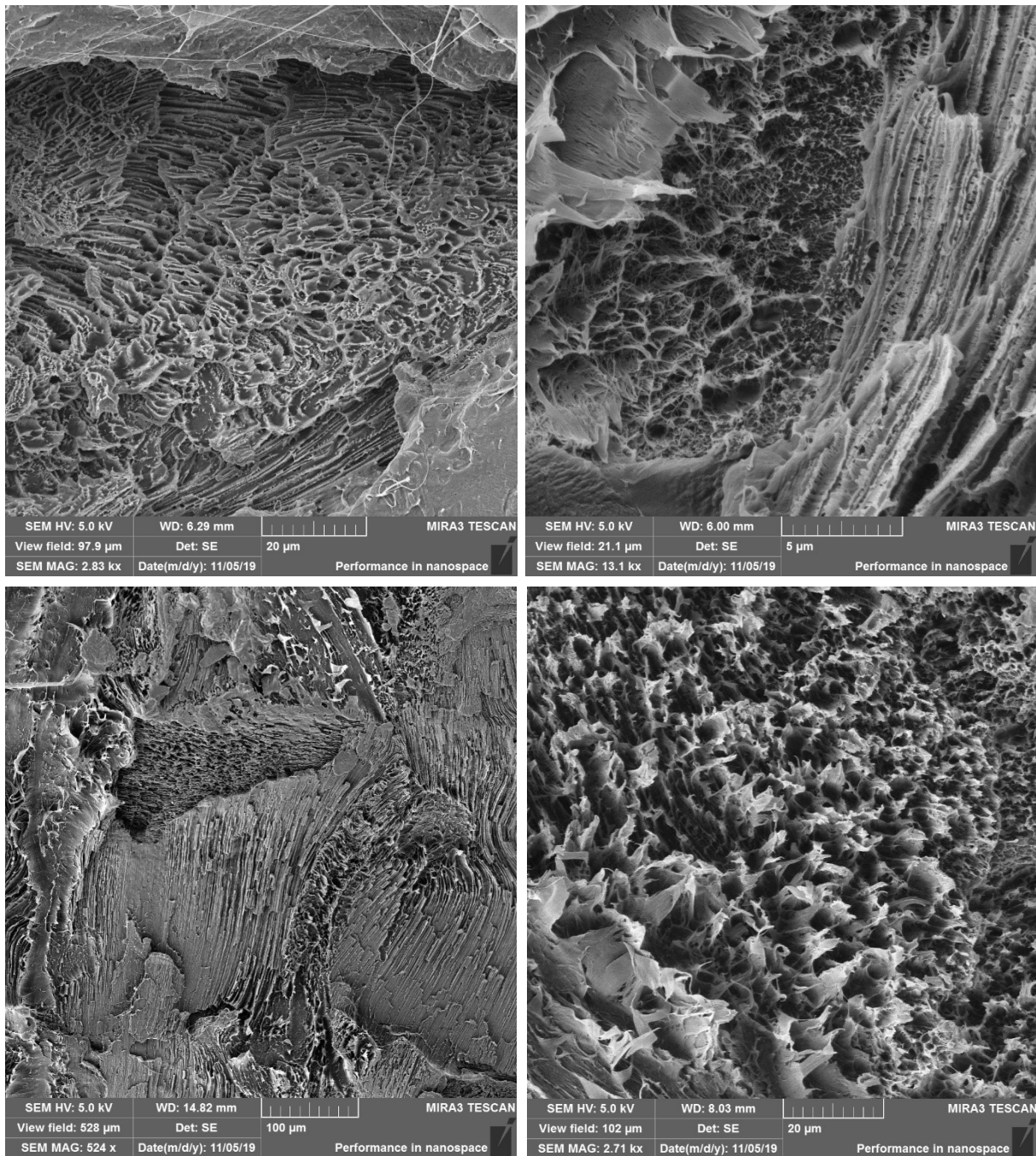


Obr. 37: Ukážka zhotoveného vrubu na 3D tlačenej vzorke v tvare kocky pripravenej z transparentného PLA filamentu, saturovanej pri teplote 25 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a penenej 60 s pri 130 °C

Pri teplotách penenia 70 °C a 90 °C bolo pri všetkých vzorkách pozorované len zanedbateľné množstvo bublín, prípadne boli zaznamenané tzv. mechanické trhliny pozdĺž jednotlivých vrstiev 3D tlače (príloha 11), ktoré sa nachádzali predovšetkým v blízkosti povrchu vzoriek. Rovnako dochádzalo aj k delaminácii vrstiev v dôsledku pnutia materiálu (príloha 12). Nakoľko išlo o teplotu blízku teplote sklovitého prechodu, materiál mohol vykazovať sklovitú štruktúru, najmä vo väčšej vzdialenosti od povrchu vzorky, kde došlo k nedostatočnému prehriatu počas 60 s penenia, čo by odpovedalo difúzii plynu len pri povrchu vzorky.

Zvýšenie teploty penenia na 110 °C malo za následok tvorbu väčšieho množstva menších pórov, v porovnaní s nižšími teplotami, kde prevažovali póry väčšej veľkosti. Pri čiernom filamente došlo k tvorbe guľového útvaru v strede kocky, ktorý mal sklovitý charakter, teda uprostred bol nevypenený a bol obkolesený väčším množstvom bublín (príloha 11). Vzorka z bieleho filamentu vykazovala pórovitú štruktúru pozdĺž celej lomovej plochy a zo všetkých vzoriek vykazovala najlepšie výsledky (obr. 38, dole). Pri teplote 130 °C sa u vzoriek zo všetkých filamentov vytvorila pórovitá štruktúra, avšak najväčšie množstvo bublín bolo zaznamenané u naturálneho filamentu (obr. 38, hore).

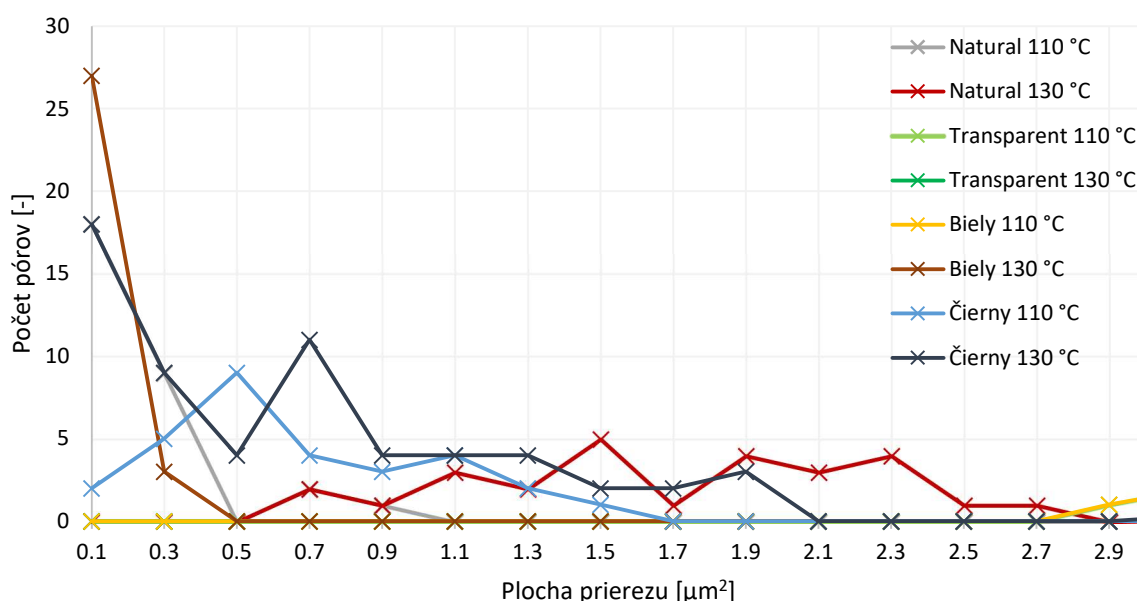
Toto správanie vysvetľujú vedci Zhai a spol. [73], ktorý skúmali kryštalizačné chovanie PLA (saturovanej pri rôznych teplotách a tlaku 6,89 MPa) pri procese penenia. Zistili, že teplota je kritickým parametrom, ktorý ovplyvňuje kryštalizačné správanie polymérov v supekritickom CO₂, nakoľko zvýšenie teploty vedie k nárastu pohyblivosti reťazca, čo riadi kryštalizačnú schopnosť polyméru. Maximálna teplota kryštalizácie PLA je 120 °C, no vedci vo svojom experimente dokázali, že zavedenie vysokotlakového CO₂ zapríčinilo jej posunutie na teplotu 100 °C. Preto pri teplote rastúcej od 25 °C do 100 °C dochádzalo k zvyšovaniu kryštalinity, avšak od teploty 100 °C začala klesať, nakoľko mobilita reťazcov bola príliš vysoká, čo bránilo usporiadaniu polymérneho reťazca. Môžeme teda predpokladať, že aj v našom prípade dochádzalo do teploty 100–110 °C k rastu kryštalinity, ktorá obmedzovala tvorbu pórov a od teploty 110 °C sa znižovala, čo bolo sprevádzané tvorbou pórovitej štruktúry.



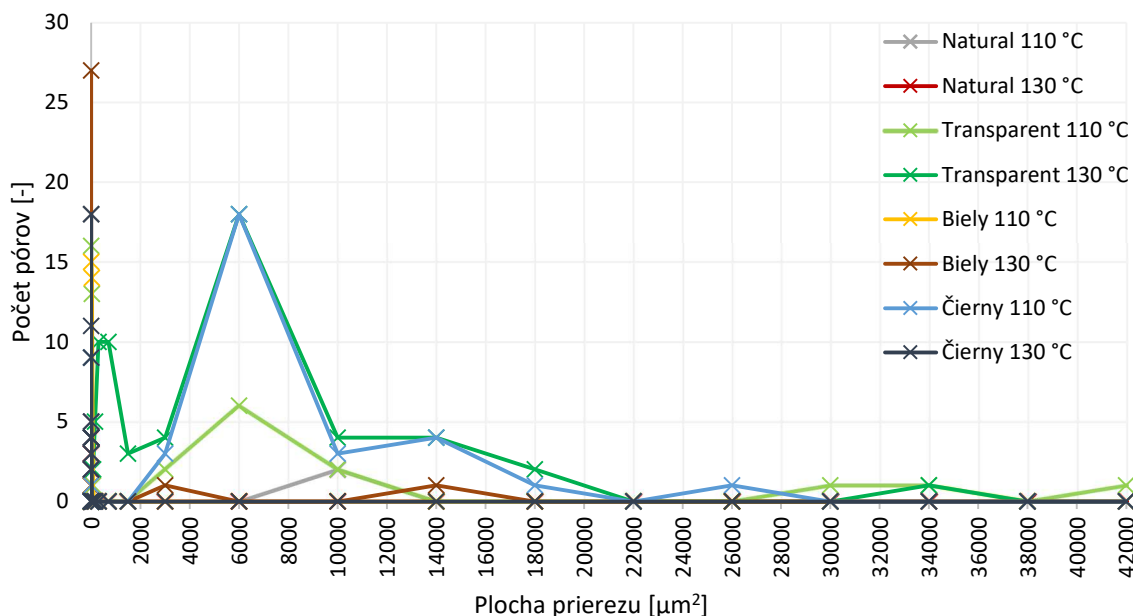
Obr. 38: Snímky lomových plôch 3D tlačných vzoriek v tvare kocky saturovaných pri teplote 25 °C a tlaku 5 MPa po dobu 31 h z: (hore) prírodného PLA filamentu peneného 60 s pri teplote 130 °C a (dole) bieleho PLA filamentu peneného 60 s pri teplote 110 °C, zhotovené na SEM pri detekcii sekundárnych elektrónov

Nakoľko boli pri teplote penenia 110 °C a 130 °C dosiahnuté najlepšie výsledky, boli zo snímok pomocou programu ImageJ zmerané veľkosti jednotlivých pórov v priečnom a pozdĺžnom smere (príloha 13). Z týchto rozmerov bola zostrojená grafická závislosť počtu pórov na ploche prierezu. Na obr. 39 sa nachádzajú plochy prierezov v rozmedzí od 0,1–3 μm^2 a na obr. 40 od 0–42 000 μm^2 . Vzorky z bieleho filamentu obsahovali najväčšie množstvo malých pórov, pričom pri teplote penenia 130 °C bol zaznamenaný úzky interval veľkostí od 0,1 do 0,5 μm^2 . Vzorky z čierneho filamentu vykazovali široký rozsah veľkostí, pričom pri teplote 110 °C bol vyšší počet veľkých pórov a pri teplote 130 °C dominovali menšie póry. Póry malých veľkostí boli zastúpené pri vzorkách z prírodného filamentu pripraveného pri oboch teplotách, naopak pri transparentných vzorkách dominovali v oboch prípadoch

veľké póry. Pri farebných PLA filamentoch, najmä pri bielom a čiernom, možno predpokladať prítomnosť farbív (titánová bieloba, sadze), ktoré by mohli predstavovať heterogénne nukleačné činidlá, podporujúce tvorbu zárodkov pri procese nukleácie.



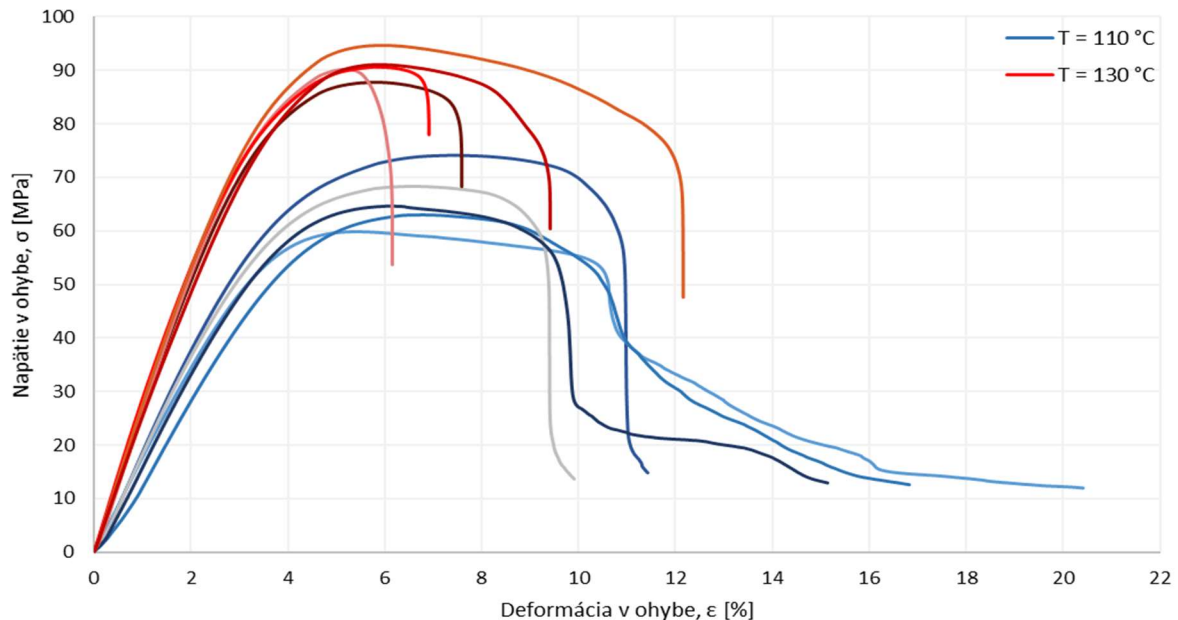
Obr. 39: Graf závislosti počtu pórov na plochách prierezu pre 3D tlačené vzorky zo všetkých PLA filamentov, saturované pri 25 °C, 5 MPa po dobu 31 h a penené 60 s pri teplote 110 °C a 130 °C



Obr. 40: Graf závislosti počtu pórov na plochách prierezu pre 3D tlačené vzorky zo všetkých PLA filamentov, saturované pri 25 °C, 5 MPa po dobu 31 h a penené 60 s pri teplote 110 °C a 130 °C

Na základe získaných SEM snímok a stanovených veľkostí jednotlivých pórov bol na ďalšie analýzy vybraný naturálny a biely filament. Nakoľko však nebolo možné jednoznačne určiť, ktorá teplota penenia (110 °C alebo 130 °C) bola priaznivejšia na tvorbu poréznej štruktúry, bola vykonaná mechanická skúška na trojbodový ohyb na 8 trámikoch z bieleho filamentu pre každú sériu, saturovanú pri teplote 15 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h, kde bola porovnaná pevnosť v ohybe (obr. 41). Z výsledných hodnôt modulu pružnosti v ohybe E , napätia na medzi sklzu σ_m , deformácie na medzi sklzu ε_m , napätia pri zlyhaní σ_b a deformácie pri zlyhaní ε_b bola vybraná reprezentatívna vzorka piatich

hodnôt, ktoré boli spriemerované a následne uvedené v tabuľke v prílohe 13. Ako môžeme vidieť, trámiky penené pri teplote 130 °C (červená) vykazovali vyššie hodnoty modulu pružnosti v ohybe, napätia na medzi sklzu a napätia pri zlyhaní. Zároveň bola zaznamenaná nižšia hodnota deformácie pri prerušení, v porovnaní so vzorkami pripravenými pri teplote penenia 110 °C (modrá), čo značí, že nižšia teplota viedla k zvýšeniu húževnatosti daného materiálu. Porovnaním jednotlivých výsledkov bola ako optimálna teplota pri penení zvolená teplota 130 °C.

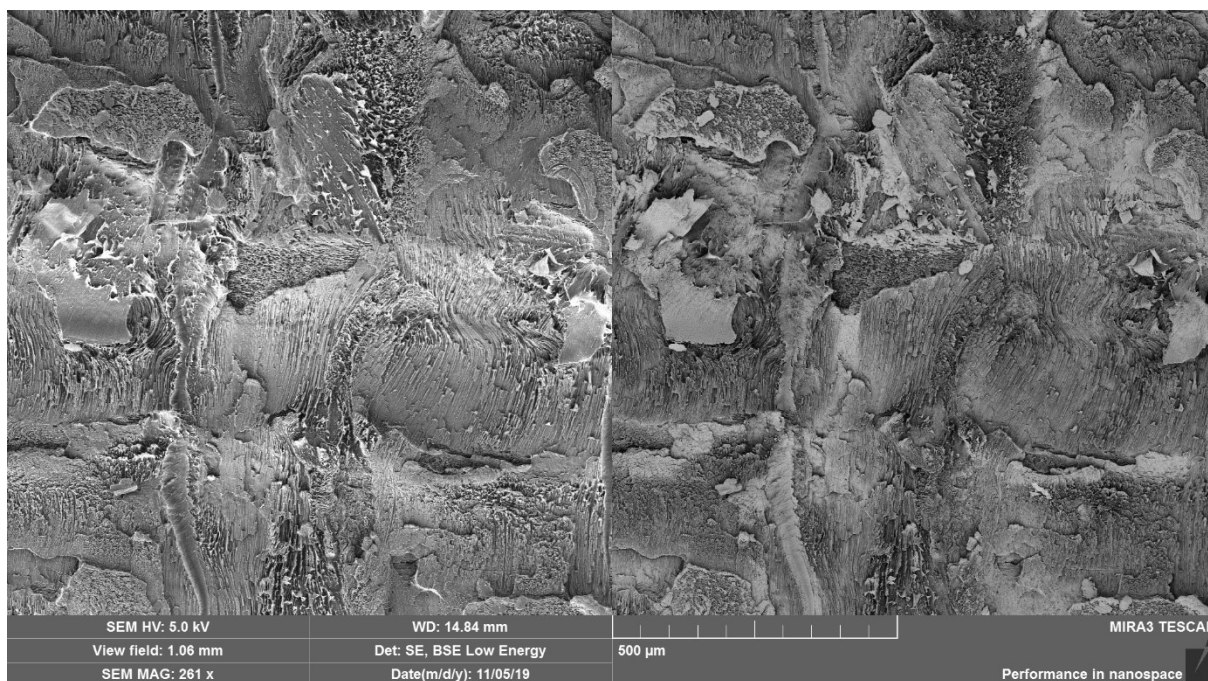


Obr. 41: Graf závislosti napätia na deformácii pri trojbodovom ohybe pre 3D tlačene vzorky v tvare trámiku z bieleho PLA filamentu, saturované pri 15 °C a 5 MPa po dobu 72 h a penené 60 s pri teplote 110 °C (modrá) a 130 °C (červená)

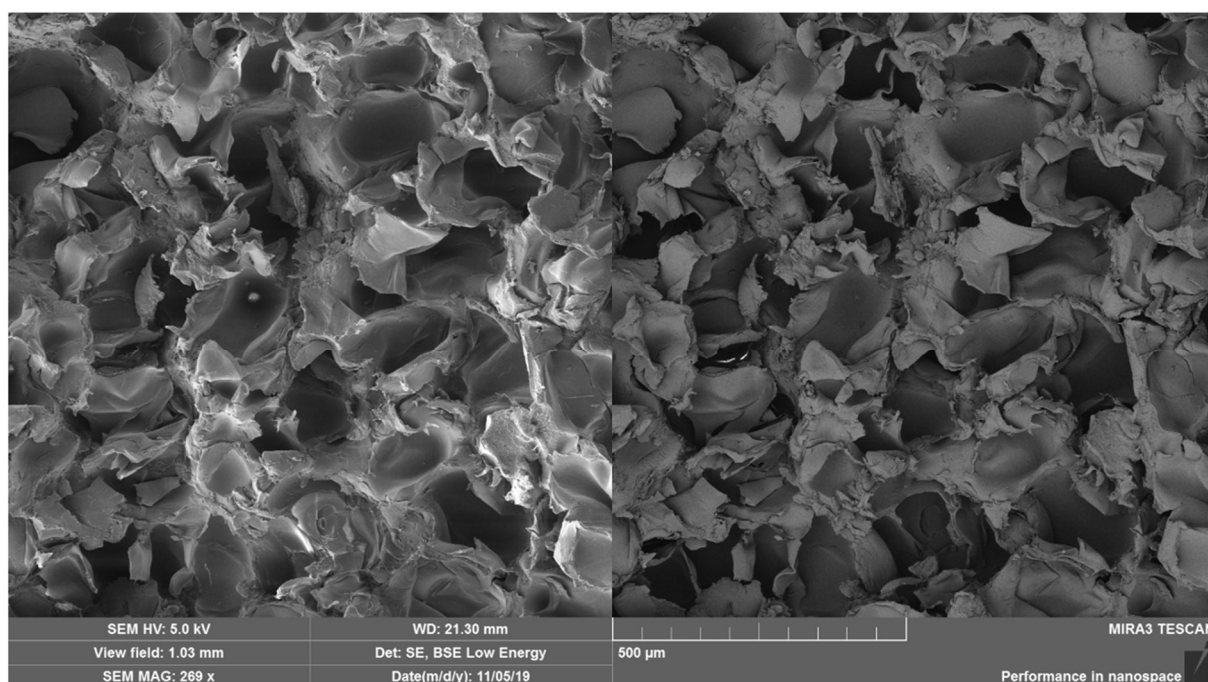
Tabuľka 7 Experimentálne stanovené priemerné hodnoty modulu pružnosti v ohybe E , napätia a deformácie na medzi sklzu σ_m a ϵ_m a napätia a deformácie pri zlyhaní σ_b a ϵ_b pre 3D tlačene vzorky v tvare trámiku z bieleho PLA filamentu, saturované pri 15 °C a 5 MPa po dobu 72 h a penené 60 s pri teplote 110 °C a 130 °C.

	E [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]
110 °C	1 345,17 ± 312,82	66,01 ± 4,90	6,47 ± 0,67	13,20 ± 0,98	14,74 ± 3,77
130 °C	2 657,41 ± 198,09	90,87 ± 2,22	5,76 ± 0,29	61,60 ± 10,71	8,45 ± 2,15

Zo vzoriek v tvare kocky boli zhotovené snímky nielen pri detekcii sekundárnych elektrónov, ale i pri detekcii primárnych elektrónov, ktoré vykazujú vyššiu energiu a tvoria kontrast na atomárnej úrovni. Tieto snímky nám poslúžili na overenie prítomnosti častíc, stanovených pomocou TGA (viď kapitola 5.1). V prípade bielej (obr. 42) aj čiernej vzorky (obr. 43) neboli však na základe SEM analýzy potvrdené cudzorodé častice, nakoľko pri porovnaní snímok, detegovaných pri primárnych (vpravo) a sekundárnych (vľavo) elektrónoch, nebol zaznamenaný viditeľný rozdiel. To by mohlo znamenať, že ide o častice s veľkosťou v jednotkách nm , a teda aj pri najväčších zväčšeniach (8–10 nm) bola ich veľkosť v jednotkách pixelov (za optimálnych podmienok), čo nie je postačujúce na ich identifikáciu. Aj keď častice nemôžeme vidieť priamo, v prípade vzoriek z naturálneho a bieleho filamentu môžeme vidieť ich výrazný vplyv na vypenenú štruktúru, nakoľko aj napriek rovnakému výrobcovi oboch filamentov a ich rovnakým parametrom, došlo k tvorbe rozdielnej vnútornej štruktúry, čo značí prítomnosť rozdielneho typu plniva. Zároveň nemožno jednoznačne určiť, či by sme mohli tieto častice považovať za heterogénne nukleačné činidlá, pretože nevieme, aký majú vplyv na samotnú nukleáciu prostredníctvom CO_2 , keďže dôležitým faktorom je taktiež ich veľkosť a tvar.



Obr. 42: Snímky lomovej plochy 3D tlačenej vzorky v tvare kocky z bieleho PLA filamentu, saturovanej pri 25 °C a 5 MPa po dobu 31 h a penenej 60 s pri teplote 110 °C, zhotovené na SEM pri detekcii sekundárnych elektrónov (vľavo) a primárnych elektrónov (vpravo)



Obr. 43: Snímky lomovej plochy 3D tlačenej vzorky v tvare kocky z čierneho PLA filamentu, saturovanej pri 25 °C a 5 MPa po dobu 31 h a penenej 60 s pri teplote 130 °C, zhotovené na SEM pri detekcii sekundárnych elektrónov (vľavo) a primárnych elektrónov (vpravo)

5.5 Porovnanie uniformnej štruktúry a štruktúry s 2° a 3° úrovňou hierarchie a postupným gradientom

Pomocou 3D tlače a následnej saturácie a penenia, boli pripravené série teliesok po 8 vzoriek v tvare trámiku, vyznačujúce sa uniformnou štruktúrou bez makroporozity (zo všetkých filamentov), telieska s dvomi úrovňami hierarchie s 80%, 60% a 30% pórovitosťou, telieska so „sendvičovou“ štruktúrou vyznačujúce sa dvomi úrovňami hierarchie, telieska so „sendvičovou“ štruktúrou s 80%, 60% a 30% pórovitosťou predstavujúce tri úrovne hierarchie (z naturálneho a bieleho filamentu) a telieska s postupným gradientom so siedmimi úrovňami porozity z naturálneho filamentu (príloha 1). Pri sendvičových štruktúrach nebolo určenie stupňa hierarchie príliš jednoznačné, nakoľko všetky vrstvy boli zhotovené z jedného typu materiálu – PLA. V kapitole 5.4 bol však potvrdený predpoklad, že jednotlivé typy PLA filamentov (farieb) vplyvajú na tvorbu rozdielnej pórovitej štruktúry (rozdielna veľkosť a distribúcia pórov), z čoho sa vychádzalo aj pri určovaní úrovni hierarchie.

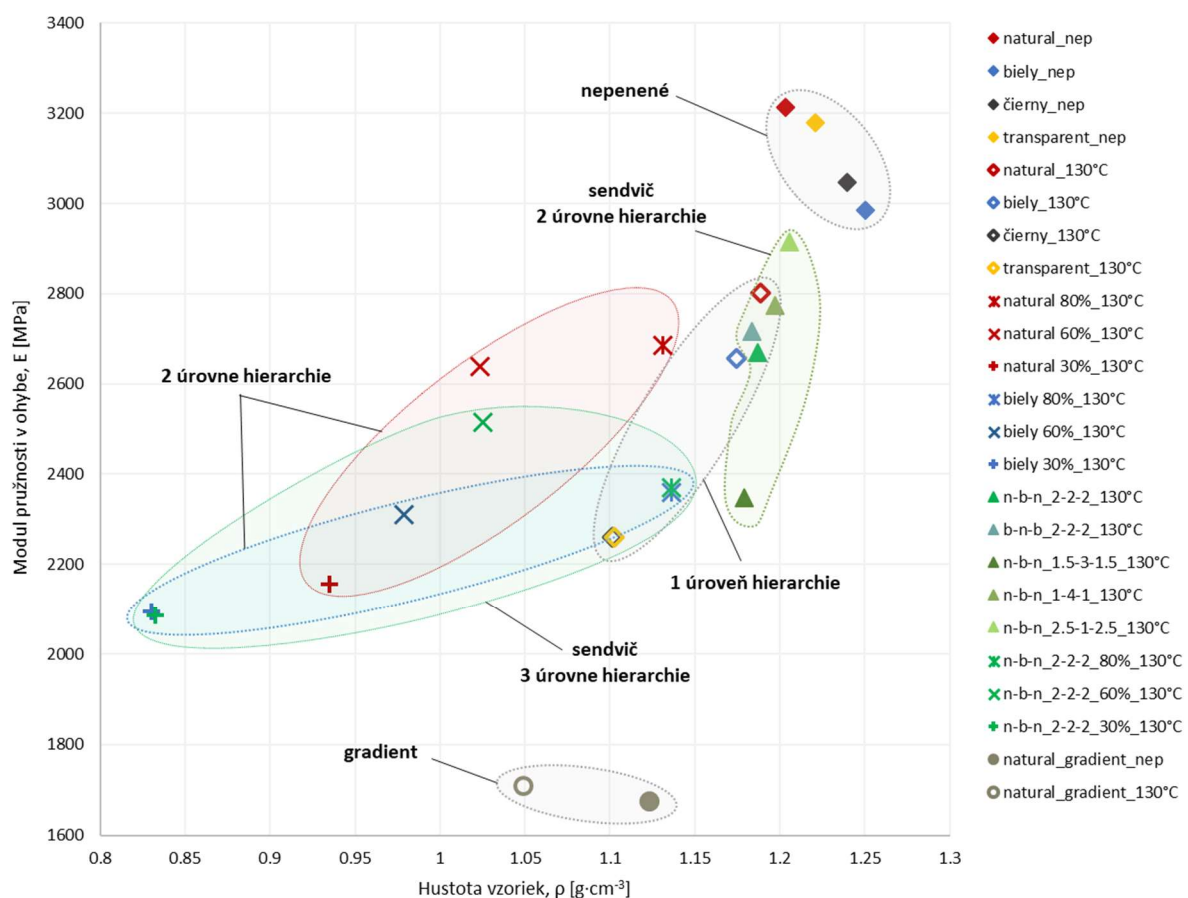
U týchto vzoriek, nepenených (nep) alebo saturovaných CO₂ pri teplote 15 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h, penených 60 s v silikónovom oleji pri teplote 130 °C a následne schladených v silikónovom oleji na laboratórnu teplotu (130 °C), bola sledovaná zmena hustoty v závislosti od typu použitého materiálu a navrhutej štruktúry, a zároveň boli stanovené mechanické vlastnosti, vyhodnotené z grafov (príloha 14–19) získaných zo skúšky v trojbodovom ohybe, vždy pre 5 vybraných vzoriek v danej sérii. Z každej získanej závislosti napätia na deformácii v ohybe bola z lineárnej časti krivky vyhodnotená smernica, teda modul pružnosti v ohybe E , napätie (pevnosť) na medzi sklzu σ_m a deformácia na medzi sklzu ε_m , napätie a deformácia pri zlyhaní σ_b a ε_b a deformačná energia W . Priemerné hodnoty spolu so smerodajnými odchýlkami sú uvedené v tabuľke v prílohe 20.

5.5.1 Hustota a modul pružnosti celulárnej štruktúry v ohybe

Na obr. 44 je znázornený graf závislosti modulu pružnosti v ohybe na hustote vzoriek, kde sú vynesené hodnoty pre vzorky, ktoré neboli podrobené procesu saturácie a penenia (plný kosoštvorec, plná guľička) a pre vzorky, saturované a penené pri vyššie uvedených podmienkach, tvorené uniformnou štruktúrou bez makroporozity (prázdny kosoštvorec) a 80% (hviezdička), 60% (X) a 30% (krížik) výplňou (makroporozitou), vytvorenou pomocou 3D tlače. Rovnako sú uvedené hodnoty pre vzorky so „sendvičovou“ štruktúrou bez pórovitosti s rôznou hrúbkou jednotlivých vrstiev (zelený trojuholník), vzorky s 80% (X), 60% (hviezdička) a 30% (krížik) makroporozitou pri hrúbke vrstvy 2 mm a vzorky s gradientnou štruktúrou (šedá prázdna guľička). Ako môžeme vidieť v grafe, nevypenené vzorky vykazovali najvyššie hodnoty hustoty i modulu pružnosti, pričom rozdiely medzi vzorkami z jednotlivých filamentov boli minimálne. Penením týchto vzoriek pomocou CO₂ došlo k poklesu hustoty z $\sim 1,20\text{--}1,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ na hodnotu $(1,19 \pm 0,01) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ v prípade naturálneho filamentu, $(1,17 \pm 0,03) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pri bielom filamente a $(1,10 \pm 0,04) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a $(1,10 \pm 0,02) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pri čiernom a transparentnom filamente, čo odpovedalo tvorbe celulárnej štruktúry. Relatívne nízky pokles hustoty môže značiť, že došlo k nerovnomernému vypeneniu teliesok, v závislosti od vzdialenosti daného bodu v telese od povrchovej vrstvy vzorky alebo v dôsledku prítomnosti peniacej „formy“, ktorá mohla z časti obmedziť difúziu plynu cez povrchovú vrstvu, a zároveň mohlo dôjsť k difúzii plynu zo vzorky skôr než došlo k jej peneniu v silikónovom oleji. Rovnaký trend bol zaznamenaný i v prípade modulov pružnosti, kde došlo k výraznejšiemu poklesu z hodnoty $\sim 3\,000\text{--}3\,200 \text{ MPa}$ na $\sim 2\,600 \text{ MPa}$ a $\sim 2\,800 \text{ MPa}$ pre biely a naturálny filament a $\sim 2\,300 \text{ MPa}$ pre zvyšné filamenty, čo značí, že v prípade nepenených vzoriek bolo potrebné vynaložiť viac sily, aby došlo k ich porušeniu, než u poréznych štruktúr. Presné hodnoty spolu so smerodajnými odchýlkami sú uvedené v tabuľke v prílohe 20.

Na tomto obrázku je taktiež vynesená závislosť modulu pružnosti na hustote v závislosti od stupňa výplne pre naturálny (červená) a biely (modrá) filament. V oboch prípadoch možno vidieť, že ide o takmer lineárny klesajúci priebeh s rastúcim stupňom makroporozity, pričom pri bielom filamente došlo k poklesu hustoty z $(1,17 \pm 0,03) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pre 100% výplň na $(0,83 \pm 0,06) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pre 30% výplň,

zatiaľ čo pri telieskach z naturálneho filamentu bol pokles hodnoty z $(1,19 \pm 0,01) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ na $(0,94 \pm 0,06) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Hodnoty modulu pružnosti pre vzorky s 30% makroporozitou boli $(2\,155,61 \pm 224,25) \text{ MPa}$ pre naturálny filament a $(2\,094,25 \pm 204,86) \text{ MPa}$ pre biely filament. Porovnateľné výsledky uvádzajú vo svojej práci Aloyaydi a spol. [74], ktorí skúmali vplyv makroporozity (40 %, 60 %, 80 % a 100 %) v závislosti modulu pružnosti v trojbodovom ohybe na hustote pre 3D tlačené PLA vzorky. Rovnako ako i v našom prípade, zaznamenali vedci pokles modulu pružnosti s rastúcim stupňom porozity. Pri vzorkách so 40% porozitou bola medzi vrstvami prítomná výrazná vzduchová bublina, na rozdiel od vzoriek so 100% výplňou (teda nulovou porozitou), kde bola dosiahnutá vyššia spojovacia pevnosť medzi nimi. V našom prípade však nevieme jednoznačne určiť, či k poklesu hodnôt prispela len vopred pripravená makroporézna štruktúra alebo došlo vo vzorkách súčasne i k tvorbe mikroporozity. Mierne odchýlky vynesných bodov môžu odzrkadľovať chyby, ktoré mohli nastať behom procesu prípravy, či už išlo o chyby vzniknuté behom 3D tlače (odlišné podmienky tlače, defekty) alebo na základe príliš vysokého času medzi procesom saturácie a penenia, čo nie vždy bolo možné ovplyvniť, alebo pri stanovovaní hustoty, nakoľko išlo len o „približnú“ metódu.



Obr. 44: Graf závislosti modulu pružnosti v trojbodovom ohybe na hustote 3D tlačéných vzoriek v tvare trámiku z naturálneho (červená), bielo (modrá), čierneho (čierna) a transparentného (žltá) PLA filamentu; vzoriek so „sendvičovou“ štruktúrou (zelená) s usporiadaním vrstiev natural-biely-natural (n-b-n) alebo biely-natural-biely (b-n-b) s líšiacou sa hrúbkou vrstiev a vzoriek s gradientom pórovitosti (šedá) z naturálneho PLA filamentu, nepenených (nep) alebo saturovaných pri teplote 15 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a penených 60 s pri teplote 130 °C (130°C), bez makroporozity alebo s 30, 60 a 80% porozitou

Ako môžeme ďalej vidieť na obr. 44, všetky vzorky so „sendvičovou“ štruktúrou bez makroporozity vykazovali približne rovnaké hodnoty hustoty ($\sim 1,18\text{--}1,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Zároveň môžeme usudzovať, že tvorba mikroporozity behom procesu saturácie nebola príliš efektívna, nakoľko hodnoty hustoty sendvičových vzoriek ležia v oblasti medzi vzorkami nepenenými a penenými, ktoré pozostávajú len

z mikropórov. Z tohto dôvodu je vplyv hrúbky jednotlivých vrstiev na tvorbu odlišnej hierarchie zanedbateľný, čo potvrdzujú i takmer rovnaké hodnoty uvedené v grafe (zelený trojuholník). Podobné výsledky boli zaznamenané aj v prípade, kde boli porovnané vzorky s rozdielnym usporiadaním vrstiev, pričom v prvej možnosti bola horná a spodná vrstva pripravená z naturálneho filamentu a stredná vrstva z bieleho filamentu (n-b-n), zatiaľ čo v druhom prípade boli vonkajšie vrstvy tvorené bielym filamentom a stredná naturálnym filamentom (b-n-b). Rozdielne výsledky boli získané v prípade modulov pružnosti v ohybe, kde najvyššia hodnota ($2\,913,88 \pm 44,96$) MPa bola dosiahnutá pri vzorke, kde bola stredná vrstva z bieleho filamentu najužšia (1 mm), pričom so zvyšujúcou sa hrúbkou bieleho filamentu bol naopak zaznamenaný pokles modulu pružnosti na hodnotu ($2\,348,06 \pm 99,18$) MPa, ktorú vykazovala vzorka s hrúbkou strednej vrstvy 3 mm. To by mohlo značiť, že biely filament prispieval k tvorbe rovnomernej mikroporéznej štruktúry v danej vrstve, nakoľko materiál vykazoval húževnatejší charakter v porovnaní s ostatnými vzorkami, čo bolo dokázané i v prípade medze sklzu (kapitola 5.2.2).

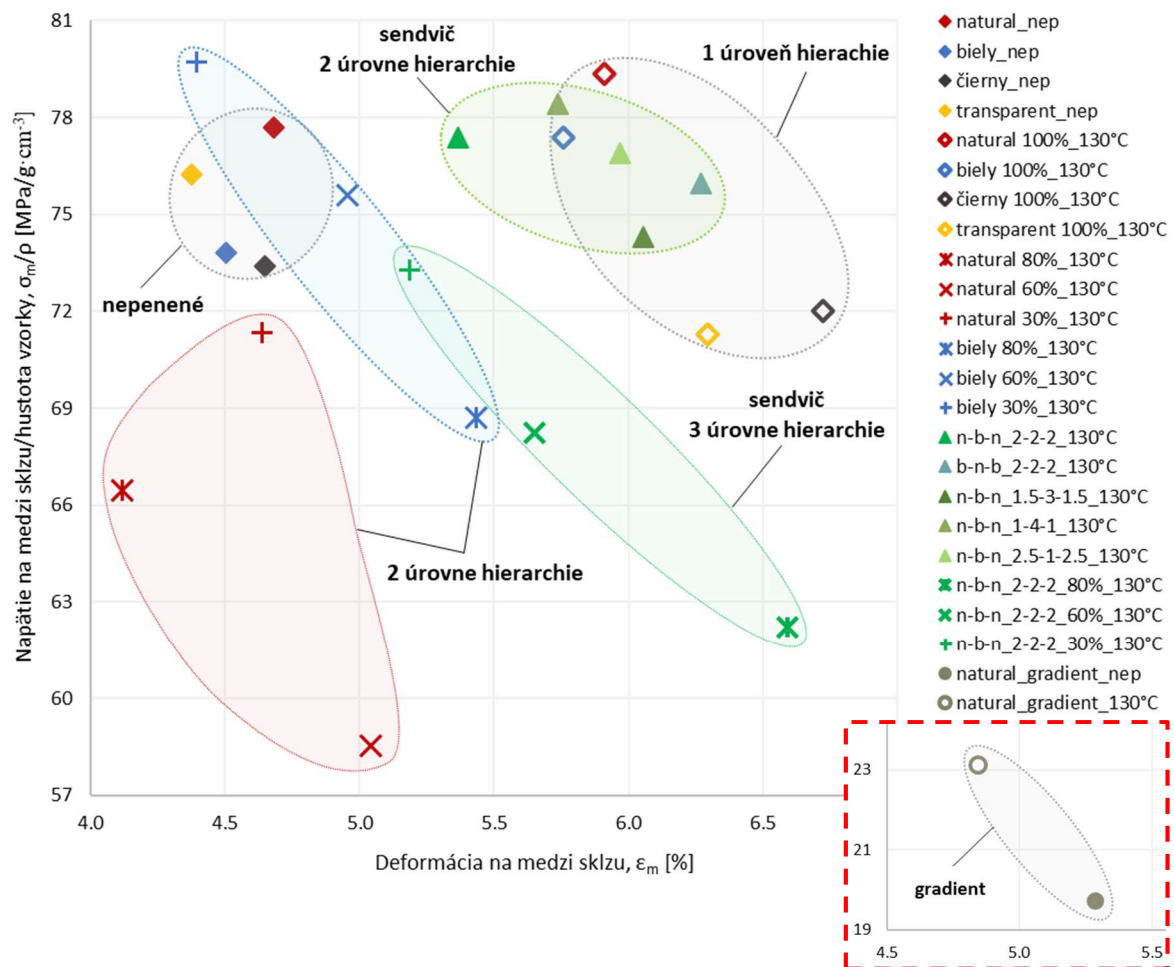
Rovnako boli porovnané „sendvičové“ štruktúry (natural–biely–natural) s dvomi a tromi úrovňami hierarchie. Tretia úroveň bola docielená vytvorením 30, 60 a 80% makroporéznej výplne behom 3D tlače. Vyšší stupeň hierarchie prispel k poklesu hustoty i modulu pružnosti, pričom aj v tomto prípade bol zaznamenaný klesajúci trend s rastúcim stupňom porozity. Pre sendvič bez makroporozity s hrúbkou vrstiev (2–2–2) mm bola dosiahnutá hustota ($1,19 \pm 0,02$) g·cm⁻³ a modul pružnosti ($2\,670,28 \pm 118,26$) MPa, zatiaľ čo sendvičová štruktúra s 30% makroporozitou vykazovala hustotu ($0,83 \pm 0,05$) g·cm⁻³ a modul pružnosti ($2\,084,84 \pm 60,45$) MPa. Hodnoty sa výrazne nelíšili od vzoriek pripravených z jedného typu filamentu a prevažne ležali v intervale bieleho filamentu, pričom hodnoty hustoty a modulu pružnosti pri výplni 30 % a 80 % sa takmer neodlišovali.

Na porovnanie vplyvu vnútornej hierarchickej štruktúry na mechanické vlastnosti trámikov, boli pripravené a testované dve série vzoriek so šesť-úrovňovou gradientnou štruktúrou (šedá). V prvom prípade išlo o nepenené vzorky (plná guľička), pričom druhá séria bola podrobená saturácii pri teplote 15 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a peneniu 60 s v silikónovom oleji pri teplote 130 °C (prázdna guľička). Na obr. 44 jasne vidieť, že zavedením gradientnej štruktúry došlo k výraznému poklesu modulu pružnosti na hodnotu $\sim 1\,700$ MPa. To značí, že v prípade týchto vzoriek bolo potrebné vynaložiť menšie množstvo sily na ich porušenie, a teda spomedzi všetkých testovaných teliesok sa vyznačovali najvyššou mierou húževnatosti. Hustota nepenených a penených vzoriek vykazovala ($1,12 \pm 0,05$) g·cm⁻³ a ($1,05 \pm 0,03$) g·cm⁻³, pričom tento pokles odpovedal prítomnosti celulárnej štruktúry, pripravenej behom procesu penenia. Vplyv saturácie a penenia možno v tomto prípade považovať za takmer zanedbateľný, nakoľko hodnoty modulu pružnosti boli po vzhľadnutí smerodajnej odchýlky takmer totožné. Dôvodom mohlo byť prekrytie gradientnej pórovitosti, pripravenej behom 3D tlače, nakoľko veľkosť pórov, vytvorených procesom penenia, sa pohybovala v približne rovnakej mierke ako šírka stien medzi bunkami trámiku, teda v jednotkách mikrometrov (príloha 13).

5.5.2 Pevnosť celulárnej štruktúry v ohybe

Nasledujúcim parametrom, ktorý bol vyhodnotený z grafov závislosti napätia na deformácii v trojbodovom ohybe bola pevnosť, teda napätie na medzi sklzu a deformácia na medzi sklzu. Tento parameter predstavuje silu, pri ktorej sa materiál začne trvalo plasticky deformovať. Na obr. 45 sú vynesené hodnoty pevností vztiahnuté na hustotu jednotlivých vzoriek, a zároveň uvedené i v tabuľke v prílohe 21. Ako môžeme vidieť, nevypenené vzorky vykazovali opäť približne rovnaké hodnoty pevností ($\sim 74\text{--}77$ MPa/g·cm⁻³), a teda jednotlivé typy filamentov sa od seba odlišovali minimálne (plný kosoštvorec). Saturáciou týchto vzoriek pri teplote 15 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a penením 60 s v silikónovom oleji pri teplote 130 °C, došlo u transparentného a čierneho filamentu k poklesu a u naturálneho a bieleho filamentu naopak k nárastu pevnosti, v oboch prípadoch o $\sim 2\text{--}4$ MPa/g·cm⁻³. Zároveň bol zaznamenaný posun k vyšším deformáciám o ~ 2 % (prázdny kosoštvorec), a to v dôsledku tvorby celulárnej štruktúry, ktorá bola schopná dlhšie prenášať pôsobiace napätie. Póry v tomto prípade

predstavovali „prekážky“, ktoré musela šíriaca sa trhlinka obísť, čím dochádzalo k predĺženiu trajektórie a vyššej spotrebe energie, čo viedlo k nárastu húževnatosti.



Obr. 45: Graf závislosti napätia na medzi sklzu (vzťahnutého na hustotu vzoriek) na deformácii v trojbodovom ohybe 3D tlačných vzoriek v tvare trámiku z naturálneho (červená), bielo (modrá), čierneho (čierna) a transparentného (žltá) PLA filamentu; vzoriek so „sendvičovou“ štruktúrou (zelená) s usporiadaním vrstiev natural-biely-natural (n-b-n) alebo biely-natural-biely (b-n-b) s líšiacou sa hrúbkou vrstiev a vzoriek s gradientom pórovitosti (šedá) z naturálneho PLA filamentu, nepenených (nep) alebo saturovaných pri teplote 15 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a penených 60 s pri teplote 130 °C (130°C), bez makroporozity alebo s 30, 60 a 80% porozitou

V prípade dvoj-úrovňovej hierarchie, pri telesách s 30% (krížik), 60% (X) a 80% (hviezdica) výplňou (makroporozitou) s hrúbkou vrstiev 2 mm, došlo k výraznejšiemu poklesu pevnosti (príloha 20), čo odpovedalo prítomnosti makro- a mikroporozity. Po vzťahnutí daných hodnôt na hustotu prišlo k obráteniu tohto trendu, pričom boli zaznamenané dva typy správania. Pri telieskach z bielo filamentu (modrá) nastal lineárny pokles relatívnej pevnosti s rastúcou deformáciou z hodnoty $(79,71 \pm 0,07)$ MPa/g·cm⁻³ pre 30% výplň na hodnotu $(68,72 \pm 0,03)$ MPa/g·cm⁻³ pre 80 % výplne. Zvýšenie percentuálneho podielu makroporozity malo za následok zníženie tuhosti vzoriek, no po prepočte na hustotu vzoriek sa javila vzorka s najmenšou výplňou za mechanicky najúčinnejšiu. Naturálny filament (červená) vykazoval odlišné správanie, nakoľko najväčšia relatívna pevnosť $(71,33 \pm 0,07)$ MPa/g·cm⁻³ bola zachytená pri telieskach s 30% makroporozitou a najnižšia $(58,54 \pm 0,03)$ MPa/g·cm⁻³ pri 60% zastúpení pevného podielu, pričom bol zaznamenaný i celkový pokles k nižším deformáciám. Toto správanie mohlo nastať v dôsledku čiastočného „prekrytia“ makroporozity vplyvom tvorby veľkého množstva mikropórov. Z grafu možno rovnako usúdiť, že vzorky vyznačujúce sa nižším obsahom matrice (nižšia hustota), vykazovali porovnateľné mechanické

vlastnosti ako nepenené vzorky bez makro- a mikroporozity, z čoho vyplýva, že tvorba celulárnej štruktúry bola vysoko efektívna.

Pri „sendvičových“ vzorkách s dvomi úrovňami hierarchie (zelený trojuholník), vytvorenej na základe rozdielnej distribúcie pórov v jednotlivých typoch filamentov, boli hodnoty pevnosti (vzťahnuté na hustotu) v rovnakej oblasti ako v prípade nepenených vzoriek, pričom došlo k miernemu posunu deformácie k vyšším hodnotám. Závislosť pevnosti od rôznej hrúbky vrstiev bola v tomto prípade takmer zanedbateľná, nakoľko medzi najvyššou hodnotou ($78,42 \pm 0,02$) MPa/g·cm⁻³ (1–4–1) mm a najnižšou hodnotou ($74,29 \pm 0,01$) MPa/g·cm⁻³ (1,5–3–1,5) mm bol rozdiel ~ 4 MPa/g·cm⁻³. U vzoriek s hrúbkou vrstiev 2 mm bolo preukázané, že odlišné zoradenie vrstiev mierne vplývalo na pevnosť, pričom trámiky s usporiadaním natural–biely–natural (n-b-n) vykazovali vyššiu pevnosť pri nižších deformáciách, na rozdiel od vzoriek biely–natural–biely (b-n-b), vyznačujúcimi sa nižšou pevnosťou pri vyššej hodnote deformácie. Rovnako ako sme predpokladali aj v prípade modulu pružnosti, biely filament pravdepodobne prispel k tvorbe rovnomernej mikroporóznej štruktúry v danej vrstve, nakoľko väčšina vzoriek, prevažujúca obsahom bieleho filamentu, vykazovala nižšie pevnosti pri vyššej deformácii, čiže nastal posun k väčšej húževnatosti. Zároveň platí, že čím vyšší modul pružnosti v ohybe vykazuje teleso, tým je nutnejšie vynaložiť väčšie zaťaženie na jeho porušenie.

Toto tvrdenie platilo aj v prípade vzoriek s tromi úrovňami hierarchie (zelená), teda vzoriek so „sendvičovou“ štruktúrou s 30% (hviezdička), 60% (X) a 80% (križik) výplňou s hrúbkou vrstvy 2 mm. Ako môžeme vidieť, nárast stupňa hierarchie viedol k poklesu pevnosti zo ($77,37 \pm 0,03$) MPa/g·cm⁻³ (vzorka bez makroporozity – 100 %) na hodnotu ($62,23 \pm 0,03$) MPa/g·cm⁻³ pre 80% výplň. Rovnako je tu zaznamenaný klesajúci trend, podobne ako v prípade „bielych“ vzoriek s dvomi úrovňami hierarchie, kde najvyššiu pevnosť ($73,29 \pm 0,07$) MPa/g·cm⁻³ pri najnižšej deformácii vykazovala vzorka s najnižším obsahom matrice, teda s 30% výplňou.

Odlišné správanie vykazovali vzorky s gradientnou štruktúrou (príloha 19), nakoľko na rozdiel od hierarchických štruktúr bola lineárna elastická oblasť nasledovaná výrazne ostrou medzou sklzu. Napätia (vzťahnuté na hustotu), pri ktorých k nej dochádzalo (obr. 45), boli v porovnaní so zvyšnými vzorkami výrazne nižšie (~ 20 – 23 MPa/g·cm⁻³ – šedá guľička) a išlo teda o odlišný trend deformácie a zrútenia buniek. Deformácia dosahovala nízke hodnoty (~ 5 %), ktoré ležali v oblasti vzoriek s dvomi úrovňami hierarchie z naturálneho a bieleho filamentu. Aj v prípade gradientnej štruktúry bol porovnaný vplyv saturácie a penenia na výslednú pevnosť trámikov, pri rovnakých podmienkach ako v prípade hierarchických štruktúr. Penené vzorky (prázdna guľička) dosahovali mierne vyššie napätia pri nižších deformáciách, v porovnaní s nepenenými vzorkami (plná guľička), pričom rozdiel pevností predstavoval ~ 3 MPa/g·cm⁻³, zatiaľ čo hodnoty deformácie boli v rámci smerodajnej odchýlky takmer totožné.

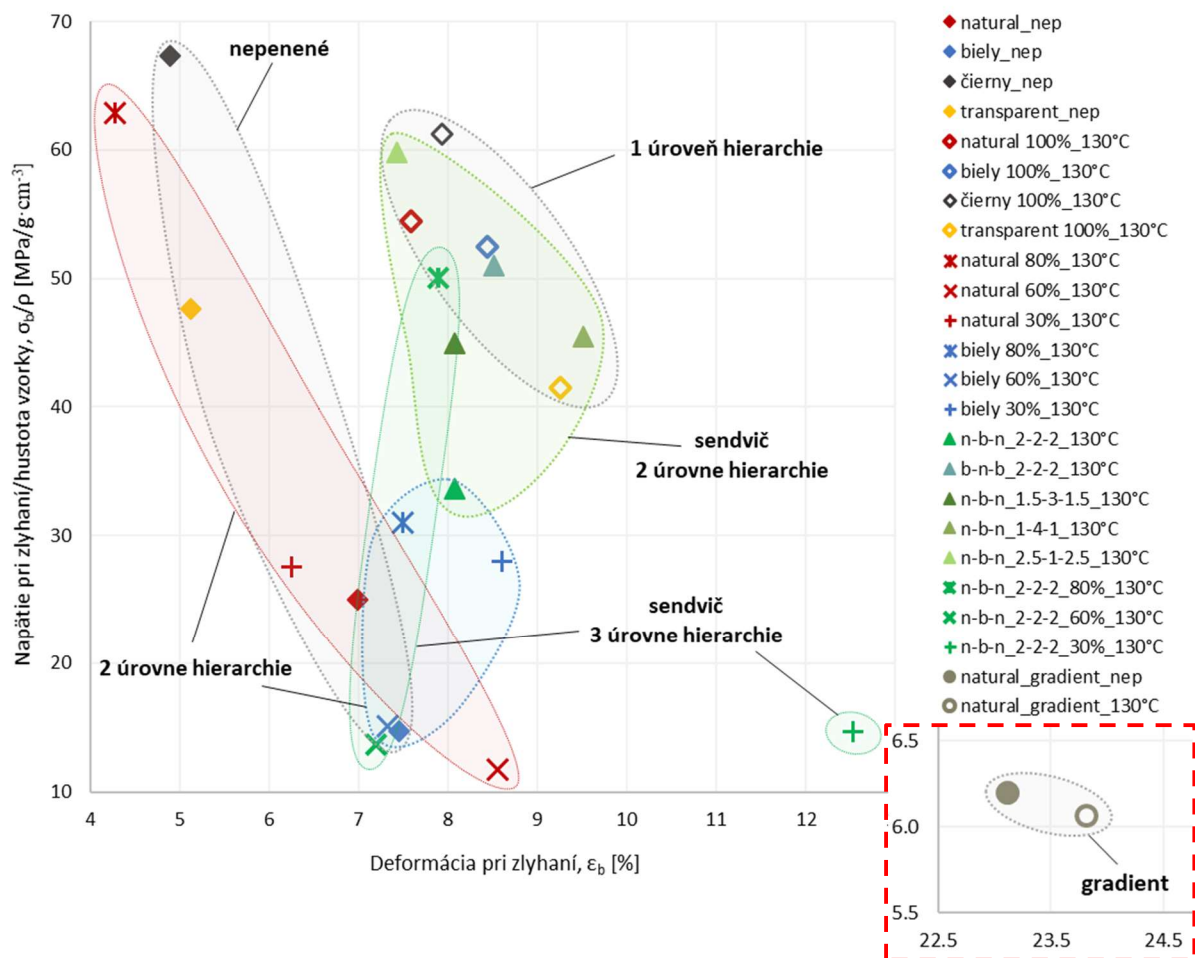
Behom prípravy našich vzoriek bola z dôvodu optimalizácie tlače menená teplota vyhrievacej podložky v rozsahu 60–75 °C (v závislosti od potreby), čo mohlo viesť k ovplyvneniu vyššie spomínaných mechanických vlastností, nakoľko okrem typu filamentu a navrhutej vnútornej štruktúry môže mať na mechanické vlastnosti podstatný vplyv i voľba vhodných parametrov 3D tlače. Vo svojej štúdiu tomu venovali pozornosť vedci Liao a spol. [75], ktorí šetrili morfológickú povahu prierezov 3D tlačených PLA vzoriek v závislosti od teploty vyhrievacej podložky (40 a 80 °C). Prišli k záveru, že vzorky, tlačené pri nižšej teplote vyhrievacej podložky, vykazovali vyšší stupeň orientácie, čo viedlo k vyšším hodnotám modulu pružnosti a mechanickej pevnosti. Pri vyššej teplote bola mobilita reťazcov väčšia (blízko T_g), čo umožnilo relaxačné javy a čiastočne obmedzilo orientáciu reťazcov. Zároveň zistili, že teplota vyhrievacej podložky mala behom 3D tlače vplyv na tvorbu mnohých pórov (defektov), najmä v strednej a hornej vrstve vzoriek (v závislosti od hrúbky telieska). Dôvodom bola rozdielna rýchlosť kryštalizácie materiálu v jednotlivých vrstvách, spôsobená teplotným gradientom vo vnútornej štruktúre. Preto aj v našom prípade mohlo zohrávať veľkú rolu to, či bolo pri mechanickej skúške teliesko položené na podpery z jeho hornej alebo spodnej tlačenej časti, pričom jednotlivé strany mohli operovať inou koncentráciou pórov, vytvorených či už behom 3D tlače alebo procesom saturácie a penenia.

5.5.3 Zlyhanie celulárnej štruktúry v ohybe

Po dosiahnutí medze sklzu dochádzalo vo vzorkách k tvorbe plastickej oblasti, sprevádzanej tvorbou plastických závesov (plateau). V momente takmer úplného kolapsu buniek, kedy bunky neboli ďalej schopné odolávať pôsobiacemu napätiu, došlo k tzv. zlyhaniu peny, čo v grafe závislosti napätia na deformácii pri trojbodovom ohybe (príloha 14–19) predstavovalo druhé napät'ové maximum. Na obr. 46 sú vynesené hodnoty napätia pri zlyhaní jednotlivých vzoriek v závislosti od deformácie, vztiahnuté na hustotu vzoriek, ktoré sú zároveň uvedené v tabuľke v prílohe 21. Na prvý pohľad môžeme na obrázku vidieť, že hodnoty pre jednotlivé série vzoriek ležia v širokom intervale, teda vyznačovali sa výraznými rozdielmi, v dôsledku veľkého množstva faktorov pri ich príprave. Nepenené vzorky (plný kosoštvorec), pripravené z jednotlivých typov filamentov, vykazovali v prípade zlyhania odlišné hodnoty, na rozdiel od modulu pružnosti v ohybe a pevnosti v ohybe, pričom najvyššie napätie pri zlyhaní ($67,29 \pm 0,11$) MPa/g·cm⁻³ bolo zaznamenané pri čiernom a najnižšie ($14,76 \pm 0,01$) MPa/g·cm⁻³ pri bielom filamente. V prípade týchto vzoriek došlo k tvorbe krátkej oblasti plateau, pričom mechanická skúška bola pri vzorkách z čierneho a transparentného filamentu sprevádzaná úplným lomom. Trámiky vykazovali krehký charakter deformácie, čomu nasvedčuje aj malý rozdiel napätia pri medzi sklzu a zlyhaní. Saturáciou vzoriek pri teplote 15 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a vypenením 60 s v silikónovom oleji pri teplote 130 °C (prázdny kosoštvorec), došlo k mierneho predĺženiu oblasti plateau (príloha 15), čo sa odzrkadlilo aj posunom deformácie k vyšším hodnotám. U vzoriek z čierneho a transparentného filamentu ležali hodnoty pri mierne nižších napätiach (o ~ 6 MPa/g·cm⁻³), zatiaľ čo pri naturálnom a bielom filamente bol zaznamenaný nárast o ~ 30 MPa/g·cm⁻³ a ~ 38 MPa/g·cm⁻³. Toto chovanie mohlo odpovedať vysokej stlačiteľnosti peny, čo umožnilo vyvíjať relatívne konštantné napätie a odolávať vysokým namáhaniam.

Rovnako aj zvýšenie úrovne hierarchie, zavedením 30% (krížik), 60% (X) a 80% (hviezdička) výplne (makroporozity), malo v prípade naturálneho filamentu (červená) za následok zvýšenie napätia pri zlyhaní, pričom so zvyšujúcou sa hodnotou deformácie nastal pokles hodnôt zo ($62,88 \pm 0,02$) MPa/g·cm⁻³ (80 %) na ($11,71 \pm 0,01$) MPa/g·cm⁻³ (60 %). Pri analogicky pripravených vzorkách z bieleho filamentu (modrá) došlo k odlišnému rozloženiu pôsobiacej sily, nakoľko bol zaznamenaný celkový pokles napätia, kde najvyššia hodnota bola ($30,99 \pm 0,15$) MPa/g·cm⁻³ (80 %) a najnižšia ($15,12 \pm 0,01$) MPa/g·cm⁻³ (60 %), pri súčasnom posune k vyšším deformáciám. Vzorky vykazovali rovnaký trend ako pri naturálnom filamente, avšak rozdiel medzi maximálnou a minimálnou hodnotou predstavoval len ~ 15 MPa/g·cm⁻³. Pri oboch typoch filamentov došlo k zlyhaniu v blízkosti hodnôt deformácie pre nepenené vzorky. Zvýšenie stupňa porozity viedlo k miernemu zväčšeniu plastickej oblasti (príloha 16–17), pričom s poklesom obsahu pevnej fázy dochádzalo k jej predĺženiu a zároveň k eliminácii krehkého chovania, čo sa behom skúšky prejavilo len čiastočným nalomením vzoriek.

Efektívnejšou dvoj-úrovňovou hierarchiou sa javila „sendvičová“ štruktúra (zelený trojuholník), kde došlo posunu smerom k vyšším hodnotám relatívneho napätia a deformácie pri zlyhaní. Najvyššia hodnota ($59,84 \pm 0,03$) MPa/g·cm⁻³ bola zaznamenaná pri vzorkách natural–biely–natural (n-b-n) s najmenšou hrúbkou vrstvy bieleho filamentu (1 mm) a najnižšia ($33,67 \pm 0,15$) MPa/g·cm⁻³ pri telieskach s hrúbkou vrstiev 2 mm. Pri všetkých vzorkách došlo k zlyhaniu pri ~ 8 –9% deformácii. Usporiadanie vrstiev malo vplyv na mechanické správanie teliesok, pričom môžeme vidieť, že štruktúra biely–natural–biely (b-n-b) zlyhala pri napätí o ~ 17 MPa/g·cm⁻³ vyššom než n-b-n (obe s hrúbkou vrstiev 2 mm). Vzorky sa vyznačovali porovnateľnou veľkosťou plastickej zóny, ako v prípade makroporéznych naturálnych a bielych teliesok, avšak najvyššiu hodnotu opäť vykazovala vzorka s hrúbkou vrstiev (1–4–1) mm, ktorá dosahovala i najväčšie pevnosti (viď kapitola 5.5.2).



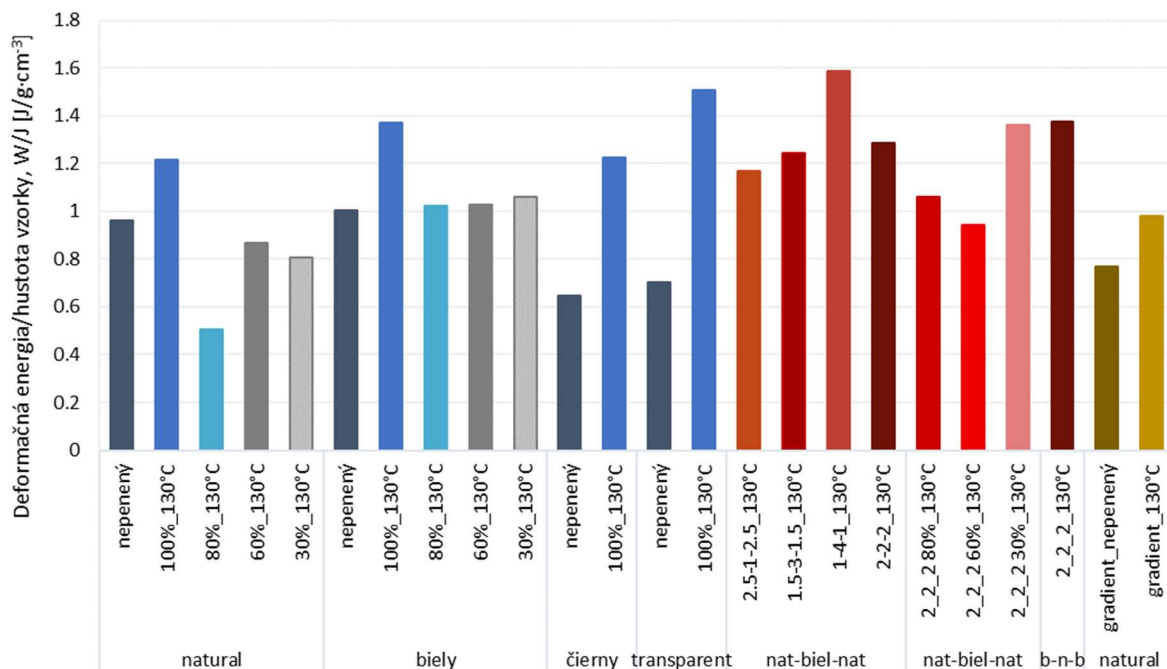
Obr. 46: Graf závislosti napätia pri zlyhaní (vzťahnutého na hustotu vzoriek) na deformácii v trojbodovom ohybe 3D tlačných vzoriek v tvare trámiku z naturálneho (červená), bieleného (modrá), čierneho (čierna) a transparentného (žltá) PLA filamentu; vzoriek so „sendvičovou“ štruktúrou (zelená) s usporiadaním vrstiev natural-biely-natural (n-b-n) alebo biely-natural-biely (b-n-b) s líšiacou sa hrúbkou vrstiev a vzoriek s gradientom pórovitosti (šedá) z naturálneho PLA filamentu, nepenených (nep) alebo saturovaných pri 15 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a penených 60 s pri teplote 130 °C (130°C), bez makroporozity alebo s 30, 60 a 80% porozitou

Rovnaký trend, aký bol zaznamenaný pri jedno-filamentových telieskach s 30–80% makroporéznu výplňou, vykazovali aj „sendvičové“ telieska, vyznačujúce sa tromi úrovňami hierarchie (zelená) s hrúbkou vrstvy 2 mm, kde aj v tomto prípade bola dosiahnutá najvyššia hodnota pri zlyhaní vzorky ($50,01 \pm 0,05$) MPa/g·cm⁻³ pri 80% výplni (hviezdica) a najnižšia ($13,65 \pm 0,01$) MPa/g·cm⁻³ pri 60% porozite (X). Vidíme tu však veľké rozdiely v porovnaní s hodnotami napätia pre sendvič so 100% výplňou, kde miernym znížením obsahu matrice na 80 % došlo k nárastu napätia o ~ 16 MPa/g·cm⁻³, pričom zmenšením na 60 až 30 % došlo naopak k poklesu o ~ 20 MPa/g·cm⁻³. Zároveň, veľký odskok nastal v prípade deformačného správania vzorky s 30% výplňou, ktorá dosahovala 12,53 %, čo predstavuje rozdiel v porovnaní s ostatnými vzorkami v danej sérii o takmer 5 %. Možno to pozorovať aj na priebehu krivky závislosti napätia na deformácii v ohybe (príloha 19), kde táto vzorka vykazovala zo všetkých vzoriek najdlhšiu oblasť plateau, čo dodalo takto vytvoreným celulárnym materiálom vysokú stlačiteľnosť a odolnosť voči namáhaniu. Tvorba hierarchických štruktúr prispela k zvýšeniu húževnatosti i deformačnej energie, čo sa tiež odzrkadlilo len čiastočným nalomením vzoriek behom mechanickej skúšky. Rovnako, ako aj v prípade pevnosti (viď. kapitola 5.5.2), mohol byť priebeh deformačného chovania do veľkej miery ovplyvnený podmienkami 3D tlače, prípadnými defektami alebo stranou, ktorou bolo teliesko behom mechanickej skúšky položené na podpery.

V prípade štruktúr s gradientnou pórovitosťou (šedá) bola zaznamenaná spomedzi všetkých testovaných vzoriek najdlhšia plastická zóna, oblasť plateau (príloha 19), čo bolo sprevádzané tvorbou plastických závesov. K úplnému kolapsu, teda k zlyhaniu buniek, došlo pri najnižších napätiach ($\sim 6 \text{ MPa/g}\cdot\text{cm}^{-3}$), pričom deformácia dosahovala hodnotu $\sim 24 \%$, čo bol rozdiel oproti najvyšším hodnotám, stanovených pri zvyšných vzorkách, minimálne o $\sim 11 \%$ (obr. 46). Podobne, ako bolo spomenuté aj v prípade predchádzajúcich veličín, saturácia pri teplote $15 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a penenie 60 s v silikónovom oleji pri teplote $130 \text{ }^\circ\text{C}$ (prázdna guľička) nemalo žiadny vplyv na zvýšenie napätia pri zlyhaní, nakoľko rozdiel medzi nepenenými (plná guľička) a penenými trámikmi bol na základe chyby zanedbateľný, pri takmer totožných hodnotách deformácie.

5.5.4 Deformačná práca

Na porovnanie deformačného chovania vzoriek s rozdielnou celulárnou štruktúrou (hierarchiou), boli hodnoty deformačnej energie, vzťahnuté na hustotu vzoriek, vynesené do grafu (obr. 47), a zároveň uvedené aj v tabuľke v prílohe 21. Deformačná práca bola vyhodnotená ako plocha pod krivkou z grafov závislosti napätia na deformácii v ohybe (príloha 14–19).



Obr. 47: Deformačná energia vzťahnutá na hustotu vzoriek v trojbodovom ohybe 3D tlačných vzoriek v tvare trámiku z naturálneho, bieleho, čierneho a transparentného PLA filamentu; vzoriek so „sendvičovou“ štruktúrou s usporiadaním vrstiev natural-biely-natural (n-b-n) alebo biely-natural-biely (b-n-b) s líšiacou sa hrúbkou vrstiev a vzoriek s gradientom pórovitosti z naturálneho PLA filamentu, nepenených (nep) alebo saturovaných pri teplote $15 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a penených 60 s pri teplote $130 \text{ }^\circ\text{C}$ (130°C), bez makroporozity (100 %) alebo s 30 , 60 a 80% porozitou

Ako môžeme vidieť na obrázku, v prípade nevypenených vzoriek (tmavo-modrá) bola hodnota deformačnej energie pre naturálny a biely filament $\sim 0,96\text{--}1,00 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$, zatiaľ čo pre transparentný a čierny filament $\sim 0,65\text{--}0,70 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Tento rozdiel mohol nastať v dôsledku odlišného výrobcu daných dvojíc filamentov. Saturácia vzoriek pri teplote $15 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a penenie 60 s v silikónovom oleji pri teplote $130 \text{ }^\circ\text{C}$ (svetlo-modrá), sa zdalo byť veľmi účinné, nakoľko pri všetkých vzorkách došlo k nárastu deformačnej práce o $\sim 0,3 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (naturálny) až $\sim 0,8 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (transparentný), čím došlo k zvýšeniu húževnatosti daného materiálu.

Zavedenie dvoj-úrovňovej hierarchie, pri naturálnom a bielom filamente, viedlo najskôr k celkovému poklesu hodnôt energie, no so zvyšovaním stupňa makroporozity, z 80% (tyrkysová) na

30 % (bledo-šedá), bol naopak zaznamenaný mierne rastúci trend. Vzorky z bieleho filamentu dosahovali pri všetkých typoch porozity jednoznačne vyššie hodnoty, než vzorky z naturálneho filamentu, pričom sa pohybovali mierne nad hodnotami pre nepenené trámiky z tejto série. Pri naturálnom filamente sa preukázala tvorba dvoj-stupňovej porozity za príliš neúčinnú, nakoľko hodnoty energie ležali pri všetkých typoch porozity pod úrovňou nepenených vzoriek. V tomto prípade bol však s rastúcim stupňom makroporozity zaznamenaný výraznejší rastúci trend z hodnoty $0,50 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (80 %) na hodnotu $0,81 \text{ W/g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (30 %). Mierne vyššiu hodnotu vykazovali telieska so 60% výplňou, avšak po zohľadnení smerodajnej odchýlky sa tieto hodnoty od vzoriek s 30% výplňou takmer neodlišovali.

Vytvorenie dvoj-úrovňovej hierarchie prostredníctvom striedajúcich sa vrstiev (červená), pripravených z rôznych typov filamentov, vyznačujúcich sa rozdielnou distribúciou pórov (tzv. „sendvič“), prinieslo najlepšie výsledky. V prípade vzoriek s usporiadaním natural–biely–natural (n-b-n) rástla veľkosť relatívnej energie so zvyšujúcou sa hrúbkou vrstvy bieleho filamentu, pričom najnižšia hodnota dosahovala $1,17 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pre hrúbku strednej vrstvy 1 mm (2,5-1-2,5) a najvyššia $1,59 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pri vzorkách s hrúbkou vrstvy 4 mm (1-4-1). Mechanickou skúškou bolo preukázané, že telieska so „sendvičovou“ štruktúrou disponovali najväčšou schopnosťou odolávať pôsobiacemu napätiu, nakoľko dosahovali vysoké hodnoty pevnosti a značnú odolnosť voči zlyhaniu, a zároveň vykazovali najvyššiu mieru húževnatosti materiálu. Opačné zoradenie vrstiev biely–natural–biely (b-n-b) s hrúbkou 2 mm nemalo výrazný vplyv na deformačnú prácu, keďže v porovnaní s prvotným usporiadaním došlo k nárastu energie o $\sim 0,1 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Rovnaký trend, ako v prípade teliesok z naturálneho a bieleho filamentu, bol zaznamenaný u „sendvičových“ vzoriek s tromi úrovňami hierarchie. Vytvorením makroporozity došlo k celkovému poklesu húževnatosti, pričom hodnoty ležali v intervale hodnôt pre biely filament (1° a 2° hierarchia). S rastúcim stupňom porozity bol zaznamenaný vysoký nárast deformačnej práce z $1,06 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (80 %) na $1,36 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (30 %). Mierny odskok nastal pri vzorkách so 60% výplňou, kde došlo oproti trámikom s porozitou 80 % k poklesu hodnôt o $0,12 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Dôvodom mohlo byť „narušenie“ vnútornej makroporéznej štruktúry, pripravenej prostredníctvom 3D tlače, novovzniknutou mikroporéznu štruktúrou, nadobudnutou behom saturácie oxidom uhličitým.

Hodnota deformačnej práce bola stanovená aj u vzoriek s gradientnou štruktúrou (žltá). Nízke hodnoty modulu pružnosti, pevnosti a dlhá oblasť plateau, určené v predchádzajúcich kapitolách, zodpovedali tvorbe vnútornej poréznej štruktúry, ktorá prispela k húževnatejším vlastnostiam. Na obr. 47 však môžeme vidieť, že aj napriek vyššie uvedeným vlastnostiam nedosahovali trámiky s gradientnou štruktúrou vysoké hodnoty deformačnej práce. V prípade nepenených vzoriek (tmavožltá) vykazovala hodnota $0,77 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$, pričom saturáciou a penením došlo k jej nárastu o $\sim 0,2 \text{ J/g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Na základe uvedených výsledkov možno usúdiť, že hierarchické usporiadanie prispelo výraznou mierou k zlepšeniu deformačnej odozvy materiálu, v porovnaní so štruktúrami s postupným gradientom.

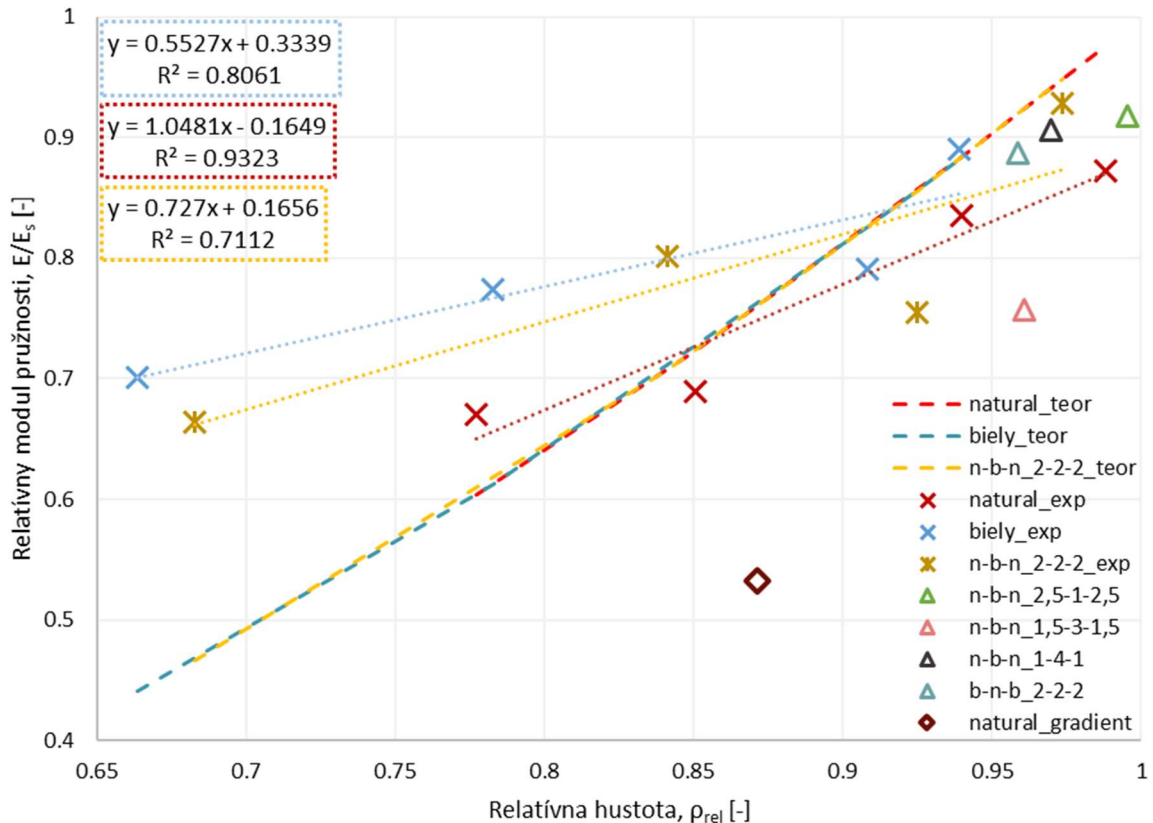
5.6 Porovnanie s teoretickým modelom

Aby sme mohli posúdiť, či pripravené vzorky predstavujú prínos v tejto oblasti záujmu, boli experimentálne stanovené hodnoty porovnané s teoretickým modelom od Gibsona a Ashby [76]. Tento model bol zostrojený predovšetkým pre peny, u ktorých je pozorovaný ohyb bunkovej steny, vyosenie a poddajnosť (angl. *edge bending, buckling a yielding*). Uvedené mechanizmy deformácie nezohľadňujú konkrétnu geometriu buniek, pričom na ilustráciu argumentu využívajú kubickú bunku. Zároveň predpokladajú geometrickú podobnosť buniek v penách, vyznačujúcich sa rozdielnou relatívnou hustotou. Na porovnanie výsledkov s teoretickým modelom boli použité priemerné hodnoty z 5 vzoriek, pričom stanovené a vypočítané hodnoty sú uvedené v tabuľke v prílohe 21.

Oblasť *lineárnej elasticity* je pri jednoosovom namáhaní nízko-hustotných polymérnych pien s otvorenými bunkami riadená predovšetkým ohýbaním bunkovej steny. Možno ju vyjadriť pomocou Youngovho modulu pružnosti ako:

$$\frac{E}{E_s} = C_1 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2 \quad (21)$$

kde E je Youngov modul steny bunky, E_s Youngov modul príslušného pevného materiálu, pomer ρ/ρ_s vyjadruje relatívnu hustotu peny ρ_{rel} a C_1 je geometrická konštanta, v ktorej sú zahrnuté všetky konštanty proporcionality a nadobúda hodnotu ~ 1 . Na obr. 48 je graficky znázornená vyššie uvedená závislosť, pričom prerušovaná čiara predstavuje teoretické hodnoty pre vzorky z naturálneho a bieleho filamentu s jeden- (100% výplň) až dvoj-úrovňovou (30% až 80% výplň) hierarchiou, saturované pri 15 °C a 5 MPa po dobu 72 h a penené 60 s v silikónovom oleji pri teplote 130 °C. Pri oboch typoch filamentov vykazovali údaje lineárny charakter, čo bolo potvrdené aj takmer lineárnym priebehom pri experimentálne stanovených hodnotách (bodková čiara), kedy štvorcové koeficienty spoľahlivosti dosahovali 0,9323 (natural – červená) a 0,8061 (biely – modrá). Zároveň môžeme vidieť, že pri vyššom stupni makroporozity, teda nižších hodnotách relatívnej hustoty, boli v prípade bieleho filamentu namerané vyššie hodnoty v porovnaní s teoretickým modelom, na rozdiel od naturálneho filamentu, kedy takmer všetky hodnoty ležali prevažne pod ním. Rovnako boli vynesené experimentálne stanovené hodnoty pri maximálnej (30 %) až nulovej (100 %) makroporozite pre „sendvičové“ štruktúry s usporiadaním vrstiev natural–biely–natural s hrúbkou vrstvy 2 mm (žltá bodková čiara). V porovnaní s teoretickým modelom (žltá prerušovaná čiara) viedlo zvýšenie stupňa porozity k vyšším hodnotám relatívneho modulu pružnosti, podobne ako v prípade vzoriek z čisto naturálneho a bieleho filamentu. Zmena hrúbky vrstiev a opačné usporiadanie (biely–natural–biely) dvojstupňovej hierarchie bez makroporovitosti (modrý trojuholník) prispelo k miernemu zvýšeniu relatívneho Youngovho modulu pružnosti, avšak hodnoty ležali mierne pod teoretickým modelom. Jednotlivé štruktúry sa vo výsledkoch odlišovali minimálne, no pri vzorke s hrúbkou vrstiev (1,5–3–1,5) mm bol zaznamenaný pokles relatívneho modulu pružnosti k nižším hodnotám. Na porovnanie bola vynesená aj vzorka s gradientnou štruktúrou (prázdny kosoštvorec), saturovaná a penená pri vyššie uvedených podmienkach, ktorá na rozdiel od hierarchických štruktúr ležala hlboko pod teoretickým modelom.



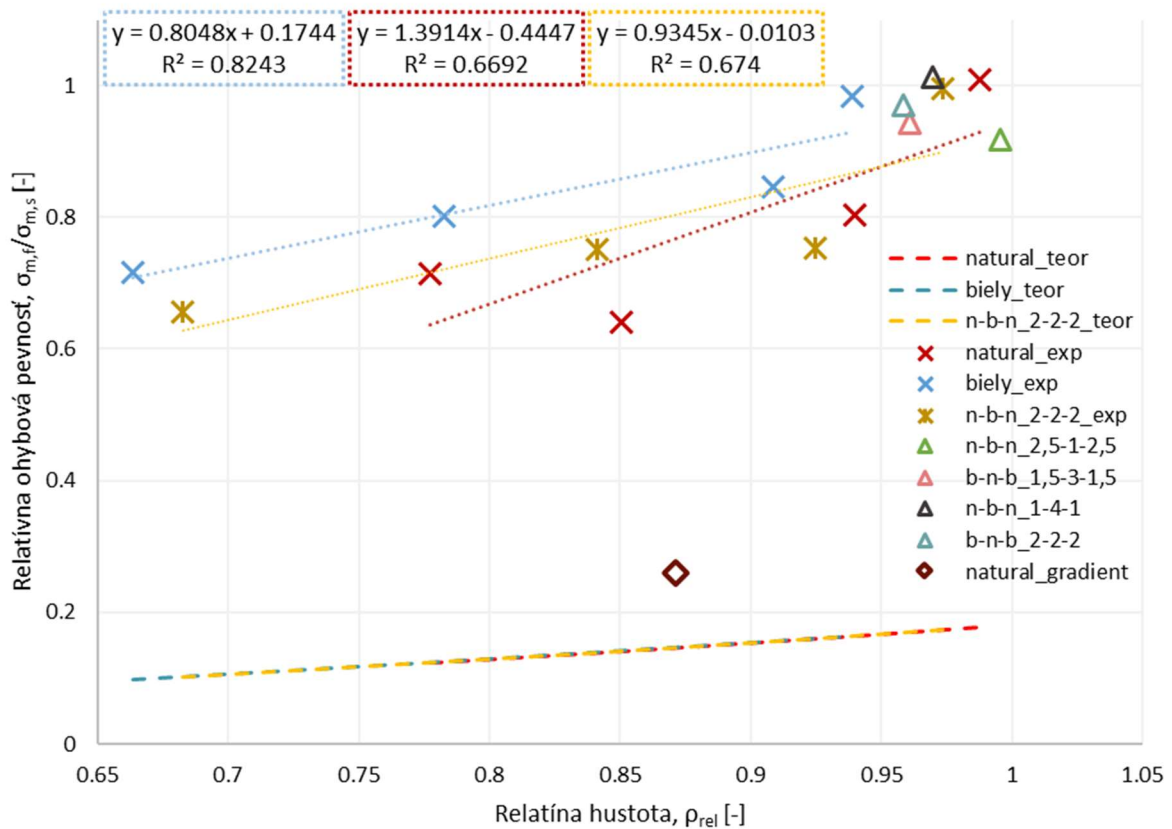
Obr. 48: Graf závislosti relatívneho modulu pružnosti na relatívnej hustote vzoriek; porovnanie teoretického modelu (prerušovaná čiara) s: experimentálne stanovenými hodnotami vzoriek z naturálneho (červená bodková čiara) a bielo (modrá bodková čiara) PLA filamentu s 30–100% výplňou, „sendvičových“ vzoriek natural–biely–natural s hrúbkou vrstiev 2 mm (žltá bodková čiara) s 30–100% výplňou a „sendvičov“ bez makroporozity s rozdielnou hrúbkou vrstiev (trojuholník) a opačným usporiadaním vrstiev (biely–natural–biely)

Pevnosť polymérnych pien v trojbodovom ohybe vyjadrili Gibson a Ashby ako:

$$\frac{\sigma_{m,f}}{\sigma_{m,s}} = C_2 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{3/2} \quad (22)$$

kde $\sigma_{m,f}$ a $\sigma_{m,s}$ sú pevnosti v ohybe peny a príslušného pevného materiálu a C_2 je geometrická konštanta experimentálne ustálená na hodnotu $\sim 0,18$. Obr. 49 zachytáva, že namerané hodnoty relatívnej ohybovej pevnosti vzoriek s jeden až dvomi úrovňami hierarchie (bodková čiara) sú pre naturálny (červená) a biely (modrá) filament výrazne vyššie, než hodnoty vypočítané prostredníctvom teoretického modelu (prerušovaná čiara). Vzorky z bielo filamentu dosahovali aj v tomto prípade lepšie výsledky, čo potvrdzuje štvorcový koeficient spoľahlivosti rovný 0,8243. Vyššia úroveň hierarchie (2–3°) pri „sendvičových“ štruktúrach s 30% až 100% výplňou (žltá bodková čiara), prispela k zvýšeniu relatívnej pevnosti, v porovnaní s teoretickým modelom (žltá prerušovaná čiara), pričom hodnoty ležali mierne pod naturálnym a bielym filamentom. Na rozdiel od prechádzajúcich závislostí, hodnoty vykazovali nelineárny charakter, čomu odpovedá aj nízka hodnota štvorcového koeficientu spoľahlivosti (0,674). Najlepšie výsledky boli dosiahnuté pri „sendvičov“ bez makroporozity (trojuholník), kde hodnoty ležali pri vyššej relatívnej hustote a medzi vzorkami neboli zaznamenané výrazné rozdiely hodnôt v závislosti od zmeny hrúbky alebo usporiadania vrstiev. Gradientná štruktúra (kosoštvorec), pripravená prostredníctvom 3D tlače, následne saturovaná a penená, prispela vzhľadom k teoretickému modelu k miernemu zvýšeniu relatívnej ohybovej pevnosti, avšak v porovnaní

s hierarchickými štruktúrami boli dosiahnuté menej uspokojivé výsledky, ktoré ležali pri oveľa nižších hodnotách.



Obr. 49: Graf závislosti relatívnej pevnosti v ohybe na relatívnej hustote vzoriek; porovnanie teoretického modelu (prerušovaná čiara) s: experimentálne stanovenými hodnotami vzoriek z naturálneho (červená bodková čiara) a bielo (modrá bodková čiara) PLA filamentu s 30–100% výplňou, „sendvičových“ vzoriek natural–biely–natural s hrúbkou vrstiev 2 mm (žltá bodková čiara) s 30–100% výplňou a „sendvičov“ bez makroporozity s rozdielnou hrúbkou vrstiev (trojuholník) a opačným usporiadaním vrstiev (biely–natural–biely)

Na základe uvedených dát možno teda usúdiť, že tvar a rozloženie pórov výrazne ovplyvňovali deformačnú odozvu materiálu pri pôsobení vonkajšieho mechanického napätia. Zároveň z obr. 45–47 vyplýva, že mikroporozita, vytvorená v priebehu procesu saturácie a penenia, prispela k zlepšeniu mechanických vlastností oveľa efektívnejšie, v porovnaní s 3D tlačou makroporozitou. Pri interpretácii výsledkov s teoretickými modelmi je potrebné brať do úvahy miernu nepresnosť, nakoľko póry vytvorené behom saturácie neboli kubické, ale prevažne vajcovité (viď kapitola 5.4).

6 ZÁVER

Pomocou 3D tlače, následnej saturácie a penenia, boli pripravené telieska v tvare trámikov s uniformnou pórovitosťou (jedna úroveň), dvoj-úrovňovou a troj-úrovňovou hierarchiou a gradientnou štruktúrou. Išlo predovšetkým o vzorky z naturálneho a bieleho PLA filamentu, ktoré boli na základe experimentov vyhodnotené za najúčinnějšíe pri tvorbe celulárnej štruktúry. Trámiky sa vyznačovali buď mikroporozitou, pripravenou prostredníctvom penenia, alebo makroporozitou s výplňou 30–80 %, zavedenou behom 3D tlače. Na základe daných stupňov porozity bolo docielené vytvorenie rôznych úrovní hierarchie: (i) jedna úroveň (mikroporozita), (ii) dve úrovne (makroporozita a mikroporozita) a dve úrovne „sendvič“ (dva typy mikroporozity), (iii) tri úrovne „sendvič“ (dva typy mikroporozity a makroporozita). Gradientné vzorky sa vyznačovali siedmimi úrovňami porozity, kde šesť stupňov bolo pripravených 3D tlačou a jeden stupeň penením.

Za optimálne podmienky saturácie bola stanovená teplota 15 °C, tlak 5 MPa a doba absorpcie CO₂ 72 h. Podľa schopnosti tvorby pórov, určenej zo SEM snímok, rozmerovej analýzy a mechanickej skúšky v trojbodovom ohybe, bola stanovená teplota penenia v silikónovom oleji na 130 °C pri čase 60 s. Z TGA analýzy bola zistená prítomnosť určitého podielu plniva v daných filamentoch, ktorá však nebola zaznamenaná pomocou SEM analýzy, ale na základe rozdielného vplyvu na vypenenú štruktúru, pri filamentoch s rovnakými vlastnosťami, kde bola ich prítomnosť potvrdená.

Druhá časť experimentu bola venovaná výsledkom z mechanickej skúšky v trojbodovom ohybe, pomocou ktorých bolo možné porovnať efektívnosť a vplyv odlišnej štruktúry a stupňa hierarchie. Zavedenie mikroporozity malo za následok zníženie hustoty, modulu pružnosti a pevnosti v ohybe, za súčasného predĺženia oblasti plateau a zvýšenia hodnoty deformačnej práce. Rovnaký priebeh bol zaznamenaný aj pri zvyšovaní úrovni hierarchie, no po vzťahnutí daných hodnôt na hustotu vzoriek došlo k obráteniu trendu, čím bola preukázaná vyššia odolnosť celulárneho materiálu voči vonkajšiemu mechanickému namáhaniu. Určenie najefektívnejšej štruktúry nebolo príliš jednoznačné, nakoľko dochádzalo k prienikom medzi jednotlivými intervalmi hodnôt. Vplyv rôznej hrúbky a odlišného usporiadania vrstiev bol v prípade „sendvičových“ vzoriek zanedbateľný. Zavedenie tretej úrovne hierarchie do týchto štruktúr prinieslo výrazné zlepšenie výsledkov, a to najmä v prípade vzorky s 30% výplňou, kedy pevnosť dosahovala $(73,29 \pm 0,07)$ MPa/g·cm⁻³, deformácia pri porušení $(12,53 \pm 1,43)$ % a deformačná energia $(1,36 \pm 0,01)$ J/g·cm⁻³. Zároveň sa preukázal výrazný vplyv bieleho filamentu na tvorbu rovnomernej pórovitej štruktúry, nakoľko pri vzorkách s dvomi úrovňami hierarchie s 30% výplňou boli dosiahnuté porovnateľné hodnoty ako v prípade troj-úrovňovej hierarchie. V porovnaní s gradientnými štruktúrami došlo aj napriek kratšej oblasti plateau k výraznému zvýšeniu pevnosti a deformačnej práce.

Prípravou daných štruktúr došlo k spojeniu odlišných materiálových závislostí, čím bolo získané zvýšenie pevnosti v ohybe za súčasného zvýšenia húževnatosti, čo je hlavným cieľom pri tvorbe hierarchických štruktúr. Takto pripravené polymérne materiály zároveň predstavujú určitý prínos do danej oblasti výskumu, čo dokazovali i vyššie hodnoty modulu pružnosti a pevnosti v ohybe, v porovnaní s teoretickými modelmi od Gibsona a Ashby. Rovnako bolo preukázané, že rozhodujúcim faktorom pri deformačnom správaní je aj tvar, geometria a rozloženie pórov. Z danej práce vyplýva, že mikroporozita pripravená vypenením zlepšuje mechanické vlastnosti efektívnejšie, v porovnaní s makroporozitou, získanou prostredníctvom 3D tlače.

Ako ďalším krokom by bolo vhodné pri príprave hierarchických celulárnych materiálov prostredníctvom 3D tlače preskúmať závislosť teploty vyhrievacej podložky na morfológickú povahu vzoriek a obmedziť tvorbu defektov, vytvorených v dôsledku teplotného gradientu v priereze štruktúry, použitím „komory“, vhodnej na zabránenie úniku tepla z povrchových vrstiev trámiku. Rovnako by mohla byť pozornosť upriamená na použitie iných typov filamentov, obsahujúcich určitý podiel plniva a podrobnejšie preskúmanie týchto plnív pri ich vplyve na samotnú tvorbu odlišnej poréznej štruktúry. Zároveň by bolo vhodné preveriť vplyv množstva vzoriek a ich konkrétnej pozície v saturačnej komore na samotnú absorpciu CO₂ a rovnako aj vplyv peniacej formy na difúziu CO₂ zo vzorky.

7 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] FAN-LONG, Jin, Zhao MIAO, Park MIRA a Park SOO-JIN, 2019. Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review. *Polymers (Basel)* [online]. **11**(6), 953 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.3390/polym11060953. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6631771/>
- [2] LIMENG, Chen, Rende DENIZ, Schadler LINDA S. a Ozisik RAHMI, Polymer nanocomposite foams. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2013, **1**(12), 3837 [cit. 2020-01-21]. DOI: 10.1039/c2ta00086e. ISSN 2050-7488, 2050-7496. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ta/c2ta00086e/unauth#!divAbstract>
- [3] HEATH, Daniel E. a Stuart L. COOPER, 2013. A - Polyurethanes. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* [online]. 3rd ed. Elsevier Inc. [cit. 2020-01-23]. ISBN 978-0-12-374626-9. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080877808000097>
- [4] Polyurethane, 2020. *How Products Are Made* [online]. Advameg [cit. 2020-01-21]. Dostupné z: <http://www.madehow.com/index.html>
- [5] KIRK, Raymond a Donald OTHMER, 1997. *Encyclopedia of Chemical Technology: Foamed Plastics*. New York: Wiley. ISBN 978-0-471-52693-3.
- [6] KHEMANI, Kishan C., 1997. Polymeric Foams: An Overview. *Polymeric Foams*. Washington, DC: American Chemical Society. ISBN 978-0-8412-3516-8 978-0-8412-1633-4.
- [7] ABOLFAZL, Mohebbi, Mighri FREJ, Ajji ABDELLAH a Rodrique DENIS, 2015. : Current Issues and Challenges in Polypropylene Foaming: A Review. *Cellular Polymers*. **34**(6), 299-338. DOI: 10.1177/026248931503400602. ISSN 0262-4893. Dostupné také z: <http://www.polymerjournals.com/pdfdownload/1210170.pdf>
- [8] LEE, L. James, Changchun ZENG, Xia CAO, Xiangming HAN, Jiong SHEN a Guojun XU, 2005. Polymer nanocomposite foams. *Composites Science and Technology* [online]. USA: Elsevier, **65**(15-16), 2344-2363 [cit. 2020-01-21]. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.06.016. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266353805002253>
- [9] Closed Cell vs. Open Cell Foam, 2020. In: *Wriapplications: Residential foam insulation* [online]. WRI Applications [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: <https://wriapplications.com/residential-foam-insulation/close-cell-vs-open-cell/>
- [10] ALTAN, Mihrigul, 2018. Thermoplastic Foams: Processing, Manufacturing, and Characterization. *Polymerization* [online]. Turkey [cit. 2020-01-21]. DOI: 10.5772/intechopen.68265. ISBN 978-953-51-4044-3. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/recent-research-in-polymerization/thermoplastic-foams-processing-manufacturing-and-characterization>
- [11] GUILONG, Wang, Zhao GUOQUN, Zhang LEI, Mu YUE a Park CHUL, 2018. Lightweight and tough nanocellular PP/PTFE nanocomposite foams with defect-free surfaces obtained using in situ nanofibrillation and nanocellular injection molding. *Chemical Engineering Journal* [online]. Elsevier, **350**, 1-11 [cit. 2020-01-21]. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.161. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718309768#f0055>
- [12] OKOLIEOCHA, Chimezie, Daniel RAPS, Kalavani SUBRAMANIAM a Volker ALTSTÄDT, 2015. Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions – A review. *European Polymer Journal* [online]. Elsevier, **73**, 500-519 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.11.001. ISSN 00143057. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305715300446>

- [13] Polylactic acid: Production, Properties, 2020. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2020-02-15]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid
- [14] ROGERS, Tony, 2015. *Creative Mechanisms: Everything You Need To Know About Polylactic Acid (PLA)* [online]. [cit. 2020-02-15]. Dostupné z: <https://www.creativemechanisms.com/blog/learn-about-poly-lactic-acid-pla-prototypes>
- [15] P. BRANNIGAN, Ruairí a Andrew P. DOVE, 2017. Synthesis, properties and biomedical applications of hydrolytically degradable materials based on aliphatic polyesters and polycarbonates. *Biomaterials Science* [online]. Royal Society of Chemistry, **5**(1), 9-21 [cit. 2020-02-15]. DOI: 10.1039/c6bm00584e. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/bm/c6bm00584e#!divAbstract>
- [16] LANDROCK, Arthur H., 1995. Thermosetting foams. *HANDBOOK OF PLASTIC FOAMS: Types, Properties, Manufacture and Applications* [online]. USA: Noyes Publications, 11-13 [cit. 2020-01-22]. ISBN 9780815517658. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=sk&lr=&id=RM8Qm6a5QGgC&oi=fnd&pg=PP1&dq=properties+of+thermoplastic+foam&ots=r_DwMyGiAJ&sig=MztN3BhtKArz3tsf2oUy77ctxJM&redir_esc=y#v=onepage&q=properties%20of%20thermoplastic%20foam&f=false
- [17] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁNEK, 2000. *Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. dopl. vyd. Praha: Sobotáles. ISBN 80-85920-72-7.
- [18] WANG, Yuanlong, Zheng-dong MA a Liangmo WANG, 2016. A finite element stratification method for a polyurethane jounce bumper. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* [online]. **230**(7), 983-992 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1177/0954407015602578. ISSN 0954-4070, 2041-2991. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/282394078_A_finite_element_stratification_method_for_a_polyurethane_jounce_bumper
- [19] HENG, Liping, Bin WANG, Muchen LI, Yuqi ZHANG a Lei JIANG, 2013. Advances in Fabrication Materials of Honeycomb Structure Films by the Breath-Figure Method. *Materials (Basel)* [online]. **6**(2), 460-482 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.3390/ma6020460. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5452082/>
- [20] URBANSKI, Tomasz, *3D Honeycomb Structure* [online]. In: . [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: <https://www.pinterest.com/pin/568438784201225933/>
- [21] HUIMIN, Guo, Nicolae ANDREI a Kumar VIPIN, 2015. Solid-state poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofoams. Part II: Low-temperature solid-state process space using CO₂ and the resulting morphologies. *Polymer* [online]. Elsevier, **70**, 231-241 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.06.031. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386115300501>
- [22] TAKUMI, Ono, Wu XUELI, Furuya TAKESHI a Yoda SATOSHI, 2019. Development of a rapid decompression system for nanocellular foaming at 100 MPa. *The Journal of Supercritical Fluids* [online]. Elsevier, **149**, 26-33 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.03.015. ISSN 08968446. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844618308052>
- [23] XIANG, Xu, Chul B. PARK, Xu DONGLAI a Pop-Iliev REMON, 2003. Effects of die geometry on cell nucleation of PS foams blown with CO₂. *Polymer Engineering & Science* [online]. **43**(7), 1378-1390 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1002/pen.10117. ISSN 0032-3888, 1548-2634. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.10117>

- [24] ALIHA, M.R.M., E. LINUL, A. BAHMANI a L. MARSAVINA, 2018. Experimental and theoretical fracture toughness investigation of PUR foams under mixed mode I+III loading. *Polymer Testing* [online]. Elsevier Ltd., **67**, 75-83 [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142941817317051>
- [25] *Characterization of polymeric foams* [online], 2009. Eindhoven: University of Technology [cit. 2020-01-22]. Dostupné z: http://www.mate.tue.nl/mate/pdfs/10702_sec.pdf
- [26] RIDHA, Muhammad, 2007. *MECHANICAL AND FAILURE PROPERTIES OF RIGID POLYURETHANE FOAM UNDER TENSION* [online]. Singapore [cit. 2020-01-22]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/48633117.pdf>. Disertace. National university of Singapore.
- [27] JANČÁŘ, Josef, 2019. *Mechanika a porušování materiálů: Napětové pole v okolí trhliny*. Vysoké učení technické v Brně.
- [28] Fracture mechanics, 2019. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Fracture_mechanics
- [29] MARSAVINA, Liviu a Tomasz SADOWSKI, 2008. Dynamic fracture toughness of polyurethane foam. *Polymer Testing* [online]. Elsevier Ltd., **27**(8), 941-944 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2008.08.006. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142941808001335>
- [30] DUTTA, Aastha S., 2018. 2 - Polyurethane Foam Chemistry. *Recycling of Polyurethane Foams* [online]. Applied Science Publishers, 17-27 [cit. 2020-01-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323511339000024>
- [31] ROHLEDER, Martin a Fabian JAKOB, 2016. 2 - Foam Injection Molding. *Specialized Injection Molding Techniques* [online]. Elsevier, 53-106 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/B978-0-323-34100-4.00002-X. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978032334100400002X>
- [32] REGLERO RUIZ, José Antonio, Michel VINCENT, Jean-François AGASSANT, Tarik SADIK, Caroline PILLON a Christian CARROT, 2015. Polymer foaming with chemical blowing agents: Experiment and modeling. *Polymer Engineering & Science* [online]. **55**(9), 2018-2029 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1002/pen.24044. ISSN 00323888. Dostupné z: <https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-01102122/document>
- [33] FOREST, C., P. CHAUMONT, P. CASSAGNAU, B. SWOBODA a P. SONNTAG, 2015. Polymer nano-foams for insulating applications prepared from CO₂ foaming. *Progress in Polymer Science* [online]. Elsevier, **41**, 122-145 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.07.001. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670014000689>
- [34] HANDA, Yasunobu a Zhiyi ZHANG, 2000. New technique for measuring retrograde vitrification in polymer-gas systems and for making ultramicrocellular foams from the retrograde phase. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics* [online]. **38**(5), 716 - 725 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(20000301)38:5. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/227667419_New_technique_for_measuring_retrograde_vitrification_in_polymer-gas_systems_and_for_making_ultramicrocellular_foams_from_the_retrograde_phase
- [35] NAWABY, A Victoria, Y Paul HANDA, Xia LIAO, Yamamoto YOSHITAKA a Mizumoto TOMOHIRO, 2007. Polymer-CO₂ systems exhibiting retrograde behavior and formation of nanofoams. *Polymer International* [online]. **56**(1), 67-73 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1002/pi.2112. ISSN 09598103, 10970126. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pi.2112>

- [36] JANČÁŘ, Josef, 2018. *Fyzika polymerů: Krystalizace polymerů: Termodynamika nukleace*. Vysoké učení technické v Brně.
- [37] GUO, Huimin a Vipin KUMAR, 2015. Solid-state poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofoams. Part I: Low-temperature CO₂ sorption, diffusion, and the depression in PMMA glass transition. *Polymer* [online]. Elsevier Ltd., **57**, 157-163 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.12.029. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114011288>
- [38] LEUNG, Siu Ning Sunny, 2009. *MECHANISMS OF CELL NUCLEATION, GROWTH, AND COARSENING IN PLASTIC FOAMING: THEORY, SIMULATION, AND EXPERIMENT* [online]. Toronto [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/19285/6/Leung_Siu_NS_200911_PhD_thesis.pdf. Disertace. University of Toronto.
- [39] DRENCKHAN, Wiebke a Arnaud SAINT-JALMES, 2015. The science of foaming. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. Elsevier B.V., **222**, 228-259 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1016/j.cis.2015.04.001. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868615000603>
- [40] SALERNO, Aurelio a Concepción DOMINGO, 2019. Polycaprolactone foams prepared by supercritical CO₂ batch foaming of polymer/organic solvent solutions. *The Journal of Supercritical Fluids* [online]. Elsevier, **143**, 146-156 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/j.supflu.2018.08.006. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844618304030>
- [41] DING, WeiDan, Takashi KUBOKI, Anson WONG, Chul B. PARK a Mohini SAIN, 2015. Rheology, thermal properties, and foaming behavior of high d -content polylactic acid/cellulose nanofiber composites. *RSC Advances* [online]. **5**(111), 91544-91557 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1039/C5RA16901A. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA16901A>
- [42] LIU, Peisheng a Guo-Feng CHEN, 2014. *Porous Materials: Processing and Applications: Mold Pressing* [online]. USA: Elsevier Inc. [cit. 2020-01-23]. ISBN 978-0-12-407788-1. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=KwJ0AwAAQBAJ&pg=PA364&lpg=PA364&dq=production+polymer+foam+by+mold+pressing&source=bl&ots=6yoTvwdbSY&sig=ACfU3U172UpEEKIfGf8rnJZecgewEJQ8EA&hl=sk&sa=X&ved=2ahUKEwiQgf6K94XnAhX8XRUIHbipDDsQ6AEwCnoECAwQAQ#v=onepage&q=production%20polymer%20foam%20by%20mold%20pressing&f=false>
- [43] LI, Zhengkun, Yingbin JIA a Shibing BAI, 2018. Polysulfone foam with high expansion ratio prepared by supercritical carbon dioxide assisted molding foaming method. *RSC Advances* [online]. The Royal Society of Chemistry, **8**(6), 2880-2886 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1039/C7RA11760D. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c7ra11760d#!divAbstract>
- [44] Structural Foam Injection Molding Process, 2010. *Wilmington Machinery* [online]. [cit. 2020-01-22]. Dostupné z: <http://www.wilmingtonmachinery.com/structural-foam-injection-molding-process/>
- [45] TROMM, Mike, Vahid SHAAAYEGAN, Chongda WANG, Hans-Peter HEIM a Chul B. PARK, 2019. Investigation of the mold-filling phenomenon in high-pressure foam injection molding and its effects on the cellular structure in expanded foams. *Polymer* [online]. Elsevier, **160**, 43-52 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.11.006. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386118310243>
- [46] PENG, Xiang-Fang, Lu-Yang LIU, Bin-Yi CHEN, Hao-Yang MI a Xin JING, 2016. A novel online visualization system for observing polymer extrusion foaming. *Polymer Testing* [online]. China: Elsevier, **52**, 225-233 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.04.023. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142941815302506>

- [47] MEYERS, Marc André, Po-Yu CHEN, Albert Yu-Min LIN a Yasuaki SEKI, 2008. Biological materials: Structure and mechanical properties. *Progress in Materials Science* [online]. Elsevier, **53**(1), 1-206 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2007.05.002. ISSN 00796425. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642507000254>
- [48] MANTIA, Francesco Paolo La, Manuela CERAULO, Maria Chiara MISTRETTA, Luigi BOTTA a Marco MORREALE, 2019. *Materials (Basel)* [online]. **12**(1), 81 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.3390/ma12010081. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6337098/>
- [49] Materials with structural hierarchy, 1993. *Nature* [online]. University of Wisconsin, **361**, 511-515 [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: <http://silver.neep.wisc.edu/~lakes/Hierarch.html>
- [50] *Morphology of Complex Materials: Definition of structural hierarchy* [online], [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: <http://www.eng.uc.edu/~beaucaag/Classes/MorphologyofComplexMaterials/Overview.html>
- [51] Basic Anatomy of a Tendon, 2020. In: *Physiopedia* [online]. UK [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: https://www.physio-pedia.com/Tendon_Anatomy
- [52] YEO, Seon Ju, Min Jun OH a Pil J. YOO, 2019. Structurally Controlled Cellular Architectures for High-Performance Ultra-Lightweight Materials. *Advanced Materials* [online]. John Wiley & Sons, **31**(34), 1803670 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1002/adma.201803670. ISSN 0935-9648, 1521-4095. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201803670>
- [53] ALQASSIM, Ghanim, 2011. *Mechanical Properties of Hierarchical Honeycomb Structures* [online]. Massachusetts [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: https://pdfs.semanticscholar.org/4d16/097f4c68833c5f93d26d51c8b0bbdccb6a98.pdf?_ga=2.29222844.1840890854.1579115026-1076531988.1568788008. Diplomová práce. Northern University.
- [54] WONG, Ling L. C., Pedro M. BAIZ VILLAFRANCA, Angelika MENNER a Alexander BISMARCK. Hierarchical Polymerized High Internal Phase Emulsions Synthesized from Surfactant-Stabilized Emulsion Templates. *Langmuir* [online]. American Chemical Society, 2013, **29**(20), 5952-5961 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1021/la3047643. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la3047643>
- [55] FOULET, Amandine, Marc BIROT, Rénal BACKOV, Guido SONNEMANN a Hervé DELEUZE, 2016. Preparation of hierarchical porous carbonaceous foams from Kraft black liquor. *Materials Today Communications* [online]. Elsevier Ltd., **7**, 108-116 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2016.04.005. ISSN 23524928. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492816300344>
- [56] WANG, Liang, Yu-Ke WU, Fang-Fang AI, Jie FAN, Zhao-Peng XIA a Yong LIU, 2018. Hierarchical Porous Polyamide 6 by Solution Foaming: Synthesis, Characterization and Properties. *Polymers (Basel)* [online]. **10**(12), 1310 [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6401772/>
- [57] YU, Jiaqi, Lin SONG, Feng CHEN, Ping FAN, Li SUN, Mingqiang ZHONG a Jintao YANG, 2016. Preparation of polymer foams with a gradient of cell size: Further exploring the nucleation effect of porous inorganic materials in polymer foaming. *Materials Today Communications* [online]. Elsevier, **9**, 1-6 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2016.08.006. ISSN 23524928. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492816300873>
- [58] LIN-RUEI, Lee, Liu CHIH-TING, Tseng HSIAO-FAN, Lin KUAN-TING, Chu CHIEN-WEI a Chen JIUN-TAI, 2018. Hierarchical Polymer Structures Using Templates and the Modified Breath Figure Method. *Langmuir* [online]. American Chemical Society, **34**(25), 7472-7478 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01381.

- [59] *Fused filament fabrication* [online], 2019. [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: https://reprap.org/wiki/Fused_filament_fabrication
- [60] Fused filament fabrication, 2020. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Fused_filament_fabrication
- [61] CHEN, Yanyu, Tiantian LI, ZianJia JIA, Fabrizio SCARPA, Chun-Wei YAO a Lifeng WANG, 2018. 3D printed hierarchical honeycombs with shape integrity under large compressive deformations. *Materials & Design* [online]. Elsevier Ltd., **137**, 226-234 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.10.028. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264127517309486>
- [62] MARASCIO, Matteo Gregorio Modesto, Jens ANTONS, Dominique P. PIOLETTI a Pierre-Etienne BOURBAN, 2017. 3D Printing of Polymers with Hierarchical Continuous Porosity. *Advanced Materials Technologies* [online]. John Wiley & Sons, **2**(11), 1700145 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1002/admt.201700145. ISSN 2365709X. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/admt.201700145>
- [63] CHEN, Qiyi, Peng-Fei CAO a Rigoberto C. ADVINCULA, 2018. Mechanically Robust, Ultraelastic Hierarchical Foam with Tunable Properties via 3D Printing. *Advanced Functional Materials* [online]. John Wiley & Sons, **28**(21), 1800631 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1002/adfm.201800631. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.201800631>
- [64] GANTENBEIN, Silvan, Kunal MASANIA, Wilhelm WOIGK, Jens P. W. SESSEG, Theo A. TERVOORT a André R. STUDART, 2018. Three-dimensional printing of hierarchical liquid-crystal-polymer structures. *Nature* [online]. **561**, pages226–230 [cit. 2020-01-23]. DOI: 10.1038/s41586-018-0474-7. Dostupné z: <https://phys.org/news/2018-10-d-hierarchical-liquid-crystal-polymer.html>
- [65] DASAN, Arish, Hamada ELSAYED, Jozef KRAXNER, Dusan GALUSEK a Enrico BERNARDO, 2019. Hierarchically porous 3D-printed akermanite scaffolds from silicones and engineered fillers. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. Elsevier Ltd., **39**(14), 4445-4449 [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221919304364>
- [66] PLA Filament, 2020. *Gembird3* [online]. The Netherlands: Gembird Software [cit. 2020-02-15]. Dostupné z: <http://www.gembird3.com/item.aspx?id=9182>
- [67] PRUSA, Josef, 2018. *Prusament PLA by Prusa Polymers: TECHNICAL DATA SHEET* [online]. Prusa Polymers [cit. 2020-02-15]. Dostupné z: https://prusament.com/media/2018/07/PLA_datasheet.pdf
- [68] KOTOUČKOVÁ, Simona, 2019. *STRUKTURA A VLASTNOSTI FYZIKÁLNĚ PĚNĚNÝCH POLYMERNÍCH NANOKOMPOZITŮ: Pyknometrické stanovení hustoty* [online]. Brno [cit. 2020-02-15]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/173479/Struktura%20a%20vlastnosti%20fyzikalne%20penenych%20polymernich%20nanokompozitu.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Petr Lepcio, Ph.D.
- [69] PŘIKRYL, Radek, 2019. *Praktikum ze struktury a vlastností polymerů: Zkouška ohybem* [online]. Vysoké učení technické v Brně [cit. 2020-02-15]. Dostupné z: <https://moodle.vutbr.cz/enrol/index.php?id=212699>
- [70] BÁLKOVÁ, Radka, 2018. *Struktura a vlastnosti polymerních materiálů: Diferenční kompenzační kalorimetrie* [online]. Vysoké učení technické v Brně [cit. 2020-02-15]. Dostupné z: <https://moodle.vutbr.cz/course/index.php?categoryid=230>

- [71] JIA, Shikui, Demei YU, Yan ZHU, Zhong WANG, Ligui CHEN a Lei FU, 2017. Morphology, Crystallization and Thermal Behaviors of PLA-Based Composites: Wonderful Effects of Hybrid GO/PEG via Dynamic Impregnating. *Polymers* [online]. **9**(12), 528 [cit. 2020-02-15]. DOI: 10.3390/polym9100528. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4360/9/10/528>
- [72] KMETTY, Ákos, Katalin LITAUSZKI a Dániel RÉTI, 2018. Characterization of Different Chemical Blowing Agents and Their Applicability to Produce Poly(Lactic Acid) Foams by Extrusion. *Applied Sciences* [online]. **8**(10), 1960 [cit. 2020-02-17]. DOI: 10.3390/app8101960. ISSN 2076-3417. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2076-3417/8/10/1960>
- [73] ZHAI, Wentao, Yoorim KO, Wenli ZHU, Anson WONG a Chul B. PARK, 2009. A Study of the Crystallization, Melting, and Foaming Behaviors of Polylactic Acid in Compressed CO₂: Cold-crystallization and Melting Behavior of PLA Treated by CO₂. *Molecular Sciences* [online]. USA: Multidisciplinary Digital Publishing Institute, **10**(12), 5381–5397 [cit. 2020-02-15]. DOI: 10.3390/ijms10125381. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2802000/>
- [74] ALOYAYDI, Bandar Abdullah, Sivasankaran SUBBARAYAN a Hany AMMAR, 2019. Influence of infill density on microstructure and flexural behavior of 3D printed PLA thermoplastic parts processed by fusion deposition modeling. *Materials Science* [online]. AIMS Press, **6**(6), 1033-1048 [cit. 2020-03-05]. DOI: 10.3934/matricsci.2019.6.1033. Dostupné z: <https://www.aimspress.com/fileOther/PDF/Materials/matricsci-06-06-1033.pdf>
- [75] LIAO, Yuhan, Chang LIU, Bartolomeo COPPOLA, Giuseppina BARRA, Luciano DI MAIO, Loredana INCARNATO a Khalid LAFDI, 2019. Effect of Porosity and Crystallinity on 3D Printed PLA Properties. *Polymers* [online]. **11**(9), 1487 [cit. 2020-03-18]. DOI: 10.3390/polym11091487. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/9/1487>
- [76] GIBSON, Lorna J., Michael F. ASHBY a Brendan A. HARLEY, 2010. *CELLULAR MATERIALS in Nature and Medicine: Structure and mechanics of cellular materials*. USA: Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-19544-7.

8 ZOZNAM SKRATIEK A ZNAČIEK

3D	trojdimenzionálny
AAO	eloxovaný oxid hlinitý
ABS	akrylonitril butadién styrén
BDI	1,4-bután diizokyanát
C	konštanta proporcionality
CBA	chemické nadúvadlo
CNT	uhlíkové nanorúrky
DIW	priame atramentové písanie
DSC	diferenčná skenovacia kalorimetria
E	Youngov modul pružnosti v ohybe
ε_b	deformácia pri zlyhaní
ε_m	deformácia na medzi sklzu
η_L	viskozita tekutiny
F_B	vztlaková sila
FFF	výroba taveného vlákna
γ	povrchové napätie tekutej fáze
H_{cc}	entalpia studenej kryštalizácie
HDT	teplota priehybu pri zaťažení
H-FIM	vysokotlakový proces injekčného formovania peny
HIPE	vysoko-vnútorňý fázovo emulzný
H_m	entalpia topenia
H_m^0	entalpia topenia 100% kryštalického podielu
H_s	aktivačná energia sorpcie
χ	expanzný pomer peny
κ	polomer zakrivenia
L	rozpätie podpier
LCP	kvapalné kryštalické polyméry
L-FIM	nízkotlakový proces injekčného formovania peny
MFR	hmotnostný index toku taveniny
N_0	hustota buniek
p_0	počiatočný tlak plynu v bunke
PA	polyamid
PBA	fyzikálne nadúvadlo
PBT	polybutyléntereftalát

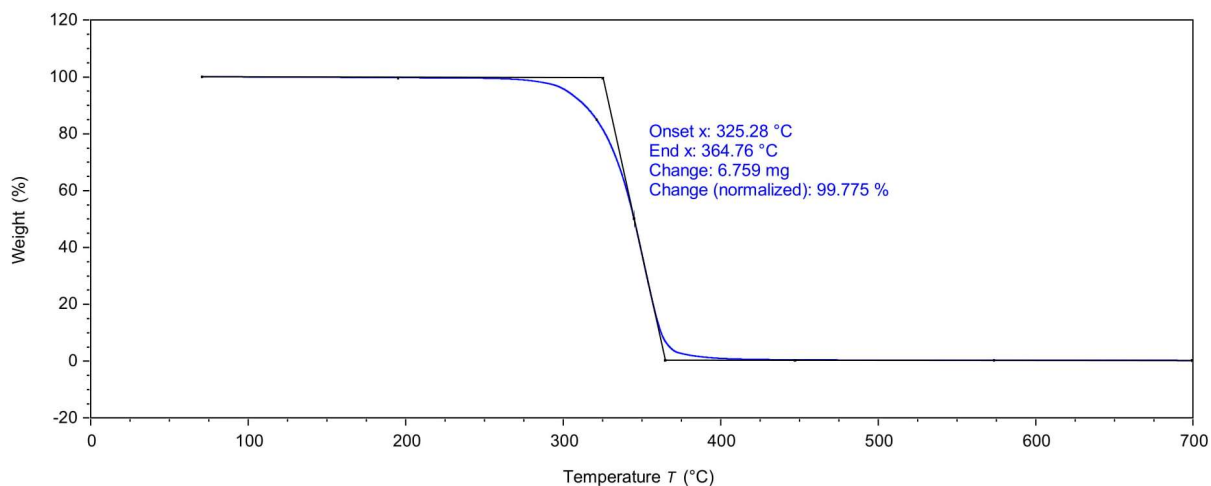
PDLA	poly-D-laktid
PDLLA	poly-DL-laktid
PE	polyetylén
PET	polyetyléntereftalát
PF	polymérna pena
φ	frakcia pevnej látky
ϕ	porozita peny
PLA	kyselina polymliečna
PLLA	poly-L-laktid
PMMA	polymetylmetakrylát
PP	polypropylén
PS	polystyrén
PU	polyuretán
PVA	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
R	plynová konštanta
ROP	polymerizácia za otvorenia kruhu
ρ_0	hustota destilovanej vody
ρ_{nukl}	hustota nukleácie
ρ_{rel}	relatívna hustota peny
ρ_v	hustota vzduchu
S	rozpustnosť plynu
S_0	pre-exponenciálny faktor
SEM	skenovacia elektrónová mikroskopia
sc-CO ₂	superkritický oxid uhličitý
σ_b	napätie pri zlyhaní
σ_m	napätie na medzi sklzu
T_c	teplota studenej kryštalizácie
T_g	teplota sklovitého prechodu
TGA	termogravimetrická analýza
T_m	teplota topenia
W	deformačná energia
w_c	kryštalický podiel
W_{CO_2}	množstvo absorbovaného oxidu uhličitého

9 PRÍLOHY

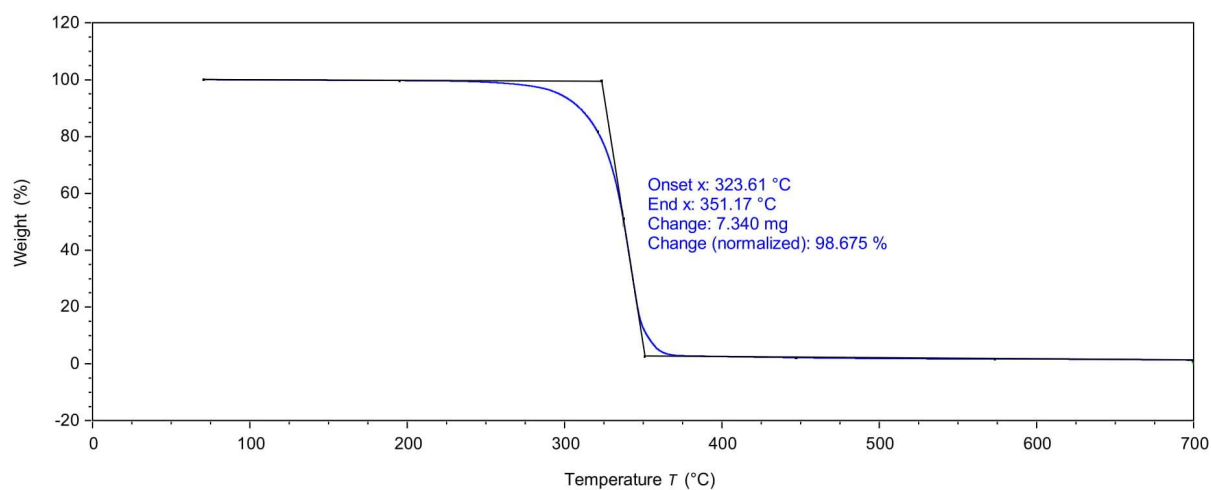
Príloha 1: Charakteristika a použitie vzoriek pripravených pomocou 3D tlačne, saturovaných a penených pri: (1) teplote 5, 10, 15, 25 °C, tlaku 5 MPa po dobu 24, 31, 40, 48, 96 h a teplote 70, 90, 110, 130 °C po dobu 60 s; (2) teplote 25 °C, tlaku 5 MPa po dobu 31h a teplote 130 °C po dobu 60 s; (3) teplote 15 °C, tlaku 5 MPa po dobu 72 h a teplote 130 °C po dobu 60 s

Geometria	Typ filamentu	Rozmery [mm]	Hrúbka vrstiev [mm]	Makroporozita [%]*	Počet úrovní hierarchie po saturácii a penení	Účel
Kocka	Natural ⁽¹⁾	8×8×8	-	-	1	Počiatočné stanovenia saturácie a penenia. Určenie efektívnosti saturácie 3D tlačných PLA vzoriek. Porovnanie vlastností jednotlivých typov filamentov. SEM snímky.
	Transparent ⁽²⁾					
	Biely ⁽²⁾					
	Čierny ⁽²⁾					
Trámik	Natural	6×6×80	-	-	-	Stanovenie mechanických vlastností a porovnanie vzhľadom k vypeneným (hierarchickým) vzorkám.
	Transparent					
	Biely					
	Čierny					
Trámik	Natural ⁽³⁾	6×6×80	-	-	1	
				30 %	2	
				60 %		
80 %						
Trámik	Biely ⁽³⁾	6×6×80	-	-	1	
				30 %	2	
				60 %		
80 %						
Trámik „sendvič“	Nat-biel-nat ⁽³⁾	6×6×80	2,5 – 1 – 2,5	-	2 (1° s 2 podúrovňami)	Stanovenie mechanických vlastností (modul pružnosti a pevnosť v ohybe) a vzájomné porovnanie jednotlivých úrovní hierarchie.
			1,5 – 3 – 1,5	-		
			1 – 4 – 1	-		
			-	-		
			2 – 2 – 2	30 %		
60 %	2°	kde 1° s 2 podúrovňami				
80 %						
Trámik	Biel-nat-biel ⁽³⁾	6×6×80	2 – 2 – 2	-	2 (1° s 2 podúrovňami)	
				Gradient	7	

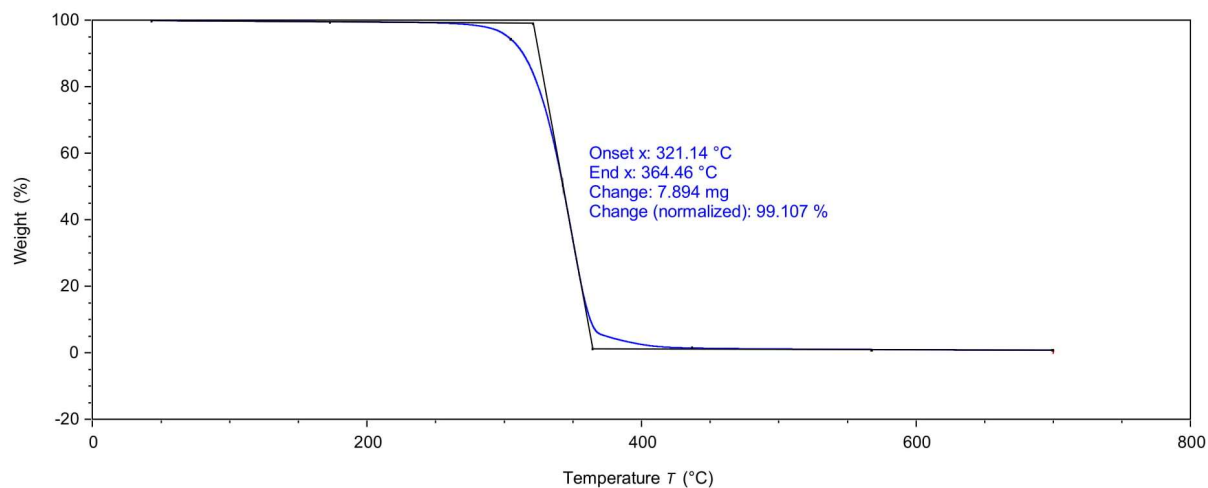
* makroporozita = porozita pripravená pomocou 3D tlačne



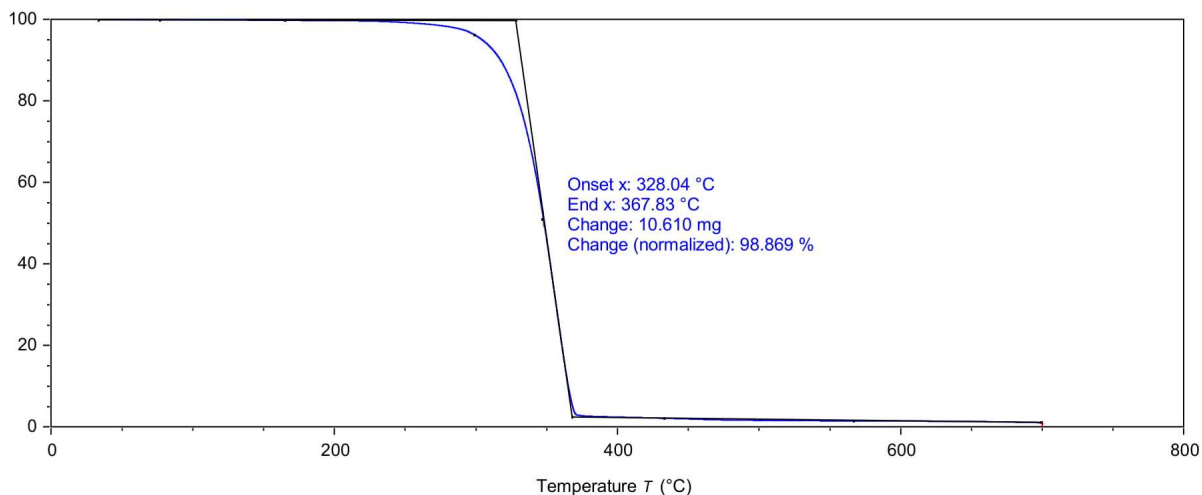
Príloha 2: Graf závislosti hmotnostného podielu vzorky na teplote pri zahrievaní PLA naturálneho filamentu



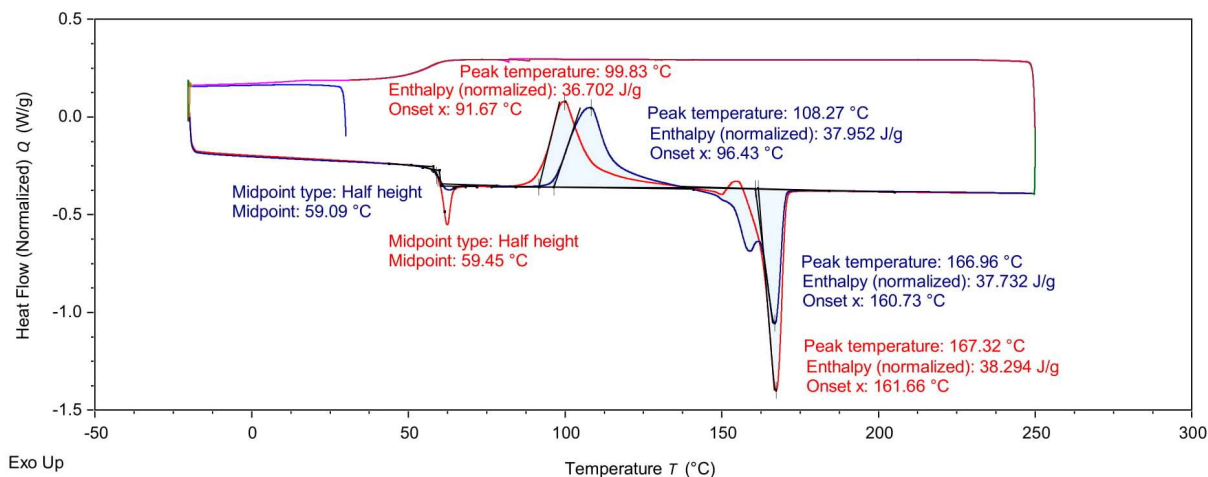
Príloha 3: Graf závislosti hmotnostného podielu vzorky na teplote pri zahrievaní PLA transparentného filamentu



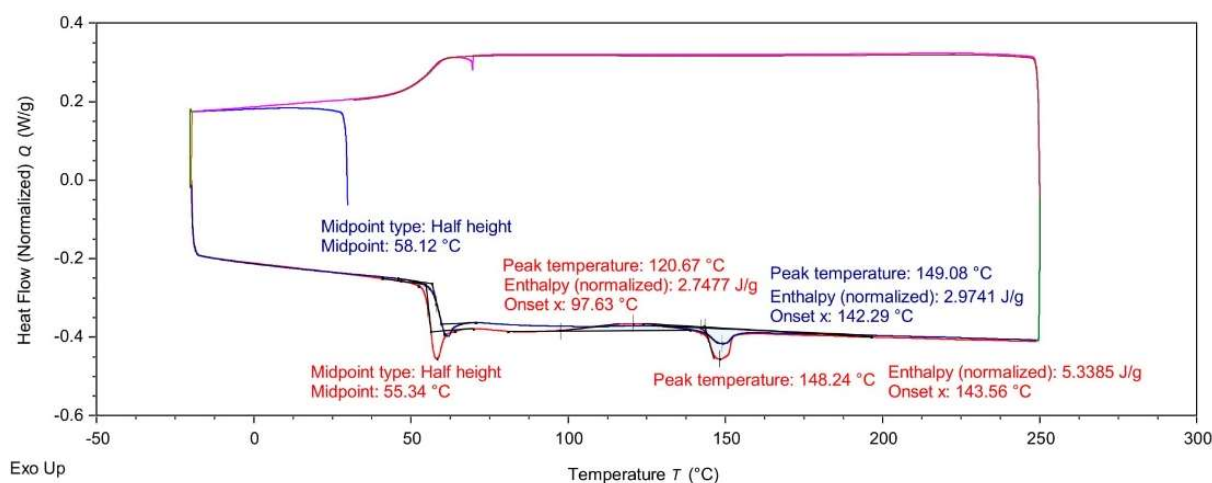
Príloha 4: Graf závislosti hmotnostného podielu vzorky na teplote pri zahrievaní PLA bieleho filamentu



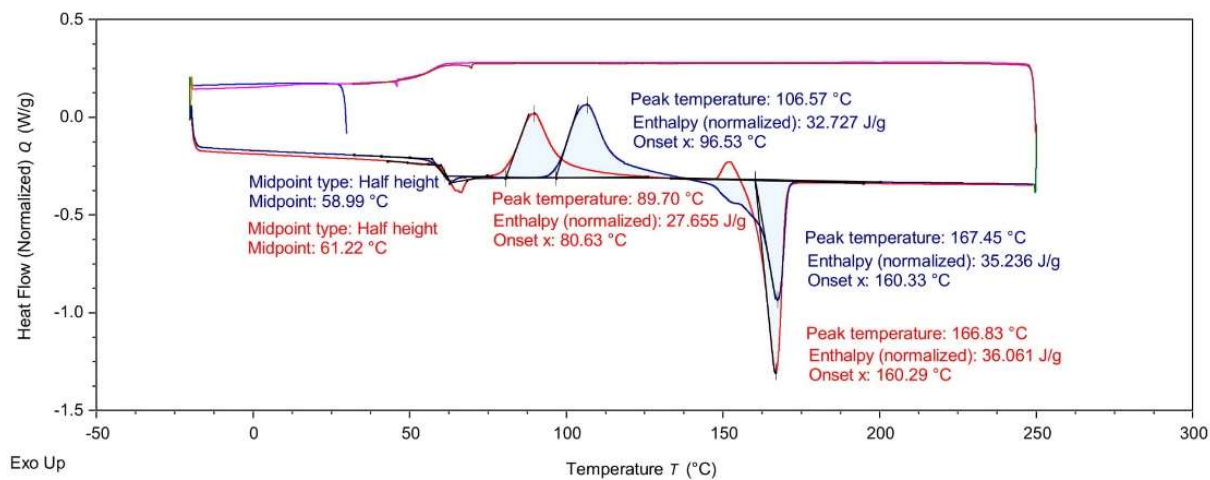
Príloha 5: Graf závislosti hmotnostného podielu vzorky na teplote pri zahrievaní PLA čierneho filamentu



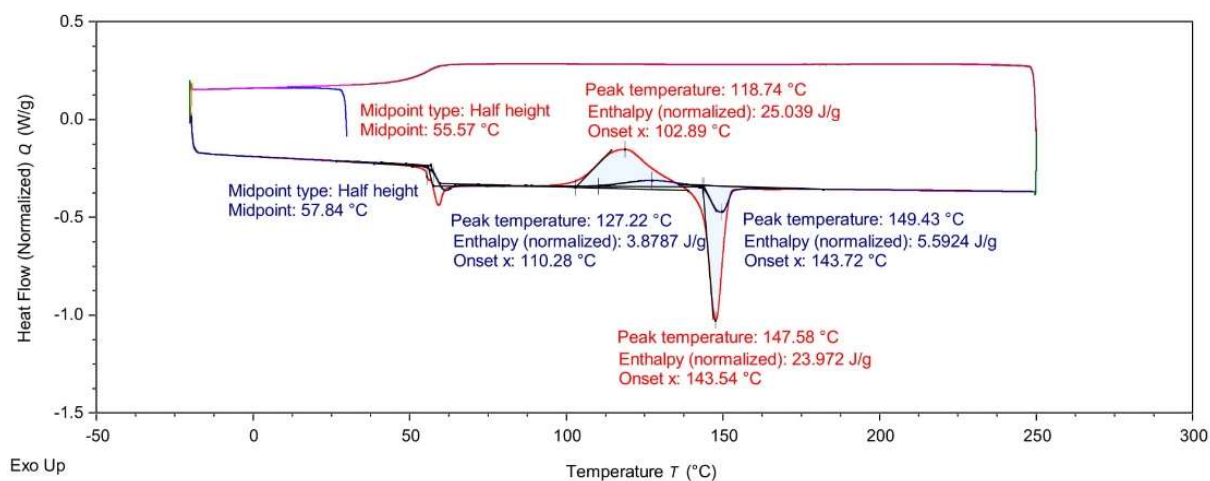
Príloha 6: Graf závislosti tepelného toku na teplote pri zahrievaní PLA naturálneho filamentu



Príloha 7: Graf závislosti tepelného toku na teplote pri zahrievaní PLA transparentného filamentu



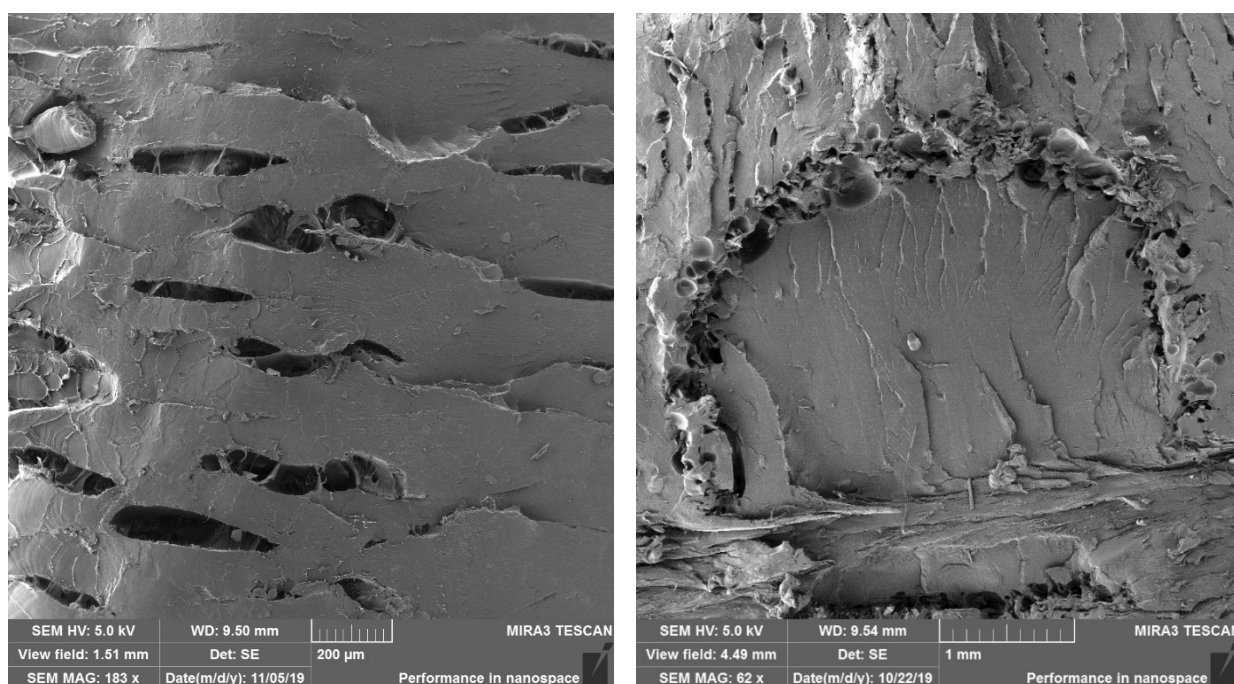
Príloha 8: Graf závislosti tepelného toku na teplote pri zahrievaní PLA bieleho filamentu



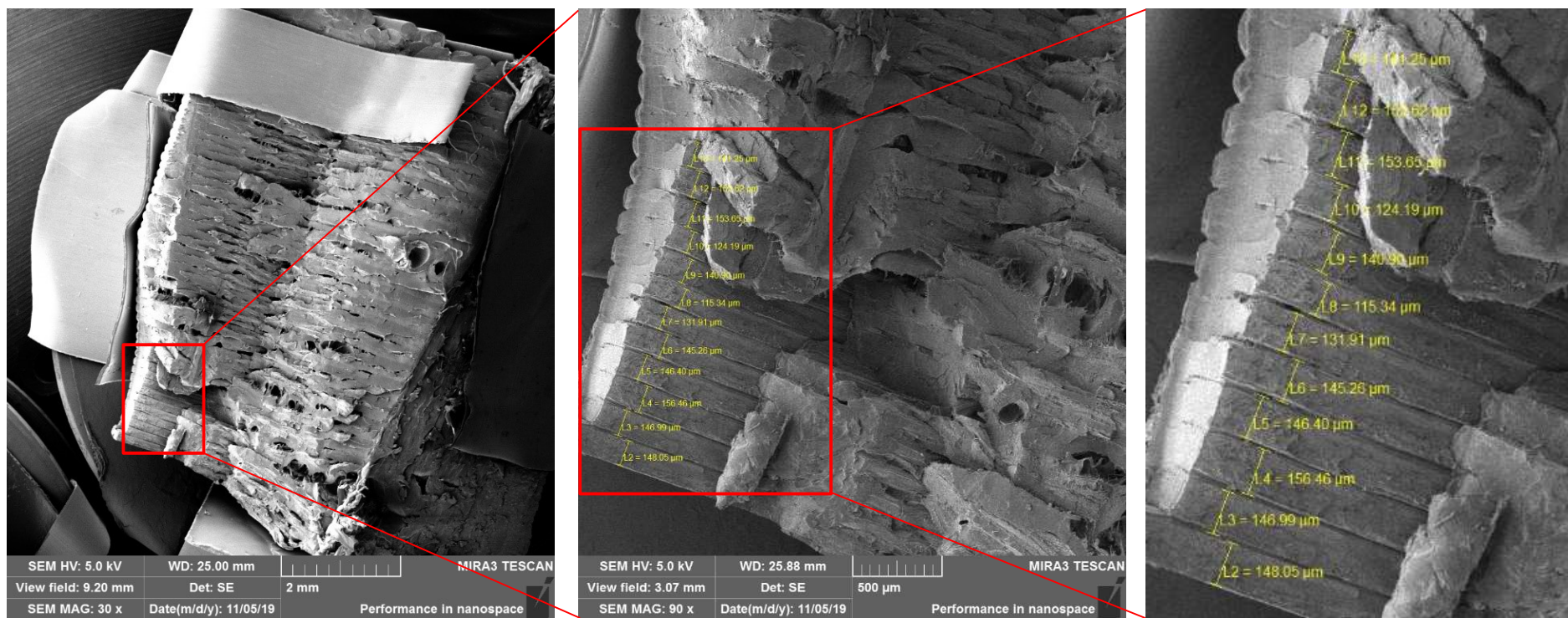
Príloha 9: Graf závislosti tepelného toku na teplote pri zahrievaní čierneho filamentu

Príloha 10: Experimentálne stanovené hodnoty hustoty ρ a absorbovaného množstva CO_2 (W_{CO_2}) v 3D tlačných vzorkách, pripravených z prírodného PLA filamentu, nasýtených pri teplote 5–25 °C a tlaku 5 MPa po dobu 24–96 h a penených 60 s pri teplote 130 °C

Filament	Podmienky saturácie			W_{CO_2} [hm %]	ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
	Teplota [°C]	Tlak [MPa]	Čas [h]		
Natural	25	5	24	$14,68 \pm 0,16$	$1,46 \pm 0,01$
			72	$15,73 \pm 0,06$	$1,23 \pm 0,01$
			96	$18,66 \pm 0,09$	$1,05 \pm 0,01$
	15		24	$20,41 \pm 0,37$	$1,21 \pm 0,01$
			72	$21,42 \pm 0,12$	$0,91 \pm 0,01$
			96	$22,73 \pm 0,14$	$0,81 \pm 0,03$
	10		72	$26,90 \pm 0,14$	$0,85 \pm 0,01$
	5		72	$27,64 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,01$



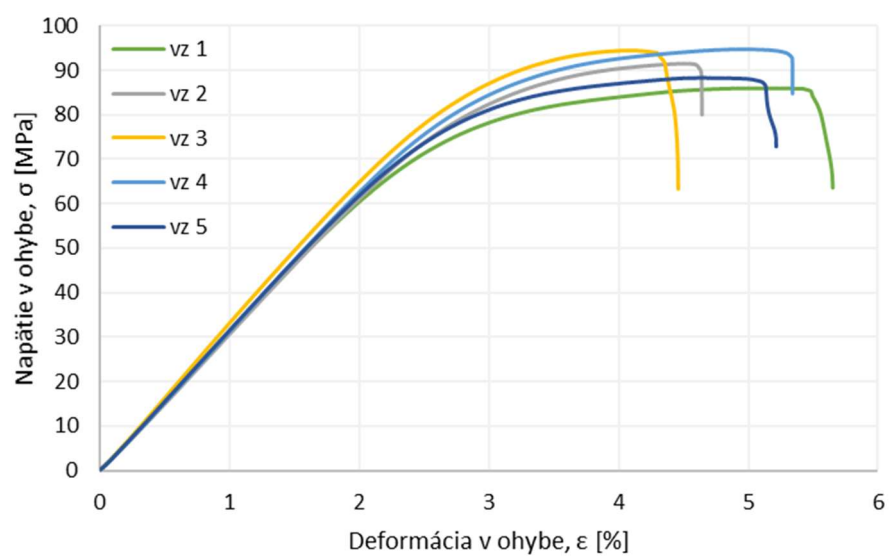
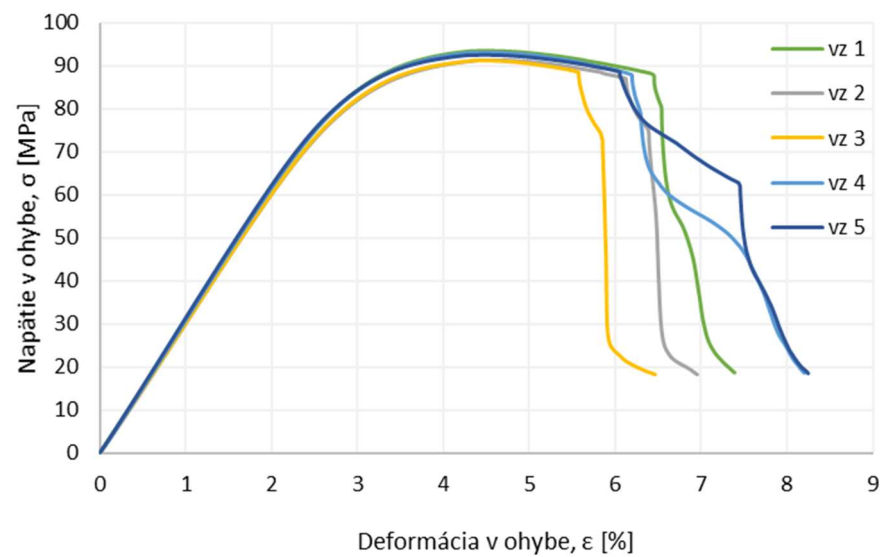
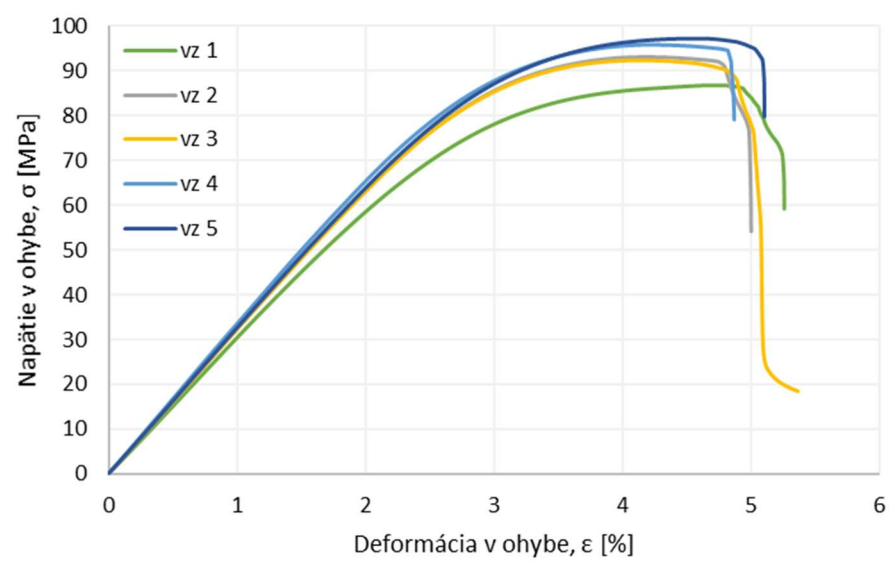
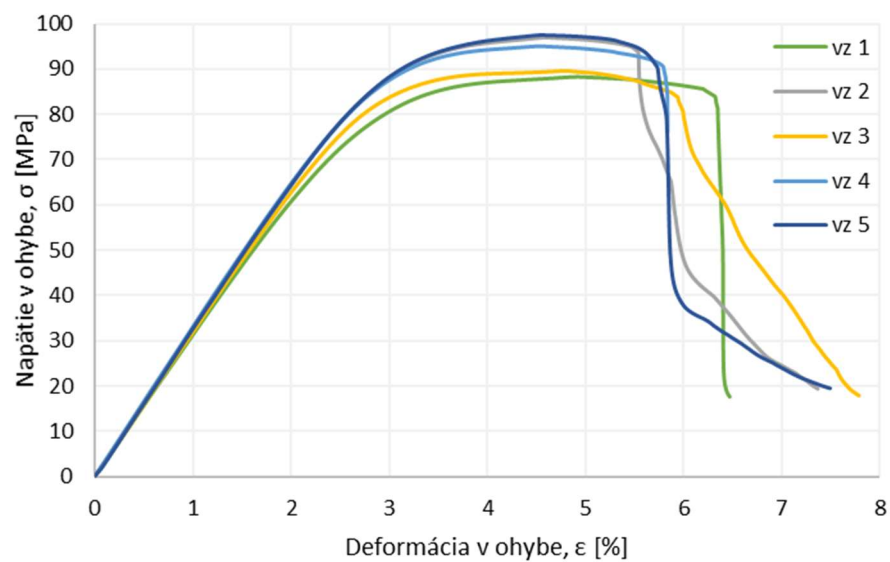
Príloha 11: Snímky lomových plôch vzoriek v tvare kocky nasýtených pri teplote 25 °C a tlaku 5 MPa po dobu 31 h a penených 60 s pri teplote (vľavo) 70 °C (transparentný PLA filament) a (vpravo) 110 °C (čierny PLA filament), zhotovené na SEM pri detekcii sekundárnych elektrónov



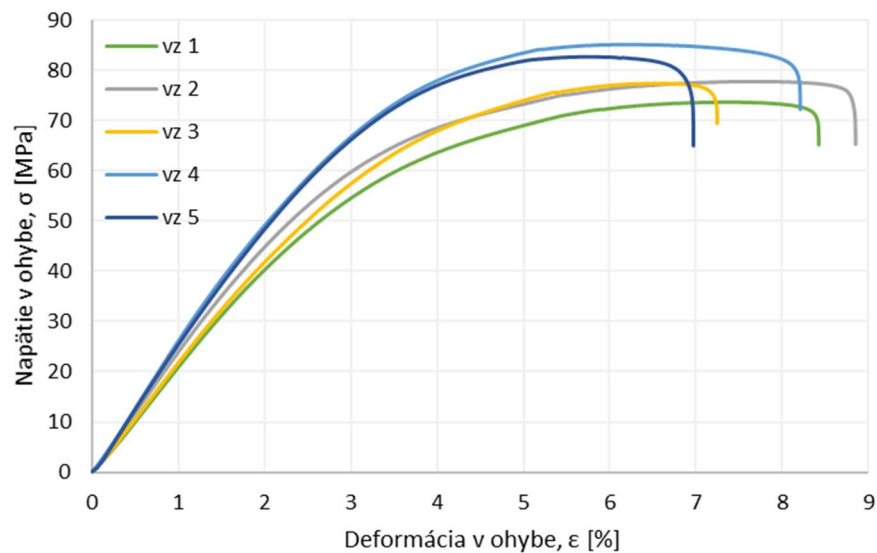
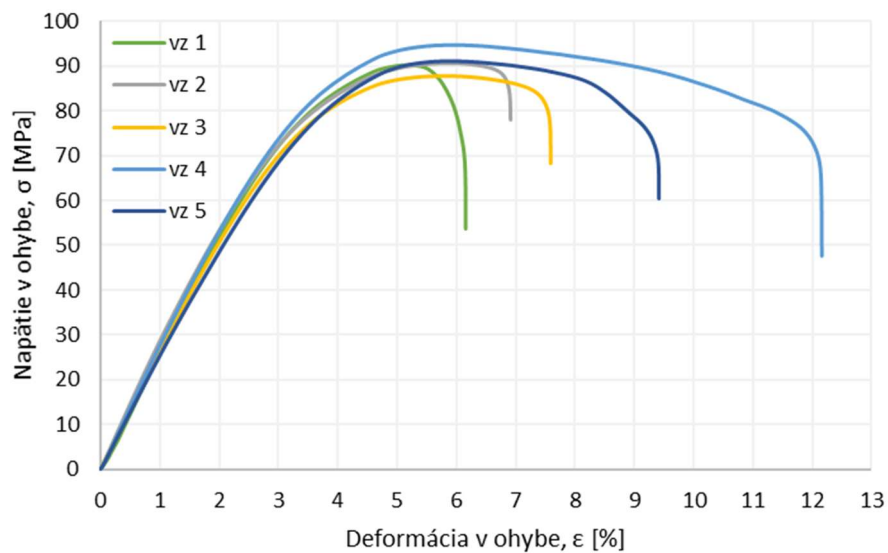
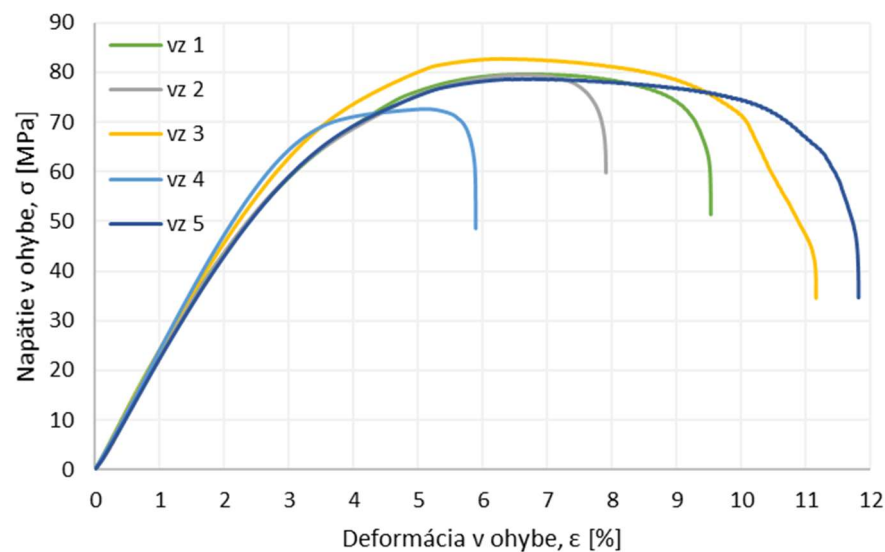
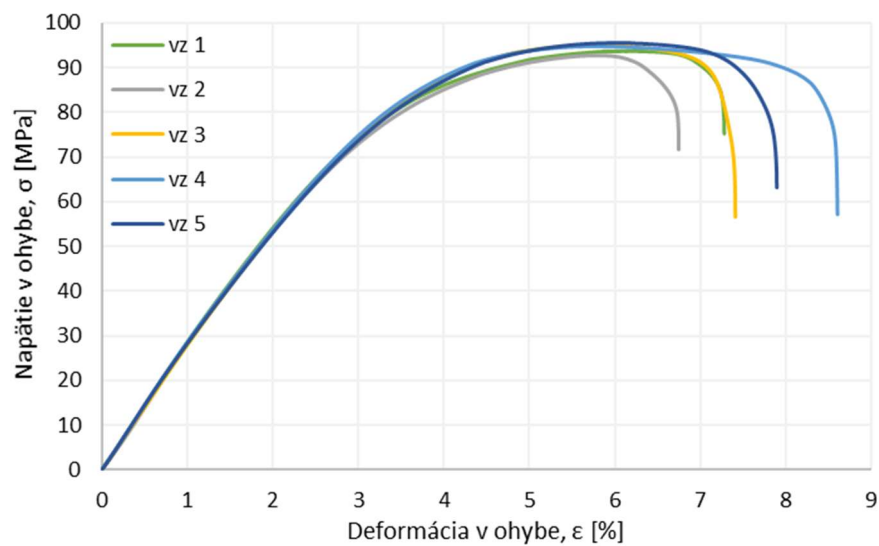
Príloha 12: Snímky lomovej plochy vzorky v tvare kocky z bieleho PLA filamentu saturovaného pri teplote 25 °C a tlaku 5 MPa po dobu 31 h a peneného 60 s pri teplote 90 °C, zhotovené na SEM pri detekcii sekundárnych elektrónov

Príloha 13: Veľkosti pórov v priečnom a pozdĺžnom smere pri teplotách penenia 110 °C a 130 °C

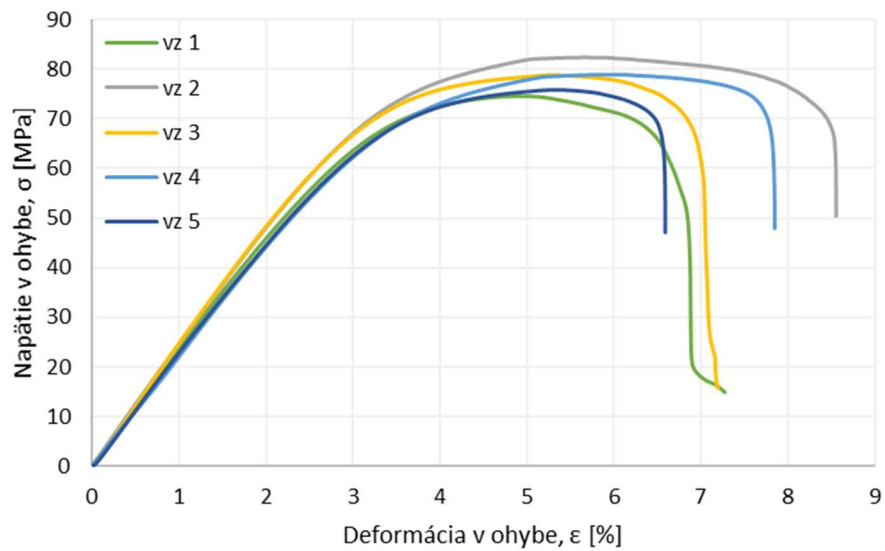
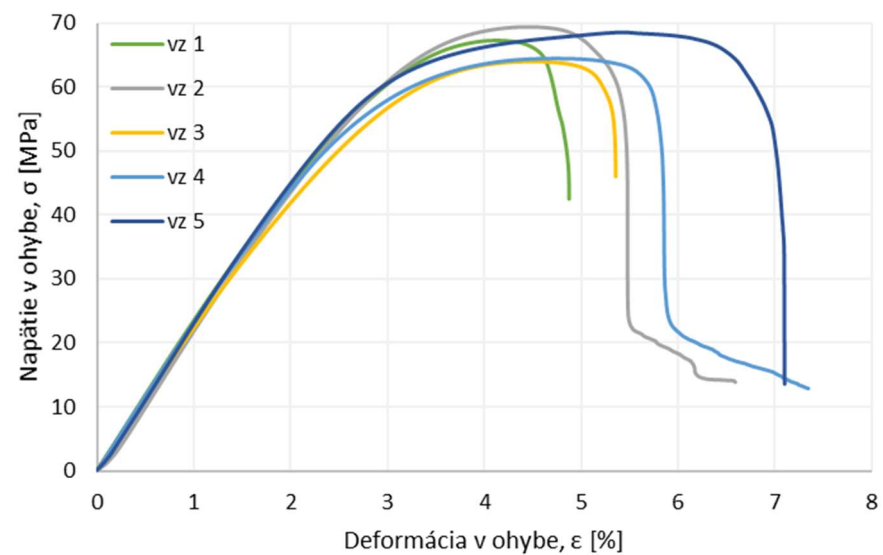
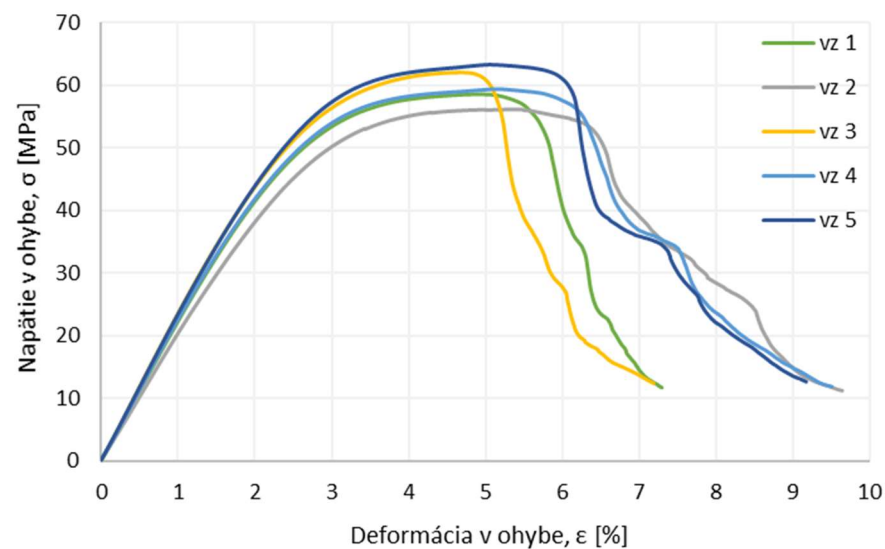
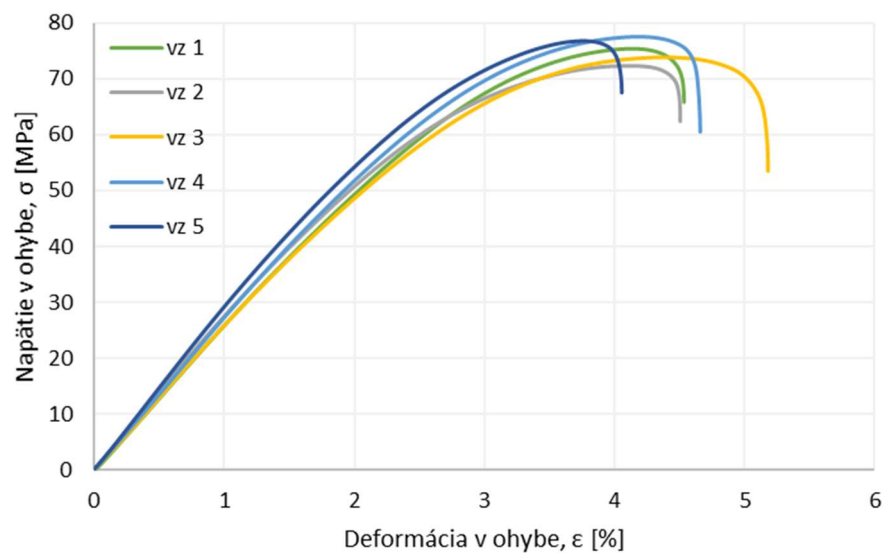
	110 °C				130 °C			
	Malé póry [µm]		Veľké póry [µm]		Malé póry [µm]		Veľké póry [µm]	
	Pozdĺž	Priečne	Pozdĺž	Priečne	Pozdĺž	Priečne	Pozdĺž	Priečne
Naturálny	0,69 ± 0,35	0,39 ± 0,15	258,06 ± 0,27	52,83 ± 5,03	1,63 ± 0,63	1,57 ± 0,50	-	-
Transparentný	3,98 ± 1,62	3,91 ± 3,82	158,58 ± 148,31	125,49 ± 113,36	29,36 ± 20,72	24,23 ± 15,89	103,88 ± 50,07	106,49 ± 74,50
Biely	2,35 ± 0,59	5,28 ± 1,65	-	-	0,41 ± 0,21	0,32 ± 0,10	112,91 ± 53,84	74,46 ± 24,39
Čierny	1,07 ± 0,45	0,79 ± 0,25	115,56 ± 54,57	95,21 ± 61,88	1,11 ± 0,87	0,90 ± 0,74	-	-



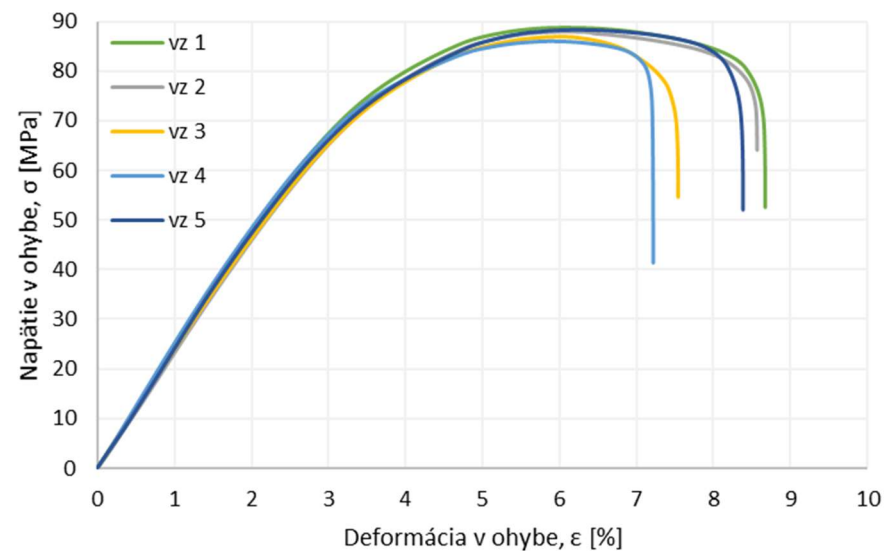
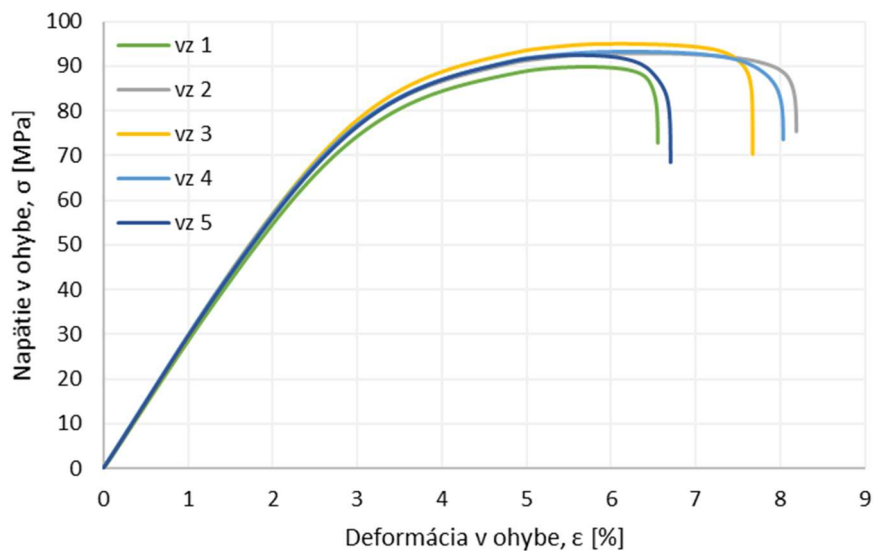
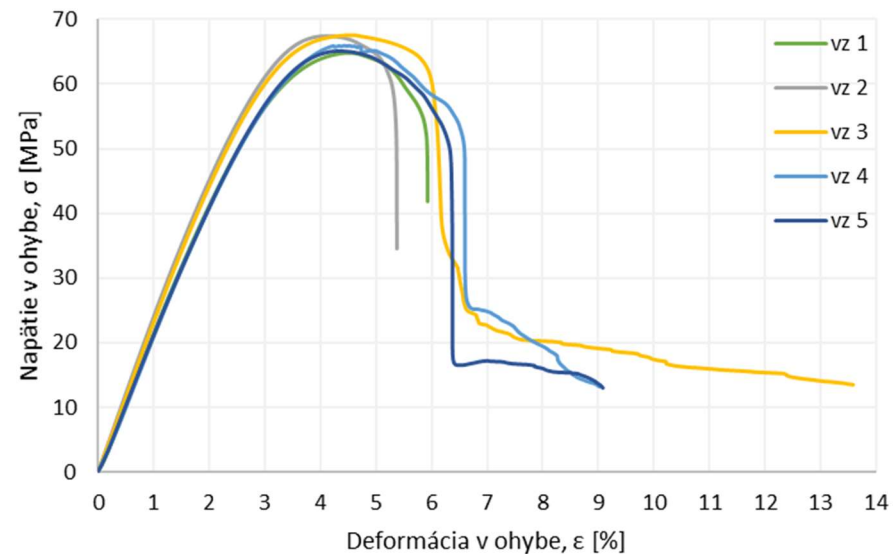
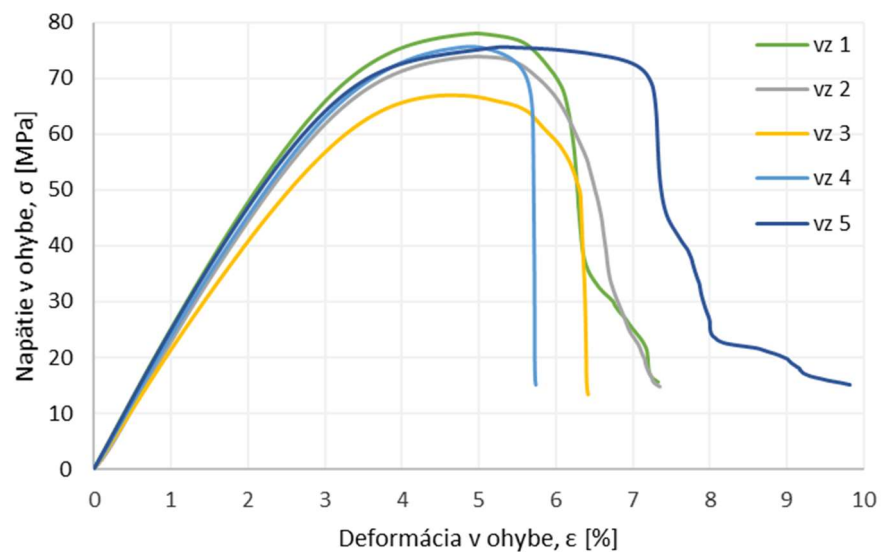
Príloha 14: Graf závislosti napätia na deformácii pri trojbodovom ohybe pre nepenené 3D tlačené vzorky v tvare trámiku z (postupne začínajúc vľavo hore): naturálneho, transparentného, bieleho a čierneho PLA filamentu



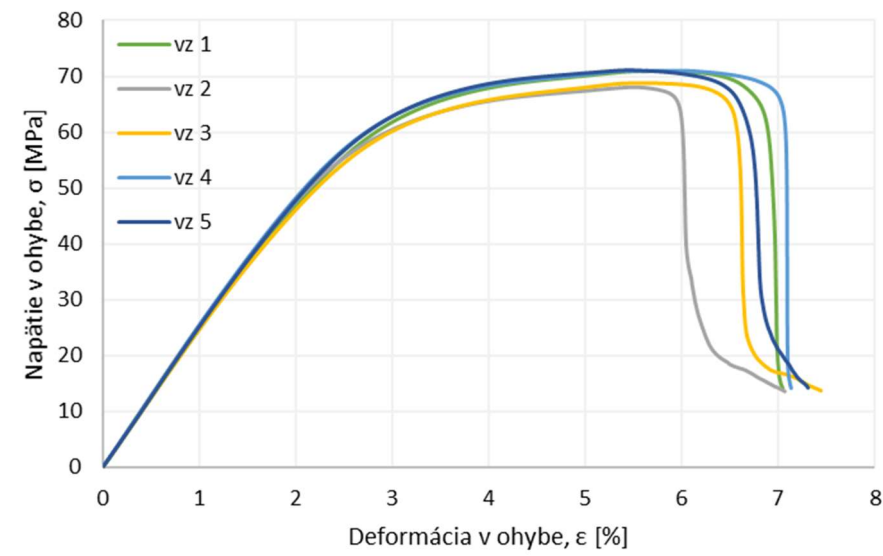
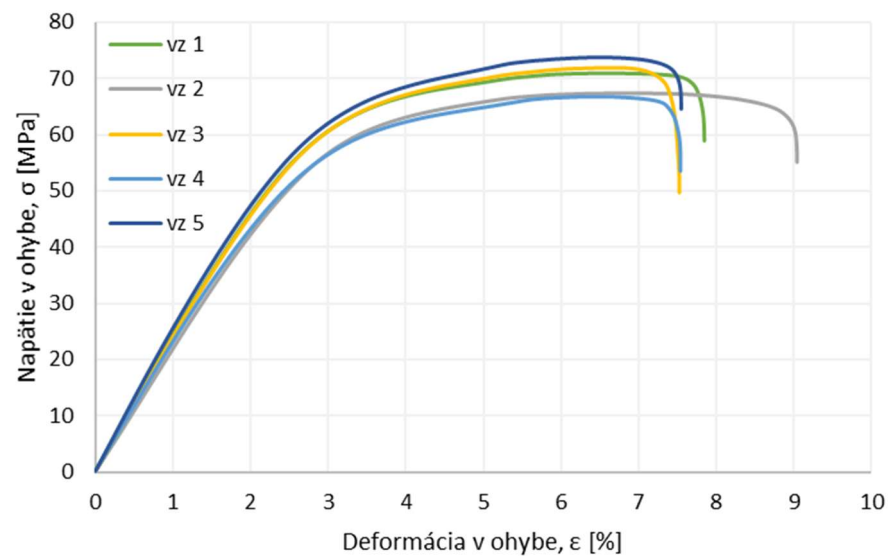
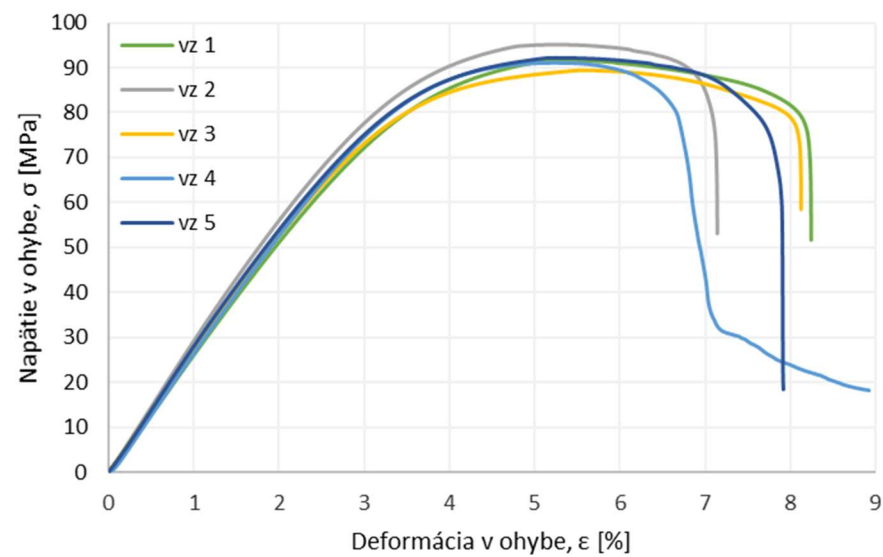
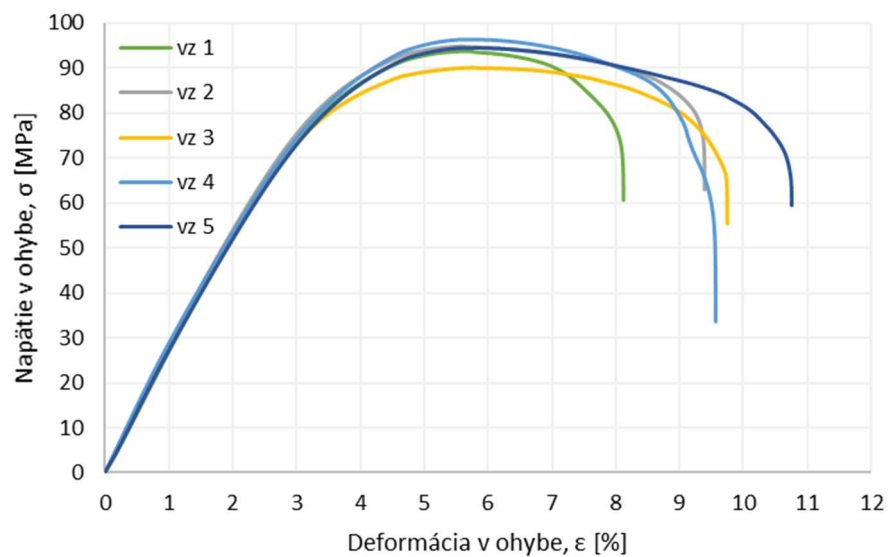
Príloha 15: Graf závislosti napätia na deformácii pri trojbodovom ohybe pre 3D tlačené vzorky v tvare trámiku z (postupne začínajúc vľavo hore): naturálneho, transparentného, bieleho a čierneho PLA filamentu, saturované pri 15 °C a 5 MPa po dobu 72 h a penené 60 s pri teplote 130 °C



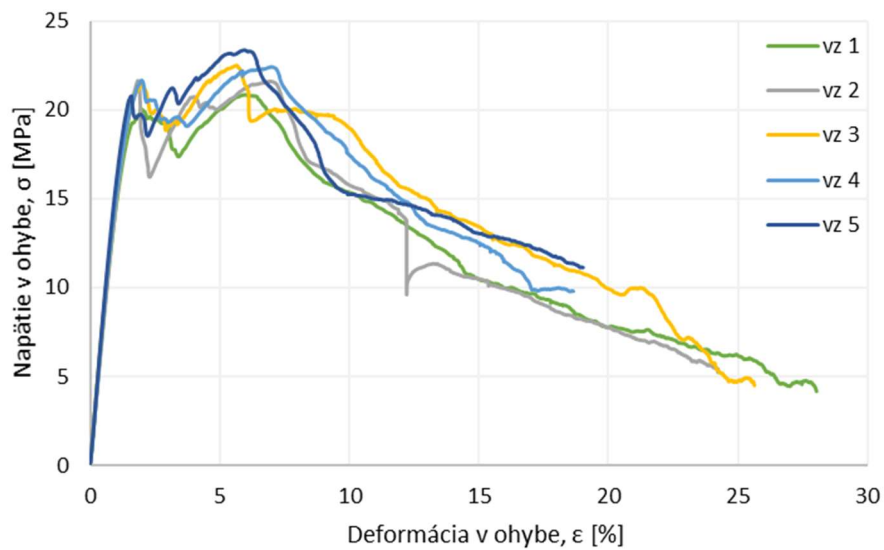
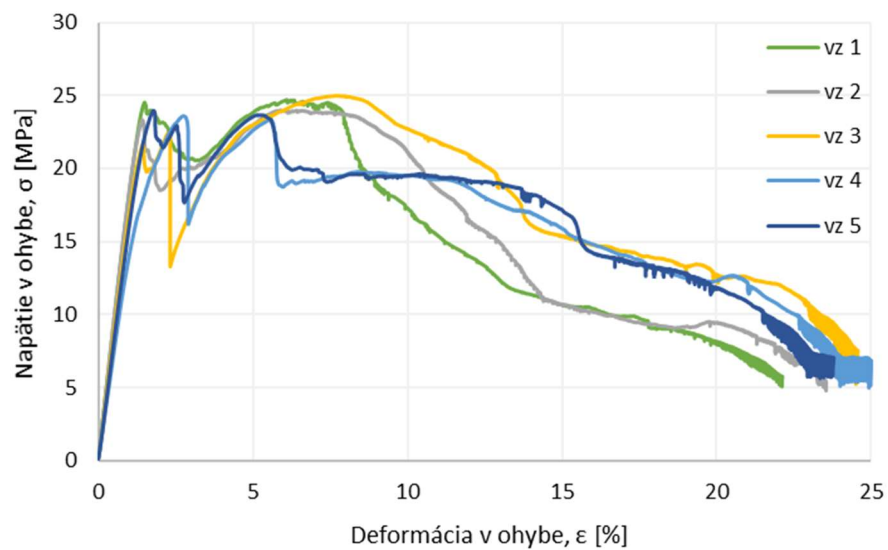
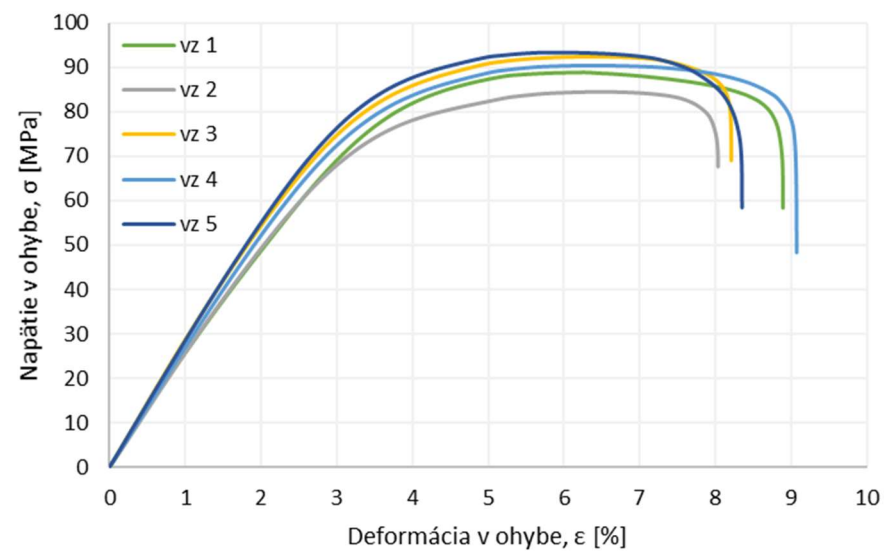
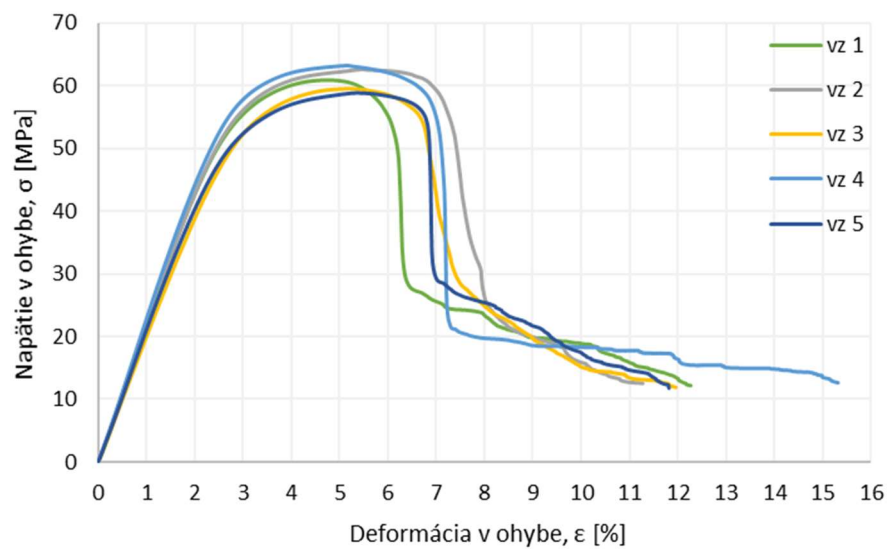
Príloha 16: Graf závislosti napätia na deformácii pri trojbodovom ohybe pre 3D tlačené vzorky v tvare trámiku z (postupne začínajúc vľavo hore): naturálneho PLA filamentu s 80%, 60% a 30% výplňou a bieleho PLA filamentu s 80% výplňou, saturované pri 15 °C a 5 MPa po dobu 72 h a penené 60 s pri teplote 130 °C



Príloha 17: Graf závislosti napätia na deformácii pri trojbodovom ohybe pre 3D tlačené vzorky v tvare trámiku z (postupne začínajúc vľavo hore): bieleho PLA filamentu so 60% a 30% výplňou a „sendviču“ z natural–biely–natural PLA filamentu s hrúbkou vrstiev (2,5–1–2,5) mm a (1,5–3–1,5) mm, saturované pri 15°C a 5 MPa po dobu 72 h a penené 60 s pri teplote 130 °C



Príloha 18: Graf závislosti napätia na deformácii pri trojbodovom ohybe pre 3D tlačené vzorky v tvare trámiku so „sendvičovou“ štruktúrou natural–biely–natural (postupne začínajúc vľavo hore): s hrúbkou vrstiev (1–4–1) mm a (2–2–2) mm a s výplňou 80 % a 60 % pri hrúbke vrstiev (2–2–2) mm, saturované pri 15 °C a 5 MPa po dobu 72 h a penené 60 s pri teplote 130 °C



Príloha 19: Graf závislosti napätia na deformácii pri trojbodovom ohybe pre 3D tlačené vzorky v tvare trámiku (postupne začínajúc vľavo hore): so „sendvičovou“ štruktúrou natural–biely–natural s hrúbkou vrstiev (2–2–2) mm s 30% výplňou, biely–natural–biely s hrúbkou vrstvy (2–2–2) mm a gradientnou štruktúrou, saturované pri 15 °C a 5 MPa po dobu 72 h a penené 60 s pri teplote 130 °C a nepenené vzorky s gradientnou štruktúrou

Príloha 20: Namerané hodnoty hustoty peny ρ a relatívnej hustoty peny ρ_{rel} a hodnoty ohybového modulu pružnosti E , napätia na medzi sklzu (pevnosti) σ_m , deformácie na medzi sklzu ε_m , napätia a deformácie pri zlyhaní σ_b a ε_b a deformačnej práce W , 3D tlačných vzoriek v tvare trámiku, nepenených alebo saturovaných (*) pri teplote 15 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a penených 60 s pri teplote 130 °C, stanovené pri skúške v trojbodovom ohybe

Typ filamentu	Makroporozita	ρ [g · cm ⁻³]	ρ_{rel} [g · cm ⁻³]	E [MPa]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	σ_b [MPa]	ε_b [%]	W [J]	
Natural	-	1,20 ± 0,05	-	3 213,22 ± 14,72	93,46 ± 0,76	4,68 ± 0,03	30,10 ± 4,60	6,99 ± 0,15	1,16 ± 0,01	
Transparent	-	1,22 ± 0,02	-	3 178,18 ± 121,10	93,08 ± 3,61	4,37 ± 0,24	58,15 ± 22,36	5,12 ± 0,18	0,86 ± 0,02	
Biely	-	1,25 ± 0,03	-	2 985,79 ± 68,59	92,31 ± 0,90	4,50 ± 0,06	18,46 ± 0,18	7,45 ± 0,70	1,26 ± 0,13	
Čierny	-	1,24 ± 0,02	-	3 046,13 ± 109,03	90,99 ± 3,43	4,65 ± 0,34	83,42 ± 12,81	4,89 ± 0,54	0,80 ± 0,10	
Natural*	-	1,19 ± 0,01	0,99	2 801,84 ± 85,47	94,32 ± 1,00	5,91 ± 0,20	64,76 ± 7,53	7,59 ± 0,63	1,44 ± 0,16	
Transparent*	-	1,10 ± 0,02	0,90	2 260,06 ± 168,49	78,62 ± 3,31	6,29 ± 0,62	45,81 ± 9,86	9,26 ± 2,16	1,66 ± 0,50	
Biely*	-	1,10 ± 0,04	0,94	2 657,41 ± 198,09	90,87 ± 2,22	5,76 ± 0,29	61,60 ± 10,71	8,45 ± 2,15	1,61 ± 0,54	
Čierny*	-	1,03 ± 0,12	0,89	2 260,41 ± 255,07	89,33 ± 4,07	6,72 ± 0,73	67,42 ± 2,93	7,94 ± 0,72	1,35 ± 0,16	
Natural*	80 %	1,13 ± 0,01	0,94	2 684,72 ± 29,69	75,18 ± 0,38	4,12 ± 0,04	71,11 ± 1,80	4,28 ± 0,10	0,57 ± 0,02	
	60 %	1,02 ± 0,02	0,85	2 213,72 ± 119,60	59,92 ± 2,54	5,04 ± 0,23	11,98 ± 0,51	8,56 ± 1,09	0,89 ± 0,12	
	30 %	0,94 ± 0,06	0,78	2 155,61 ± 224,25	66,71 ± 2,16	4,64 ± 0,43	25,77 ± 15,13	6,25 ± 0,97	0,76 ± 0,14	
Biely*	80 %	1,14 ± 0,02	0,91	2 360,21 ± 105,72	78,07 ± 2,72	5,43 ± 0,36	35,21 ± 16,27	7,49 ± 0,66	1,16 ± 0,18	
	60 %	0,98 ± 0,02	0,78	2 311,20 ± 204,41	74,00 ± 3,77	4,96 ± 0,23	14,80 ± 0,75	7,33 ± 1,38	1,01 ± 0,19	
	30 %	0,83 ± 0,06	0,66	2 094,25 ± 204,86	66,16 ± 1,14	4,39 ± 0,16	23,22 ± 12,45	8,60 ± 2,93	0,88 ± 0,17	
Nat-biel-nat*	2,5-1-2,5	-	1,21 ± 0,02	1,00	2 913,88 ± 44,96	92,70 ± 1,66	5,97 ± 0,30	72,15 ± 2,43	7,43 ± 0,68	1,41 ± 0,18
	1,5-3-1,5	-	1,18 ± 0,01	0,96	2 348,06 ± 99,18	87,57 ± 1,00	6,06 ± 0,11	52,95 ± 7,24	8,08 ± 0,59	1,47 ± 0,15
	1-4-1	-	1,20 ± 0,01	0,97	2 773,65 ± 182,12	93,89 ± 2,08	5,74 ± 0,09	54,42 ± 10,69	9,52 ± 0,84	1,90 ± 0,21
	-	-	1,19 ± 0,02	0,97	2 670,28 ± 118,26	91,85 ± 1,87	5,36 ± 0,15	39,95 ± 17,83	8,07 ± 0,57	1,52 ± 0,09
2-2-2	80 %	1,13 ± 0,02	0,92	2 369,86 ± 167,18	70,16 ± 2,67	6,59 ± 0,11	56,38 ± 5,06	7,90 ± 0,58	1,20 ± 0,10	
	60 %	1,03 ± 0,01	0,84	2 515,27 ± 31,79	69,97 ± 1,29	5,65 ± 0,16	19,99 ± 0,26	7,20 ± 0,15	0,97 ± 0,06	
	30 %	0,83 ± 0,05	0,68	2 084,84 ± 60,45	61,00 ± 1,69	5,19 ± 0,26	12,20 ± 0,34	12,53 ± 1,43	1,13 ± 0,07	
Biel-nat-biel*	2-2-2	-	1,18 ± 0,02	0,96	2 716,47 ± 137,93	89,90 ± 3,13	6,27 ± 0,22	60,38 ± 7,50	8,51 ± 0,10	1,63 ± 0,11
Natural	gradient	1,12 ± 0,05	0,93	1 674,92 ± 64,79	22,15 ± 0,85	5,29 ± 1,78	6,97 ± 2,91	23,11 ± 3,70	0,86 ± 0,07	
Natural*		1,05 ± 0,03	0,87	1 709,97 ± 163,04	24,24 ± 0,51	4,84 ± 2,22	6,37 ± 0,98	23,81 ± 1,00	1,03 ± 0,07	

Príloha 21: Vypočítané hodnoty napätia na medzi sklzu (pevnosti) σ_m/ρ , napätia pri zlyhaní σ_b/ρ a deformačnej energie W/ρ , vzťahnuté na hustotu vzoriek a hodnoty relatívneho ohybového modulu pružnosti E/E_s a relatívneho napätie na medzi sklzu $\sigma_m/\sigma_{m,s}$, 3D tlačných vzoriek v tvare trámiku, nepenených alebo saturovaných (*) pri teplote 15 °C a tlaku 5 MPa po dobu 72 h a penených 60 s pri teplote 130 °C, stanovené pri skúške v trojbodovom ohybe, kde index t značí hodnoty pre teoretický model

Typ filamentu	Makroporozita	σ_m/ρ [MPa · cm ³ /g]	σ_b/ρ [MPa · cm ³ /g]	W/ρ [J · cm ³ /g]	E/E_s [-]	$\sigma_{m,f}/\sigma_{m,s}$ [-]	$(E/E_s)_t$ [-]	$(\sigma_{m,f}/\sigma_{m,s})_t$ [-]	
Natural	-	77,67 ± 0,04	25,01 ± 0,05	0,96 ± 0,01	-	-	-	-	
Transparent	-	76,24 ± 0,04	47,63 ± 0,19	0,70 ± 0,01	-	-	-	-	
Biely	-	73,81 ± 0,03	14,76 ± 0,01	1,00 ± 0,01	-	-	-	-	
Čierny	-	73,39 ± 0,04	67,29 ± 0,11	0,65 ± 0,01	-	-	-	-	
Natural*	-	79,34 ± 0,02	54,47 ± 0,07	1,21 ± 0,01	0,728	0,885	0,976	0,177	
Transparent*	-	71,29 ± 0,04	41,54 ± 0,10	1,50 ± 0,01	-	-	-	-	
Biely*	-	77,38 ± 0,04	52,46 ± 0,10	1,37 ± 0,01	0,890	0,984	0,882	0,164	
Čierny*	-	72,01 ± 0,06	61,20 ± 0,05	1,22 ± 0,01	-	-	-	-	
Natural*	80 %	66,47 ± 0,01	62,88 ± 0,02	0,50 ± 0,01	0,836	0,804	0,883	0,164	
	60 %	58,54 ± 0,03	11,71 ± 0,01	0,87 ± 0,01	0,689	0,641	0,725	0,141	
	30 %	71,33 ± 0,07	25,55 ± 0,18	0,81 ± 0,01	0,671	0,714	0,604	0,123	
Biely*	80 %	68,72 ± 0,03	30,99 ± 0,15	1,03 ± 0,01	0,790	0,846	0,825	0,156	
	60 %	75,61 ± 0,05	15,12 ± 0,01	1,03 ± 0,01	0,774	0,802	0,612	0,125	
	30 %	79,71 ± 0,07	24,98 ± 0,17	1,06 ± 0,01	0,701	0,717	0,440	0,097	
Nat-biel-nat*	2,5-1-2,5	-	76,88 ± 0,03	59,84 ± 0,03	1,17 ± 0,01	0,918	0,994	0,991	0,179
	1,5-3-1,5	-	74,29 ± 0,01	44,92 ± 0,07	1,24 ± 0,01	0,758	0,943	0,923	0,170
	1-4-1	-	78,42 ± 0,02	45,45 ± 0,09	1,59 ± 0,01	0,906	1,013	0,940	0,172
Nat-biel-nat*	-	-	77,37 ± 0,03	33,67 ± 0,15	1,28 ± 0,01	0,929	0,996	0,948	0,173
	2-2-2	80 %	62,23 ± 0,03	50,01 ± 0,05	1,06 ± 0,01	0,755	0,754	0,855	0,160
		60 %	68,24 ± 0,02	13,65 ± 0,01	0,94 ± 0,01	0,802	0,752	0,707	0,139
		30 %	73,29 ± 0,07	14,66 ± 0,01	1,36 ± 0,01	0,664	0,655	0,466	0,102
Biel-nat-biel*	2-2-2	-	75,95 ± 0,04	51,01 ± 0,07	1,38 ± 0,01	0,887	0,970	0,919	0,169
Natural	gradient	-	19,72 ± 0,02	6,20 ± 0,03	0,77 ± 0,01	-	-	-	-
Natural*		-	23,12 ± 0,01	6,07 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,532	0,259	0,759	0,146