

Chemickotechnologická fakulta SVŠT  
Katedra chemickéj technológie dreva,  
celulózy a papiera  
Katedra organickej chémie  
Dom techniky ČSVTS Žilina

V Ý H O B A   A   S P R A C O V A N I E

F U R F U R A L U

S m o l e n i c e   3. - 5.6.1969.

B a r e š R., H a n z l S., N a v r á t i l J.  
ÚTAM-ČSAV, FS-ČVUT, VÚSH, Praha.

### SLOŽENÉ MATERIÁLY NA FURANOVÉ BÁZI

V oblasti mechaniky materiálů mezi teoretickou mecha-  
nikou kontinua a technologiemi konkrétních materiálů vege-  
tuje mechanika reálných strukturních soustav, tzv. fysikál-  
ně chemická mechanika. A vztahy, týkající se souvislosti  
mechanických vlastností prakticky všech tříd reálných struk-  
turních soustav, se uplatňují u složených materiálů.

#### Co víme o složených materiálech?

Složenými materiály rozumíme vícefázové soustavy, ~~z~~  
všechně s výrazně odlišnými mechanickými vlastnostmi dvou zá-  
kladních tuhých fází - pojiva a plniva. Značnou roli pak  
hraje v těchto soustavách eventuelní přítomnost tekuté fáze  
kapalné či plynné. Každá vlastnost složeného materialu je  
funkcí

- vlastnosti pojiva: Vlastnost pojiva představuje určitý li-  
mit odpovídající vlastnosti složeného  
materialu; ten lze překročit jen při  
vnitřní napjatosti soustavy, zvláště  
příznivě vzhledem k uvažované vlastnosti.
- objemového zastoupení pojiva v soustavě: Objemové zastou-  
pení pojiva je mírou vlivu vlastnosti  
pojiva na vlastnosti soustavy.
- mezerovitosti plniva: Poměr objemu pojiva k objemu mezer  
plniva v materialu určuje stupeň koha-  
se nebo alespoň hutnost soustavy; na  
mezerovitosti je pak závislá rovněž  
napjatost při vnějším namáhání soustavy.

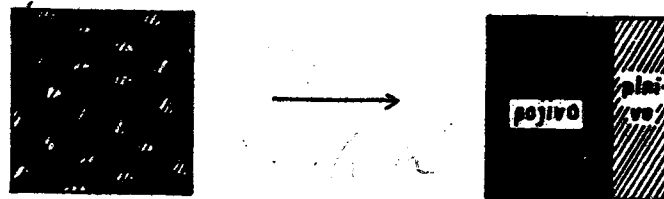
- mechanické interakce mezi pojivem a plnivem v závislosti  
na podmínkách vzniku materialu:

Podmínky tuhnutí složeného materia-  
lu určují kombinaci vlastností,  
které sebou přinášejí objemové po-  
díly pojiva a plniva, t.j. primár-  
ní vnitřní napjatost soustavy.

- mechanické interakce soustavy s prostředím:

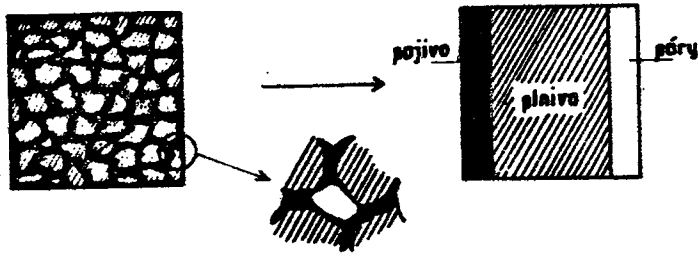
Vztah mezi soustavou a okolním pros-  
tředím rozhoduje o vzniku sekundár-  
ní vnitřní napjatosti v soustavě.

Uplatnění této funkční závislosti je dáno umístěním té  
které soustavy v celém oboru složených materiálů, vymezeném  
od pojiva k plnivu objemovým zastoupením těchto základních  
fází v celkovém objemu solidu - úhrnu tuhých fází - v sous-  
tavě. Obor složených materiálů se tak rozpadá na tři inter-  
valy a různým uplatněním naznačené funkční závislosti.  
První z těchto intervalů je intervalem plněných pojív.  
V soustavách tohoto intervalu je plnivo, ať už granulické,  
lamelární, nebo fibrilární, segregováno v pojivu, které tvo-  
ří matrix systému.



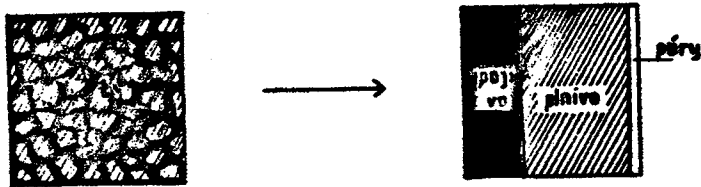
Kromě případů, kdy je pojivová fáze sama o sobě porézní a  
tedy nositelkou pórovitosti matrix, lze soustavy tohoto  
intervalu pokládat za kompaktní.  
Poslední, třetí interval, je naopak intervalem pojených pl-  
niv. Kostru - skelet - soustav tohto intervalu tvoří agrafo-

vané plnivo, jehož částice jsou spojeny mřížkou pojiva. Protože pak pojivo zdaleka nestačí vyplnit mezerovitost plnivo-  
vého agregátu, vyznačuje se každá soustava tohoto typu otev-  
řeným vnitřním objemem.



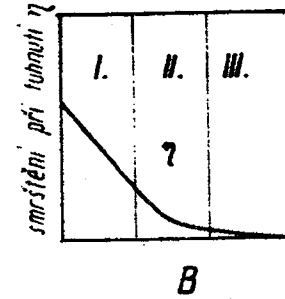
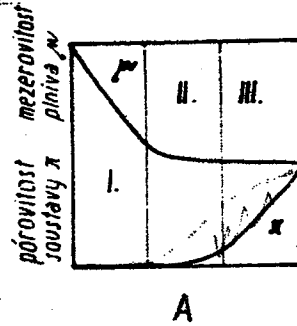
Složené materiály, spadající do tohoto intervalu, mají tedy  
vždy spojitou pórovitost.

Interval druhý, prostřední - svědek z hlediska mechaniky naj-  
komplikovanější, je intervalem přechodových soustav, jak už  
napovídá jeho položení mezi oběma krajními. Soustavy tohoto  
intervalu jsou charakterisovány agregovaným plnivem a póro-  
vitostí, měnící se - od počátku do konce intervalu - až od  
nulové přes přetržitou /uzavřety vnitřní objem/ ke spojitě.

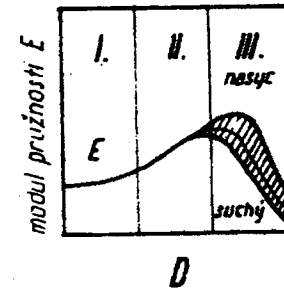
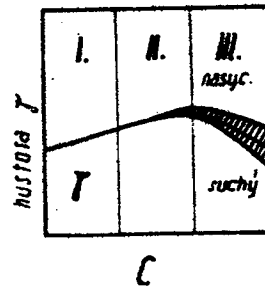


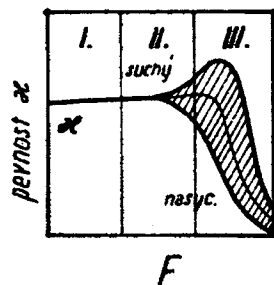
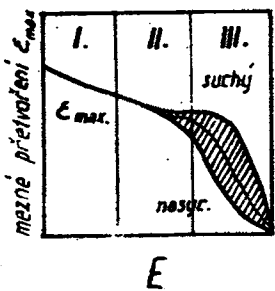
Mechanické chování složených materiálů v uvedených třech  
intervalech jejich objemového složení je dosti odlišné. Sche-  
matizujeme-li graficky definici intervalů nad osou samé po-

jivo až čisté plnivo /A/, můžeme odlišnosti sledovat - v  
obdobném znázornění - už při vzniku soustav tuhnutí pojiv-  
va /B/.

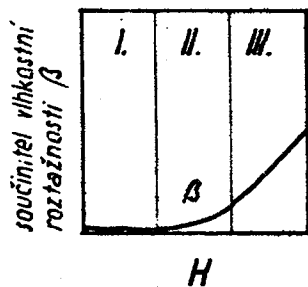
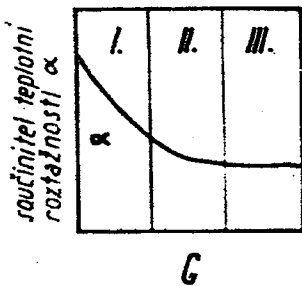


Na základních mechanických vlastnostech /C - F/ lze pak -  
při stejném vyjádření - dokumentovat navíc vliv tekuté fáze  
v soustavě. Na záměnu plynné fáze za filmí kapalnou - fil-  
ní vzhledem k vnitřnímu povrchu soustav - zvláště soustavy  
třetího intervalu vesměs markantně reagují. Vzhledem k to-  
mu, že plnivo, ale hlavně pojivo konkrétních pojivých mate-  
riálů nebývají nepolární, můžeme mluvit jednoduše o vodě a  
interakci soustav s vlhkostí okolního prostředí.





Vliv vlhkosti zvláště na soustavy třetího intervalu je tak výrazný, že vyžaduje /obdobně teplotnímu - G/ zavedení vlhkostního fyzikálního parametru /H/.



Potud o složených materiálech obecně.

Přejdeme nyní do mechaniky reálných strukturálních soustav ke konkrétním materiálovým technologiím. Ty totiž mohou lidské činnosti poskytnout určité složené materiály, jejichž vlastností je možno ovládat na základě načrtnutých poznatků.

Jaký význam mají složené materiály na furanové bázi?

Odvětvím, v němž se usilovně pracuje k získání výhodné, efek-

tivní a ekonomické náhrady tradičních základních materiálů, je především stavebnictví. V posledních několika letech, zejména pod tlakem nutnosti dalšího zprůmyslnění a zvyšování produktivity práce, převládá snaha nalezt a používat takové nové materiály, které jsou v konkrétních podmínkách prostředí sto zastávat jak nosnou /konstruktivní/, tak i izolační funkci.

Je pochopitelné, že první podmínkou aplikace organických pojiv v takovém odvětví, jako je stavebnictví, je volba těch druhů, které je možno poměrně jednoduše vyrábět a pro jejichž výrobu je dostatečná zásoba vychozích surovin. Množství pojiv, vyžadovaná stavebnictvím už při zavedení pouze úzce specializovaných výrob, jsou srovnatelná s množstvími, potřebnými pro všechny ostatní průmysl dohromady. Mají-li pak tato pojiva dostát oběma již zmíněným požadavkům - vysoké pevnosti a zároveň stálosti při působení agresivního prostředí, jsou možnosti jejich volby značně redukovány.

Poznali sme, že kritériím, uvedeným pro volbu organického pojiva, nejlépe vyhovuje furfurylaldehyd-furfurylalkoholový /fural-furolový/ polykondensát.

Základní složkou tohoto pojiva je furfurylaldehyd /fural/, který se získává nenáročnou hydrolysou rostlinné hmoty obsahující pentosany t.j. většinou dřevitých a zemědělských odpadů. Hydrogenace furalu na furfurylalkohol /furol/, další základní složku pojiva, pak rovněž nevyniká složitostí. Množství surovin lze prohlásit za obrovské a jeho zdroje mají další důležitý rys: nehrozí vyčerpáním. S poměrnou jednoduchostí výroby a dostatkem vychozích surovin souvisí přirozeně i cena základních složek pojiva; na světovém trhu patří tento polykondensát k nejlevnějším termosetům. Termosetický charakter makromolekulárního pojiva je prakticky nezbytným předpokladem žádoucích mechanických vlastností. Z hlediska odolnosti proti působení agresivního prostředí je fural-furolový polykondensát nadřazen většině eventuelních pojiv - snad všem, s výjimkou fluoroplastů. Neodolává pouze chlorovaným a aromatickým uhlovodíkům, ketonům a oxydujícím

kyselinám.

Ze těchto okolností není nepřírozené, že jsme před desíti lety na pracovišti akademie vyvinuli kombinaci tradičního minerálního plniva-šterkopísku, a zvoleného pojiva konstrukčně-isolační materiál berol - plastbeton furolový.

Postup míšení základních složek je při výrobě berolu podobný jako při míšení betonu. Po přidání práškového katalysátoru se šterkopísek mísí s furolem a furalem buď v obyčejné betonářské míchačce nebo lépe v míchačce s nuceným pohybem. Životnost čerstvé směsi je závislá na obsahu katalysátoru, poměru základních složek pojiva - furolu a furalu, z nichž poslední zde hraje i roli urychlovače tuhnutí a tvrdnutí, a konečně na podmínkách prostředí, uložení. Podle účelu vznikají prakticky použitelné směsi při váhových poměru pojiva a šterkopísku 1:8 až 1:20, což odpovídá asi 275 až 110 kg pojiva na 1 m<sup>3</sup> směsi. Konsistence směsí je měkká až zvlhlá, zpracovatelnost ve všech případech dobrá; zpracovává se /vytváří/ podobně jako u betonu do forem, nejlépe účinnou vibrací - vzhledem k vysoké přilnavosti však nelze použít obyčejných dřevěných forem. Podle účinnosti vibrace bývají směsi 1:10 až 1:12 ještě hutné; nepropustnosti těles /výrobku/ ze směsí chudších lze dosáhnout nanesením jemné berolové malty nejlépe ihned po odformování. Tuhnutí a tvrdnutí probíhá při normální teplotě, obvykle min. při 15°C, a za normální vlhkosti vzduchu; k urychlení je však vhodné zajistit minimální vlhkost a mírně zvýšenou teplotu, do 40°C, po dobu jednoho až tří dnů. Doba konečného vytvrzení závisí od těchto parametrů, jako životnost čerstvé směsi a je tedy rovněž regulovatelná v širokých mezích - několika dnů až měsíců. Počáteční vzrůst pevností je však vždy tak strmý, že připouští brzké odformování výrobku. Smrštění tuhnutím správně míšeného, zpracovaného a ošetřeného berolu nepřevyšuje smrštění cementového betonu. Pracovní diagram /napětí - pretvoření/ je značně ovlivněn složením směsi; modul pružnosti berolu leží v rozmezí 70 000 až 200 000 kg/cm<sup>2</sup>, při čemž se stává pro chudší směsi tvar diagramu překřejším a charakter porušení křehčím. Pevnost v

tlaku berolu dosahuje 200 až 600 kg/cm<sup>2</sup>, příslušná pevnost v tahu je 40 až 100 kg/cm<sup>2</sup>; takže poměr tlakové a tahové pevnosti zůstává v rozmezí od 5:1 do 6:1. Vzájemná soudržnost betonu a berolu není velká, přesto však je přibližně dvojnásobná ve srovnání se soudržností dvou betonů - zřídka převyšuje 10 kg/cm<sup>2</sup>. Soudržnost berolu s kovovou výztuží je dobrá, se skelnou výtečná. Součinitel teplotní roztažnosti berolu není v oboru teplot -30 až +80°C konstantní, ale neliší se příliš od tohoto součinitele cementového betonu. Nejnepríznivější vlastností berolu je zatím poměrně velké dotvarování /creep/ při mechanickém namáhání.

Z uvážení kladných i záporných stránek technologie výroby a příznivých a nepříznivých vlastností berolu plynou možnosti vhodných aplikací tohoto složeného materiálu. Dnes lze použití berolu doporučit všude tam, kde je zapotřebí účinné ochrany proti agresivnímu prostředí za současného krátkodobého namáhání zatížením až po pevnost, nebo dlouhodobého namáhání nízkým zatížením /na malý stupeň pevnosti/. Jde o pláště trub, jímek, nádrží, dále dlažby, obklady, žlaby, postupně pak celá potrubí, propustky, tunely, dílní stavby a konečně objekty chemického, textilního, papírenského průmyslu a pod. Zbývá dodat, že realizace pokusného úseku velkopřůměrového odpadního potrubí z berolu vzbudila zájem v zahraničí: byli jsme tázání na konkrétní možnosti dodávky berolových výrobků.

Není snad třeba podotýkat, že berolem nejsou vyčerpány možnosti složených materiálů na furanové bázi ve stavebnictví; netroufáme si však, vzhledem k dosavadním zkušenostem hovořit o nových stavebních materiálech, od jejichž vývoje uplynuly teprve dva až tři roky.

Požadavek vysoké produkce ve slevárenství a nárok na vysokou kvalitu odlitků si vyžádali zavedení nových výrobních postupů. Mezi jiným vznikly nové způsoby vytváření forem a jader, nahrazující technologie dosavadní; patří sem výroba forem a jader z tzv. samotvrdnoucích směsí, ale hlavně metodou horkého jaderníku. S těmito způsoby vytváření forem a

jader přirozeně souvisí potřeba formovacích směsí, vyhovujícími kritériím nových výrobních postupů.

Těmito kritérii jsou ekonomická dostupnost pojiva a s ní související přijatelná cena směsi, definovanost a stabilita složek pojiva s ohledem na ovládatelnost směsi při jejím zpracování, vhodné mechanické vlastnosti složeného materiálu a příhodné slevárenské charakteristiky forem a jader z tohoto materiálu a - eventuelně - použitelnost složek pojiva k přípravě směsí jak pro studený, tak i pro horký /hot-box/ způsob zpracování. Je patrné, že takový soubor kritérií lze právem nazvat náročným.

Nabyli jsme dojmu, že z dříve uvedených důvodů může tomuto souboru kritérií vyhovět prakticky pouze obvyklé pískové plnivo pojené fural-furolovým polykondensátem a oprávněnost tohoto dojmu jsme si na pracovišti strojní fakulty ověřili. Slevárenské formovací směsi obsahují 2 až 3 váh. % pojiva. Směsi samotvrdnoucí - pro studený způsob vytváření vesměs rozměrných forem a jader - se připravují a zpracovávají podobně, jako bylo uvedeno u výroby berolu. Vlastností a charakteristiky hotových výrobků jsou prakticky tytéž, jako po horkém způsobu zpracování směsi. Způsob výroby forem a jader metodou horkého jaderníku spočívá ve vstřelování směsi, většinou stlačeným vzduchem, do prostoru, jehož stěna je tvořena vyhrátou modelní deskou nebo vyhrátým jaderníkem. Teplota modelní desky, která je negativem vytvářené formy, resp. teplota jaderníku, negativu jádra, bývá 230 až 270°C. Při této teplotě nastřelená směs ztuhne ve tvarovanou skořepinu o určité tloušťce stěpu - formu nebo jádro; je žádoucí, aby tuhnutí proběhlo a manipulační pevnosti bylo dosaženo v co nejkratším čase, řádově desítkách vteřin.

Formovací směs s polykondensujícím fural-furolovým pojivem, formulovaným pro tento účel, se vyznačuje - z reologického hlediska - výbornou tekutostí. Ztuhnutím za 10 až 30 sec. dosahuje vzniklý složený materiál manipulační pevnosti nad 75 % pevnosti konečné; konečná pevnost v tahu za ohybu /po spontánním dotvrdnutí materiálu/ leží v rozmezí 35 až 45 kg/cm<sup>2</sup>. Skořepiny z tohoto materiálu mají dokonalý povrch a při odlé-

vání vykazují mechanickou odolnost za vysokých teplot. Vyhořívání pojiva probíhá klidně v plamenné zóně bez vzniku dýmu či zápachu; rozpadavost je charakterisována samovolným zhroucením skořepiny v průběhu chladnutí odlitku. Odlitky nabývají žádaného tvaru při zachování velmi dobře rozměrové přesnosti; jsou zcela bez záclupů a připečenin, jejich povrch je dokonalý.

Z hlediska stávající technologie je nepříznivou vlastností formovací směsi s polykondensujícím fural-furolovým pojivem pro horký způsob zpracování poměrně krátká životnost; bez újm na výsledných vlastnostech materiálu nelze tuto směs zpracovávat déle, než asi 2 hod. Tento nedostatek je možno přirozeně eliminovat vřazením nízkobjemového kontinuálního misidla do výrobní linky. Proto zatím nepokládáme za účelné šířit se o úplném odstranění tohoto zdánlivého nedostatku.

Těchto několik slov snad můžeme považovat za hrubý náčrt dvou konkrétních materiálových technologií, ukazující bez ohledu na oborové vyjadřování, že složené materiály na furanové bázi nemají zcela zanedbatelný význam. Při tom nelze přehlížet eventuelní rezervy vlastností fural-furolového polykondensátu /s složených materiálů s ním/, mobilisovatelné snad modifikací až už základních složek pojiva nebo katalysačního systému.

Abychom dodržali až do konce linii výzkum - vývoj - provoz, nemůžeme potlačit závěrečnou otázku. Produkce na základě uvedených konkrétních materiálových technologií je nezbytně vázaná některými omezeními.

Kolik každé základní složky fural-furolového pojiva je k dispozici?

Toto otázku je ovšem možno chápat dvojím způsobem. Z hlediska možnosti výroby jde o množství furalu, vytěžitelné z dostupných surovin. Podle seriosního přeměny činí toto množství pro příští rok /1970/ 32 700 tun, z toho 21 900 tun v surovinách zemědělských a 10 800 tun v surovinách z dřevoprůmyslu. Pokud jde o druhé pojetí otázky - z hlediska situace na domácím trhu základních složek pojiva - nejsme sto podat žádný log. výklad.