

Nový

STAVEBNÍCKY ČASOPIS

SEPARÁTNY VÝTLAČOK

VYDAVATEĽSTVO
SLOVENSKEJ AKADÉMIE VIED
BRATISLAVA

②

Arch.

Inž. RICHARD BAREŠ, C. Sc., inž. JIŘÍ HOŠEK

Ústav teoretické a aplikované mechaniky ČSAV, Praha

BEROL — KONSTRUKČNÍ STAVEBNÍ HMOTA NA BÁZI
FURANOVÝCH PRYSKYŘIC

Úvod

V současné době je stavebnictví postaveno před veliký úkol — zajistit výstavbu nových průmyslových objektů na úseku chemie a strojírenství. V souvislosti s tím vystupuje stále více do popředí otázka ochrany staveb proti agresivním průmyslovým látkám a odpadním produktům. Objevují se nové způsoby izolování staveb pomocí vysoce odolných materiálů, sledují se betony modifikované přísadou disperzních látek.

Nejmodernějším způsobem řešení tohoto problému však je použití takových konstrukčních materiálů, které by v daných konkrétních podmínkách chemického namáhání nebylo třeba dodatečně chránit.

Při řešení úkolu jsme se zaměřili na využití nových materiálů, zejména plastických hmot, které daleko lépe odolávají agresivnímu prostředí než dosud používané tradiční konstrukční stavební hmoty.

U betonu se působením agresivních látek rozrušuje cementové pojivo. Štěrkopísek jakožto složka je z chemického hlediska inertní. Bylo proto třeba nahradit málo odolné pojivo některou z plastických hmot, jejíž odolnost by byla vyhovující jak proti kyselinám, tak proti zásaditým látkám a pokud možno i proti organickým rozpustidlům.

Řada již dnes známých a u nás vyráběných plastických hmot splňuje více nebo méně požadované podmínky. Pro velmi dobré mechanické vlastnosti i odolnost proti agresivním účinkům jsou např. výhodné polyesterové a epoxydové pryskyřice. Důležitým kritériem však je jednak cena (a to zejména výhledová, nebo tzv. světová cena) a množství i charakter domácích surovin. Obě jmenované pryskyřice např. nemají a asi nikdy nebudou mít zajištěnou surovinovou základnu v ČSSR v rozsahu potřebném při použití ve stavebnictví; ze způsobu jejich výroby plyne i to, že nemohou být podstatně zlevněny.

Po teoretickém rozboru a ověřovacích zkouškách jsme vybrali proto pro nové pojivo pryskyřice na bázi furanových sloučenin, které považujeme zatím pro daný účel z dostupných pryskyřic za nejlepší. Tyto pryskyřice jsou nejen nadřazeny prakticky všem ostatním plastickým hmotám co do chemické odolnosti, ale hlavně je v ČSSR pro jejich výrobu dostatečná surovinová základna (navíc ještě v odpadních dosud málo nebo vůbec nevyužitých hmotách), světová cena je velmi nízká a tím je i u nás výhled k podstatnému snížení ceny při velkovýrobě. Ostatní, např. výše jmenované pryskyřice, mohou se uplatnit pouze v omezeném rozsahu v některých speciálních případech.

Tak vznikl nový konstrukční stavební materiál, jehož pojivo je tvořeno umělou pryskyřicí furfurylalkoholovou, příp. furfurylalkoholovou pryskyřicí modifikovanou jinou plastickou hmotou a plnivem je štěrkopísek, struska, nebo jiná známá tradiční anorganická i organická plniva. Nový konstrukční materiál jsme pojmenovali BEROL.

Toto pojmenování bylo odvozeno z názvu suroviny, se kterou byly provedeny první zkoušky, tj. z názvu furfurylalkoholu a nejrozšířenější stavební hmoty betonu (BE-ton-furfuROL).

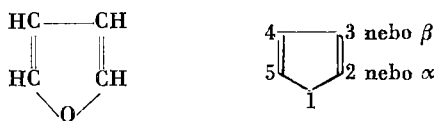
Význam berolu spočívá ve vynikající chemické odolnosti (proti kyselinám, zásadám, odpadním vodám, roztokům solí a některým rozpustidlům) a současně ve vysoké pevnosti.

Z toho vyplývá uplatnění berolu: je vhodné především tam, kde se vyžaduje současně plnění dvou funkcí — konstrukční a ochranné, tj. v konstrukcích vystavených silně agresivnímu prostředí (konstrukce v chemických provozech, nádrže, odpadní kanály aj.).

Furfurylalkoholové pryskyřice

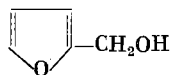
Furfurylalkoholové pryskyřice patří do široké skupiny makromolekulárních sloučenin furanu a jeho derivátů.

Základní sloučeniny furanu jsou tvořeny heterocyklickým kruhem, ve kterém je zabudován kyslíkový atom:

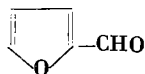


Z chemického hlediska je to sloučenina daleko méně stabilní než např. benzen; reaktivita a schopnost tvořit polymerní řetězce je značná a na rozdíl od většiny jiných chemických sloučenin schopných polymerace jsou podmínky řetězení a účinnost celé řady katalyzátorů takové, že je možno provádět polymeraci furanových derivátů i při normální teplotě a tlaku. Proto je také schopnost furanových derivátů tvořit pryskyřice známa více než 100 let [8].

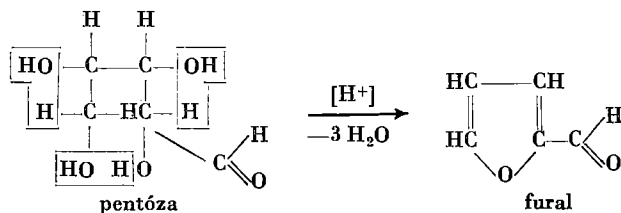
Základní surovinu pro přípravu furfurylalkoholových pryskyřic tvoří furfurylalkohol (furfurol)



V přírodě se volný furfurylalkohol vyskytuje jen ve stopách ve žlutých tabákových listech, pražené kávě aj. Průmyslově je získáván katalytickou hydrogenací furfuraldehydu (furalu)



Surovinou pro výrobu furalu je hemicelulózová složka některých rostlin. Hemicelulóza je tvořena řetězcí složitých cukrů zvaných pentózy, jejichž destilací se zředěnou kyselinou (obvykle solnou nebo sírovou) obdržíme fural:



Existuje mnoho rostlinných zdrojů pro výrobu furalu, průmyslově jsou však zpracovávány jen ty, jejichž obsah pentózanů je dostatečně vysoký, aby se ekonomicky vyplatilo z nich fural vyrábět. Je tomu tak zvláště proto, že dosavadní způsob výroby umožňuje jen asi 60% výtěžek reakce.

Množství furalu obsažené v některých technických dřevitých odpadech:

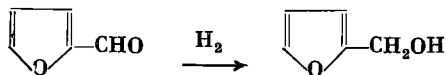
piliny z bukového dřeva	asi	25%
kukuřičné palice, sláma		24%
piliny ze smrkového dřeva		14%
piliny z borovicového dřeva		13%

dle posledních zjištění má vysoký obsah i rašelina.

Surovinová základna pro výrobu furfurylalkoholových pryskyřic je u nás dostatečná a zavedením jejich výroby by se zpracovaly odpady, které se mnohde bez jakéhokoli využití ničí.

Výroba furalu z dřevitých surovin je zavedena prakticky ve všech velkých průmyslových státech. Největší množství je vyráběno ve Spojených státech, kde se furanová chemie rozvíjí už od roku 1945. Následují SSSR, Francie, Itálie, Německo (z rašeliny), Švédsko.

Průmyslově se furfurylalkohol vyrábí z furalu katalytickou parciální hydrogenací (chromitan mědný, 150 °C, 100–150 atm):



Specifická váha furfurylalkoholu při 20 °C je 1,135 g/cm³ a bod varu 170 °C. Je to bezbarvá velmi reaktivní kapalina.

Podobně jako fural má sklon k tmavnutí. Proto je nutno se vyhnout při jeho skladování vyšším teplotám, kyselosti a přímému působení vzdušného kyslíku. Intermolekulární změny vlivem těchto činidel mají za následek zvyšování viskozity kapaliny a postupné pryskyřičnatění. Tyto nežádoucí změny lze částečně snížit stabilizací inhibitory [4], např. piperidin a *n*-butylamin.

Cena furfurylalkoholu na světovém trhu je nízká — furfurylalkoholové pryskyřice jsou jedny z nejlevnějších plastických hmot.

Pryskyřičnatění furolu

Stejně jako u furfurylaldehydu dochází i u furfurolu k autooxydačnímu pryskyřičnatění vlivem vzdušného kyslíku — přes přechodně peroxydické formy vznikají kyseliny, které katalyzují vznik pryskyřičných látek.

Obecně lze převést kapalný furfurylalkohol na pryskyřici přidáním kyselých katalyzátorů, např.: H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, organické kyseliny β-naftalensulfonovou, *p*-toluensulfonovou, dále bezvodé katalyzátory typu kovových chloridů, které mají schopnost vázat vodu při hydrolýze na hydráty a oxychloridy příslušného kovu za odštěpení kyselých složek umožňující vytvrzení furfurylalkoholu (ZnCl₂, AlCl₃, SbCl₂, FeCl₂). Rovněž lze použít P₂O₅, kyseliny chromové nebo lignisulfonových kyselin.

Průběh pryskyřičnatění je lineární funkcí teploty a do určitého stadia pryskyřičnatění i funkcí pH systému. V praxi lze jen těžko řídit řetězovou reakcí vzniku furanových pryskyřic, protože probíhající kondenzační reakce jsou silně exotermické a uvol-

Vlastnosti vytvořené pryskyřice

Vytvořené furfurylalkoholové pryskyřice jsou černé, tvrdé, poměrně křehké látky. Díky vysokému stupni zaskřtění mají vynikající chemickou odolnost, která je nadřazuje prakticky všem plastickým hmotám s výjimkou fluorplastů. Odolávají vodě, roztokům solí, minerálním neoxydačním kyselinám, alkalickým luhům, kys. mravenčí a octové, alkoholu a alifatickým uhlovodíkům. Neodolávají působení oxydačních kyselin, ketonům, esterům, chlorovaným a aromatickým uhlovodíkům. V SSSR byla podle údajů z literatury [3] rozpracována metoda výroby modifikovaných furanových pryskyřic s vysokým stupněm odolnosti i proti oxydační zředěné kyselině dusičné.

Také propustnost filmu pryskyřice pro kapaliny je velmi malá.

Berol

Přestože se zabýváme výzkumem nové konstrukční stavební hmoty s pojivem na bázi furanových sloučenin — berolu již několik let, jsme v tomto oboru teprve na samém počátku, na samém prahu vědění. Uvědomme si, že beton, ačkoliv je znám již téměř dvě století, je stále předmětem prakticky všech výzkumných a vědeckých stavebních pracovišť na světě. Přesto je stále co poznávat; prohlubování dosavadních poznatků umožňuje proniknout do hmoty.

Chemismus organických makromolekulárních hmot, syntetických pryskyřic je značně složitý. Stavbu makromolekul ovlivňuje velmi mnoho činitelů. Zdaleka ani v čisté makromolekulární chemii není jasné, jak různí činitelé stavbu a seřetění makromolekul ovlivňují. Je samozřejmé, že vlastnosti hmoty, kde pryskyřice je pouze jednou z jejích složek, je ještě obtížnější poznat.

Vlastnosti stavební hmoty — berolu jsou závislé na celé řadě činitelů.

Především je to forma, v jaké dodáváme budoucí pojivo do hmoty, k plnivu. Jsou možné v zásadě dva způsoby:

a) buď použijeme nízkoviskózní furfurylalkoholové pryskyřice, tj. částečného polykondenzátu furfurylalkoholu; pak zbývající kondenzace proběhne až v berolu po přidání příslušného katalyzátoru;

b) nebo použijeme přímo furfurylalkoholu a celou kondenzaci necháme proběhnout po přidání katalyzátoru v berolu.

Druhý způsob je obvykle výhodnější, zvláště z hlediska hospodárnosti; skýtá však rovněž některé obtíže, např. s odstraňováním reakční vody, s vytékáním kapalného furfurylalkoholu z formy při intenzivním zpracování do netěsného bednění. V některých případech se neobejdeme zatím bez použití nízkoviskózní pryskyřice, zvláště tam, kdy k dosažení mimořádné odolnosti proti určitému chemickému vlivu je zapotřebí vyrobit kopolymer.

Mechanické, mechanicko-fyzikální i chemické vlastnosti berolu, připraveného oběma těmito způsoby jsou jen málo rozdílné. Výhodné mechanické vlastnosti berolu, zvláště pokud jde o poměr pevnosti v tlaku a tahu, je možno dosáhnout použitím směsi furfurylalkoholové nízkoviskózní pryskyřice a furfurylalkoholu.

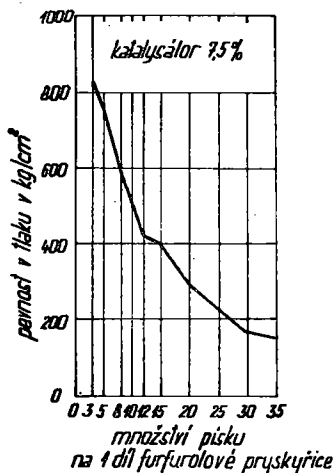
Postup při výrobě berolu je podobný jako u betonu. Štěrkopísek aktivovaný katalyzátorem se postupně v míchačce smíchá s daným množstvím pryskyřice (nebo furfurylalkoholu) a po dokonalé homogenizaci se touto směsí vyplňují formy. Jako plniv je možno použít všech látek, které jsou odolné proti kyselinám a nejsou alkalické. Z toho vyplývá v některých případech nutnost propírání plniv. Přílišná alkalita totiž zpomaluje nebo dokonce znemožňuje proces tvrdnutí.

Při dalších zkouškách jsme použili praný písek, štěrk, různé druhy strusek, škvár a elektrárenský popílek. Zvláště výhodná jsou lehká expandovaná plniva, jako např. keramzit, expandit.

Poměry míšení pryskyřice s plnivem se mohou pohybovat ve značném rozmezí. Na obr. 1 je vynesena základní závislost mechanické pevnosti berolu v tlaku na poměru furfurylalkoholové pryskyřice k písku. Pevnost v tlaku byla zjišťována pro váhové poměry říčního písku 0–7 mm k furfurylalkoholové pryskyřici od 3 : 1 až k 35 : 1; vlhkost písku byla ca 0,2%. Dosažené pevnosti v tlaku se pohybovaly od 830 kg/cm² do 150 kg/cm². Měřeno bylo po 14 dnech, konečné dotvrzení proběhlo při zvýšené teplotě (50–60 °C).

Se stoupajícím obsahem písku pevnost v tlaku rychle klesá až do poměru písku k furfurylalkoholové pryskyřici 15 : 1, kdy dosažená pevnost činí 340 kg/cm². Dalším zvyšováním obsahu písku pevnost klesá pomaleji.

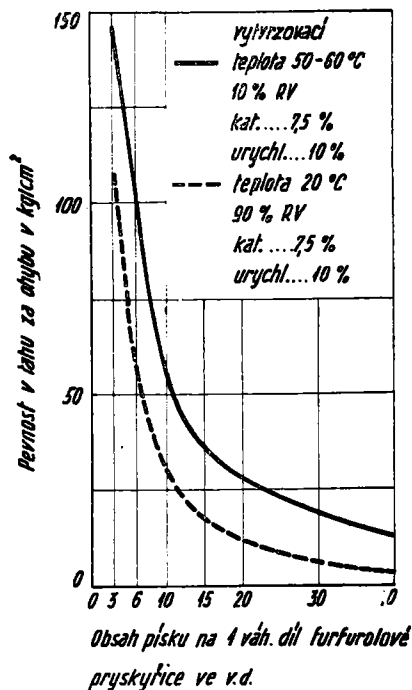
Na obr. 2 je uvedena analogická závislost pro pevnost v tahu za ohybu, zkoušená na trámečkách 4×4×16 cm po 28 dnech. Závislost je provedena jednak pro tělesa, vytvrzená při zvýšené teplotě 50–60 °C v suchu, jednak pro tělesa vytvrzovaná při normální teplotě (20 °C) a 90% RV. Průběh v obou případech je podobný průběhu tlakové pevnosti na krychlích (obr. 1) i průběhu tlakové pevnosti na zlomcích hranolů (obr. 3).



Obr. 1. Závislost mechanické pevnosti berolu v tlaku na poměru furfurylalkoholové pryskyřice k písku.

Рис. 1. Зависимость механической прочности бероля на сжатие от отношения фурфуралкоголовой смолы и песка.

Fig. 1. Ratio of berol's mechanical compression strength vs proportion of furfuryl-alcohol resin to sand.



Obr. 2. Závislost mechanické pevnosti berolu v tahu za ohybu na poměru furfurylalkoholové pryskyřice k písku.

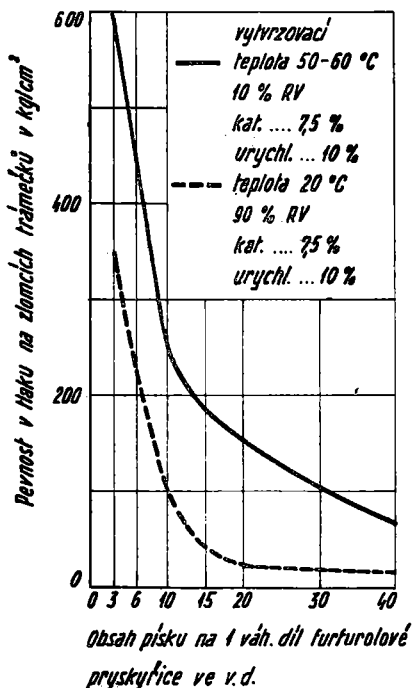
Рис. 2. Зависимость механической прочности бероля растяжение в изгибе от отношения фурфуралкоголовой смолы и песка.

Fig. 2. Ratio of mechanical bedding strength of berol vs proportion of furfuryl-alcohol resin to sand.

Z ekonomického hlediska jsou proto nejvýhodnější směsi s poměrem písku k furfurylalkoholové pryskyřici od 15 : 1 do 30 : 1, které vykazují hodnoty pevností v tlaku i v tahu plně dostačující pro obvyklé konstrukce. Další zkoušky byly proto vesměs prováděny s poměrem obou komponent 15 : 1.

Dalším důležitým faktorem je druh a množství použitého katalyzátoru. Jako katalyzátoru lze použít celou širokou škálu různých organických a anorganických kyselin.

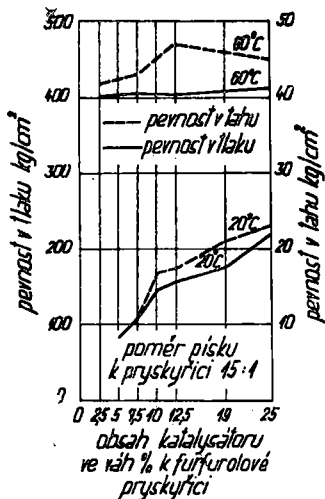
V závislosti na druhu mění se kondenzační pochod i poněkud výsledné mechanicko-fyzikální vlastnosti. Nejlépe se nám osvědčila kyselina sírová, dusičnan močoviny a kyseliny sulfonové — benzensulfonová, paratoluensulfonová, betanaftalensulfonová. Množství kyseliny jisté koncentrace určuje především dobu úplného ztvrdnutí berolu při normální teplotě. Při zvýšené teplotě již velmi malé množství katalyzátoru stačí na



Obr. 3. Závislost mechanické pevnosti berolu v tlaku na zlomcích trámečků na poměru furfurylové pryskyřice k písku.

Рис. 3. Зависимость механической прочности берола на сжатие (испытания обломков образцов) от отношения фурфуралкоголевой смолы и песка.

Fig. 3. Ratio of berol's mechanical compression strength determined on specimen fractions vs proportion of furfuryl alcohol resin to sand.



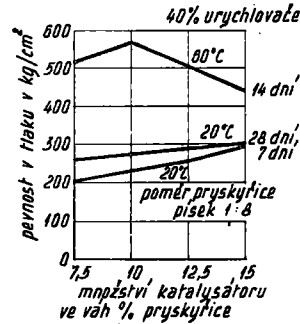
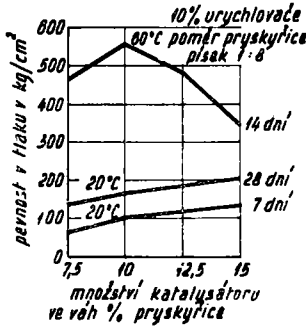
Obr. 4. Vliv množství katalyzátoru na pevnost berolu v tlaku a v tahu.

Рис. 4. Влияние количества катализатора на прочность берола на сжатие и растяжение.

Fig. 4. Influence of amount of catalyst on berol's compression and tension strength.

úplné vytvrzení. Vliv množství katalyzátoru na pevnosti v tlaku i v tahu ukážeme si na příkladě dusičnanu močoviny (DM). Na obr. 4 jsou uvedeny tyto závislosti pro berol s poměrem písku k pryskyřici 15 : 1 a vytvrzovaný jednak při normální teplotě (20 °C) vlhkosti prostředí ca 90% RV, jednak v suchém prostředí při teplotě asi 50—60 °C a zkoušený po 28 dnech. Množství urychlovače je v tomto případě 10% váhy pryskyřice. Z grafu na obr. 4 je vidět, že zvláště pevnost v tlaku při tepelném vytvrzo-

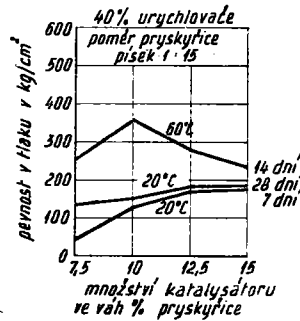
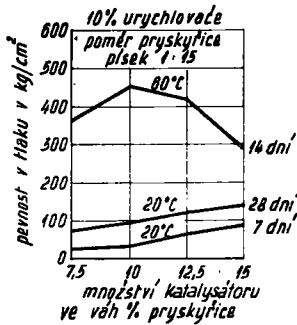
vání zůstává při zvyšujícím se množství katalyzátoru prakticky konstantní. Naopak, pevnosti při vytvrzování za normální teploty se zvětšující se dávkou katalyzátoru stoupají. Tato závislost však je platná pouze tehdy, probíhá-li tvrdnutí ve značně vlhkém prostředí (kolem 90% RV). Na obr. 5a, 5b, 6a, 6b jsou uvedeny podobné závislosti;



Obr. 5. Vliv množství katalyzátoru na pevnost berolu v tlaku a v tahu.

Рис. 5. Влияние количества катализатора на прочность бероля на сжатие и растяжение.

Fig. 5. Influence of amount of catalyser on berol's compression and tension strength.



Obr. 6. Vliv množství katalyzátoru na pevnost berolu v tlaku a v tahu.

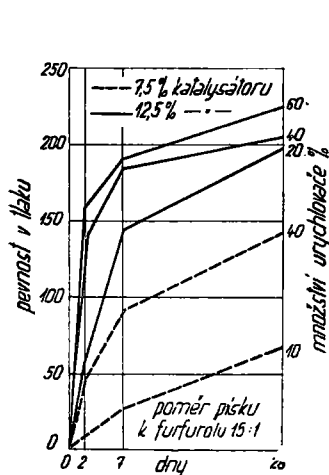
Рис. 6. Влияние количества катализатора на прочность бероля на сжатие и растяжение.

Fig. 6. Influence of amount of catalyser on berol's compression and tension strength.

kromě pevnosti v tlaku vzorků tepelně vytvrzovaných a vzorků vytvrzovaných při normální teplotě a zkoušených po 28 dnech jsou též uvedeny hodnoty obdržené na vzorcích tvrdnoucích za normální teploty a zkoušených po 7 dnech. Vlhkost prostředí při tvrdnutí těchto vzorků se opět pohybovala v okolí 90% RV. Závislosti jsou vyznačeny pro berol jednak s poměrem složek 8 : 1 (obr. 5a, 5b), jednak s poměrem 15 : 1 (obr. 6a, 6b) a obojí pro množství urychlovače 10% (obr. 5a, 6a), resp. 40% (obr. 5b, 6b), vztaheno váhově k množství pryskyřice.

Rychlost začátku tvrdnutí i dobu konečného vytvrzení lze, jak je také z těchto grafů patrné, regulovat urychlovači. Nejlépe se nám osvědčil jako urychlovač fural (furfurylaldehyd), který současně kondenzuje a zapojuje se do molekulárních vazeb (jak již bylo dříve zmíněno). Na obr. 7 je vyneseno časový průběh tvrdnutí berolu s po-

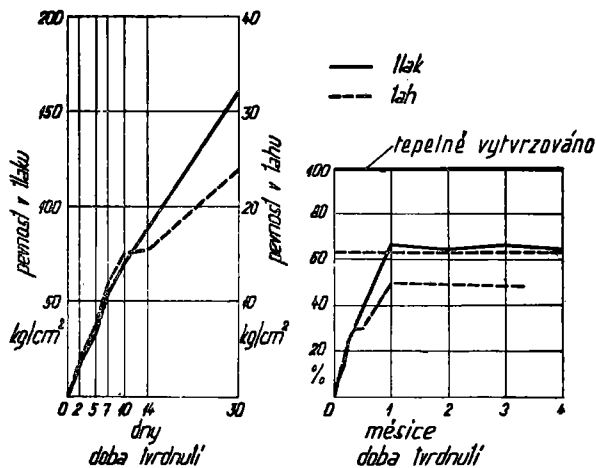
měrem složek 15 : 1 a se dvěma různými dávkami katalyzátoru (7,5% a 12,5% vzhledem k pryskyřici váhově) v závislosti na množství urychlovače. Množství urychlovače na obr. 7 je vztaženo též k celkovému množství pryskyřice. Z obr. 7 je patrné, že při dávkování katalyzátoru 12,5% váhy pryskyřice z převážné části dosáhne berol konečné pevnosti pro všechny zkoušené dávky urychlovače již do 7 dnů; zvyšování pevnosti



Obr. 7. Vliv množství urychlovače na pevnost v tlaku.

Рис. 7. Влияние количества ускорителя на прочность на сжатие.

Fig. 7. Influence of amount of accelerator on berol's compression strength.



Obr. 8. Časový průběh tvrdnutí berolu.

Рис. 8. Кривая твердения бероля в зависимости от времени.

Fig. 8. Hardening of berol in time.

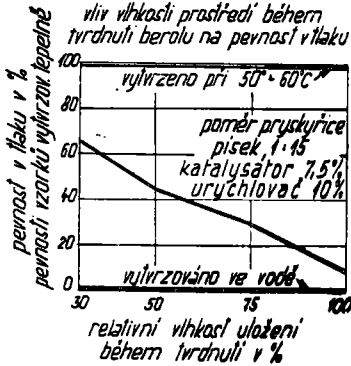
v dalším časovém období je již podstatně menší. Při vytvrzování v suchu a zvláště při zvýšené teplotě je dosahováno konečných hodnot pevnosti ještě mnohem dříve — po několika dnech nebo i hodinách. Optimální dávka urychlovače pohybuje se v rozmezí 10—40% váhy pryskyřice.

Na obr. 8 je zaznamenán časový průběh tvrdnutí berolu při 20 °C, v prostředí s 70—90% RV; poměr písku k pryskyřici 15 : 1; 7% katalyzátoru (DM), 10% urychlovače (F) obojí váhově k pryskyřici. Průběh tvrdnutí byl sledován 4 měsíce průběžnými zkouškami pevnosti v tahu i v tlaku. V pravé části obrázku jsou srovnány dosažené hodnoty s hodnotami obdrženy na tělesech tepelně vytvrzovaných.

Další činitel podstatně ovlivňující výsledné vlastnosti berolu i rychlost počátku a konce tvrdnutí je teplota vytvrzování (viz např. obr. 5 a 6). Při tepelném vytvrzování je optimální teplota 50—60 °C. Reakce probíhá rychleji a výsledné vlastnosti jsou poněkud lepší než při normální teplotě. Rozdíly však nejsou podstatné při zachování určitých předpokladů, které se týkají zvláště relativní vlhkosti prostředí a vlhkosti plniva.

Základní vliv na výsledné vlastnosti i na dobu zatvrdnutí má vlhkost, a to jak ovzduší, ve kterém tvrdnutí probíhá, tak i použitého plniva. Zvláště mechanické vlastnosti a chemická odolnost jsou velmi citlivé ke změnám vlhkosti. Z grafu na obr. 9

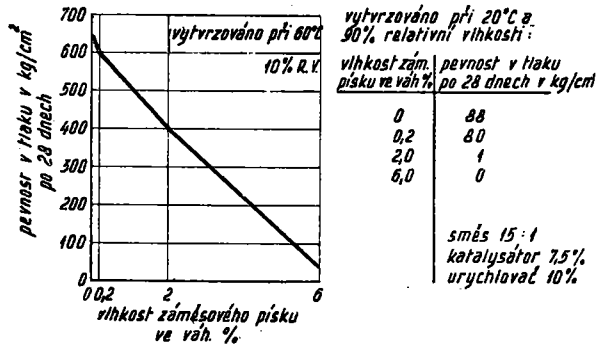
vyplývají velké rozdíly v pevnostech v tlaku vzorků uložených v prostředí s různou vlhkostí. Při externích podmínkách uložení — v suchu při 50—60 °C a ve vodě — jsou rozdíly vzhledem k suchému uložení v pevnostech v tlaku téměř 100%. Přibližně 20% zvýšení relativní vlhkosti prostředí při tvrdnutí má za následek 20% snížení pevnosti.



Obr. 9. Vliv vlhkosti prostředí při tvrdnutí na pevnost berolu v tlaku.

Рис. 9. Влияние влажности окружающей среды во время твердения на прочность бероля на сжатие.

Fig. 9. Influence of ambient humidity of hardening process on berol's compression strength.



Obr. 10. Vliv vlhkosti plniva na pevnost berolu v tlaku.

Рис. 10. Влияние влажности заполнителя на прочность бероля на сжатие.

Fig. 10. Influence on aggregate humidity on berol's compression strength.

Na obr. 10 je vyznačen vliv vlhkosti plniva (v daném případě písku) na pevnost berolu. Při suchém uložení i absolutně suchém písku jsou dosahovány pevnosti v tlaku berolu s poměrem míšení 15 : 1 kolem 630 kg/cm². Při vlhkosti písku 2% sníží se pevnost na 400 kg/cm², tj. asi o jednu třetinu, při 6% již pouze na 50 kg/cm². Probíhá-li tvrdnutí při normální teplotě (18 °C) v prostředí s 90—95% RV, je pevnost v tlaku těže směsi po 28 dnech a s použitím suchého písku pouze 88 kg/cm²; s pískem o vlhkosti větší než 2% již vůbec nedojde k tvrdnutí s použitou dávkou katalyzátoru a urychlovače.

Závěr

V současné době věnujeme velkou pozornost otázkám propustnosti vody, benzínu a různých druhů kyselin, soudržnosti s ocelovou a skelnou výztuží a řadě dalších otázek základního charakteru, jakož i některým otázkám souvisejícím s praktickým využitím berolu.

Завěрем nezбývá než znovu zdůraznit, že tento nový materiál s pojivem na bázi syntetických pryskyřic, který má bezesporu velkou budoucnost, zaslouží daleko větší pozornosti výzkumných pracovišť, než tomu bylo doposud. Doufáme, že se nám podaří v brzké době dokončit základní výzkum v tomto oboru a že budeme moci předat výsledky své práce aplikovanému výzkumu k dalšímu propracování pro konkrétní podmínky v praxi.

Praktické zkušenosti získané při prvých pokusných aplikacích budou popsány v příštím článku.

LITERATURA

1. Bayer H., Organická chemie. 601, Praha 1958. — 2. Bigalli, Rev. de Quim. Industrial XI, 242, 1949; XII, 262, 1949. — 3. Davydov S. S., Izvestija akademii strojitelstva i architektury SSSR, 4, 3, 1960. — 4. Dunlop A. P., Peters F. N., The Furans. New York 1953. — 5. Kaška J., Stabilisace furfurylalkoholových pryskyřic. Dipl. práce, Pardubice 1961. — 6. Mleziva J., Chem. průmysl, 9, 5, 276, 1959. — 7. Mc Dowall R., Plastics Inst. Trans., 22, 7, 189, 1954. — 8. Stenhouse, Ann. 35, 301, 1840.

Ústav teoretické a aplikované mechaniky ČSAV, Praha

Odevzdáno 28. 3. 1962

Diskusní příspěvky k tomu článku (v rozsahu nejvíce 2 stran) prosíme poslat trojmo redakci časopisu do 31. 10. 1963, aby bylo možno je uveřejnit v únorovém čísle 1964.

Рихард Бареш, Иржи Гошек

БЕРОЛЬ — КОНСТРУКТИВНЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ НА БАЗЕ ФУРАНОВЫХ СМОЛ

Статья рассматривает новый строительный материал называемый беролем, в котором вяжущие вещества представляет смола на базе фурановых соединений и в качестве заполняющих составляющих применяются неорганические материалы, гравий и песок, доменный или обыкновенный шлак и т. п. Значение бероля состоит в том, что он обладает выдающимися свойствами: химической стойкостью (стойкость против действию кислот, щелочей отходных вод, растворов солей и некоторых растворителей и т. п.) и одновременно высокой механической прочностью.

Из этого вытекает применение бероля, который является подходящим прежде всего в случаях, когда ожидается одновременное исполнение двух функций — конструктивной и защитной т. е. в конструкциях подвергаемых крепко агрессивным средам (конструкции на химических заводах, резервуары, отводные каналы и т. п.).

Из числа фурановых соединений, вещество самого большого значения для производства бероля является фурфуралкоголь. Его приобретение не сложно и кроме того в нашей стране обеспечено сырье для его производства, которым служат деревянные и сельскохозяйственные отходы. Из этих отходов содержащих пентозаны, получается прежде всего гидролизом фурфуральдегид, который в дальнейшем гидролизуется, чтобы получить фурфуралкоголь. Твердением получается твердая термореактивная смола, что производится применением кислых катализаторов в условиях нормальной температуры.

Процесс производства и укладывания бероля похож на производство и укладывание бетона. Отношения смешивания смолы и заполнителя могут изменяться в широких пределах. Рис. 1 до 3 представляют зависимости между отношением смешивания песка и смолы и прочностью на сжатие определенной испытанием кубов, на растяжение в изгибе и на сжатие по результатам испытаний обломков призматических образцов. Напр. прочности на сжатие колеблются в пределах 830 кг/см^2 до 150 кг/см^2 для отношений 1 : 3 до 1 : 35. С экономической точки зрения самыми подходящими являются смеси с отношением смешивания фурфуралкоголевой смолы и песка 1 : 15 до 1 : 30.

В качестве катализаторов возможно применить ряд органических и анорганических кислот. На рис. 4, 5, 6 изображены зависимости между количеством применяемого катализатора (нитрат мочевины) и прочностями. В качестве ускорителей является выгодным применить фурфурилальдегид, который одновременно конденсирует и включается в молекулярные связи. Влияние количества ускорителей на прочности изображено на рис. 7.

Результирующие свойства подвергаются влиянию ряда других факторов, из которых рассматриваются самые важные — температура твердения и влажность окружающей атмосферы, как и влажность заполнителей. Рис. 9 и 10 изображает влияние этих факторов на прочность на сжатие.

Одновременно в Институте теоретической и прикладной механики Чехословацкой академии наук в Праге уделяется внимание вопросам проницаемости воды, бензина и других жидкостей и ряду других проблем основной важности.

Автора статьи надеются, что исследованию этого нового материала, который несомненно обладает много преимуществами, будет уделено гораздо большее внимание научно-исследовательских институтов и лабораторий чем до сих пор. Нельзя сомневаться о том, что удобным применением бероля возможно достигнуть экономии большой стоимости для народного хозяйства.

Замечания и отзывы к этой статье надо послать в трех копиях (не больше 2 страниц) редакции журнала до 31. 10. 1963 г., чтобы можно было опубликовать их в февральском номере 1964 г.

Richard Bareš, Jiří Hošek

BEROL — A STRUCTURAL MATERIAL BASED ON FURAN RESINS

A new structural material is described in the present paper. It is called berol and it consists of resins based on furan compounds as cementitious material and traditional anorganic material such as gravel, sand, cinder, slag etc as aggregates.

The significance of berol is due to its outstanding chemical resistance (against acids, alkaline materials, wastes, solutions of salts and certain solvents) as well as to its high strength.

These are the properties substantiating the use of berol, which may preferably be used where both functions are to be satisfied at the same time: the structural as well as the protective function, i.e. in structures exposed to highly aggressive media (structures in chemical plants, tanks, sewage canals etc).

From furan compounds the most important for the production of berol is furfuryl alcohol. Its acquisition is not difficult and the basic materials are fully available in this country. They are offall timbers and various agricultural wastes. From these wastes containing pentosans, furfuryl aldehyde is obtained first by hydrolysis. Furfuryl aldehyde is further hydrogenized to furfuryl alcohol. Hardening of this material to resulting thermo-setting resin is carried out by means of various acidic catalysers under normal temperature.

The procedure of berol production and pouring on site is similar to that of concrete. Mix proportions of resins to aggregates may vary within a considerable range of values. Fig. 1 to 3 show plots of relationships between sand to resin ratios and cube compression strength, bending strength and compression strength established by testing of fractions of prisms. E. g. the compression strength values vary in the range of 830 kg/cm² to 150 kg/cm² for mix proportions 1:3 to 1:35. From the economic point of view the most advantageous are mixes with proportion of furfuryl alcohol resin to sand 1:15 to 1:30.

As catalysers a number of organic and anorganic acids may be used. Figs 4, 5 and 6 show plots of relationships between the quantity of catalyser used (ureate nitrate) and strength of berol. As accelerator it is advantageous to use furfuryl aldehyde which condenses and at the same time is integrated in molecular bounds. The influence of accelerator quantity on strength is shown in Fig. 7.

The resulting properties are influenced by a number of further factors, among which the most important ones are discussed: curing temperature and ambient air as well as aggregate humidity. Fig. 9 and 10 show the influence of these factors on compression strength.

At present a considerable attention is devoted at the Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Czechoslovak Academy of Sciences to the problems of water, petrol and other liquids' permeability as well as to other problems of fundamental importance.

The Authors of the paper hope that in the future more attention will be given to the investigation of this new material which is doubtless of great promise. It is sure that the use of berol and other similar materials is liable to spare considerable values in national economy.

Discussion of this paper should be sent in triplicate (one copy not exceeding 2 pages) to the Editor by 31. 10. 1963, to be published in the February issue of this Journal.

DISKUSIA

Prof. Alexej Alexejevič Gvozďev, Dr. Sc., řádný člen Akademie stavebnictví
a architektury SSSR, Moskva

ZÁKLADNÍ ÚKOLY TEORIE ŽELEZOBETONU PRO NEJBLIŽŠÍCH DVACET LET

V současné době probíhá téměř ve všech odvětvích technických věd cílevědomé hledání perspektiv dalšího vývoje, vyvolané akutní potřebou zvýšit úroveň plánování a koordinace vědeckého výzkumu. Vedoucí představitelé světové vědy se zamýšlejí nad dnešním stavem znalostí a nad potřebami společnosti, nikoliv snad jen v úzkém rámci jediného státu, nýbrž z celosvětového hlediska. Tento proces se výrazně projevuje v socialistických státech, kde úkoly spojené s vybudováním materiálně-technické základny komunismu nelze už řešit bez předem stanovených perspektiv.

Přinášíme stručný výtah z neobyčejně závažného článku řádného člena Akademie stavebnictví a architektury SSSR Alexeje A. Gvozďeva, vynikajícího představitele sovětských betonářských teoretiků. Článek je významný především tím, že i v ČSSR se můžeme při plánování výzkumu v oblasti betonových konstrukcí opřít o jeho hlavní téze.

Úkolem teorie je dát inženýrům spolehlivé metody ocenění funkce konstrukce v očekávaných podmínkách provozu. Toto ocenění musí mít statistický charakter a musí přihlížet k proměnlivosti celé řady parametrů výpočtu. Dnes ještě nemáme dostatek faktického materiálu, o který bychom se mohli opřít a nemůžeme proto ještě užívat čistě statistických metod výpočtu konstrukcí. Zatím vlastně užíváme statistiky jen ke stanovení součinitelů stejnoměrnosti materiálu. Musíme se však zaměřit na statistické vyšetřování rozdílů mezi teoretickými předpoklady a skutečností a také na problémy proměnlivosti zatížení. Doufejme, že v nedaleké budoucnosti budeme moci využívat metod matematické statistiky značně důsledněji, než to činíme dosud.

Pozornost musíme věnovat zatížení z hlediska jeho růstu až k porušení konstrukce, z hlediska jeho dlouhodobého působení a nakonec také z hlediska jeho častého opakování. K tomu nás nutí zvláštní vlastnosti betonu i jiných nekovových materiálů, uplatňující se v parametrech trvalé pevnosti, únavy a dotvarování.

Jiným z důležitých směrů, jímž se má ubírat teorie železobetonu, je skloubení teorie únosnosti s teorií trvanlivosti. Musíme se věnovat napětím vznikajícím mezi kamenivem a cementovým tmelem; zde se pravděpodobně osvědčí tak zvaná fyzikálně-chemická mechanika.

Novým oborem, intenzivně se rozvíjejícím, je tak zvaná teorie rovnovážných trhlin, která zkoumá molekulární síly v kořeni trhliny, zatímco klasická teorie pokládá trhlinu za vrub, což je v rozporu se skutečným chováním materiálu.

Z hlediska vlastností betonu je nutno obrátit pozornost k jejich zlepšování s ohledem na funkci konstrukce. Tak například je třeba se zabývat problémem ovlivnění dotvarování, a to

se zřetelem na zvýšení jeho nelineární složky a na omezení složky lineární. To má význam především pro odstranění koncentrací napětí, a tedy pro zvýšení únosnosti. S tímto problémem souvisí i vytvoření jednotné teorie pevnosti a přetvoření betonu, platné pro různé podmínky zatěžování, zejména co do jeho častého opakování a co do jeho rychlosti. Taková obecná teorie bude jistě složita pro praktické využití, a proto je třeba souběžně rozpracovávat i příbližné metody aplikace.

Druhá složka železobetonu — výztuž — zasluhuje také pečlivý výzkum. Zatímco v minulosti se užívalo pro výztuž jen odpadů při jiné výrobě, dnes již vyrábí sovětský metalurgický průmysl speciální železobetonářské oceli. Oblast výzkumu výztuže se přitom rozšiřuje na problémy její plasticity, dotvarování a relaxace, v první řadě se zřetelem na předpjatý beton. V plánech výzkumu musí zaujmout přední místo otázka únavy výztuže, a to nikoliv jako samostatného materiálu, nýbrž v souvislosti s jejím působením v betonovém prostředí. Z hlediska sovětských podmínek je důležitá problematika křehkého lomu za nízkých teplot — pro Arktidu a Antarktidu je zapotřebí výztuže zvláštních vlastností.

Stále není ještě prozkoumána otázka soudržnosti oceli a betonu, v níž se objevují nová hlediska, související se zaváděním nových typů výztuže (lana a kabely místo prutů, pruty s upravenými povrchy). Nakonec nesmíme ani zapomínat na nekovovou výztuž, která je sice zatím drahá, ale má své uplatnění tam, kde lze využít jejich dielektrických vlastností.

U konstrukčních prvků ze železobetonu musíme být připraveni na vyšetřování jejich funkce v podmínkách namáhání na únavu a v podmínkách přetvoření. Musíme se zabývat přetvořením a ztrátou únosnosti jako procesem za působení těch či oněch vlivů. Různá namáhání je třeba uvažovat komplexně, nikoliv jednotlivě tak, jak je lze realizovat jen v laboratoři. Hodně se věnujeme laboratornímu vyšetřování, ale málo sledujeme chování konstrukce v provozu — to je velký nedostatek. Ovšem metodika takového sledování nese s sebou plno specifických problémů.

Nezapomínejme také na statickou neurčitost. Monolitické nebo zmonolitizované konstrukce se dosud nepřežily; bylo by přece chybou nevyužívat monolitičnosti, která je cennou vlastností železobetonu a lze s ní získat úsporná konstrukční uspořádání. Musíme proto usilovat o zlepšování metod výpočtu takových konstrukcí, a to jak novými početními postupy, tak využíváním teorie plasticity, která sice není univerzální, ale dobře vystihuje chování celé řady statických soustav. Musíme mít po ruce arzenál takových metod, abychom mohli bezpečně a správně konstrukce navrhovat.

Pro zastřešení velkých půdorysných ploch hledíme nové možnosti využití skořepin a současně také nové koncepce prostorových střešních soustav. S tím souvisejí ovšem i významné teoretické problémy — například problém stability skořepin; stabilita bude rozhodovat u velkých rozpětí spíše než mezní stav porušení. I tu se uplatní dlouhodobé chování betonu.

Panelové konstrukce přinášejí problémy stability stěn a problémy spolupůsobení panelů při přenášení vodorovných účinků, například seizmických.

Nelze opomenout možnosti aplikace železobetonu ve strojírenství. Zde se jeví účelným zaměřit se na kontaktní úlohy únavy betonu.

Nakonec se musíme krátce zmínit o potřebě zlepšit metodiku experimentů. Mnoho možností dávají modely z armocementu, které se hodí zejména při zkoumání vlivů dotvarování. Neobvyčejně důležité je získat vedle dosavadních tenzometrů, poskytujících informace jen o přetvoření, také měřicí prvky snímající přímo napětí. Také se musíme zaměřit na problémy automatizace vyhodnocování zkoušek a na hlubší využití samočinných počítačů.

Pestrou paletu úloh, které byly krátce naznačeny, budeme moci řešit jen při racionálním využití všech vědecko-výzkumných ústavů, vysokých škol a projekčních organizací, tj. jestliže koordinace vědecké práce bude mít žádoucí úroveň, a využijeme-li všech našich možností.

Podle stati otištěné v časopise Izvestija Akademiji strojíteľstva i architektury SSSR, roč. 1962, č. 4.

Zpracoval inž. Milk Tichý, C. Sc.

Diskusní příspěvky k tomuto článku (v rozsahu nejvíce 2 stran) prosíme poslat trojmo redakci do 31. 10. 1963, aby bylo možno je uveřejnit v únorovém čísle 1964.