

vesel.

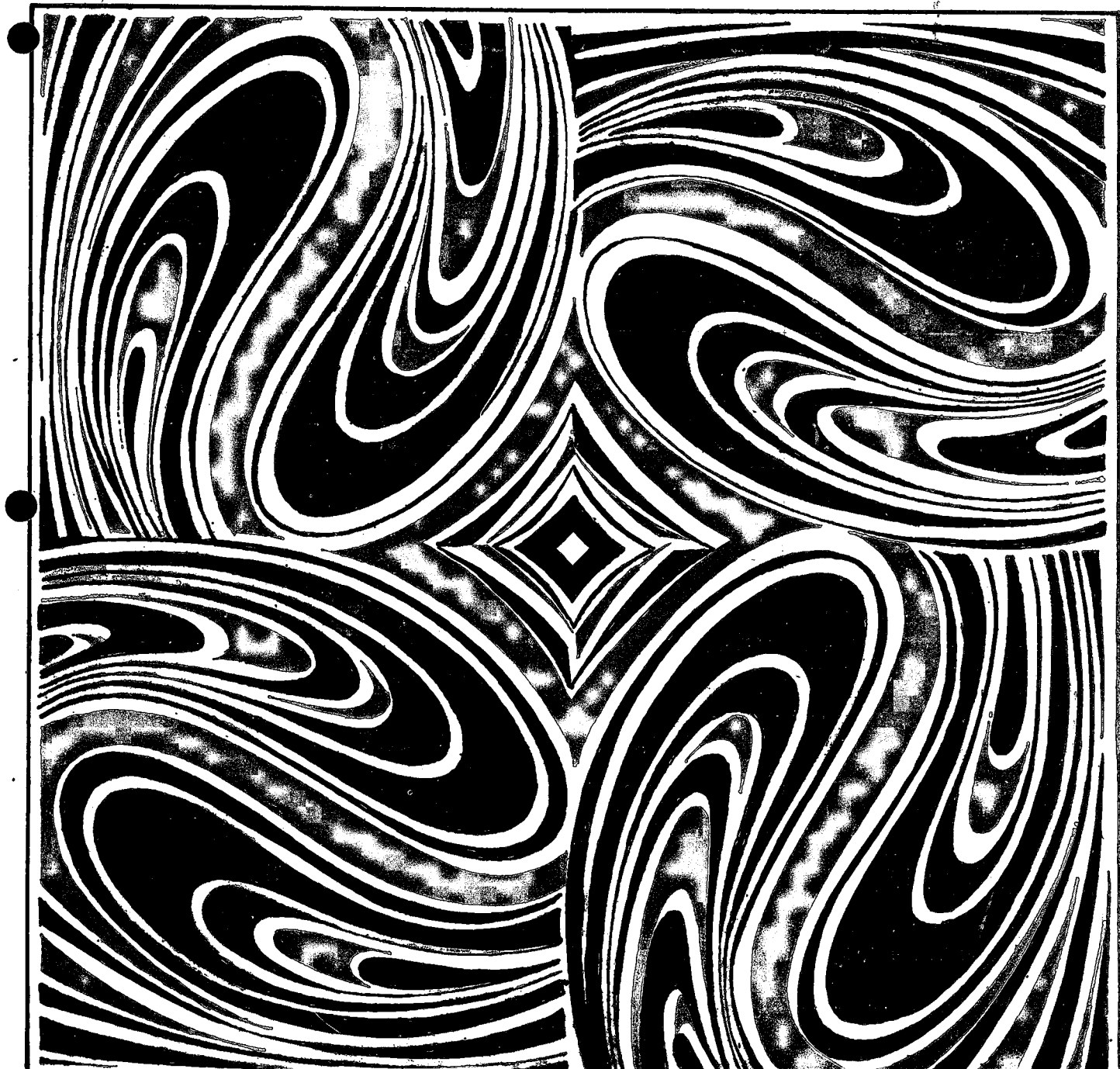
plasty 12 a kaučuk

ROČNÍK 25 — 1988

PLKAS 25 (12) 353—384 (1988)

ISSN 0322 — 7340

SNTL — NAKLADATELSTVÍ TECHNICKÉ LITERATURY



tických látek, Nitra — (hPVC Slovinyln KH 081) a v n. p. Skloplast, Trnava — (pregreg 115R-30N-221). Laboratorními zkouškami ve Výzkumném ústavu makromolekulární chemie byla rovněž potvrzena možnost použít plnivo vyrobené z čistých partií vápence pro plněné polyolefiny v n. p. Silon, Planá. Zde bylo zkoušeno dávkování až do 40 %. Pokud budou dodrženy všechny požadované parametry (chemismus, bělost a granulometrie), může toto plnivo nahradit testované plnivo Durcal 2. Určitou nevýhodou je zde pouze mírně šedé zabarvení kompozitu a nižší termooxidační stabilita, což je však možno řešit úpravou stabilizačních receptur [14]. Dále bude možno plnivo garantovaného složení a granulometrie aplikovat ve VHJ Spofa jako obdukční vehikulum při výrobě některých, zejména veterinárních léků a vitamínových přípravků [15]. Vhodnost byla prokázána též při plnění nátěrových hmot v n. p. Barvy a laky, Praha.

Na mechanické vlastnosti kompozitů, především houževnatých typů PP, má rozhodující vliv granulometrie mikromletého plniva. Jednoznačně se prokázalo [14], že houževnatost kompozitů výrazně vzrůstá při použití plniva s granulometrií pod $10\ \mu\text{m}$, případně až pod $5\ \mu\text{m}$. Pokud se však granulometrie výrazněji sníží pod $10\ \mu\text{m}$, bude nutno věnovat pozornost stanovení optimální hodnoty povrchové úpravy a viskozitě směsí.

Podle průzkumu trhu a jednání s jednotlivými spotřebiteli plniv se již nyní ukazuje, že v budoucnosti budou někteří významní zpracovatelé plastů požadovat plniva jemnozrnnější než jsou dosud používána, tj. $d_{97} < 10\ \mu\text{m}$. Jde o plniva, která mají podobnou granulometrii, jako má plnivo Omya Ex-H-1 = $d_{100} < 10\ \mu\text{m}$, $d_{50} < 1,5\ \mu\text{m}$ a Omya Ex-H-1Sp = $d_{100} < 7\ \mu\text{m}$, $d_{50} < 1,5\ \mu\text{m}$. Zajištění plniv této jemnosti a ostře vymezené granulometrie bude však klást velké nároky na technologii mletí a třídění nebo by se tato plniva měla vyrábět jinou cestou, než je mechanická.

STAV A TRENDY VE VÝVOJI ANORGANICKÝCH VLÁKEN

RICHARD A. BAREŠ [Ústav teoretické a aplikované mechaniky ČSAV, Praha]

[Redakci došlo: 30. 5. 1988; lektor: RNDr. Karel Rothschein, CSc.]

Rozvoj a účelné využití špičkových a inženýrských kompozitních materiálů je rozhodujícím způsobem závislý na dostupnosti různých druhů plniv a výztuží v široké kvalitativní skladbě. Vedle uhlíkových a organických vláken se rychle rozšiřuje výroba anorganických vláken a jejich dalšímu výzkumu se věnuje neobyčejně velká pozornost. Anorganická vlákna lze vyrobit v nepřeberné rozmanitosti jak co do chemického složení, tak co do mechanických a jiných vlastností, a jejich zvláštní výhodou je vedle vysoké tepelné odolnosti dostatek levných surovin a při velkovýrobě poměrně nízká cena. V článku je popsán současný světový stav poznání a výroby anorganických vláken a jsou uvedeny hlavní vlastnosti, výhody a nevýhody různých druhů. Zvlášť jsou pojednána skleněná a minerální vlákna, kovová vlákna, binární vlákna, polykrystalická keramická vlákna (nitridová, karbidová, hliníková), fosfátová vlákna, whiskery a jehlíčková plniva.

Úvod

Při rozvoji špičkových kompozitních materiálů zaujímají vedle uhlíkových vláken stále pevnější místo různá anorganická vlákna, která zejména u kovových a keramických matic odstraňují nepříznivé ovlivnění mezifázové oblasti. Anorganická vlákna se stávají rovnocen-

Závěr

Závěrem bychom chtěli ještě jednou upozornit na to, že dnes již nejsou namísto pochybnosti o dalším kvalitativním i kvantitativním rozvoji plněných kompozitů v ČSSR. Záměr, se kterým se přistupuje k realizaci výroby karbonátových plniv z tuzemské suroviny, přispěje nejen k omezení závislosti na dovozu podstatného množství plniva ze zahraničí, navíc bude schopen zajistit takové množství kvalitních plniv, kterými budou pokryty jak požadavky výrobců plastů, tak i požadavky farmaceutického průmyslu a výrobců nátěrových hmot; toto plnivo bude možno využít i při plnění některých druhů papíru.

Literatura

1. HARAZÍM, S.: Lázně Lipová — Na Pomezí. Mramor-mikromletá karbonátová plniva. [Výzkumná zpráva.] Ostrava, Geologický průzkum 1985.
2. GREŠAR, A.: Výzkum využití karbonátových surovin Na Pomezí — I, II, III, IV. [Výzkumná zpráva.] Kutná Hora, ÚNS 1983—85.
3. ČSN 72 1217.
4. VESELÝ, K. — PETRŮJ, J.: Plněné polyolefiny. [Výzkumná zpráva.] Brno, VÚMCH 1983.
5. Hygienické Předpisy, svazek 42, 1978, směrnice č. 49.
6. OMYA Plus-Stauffer AG, Oftringen. [B. r.]
7. ALPHA CALCIT, Köln: Amolit. [B. r.]
8. Industrochem. Pula: Kredafil. [B. r.]
9. ČSN 72 1090/81.
10. ČSN 72 1089/76.
11. COHEN, L. B., Plast. Eng., 39, 1983, č. 11, s. 29.
12. VESELÁ, K., Chem. Listy, 71, 1977, s. 226.
13. Kenrich Petrochemicals, Bayonne: Titanate coupling Agents for filled polymers. [B. r.]
14. POLOUČEK, E.: Hodnocení mikromletého CaCO_3 — Na Pomezí. [Výzkumná zpráva.] Brno, VÚMCH 1983, 1985.
15. MALANÍK, V.: Snížení ztrát aktivity při izolaci antibiotika tylozínu pomocí hydrofobizovaných inertních materiálů. [Výzkumná zpráva.] Kouřim, VVZ 1984.

o autorovi:

RNDr. ANTONÍN GREŠAR, CSc. [1931] absolvoval Přírodovědeckou fakultu Jana Ev. Purkyně v Brně — obor mineralogie, petrografie [1954]. Vědeckou aspiranturu ukončil v r. 1967 tamtéž. Pracuje jako vedoucí vědecký pracovník v oblasti mineralogicko-petrografického výzkumu zpracování klasických i netradičních surovin.

ným partnerem dosud převažujících uhlíkových vláken a umožňují účinněji optimalizovat vlastnosti kompozitu podle požadavků užití poskytnutím širšího výběru vyztužujících prvků. Některá z nich se vyrábějí v nekonečných délkách, jiná v konečných (řádu metrů), další v krátkých délkách (mm až cm), značná část v

Země	Výrobce	Název	Zahájení výroby (vývoje)	Produkce* (t/r)	Druh	Cena* (\$)
Francie	Narmco/Celanese	—	1982	n	B na W B na W, potah SiC	
Japonsko	SNPE	bórová vlákna	?	?	B na W	
SSSR	Vacuum Metallurgical	—	1985	0,72	B na W	
	?	bórová vlákna	?	?	B na W	
<i>Karbidová vlákna (karborundová)</i>						
USA	AVCO	—	(1973)			
		„SiC“	(1981)	18	SiC na W	} 400
		„SCS“	(1978)		SiC na C	
	Fiber Material Inc.	Berghof			SiC na C	
	General. Technologic Corp. (GTC)		1986		SiC na W	
	Atlantic Richfield Co. (ARCO),	Silag	(1982)		SiC whiskery	25—80
	dříve Exxon Enterprises	Silag	1987	10	(z rýž. slupek)	
Japonsko	Tokai Carbon	Tokamex	(1973)		„	25—200
	Nippon Carbon	Nicalon	1982	20	SiC whiskery	26—65
			(1982)			
			1985	—	SiC spojitá	400—600
			1988	48—60	„	65
<i>Nitridová vlákna</i>						
USA	Carborundum Co.	—	(1972)		BN dlouhá	300
			1978	?	(70—100 cm)	
Japonsko	UBE Industries		1977	?	-Si ₃ N ₄ whiskery	200—600
			1977	?	β-Si ₃ N ₄ whiskery	
<i>Hlinitá vlákna (korundová)</i>						
USA	AVCO	—			Al ₂ O ₃	400—600
	Du Pont	FP	1979		-Al ₂ O ₃ spojitá	50
	ICI	Saffmax	1985		- - Al ₂ O ₃ dlouhá (SD)	} 110
					- Al ₂ O ₃ (LD)	
	3M	Denka			Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (20 %) spojitá	
	ICI	Saffil	1978		+Al ₂ O ₃ whiskery (3 % SiO ₂)	35
	Vista Chemical	Catapal XW			-Al ₂ O ₃ whiskery	400
Japonsko	Mitsui Mining Co.		1988		-Al ₂ O ₃ spojitá	440—660
	Sumitomo Electric	Sumitomo Alumina	1987		-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ spojitá	
Francie	Lafarge Refractaires	Kerlane 45	1982		Al ₂ O ₃ (45—50 %) -SiO ₂ whiskery	
		Kerlane 60	1982		Al ₂ O ₃ (58—63 %) -SiO ₂ whiskery	
		Fibril	1983		Al ₂ O ₃ (85—95 %) -SiO ₂	
<i>Kovová amorfní a kovokeramická vlákna</i>						
USA	3M	Nextel AB-312 AC-02 ZS-11			Al-B-Si spojitá Al-Cr-Si „ Zr-Si „	} 1—5
Japonsko	UBE Industries	Tyrano Fibers	(1984)	0,12	Si-Ti-C-O spojitá	
	Sumitomo Electric	—	1986	1,2		
	Unitika	URQF	1987		Ni-Ti-B spojitá	} 1—5
			(1981)	120	Fe-Si-B Co-Si-B	
			1984			

kteřých vyráběných kovových vláken jsou v tab. III. Chemické i fyzikální chování kovových vláken je vcelku podobné vlastnostem kovů v kompaktu. Průřez je odlišný podle výrobního postupu (od kruhového až po obdélníkový nebo lichoběžníkový).

Tabulka III

Některé vlastnosti špičkových kovových vláken

Druh	Hustota (g/cm ³)	Pevnost v tahu (GPa)	Modul pružnosti (GPa)	Průměr vláken (μm)
W	19,4	1—4	353—424	13
Mo	10,2	2,41	358	25
ocel	7,74	2,8—4,14	200	13
Be	1,83	1,27	240—315	127
Al	2,66	0,6	73	
Ti slitiny	4,51	0,55—2,2	118	
Ni superslitina (Rene 41)	8,2	2,3	220	
Si-Ti-C-O	2,3	>2,8	>200	8—12

V současnosti se věnuje velké výzkumné úsilí vývoji vláken ze skelných (amorfních) kovů, které představují zcela novou třídu materiálů s dosud nedocenenými možnostmi. V r. 1984 vyvinula fa Unitika výrobu amorfních vláken v rotující kapalině. Vrstva chladící kapaliny je odstředivě rozprostřena v drážkách vnitřního povrchu rotujícího bubnu. Roztavený kov (železo, kobalt) je stříkán jemnými tryskami ke kapalině, kde po kontaktu s ní je rychle ochlazen a na vnitřní stěně bubnu se kontinuálně vytváří amorfní vlákno o \varnothing 1—5 μm, které se automaticky navíjí v bubnu.

Tabulka IV

Některé vlastnosti kovových amorfních a tažených vláken fy Unitika ve srovnání s ocelovým pianoým drátem

Vlastnost	Fe-Si-B typ		Co-Si-B typ		Ocel piano-vý drát
	amorfní	tažený	amorfní	tažený	
Průměr vlákna (μm)	125	100	120	100	130
Pevnost v tahu (GPa)	3,23	3,72	3,23	3,62	2,94
Tažnost (%)	2,3	3,6	2,2	3,4	2,2
Modul pružnosti (GPa)	159	155	158	153	196
Hustota (g/cm ³)	7,28	7,28	7,80	7,80	7,8
Součinitel teplotní roztažnosti (°C ⁻¹ · 10 ⁻⁶)	8,7	—	12	—	12
Teplota krystalizace (°C)	553	553	562	562	—
Měrný odpor (μΩ · cm)	124	124	127	127	10

Tab. IV ilustruje nepatrné rozdíly ve vlastnostech taženého a amorfního vlákna z dvou slitin. Tyto vlastnosti jsou srovnatelné s nejvyššími hodnotami dosud u kovů dosaženými. Vynikají navíc výbornou magnetickou odolností a korozní odolností a hodí se pro magnetické senzory, magnetické štíty, magnetické hlavy, filtry atd., malé transformátory, magnetostrikční vibrátory, distanční a napěťové senzory, dráty, kabely, tiskařská síta, přesné pružiny atd. Lze je použít především s polymerní maticí [4].

Společnost Sumimoto Electric Industry ohlásila v r. 1987 výrobu NiTiBe (54,95 : 44,95 : 0,1) amorfních spojitých vláken kruhového průřezu s tvarovou pamětí. Jde opět o přímé tuhnutí kovu do vláken v rotačním bubnu s průměrnou rychlostí chlazení 10²—10⁴ °C/s. Vlákna jsou pak ještě za studena tažena (asi 15 %) a pak ohřívána (550 °C asi 10 min) za tahu. Jestliže se 0,3 % Ti nahradí Al nebo Fe, lze dosáhnout vrcholné pružnosti.

Mezi kovová vlákna se dnes zařazují i nová hybridní vlákna z organokovových polymerů. Např. fa UBE Industries v r. 1984 prokázala, že z nízkomolekulární silanové a titanové složky lze syntetizovat organokovový polymer na bázi polytitanokarbosilanu, který lze speciálním procesem zvláknovat. Pak se vlákno zesítuje a vypálí při vysoké teplotě (Tyran Fiber). Je odolné teplotám až do 1300 °C (při 1300 °C 75 % pevnosti za pokojové teploty), inertní k roztaveným kovům a nalézá využití pro nejexponovanější části, zejména v letectví [5], k vyztužování kovů a keramiky. Součinitel teplotní roztažnosti je 3,1 · 10⁻⁶ °C, měrný odpor lze měnit podle složení v rozmezí 10⁻¹—10⁷ Ω · cm (tab. VIII).

Kovová keramická vlákna lze vyrobit i z různých kovových oxidů, jako Al-B-Si, Al-Cr-Si, Zr-Si (fa 3M — USA) pod označením Nextel. Výhodou těchto vláken je především to, že mohou být vyrobena „na míru“ (v určitých mezích) k splnění specifických požadavků, zejména pokud jde o tepelnou odolnost (1000 až 1400 °C). Např. původní složení aluminobórsilikátového vlákna Nextel 312 bylo 70 % γ — Al₂O₃, 28 % SiO₂ a 2 % B₂O₃ (použitelnost do 1200 °C, min. 75 % pevnosti při 1000 °C), nové vlákno Nextel 440 má složení 62 % Al₂O₃, 24 % SiO₂ a 14 % B₂O₃ (použitelnost do 1430 °C, min. 75 % pevnosti při 1000 °C). Jejich měrný povrch je pod 0,2 m²/g a dají se textilně zpracovávat. Jejich vlastnosti jsou uvedeny v tab. VII.

Binární (multifázová) vlákna (na nosiči)

Bór má nízkou hustotu (2,3 g/cm³) a velkou potenciální pevnost a tuhost, ale je tvrdý a křehký, nevhodný pro tažení do jemných vláken. Aby se využily jeho vlastnosti, byla vyvinuta výroba (AVCO — USA, 1959) [6, 7] bórových vláken procesem chemické depozice z par chloridu boritého a vodíku na jemný wolframový drát (∅ 12,5 μm) elektricky ohříváný a spojitě se pohybující. Při vysoké teplotě se chlorid boritý redukuje vodíkem a na povrchu jádra se usazuje jako kovový bór, tj. 2 BCl₃+3 H₂ ⇒

Tabulka VI

Některé vlastnosti binárních vláken

Materiál	Vyráběný průměr (μm)	Hustota vlákna (g/cm ³)	Modul pružnosti (GPa)	Pevnost v tahu (GPa)
B na W	100	2,59	400	3,45—3,50
	140	2,64		
	200	2,40		
B na C	100	2,22	370	3,28
	107	2,23		
	140	2,27		
Borsic na W	107	2,66—2,75	407	2,37
	145			
	203			
SiC na W	102	3,3—3,44	427	3,18—3,39 —4,14
	100			
SiC na C	100	2,98	427	3,44
	140	3,07		
	200	3,13		

skané má výborné mechanické (dané nosičem) i chemické (dané polymerem) vlastnosti, je hemokompatibilní a koroziresistentní, s pevnými adhezními vazbami zajištěnými výměnou elektronů, které se neporuší ani po karbonizaci. Předpokládá se, že cena těchto C vláken (po zavedení výroby) bude zlomkem ceny dosavadních výrobků.

Polykrystalická keramická vlákna

Posledních deset let je poznamenáno extrémně intenzivním výzkumem a vývojem rozličných druhů polykrystalických vláken (obvykle z prvků 2. a 3. periody pro výztuž kompozitů. Vedle vysoké tepelné odolnosti (1350—1650 °C) přináší vysokou pevnost a tuhost, chemickou odolnost a další výhodné vlastnosti, mají mikrokrystalickou strukturu s náhodnou orientací a téměř nulovou pórovitostí a jsou vysoce spékána. Nejčastěji byly vyšetřovány Al, Al-Li, Zr, ZrO₂, BN, dále různé kovové oxidy a jejich kombinace (oxidy Cr, Al-Cr, Al-Co, Cr-Ca, Si, Si-BO₂, Ti, FeO atd.). Výroba většinou sestává z tří kroků:

- materiál se připraví v kapalně formě jako viskózní suspenze nebo koloidní roztok, z něho se vytlačí vlákna (která nemusí mít kruhový průřez)
- odpaří voda a
- konečně se vlákno stabilizuje do konečného krystalického stavu vysokou teplotou (~1200 °C).

Nitridová vlákna

Od r. 1978 vyrábí Carborundum Co (USA) bórnitridová vlákna konečné délky 660—1000 milimetrů, která vedle výborných mechanických vlastností (viz tab. VII) mají vynikající tepelnou stabilitu (bez rekrystalizačních a fázových změn až do 2500 °C), vysoký měrný od-

por (10¹⁴ Ω . cm při 25 °C), vysokou teplotní vodivost (28,8 W . m⁻¹ . K⁻¹ při 300 °C) a oxidační stabilitu do 855 °C. Oxidací bórnitridových vláken vznikne vrstva (glazura) BO, která odolává oxidaci až do 1300 °C [20]. Způsob výroby záleží ve zvláknění taveniny BO (podobně jako sklo), v nitridaci BO vláken (chemickou konverzí plynné a pevné fáze) a v orientaci a stabilizaci nitridovaných BO vláken (podobně jako u uhlíkových vláken).

Karbidová (karborundová) vlákna

V r. 1983 vyvinula fa Nippon Carbon (nákladem asi 10 mil. \$ po tříapůlletém úsilí) pyrolýzou organického polymeru nesoucího Si spojitá SiC vlákna označená „Nicalon“ [5, 22]. Od r. 1985 vyrábí 12 t/r (cena 400—600 \$/kg), v r. 1988 zahájí výrobu 48—60 t/r (s cenou pod 100 \$/kg). Postup výroby je obdobný jako u uhlíkových nebo organokovových vláken a záleží v ohřátí polysilanu nad 400 °C k zajištění přechodové reakce do polykarbosilanu, zvláknění, zesíťování a vypálení při 1200—1500 °C ve vakuu nebo inertní atmosféře k odstranění postranních řetězců metylových skupin a vodíku. Zbylá SiC část hlavního řetězce je ve vláknech uspořádána v β-SiC struktuře. Průměr vláken je 10—15 μm, 500 fibril v přízi, max. pracovní teplota 1250 °C, součinitel teplotní roztažnosti 3,1 . 10⁻⁶ °C⁻¹, měrný odpor lze měnit v mezích 1—50 . 10³ Ω . cm teplotou vypalování, mechanické vlastnosti jsou v tab. VII. Vlákna mohou být užita v oxidační atmosféře. Mají výbornou chemickou odolnost, nízkou reaktivitu s kovy, dobré smáčecí vlastnosti. Kompozity s nimi vynikají vysokou mezilaminární a vysokou rázovou pevností. S polymerní maticí se nejlépe uplatní v leteckém průmyslu a ve sportovních předmětech, s keramickou maticí (veskerá keramika, sklo, uhlík) v pecních materiálech, s kovovou maticí pro dopravní techniku v pecích pro válcovací tratě, lití kovů, filtry k čištění horkých odpadních plynů, filtry chemických a nukleárních zařízení, palivové trysky, konstrukční části letadel atd. Pro brzdy letadel je systém SiC/SiC (SiC vlákna v SiC maticí) výhodnější než C/C kompozit, protože neoxiduje na vzduchu.

Hlinitá (korundová, safírová) vlákna

Hlinitým vláknům byla dosud věnována největší pozornost a v současné době vyrábí spojitá nebo dlouhá hlinitá vlákna šest firem. Prvým výrobcem čistým hlinitých spojitých vláken „FP“ (1979) byl Du Pont de Nemours (USA) ze směsi hliníku v práškové formě a dalších přísad umožňujících zvláknění. Vytlačovaná vlákna se vypalují při 1300 °C; přes dobré mechanické vlastnosti (tab. VII) a zvláště vynikající pevnost v tlaku (7 GPa) jsou vždy vlivem velkého rozměru zrn α-oxidu hlinitého (Al₂O₃) velmi křehká. Odolávají trvale teplotám do 1000 °C, krátkodobě do 1320 °C, do 1400 °C (10⁷ cyklů) zůstává ještě 80 % pevnosti.

V r. 1988 zahajuje výrobu čistých hlinitých vláken také japonská firma Mitsui Mining Co. (s obsahem 99,5 % α-oxidu hlinitého) (vlastnosti viz tab. VII).

ho zbytku křemíku] za teplot nad 1500 °C v inertní (argon) nebo redukční atmosféře. Výrobním postupem je možné v jistých mezích ovlivnit poměr množství částic a whiskerů. Po skončení konverze (označení Silag M-8) se whiskery (80–90 %) pod označením Silag F-9 (tab. VIII) oddělí od částic SiC (10–20 %, označené Silag X-O) a uhlíku (0,5 %) mokrým (flotačním) procesem, vysuší a případně povrchově upraví. Plyny, které se uvolňují při pyrolýze, mohou být přímo využity k výrobě tepla. Měrný povrch těchto whiskerů je 5 m²/g.

Fa Atlantic Richfield Company vyvinula v současné době nový kontinuální způsob výroby SiC whiskerů a granulárních částic SiC a C s

produkcí 1,1 kg/h [24]. Použitím proudící dusíkové atmosféry během termální konverze při pečlivě řízené teplotě a délce ohřevu (asi 1,5 h) se získá asi 15 % whiskerů, 60 % SiC částic a 25 % uhlíku.

Zvládnout průmyslovou výrobu krátkých SiC vláken (whiskerů) způsobem popsaným již v r. 1963 [25] (reakcí směsi nebo par Si a C) se ekonomicky podařilo teprve firmě Tokai Carbon (Jap.) v r. 1982 a označením „Tokamax“ [26] (tab. VIII). Jejich cena tím poklesla z původních 330 \$/kg na 65 \$/kg. Při produkci 23 až 46 t/r se předpokládá cena 25 \$/kg, při produkci 680 t/r 10–10 \$/kg a při produkci nad 2300 t/r má cena poklesnout až na 6–15 \$/kg.

Tabulka VIII

Některé vlastnosti whiskerů a jehličkových plniv

Materiál		Hustota (g/cm ³)	Pevnost v tahu (GPa)	Modul pružnosti (GPa)	Průměr (μm)	Tvarový poměr	
ve výrobě	keramické whiskery	ZrO (Saffil)	5,8	0,7	100	3	
		Al ₂ O ₃ (Saffil)	2,8	1,0–2,0	100	3	
		SiC (Tokamax)	3,2	3–14	400–700	0,1–1,0	150 50–360
	jehličky	SiC (Silag F 9)	3,2	2–4	480–830	0,5–0,7	100
		CaSO ₄ (Franklin Fiber)	2,45–2,96	2,1	20	2	30
		PMF (Jim Walters)	2,7	0,48	(0,20–1,03– –1,37)	1–10	40–80
		Fybex (Du Pont)	3,2	>0,69	275	0,1–0,16	40
[CaNa(PO ₃) ₃] _n (PF Monsanto)	2,86	2,55	124	6,5	30		
v ověřovací nebo zkušební výrobě	keramické whiskery	Al ₂ O ₃	3,9	14–26	480–1030	5–11	
		AlN	3,3	14–21	345		
		BeO	1,8	14–19	690	11–30	
		B ₄ C	2,5	6,8	448		
		C (Grafit)	2,25	21	979		
		MgO	3,6	24	310		
		α-SiC	3,15	7–35	482		
		β-SiC	3,15	7–35	551–827		
		Si ₃ N ₄	3,2	3,4–10	380	1–11	
	kovové whiskery	Cr	7,2	9	240		
		Cu	8,9	3	120		
		Fe	7,8	13	200		
		Ni	9,0	4	213		

Výborné vlastnosti SiC whiskerů je činí atraktivními pro výtuz špičkových kompozitů, např. s epoxidovou maticí pro speciální aplikace, s keramickou maticí pro zvýšení houževnatosti a nejčastěji s kovovou maticí, zejména Al, pro zvýšení pevnosti, tuhosti a použitelnosti ve vyšších teplotách. Ve spolupráci firmy Tokai Carbon s výrobcí motorů v NSR probíhá intenzivní výzkum využití SiC vlákny vyztuženého hliníku pro hlavy pístů velkých naftových motorů. SiC whiskery mají lehce kyselé povrch, proto vytvářejí nejlepší kompozity se slabě zásaditými pryskyřicemi (fenoly, polyamid, epoxy); pro jiné polymery vyžadují povrchovou úpravu.

Měrný povrch je 1,0–1,8 m²/g, materiál taje při 749 °C, součinitel teplotní roztažnosti 0,5 · 10⁻⁵ °C⁻¹, sypaná hmotnost 0,10–0,14 g/cm³, setřesná hmotnost 0,50–0,75 g/cm³. Další mechanické vlastnosti obsahuje tab. VIII.

Al₂O₃ whiskery

Vedle α+β Al₂O₃ whiskerů vyráběných firmou ICI pod označením Saffil (se 3 % SiO₂) od r. 1978, určených převážně k izolačním účelům, zavedla nedávno fa Vista Chemical pod označením Catapal XW výrobu monokrystalických α-Al₂O₃ whiskerů s průměrem 0,5–30 μm a tvarovým poměrem 3–10, vyznačujících se zvlášt

8. BASCHE, M. — FANTI, R. — GELASSO, F., *Fiber Sci. Technol* 1, (1968), s. 19.
9. Pat. USA 3 864 224.
10. CAMAHORT, J. L., *Comp. Mat.* 2 (1968), s. 104.
11. De BOLT, H. E. — PRESCOTT, R. — McLEE, J. — SHARPE, G.: Carbon Monofilament Production [Výzkumná zpráva Air Force Materials Laboratory], Ohio 1976.
12. McCONDLES, L. C. aj.: High Strength, High Modulus, Low Density Continuous Filaments for Use as Reinforcements in Composites. In: *Advanced Material Symp.*, Dallas, 1965, s. 365.
13. WITHERS, J. C. — McCONDLES, L. C. — SCHWARTZ, R. T.: Continuous Silicon Carbide Filaments. In: 10th Nat. SAMPE Symp., San Diego, 1966.
14. Pat. USA 3 508 954.
15. GALASSO, F. — BARSCHKE, M. — KUEHL, D., *Appl. Phys. Lett.* 9, (1966), č. 1, s. 37.
16. ELKINS, P. E. — MALLEEN, G. M. — SHIMIZER, H.: Modified SiC Continuous Filaments. In: 10th Nat. SAMPE Symp., San Diego, 1966.
17. MALLEEN, G. M. — SHIMIZER, H.: Research on Modified SiC Filaments for High Temperature Applications. [Výzkumná zpráva Naval Air System, USA] 1968.
18. De BOLT, H. E. — KRUKOMIS, V. J. — WANER, F. E.: High Strength, High Modulus SiC Filaments via Chemical Vapour Deposition, in: *Silicon Carbide*, Univ. of South Carolina, 1973.
19. SIMON, G. — BUNSELL, A. R.: Influence of the microstructure on the mechanical properties of SiC Nicalon fibres. In: *Proc. JNC 4 (Journées Nationales sur les Composites)*, Paris, 1984, s. 552.
20. HAMILTON, R. S. — GLOOR, W. H.: Development of High Performance Boron Nitride Fiber. In: *Advanced Composites Technology*, E1 Sugundo (USA), 1978.
21. TOSHIKATSU, I. — HIDENORI, S., *Reinforced Plastics*, 29, (1983), č. 4, s. 156.
22. STACEY, M. H. — TAYLOR, M. D. — WALKER, A. M.: A new Alumina Fibre for Advanced Composites. In: *Vith ICCM et ECCM*, Vol. 5, Londýn, 1987, s. 371.
23. BECHTOLD, B. C. — BEATTY, R. L. — COOK, J. L.: Silicon Carbide Whiskers from Rice Hulls. In: *Vith ICCM*, Tokyo, 1982, s. 113.
24. Pat. USA 4 637 924.
25. KIRCHNER, H. P. — KNOLL, P., *American Ceramics Society*, 46, (1963), č. 6, s. 299.
26. *Japan Soc. Composite Materials Magazine*, 9, (1983), s. 90—91.
27. *Fillers/Reinforcement, Plastic Engineering*, 15, (1984), s. 39.

O autorovi:

Ing. RICHARD BAREŠ, DrSc. (1928) absolvoval ČVUT FIS (1953), Titul DrSc. obdržel v r. 1979. Pracuje jako vedoucí oddělení mechaniky složených materiálů ÚTAM ČSAV. Jeho oborem pracovní činnosti je mechanika kompozitů.

ZELATINACE PVC PLASTISOLŮ

JOSEF ŠIMONÍK (Výzkumný ústav gumárenské a plastikářské technologie, Gottwaldov)

(Redakci došlo: 6. 1. 1988; lektor: doc. ing. Vratislav Ducháček, CSc.)

V článku jsou uvedeny výsledky studia želatinnace plastisolů PVC související s inženýrským popisem tohoto procesu a návrhem jeho řízení.

Úvod

Popis želatinnacího procesu systému PVC — změkčovadlo s využitím pro řízení technologické operace výroby plošných materiálů, např. fólií, synt. usní, podlahovin aj. doposud nebyl zpracován. V literatuře lze nalézt pouze práce týkající se dílčích dějů želatinnacího procesu (interakce složek, botnání, tavení), které jsou studovány odděleně a popisují ucelené poznatky o projevech složek studovaného systému na průběh dílčího děje.

Interakce polyvinylchlorid — změkčovadlo

Analýza tohoto problému směřuje ke kvantitativnímu vyjádření interakce systému PVC — změkčovadlo a byla rozpracována především Floryho školou [1]. Interakci systému PVC — změkčovadlo lze odhadnout na základě interakčního parametru χ .

$$\Delta G = hT \left[n_p \ln \phi_p + n_z \ln \phi_z + \chi n_p \phi_z \right] \quad (1)$$

kde ΔG — volná entalpie systému
 h — Boltzmanova konstanta
 T — teplota
 n_p, n_z — počet molekul polymeru, změkčovadla
 ϕ_p, ϕ_z — objemový zlomek polymeru, změkčovadla
 χ — Floryho-Hugginsův interakční parametr

Parametr χ lze určit z měření osmometrického tlaku roztoku polymeru ve změkčovadle, z reologických měření, z měření teploty tavení polymerního systému apod. Pro informaci je uvedena rovnice, podle které určuje parametr

χ systému PVC — změkčovadlo Anagnostopoulos a spol. [2].

$$\frac{1}{\chi} = 0,002236 + 0,1345 (\phi_z - \phi_z^2) v_z \quad (2)$$

kde t_m — zdánlivá teplota tavení směsi polymer—změkčovadlo

v_z — molární objem změkčovadla ve směsi

Změkčovadla charakterizovaná zápornou hodnotou parametru χ vykazují silnou interakci s polymerem [3].

Mechanismus měkčení je předmětem několika teorií, které vycházejí z fyzikální představy struktury polymeru. Usuzuje se [4], že intermolekulární síly polymeru schopné vázat molekuly změkčovadla jsou soustředěny v aktivních centrech podél polymerních řetězců, přičemž za tato aktivní centra lze považovat dipóly, příp. krystalické oblasti polymeru.

Společným problémem všech navržených teoretických přístupů k mechanismu měkčení či interakce polymeru a změkčovadla je fakt, že interakční procesy probíhají v systémech strukturně neshodných. Dokonalé rozlišení mezi jednotlivými oblastmi strukturního uspořádání systému polymer — změkčovadlo není jasné. Změkčovadla či rozpouštědla mohou při botnání či rozpouštění polymeru z jedné strany odbourávat orientovanou strukturu polymeru, z druhé strany však přítomná změkčovadla zvyšují pohyblivost molekul, což může vést k vyššímu strukturnímu uspořádání systému. Úvahy o kompabilitě změkčovadla nejsou dosud dostatečně potvrzeny. Nelze předpovědět míru agre-