

# **Příprava a charakterizace fyzikálně lehčených struktur z polylaktidu**

Bc. Ondřej Mertlík

---

Diplomová práce  
2022

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej Mertlík**  
Osobní číslo: **T20853**  
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **Prezenční**  
Téma práce: **Příprava a charakterizace fyzikálně lehčených struktur z polylaktidu**

## Zásady pro vypracování

Diplomová práce je zaměřena na optimalizaci způsobu přípravy fyzikálně lehčených polymerních struktur. Teoretická část práce bude zaměřena na technologie přípravy lehčených struktur a možnosti testování jejich vlastností. Experimentální část práce bude zaměřena na zhotovení tlakové komůrky určené k přípravě lehčených struktur fyzikální cestou. Práce bude spočívat v optimalizaci postupu přípravy lehčených vzorků s využitím různých typů nadouvadel, v tomto případě různých plynů. Výsledné lehčené vzorky budou charakterizovány z pohledu struktury, izolačních vlastností a bude posuzována jejich zpracovatelnost z pohledu reologických vlastností.

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

**Seznam doporučené literatury:**

*EAVES, David. Handbook of Polymer Foams. Shawbury: Rapra Technology, 2004. ISBN 1859573886.*

*GENDRON, Richard, Thermoplastic Foam Processing, Principles and Development. Boca Raton: CRC Press, 2005. ISBN 0-8493-1701-0.*

*BROWN, Roger, Handbook of Polymer Testing: Physical Methods. New York: Marcel Dekker, 1999. ISBN 0-8247-0171-2.*

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Roman Kolařík, Ph.D.**  
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

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

L.S.

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

Ve Zlíně dne 1. dubna 2022

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

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

### **Prohlašuji,**

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

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta



## **ABSTRAKT**

Teoretická část diplomové práce se zabývá polymerními pěny. Popisuje typy pěn, používané materiály, procesy výroby a aspekty, které mají vliv na konečné vlastnosti polymerní pěny. V teoretické části je také částečně rozebrán princip přípravy polymerních pěn, který byl použit v praktické části. Praktická část se zabývá přípravou polymerních pěn fyzikálním lehčením v tlakové komůrce a následně pak charakterizací připravených vzorků. K výrobě pěny byla použita kyselina polylactická s přidáním rozličných nukleačních činidel (polyethylentereftalát, slída, hlinitokřemičitan zeolit a oxid titaničitý).

Klíčová slova: polymerní pěna, fyzikální lehčení, nukleační činidlo, PLA, PET, slída, zeolit, oxid titaničitý

## **ABSTRACT**

The theoretical part of the diploma thesis deals with polymer foams. It describes the production processes as well as the aspects that affect the final properties of the polymer foam. The theoretical part also partially discusses the preparation principle of polymeric foams, which was used in the practical part. The practical part deals with the physical preparation of expanded polymer foams in a pressure chamber and then the characterization of the resulting samples. Polylactic acid with the addition of various nucleating agents (polyethylene terephthalate, mica, aluminosilicate zeolite and titanium dioxide) was used to produce the foam.

Keywords: polymer foam, physical foaming, nucleating agent, PLA, PET, mica, zeolite, titanium dioxide

První poděkování patří Ing. Romanu Kolaříkovi Ph.D. za vedení a pomoc při tvorbě této práce. Poděkování za vstřícnost při řešení technických problémů a za pomoc při uvádění výrobního přístroje do provozu zasluhuje pan Alois Šťastný. Velké poděkování za veškerá školení, asistenci, ústupky a železnou trpělivost všem akademickým pracovníkům, kteří se ve větší či menší míře podíleli na vzniku mé diplomové práce. Největší poděkování pak patří mé rodině, která mi byla a je oporou.

*„Chce to pokročilý smysl pro humor. Nečekám, že to všichni pochopí.“*

*Michael Scott*

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1 STRUKTURA POLYMERNÍCH PĚN</b> .....	<b>13</b>
1.1 TVAR BUNĚK .....	13
1.2 VELIKOST BUNĚK .....	15
1.3 ZDÁNLIVÁ HUSTOTA .....	15
1.4 RELATIVNÍ POČET UZAVŘENÝCH A OTEVŘENÝCH BUNĚK .....	16
1.4.1 Otevřené pěny .....	17
1.4.2 Uzavřené pěny.....	18
<b>2 TVORBA PĚNOVÉ STRUKTURY</b> .....	<b>19</b>
2.1 NUKLEACE .....	19
2.2 RŮST .....	21
2.3 STABILIZACE .....	22
2.3.1 Dvousložkový systém .....	23
2.3.2 Stabilizace změnou teploty .....	24
2.3.3 Stabilizace síťováním.....	24
<b>3 TECHNOLOGIE POLYMERNÍCH PĚN</b> .....	<b>25</b>
3.1 FYZIKÁLNÍ LEHČENÍ .....	25
3.2 MECHANICKÉ LEHČENÍ.....	26
3.3 CHEMICKÉ LEHČENÍ .....	26
<b>4 ADITIVA A PLNIVA</b> .....	<b>27</b>
4.1 NADOUVADLA.....	27
4.1.1 Fyzikální nadouvadla .....	28
4.1.2 Chemická nadouvadla .....	28
4.2 NUKLEAČNÍ ČINIDLA .....	29
4.2.1 Organické a anorganické.....	29
4.2.2 Aktivní a pasivní .....	30
4.3 SÍŤOVADLA .....	31
4.4 AKTIVÁTORY.....	32
4.5 STABILIZÁTORY PĚNY .....	32
4.6 OSTATNÍ ADITIVA.....	33
<b>5 TESTOVÁNÍ PĚNOVÝCH STRUKTUR</b> .....	<b>34</b>
5.1 KRÍP .....	34
5.2 RELAXACE .....	36
5.3 TRVALÁ DEFORMACE .....	36

5.4	TVRDOST .....	37
5.5	PRUŽNOST .....	37
5.6	ÚNAVA .....	38
<b>6</b>	<b>PĚNY Z POLYLAKTIDU (PLA) .....</b>	<b>39</b>
6.1	MATERIÁL .....	39
6.2	PĚNĚNÍ PLA .....	40
6.2.1	Extruze PLA pěn .....	40
6.2.2	Vstřikování PLA pěn .....	40
6.2.3	Expanzivní granulát .....	41
6.2.4	Tlaková komora .....	42
6.3	TRENDY A VÝVOJ .....	43
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>44</b>
<b>7</b>	<b>CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE .....</b>	<b>45</b>
<b>8</b>	<b>PŘÍPRAVA VÝCHOZÍCH SMĚSÍ .....</b>	<b>46</b>
8.1	POUŽITÉ MATERIÁLY .....	46
8.1.1	PLA 6100D .....	46
8.1.2	PET C88 .....	46
8.1.3	TiO <sub>2</sub> RG18P .....	47
8.1.4	Slída MU M2/1 .....	48
8.1.5	Zeolit A4 .....	49
8.1.6	Srovnání anorganických plniv .....	50
8.2	MÍCHÁNÍ A LISOVÁNÍ .....	50
8.3	TOKOVÉ CHOVÁNÍ .....	51
8.3.1	Elongační viskozita .....	51
8.3.2	Smyková viskozita .....	53
<b>9</b>	<b>VÝROBA PĚN .....</b>	<b>55</b>
9.1	POPIS KOMŮRKY .....	56
9.2	OPTIMALIZACE PROCESU .....	58
9.2.1	Teplota tlakové komůrky .....	58
9.2.2	Pozice vzorku v patrovém systému a rychlost chlazení .....	59
9.2.3	Typ podložky patrového systému .....	61
9.2.4	Teplota olejové lázně .....	62
9.3	PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	62
<b>10</b>	<b>CHARAKTERIZACE PĚN A DISKUZE .....</b>	<b>64</b>
10.1	CT ANALÝZA .....	64
10.2	ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP .....	64
10.3	MĚŘENÍ HUSTOTY .....	68
10.4	SOUČINITEL TEPELNÉ VODIVOSTI .....	69
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>72</b>

<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>74</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>79</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>81</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>82</b>

## ÚVOD

Pěny a porézní materiály obecně jsou používány už od pradávna. Než však civilizace pokročila k syntetické výrobě pěn, byly používány přírodní materiály jako mořské houby, pemza ( $700 \text{ kg.m}^{-3}$ ), korek ( $200\text{-}350 \text{ kg.m}^{-3}$ ) a balzové dřevo ( $130\text{-}240 \text{ kg.m}^{-3}$ ). Polymerní pěny, tak jak je známe dnes, byly světu představeny před více než devadesáti lety. Jednou z prvních připravených polymerních pěn je všeobecně známý lehčený polystyren – EPS ( $15\text{-}40 \text{ kg.m}^{-3}$ ) společnosti Dow Chemicals ze třicátých let minulého století. Letmé srovnání hustot napoví, proč jsou dnes polymerní pěny oproti přírodním materiálům hojně využívány. Historický vývoj polymerních pěn úzce souvisí s vývojem nových polymerů. Objevení nového polymeru následuje výroba jeho expandované formy. [1, 2, 5]

Rozmanitá struktura a možnost použití různých materiálů předurčuje pěny k široké škále vlastností, díky kterým nacházejí uplatnění v širokém spektru aplikací a odvětví. Polymerní expandované struktury jsou používány ve stavebnictví (termoizolace, podlahové pěny, sendvičové panely), automotive, nábytkářství (matrace, polstrování), obuvnictví (podrážky z pěnové pryže), pro obalové materiály a akustické izolace. Za zmínku stojí i uplatnění ve zdravotnictví, konkrétně pak při výrobě vstřebatelných tkáňových lešení. [1,3]

Polymerní pěny jsou neustále se vyvíjející oblastí. Aby však mohla probíhat modernizace, je nejprve potřeba testování nových materiálů. Výrobu expandovaného vzorku nelze jednoduše provést v laboratorním měřítku, obzvláště pokud se jedná o fyzikální lehčení. Tuto skutečnost, však mění příchod tlakové komůrky, která se stává prvním přístrojem pro výrobu fyzikálně lehčených vzorků na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně. Tato práce, zejména její praktická část, popisuje optimalizaci postupu přípravy lehčených vzorků v tlakové komůrce.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 STRUKTURA POLYMERNÍCH PĚN

Než bude důkladně rozebrána struktura a dělení pěn, je důležité definovat polymerní pěnu jako takovou. Polymerní pěny vznikají jako disperze plynu v polymerním materiálu. Polymerní pěna obsahuje tedy dvě fáze. Pevná fáze je dána použitým materiálem a plynná se skládá nejprve z použitého nadouvadla, které postupem času difúzí nahrazuje plyn z okolí, v němž je polymerní pěna umístěna (při běžných podmínkách nahrazuje nadouvadlo atmosférický vzduch). [1, 6]

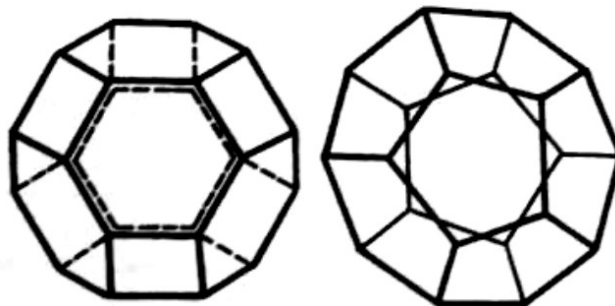
Charakteristickým rysem pro pěny je pórovitost, přičemž právě póry výrazně určují výsledné vlastnosti pěny. Pokud chceme kvantitativně popsat póry a s nimi i samotnou strukturu, je potřeba charakterizovat expandovanou strukturu podle následujících čtyř parametrů [2, 8]:

- Tvar buněk
- Velikost buněk
- Zdánlivá hustota
- Relativní počet otevřených a uzavřených buněk

### 1.1 Tvar buněk

Pro určení mechanických vlastností pěny jsou používány matematické simulace, které využívají tvary idealizované buňky. Mezi idealizované tvary řadíme krychle, koule, sféroidy, šestiúhelníky, podlouhlé pětiúhelníkové dodekahedrony, kosočtverečné dodekahedrony, komplexní dodekahedrony a jiné. Tvar buněk úzce souvisí s množstvím a typem použitého nadouvadla. Jako nejstabilnější tvar se jeví koule (nejmenší povrch v daném objemu). Pravidelné rozmístění koulí plynu v polymeru vede k uspořádání, v němž se každá koule plynu dotýká dvanácti dalších buněk. Objem plynu při tomto uspořádání je pak 74 % celkového objemu polymerní pěny (počítá se samozřejmě se stejnými průměry plynných buněk). Toto uspořádání je běžné pro vysoko-hustotní polymerní pěny. U vysoko-hustotních polymerních pěn plynná fáze nepřesahuje 74 %. Můžeme to zdůvodnit jednak různými průměry buněk a také jejich nedokonalým uspořádáním. Pokud plynná fáze zaujímá více než 74 % polymerní pěny, buňky se stávají polygony. Za ideální případ je označováno vytvoření struktury skládající se ze čtrnácti-hedronu [1, 2]





Obr 1 – Čtrnácti-hedron (vlevo) a dvanácti-hedron (vpravo) [2]

Čtrnácti-hedron má povrch tvořený šesti čtverci a osmi šestiúhelníky, což mu dává možnost uspořádání, které je blízké uspořádání pravidelné koule. Podobně vhodného uspořádání dosahuje i dvanácti-hedron (povrch tvořený pětiúhelníky), avšak čtrnácti-hedron je uspořádání pravidelné koule blíž. [2, 6]

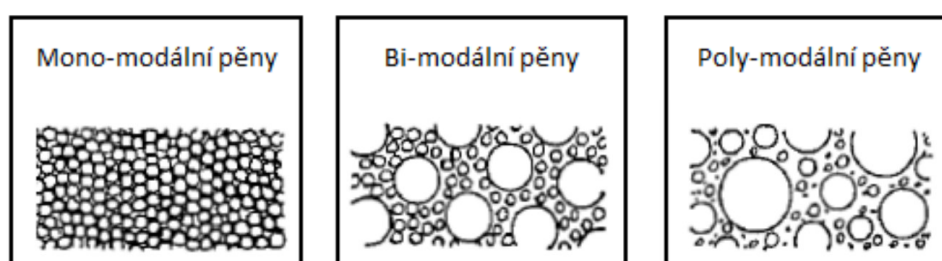
Vlivem různého mechanického namáhání při procesu pění dochází často u polymerních pěn k anizotropii tvaru buněk. V ideální pění jsou všechny buňky souměrné, ve skutečné se pak často vyskytují spíše oválné (podlouhlé) buňky. Tyto podlouhlé buňky vznikají v důsledku zamezení expandace v jednom nebo dvou směrech (lisování, vstřikování) nebo při nesouměrné elongaci (rychlý odtah při extruzi). [5, 8]

Úsek tvaru buněk	Tvar buněk	
	Ideální tvar	Reálný tvar
Pohled kolmo na směr pění		
Pohled rovnoběžný na směr pění		

Obr 2 – Grafické znázornění anizotropie reálné pěny [5]

## 1.2 Velikost buněk

Velikost buněk, stejně tak jako tvar, určuje zásadním způsobem vlastnosti pěny. Obecně můžeme očekávat lepší a uniformnější vlastnosti od pěn, které mají malou odchylku od střední velikosti buněk. V rámci jedné pěny se poměrně běžně setkáváme s několika typy buněk (různá modalita). Mono-modální pěny obsahují buňky jedné velikosti, bi-modální pěny obsahují velké buňky, které mají okolo sebe rozptýlené malé buňky jednoho rozměru. U poly-modálních pěn se nacházejí velké buňky, které jsou obklopené menšími buňkami různých velikostí. Dělení pěn na základě modalita je zobrazeno na *Obr 3*. [1, 10]



*Obr 3 – Grafické znázornění anizotropie reálné pěny [2]*

Výrazně větší buňky způsobují nepravidelnost ve struktuře a s tím spojenou nižší stabilitu materiálu. Při srovnání dvou pěn ze stejného materiálu je pozorován vyšší Youngův modul a lepší izolační vlastnosti u pěny s menší velikostí buněk (procentuálně srovnatelná směrodatná odchylka). Nižší velikost buněk způsobuje vyšší kapacitu absorbování energie, proto jsou pěny s nižší velikostí buněk lepší izolanty. [2, 6]

Pro určení velikosti buněk lze použít normu ASTM D3576. Norma definuje průměr pomocí úsečky o definované délce, která protíná buňky na řezu pěnou. Z průměrné délky tětiny ( $t$ ) je pak stanoven střední průměr buňky ( $d$ ). [9]

$$d = \frac{t}{0,616} \quad (1)$$

Výrobci v praxi pak uvádějí průměrnou hodnotu nebo rozptyl velikostí buněk, přičemž rozdíl nejmenších buněk a největších může být až stonásobný (viz Praktická část). Vznik velkých a malých buněk je způsobený nerovnoměrnou nukleací a difúzí plynu z malých buněk do velkých. [1, 10]

## 1.3 Zdánlivá hustota

Parametrem zdánlivá hustota se myslí hustota, jakou se jeví pro okolní prostředí expandovaný materiál. Ta se samozřejmě liší od hustoty použitého materiálu (je nižší).

Zdánlivá hustota polymerní pěny se odvíjí od procentuálního zastoupení polymerních buněk. Současné technologie umožňují výrobu pěn s obsahem plynu až 99,5 %. Zdánlivá hustota těchto pěn s vysokým obsahem volného prostoru se pohybuje v jednotkách  $\text{kg/m}^3$ . Podle hustoty lze pak pěny třídit do kategorií od těch nejtěžších (nízký obsah plynu) až po ty nejlehčí (vysoký obsah plynu). [2, 8]

- Supertěžké ( $> 700 \text{ kg/m}^3$ )
- Těžké ( $500\text{-}700 \text{ kg/m}^3$ )
- Středně těžké ( $200\text{-}500 \text{ kg/m}^3$ )
- Lehké ( $50\text{-}200 \text{ kg/m}^3$ )
- Velmi lehké ( $<50 \text{ kg/m}^3$ )

Zdánlivou hustotu lze vyjádřit pomocí objemového zastoupení plynu v objemu polymerní pěny

$$\rho = \rho_s \cdot (1 - G) + \rho_g \cdot G \quad (2)$$

, kde  $\rho$  je zdánlivá hustota pěny,  $\rho_s$  je hustota pevné fáze (polymeru),  $\rho_g$  je hustota plynu a  $G$  je objemový zlomek plynu. Samozřejmě v praxi není možné snadno zjistit objem plynu obsaženého v buňkách pěny. Vzorec je tedy spíše využíván ve změněném tvaru pro výpočet objemového zlomku ( $G$ ). [2, 8]

$$G = \frac{\rho - \rho_s}{\rho_g - \rho_s} \quad (3)$$

Hustota je pak v praxi běžně zjišťována dvojitým vážením (pyknometricky) v případě pěn s uzavřenými buňkami (viz praktická část) nebo jako podíl hmotnosti ( $m$ ) a geometrického objemu ( $V_o$ ). [2, 8]

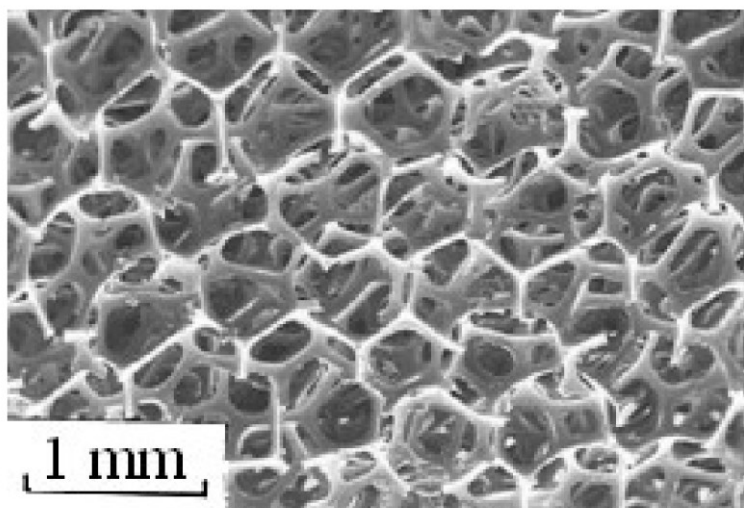
$$\rho = \frac{m}{V_o} \quad (4)$$

#### 1.4 Relativní počet uzavřených a otevřených buněk

Velmi důležitou informací o struktuře pěny je údaj, jestli jsou v polymerní pění obsaženy buňky otevřené, uzavřené nebo obojí (popřípadě v jakém poměru). Tato informace nám pak poskytuje přibližnou představu o fyzikálních vlastnostech pěny, obzvláště když známe materiál použitý k výrobě. [2]

### 1.4.1 Otevřené pěny

Pro polymerní pěny s otevřenými buňkami je charakteristická absence velkého množství buněčných stěn. Struktura tak více připomíná jakési lešení nebo vzpěry tvořené na průsečících pomyslných buněčných stěn (viz *Obr 5*). Hlavní vlastností, kterou se otevřené pěny liší od uzavřených, je propustnost (prodyšnost) pro plyny a kapaliny. S propustností je spojená i vysoká absorpční kapacita pro vodu, vzdušnou vlhkost a kapaliny obecně. [2, 13]



*Obr 4 – Otevřená pěna (el. mikroskop) [12]*

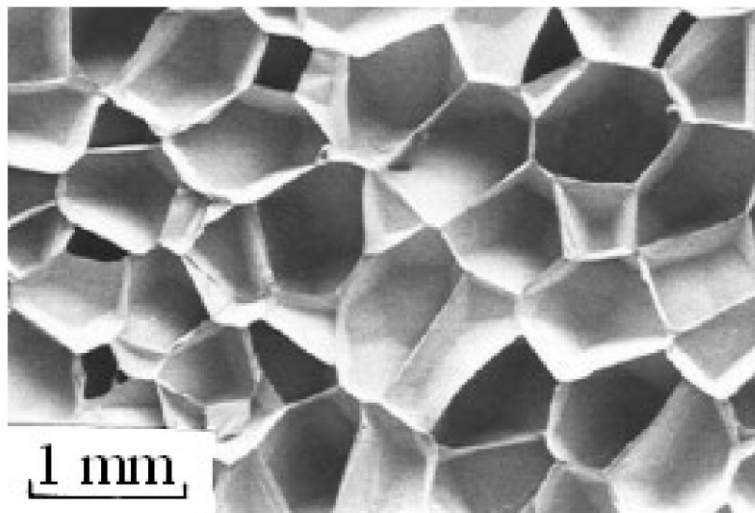
Termoizolační schopnosti otevřených pěn jsou ve srovnání s pěny s uzavřenými buňkami nevalné. Otevřené systémy mají také nižší odpor proti tlaku a vyšší schopnost tlumit mechanickou energii. Kromě dobré absorpční kapacity pro kapaliny, disponují otevřené pěny výbornou pohltivostí pro akustické vlny. [2, 13, 14]

S ohledem na specifické vlastnosti jsou otevřené pěny používány jako zvukové izolace místností a budov, jako ochranné obaly nebo v interiéru na sedací nábytek a matrace. Za zmínku stojí i biomedicínské aplikace, kde jsou otevřené pěny používány jako substráty pro pěstování nových tkání či výrobu vstřebatelného lešení pro podporu hojení rozsáhlých traumat. [2, 14]

Ideální pro zmíněné aplikace je dosažení struktury bez uzavřených buněk. Aby bylo dosaženo maximálně otevřené struktury, je potřeba použít tzv. cell-opening činidla nebo upravit proces pěnění. Mezi nejčastěji používaná činidla se řadí práškové soli nasycených mastných kyselin obsahující dvojmočné kovové kationty (stearát vápenatý, hořečnatý a zinečnatý). Při úpravě procesu nebo po přidání cell-opening činidla může však dojít ke zhroucení pěny, proto se často otevřená struktura vytváří až po ukončení pěnění. Pro tento účel je využíváno mechanických úprav jako propichování nebo protahování mezi válci. [2]

### 1.4.2 Uzavřené pěny

Uzavřené pěny mají oproti otevřeným pěnám odlišné vlastnosti. Srovnání vlastností bylo částečně provedeno v kapitole 1.4.1 *Otevřené pěny*.



*Obr 5 – Uzavřená pěna (el. mikroskop) [12]*

Výrobky z uzavřených pěn disponují vynikajícími tepelně-izolačními vlastnostmi. Díky uzavřeným buňkám mají vyšší rezistenci v tlaku než otevřené systémy a dobrou vratnou deformaci. Uzavřené pěny jsou tedy využívány jako tepelné izolátory ve stavebnictví, dopravě, letectví a kosmonautice. Pro své izolační a specifické mechanické vlastnosti v tlaku jsou používány polyethylenové pěny jako podklad pod plovoucí podlahu a také jako dilatační vložka mezi zdí a podlahou [1,15]

Důležitým aspektem uzavřených pěn je, že ve svých buňkách obsahují nadouvadlo, které bylo použito při procesu pění. Toto nadouvadlo je pak v závislosti na propustnosti polymeru rychleji či pomaleji difúzí nahrazováno atmosférickým vzduchem. Je nezbytné, aby rychlost průchod nadouvadla polymerem a průchod atmosférického vzduchu byly řádově podobné, jinak může dojít ke smrštění výrobku. Běžně používaná fyzikální nadouvadla jsou oxid uhličitý, dusík nebo izobutan. [1, 2, 8]

## 2 TVORBA PĚNOVÉ STRUKTURY

Kapitola 1 *Struktura polymerních pěn* popsala morfologii pěn a jakou má vliv na výsledné vlastnosti. V kapitole 2 *Tvorba pěnové struktury* bude rozebrán fyzikální (u některých pěn fyzikálně-chemický) proces formování pěnové struktury od počátku až po konečné zformování.

Samotný proces tvorby pěny sestává ze tří po sobě jdoucích kroků.

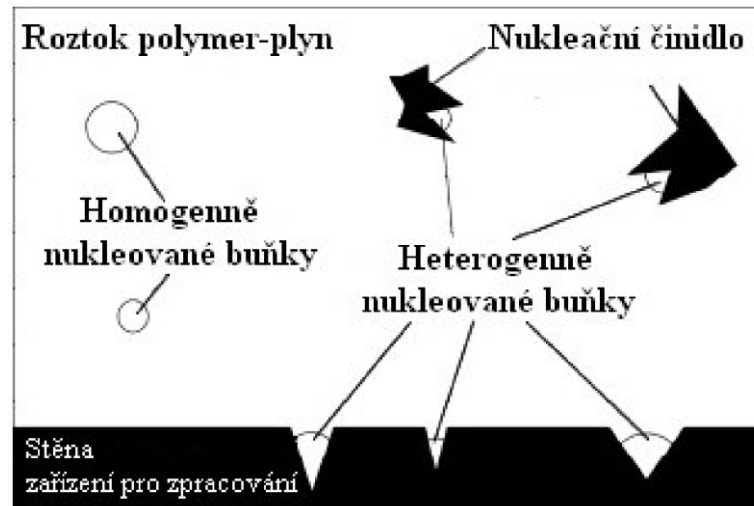
- Nukleace (tvorba zárodků)
- Růst (expanze buněk)
- Stabilizace (vytvoření finální struktury) [2]

Majoritní podíl při výrobě pěn zaujímá proces výroby disperzí plynu v tavenině polymeru. Granulát je převeden do taveniny v extrudéru, do kterého je přiváděn pod tlakem nadouvadlo (oxid uhličitý, dusík, izobutan a další). Po opuštění extrudéru (vytlačovací hlava) dojde změnou stavových veličin k expanzi. Ve finální části procesu je polymerní pěna po ochlazení stabilizována. Termosetické expanzní systémy se od těch termoplastických liší původem nadouvadla. Nadouvadlo je zpravidla uvolňováno při termosetické reakci. Stabilizace pak probíhá po dostatečném zesíťování systému. [2, 6]

### 2.1 Nukleace

Nukleace buněk je prvním krokem pro to, aby mohla vzniknout polymerní pěna. Nukleací je myšlen vznik zárodků (prvobublinek), které následně mohou růst a tvořit požadovanou strukturu. Nukleace je fázový přechod prvního řádu. Jedná se tedy o přechod látky ze stavu semistabilního do stavu stabilního. V důsledku vysokého tlaku dojde k přesycení, které je zapotřebí pro tvorbu nukleačních zárodků. Rozpustnost nadouvadla se snižuje se snížením tlaku nebo zvýšením teploty. [16]

K nukleaci dochází dvojím způsobem. Může to být nukleace heterogenní nebo homogenní, nejčastěji pak kombinace obou. Homogenní nukleace je typická pro jednofázové systémy a dochází k ní především zpočátku. Heterogenní nukleace je podmíněna přítomností více fází. Na rozhraní fází je snižovaná energie nukleace a díky tomu rychlost nukleace roste. [2, 16]



Obr 6 – Homogenní a heterogenní nukleace z roztoku [16]

Na Obr 6 jsou graficky znázorněny homogenní a heterogenní nukleace. Heterogenní nukleaci může iniciovat nukleační činidlo nebo i stěna výrobního zařízení.

Nukleačním činidlem nutně nemusí být pevné látky. Pro podpoření nukleace je nutné zvýšit volnou energii systému ( $\Delta F$ ). Pro výpočet volné energie systému je používána níže uvedená rovnice (5)

$$\Delta F = \gamma \cdot A \quad (5)$$

, kde  $\gamma$  vyjadřuje povrchové napětí a  $A$  celkovou plochu rozhraní. Pomocí aditiv je možné snížit povrchové napětí taveniny a tím usnadnit nukleaci. Pro tento účel je používáno silikonových olejů, smáčedel a emulgátorů. [17]

Kombinací pevných nukleačních činidel a látek snižující povrchové napětí je dosaženo struktury s více buňkami s menším průměrem. Vhodné kombinace a poměry mohou dosahovat synergického efektu a umožnit tak nižší plnění expandované směsi. Tato struktura má lepší vlastnosti než ta s obsahem menšího počtu buněk s větším průměrem, viz kapitola 1.2 *Velikost buněk*. Pokud není přírůstek látek podporující nukleaci dostatečný (nebo žádný), mají nově vznikající buňky tendenci ke koalescenci (shlukování) a vytváří se tak polymerní pěna s většími buňkami. [2, 17]

Klasická teorie nukleace uvažuje buňku jako sférický zárodek s výraznou a ostrou hranicí, přičemž zárodky mají stejné fyzikální vlastnosti jako zbytek látky, ve které nukleace probíhá. Klasická teorie, avšak počítá s okamžitými změnami tlaku, což neodpovídá realitě, kde se tlak mění s postupem času. [2, 6, 18]

## 2.2 Růst

Po vytvoření zárodků buněk při nukleaci dochází k expanzi. Uvnitř každé buňky (zárodku) je určitý tlak, který působí na stěnu buňky a tím dochází k jejímu zvětšování. Tlak se s rostoucí plochou buňky zmenšuje. Srovnání tlaku v tavenině s tlakem ve sférické buňce ukazuje, že tlak v tavenině je menší než v rostoucích buňkách.[1]

Je možnost pozorovat fenomén podobný tomu, který byl popsán v předchozí kapitole 2.1 *Nukleace*, a to spojování jednotlivých buněk. Při růstu buněk dochází pronikání plynu z menších buněk do větších vlivem vyššího tlaku v menší buňce. Pronikání plynu je tak intenzivní, že nakonec dojde ke spojení buněk. Je to po roztahování buněk tlakem hned druhý hlavní mechanismus růstu. Princip je tedy takový, že se na okraji buňky nachází rozhraní fázi plyn/polymer. Zde dochází k nukleaci nových zárodků, které jsou okamžitě pohlcovány rostoucí buňkou. [1, 17]

Růst buňky i a tlak v buňce souvisí s povrchovým napětím kapaliny. Pokud povrchové napětí klesá, tak tlak buněk klesá také. Toto tvrzení se opírá o rovnici (6) změny tlaku ( $\Delta p$ ) v závislosti na povrchovém napětí ( $\gamma$ ) a poloměru buňky ( $r$ ). [2]

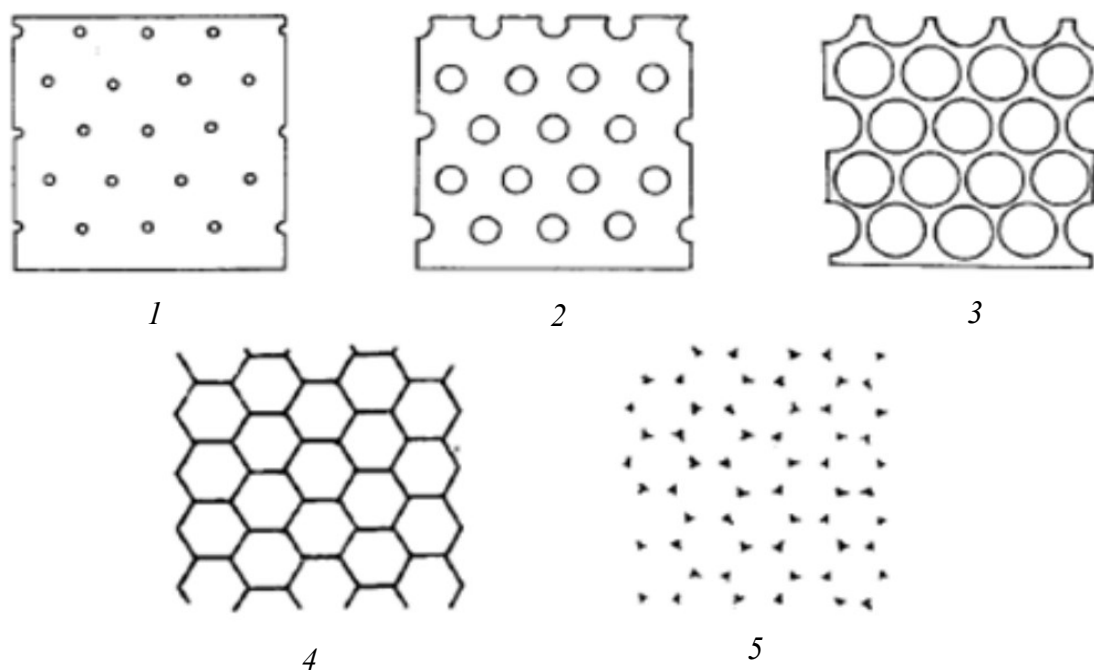
$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (6)$$

Pro srovnání tlaku v různých buňkách je možné použít rovnici (7), kde  $\Delta p_1^2$  je rozdíl tlaku mezi buňkou s poloměrem  $r_1$  a buňkou s poloměrem  $r_2$  při povrchovém napětí kapaliny  $\gamma$ . [2]

$$\Delta p_1^2 = 2\gamma \cdot \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (7)$$

Buňky zpočátku mají kulovitý tvar, avšak během růstu dochází k interakci mezi jednotlivými narůstajícími buňkami a ty se následně deformují na ploše styku. Místa styku dvou ploch se nazývají membrány (otevřené pěny je nemají) a průřezíky více buněk se nazývají vzpěry. Na tvar buněk má samozřejmě vliv i proces, jakým je pěna utvářena, viz kapitola 1.1 *Tvar buněk*. [2]





Obr 7 – Fáze růstu buněk [2]

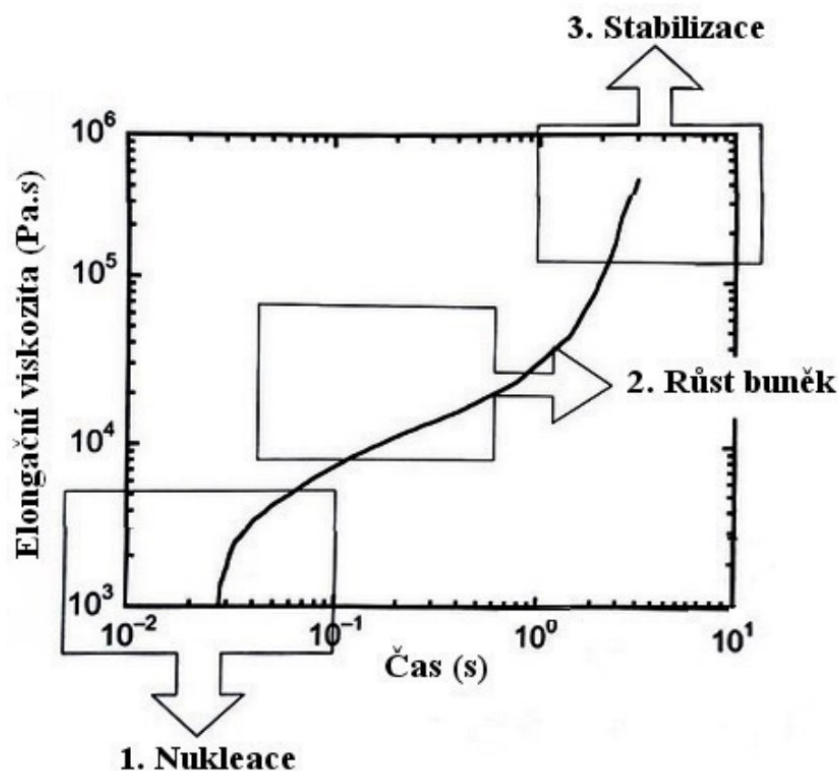
Růst bublin je graficky znázorněn na Obr 7. Čísla na Obr 7 znázorňují posloupnost dějů při pění (1 – nukleace mikrobublinek, 2 – růst, 3 – maximální možné napětí při zachování kulatých buněk, 4 – tvorba membrán a vzpěr, 5 – tvorba otevřené pěny). Samozřejmě ne u všech pěn proběhnou všechny kroky. Vysoko-hustotní pěny jsou stabilizovány při kroku 3, pěny s polygonálními buňkami při kroku 4 a otevřené pěny při kroku 5. [2]

Při tvorbě pěny musí tlak uvnitř buňky překonávat množství protichůdně působících jevů jako jsou: atmosférický tlak, elongační a smyková viskozita, tření, povrchové napětí a gravitační síly. [1,2]

### 2.3 Stabilizace

Po dokončení expanze je potřeba výslednou polymerní pěnu stabilizovat, aby nedošlo k jejímu zhroucení. Stabilizaci je možné provést třemi různými způsoby. To, který typ stabilizace je použit pro daný produkt, je dáno především materiálem, který je napěňován. Buňky lze tedy stabilizovat síťováním, ochlazením nebo přidáním povrchově aktivních látek. [17]

Všechny typy stabilizací používají nějakou protichůdnou sílu proti expandování buněk. Jednou z nich je elongační viskozita viz kapitola 2.2 Růst. Na Obr 8 je možné pozorovat nárůst elongační viskozity během pění.



Obr 8 – Závislost elongační viskozity na čase při napěňování [7]

### 2.3.1 Dvousložkový systém

Dvousložkový systém se skládá (jak již název napovídá) ze dvou či více složek. Pro správnou funkci systému je důležité, aby se jedna ze složek přednostně adsorbovala na povrchu polymeru. Polymerní taveniny jsou termodynamicky nestabilní, což způsobuje kolaps pěn, pokud tomu není nějakým způsobem zamezeno. V případě dvousložkového systému se jedná o navýšení povrchového napětí pomocí složky migrující z taveniny k povrchu tvořící se buňky. [2]

$$d\gamma = -\sum \Gamma d\mu \quad (8)$$

Povrchový přebytek adsorbované aktivní složky ( $\Gamma$ ) se při narůstání buněk snižuje a tím zvyšuje povrchovou energii ( $\gamma$ ). Na základě Gibbsova efektu dochází, k již zmiňované migraci látky k povrchu buňky vlivem snížení koncentrace na rozhraní tavenina/plyn. Chemický potenciál ( $\mu$ ) pak určuje samotnou účinnost dané látky. Zvýšení povrchové energie pak brání růstu buněk a stabilizuje buňku. Dvousložkový systém zabraňuje přílišnému ztenčení buněčných membrán. [2]

### 2.3.2 Stabilizace změnou teploty

Tento typ stabilizace je používán u termoplastů i termosetů. Stabilita pěn úzce souvisí s viskozitou taveniny. Při stabilizaci je tedy důležité, aby jí předcházel nárůst viskozity. Úprava viskozity při tomto typu stabilizace je prováděna změnou teploty. Při výrobě pěn z taveniny termoplastů je teplota snižována. Snížení teploty vede k zvýšení viskozity a následné stabilizaci termoplastické pěny. Při výrobě pěn z termosetů je teplota naopak spíše zvyšována, aby došlo k urychlení síťování (popř. polymerace) a tím ke zvýšení viskozity. [2]

### 2.3.3 Stabilizace síťováním

Stejně jako předchozí metoda viz kapitola 2.3.2 *Stabilizace změnou teploty* pracuje i tato metoda s navyšováním viskozity. Zvýšení viskozity probíhá pomocí síťování. [2]

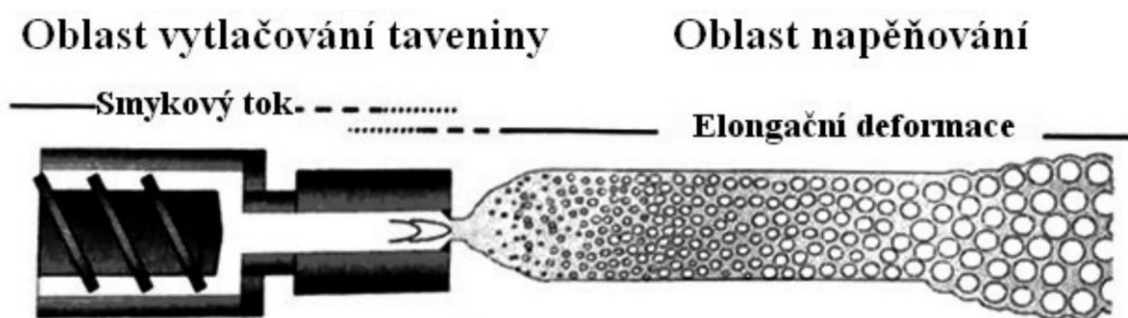
### 3 TECHNOLOGIE POLYMERNÍCH PĚN

Samotná výroba polymerních pěn může probíhat třemi různými způsoby. Dělení na jednotlivé způsoby je provedeno podle toho, jaké povahy a původu je médium, které je zodpovědné za tvorbu pórů v polymerním materiálu. Lehčení tedy může probíhat fyzikálně, mechanicky nebo chemicky. [2]

#### 3.1 Fyzikální lehčení

Jak již název napovídá, fyzikální lehčení je prováděno pomocí fyzikálních jevů (expanze při změně tlaku). Fyzikálního lehčení je využíváno převážně u termoplastů. [2]

Pro výrobu pěn pomocí fyzikálního lehčení jsou používány speciálně upravené extrudéry. Do extrudéru je přiváděno nadouvadlo pod vysokým tlakem, a to je následně zamícháno do taveniny. Tavenina se stává přesycenou, ale kvůli vysokým tlakům v extrudéru zůstává stále v nenapěněném stavu. Za extrudérem následuje vytlačovací hlava, která udává budoucímu výrobku přibližný tvar. Po opuštění vytlačovací hlavy dojde vlivem velkého tlakového spádu k nukleaci a expanzi polymerní pěny. Pěna je následně zchlazena a tím je stabilizována. Celý proces je graficky znázorněn na Obr 9. Na Obr 9 jsou také znázorněny oblasti, kde převažuje smykové namáhání (extrudér, vytlačovací hlava) a kde převažuje elongační deformace (expanze za vytlačovací hlavou). [7, 15]



Obr 9 – Fyzikální lehčení prováděné na extrudéru [7]

Pomocí fyzikálního lehčení jsou vyráběny termoplastické pěny s uzavřenými i otevřenými buňkami. Nadouvadla používaná pro tuto metodu jsou buď plyny nebo nízkovroucí kapaliny. Nejčastěji používané plyny jsou oxid uhličitý, dusík a kyslík a nejběžněji používané nízkovroucí kapaliny pak butan, isobutan, pentan, isopentan, cyklopentan a hexan. [2]

### 3.2 Mechanické lehčení

Mechanické lehčení má oproti fyzikálnímu i chemickému jednu výhodu. Pro mechanické lehčení není zapotřebí nadouvadla. Proces pění probíhá pouze pomocí mechanického namáhání (šlehání) materiálu. Absence nadouvadla je výhodná díky tomu, že nedochází k environmentálnímu znečištění. Nevýhody této metody jsou především vysoké nároky na strojní vybavení a diskontinuita procesu. Výhodou se pak jeví nízká cena provozu a dobrá účinnost. S mechanickým lehčením se často setkáváme při napěňování latexu. Zde je přidáváno mýdlo nebo želatina pro úpravu povrchového napětí a stabilizaci pěny. [1, 17]

### 3.3 Chemické lehčení

Chemické lehčení funguje na principu chemického rozkladu látky. Chemické nadouvadlo se rozkládá za specifických podmínek na několik produktů, přičemž minimálně jeden produkt rozkladu je plyn, který se následně podílí na napěňování. [1]

Proces není tak náročný na strojní vybavení jako fyzikální nebo mechanické lehčení, lze jej provádět i na neupraveném extrudéru. Chemické nadouvadlo je v extrudéru zamícháno do taveniny. V samotném extrudéru také následně probíhá rozklad nadouvadla, ale protože je tavenina pod tlakem, k napěňování dochází až po opuštění extrudéru (stejně jako u fyzikálního lehčení). Nevýhodou oproti fyzikálnímu lehčení je, že pomocí chemického lehčení není možné dosáhnout tak vysokého snížení hustoty. [1, 18]

Volbu chemického nadouvadla přizpůsobujeme konkrétnímu procesu, materiálu a požadovaným vlastnostem finálního výrobku. Chemická nadouvadla můžeme dělit na endotermní a exotermní. Endotermní spotřebovávají tepelnou energii při rozkladu, exotermní naopak tepelnou energii emitují. Exotermní nadouvadla jsou méně stabilní a po iniciaci reakce probíhá autokatalyticky. Reakce tak probíhá velmi rychle a v úzkém teplotním rozmezí. Pokud jsou použita endotermní chemická nadouvadla, je naopak zapotřebí energii do systému dodávat. Mezi zástupce endotermních nadouvadla se řadí hydrogen-uhličitan sodný (jedlá soda) a kyselina citrónová a mezi exotermní nadouvadla řadíme sulfonyl hydrazid nebo azodikarbonamid. [2, 4]

## 4 ADITIVA A PLNIVA

Plniva a aditiva pro polymerní materiály jsou velmi obsáhlé téma. V této kapitole budou tedy rozebrány jen ty, které mají co do činění s výrobou polymerních pěn. Jako stěžejní aditivum bychom označili nejspíše nadouvadlo, které je zodpovědné za vznik a růst buněčné struktury. Důležitými aditivy jsou i aktivátor a urychlovač, které jsou zodpovědné za správné fungování nadouvadla. Dále se do pěnových systémů přidávají tepelné stabilizátory, síťovadla či katalyzátory. Při plnění více látkami je také dobré znát synergismus, antagonismus nebo dokonce nežádoucí reakce jednotlivých složek. Plnivo může taky pozměnit mechanické a viskoelastické vlastnosti materiálu. Tyto změny můžou být větší či menší v závislosti na množství a kompatibilitě daného plniva. Vlivem těchto nežádoucích změn může dojít k praskání buněčných stěn při procesu tvorby pěny. [2, 19]

### 4.1 Nadouvadla

Nadouvadlo je látka, která je zodpovědná za tvorbu buněčné struktury v polymerních pěnách. Podle povahy původu plynu je můžeme dělit na fyzikální a chemická. Fyzikální jsou přiváděna do taveniny pod tlakem a zůstávají chemicky neměnné po celou dobu procesu. Oproti tomu chemická nadouvadla jsou míchána do taveniny jako ostatní plniva a následnou reakcí produkují plyn. [1]

Největším hnacím prvkem vývoje nadouvadél jsou ekologické restriktce a zákony. Tyto předpisy kladou velký důraz na enviromentální nezávadnost nadouvadél. Díky tomu, že byly zakázány halogenované uhlovodíky (chlorflourovodíky a hydrochlorflourvodíky) a omezeny nízkovroucí uhlovodíky, došlo k rozvoji inertních nadouvadél jako je oxid uhličitý nebo dusík. [1, 2, 20]

Nadouvadlo pro daný materiál a aplikaci vždy volíme podle několika aspektů.

- Fyzikální (bod varu, kritická teplota, tepelná vodivost)
- Chemické (Henryho konstanta, reaktivita, stabilita)
- Transportní (difuzivita, permeabilita)
- Bezpečnostní (hořlavost, toxicita)
- Enviromentální (zápach, smog, skleníkový efekt, vliv na ozonovou vrstvu)
- Dostupnost (náklady, manipulace, skladování) [5]

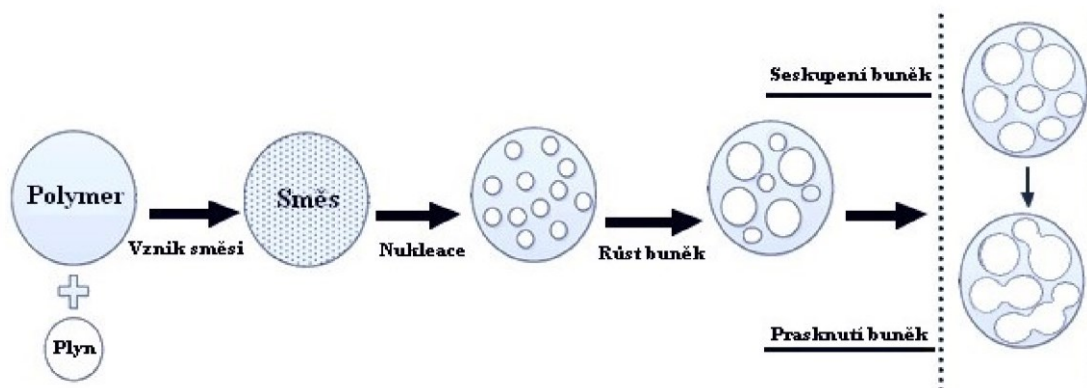
#### 4.1.1 Fyzikální nadouvadla

Mezi fyzikální nadouvadla řadíme plyny nebo kapaliny, které vlivem vysoké teploty mění své skupenství na plynné. Tyto nadouvadla jsou pak pod tlakem vpravovány do taveniny a následně zodpovídají za napěnění polymeru. Fyzikální nadouvadla se vyznačují tím, že je možné s jejich pomocí vytvořit nízko-hustotní pěny (hustota pod  $50 \text{ kg/m}^3$ ), což třeba pomocí chemických nadouvadec nelze. Další velkou výhodou je inertnost a také to, že fyzikální nadouvadla nemění složení směsi. [7, 13]

Pro fyzikální nadouvadlo je velmi důležité, aby bylo v tavenině dobře rozpustné. To, jak moc je daný plyn v tavenině rozpustný, určuje Henryho konstanta ( $H$ ) a tlak ( $p$ ), pod kterým je plyn do taveniny přiváděn.  $S$  ve vzorci (9) značí rozpustnost. [20]

$$S = p \cdot H \quad (9)$$

Henryho konstanta je dána vždy pro konkrétní plyn a konkrétní polymer. Pokud srovnáme Henryho konstantu dusíku a oxidu uhličitého, zjistíme, že pro většinu běžně používaných polymerů ji má dusík 1,5 až 4násobně nižší než oxid uhličitý. [20]



Obr 10 – Schéma fyzikálního lehčení [21]

Kromě oxidu uhličitého a dusíku jsou jako fyzikální nadouvadla používány uhlovodíky (alifatické, cyklické i aromatické), halogenované uhlovodíky, alkoholy, ethery a ketony. [13]

#### 4.1.2 Chemická nadouvadla

Chemická nadouvadla fungují na principu tepelného rozkladu látky na plynný produkt, obvykle dusík nebo oxid uhličitý. Za první využití chemického lehčení bychom mohli považovat výrobu pekařských produktů (kynutí těsta). Chemická nadouvadla můžeme dělit

na endotermní a exotermní. Toto dělení a jeho rozbor je rozebrán v kapitole 3.3 *Chemické lehčení*. [20]

Chemická nadouvadla můžou být dělena i podle jiného kritéria, než je reakční teplo. Dalším dělením je dělení na organické (benzensulfonyl hydrazid, azodikarbonamid, dinitrosopentamethylentetramin, azobisisobutyronitril, toluensulfonyl hydrazid, azodikarboxylát barnatý) a anorganické (hydrogen uhličitán sodný a amonný, uhličitán amonný a azid vápenatý). Pro obě skupiny je typická malá molekulová hmotnost. Povětšinou jsou dodávány jako prášek nebo polymerní granulát. [22]

Nadouvadla produkující oxid uhličitý vytvářejí spíše vysoko-hustotní pěny s jemnějšími buňkami. Samotné pění probíhá rychleji než u nadouvadla produkujícího dusík. Avšak, dusík dokáže vyvinout vyšší tlaky což je nutná podmínka pro vytvoření pěn z viskózních materiálů. [20]

## 4.2 Nukleační činidla

Nukleační činidla jsou pro usnadnění výroby pěn nezměrně důležitá. Díky nim máme možnost výrazně regulovat samotnou nukleaci pěnových buněk a řídit tak výsledné vlastnosti pěny. [1, 8]

Základním úkolem nukleačních činidel je poskytnout povrch pro vytvoření rozhraní fází. Na tomto rozhraní následně může probíhat heterogenní nukleace, která je iniciována snáze než nukleace homogenní viz kapitola 2.1 *Nukleace*. Co se týče rozdělení nukleačních činidel, je možnost je dělit podle několika kritérií. V této kapitole budou rozebrány dva možné druhy rozdělení. [2]

### 4.2.1 Organické a anorganické

Dělení nukleantů na organické a anorganické vychází z chemické podstaty samotného plniva. Častěji se setkáváme s použitím anorganických minerálních plniv, které jsou levné a velmi dostupné. Pro nukleační činidla obecně je důležité, aby vytvářela velké plochy rozhraní, proto je velmi výhodné použití částic s co nejmenší velikostí (nanočástice). U nanočástic pak ale často narážíme na problém, že není možné dosáhnout dobré disperze částic v polymeru (menší částice zůstávají ve shlucích). Příliš velké částice nejsou vhodné, protože způsobují tvorbu menšího množství velkých buněk, což není vhodné pro dobré mechanické vlastnosti pěny. Jako nukleační činidlo lze používat plniva 1D (vlákna), 2D (destičky) i 3D (koule, polyhedrony, atd.), je však důležité brát v potaz to, jakým způsobem plnivo ovlivní viskozitu taveniny a výsledné mechanické vlastnosti. Dávkování typicky



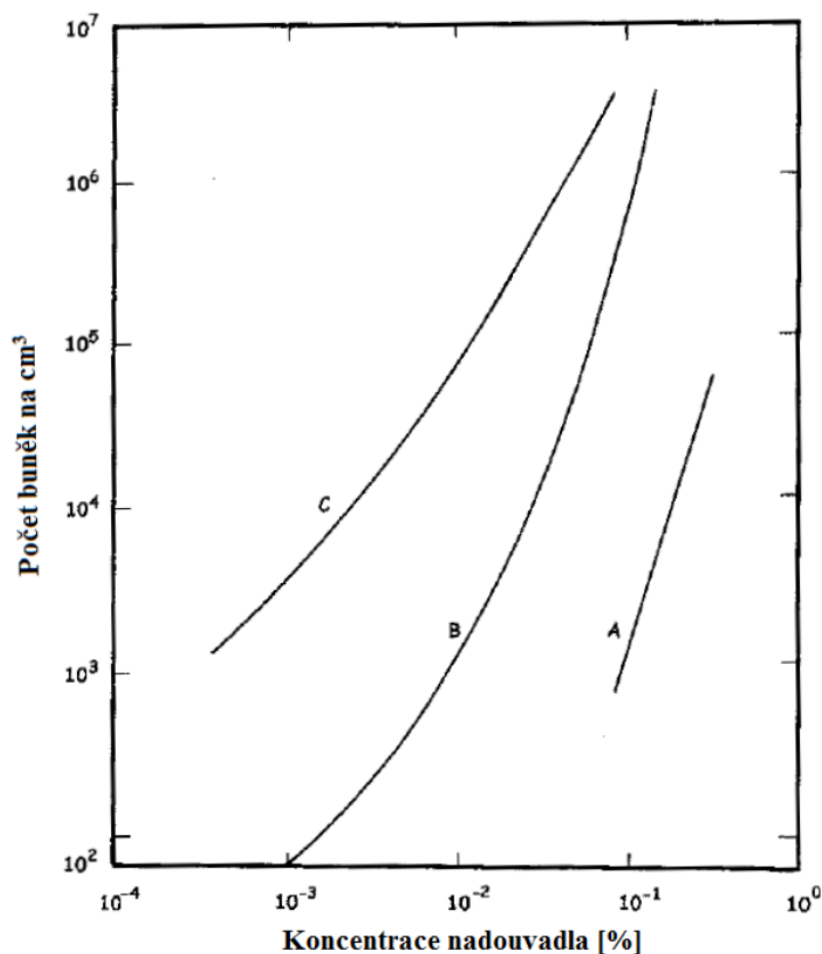
nepřesahuje 1 % a velikost běžně používaných anorganických plniv se pohybuje mezi 1 a 20 mikrony. [2, 8]

Mezi anorganické nukleanty můžeme zařadit mastek, uhličitan vápenatý nebo skelná vlákna. Jako organická nukleační činidla se často používají příměsi jiných polymerů (přídavek polyethylentereftalátu do polyolefinových směsí). [8]

#### 4.2.2 Aktivní a pasivní

Rozdíl mezi pasivním a aktivním nukleantem je ten, že pasivní pouze poskytuje plochu pro tvorbu rozhraní fází, oproti tomu aktivní sám dokáže přispívat k napěnění, protože sám o sobě dokáže produkovat plyn. Aktivní nukleanty jsou chemická nadouvadla, která se používají zejména v kombinaci s fyzikálními nadouvadly. Plyn, který aktivní nukleant produkuje, funguje jako asistenční plyn k hlavnímu nadouvadlu a zároveň rozhraní fází aktivní nukleant/polymer iniciuje heterogenní nukleaci. [2, 8]

Demonstraci funkčnosti můžeme pozorovat na *Obr 11*. Zde pozorujeme vliv kombinace aktivního nukleačního činidla a fyzikálního napěňování. [8]



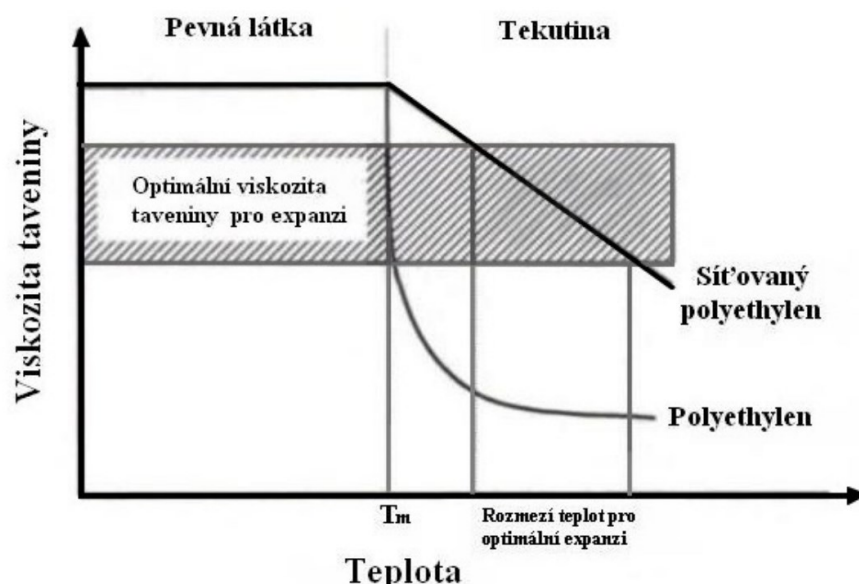
*Obr 11* – Počet buněk polyethylenu v závislosti na koncentraci azodikarbonamid [8]

Na *Obr 11* pozorujeme tři různé křivky. Křivka A zobrazuje použití samotného azodikarbonamidu jako chemického nadouvadla. Křivka B a C zobrazují použití azodikarbonamidu jako aktivního nukleantu v kombinaci s fyzikálním nadouvadlem dusíkem. V případě křivky C je použit vyšší tlak dusíku. [8]

### 4.3 Síťovadla

Pro stabilizaci pěny při dokončování procesu jsou používána (mimo jiné) síťovadla. S použitím síťovadel se však nesetkáváme jen u termosetů, ale i u termoplastů. U termoplastů se zvýšenou teplotou klesá viskozita. Pro některé typy termoplastů je tento pokles tak výrazný, že není možné z nich vyrábět pěnu bez toho, aniž by došlo k jejímu zhroucení po vypěnění. Přídavkem vhodného síťovadla lze kolapsu předejít. Síťovadlo způsobí navýšení viskozity (smykové i elongační) při tvorbě pěny, stabilizuje buňky a také může rozšířit zpracovatelské okno výroby. Tato kapitola bude zaměřena spíše na síťovadla používaná pro termoplasty. [2]

Příkladem síťovadla pro termoplasty mohou být například organické peroxidy. Ty ale nejsou vhodné pro předcházení kolapsu pěn, protože síťování probíhá až v rámci post-processingu pomocí UV záření. Jejich využití je tak spíše pro výrobu vodních potrubí či kabelové izolace, kde je zapotřebí zvýšené odolnosti, než má samotný nezesíťovaný termoplast. [2, 23]



*Obr 12 – Vliv zesíťování na viskozitu polyethylenu [23]*

Dále je pro síťování termoplastů používán silan, který je nejprve naroubován na samotný polymer a následně síťuje po vystavení vzdušné vlhkosti nebo páry. K síťování není třeba zvýšená teplota a díky zesítnění získávají polymery se silanovými strukturami širší zpracovatelské okno při výrobě polymerních pěn. Vliv zesítnění silanem je graficky znázorněn na *Obr 12*. [1]

#### 4.4 Aktivátory

Aktivátory jsou používány v kombinaci s chemickými nadouvadly. Chemické nadouvadla jsou vždy volena pro konkrétní polymer podle své teploty rozkladu. Pokud je oproti provozní teplotě teplota rozkladu chemického nadouvadla příliš nízká, uvolněný plyn uniká už při dávkování (např. u extruze zpět přes mezery mezi neroztaveným granulátem). Pokud je teplota rozkladu příliš vysoká, tak k němu vůbec nedojde nebo, pokud je zvýšena procesní teplota, začne polymer degradovat. Aktivátory dokáží teplotu rozkladu posunout a tím rozšířit výběr chemických nadouvaladel pro jednotlivé polymery. [20]

Mezi aktivátory pro polymerní pěny řadíme zinkové sloučeniny a komplexy (stearát zinečnatý, oxid zinečnatý), organické kyseliny (stearová), terciální a alkoholické aminy, sloučeniny titanu nebo močovinu. [1]

#### 4.5 Stabilizátory pěny

Při dokončení výroby polymerních pěn s uzavřenými buňkami dochází k difúzi nadouvadla z pěny pryč a atmosférického vzduchu dovnitř. Rychlost difúze (prostupu) vzduchu a nadouvadla polymerem je zpravidla jiná, proto může dojít ke kolapsu vlivem podtlaku vyvolaného rychlou difúzí nadouvadla pryč. Stabilizátory pěny tedy zpomalují difúzi nadouvadla, aby ke kolapsu nedošlo. Proto, aby bylo docíleno požadovaného efektu, je zapotřebí zvolit látku, která je rozpustná v tavenině, ale v pevném polymeru už nikoliv. Taková látka se účastní procesu a po vytvoření pěny má tendenci migrovat k povrchu (membrány buněk), kde následně vytváří souvislý povlak zpomalující difúzi. [8]

Než byl pro své škodlivé dopady na životní prostředí zakázán, byl jako nadouvadlo používán chlorofluorovodík, který difundoval pomaleji než okolní vzduch a díky tomu byla výsledná pěna stabilní a stabilizátoru nebylo zapotřebí. Chlorofluorovodík nahradily uhlovodíková nadouvadla, která difundují výrazně rychleji než atmosférický vzduch, a proto bylo zapotřebí se této skutečnosti přizpůsobit. Uhlovodíková nadouvadla jsou vysoce hořlavé plyny, proto také stabilizátory používané v kombinaci s nimi často plní i roli antistatického činidla. Běžné

koncentrace stabilizátoru se pohybují kolem 1 %. Příkladem stabilizátoru pěny jsou stearamidy a monoglyceridy, který jsou používány převážně pro polyolefinové pěny. [8]

#### 4.6 Ostatní aditiva

Tato kapitola okrajově rozebere některá další aditiva, která mají větší či menší souvislost s procesem výroby polymerních pěn. Za zmínku určitě stojí povrchově aktivní látky, které mohou mít i více funkcí v závislosti na použitém polymeru a dalších aditivech. Povrchově aktivní látky mohou fungovat jako kompatibilizátory mezi jednotlivými plnivými a polymerem nebo se mohou podílet na stabilizaci počáteční disperze plynu v tavenině a tím řídit množství vytvořených buněk. Při použití hořlavého nadouvadla jsou používány antistatická činidla. Pro zabránění tepelné degradace při výrobním procesu jsou používány stabilizátory. Využití pěn téměř ve všech aplikacích vyžaduje nízkou hořlavost, proto jsou do pěn přidávány retardéry hoření. [1]

Mnohá z aditiv plní i více rolí a dala by se zařadit do více skupin. Například azodicarbonamid plní funkci stabilizátoru i aktivátoru. V kapitole 4.5 *Stabilizátory pěny* je uvedeno, že většina stabilizátorů pro uhlovodíkové nadouvadla fungují zároveň jako antistatická činidla. Všechna plniva pak plní roli nukleačních činidel a iniciují heterogenní růst buněk. [1, 2, 8]

## 5 TESTOVÁNÍ PĚNOVÝCH STRUKTUR

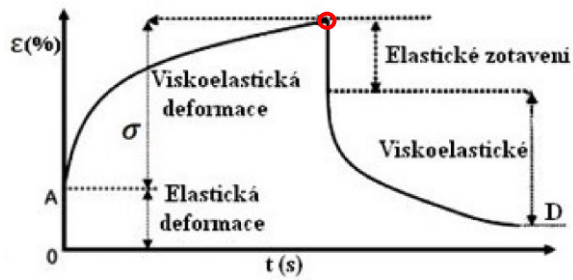
Vzhledem k aplikacím polymerních pěn je důležité znát jejich mechanické vlastnosti a i to, jakým způsobem se v čase nebo po namáhání mění. Mechanické zkoušky je možné dělit podle různých kritérií.

- Způsob namáhání
  - V tahu
  - V tlaku
  - V ohybu
- Typ působící síly
  - Statická
  - Dynamická
- Doba testování
  - Dlouhodobé
  - Krátkodobé

Pěny se často chovají právě podle toho, jakému typu namáhání jsou podrobeny. Pokud je mechanické namáhání krátkodobé mají tendenci se jevit spíše jako tuhé materiály, naopak při dlouhodobém jsou plastické a poddajné. Polymery (viskoelastické materiály) se při konstantním zatížení v čase deformují. Tento jev je nazýván tok za studena (kríp). U polymerních pěn je také měřena relaxace, vratná deformace, tvrdost, pružnost, únava. Co se týče zkoušek, které testují jiné než mechanické aspekty, můžeme se setkat s měřením hořlavosti, nasákavosti, struktury (elektronový mikroskop, CT analýza) a tepelné vodivosti. [1, 2, 6]

### 5.1 Kríp

Při testování toku za studena je testovací těleso podrobena konstantnímu napětí a je sledována deformace, která v čase proběhne. Po uplynutí času zkoušky je následně pozorována i zpětná deformace při které probíhá tzv. zpětný kríp neboli elastické zotavení. Průběh deformace v čase je znázorněn na *Obr 13*.

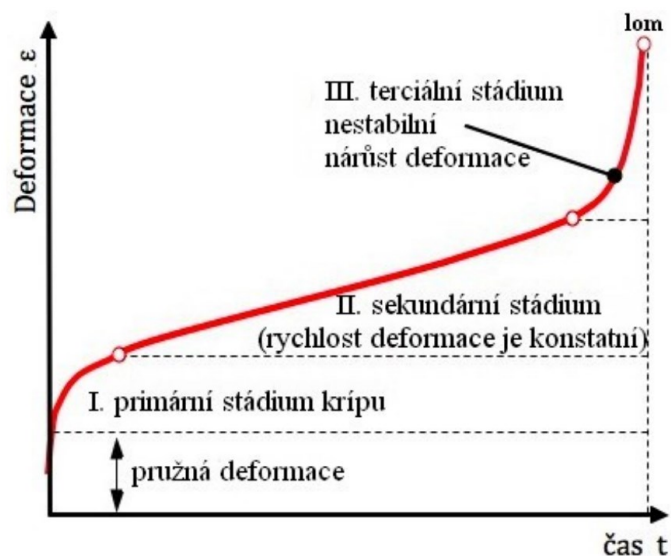


Obr 13 – Průběh zkoušky křípu [6]

V čase  $t = 0$  s je těleso zatíženo napětím  $\sigma$ . Nejprve proběhne elastická deformace, která je téměř okamžitá, a následně pak probíhá viskoelastická deformace až do doby, kdy je napětí uvolněno (na Obr 13 uvolnění znázorněno červeným kroužkem). Součet elastické (okamžité) a viskoelastické deformace dává celkovou deformaci  $\varepsilon(t)$ , se kterou je počítáno v rovnici (10). [2, 6]

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \quad (10)$$

$D(t)$  v rovnici (10) je poddajnost (kříp D) a je definován jako závislost protažení v čase na deformaci vzorku. Na Obr 13 není však znázorněn celý průběh křivky křípu, ale jen běžně měřené oblasti. Jsou na něm znázorněny pouze první a část druhé fáze toku za studena. První fází je elastické protažení a nastává okamžitě, druhou fází je viskoelastická deformace. Po skončení druhé fáze nastává třetí fáze, ve které dochází k prudkému protažení a následné destrukci vzorku. Pomocí měření křípu lze tento průběh odhadnout a modelovat. Modelový průběh všech tří fází je zobrazen na Obr 14. [2, 6]

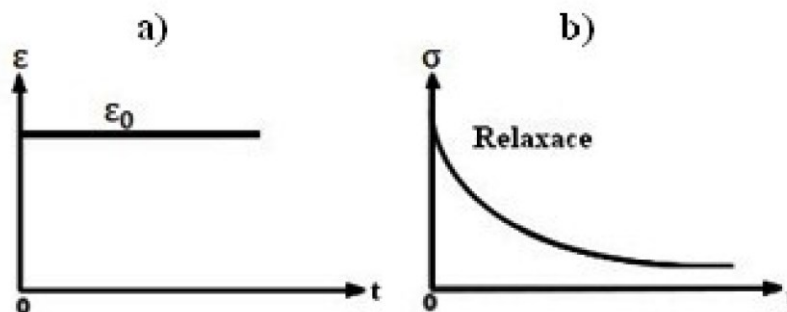


Obr 14 – Izochronní křivka [27]

Křivka zobrazená na *Obr 14* se nazývá izochronní a lze pomocí ní predikovat životnost pěny v čase při konkrétním zatížení (napětí). Po zhodnocení průběhu je možné doporučit nebo naopak vyloučit daný materiál pro konkrétní aplikaci. [6, 27]

## 5.2 Relaxace

Relaxace probíhá podobně jako měření křípu, avšak vzorek není podroben konstantnímu zatížení, nýbrž konstantní deformaci. Sledován je pak pokles napětí v čase. Polymerní pěny jsou standartně stlačovány o 25 % své tloušťky. Pro správnost a relevanci jednotlivých měření je důležité zajistit stejné stlačení i teplotu měření. Průběh relaxace v čase je znázorněn na *Obr 15*. [6]

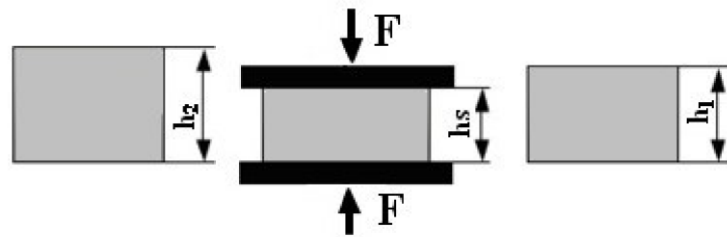


*Obr 15 – Průběh deformace (a) a napětí (b) v čase [6]*

## 5.3 Trvalá deformace

Trvalá deformace je měřena obdobným způsobem jako relaxace, avšak není měřeno napětí v čase, nýbrž vratná deformace po uvolnění deformačního stlačení. Vzorek polymerní pěny o tloušťce  $h_2$  je deformován v tlaku (o 50, 75 nebo 90 % původní tloušťky) při pokojové či zvýšené teplotě po dobu 22 h. Po uplynutí předepsaného času je vzorek odtížen a ponechán vymezenou dobu při pokojové teplotě (23 °C). Následně je změřena nová tloušťka vzorku  $h_1$ . Pomocí vzorce (11) je pak vypočítána vratná deformace měřeného vzorku.  $h_s$  značí tloušťku vzorku při stlačení. Grafické znázornění průběhu měření je zobrazeno na *Obr 16*. [6]

$$\frac{h_2 - h_1}{h_2 - h_s} \cdot 100 \% \quad (11)$$



Obr 16 – Měření trvalé deformace [27]

#### 5.4 Tvrdost

Podobně jako u neporézních materiálů i u pěn je měřena tvrdost. U neporézních materiálů a tvrdých (vysoko-hustotních) pěn je obvykle používán ruční durometr (měření Shore A, B, C nebo D). Měření je prováděno pomocí špičky ve tvaru komolého kužele s velmi malým průměrem menšího kruhu (oba typy pod 1 mm). [2, 24, 27]

Měkké (nízko-hustotní) polymerní pěny jsou oproti tomu měřeny daleko větší plochou. Pro měření tvrdosti pěn je používán válec s plochou kruhové podstavy 323 cm<sup>2</sup>. Pro měření je nutné použít vzorek o tloušťce 10 cm a ploše minimálně 2500 cm<sup>2</sup>. Toto měření je označováno IFD (indentation force deflection) a je prováděno podle normy ASTM D. Po stlačení vzorku na určenou deformaci je změřena síla působící proti stlačení v N. Běžně používané stlačení vzorku je 25 % nebo 65 %. Hodnoty jsou pak uváděny jako 25 IFD a 65 IFD. Tyto dvě hodnoty společně s hustotou jsou nejčastěji používány pro charakterizaci výrobků z polymerní pěny (zejména v nábytkářském průmyslu). Nejnižší tvrdost kategorie IFD je možné přirovnat k polštáři plněného polyesterovými vlákny. [24]

Pro pěny je také používána metoda měření odporu proti stlačení (CFD – compression force deflection), pro kterou je používáno stejného měřicího přístroje jako pro IFD, ale měřený vzorek je menší než plocha měřicího tělíska. [24]

#### 5.5 Pružnost

Měření pružnosti probíhá pomocí ocelové kuličky dopadající na rovnou plochu polymerní pěny. Po dopadu dojde k pružnému odrazu a je měřena výška, do které se kulička odrazí. Malá pružnost indikuje nižší elasticitu, vyšší schopnost absorbovat kinetickou energii a tyto pěny jsou označovány jako viskoelastické. U pěn s vysokou pružností je tomu naopak. Elastické pěny jsou pak používány v aplikacích vyžadující tlumení nárazů pružným odrazem. [2]



## 5.6 Únava

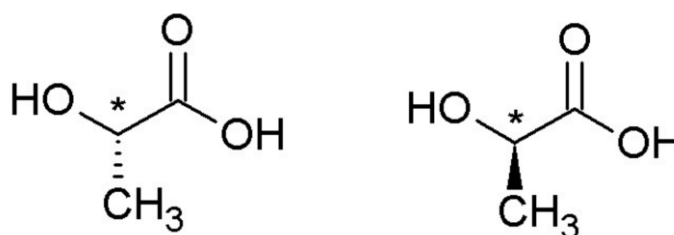
Při využití pěn v praxi se často jedná o produkty, které jsou cyklicky namáhány, proto je nezbytné znát to, jak dlouho daný materiál zvládne plnit svou funkci. Při testování je jedno stlačení a následné uvolnění považováno za jeden cyklus. Pro testování únavy materiálu je formulováno mnoho různých testů a pro určení toho vhodného je důležité nejprve znát výslednou aplikaci produktu. Jinak bude testována matrace a jinak výplň boxerských rukavic. Obvykle je testování únavy prováděno pomocí podrobení pěti tisícům cyklů, následně jsou pak měřeny změněné vlastnosti polymerní pěny (tloušťka, tvrdost atd.). Tyto se pak porovnají s hodnotami naměřenými před únavovým testem. [1, 6, 24]

## 6 PĚNY Z POLYLAKTIDU (PLA)

Protože se praktická část téměř výhradně zabývá přípravou polymerních pěn z kyseliny polymléčné (PLA – poly lactic acid), je tato kapitola věnována výhradně technologiím přípravy, aditivům a použití polymerních pěn z PLA.

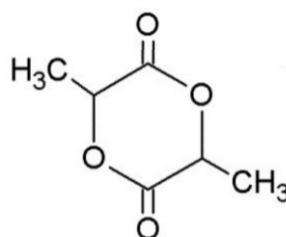
### 6.1 Materiál

PLA je alifatický polyester, který je vyráběn z obnovitelných zdrojů. První popis syntézy PLA pochází z roku 1932 a patent od společnosti DuPont byl vydán v roce 1954. Kyselina mléčná obsahuje chirální uhlík, proto rozlišujeme kyselinu L a D (popř. S a R) mléčnou (viz *Obr 17*). Častěji se vyskytujícím izomerem je kyselina L-mléčná. V komerčních granulátech PLA jsou povětšinou obsaženy oba enantiomery, přičemž výrazně převládá obsah kyseliny L-mléčné. [26, 28, 31]



*Obr 17 – Kyselina L-mléčná (vlevo) a kyselina D-mléčná (vpravo) [26]*

Nejčastěji v současnosti používanou surovinou pro výrobu je kukuřice. Prekurzor pro výrobu lze získávat také z brambor, manioku, rýže, pšenice nebo cukrové řepy či třtiny. Původním prekurzorem pro výrobu je cukr dextróza (D-glukóza), který je vlivem bakteriálního kvašení měněn na kyselinu mléčnou a následně na cyklický dimer kyseliny mléčné (*Obr 18*). [28]



*Obr 18 –Cyklický dimer kyseliny mléčné [26]*

Dimer (jinak též laktid) je pomocí ring-opening polymerace přetvářen na PLA. Samotná polymerace může být aniontová, kationtová nebo koordinačně-insertní. Typ polymerace se odvíjí od použitého iniciátoru, který řídí mechanismus reakce. Díky svým vlastnostem (rozložitelnost, biokompatibilita) je PLA používáno jednak pro jednorázové plasty (kelímky, přístroje), ale v medicínských aplikacích, kde je využívána vstřebatelnost lidským tělem. [26, 28]

## 6.2 Pěnění PLA

PLA má vlastnosti poměrně srovnatelné s jinými termoplasty. Teplota tání,  $T_m$ , PLA se pohybuje mezi 170 a 180 °C a teplota skelného přechodu,  $T_g$ , pak mezi 50 a 80 °C. Pěnění PLA může být provedeno extruzí, vstřikováním, suspenzní polymerací s nadouvadlem nebo pomocí tlakové komory. Pro charakterizaci PLA pěny (a pěn obecně) je používáno indexu napěnění VER (volume expansion rate) který určuje, jak moc je změněna hustota oproti výchozímu materiálu. [26]

$$VER = \frac{\rho_{polymer}}{\rho_{pěna}} \quad (12)$$

Vysoce lehčené pěny mají index VER větší než 10, vysoko-hustotní pěny oproti tomu méně než 4. Hustota PLA se pohybuje okolo 1240 kg/m<sup>3</sup>, pěny PLA s hustotou nižší než 124 kg/m<sup>3</sup> jsou tedy označovány za nízko-hustotní. [25]

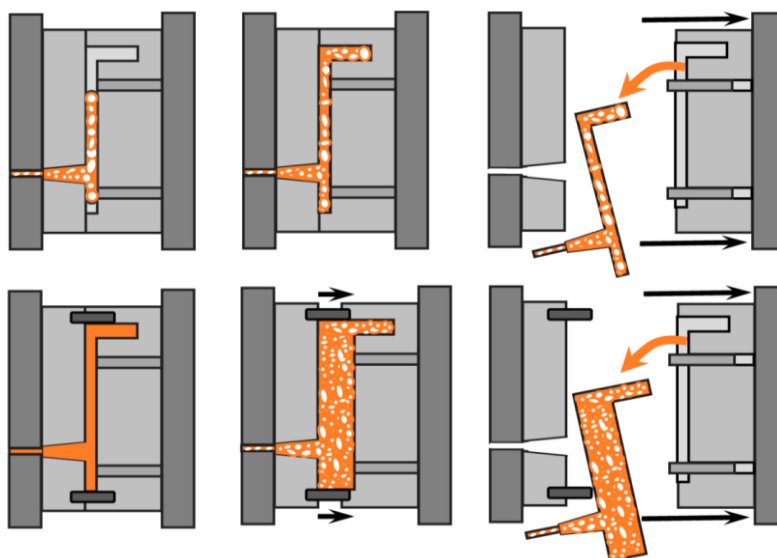
### 6.2.1 Extruze PLA pěn

Jedním z nejběžnějších procesů zpracování PLA na pěnu je extruze. Extruze je levná, účinná a kontinuální. Pro tvorbu pěn z PLA je používáno jak chemických, tak fyzikálních nadouvadel. Extruze je samozřejmě omezena geometrií vytláčovací hlavy, ale je možné využít post-processing pro úpravu a tvarování do finální podoby. Extruze je využívána pro výrobu izolačních desek nebo jednorázových pěnových misek a jídelnosičů. Pro extruzi s použitím chemického nadouvadla je jako nadouvadlo používán převážně azodikarbonamid. Chemické lehčení nedosahuje takových výsledků jako fyzikální. Pro fyzikální lehčení PLA je nejčastěji používán oxid uhličitý. Za pomoci oxidu uhličitého je možno dosáhnout hustoty až 20 kg/m<sup>3</sup>. Dusík se téměř nepoužívá kvůli nízké expanzi (oproti CO<sub>2</sub>). Je zaznamenáno použití kombinace oxidu uhličitého s dusíkem za vytvoření desky z PLA pěny s hustotou 350 kg/m<sup>3</sup>. Pro fyzikální lehčení jsou používány i uhlovodíky, pomocí kterých lze dosáhnout velmi nízké hustoty (pentan – 38 kg/m<sup>3</sup> a isobutan – 78 kg/m<sup>3</sup>). [25, 26]

### 6.2.2 Vstřikování PLA pěn

Pro vstřikování PLA pěn je možné (stejně jako u extruze) používat fyzikální či chemická nadouvadla, nejběžněji pak dusík a oxid uhličitý. U vstřikování pěn (FIM – foam injection molding) rozlišujeme dva možné typy výroby. Prvním typem je nízkotlaké vstřikování, které

funguje tak, že je část formy zaplněna a následně vlivem expanze nadouvadla dojde ke kompletnímu vyplnění formy. Druhým typem je vysokotlaké vstřikování, kdy je tavenina přivedena do formy pod vysokým tlakem. Jakmile je celá forma vyplněna taveninou pod tlakem, dojde k rozevírání formy, poklesu tlaku a tvorbě pěny (viz *Obr 19*). [4, 26]

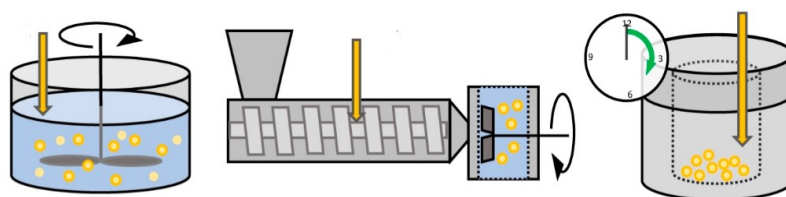


*Obr 19 – Nízkotlaké (nahore) a vysokotlaké (dole) vstřikování pěn [26]*

Pro tvorbu integrálních pěn je možné použít co-vstřikování, které umožňuje tvorbu integrálních pěn (výrobek s tvrdou nenapěněnou povrchovou vrstvou a pěnovým jádrem). Pro tento typ vstřikování je zapotřebí dvou extrudérů. První je do části formy vstříknut materiál bez nadouvadla a následně pomocí druhého šneku tavenina s nadouvadlem. Tavenina s nadouvadlem pak způsobí roztažení materiálu do tvaru formy. [4, 5]

### 6.2.3 Expanzivní granulát

S výrobou pomocí expandovatelných kuliček se setkáváme nejčastěji u polystyrenu (EPS – expanded polystyrene). Nejprve je nutné vytvořit expanzivní granulát. Ten může vznikat třemi různými způsoby. Jedna z možností je suspenzní polymerace monomeru s nadouvadlem. Druhou nejčastěji používanou metodou je extruze s podvodní granulací (UWG – underwater granulation) s potlačenou expanzí. Třetí a poslední možností je výroba v tlakové komoře (viz kapitola 6.2.4 *Tlaková komora*). Pro výrobu PLA byly zatím zaznamenány pouze dvě metody, a to výroba pomocí extruze a v tlakové komoře. [26]



Obr 20 – Možnosti přípravy expanzivního granulátu:

*Suspenzní polymerace (vlevo), UWG (uprostřed) a tlaková komora (vpravo) [26]*

Po přípravném procesu jsou vyrobeny kuličky (granulát), které v sobě mají obsažené nadouvadlo. Kuličky jsou následně vloženy do vyhřáté formy, kde dojde k expanzi a slnutí jednotlivých kuliček. Dobré prohřátí zajišťuje horká pára, která je do formy vháněna. Výsledný produkt má tvar daný tvarem formy. Je možno využít již napěněné kuličky jako tlumící výplně. Výrobci uvádějí, že přechod z EPS na EPLA (expanded polylactic acid) bude velmi jednoduchý, protože zpracování i podmínky procesu jsou velmi podobné. [25]

#### 6.2.4 Tlaková komora

Dávkové pění v tlakové komoře (autoklávu) je diskontinuální proces. Může být prováděn dvěma způsoby. Začátek procesu je u obou způsobů stejný. Do tlakové komory je umístěn nenapěněný materiál, komora je uzavřena, natlakována a vyhřátá na teplotu lehce pod bodem tání polymeru. Materiál je následně ponechán nějakou dobu pod tlakem (jako tlakové médium je používán dusík nebo oxid uhličitý). Následné kroky už se podle zvoleného způsobu liší. Při prvním způsobu je autokláv odtlakován a díky tomu dojde k expanzi materiálu a vytvoření pěnové struktury. Při druhém způsobu je nejprve snížena teplota a následně teprve dojde k odtlakování. Materiál není napěněný, ale má ve svém objemu rozpuštěné nadouvadlo. Pomocí temperované olejové lázně je materiál ohříván a následně dochází k napěnění. U druhého způsobu je zapotřebí použít materiál, který nemá tendenci tvořit uspořádanou semi-krystalickou strukturu, protože plyn (nadouvadlo) není v krystalické fázi příliš dobře rozpustný. Může tedy v rámci chlazení dojít ke krystalizaci a vytlačení nadouvadla do okolí. Materiál pak v lázni napění výrazně méně nebo vůbec. Tento typ napěňování není příliš vhodný pro využití v praxi. Celý proces trvá i několik hodin a nejde o kontinuální výrobu. Naopak pro výrobu v laboratorním měřítku pro testování vzorků je tato metoda více než vhodná a pořizovací náklady jsou minimální (ve srovnání s ostatními metodami). Tento typ výroby polymerní pěny je následně použit pro výrobu vzorků v praktické části této diplomové práce. [25]

### 6.3 Trendy a vývoj

V současné době je na PLA polymer upoutána velká pozornost. Vzhledem k tomu, že se jedná o biologicky odbouratelný, biokompatibilní (a vstřebatelný) polymer, má pro budoucí využití velký potenciál. Tyto vlastnosti je dokonce možné modifikovat, aby byly ještě více vyhovující dané aplikaci. Právě v modifikaci vlastností PLA je potřeba udělat ještě několik vývojových kroků, než bude tento polymer schopen plně konkurovat ostatním (z ropy vyráběným) polymerům. Mezi špatné vlastnosti PLA patří především nízká tepelná stabilita a horší požární vlastnosti, které lze opět modifikacemi výrazně zlepšit. [25]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 7 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Hlavní cíl této diplomové práce spočíval v přípravě fyzikálně lehčených polymerních pěn pomocí nově zkonstruované tlakové komůrky v univerzitních laboratořích. Vzhledem k tomu, že se technologie přípravy fyzikálně lehčených vzorků s využitím tlakové komůrky doposud na UTB Zlín nepoužívala, popisuje tato práce prvotní úspěchy a neúspěchy při práci s touto technologií. Tato diplomová práce bude sloužit především jako odrazový můstek pro další studenty a akademiky, kteří budou s touto technologií pracovat. Součástí praktické části je tedy i vypracovaná metodika pro práci s tlakovou komůrkou.

Diplomová práce popisuje přípravu směsí na bázi PLA (Ingeo™ Biopolymer 6100D od firmy NatureWorks) a vliv použitých plniv a jejich koncentrací na výsledné vlastnosti polymerní pěny. U připravených směsí byly charakterizovány tokové a elongační vlastnosti. Jako plniva bylo použito zeolitu (Sylosiv® A4 od firmy GRACE), titanové běloby (Pretiox RG 18P od firmy Pecheza), slídy (Mica MU M2/1 od firmy Imerys) a PET polymeru (LIGHTER™ C88 od firmy Equipolymers). K napěňování bylo použito dusíku jako fyzikálního nadouvadla.

Připravené vzorky byly charakterizovány z pohledu hustoty pomocí dvojího vážení, tepelné vodivosti pomocí přístroje C-Therm technologies TCi a velikosti pórů pomocí softwaru NIS Elements Ar 5.2 ze snímků pořízených elektronovým rastrovacím mikroskopem Phenom Pro.



## 8 PŘÍPRAVA VÝCHOZÍCH SMĚSÍ

Tato kapitola se zabývá přípravou směsí, které byly následně napěňovány. Jsou důkladně popsány použité materiály, proces míchání a lisování.

### 8.1 Použité materiály

Použité materiály byly charakterizovány na základě snímků mikročástic jednotlivých plniv pořízených na elektronovém mikroskopu Phenom Pro. Velikost částic byla měřena pomocí přístroje Malvern Mastersizer 300. Jsou uvedeny tři velikosti částic pro každé anorganické plnivo.

- $D_{10}$  – dolní decil, 10 % objemu částic má menší velikost (90 % vyšší)
- $D_{50}$  – medián, 50 % objemu částic má menší velikost (50 % vyšší)
- $D_{90}$  – horní decil, 90 % objemu částic má menší velikost (10 % vyšší)

#### 8.1.1 PLA 6100D

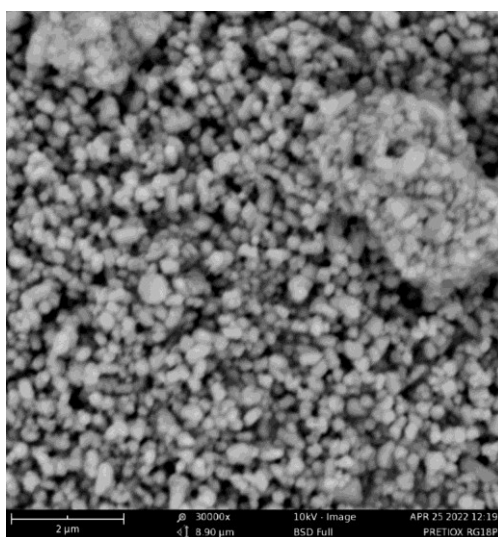
Jako matrice a také jako výchozí materiál byla použita kyselina polyléčná neboli polylaktid (PLA). Pro tuto konkrétní práci byl zvolen typ Ingeo™ Biopolymer 6100D firmy NatureWorks. Teplota skelného přechodu je 55-60 °C a k tání dochází v rozmezí teplot 165 až 180 °C. Tento typ PLA má vysoký obsah krystalické fáze. Hustota uváděná v materiálovém listu je 1,24 g/cm<sup>3</sup> (1,08 g/cm<sup>3</sup> v tavenině při 230 °C). Vzhledem k tomu, že je PLA poměrně dost navlhavé, je důležité před každým procesem tavení materiál sušit (4-6 h při 80 °C). Tento typ PLA je používán převážně pro výrobu tkaných i netkaných textilií a je běžně zpracováván při teplotách 220 až 240 °C. [32]

#### 8.1.2 PET C88

Jediným polymerním plnivem použitým v praktické části je polyethyltereftalát LIGHTER™ C88 PET firmy Equipolymers. Tento polymer je vyráběn z čišťené teraftalové kyseliny (PTA – purified terephthalic acid) a z ethylen glykolu (MEG – monoethylene glycol). Teplota skelného přechodu je 78 °C a teplota tání 247 °C. Materiálový list uvádí, že krystalinita dosahuje minimálně 50 %. Hustota je udávána okolo 1,35 g/cm<sup>3</sup> a sypaná hmotnost 0,88 g/cm<sup>3</sup>. [33]

### 8.1.3 TiO<sub>2</sub> RG18P

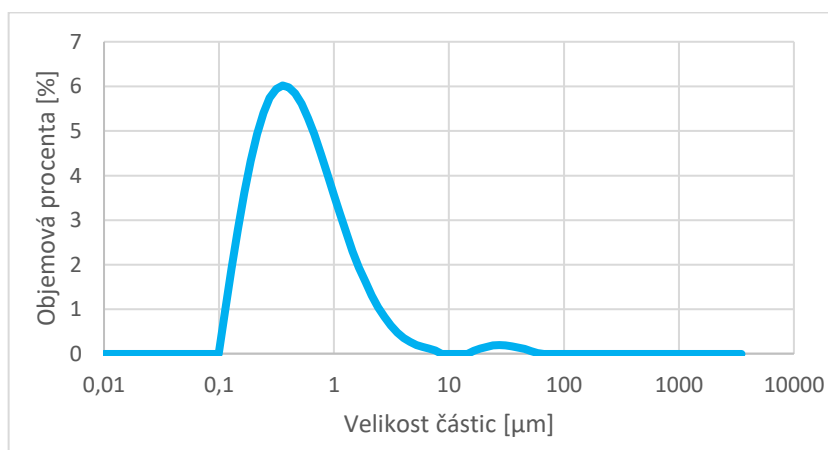
Titanová běloba PRETIOX RG18P firmy Precheza (*Obr 21*) je používána jako plnivo do polymerů pro úpravu optických vlastností (barva, opacita) a pro zlepšení odolnosti proti klimatickým podmínkám. Mikronizovaný rutil má speciální povrchovou úpravu (hydrofobní organické sloučeniny + sloučeniny křemíku s obsahem hliníkových iontů v krystalické struktuře), která umožňuje dobrou kompatibilitu s řadou komerčně používaných polymerů. Hustota je 4 g/cm<sup>3</sup> a sypaná hmotnost 0,66 g/cm<sup>3</sup>. [34]



*Obr 21 – Titanová běloba PRETIOX RG18P*

Velikost částic (Malvern Mastersizer 300): D<sub>10</sub> = 0,194 μm, D<sub>50</sub> = 0,494 μm, D<sub>90</sub> = 1,79 μm

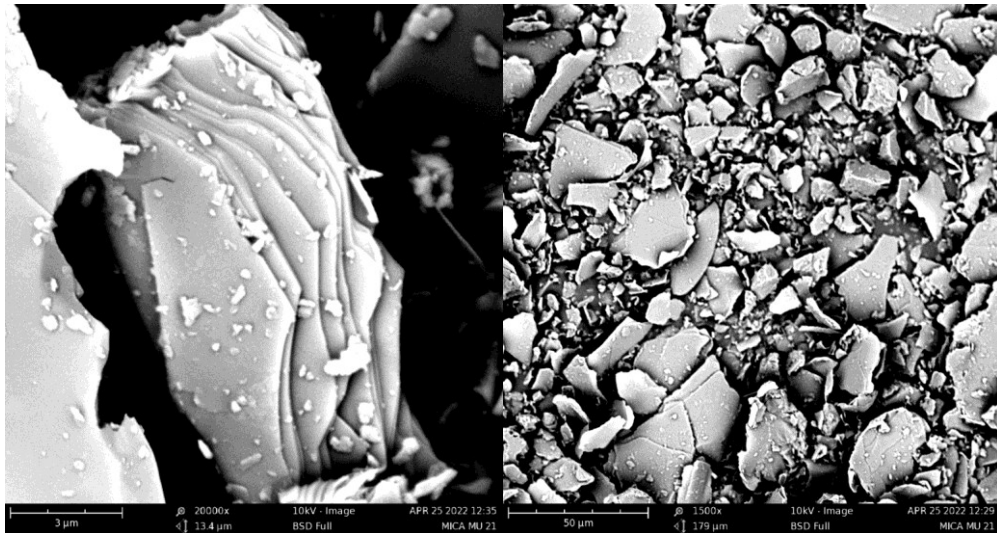
Velikost částic poměrně odpovídá snímku z elektronového mikroskopu. Graf distribuce velikosti částic (*Obr 22*) ukazuje, že několik málo částic má oproti většině poměrně velký průměr. V tomto případě se nejspíš jedná o shluky částic. Shluk částic je možné pozorovat i na snímku z el. mikroskopu v pravém horním rohu *Obr 21*.



*Obr 22 – Titanová běloba PRETIOX RG18P, distribuce velikosti částic*

#### 8.1.4 Slída MU M2/1

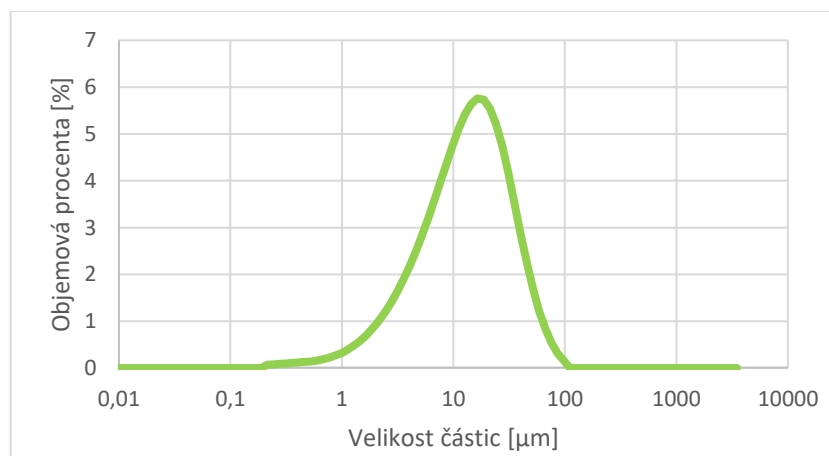
Mikronizovaná slída MU M2/1 firmy Imerys (*Obr 23*) je bílé vrstevnaté plnivo používané především pro nátěrové hmoty. Hustota je  $2,7 \text{ g/cm}^3$  a sypná hmotnost  $0,3 \text{ g/cm}^3$ . Materiálový list uvádí, že medián velikosti částic je  $5 \mu\text{m}$  ( $D_{50} = 5 \mu\text{m}$ ). [35]



*Obr 23 – Slída MU M2/1 (vlevo detail vrstevnaté struktury)*

Velikost částic (Malvern Mastersizer 300):  $D_{10} = 3,51 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 14,5 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 39,9 \mu\text{m}$

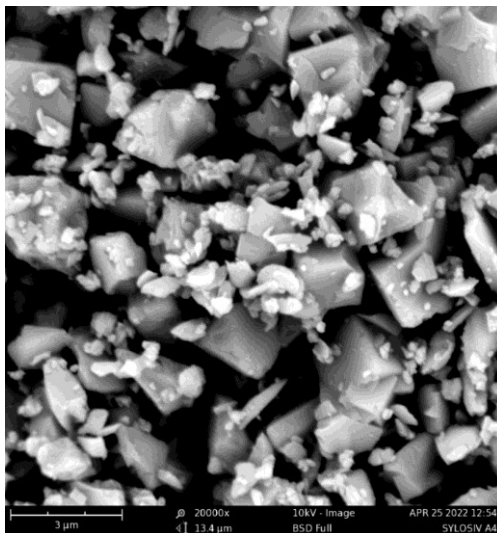
Naměřená velikost částic přímo neodpovídá materiálového listu (změřená hodnota mediánu je třikrát vyšší, než uvádí materiálový list). To je pravděpodobně způsobeno nedostatečným rozmícháním shluků při měření. Snímky z mikroskopu i naměřené velikosti částic však potvrzují, že ze všech plniv má slída nejširší distribuci velikosti částic a v průměru největší velikost částic (*Obr 23, Obr 24*).



*Obr 24 – Slída MU M2/1, distribuce velikosti částic*

### 8.1.5 Zeolit A4

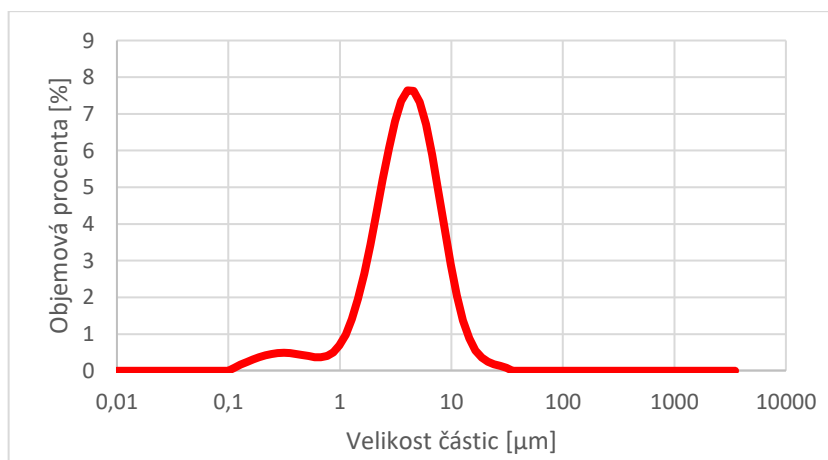
Sylosiv® je vysoce porézní hlinitokřemičitan firmy GRACE (*Obr 25*) používaný jako plnivo pro dvoukomponentní polyuretanové systémy a nátěrové barvy s obsahem kovového pigmentu. Označení A4 vychází z velikosti pórů (4 Å – 0,4 nm). [36]



*Obr 25 – Zeolit Sylosiv® A4*

Velikost částic (Malvern Mastersizer 300):  $D_{10} = 1,5 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 4,22 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 9,46 \mu\text{m}$

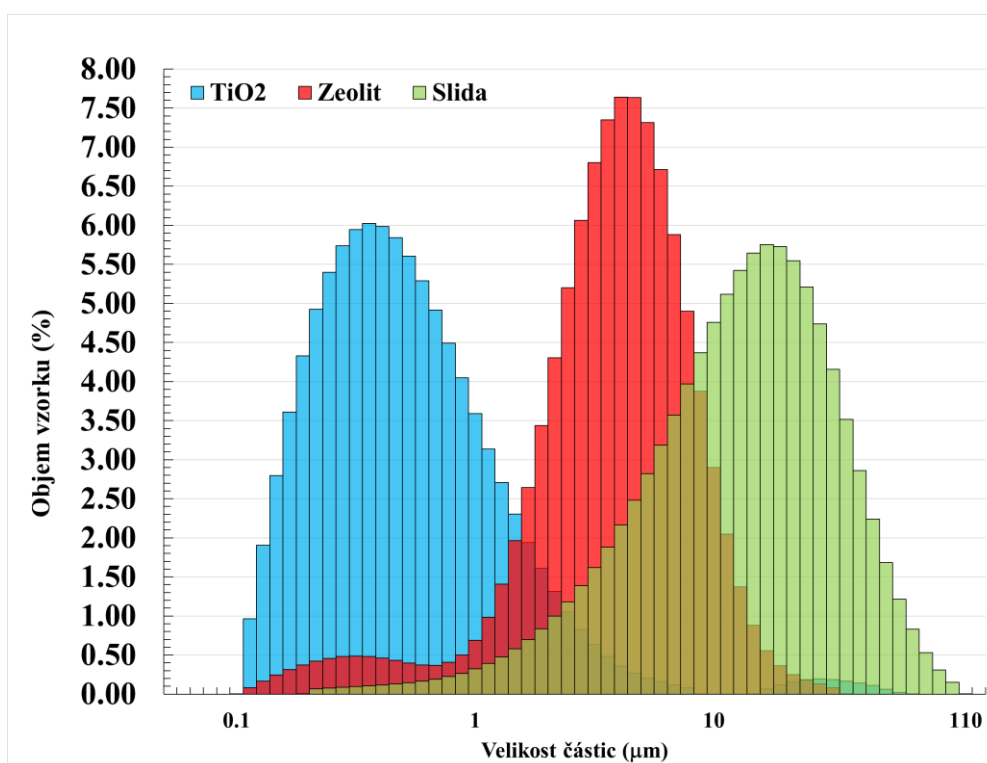
Největší podíl v objemu zaujímají částice mezi 1 a 15  $\mu\text{m}$ . Na snímku z elektronového mikroskopu i na distribučním grafu je patrné, že toto plnivo obsahuje i částice v rozmezí 0,1 až 1  $\mu\text{m}$  (*Obr 25*, *Obr 26*). Tyto částice nemají příliš velké objemové zastoupení, nicméně pro nukleaci pěnových zárodků je rozhodující povrch částic.



*Obr 26 – Zeolit Sylosiv® A4, distribuce velikosti částic*

### 8.1.6 Srovnání anorganických plniv

Na *Obr 27* můžeme vidět srovnání distribuce objemu velikosti částic všech anorganických plniv. Jak již bylo uvedeno v úvodu kapitoly, měření velikosti částic probíhalo na přístroji Malvern Mastersizer 3000. Měření probíhá pomocí laserové difrakce při laboratorní teplotě. Vzorky byly analyzovány ve vzhledu proudícího vzduchu.



*Obr 27 – Distribuční křivky anorganických plniv (TiO<sub>2</sub>, zeolit, slída)*

## 8.2 Míchání a lisování

Míchání směsí probíhalo na dvoušnekovém extrudéru Brabender® Lab-Compounder Ketse 20/40 s otáčkami 440 ot/min a teplotou na výstupu 220 °C. Při míchání na extrudéru byly připraveny celkem 4 směsi matrice (PLA) s 10 % plniva (slída, zeolit, TiO<sub>2</sub> a PET) ve formě granulátu.

Po zamíchání těchto směsí bylo provedeno jejich „ředění“ přidáním odpovídajícího množství PLA. Příprava směsí s nižšími obsahy plniva probíhala na hnětiči Brabender® s připojeným modulem Dynamic kneader. Míchání na hnětiči probíhalo při teplotě 210 °C a otáčkách 50 ot/min po dobu 5 minut. Matrice i směsi byly před každým mícháním sušeny, aby nedocházelo k nežádoucím jevům vlivem obsažené vlhkosti. V *Tab 1* jsou uvedeny všechny připravené směsi včetně jejich označení a hmotnostního podílu plniv. Součástí tabulky je také informace, na jakém přístroji byly míchány.

Směsi byly následně lisovány na ručním lisu při teplotě 210 °C po dobu 5 minut. K lisování byl použit lisovací rámeček o rozměrech 125×125 mm a tloušťce 1 mm. Z destiček byly vyseknuty kruhové vzorky ( $d = 50$  mm). Z každé destičky bylo tedy možné připravit až 4 vzorky.

Tab 1 – Připravené směsi a jejich značení

Označení směsi	Složení [%]	
	PLA	TiO <sub>2</sub>
TIT10	90	10
TIT3	97	3
TIT1	99	1
		Slída
SLID10	90	10
SLID3	97	3
SLID1	99	1
		Zeolit
ZEO10	90	10
ZEO3	97	3
ZEO1	99	1
		PET
PET10	90	10
PET5	95	5
PET3	97	3
PET1	99	1
PLA	100	0

Červeně označené směsi byly míchány pouze na extrudéru a jejich ředěním na hnětiči byly připraveny ostatní směsi. PLA (zeleně) označuje samotný granulát výchozí matrice, který nebyl nikterak míchán, ale rovnou lisován.

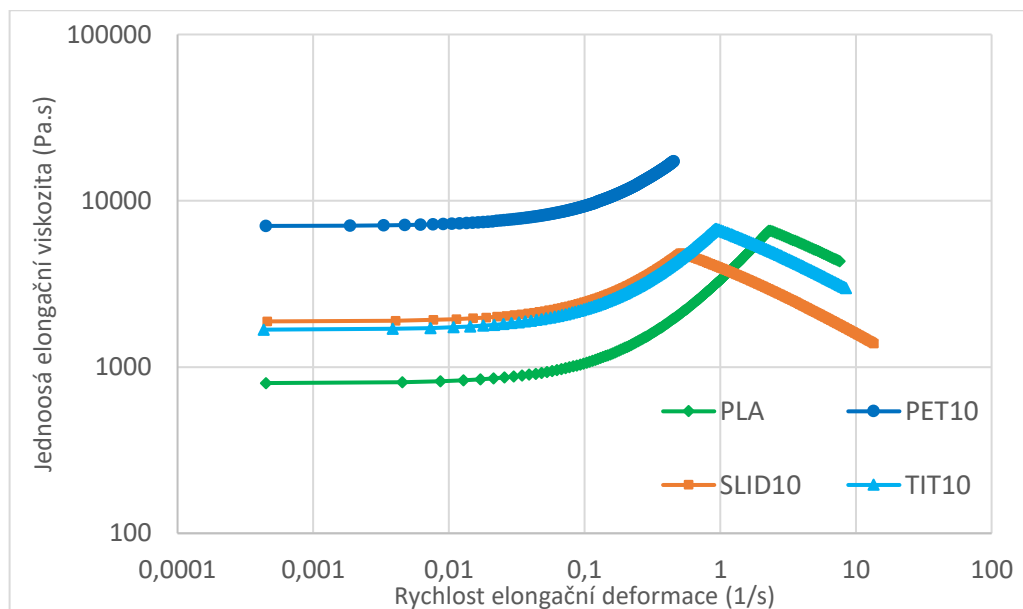
### 8.3 Tokové chování

U výchozích směsí (PET10, ZEO10, SLID10, TIT10 a PLA) byla změřena elongační a smyková viskozita. U ostatních (ředěných) směsí je předpoklad, že jejich smykové chování se nachází někde mezi výchozí směsí a PLA.

#### 8.3.1 Elongační viskozita

Pro určení elongační viskozity byl použit kapilární viskozimetr Göttfert RG 25-50 v kombinaci se zařízením Rheotens. Při měření je granulát umístěn do vyhřátého válce a následně je po převedení do taveniny přetlačován pístem o definované rychlosti přes kapiláru o definovaném průměru a délce. Struna, která vychází z kapiláry je odtahována pomocí soustavy válečků systému Rheotens. Rychlost odtahu během měření narůstá a je sledována

změna síly působící při odtahování. Měření je ukončeno po přetržení polymerní struny a celý postup opakován. Pro měření byla použita kapilára o průměru 1 mm a délce 20 mm. Rychlost pístu byla nastavena na konstantní hodnotu 0,2 mm/s, teplota válce na 185 °C, počáteční rychlost odtahu na 45 mm/s (zrychlení 10 mm/s<sup>2</sup>). Vyhodnocení jednoosé elongační viskozity (Obr 28) je provedeno dle Wagnerova modelu [29] v kombinaci s mocninovým zákonem. V případě vzorku ZEO10 nebylo možné provést řádné měření. Materiál nejevil téměř žádnou soudružnost taveniny a spíše než aby vytvořil strunu (nezbytná pro měření elongační viskozity), tak vytvářel úkapy z kapiláry. Pro vzorek ZEO10 byl proveden i pokus o měření při nižších teplotách (175 °C, 170 °C a 165 °C), avšak neúspěšně. Při nižších teplotách materiál sice strunu formoval, ale příliš křehkou, takže nebylo možné provést měření z důvodu neustálého lámání struny.



Obr 28 – Jednoosá elongační viskozita v závislosti na rychlosti elongační deformace matrice (PLA) a směsi s 10 % plniva při teplotě 185 °C

Z Obrázku 28 je zřejmé, že v oblasti nízkých hodnot rychlostí elongační deformace dosahuje nejnižší hodnoty elongační viskozity vzorek PLA a vzorek PET10 naopak nejvyšší hodnoty. V průběhu experimentu dochází k postupnému zpevňování vzorku až k dosažení jeho maximální pevnosti, což je vyjádřeno rostoucí hodnotou elongační viskozity s následným poklesem v oblasti vyšších rychlostí elongační deformace. Při značném prodloužení vzorku dochází k jeho utržení. V případě vzorku PET10 nedochází při dosažení maximální pevnosti k žádnému dalšímu protahování, ale přímo k utržení vzorku, což je dáno jeho tuhostí při teplotě 185°C.

Na základě získaných hodnot je sledován parametr strain hardening, tzv zpevňování. V této práci jej charakterizujeme jako podíl maximální dosažené elongační viskozity a počáteční ustálené elongační viskozity. Nejvyšší míry zpevnění dosahuje vzorek PLA (*Tab 2*). Díky tomu je předpoklad, že pěny z PLA budou mít dobrou schopnost stabilizace buněk při pění. Naopak nejnižší míru zpevnění vykazují vzorky s obsahem PET a slídy (*Tab 2*). Je tedy předpoklad, že tato směs bude tvořit spíše pěny s menšími buňkami v porovnání s ostatními vzorky.

*Tab 2 – Elongační parametry měřených směsí*

	Rychlost elongační deformace (1/s)	Maximální jednoosá elongační viskozita (Pa.s)	Počáteční ustálená elongační viskozita (1/s)	Strain hardening (-)
PLA	2,34	6609	811	8,1
PET10	0,46	17230	7089	2,4
SLID10	0,51	4833	1890	2,6
TIT10	0,94	6781	1700	4,0

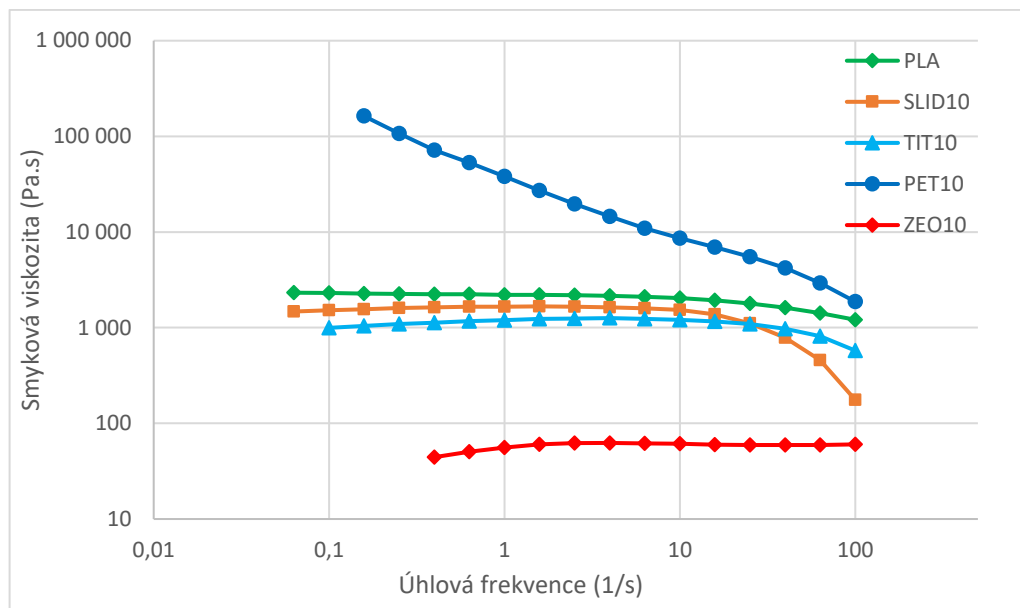
### 8.3.2 Smyková viskozita

Smyková viskozita byla měřena na rotačním reometru Anton Paar MCR502 při teplotě 185 °C. Naměřená data vykreslují tokové chování jednotlivých materiálů při smykovém namáhání (*Obr 30*). Směsi SLID10, TIT10 a PLA mají v oblasti nízkých rychlostí smykové deformace podobný průběh, rozdíl je v místě (bodů), kde přecházejí z 1. newtonského plateau do přechodové oblasti. Směs SLID10 přechází do přechodové oblasti při nižší rychlosti smykové deformace než zbylé dvě směsi.

Vzorek PET10 má oproti ostatním směsím výrazně vyšší viskozitu. Důvodem bude pravděpodobně měření při teplotě nižší, než je teplota tání PET.

Směs ZEO10 má velmi nízkou smykovou viskozitu, což bylo pozorovatelné i při měření elongační viskozity („ukapávání“). Navíc zde není pozorován žádný náznak přechodové oblasti ani při vysokých rychlostech smykové deformace. Příčinou může být skutečnost, že při míchání na extrudéru došlo k degradaci PLA ve směsi se zeolitem. Zeolit mohl absorbovat vodu díky porézní struktuře viz kapitola 8.1.5 *Zeolit A4* a ta pak při míchání způsobila degradaci polymeru (zkrácení řetězců → snížení viskozity).





Obr 29 – Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro matrici (PLA) a směsi s 10 % plniva při teplotě 185 °C

## 9 VÝROBA PĚN

Výroba vzorků polymerních pěn probíhala za pomoci tlakové komůrky. Napěňování probíhalo v pěti krocích.

- Temperace komůrky
- Vložení vzorků
- Uzavření a natlakování komůrky
- Ochlazení a odtlakování komůrky
- Vložení vzorků do vytemperované olejové lázně

Postup se jeví jako poměrně jednoduchý, nicméně je zde několik proměnných, které bylo potřeba upravit tak, aby bylo dosaženo co nejoptimálnějšího postupu pro daný materiál (matrici). Proměnnými v tomto postupu jsou teplota komůrky (měřena teplotním čidlem zvenku, viz *Obr 30*), tlak, použité fyzikální nadouvadlo, doba natlakování a teplota lázně. Vliv na kvalitu struktury výsledné pěny má i rychlost chlazení komůrky a umístění vzorku v rámci komůrky (diskutováno dále).



*Obr 30 – Tlaková komůrka (kompletní funkční sestava)*

## 9.1 Popis komůrky

Tlaková komůrka pro výrobu pěn se skládá ze dvou částí, a to z těla a víka. Tělo (*Obr 31*) je tvořeno dutým válcem, který je v horní části rozšířen na průměr víka. V rozšířené části se nachází 6 závitových otvorů po celém obvodu v rozstupech  $60^\circ$ . Na rozšířenou část byl také z boku vytvořen adaptér pro umístění teplotního čidla. Kolem spodní části těla je při probíhající přípravě vzorku umístěn topný pás. Topný pás (*Obr 31*) byl vždy před ochlazením komůrky z těla sejmout, stejně tak i teplotní čidlo.



*Obr 31 – Tlaková komůrka (tělo a těsnění – vlevo, topný pás – vpravo)*

Víko (*Obr 32*) má tvar plochého válce se stejným průměrem jako vrchní část těla. Stejně tak má 6 (už nezávitových) děr v rozstupech  $60^\circ$  ve stejné vzdálenosti od středu, jako tomu je u těla. Víko disponuje závitovým otvorem pro tlakové čidlo a také otvorem s připojenou tlakovou hadičkou pro přívod fyzikálního nadouvadla.



*Obr 32 – Tlaková komůrka (víko)*

Jako fyzikální nadouvadlo byl použit dusík ( $N_2$ ). Ten byl do komůrky přiváděn přes tlakové hadičky z tlakové lahve. Plná láhev s dusíkem disponuje tlakem 200 bar, proto byl použit redukční ventil na výstupu z láhve, aby bylo možné kontrolovat výsledný tlak v komůrce. Výsledný tlak bylo možné kontrolovat na připojeném manometru (*Obr 32*) nebo přes tlakové čidlo, které bylo připojeno k řídicí jednotce. Na řídicí jednotku (*Obr 33*) je připojeno i teplotní čidlo a topný pás, který kontroluje ohřev podle teplotního čidla.



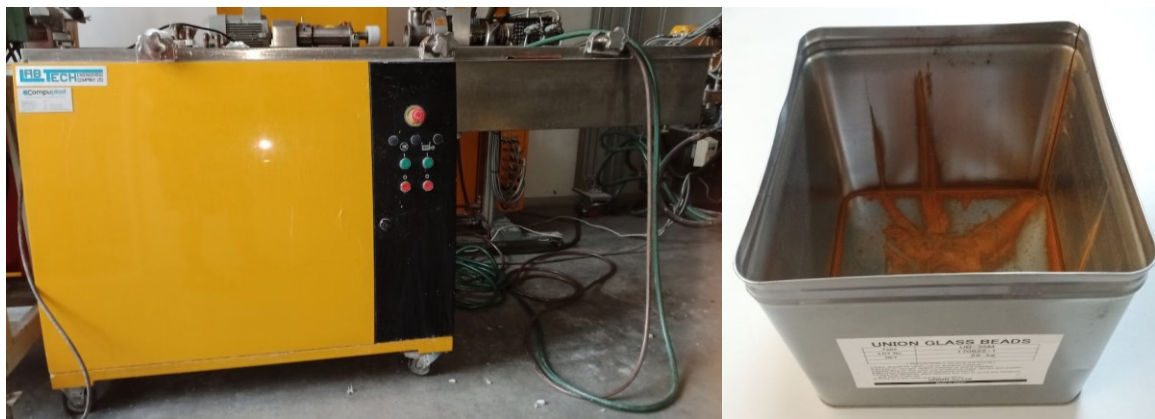
*Obr 33 – Řídicí jednotka*

Mezi tělem a víkem je nutné umístit těsnění v podobě hliníkového okruží (*Obr 31*). Pro upevnění víka bylo použito 6 šroubů. Aby bylo možné připravovat více vzorků současně, byl vytvořen patrový systém pro umístění vzorků v pěti pozicích (*Obr 34*).



*Obr 34 – Patrový systém*

Chlazení komůrky probíhalo pomocí plechové krabice s vodou a následně pomocí chladicí vany Lab Tech (*Obr 35*).



Obr 35 – Chladicí vana (vlevo) a chladicí krabice (vpravo)

## 9.2 Optimalizace procesu

Pro optimalizaci procesu výroby pěnových vzorků bylo použito neplněného PLA 6100D. Zpočátku bylo pro každou přípravu použito 5 vyseknutých vzorků kruhového tvaru ( $d = 50$  mm,  $v = 1$  mm). Do každého patra byl umístěn jeden. Celkem bylo provedeno 8 pokusů, než byl ustanoven standardní postup pro přípravu všech vzorků. V Tab 3 jsou uvedeny procesní podmínky pro všechny optimalizační pokusy.

Tab 3 – Podmínky přípravy při optimalizaci

i	Tlak v komůrce [bar]	Doba natlakování [h]	Teplota tlakové komůrky [°C]
1	50	0,5	185
2	150	1	185
3	150	2	185
4	150	4	185
5	150	2	190
6	150	1	195
7	150	0,5	195
8	150	0,5	190

### 9.2.1 Teplota tlakové komůrky

Při přípravě vzorků 1 až 4 nebylo pozorováno příliš velké napěnění. Vytváří se malé lokální bublinky, ale není pozorován žádný výrazný nárůst průměru či tloušťky vzorku (Obr 36). Změna přichází až se vzorkem 5, kde byla poprvé zvýšena teplota ze 185 °C na 190 °C. Zde je pozorován výrazný nárůst objemu po napěnění. Rozdíl nárůstu je možné vidět na Obr 37.





Obr 36 – Vzorek 1 (vlevo) a vzorek 3 (vpravo), 2. patro



Obr 37 – Vzorek 4 (vlevo) a vzorek 5 (vpravo), 2. patro

U vzorků 5 až 8 je míra napěnění velmi obdobná, proto jako optimální metoda byla zvolena ta časově neekonomičtější (vzorek 8,  $t = 0,5$  h,  $T = 190$  °C).

### 9.2.2 Pozice vzorku v patrovém systému a rychlost chlazení

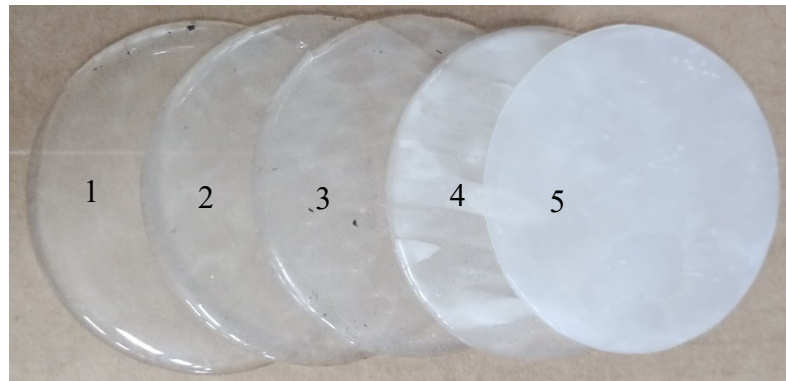
Při napěňování byl pozorován výrazný rozdíl v nárůstu objemu vzorků z 1. až 3. patra oproti vzorkům ze 4. a 5. patra (Obr 38). Patra jsou v patrovém systému číslovány odspodu (Obr 34). U přípravy dochází k mírnému „roztečení“ vzorků, které je výraznější v nižších patrech (Obr 39, Obr 40).



Obr 38 – Vzorek 6 po napěnění (1. patro vlevo, 5. patro vpravo)

Nerovnoměrné napěňování napříč jednotlivými patry je pravděpodobně způsobeno souhrnem dvou faktorů. Jedním z nich je samotná teplota, která nemusí být ve vyšší části komůrky dostatečná. Poslední patro se nachází nad úrovní rozšíření komůrky a předposlední přibližně v rovině předělu. Topný pás však sahá pouze k předělu. Poslední dvě patra tedy mají tendenci k nižšímu napěňování související s nižší teplotou, tak jak bylo pozorováno u vzorků 1 až 4 (nižší difúze plynu do polymeru).

Druhá teorie, která byla následně i potvrzena, ukazuje na problém s rychlostí chlazení. Při přípravě prvních 6 vzorků bylo chlazení zajišťováno pomocí plechové krabice prostým ponořením komůrky tak, aby hladina vody nesahala nad horní hranu těla komůrky. Kvůli rozšíření komůrky v horní části jsou vzorky v posledních dvou patrech (4. a 5.) chlazeny výrazně pomaleji, a proto mají čas krystalizovat. Krystalizace způsobuje snížení rozpustnosti plynu a vytlačení dusíku ven z objemu polymeru.



Obr 39 – Vzorek 6 před napěněním (1. patro vlevo, 5. patro vpravo)



Obr 40 – Vzorek 7 před napěněním (1. patro vlevo, 5. patro vpravo)

Krystalizaci můžeme pozorovat na nenapěněných vzorcích (mléčně zakalené – krystalické, transparentní – amorfni) viz Obr 39 a Obr 40. Na těchto snímcích také pozorujeme zlepšení (u čtvrtého patra) u vzorku 7, který byl už chlazen v chladicí vaně. U vzorku 7 je vidět pouze

částečné zakalení v 5. patře, oproti tomu u vzorku 6 je zakalení pozorovatelné v 5. a částečně i ve 4. patře.

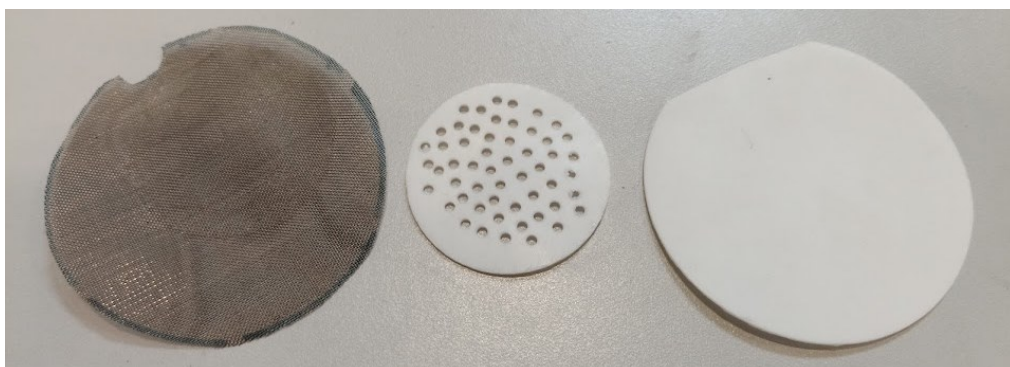
Zlepšení pozorujeme u vzorku 7 i po vypěnění, kde se téměř stírají rozdíly mezi 1. a 4. patrem (u 1. patra vzorek spadl na dno kádě s olejem, proto vzhledově vypadá hůře) viz *Obr 41*. Jelikož lepšího chlazení, než s pomocí chladicí vany nebylo momentálně možné dosáhnout, bylo rozhodnuto o tom, že budou pro přípravu vzorků používány pouze spodní 4 patra. Poslední 5. patro nebude tedy vzorky osazováno.



*Obr 41 – Vzorek 7 po napěnění (1. patro vpravo, 5. patro vlevo)*

### 9.2.3 Typ podložky patrového systému

Během optimalizačních pokusů byly provedeny 2 výměny podložek v patrovém systému. Nejprve byla používána jemná kovová mřížka (obdoba čajových sít). U mřížky docházelo k zatékání vzorků a následně byl problém vzorky pohodlně odebrat. Mřížky byly nahrazeny teflonovými (PTFE – polytetrafluorethylen) kruhovými deskami, do kterých bylo vyvrtáno několik otvorů (z důvodu difúze nadouvadla i ze spodní části vzorku). Otvory byly však příliš velké, a proto docházelo k protékání vzorků skrz ně. Jako poslední podložky byly zvoleny kruhové teflonové desky s větším průměrem a bez otvorů. Ty byly používány pro přípravu veškerých vzorků od vzorku 5 dále. Všechny 3 varianty lze vidět na *Obr 42*.



*Obr 42 – Podložky do patrového systému (zleva: mřížka, děrovaný teflon, teflon)*



### 9.2.4 Teplota olejové lázně

Optimální teplota olejové lázně byla nastavena na 180 °C. Při optimalizaci byly zkoušeny teploty od 120 °C do 190 °C. Lehké náznaky napěňování byly pozorovány kolem teploty 165 °C. Při teplotě 175 °C už pěnění probíhalo, avšak ne tak rychle jako při 180 °C. Při teplotách olejové lázně 185 °C a výše už docházelo k roztékání vzorku a kolapsu pěny. Doba umístění vzorku v olejové lázni se také lišila. Zpočátku byly vzorky vyjmuty vždy po zastavení vývinu bublin. Pro optimální teplotu 180 °C byl určen čas ponoření vzorku na 30 s. Jako olejová lázeň byl použit přístroj Huber Pilot ONE a jako olej byl použit Rhodorsil H447 V500 (silikonový olej pro použití od -50 °C do 200 °C).

### 9.3 Příprava vzorků

Po optimalizaci byla provedena příprava vzorků. Optimální podmínky pro přípravu jsou uvedeny v kapitole 9.2 *Optimalizace procesu*, ale pro kompaktnost budou uvedeny ještě zde v přehledné tabulce (Tab 4).

Tab 4 – Optimální podmínky přípravy pěn

Tlak v komůrce [bar]	Doba natlakování [h]	Teplota tlakové komůrky [°C]	Teplota olejové lázně [°C]	Čas v olejové lázni [s]
150	0,5	190	180	30

Bylo připraveno celkem 14 sérií po 4 vzorcích (od každé směsi jedna série viz Tab 1). Příprava jedné série (včetně temperace, času natlakování a chlazení) trvala v průměru 75 minut. Celkový čas přípravy všech vzorků pěn (bez optimalizace, lisování a míchání směsí) byl tedy okolo 17,5 hodin.

Opakované chlazení ve vodě způsobilo značnou korozi na těle komůrky (Obr 29). Vlivem toho a také pravděpodobně vlivem opotřebení těsnění, došlo ke zhoršení schopnosti tlakové komůrky udržovat stálý tlak. Tlak musel být během přípravy vzorku několikrát vyrovnáván. Vzorky směsi ZEO10 se po vložení do olejové lázně začaly roztékat a rozpadat. Proto byly vyjmuty po kratším časovém intervalu, než byl optimalizací stanoven. Po ochlazení byla pozorována značná křehkost a rozpadavost těchto vzorků (Obr 43). Tento aspekt přispívá k hypotéze o degradaci při míchání zmíněné v kapitole 8.3 *Tokové chování*.



*Obr 43 – ZEO10 po vypěnění, výrazné drolení vzorku*

## 10 CHARAKTERIZACE PĚN A DISKUZE

Pomocí nově zkonstruované tlakové komůrky bylo připraveno 14 sérií vzorků pěn, které byly podrobeny variaci různých charakterizací. Proběhlo měření hustoty pomocí dvojího vážení ve vodě a byla měřena tepelná vodivost. Struktura těchto vzorků byla následně charakterizována pomocí snímků z elektronového mikroskopu. Vzhledem k tomu, že vzorky byly vlivem pění zvlněné až pokroucené, nebyly prováděny žádné mechanické zkoušky. Výsledky by pravděpodobně byly nekonzistentní a neměly by přílišnou vypovídající hodnotu.

### 10.1 CT analýza

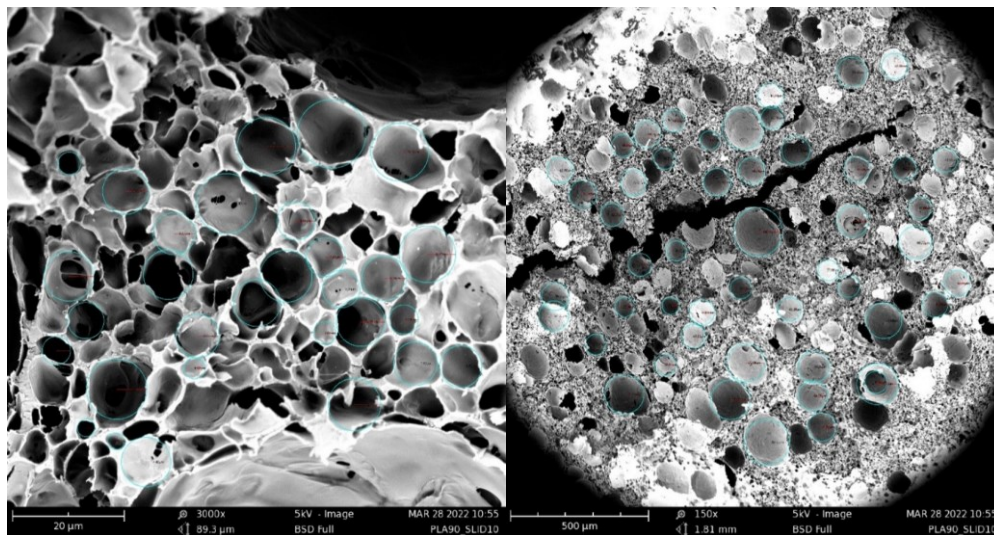
Vnitřní struktura vyrobených pěn byla charakterizována pomocí rentgenového tomografu X-Ray Microtomograf s využitím softwaru SkyScan 1174. Tomograf je přístroj, který dokáže mapovat strukturu vzorku na základě rozdílu hustot. Měření je založeno na prosvěcování vzorku pomocí rentgenového záření. Vzorek je prosvícen, vytvoří se snímek, dojde k pootočení vzorku o určitý úhel a proces se opakuje. Jakmile je vzorek nasnímán ze všech stran, je možné vytvořit ze snímků 3D model vnitřní struktury. Čím menší hodnota úhlu pootočení, tím kvalitnější model (vyšší rozlišení), avšak delší čas snímání.

Měření proběhlo pouze se vzorkem PLA. Bohužel i přes to, že byl nastaven minimální úhel pootočení ( $0,1^\circ$ ) nebylo možné vytvořit 3D model. Vzorek PLA má příliš malé póry, které se svojí velikostí nachází pod rozlišovací schopností přístroje. Vzhledem k tomu, že měření na tomografu probíhalo už po měření elektronovém mikroskopu, viz kapitola 10.2 *Elektronový mikroskop*, kde bylo zjištěno, že ostatní vzorky mají spíše menší průměry buněk než vzorek PLA, bylo rozhodnuto, že měření ostatních vzorků na tomografu již nebude probíhat.

### 10.2 Elektronový mikroskop

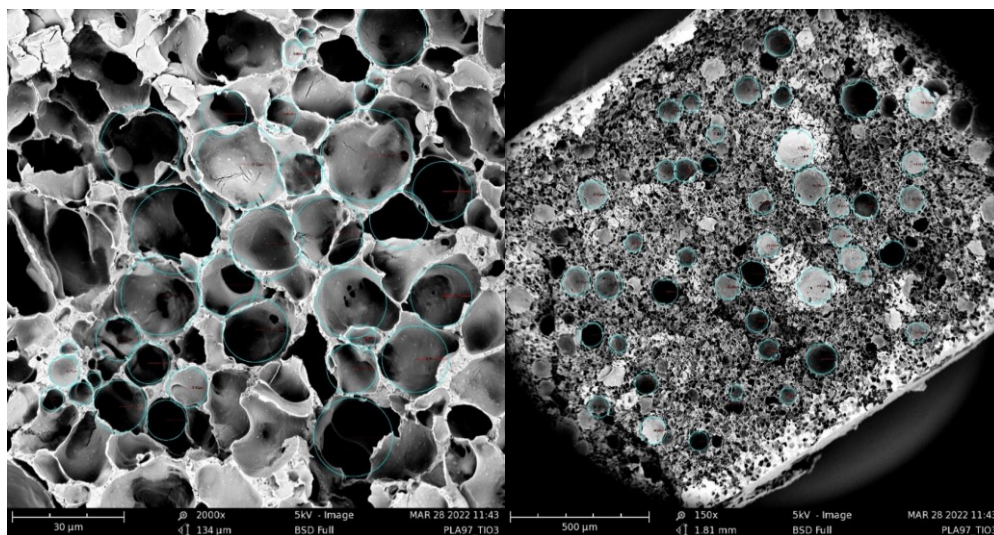
Snímky byly pořízeny na elektronovém mikroskopu Phenom Pro. Vzorky byly před snímáním pokoveny, aby se předešlo „nabíjení“ vzorku. Pro každou ze 14 připravených pěn bylo pořízeno minimálně 10 snímků při různém zvětšení. Snímky z elektronového mikroskopu byly následně vyhodnoceny pomocí programu NIS Elements Ar 5.2. Vyhodnocení probíhalo manuálním označováním buněk pomocí kružnic (u každého vzorku 30 až 80 kružnic). Program následně vyhodnotil jejich průměry a poskytl statistická data.

U některých vzorků byla pozorována bi-modalita či dokonce tri-modalita (modalita vysvětlena v kapitole 1.2 *Velikost buněk*). Proto bylo u těchto konkrétních vzorků nutné vyhodnocovat velikost buněk při různých zvětšeních. Bi-modalita se objevuje například u vzorku SLID10 (*Obr 44*).



*Obr 44 – SLID10, bi-modalita, vlevo: malé buňky, vpravo: velké buňky*

Jedná se o ukázkový příklad bi-modality – čili velké buňky obklopeny malými. Dvojí velikost je zohledněna v *Tab 5*, kde pěny s bi-modální (nebo tri-modální) strukturou mají velikosti buněk rozděleny do kategorií malé, střední a velké. Pro daný vzorek a kategorii je vždy uveden průměr  $\pm$  směrodatná odchylka a také rozptyl velikostí buněk ( $\langle \min ; \max \rangle$ ). Pro některé tri-modální vzorky bylo obtížné rozlišit malou a střední kategorii. Pokud by ale k rozdělení nedošlo, směrodatná odchylka by u těchto vzorků nabývala hodnot převyšujících poloviny hodnoty průměru. To není ze statického hlediska příliš vhodné. Tuto situaci je možné pozorovat například u vzorku TIT3 (*Obr 45*).



*Obr 45 – TIT3, tri-modalita, vlevo: malé a střední buňky, vpravo: velké buňky*

Na Obr 44, Obr 45 i Obr 48 jsou pozorovatelné kružnice, z vyhodnocení v programu NIS Elements Ar 5.2. Tyto snímky byly použity pro vyhodnocení velikostí buněk připravených vzorků pěn.

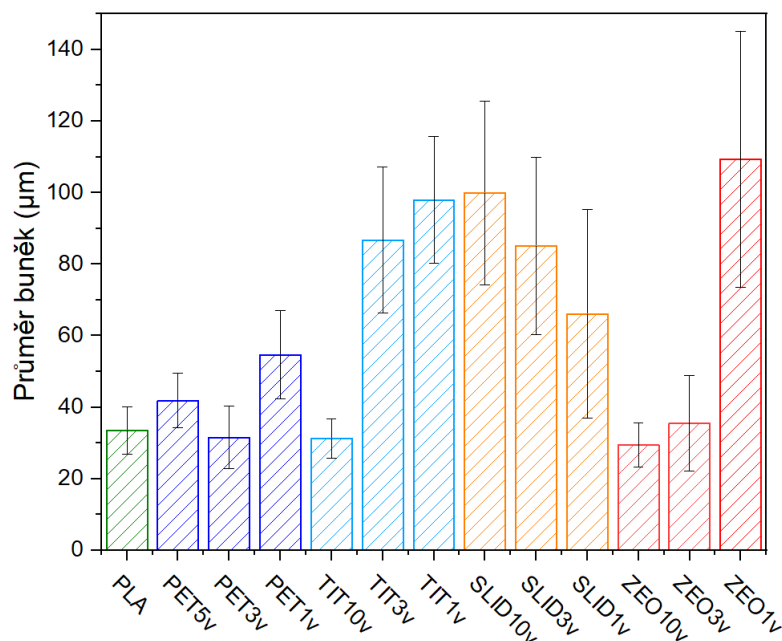
Tab 5 – Velikosti buněk a rozptyl jejich velikostí u jednotlivých vzorků pěn

Složení směsi	Označení směsi	Malé [ $\mu\text{m}$ ]	Střední [ $\mu\text{m}$ ]	Velké [ $\mu\text{m}$ ]	Rozptyl velikostí [ $\mu\text{m}$ ]
PLA 6100D	PLA	-	-	$34 \pm 7$ (20 ; 50)	(20 ; 50)
PLA 6100D + PET C88	PET1	$3,6 \pm 0,7$ (2,4 ; 6,0)	-	$55 \pm 12$ (32 ; 86)	(2,4 ; 86)
	PET3	$4,2 \pm 0,8$ (2,5 ; 6,3)	-	$32 \pm 9$ (19 ; 54)	(2,5 ; 54)
	PET5	$3,7 \pm 0,6$ (2,5 ; 5,5)	-	$42 \pm 8$ (26 ; 57)	(2,5 ; 57)
	PET10	$4,8 \pm 2,0$ (1,3 ; 8,5)	-	-	(1,3 ; 8,5)
PLA 6100D + TiO <sub>2</sub> (RG18P)	TIT1	$4,3 \pm 1,6$ (2,0 ; 7,7)	$11,0 \pm 1,7$ (8,9 ; 15)	$97 \pm 18$ (61 ; 130)	(2,0 ; 130)
	TIT3	$8 \pm 3$ (4,1 ; 13)	$19,8 \pm 2,6$ (14 ; 25)	$87 \pm 21$ (52 ; 140)	(4,1 ; 140)
	TIT10	$8,3 \pm 3,8$ (2,3 ; 15)	-	$31 \pm 6$ (22 ; 43)	(2,3 ; 43)
PLA 6100D + Slída (MU M2/1)	SLID1	$9,4 \pm 4,0$ (3,9 ; 18)	-	$66 \pm 29$ (37 ; 130)	(3,9 ; 130)
	SLID3	$11,4 \pm 3,4$ (4,9 ; 19)	-	$85 \pm 25$ (58 ; 150)	(4,9 ; 150)
	SLID10	$7,7 \pm 2,5$ (3,0 ; 12)	-	$100 \pm 26$ (63 ; 180)	(3,0 ; 180)
PLA 6100D + Zeolit (A4)	ZEO1	$4,5 \pm 1,1$ (3,1 ; 7,7)	$20 \pm 6$ (12 ; 34)	$109 \pm 36$ (63 ; 190)	(3,1 ; 190)
	ZEO3	$19 \pm 3$ (14 ; 22)	-	$36 \pm 14$ (24 ; 69)	(14 ; 69)
	ZEO10	$13,5 \pm 4,2$ (6,8 ; 22)	-	$30 \pm 6$ (26 ; 43)	(6,8 ; 43)

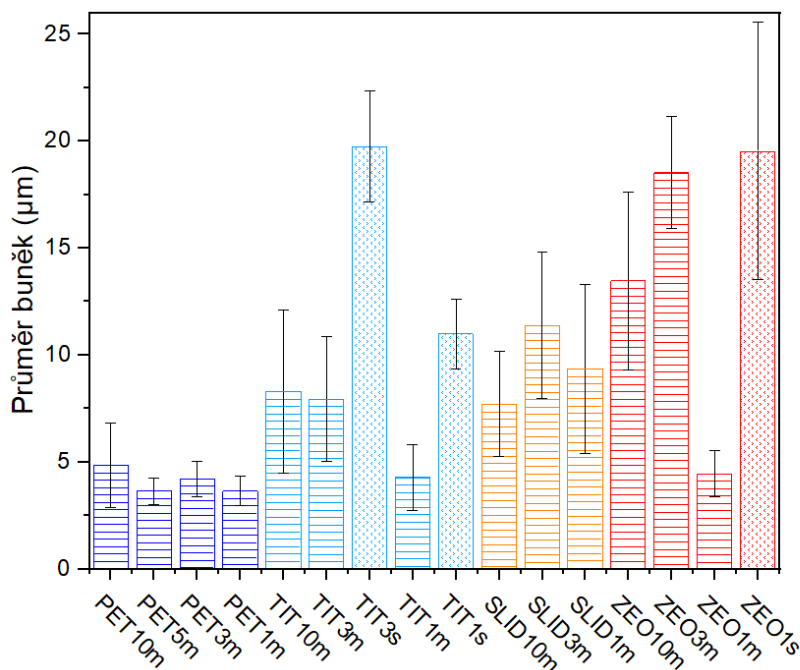
U většiny vzorků je možné pozorovat, že s rostoucí koncentrací plniva roste velikost malých buněk, ale zároveň se snižuje velikost velkých buněk. Tento trend se vyskytuje u všech směsí až na směsi se slídou, kde dochází k přesně opačnému jevu. U směsí s obsahem PET je pozorován malý rozptyl velikostí buněk a celkově nejmenší velikost buněk. Tato skutečnost pravděpodobně souvisí s elongační viskozitou, kterou má směs s přísádkem PET nejvyšší ze všech, viz kapitola 8.3 *Tokové chování*. Čisté PLA disponuje nejmenším rozptylem velikostí buněk a nejvyšším pak vzorky ZEO1 a SLID10 (Tab 5). Navíc, vzorky ZEO1 a SLID10 obsahují absolutně největší buňky ve své struktuře. ZEO1 má sice průměr o 9  $\mu\text{m}$

větší, ale vzhledem k směrodatným odchýlkám (ZEO1 – 36, SLID10 – 26) je možné zařazení obou do kategorie pěna s největšími buňkami.

Na *Obr 46* jsou znázorněny velikosti buněk z kategorie velké („v“ za označením směsi) a na *Obr 47* velikosti buněk z kategorie malé a střední („m“ nebo „s“ za označením směsi).



*Obr 46 – Průměr buněk, kategorie velké*

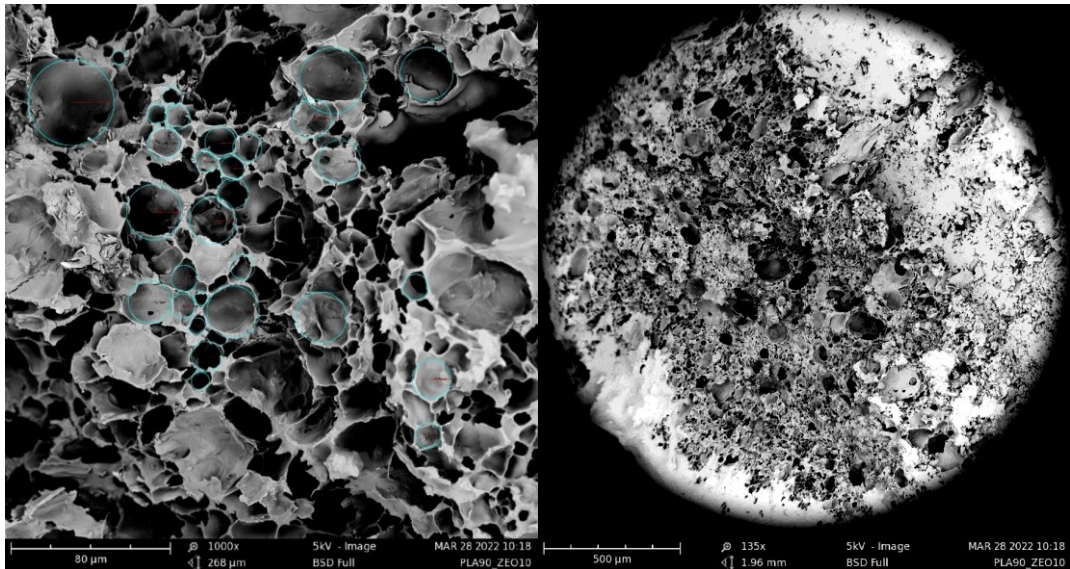


*Obr 47 – Průměr buněk, kategorie malé a střední*

U vzorku ZEO10 nebylo možné příliš dobře vyhodnotit velikosti pórů. Důvodem je struktura pěny, která téměř přechází z uzavřené do otevřené a jeví se jako „potrhaná“ (*Obr 47*).



Problém s drolením a křehkostí byl již zmíněn v kapitole 9.3 *Příprava vzorků* a makroskopický snímek ZEO10 pěny je možné pozorovat na *Obr 43*. Z toho důvodu není možné pokládat měření velikosti buněk u tohoto vzorku za příliš relevantní.



*Obr 48 – ZEO10, „potrhaná“ struktura, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*

### 10.3 Měření hustoty

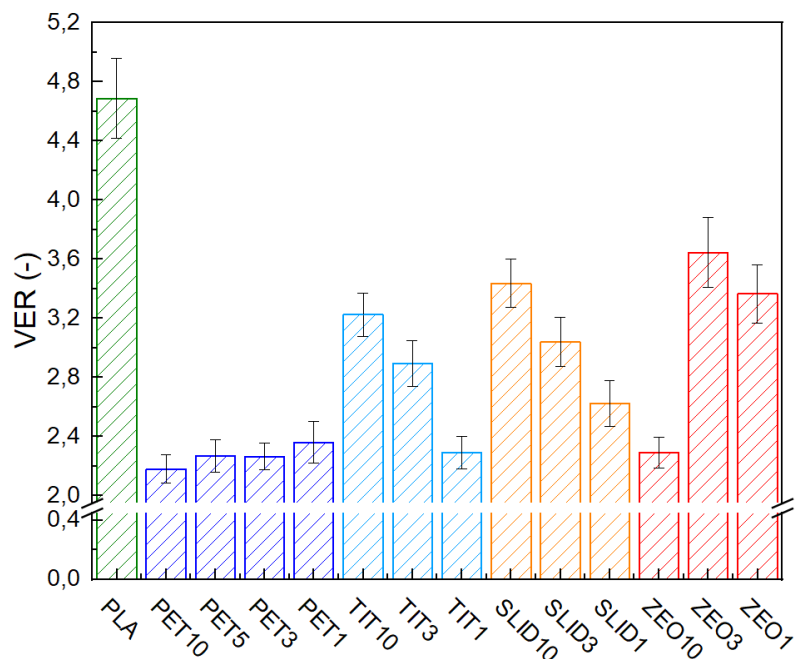
Měření hustoty probíhalo pomocí metody dvojího vážení. Ta spočívá ve zvážení vzorku na vzduchu ( $m_1$ ) a následně pod vodou ( $m_2$ ). Z těchto dvou hmotností je následně možné vypočítat hustotu vzorku. Je také nutné znát hustotu vody. V laboratoři bylo naměřeno 22 °C takže pro výpočet hustoty byla uvažována hustota vody 997,86 kg/m<sup>3</sup> dle tabulky [37].

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_{voda} \quad (13)$$

Hustota byla vypočtena pro výchozí směs i pro výslednou pěnu. Pro každý vzorek proběhly minimálně 4 měření. Následně proběhl výpočet indexu napěnění (VER – volume expansion rate) podle rovnice 12, aby bylo možné porovnat nárůst objemu po napěnění u jednotlivých vzorků. Jelikož se u obou hustot (směs i pěna) vyskytuje směrodatná odchylka, je nutné tuto chybu zanést i do indexu napěnění, který je vypočítán jejich podílem. Chyba pro VER byla počítána podle Kvadratického (Gaussova) zákona přenosu chyb [38].

$$\widehat{\sigma}_{VER} = \sqrt{\left(\frac{1}{\rho_{pěna}}\right)^2 \cdot \widehat{\sigma}_{\rho_{směs}}^2 + \left(\frac{\rho_{směs}}{\rho_{pěna}^2}\right)^2 \cdot \widehat{\sigma}_{\rho_{pěna}}^2} \quad (14)$$

V Tab 6 jsou uvedena veškerá data týkající se hustoty. Tabulka se nachází v následující kapitole a data jsou sjednocena s daty z měření součinitele tepelné vodivosti. Nicméně hodnoty VER je možné pozorovat v grafu na Obr 49.



Obr 49 – Index napěnění VER (volume expansion rate)

U vzorků s obsahem titanové běloby, slídy a zeolitu pozorujeme vyšší míru napěnění s rostoucí koncentrací plniva. Výsledek u vzorku ZEO10 není příliš relevantní, neboť kvůli částečně otevřené struktuře mohlo dojít k zatečení vody do struktury během měření (tím pádem se hustota jeví vyšší, než ve skutečnosti je). U vzorků s obsahem PET je trend opačný (s rostoucí koncentrací klesá objemový nárůst). To je pravděpodobně způsobené tím, že přídavek PET způsobuje zvýšení elongační viskozity (viz 8.3 *Tokové chování*) a s klesající koncentrací klesá i míra vlivu. Ostatní plniva nemají na elongační viskozitu takový vliv jako PET (viz Obr 29). Absolutně nejvyšší index napěnění VER je pozorován u pěny z čistého PLA. Vysoká míra napěnění čistého PLA souvisí s nejnižší nulovou elongační viskozitou viz Tab 2.

## 10.4 Součinitel tepelné vodivosti

Součinitel tepelné vodivosti ( $\lambda$ ) vyjadřuje množství tepla ( $Q$ ), které za čas ( $t$ ) projde mezi dvěma plochami se shodným obsahem ( $S$ ) ve vzdálenosti ( $d$ ), za předpokladu rozdílných teplot ( $\Delta T$ ) mezi jednou a druhou plochou. Směr tepelného toku je kolmý na obě plochy. Součinitel tepelné vodivosti je určován experimentálně. U polymerních pěn se na výsledném



součiniteli tepelné vodivosti podílí použitý materiál polymer + plnivo a vzduch obsažený v buňkách. Hodnota součinitele tepelné vodivosti vzduchu je 0,026 W/(m.K). [30, 31]

$$\lambda = \frac{d}{t \cdot S \cdot \Delta T} \cdot Q \quad (15)$$

Hodnota součinitele tepelné vodivosti byla měřena na přístroji C-Therm technologies TCi. Princip měření spočívá ve vyslání tepelného impulzu na povrch vzorku a následného sledování rychlosti zvyšování teploty povrchu směrem od místa impulzu. Před započítáním měření byly vzorky zbrušeny, aby se zahladily nerovnosti povrchu a měření bylo přesnější. Pro každý vzorek proběhlo minimálně 5 měření na různých místech vzorku. Výsledky jsou společně s hodnotami hustoty uvedeny v Tab 6.

Tab 6 – Hustota směsi, hustota pěny, index napěnění VER a součinitel tepelné vodivosti

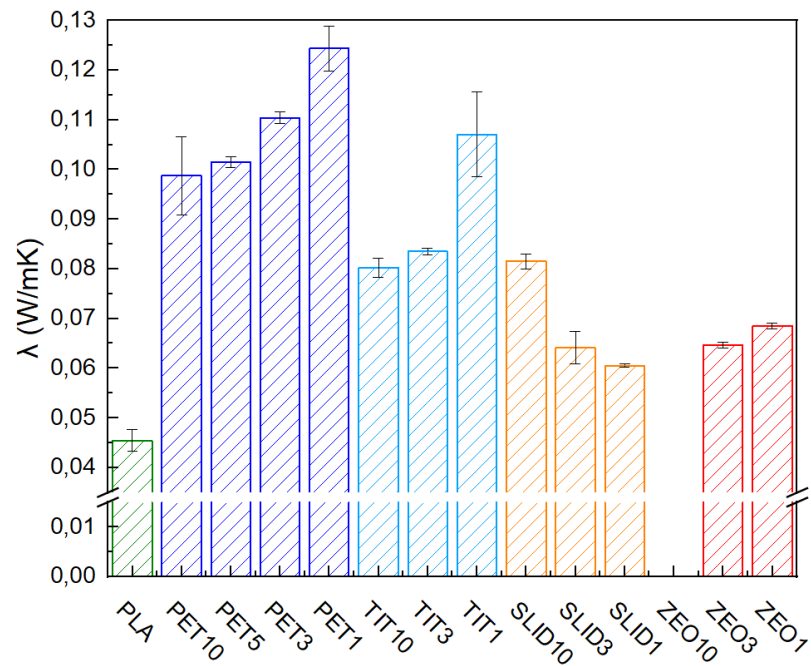
Složení směsi	Označení směsi	Hustota směsi – $\rho_s$ [kg/cm <sup>3</sup> ]	Hustota pěny – $\rho_f$ [kg/cm <sup>3</sup> ]	VER [-]	Součinitel tepelné vodivosti – $\lambda$ [W/(m.K)]
PLA 6100D	PLA	1242 ± 15	265 ± 11	4,7 ± 0,3	0,046 ± 0,002
PLA 6100D + PET C88	PET1	1241 ± 30	525 ± 17	2,4 ± 0,2	0,124 ± 0,005
	PET3	1244 ± 32	549 ± 20	2,3 ± 0,2	0,110 ± 0,001
	PET5	1247 ± 25	549 ± 21	2,3 ± 0,1	0,102 ± 0,001
	PET10	1254 ± 24	575 ± 18	2,2 ± 0,1	0,099 ± 0,008
PLA 6100D + TiO <sub>2</sub> (RG18P)	TIT1	1267 ± 26	553 ± 17	2,3 ± 0,1	0,107 ± 0,009
	TIT3	1323 ± 24	457 ± 16	2,9 ± 0,2	0,084 ± 0,001
	TIT10	1516 ± 21	470 ± 15	3,2 ± 0,2	0,080 ± 0,002
PLA 6100D + Slída (MU M2/1)	SLID1	1255 ± 28	478 ± 15	2,6 ± 0,2	0,061 ± 0,001
	SLID3	1284 ± 23	422 ± 11	3,0 ± 0,2	0,064 ± 0,003
	SLID10	1386 ± 19	403 ± 14	3,4 ± 0,2	0,082 ± 0,002
PLA 6100D + Zeolit (A4)	ZEO1	1248 ± 21	371 ± 18	3,4 ± 0,2	0,069 ± 0,001
	ZEO3	1263 ± 22	347 ± 17	3,7 ± 0,3	0,065 ± 0,001
	ZEO10	1316 ± 24	574 ± 25	2,3 ± 0,1	-

Hodnotu součinitele tepelné vodivosti vzorku ZEO10 nebylo možné změřit z důvodu jeho vysoké křehkosti viz kapitola 9.3 Příprava vzorků. Absolutně nejnižší hodnotu součinitele tepelné vodivosti z měřených vzorků pozorujeme u čistého PLA. U pěn s obsahem PET, titanové běloby a zeolitu se tepelná vodivost s rostoucí koncentrací plniva snižuje.

U slídy pozorujeme opačný trend – čili s rostoucí koncentrací roste i hodnota součinitele tepelné vodivosti. U pěn s obsahem slídy je opačný trend (oproti ostatním směsím) pozorován i u velikosti velkých buněk. Průměr buněk v kategorii velké se u ostatních směsí s klesající koncentrací snižuje. U pěn s obsahem slídy je tomu naopak. (Tab 5, Obr 46).

Je možné pozorovat korelaci mezi hodnotami indexu VER a součinitele tepelné vodivosti (*Obr 49* a *Obr 50*). Směsi s vysokým indexem VER mají nízkou tepelnou vodivost.

Naopak u vzorků s obsahem PET je pozorována nejvyšší hodnota součinitele tepelné vodivosti a nejnižší index VER.



*Obr 50 – Součinitel tepelné vodivosti*

## ZÁVĚR

Stěžejním úkolem této diplomové práce bylo vytvořit metodiku pro tvorbu fyzikálně lehčených struktur v tlakové komůrce. Praktická část se tedy zaměřila na optimalizaci procesu přípravy vzorků. Během optimalizace a tvorby metodiky bylo kromě správného postupu objeveno také mnoho slepých uliček, kterými se snad v budoucnu pokračovatelé této práce již nevydají.

Optimalizace proběhla během 8 napěňovacích cyklů. Podmínky pro přípravu pěn z PLA (i PLA + plnivo) byly nastaveny následovně: 190 °C teplota komůrky, 150 bar tlak v komůrce, 0,5 h vystavení vzorku danému tlaku, 185 °C teplota olejové lázně a 30 s doba pění v olejové lázni.

Termoplastickým mícháním bylo připraveno 13 směsí PLA 6100D s různými plnivými o obsahu plniva 1, 3 a 10 % (u PET i 5 %). Jako plniva byly použity zeolit A4, slída MU M2/1, TiO<sub>2</sub> RG18P a PET C88. Směsi byly následně lisovány a napěňovány podle podmínek ustanovených při optimalizaci. U směsí s obsahem 10 % plniva a u čistého PLA bylo provedeno měření smykové a elongační viskozity.

Byla provedena charakterizace připravené pěny pomocí elektronového mikroskopu. Byla vyhodnocena velikost buněk. Bylo zjištěno, že PLA disponuje nejmenším rozptylem velikostí buněk a nejvyšším pak vzorky ZEO1 a SLID10. ZEO1 a SLID10 také mají absolutně největší buňky ve své struktuře.

Byla stanovena hustota napěněných i nenapěněných směsí pomocí dvojího vážení a byl spočítán objemový nárůst jednotlivých vzorků (index VER). Po změření součinitele tepelné vodivosti připravených pěn byla zjištěna korelace mezi součinitelem a indexem VER. S rostoucím VER roste zpravidla i součinitel tepelné vodivosti.

U směsi ZEO10 existuje důvodné podezření, že při míchání v extrudéru došlo k degradaci polymeru vlivem vody obsažené v pórech plniva (zeolit A4). Na tuto skutečnost ukazují výsledky z měření elongační a smykové viskozity i chování vzorku při napěňování a po něm. Pro potvrzení této hypotézy by bylo nutné provést srovnávací měření molekulové hmotnosti nebo srovnání pomocí DSC analýzy (posun píku teploty tání  $T_m$ ).

Pokud bude někdy na tuto diplomovou práci navazovat, bylo by vhodné vyzkoušet některou (ideálně všechny) z následujících věcí. Tato práce používala jako fyzikální nadouvadlo pouze dusík, nicméně v teoretické části je uvedeno, že vyššího napěnění je možné dosáhnout s oxidem uhličitým, isobutanem nebo pentanem. Napěňování probíhalo v olejové lázni až po ochlazení komůrky, nicméně je možné provádět bez olejové lázně prostým odtlakováním

komůrky před zchlazením. Bylo by vhodné ověřit hypotézu o degradaci PLA vlivem přídavku zeolitu, popřípadě vyzkoušet kombinace různých plniv a prozkoumat možný synergismus. Pro tuto diplomovou práci byl použito krystalické PLA, pro srovnání by tedy bylo vhodné použít i amorfni typ.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] EAVES D., *Handbook of polymer foams*, Shrewsbury, U.K.: Rapra Technology Ltd., 2004, ISBN 1859573886
- [2] KLEMPNER D., Sendirajevic V., *Polymeric foams and foam technology*, 2. edice, Munich: Hanser Publishers, 2004, ISBN 3446218319
- [3] MILLS N., *Polymer foams handbook: engineering and biomechanics applications and design guide*, 1st ed. Boston: Butterworth Heinemann, 2007, ISBN 0750680695
- [4] LEE S., Park C. B. a Ramesh N., *Polymeric foams: Science and technology*, Boca Raton: CRC Press, 2007, ISBN 0849330750
- [5] KOPUNEC O., *Optimalizace rozměrové stability výrobků z lehčeného LDPE*, Zlín, 2014, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati, Vedoucí práce Ing. Tomáš Sedláček, Ph. D.
- [6] HORÁKOVÁ N., *Křipové chování lehčených struktur v tlaku*, Zlín, 2020, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati, Vedoucí práce Ing. Roman Kolařík, Ph. D.
- [7] GENDROM R., Lee S., *Thermoplastic foam processing, principles and development*, CRC Press, 2005, ISBN 0849317010
- [8] THRONE J. L. *Thermoplastic foam extrusion: an introduction*, Munich: Hanser Publishers, 2004, ISBN 1569903603.
- [9] ASTM D3576-98, *Standard test method for cell size of rigid cellular plastics*, 1998
- [10] KHAN I., Adrian D., Costeux S., *A model to predict the cell density and cell size distribution in nano-cellular foams*, Chemical Engineering Science, 2015, 138, 634-645
- [11] ALTAN M., *Thermoplastic foams: Processing, manufacturing, and characterization*, 2018, ISBN 9789535137467
- [12] GIBSON L. J., Ashby M. F., *Cellular solids: Structure and properties 2*, Cambridge: Cambridge University Press, 1997, ISBN 9780521499118
- [13] SHULMEISTER V., *Modelling of the mechanical properties of low-density foams*, Shaker Publishing: B.V.:Delft, 1997, ISBN 9042300256
- [14] VISSER C. W., Amato D. N., Mueller J., Lewis J. A., *Architected polymer foams via direct bubble writing*, Advanced Materials, 2019
- [15] ASHBY M. F., *Plastic deformation of cellular materials*, A. Bonfanti, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Oxford: Elsevier, 2016, ISBN 9780128035818
- [16] LEUNG S. N. S., *Mechanisms of cell nucleation, growth, and coarsening in plastic foaming: Theory, simulation, and experiment*, disertační práce, Toronto, 2009, University of Toronto
- [17] JIN F.-L., Zhao M., Park M., Park S.-J., *Recent trends of foaming in polymer processing: A review*, Polymers, 2019, 11(6), 953

- [18] OKOLIEOCHA C., Raps D., Subramaniam K., Altstädt V., *Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions – A review*, European Polymer Journal, 2015, 73, 500-519
- [19] WYPYCH G., *Handbook of Foaming and Blowing Agents*, ChemTec Publishing, 2017, 179-194, ISBN 9781895198997
- [20] LEE S., Park C. B. a Ramesh N., *Foam extrusion: principles and practice*, Lancaster: Technomic Pub. Co., 2000, Polymeric foams series. ISBN 1566768799.
- [21] HU G., Yue W., *Microcellular foam injection molding process*, 2012, ISBN 9789535102977
- [22] NIAOUNAKIS M., *Foaming and foamed products*, Oxford, William Andrew Publishing, 2015, 327-359, ISBN 9780323266987
- [23] ABE A., Dušek K., Kobayashi S., *Crosslinking in materials science: Springer*, 2005, ISBN 9783540258315
- [24] ASTM D3574, *Foam Test Methods: Standard test methods for flexible cellular materials-slab, bonded, and molded urethane foams*, 2005
- [25] STANDAU T., Zhao C., Murillo Castellón S., Bonten C., Altstädt V., *Chemical Modification and Foam Processing of Polylactide (PLA)*. Polymers 2019, 11, 306.
- [26] VANNINI C., Fiodelisi F., Movilli W., a Lanzani F., *Polylactic acid-based degradable foams and process for their production*, EP1528079.
- [27] BĚHÁLEK L., *Polymery, 9. Mechanické vlastnosti polymerů – statické namáhání*, 2014, [6.5.2022] Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/09.html>
- [28] MASUTANI K., Kimura Y., *PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer*, 2014, [6.5.2022] Dostupné z: <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781782624806-00001>
- [29] WAGNER M.H., Bernnat, A., Schulze V., *The rheology of the rheotens test. J. Rheol*, 1998, 42, 917–928
- [30] LEE S., Scholz D., *Polymeric foams: technology and development in regulation, process and products*, Boca Raton: CRC Press, 2009, ISBN 9781420061253
- [31] PECOCK A., Calhoun A., *Polymer chemistry: properties and applications*, Munich: HanserPublishers, 2006, ISBN 9783446222830
- [32] Materiálový list Ingeo™ Biopolymer 6100D, Přístupné z [https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet\\_6100D\\_fiber-melt-spinning\\_pdf.pdf?la=en](https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_6100D_fiber-melt-spinning_pdf.pdf?la=en)
- [33] Materiálový list LIGHTER™ C88 PET COPOLYMER, Přístupné z <https://www.equipolymers.com/assets/images/Uploads/2020112915251.pdf>

- [34] Materiálový list PRETIOX RG18P, Přístupné z <https://www.precheza.cz/getmedia/e0cd00ef-b83a-4990-bebd-fbe53c87b7fe/PRETIOX-RG18P.pdf.aspx?ext=.pdf>
- [35] Materiálový list MU M2/1, Přístupné z <https://www.whitchem.co.uk/wp-content/uploads/2019/12/Imerys-Performance-Additive-Paints-and-Coatings.pdf>
- [36] Materiálový list SYLOSIV® A4, Přístupné z <https://www.ulprospector.com/en/na/Coatings/Detail/304/35493/SYLOSIV-A-4>
- [37] Tabulka hustoty destilované vody, Přístupné z <https://www.vip-ltd.co.uk/Expansion/Density Of Water Tables.pdf>
- [38] Přenáška č. 4 předmětu zpracování experimentu I, Přístupné z [https://ufmi.ft.utb.cz/texty/zprac\\_exp/ZE4.pdf](https://ufmi.ft.utb.cz/texty/zprac_exp/ZE4.pdf)

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PLA	Polylactic acid/Kyselina polymléčná
PET	Polyethyleneterephthalate/Polyethylentereftalát
EPS	Expanded polystyrene/Expandovaný polystyren
ASTM	American Society for Testing and Materials/Americká společnost pro testování a materiály
$\rho$	Zdánlivá hustota pěny
$\rho_s$	Hustota pevné fáze
$\rho_g$	Hustota plynu
G	Objemový zlomek plynu
$m$	Hmotnost
$V_o$	Geometrický objem
$\Delta F$	Volná energie systému
$\gamma$	Povrchové napětí
$A$	Plocha rozhraní
$\Delta p$	Změna tlaku
$r$	Poloměr buňky
$\Delta p_1^2$	Rozdíl tlaku mezi dvěma buňkami
$\Gamma$	Povrchový přebytek adsorbované aktivní složky
$\mu$	Chemický potenciál
$H$	Henryho konstanta
$S$	Rozpustnost, pouze ve vzorci (9)
UV	Ultra violet/Ultrafialové
$D(t)$	Poddajnost (kríp D)
$\sigma$	Napětí
$\varepsilon(t)$	Deformace



$h_2$	Původní tloušťka vzorku
$h_1$	Tloušťka vzorku po zatížení
$h_s$	Tloušťka vzorku při stlačení
IFD	Indentation force deflection/Identifikační síla při průhybu
CFD	Compression force deflection/Kompresní síla při průhybu
VER	Volume expansion rate/Míra objemového nárůstu
FIM	Foam injection molding/Vstřikování pěn
UWG	Underwater granulation/Granulace pod vodou
EPLA	Expanded polylactic acid/Expandovaná kyselina polymléčná
D <sub>10</sub>	Dolní decil
D <sub>50</sub>	Medián
D <sub>90</sub>	Horní decil
Å	Ångström, jednotka délky (0,1 nm)
CT	Computer tomography/Výpočetní tomografie
$\widehat{\sigma}_{VER}$	Směrodatná odchylka indexu VER
$\widehat{\sigma}_{\rho_{směs}}$	Směrodatná odchylka hustoty směsi
$\widehat{\sigma}_{\rho_{pěna}}$	Směrodatná odchylka hustoty pěny
$\rho_{voda}$	Hustota vody
$\rho_{pěna}$	Hustota pěny
$\rho_{směs}$	Hustota směsi
$\lambda$	Součinitel tepelné vodivosti
$Q$	Teplo
$t$	Čas
$S$	Plocha, pouze ve vzorci (15)
$d$	Tloušťka
$\Delta T$	Rozdíl teplot

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr 1 – Čtrnácti-hedron (vlevo) a dvanácti-hedron (vpravo).....	14
Obr 2 – Grafické znázornění anizotropie reálné pěny .....	14
Obr 3 – Grafické znázornění anizotropie reálné pěny .....	15
Obr 4 – Otevřená pěna (el. mikroskop) .....	17
Obr 5 – Uzavřená pěna (el. mikroskop).....	18
Obr 6 – Homogenní a heterogenní nukleace z roztoku .....	20
Obr 7 – Fáze růstu buněk.....	22
Obr 8 – Závislost elongační viskozity na čase při napěňování.....	23
Obr 9 – Fyzikální lehčení prováděné na extrudéru.....	25
Obr 10 – Schéma fyzikálního lehčení.....	28
Obr 11 – Počet buněk polyethylenu v závislosti na koncentraci azodikarbonamid .....	30
Obr 12 – Vliv zesíťování na viskozitu polyethylenu.....	31
Obr 13 – Průběh zkoušky krípu .....	35
Obr 14 – Izochronní křivka.....	35
Obr 15 – Průběh deformace (a) a napětí (b) v čase .....	36
Obr 16 – Měření trvalé deformace.....	37
Obr 17 – Kyselina L-mléčná (vlevo) a kyselina D-mléčná (vpravo) .....	39
Obr 18 –Cyklický dimer kyseliny mléčné .....	39
Obr 19 – Nízkotlaké (nahore) a vysokotlaké (dole) vstřikování pěn.....	41
Obr 20 – Možnosti přípravy expanzivního granulátu.....	42
Obr 21 – Titanová běloba PRETIOX RG18P.....	47
Obr 22 – Titanová běloba PRETIOX RG18P, distribuce velikosti částic .....	47
Obr 23 – Slída MU M2/1 (vlevo detail vrstevnaté struktury).....	48
Obr 24 – Slída MU M2/1, distribuce velikosti částic .....	48
Obr 25 – Zeolit Sylosiv® A4.....	49
Obr 26 – Zeolit Sylosiv® A4, distribuce velikosti částic .....	49
Obr 27 – Distribuční křivky anorganických plniv (TiO <sub>2</sub> , zeolit, slída).....	50
Obr 28 – Jednoosá elongační viskozita v závislosti na rychlosti elongační deformace matrice (PLA) a směsi s 10 % plniva při teplotě 185 °C .....	52
Obr 29 – Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro matrici (PLA) a směsi s 10 % plniva při teplotě 185 °C .....	54
Obr 30 – Tlaková komůrka (kompletní funkční sestava.....	55
Obr 31 – Tlaková komůrka (tělo a těsnění – vlevo, topný pás – vpravo).....	56
Obr 32 – Tlaková komůrka (víko) .....	56

Obr 33 – Řídící jednotka.....	57
Obr 34 – Patrový systém.....	57
Obr 35 – Chladicí vana (vlevo) a chladicí krabice (vpravo).....	58
Obr 36 – Vzorek 1 (vlevo) a vzorek 3 (vpravo), 2. patro .....	59
Obr 37 – Vzorek 4 (vlevo) a vzorek 5 (vpravo), 2. patro .....	59
Obr 38 – Vzorek 6 po napěnění (1. patro vlevo, 5. patro vpravo).....	59
Obr 39 – Vzorek 6 před napěněním (1. patro vlevo, 5. patro vpravo).....	60
Obr 40 – Vzorek 7 před napěněním (1. patro vlevo, 5. patro vpravo).....	60
Obr 41 – Vzorek 7 po napěnění (1. patro vpravo, 5. patro vlevo).....	61
Obr 42 – Podložky do patrového systému (zleva: mřížka, děrovaný teflon, teflon) .....	61
Obr 43 – ZEO10 po vypěnění, výrazné drobení vzorku.....	63
Obr 44 – SLID10, bi-modalita, vlevo: malé buňky, vpravo: velké buňky .....	65
Obr 45 – TIT3, tri-modalita, vlevo: malé a střední buňky, vpravo: velké buňky.....	65
Obr 46 – Průměr buněk, kategorie velké .....	67
Obr 47 – Průměr buněk, kategorie malé a střední .....	67
Obr 48 – ZEO10, „potrhaná“ struktura, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení.....	68
Obr 49 – Index napěnění VER (volume expansion rate).....	69
Obr 50 – Součinitel tepelné vodivosti.....	71
Obr 51 – PLA, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení.....	83
Obr 52 – PET10, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	83
Obr 53 – PET5, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	84
Obr 54 – PET3, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	84
Obr 55 – PET1, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	84
Obr 56 – TIT10, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	85
Obr 57 – TIT3, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	85
Obr 58 – TIT1, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	85
Obr 59 – SLID10, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	86
Obr 60 – SLID3, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	86
Obr 61 – SLID1, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	86
Obr 62 – ZEO10, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	87
Obr 63 – ZEO3, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	87
Obr 64 – ZEO1, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení .....	87

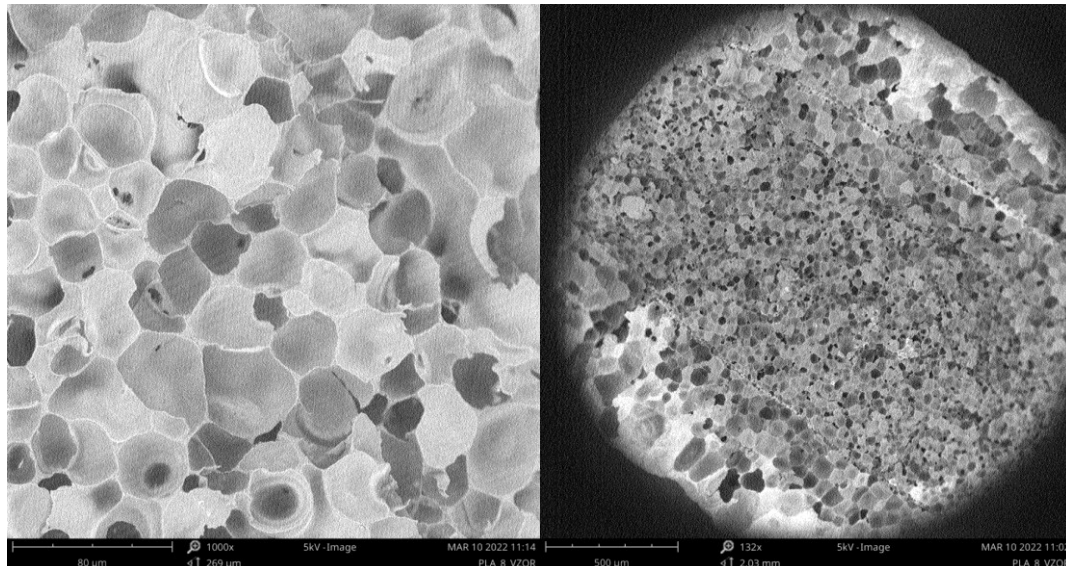
**SEZNAM TABULEK**

Tab 1 – Připravené směsi a jejich značení .....	51
Tab 2 – Elongační parametry měřených směsí .....	53
Tab 3 – Podmínky přípravy při optimalizaci .....	58
Tab 4 – Optimální podmínky přípravy pěn .....	62
Tab 5 – Velikosti buněk a rozptyl jejich velikostí u jednotlivých vzorků pěn .....	66
Tab 6 – Hustota směsi, hustota pěny, index napěnění VER a součinitel tepelné vodivosti	70

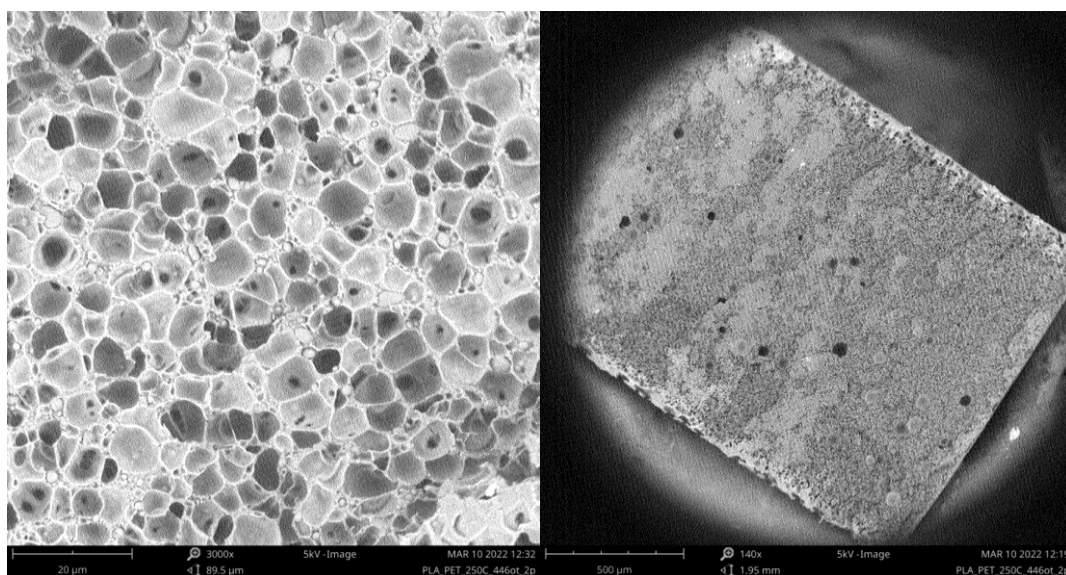
## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Snímky z elektronového mikroskopu Phenom Pro

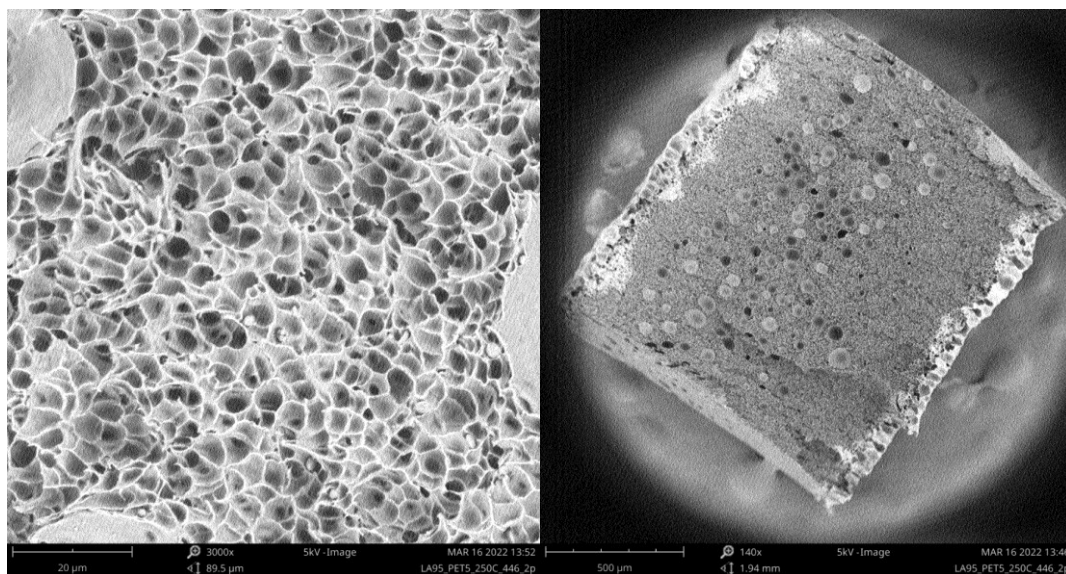
# PŘÍLOHA P I: SNÍMKY Z ELEKTRONOVÉHO MIKROSKOPU PHENOM PRO



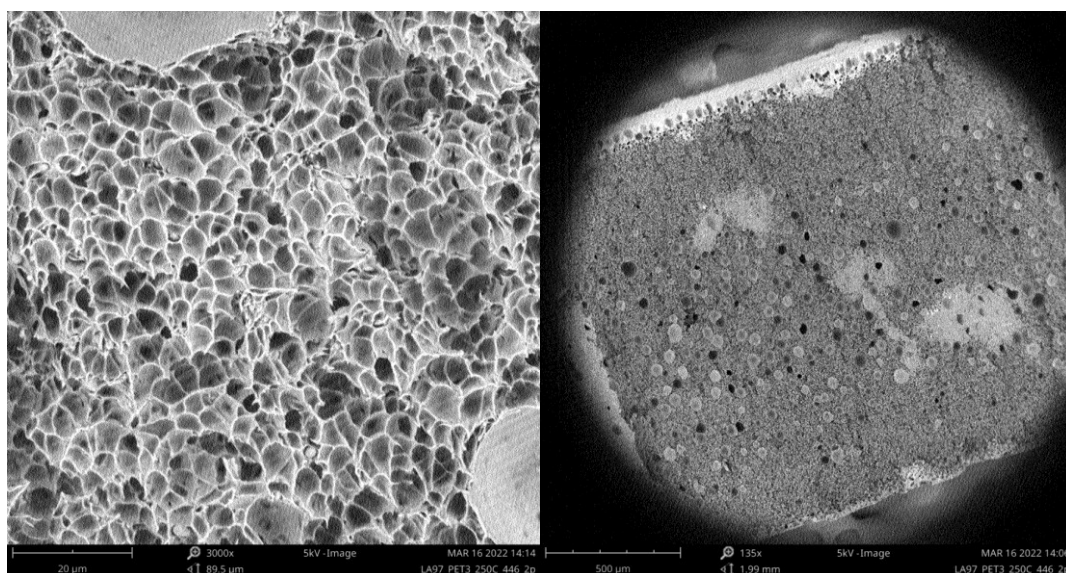
*Obr 51 – PLA, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*



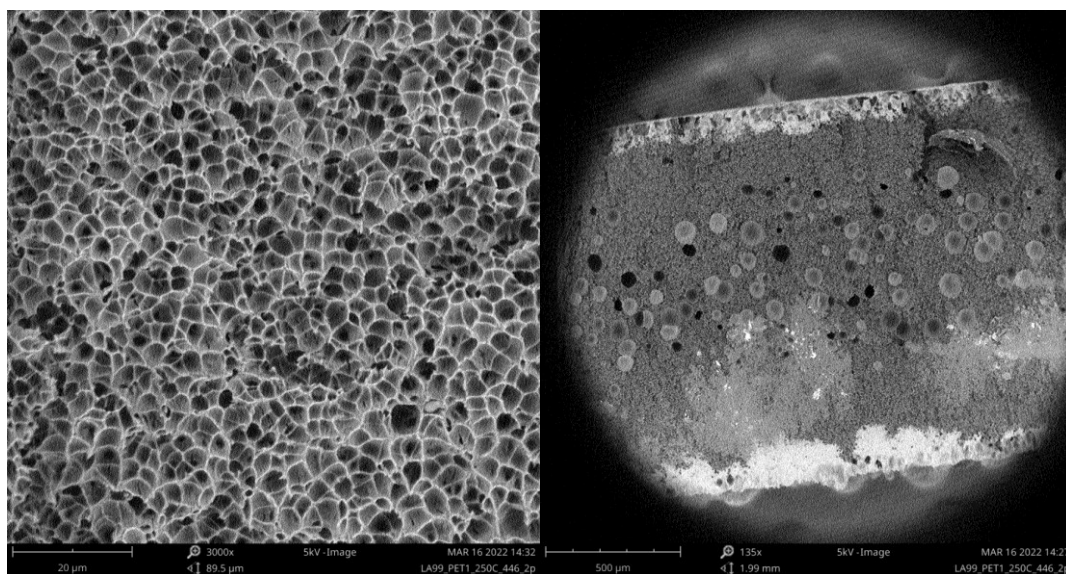
*Obr 52 – PET10, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*



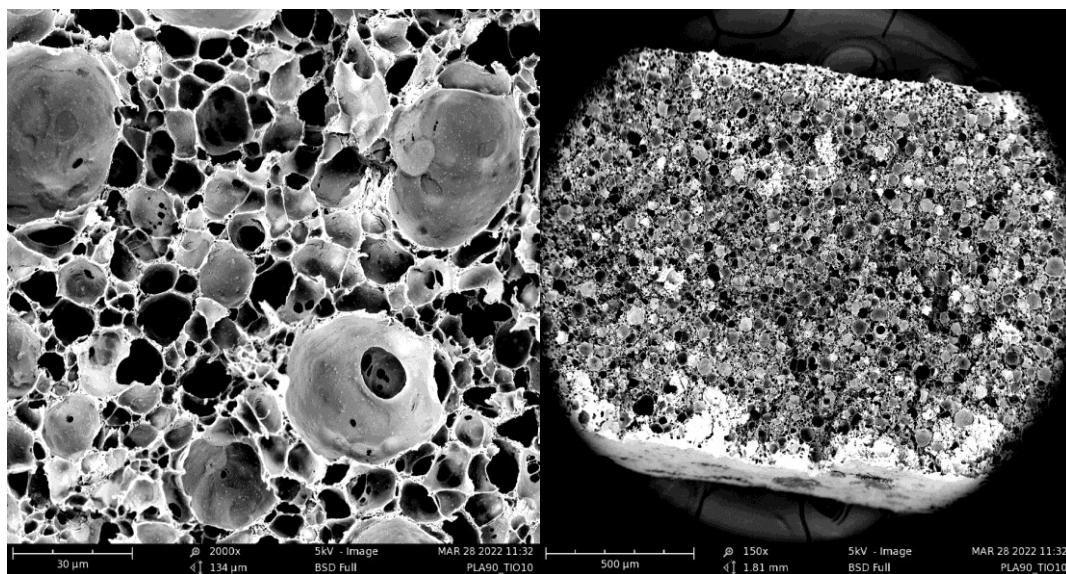
*Obr 53 – PET5, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*



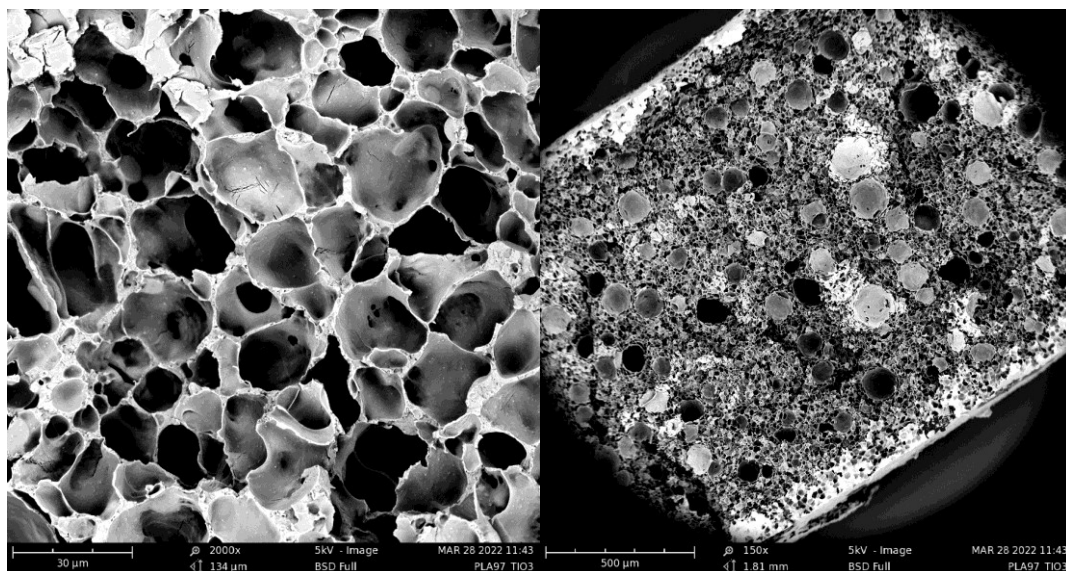
*Obr 54 – PET3, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*



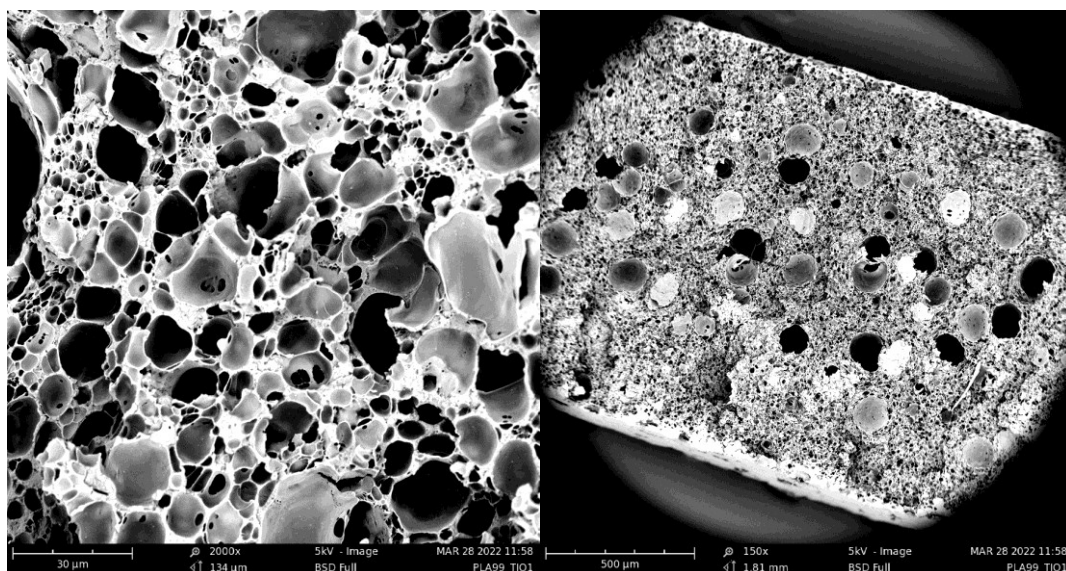
*Obr 55 – PET1, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*



*Obr 56 – TIT10, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*

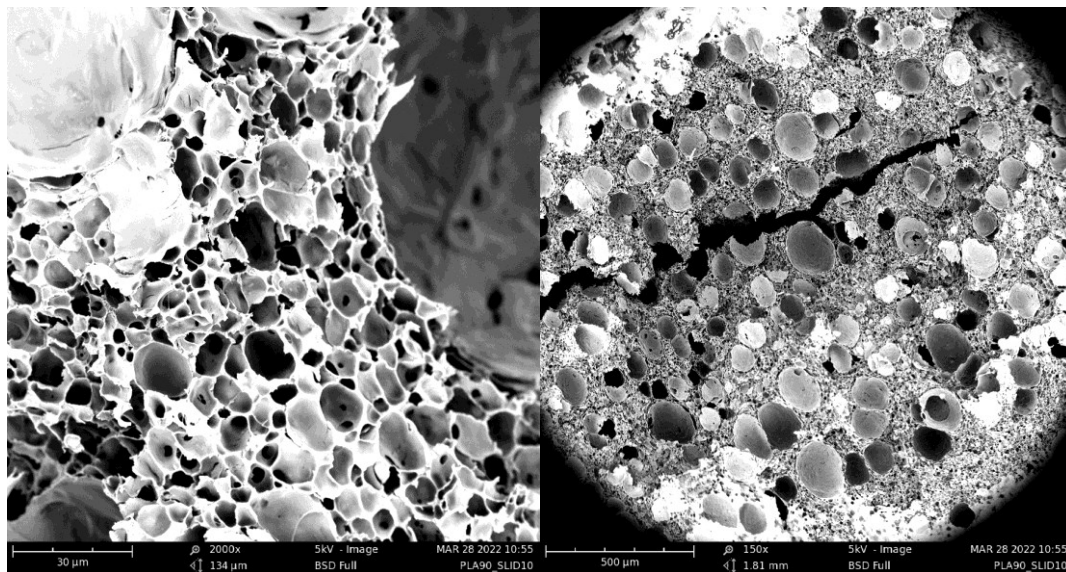


*Obr 57 – TIT3, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*

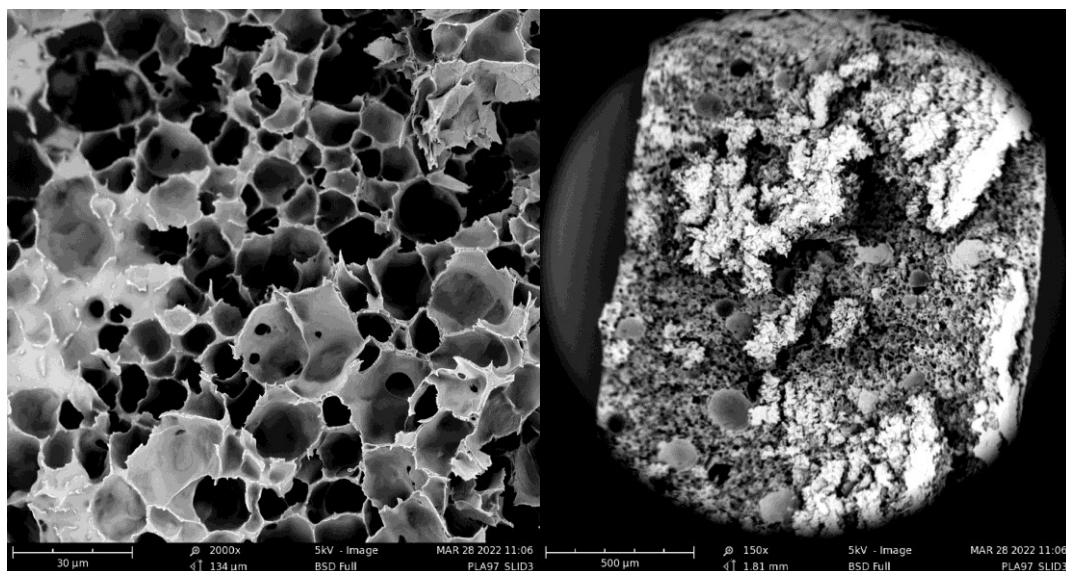


*Obr 58 – TIT1, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*

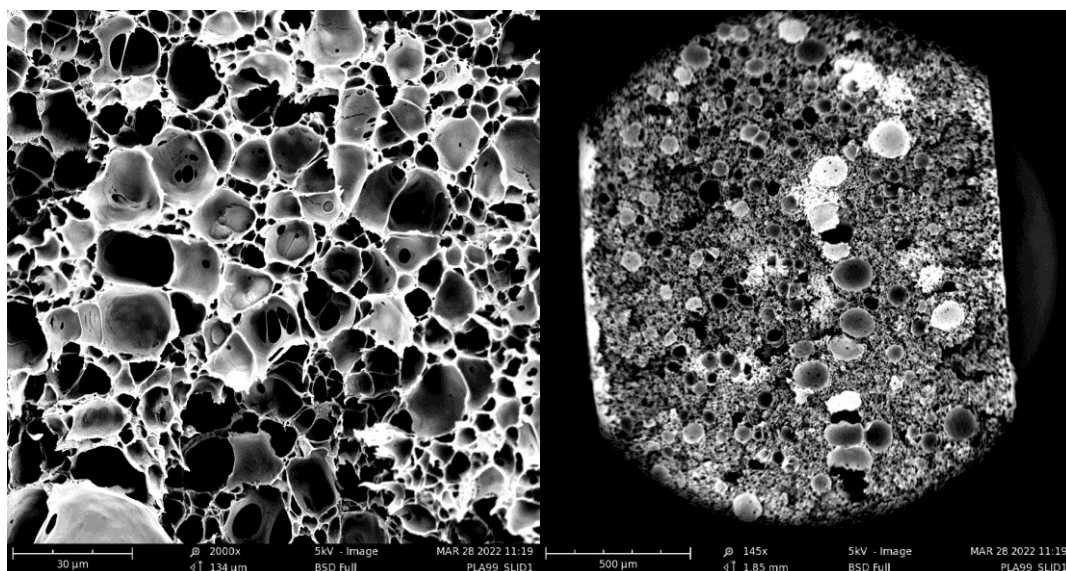




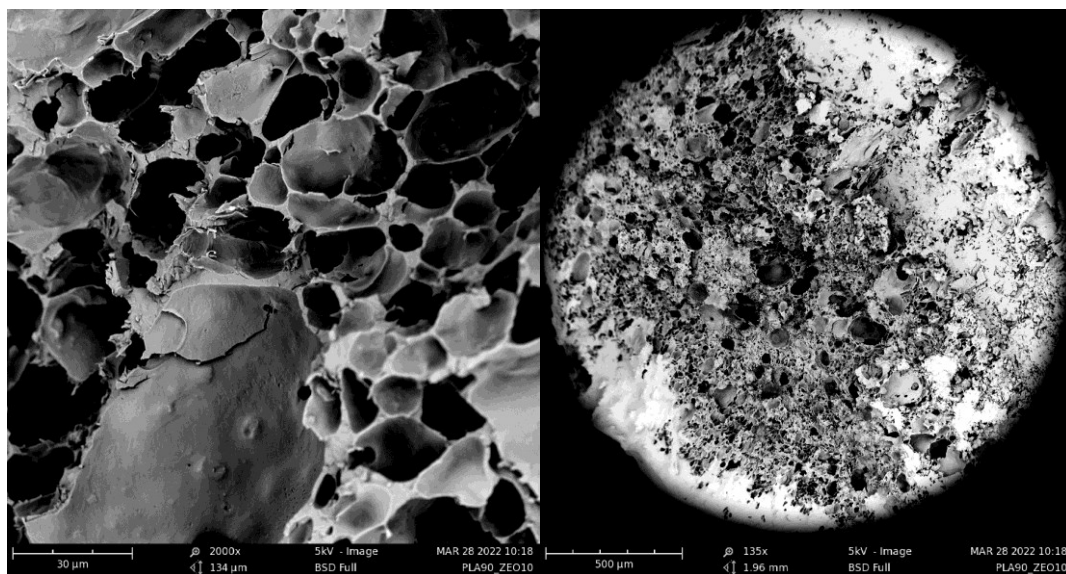
*Obr 59 – SLID10, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*



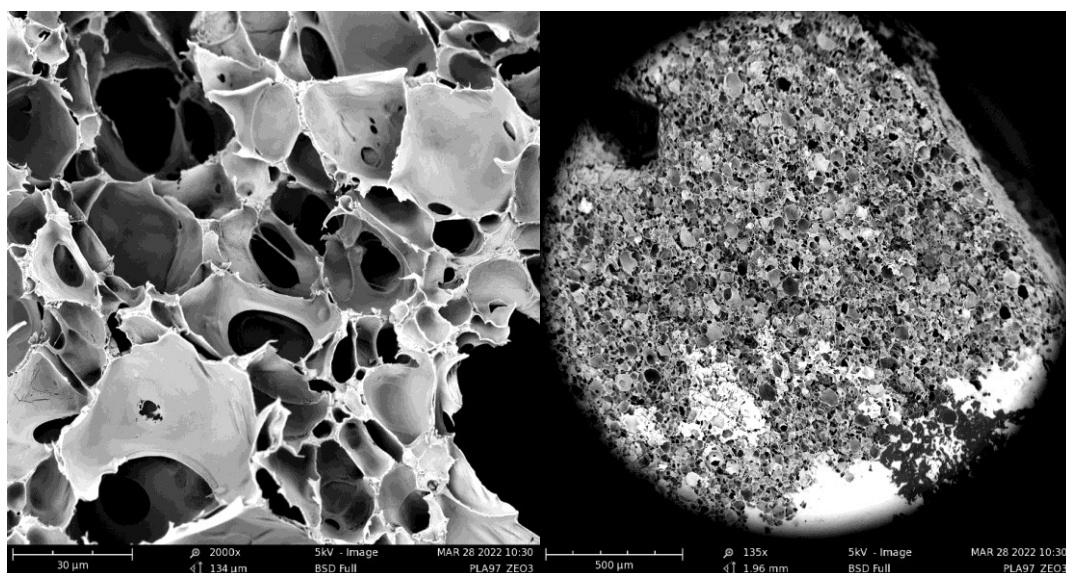
*Obr 60 – SLID3, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*



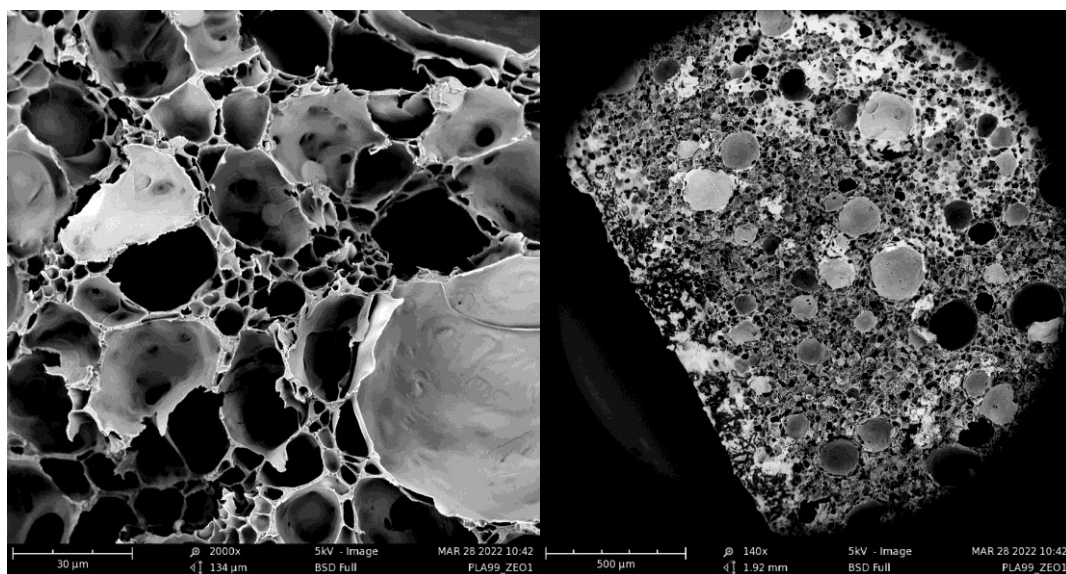
*Obr 61 – SLID1, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*



*Obr 62 – ZEO10, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*



*Obr 63 – ZEO3, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*



*Obr 64 – ZEO1, vlevo: detail, vpravo: malé zvětšení*