

Arad.

Novot

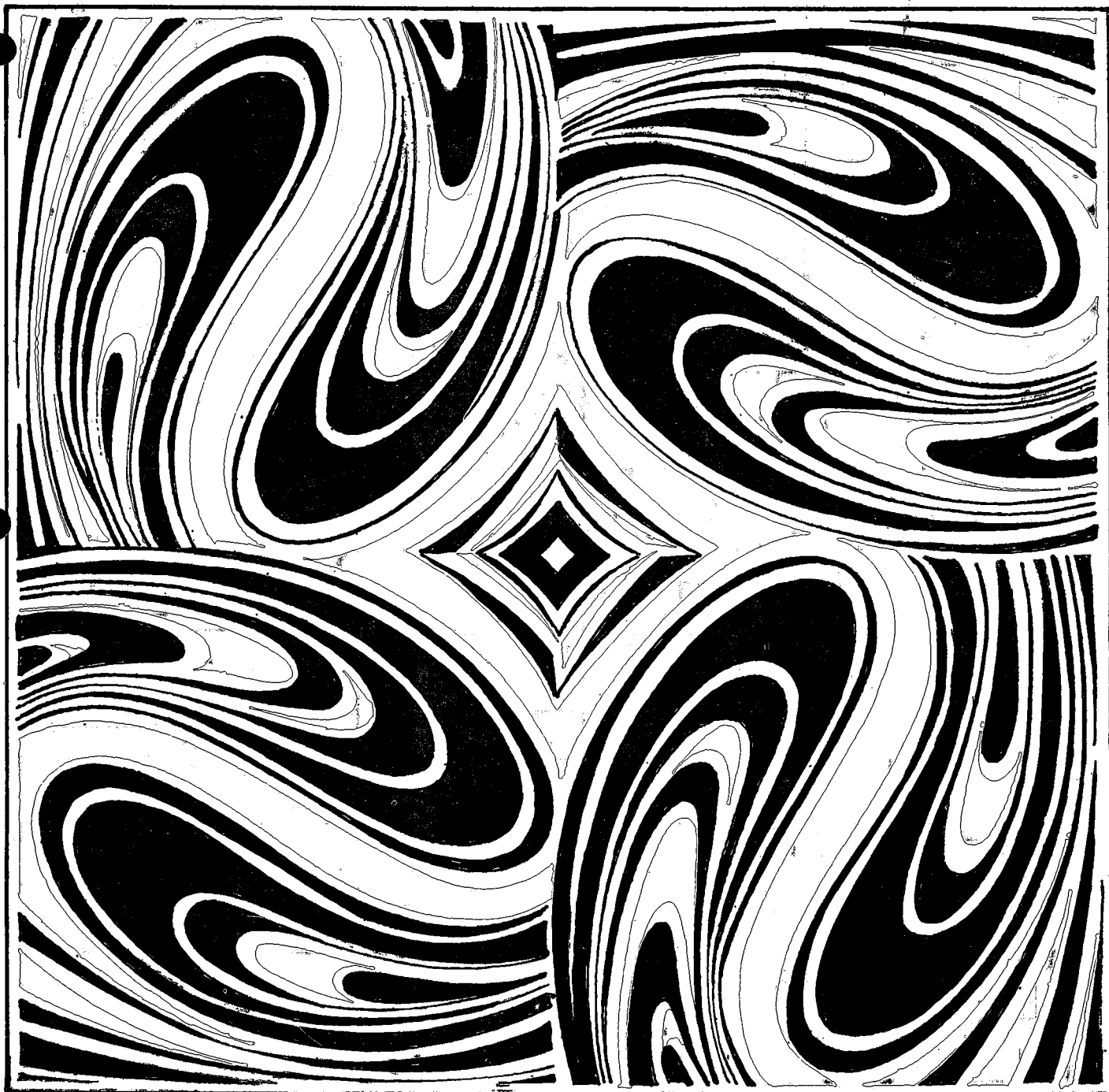
plasty ³ a kaučuk

ROČNÍK 26 — 1989

PLKAS 26 (3) 65—96 (1989)

ISSN 0322 — 7340

SNTL — NAKLADATELSTVÍ TECHNICKÉ LITERATURY



Plasty a kaučuk

Ročník 26/1989

Číslo 3

Redakční rada: Doc. ing. František Tomis, CSc., předseda, ing. Otakar Bartoš, CSc., prof. ing. Josef Beniška, DrSc., ing. Jaroslav Břina, CSc., JUDr. Marie Bučková, ing. Bohuslav Brožek, CSc., ing. Marieta Büngerová, ing. Ivan Dobáš, CSc., ing. Břetislav Doležel, CSc., doc. ing. Vratislav Ducháček, CSc., ing. Jiří Foral, JUDr. Drahomír Fus, ing. Leopold Hanuš, CSc., Josef Hladík, ing. Josef Hlavačka, ing. Jozef Horváth, ing. Otakar Karásek, doc. ing. Antonín Klásek, CSc., doc. ing. Vladimír Klepal, CSc., ing. Jan Kolouch, ing. Metoděj Kozák, ing. Dušan Láníček, ing. Karel Malík, CSc., ing. Josef Pintér, CSc., PhDr. František Podškubka, ing. Ivo Pokluda, CSc., ing. Eva Poštová, RNDr. Miroslav Raab, CSc., Karel Susa, ing. Jiří Svoboda, CSc., ing. Josef Šimoník, CSc., ing. Rudolf Veselý, CSc., dr. ing. Miroslav Veselý, ing. Lubomír Vít, ing. Jan Vokrouhlecký, ing. Miroslav Wilczyński.

Plasty a kaučuk, č. 3/1989

Vydávají České závody gumárenské a plastikařské, generální ředitelství v Gottwaldově a ústřední rada Československé vědeckotechnické společnosti v Praze v SNTL - Nakladatelství technické literatury, n. p., Praha 1, Spálená 51.

Redakce: ČZGP, 764 21 Gottwaldov 4, tel. 601, vedoucí redaktor ing. Karel Malík, CSc., zástupce ved. redaktora ing. Josef Šimoník, CSc., technický redaktor Karel Susa.

Vychází dvanáctkrát ročně, cena jednoho čísla 4 Kčs, roční předplatné 48 Kčs.

Rozšiřuje PNS. Informace o předplatném podá a objednávky přijímá každá administrace PNS pošta, doručovatel a PNS-ÚED Praha — ACT, Kafkova 19, 160 00 Praha 6, PNS-ÚED Praha, závod 02, Obránců míru 2, 656 07 Brno, PNS-ÚED Praha, závod 03 Gottwaldova 206, 709 90 Ostrava 9. Objednávky do zahraničí vyřizuje PNS — ústřední expedice a dovoz tisku, Praha, administrace vývozu tisku, Kovpakova 26, 160 00 Praha 6.

Návštěvní dny: středa 7.00—15.00 hodin
pátek 7.00—13.00 hodin.

Objednávky inzerce přijímá inzertní oddělení SNTL, 113 02 Praha 1, Spálená 51, přímá linka 295 828.

Tisknou MTZ, n. p., Olomouc, provoz 31, Gottwaldov 991-89

© SNTL — Nakladatelství technické literatury, n. p., 1989

OBSAH

Strana

Richard A. Bareš: Stav a trendy ve vývoji organických supervláken . . .	65—71
Stanislav Petřík, František Hadobáš, Miloslav Bohdanecký, Lubomír Šimek: Gravimetrické metody měření sorpce vodních par polymery . . .	72—74
Václav Nedbal: Stanovení karboxylových skupin v polyetylentereftalátu	74—77
Marcela Göghová, Milan Karvaš, Julius Durmis: Stanovení hydrolyzovatelnosti cyklických fosfitů . . .	77—79
Eva Nezbedová, Wolfgang Grellmann, Václav Zilvar: Vliv rychlosti zatěžování na lomovou houževnatost	79—85

Zprávy z konferencí

Zhodnocení konference Formy '88 na zpracování plastů	85
Vyztužené plasty '88 — Berlín	86
Casia '88	86
Konference o plastových potrubích v Nitra	87
Plastexpo '88	87

Z redakční pošty

Sortiment polyamidových granulátů vyráběných v k. p. Spolana, Neratovice	88
Nová fakulta polymerní chemie a technologie na Univerzitě v Akronu, Ohio	88

Technické a ekonomické aktuality	89
----------------------------------	----

STAV A TRENDY VE VÝVOJI ORGANICKÝCH SUPERVLÁKEN

RICHARD A. BAREŠ (Ústav teoretické a aplikované mechaniky ČSAV, Praha)

(Redakci došlo: 30. 5. 1988; lektor: ing. Ivo Pokluda, CSc.)

Rozvoj a využití špičkových a inženýrských kompozitních materiálů podmiňuje dostupnost nových organických vysocepevných a vysoce tuhých vláken (tzv. supervláken). Článek seznamuje se současným světovým stavem a dalším vývojem takových organických vláken jednak z polymerů s tuhými řetězci uspořádanými v roztoku (lyotropní systémy), tavenině (termotropní systémy) nebo v tuhém stavu dloužením do vysokého dloužičího poměru (superdloužení), jednak z polymerů s ohebnými molekulami uspořádanými speciálními postupy zvláknování. Jsou uvedeny základní informace o výrobním postupu, vlastnostech vláken a současných výrobních kapacitách.

Úvod

Špičkové a inženýrské kompozity (nejčastěji s polymerní, ale i anorganickou maticí), využívají progresivně organických supervláken*), zejména pro jejich poměrně vysokou tuhost, přínášející materiálům výrazně zvýšenou houževnatost. Co do pevnosti a tuhosti se nová vlákna vyrovnají anorganickým při nižší hustotě a zvláště v kombinaci umožňují splnit v širokém rozsahu požadovaný soubor vlastností kompozitních materiálů. Některá z nich se vyrábějí v nekonečných délkách, jiná v krátkých délkách a ještě další ve tvaru jemně fibrilovaných fólií. Nejslabší stránkou některých je malá tepelná odolnost, jiná organická vlákna naopak vynikají tepelnou odolností u polymerů zřídka dosahovanou.

Historie výroby organických vláken

Vše v přírodě, v zoosféře i fytoosféře, je založeno na vláknových strukturách a člověk využíval přírodních vláken od nepaměti. Avšak až do poloviny tohoto století se výzkum konstrukčních materiálů omezil téměř výhradně na kovy. Příklad přírody byl ignorován, přestože dřevo, dřívě nejrozšířenější konstrukční materiál, bylo vynikajícím vzorem přírodního kompozitu.

Mnoho přírodních vláken má výborné vlastnosti, zejména uváží-li se jejich hustota. Nejlepší z přírodních polymerů mají pevnost kolem 1/5 teoretické hodnoty. Nevýhodou přírodních vláken je jejich velká citlivost k vodě, která značně redukuje pevnost i modul pružnosti, a dále biologická koroze.

Umělá organická vlákna jsou dnes teprve 100 let stará; první vyráběné vlákno bylo vy-

tačováno z rozpuštěné přírodní celulózy podle Chardonnetova patentu 1888 [1] a největší uplatnění našlo na počátku tohoto století pro výztuž pneumatik. Původní rayonová vlákna byla postupně značně zlepšena a v některých pneumatikách se používají dodnes.

Prvá skutečně syntetická organická vlákna byla vyrobena až kolem r. 1938 z krátkých molekul (polyamid) u fy Du Pont (USA) a I. G. Farben (Německo). Jejich modul byl však ještě velmi nízký, 1–3 GPa, proti asi 100 GPa u lněných nebo celulózových vláken. Od té doby byla vyvinuta různá další organická vlákna ze stále tužších a složitějších molekul a s vyšším modulem. Ukázalo se, že polymery mohou poskytnout velmi pevná i velmi tuhá vlákna, která v tomto ohledu umožní v některých aplikacích předčit ocel nebo Al slitiny. Ostatní vlastnosti se však liší v širokých mezích a je třeba mít dostatek znalostí k volbě správného vlákna pro konkrétní aplikaci.

Přírodní i umělé materiály obvykle snižují své pružné vlastnosti se vzrůstající pevností v tahu, kde se obě charakteristiky mění souhlasně. Pevnost pavoučích vláken je analogická pevnosti celulózy nebo kolagenu a modul pružnosti je desetinásobný. Pavoučí vlákno je složeno z tuhých krystalických proteinů (30–40 %), tvořených nakupením vrstev polypeptidů a přinášejících vláknu pevnost, uložených v nekystalických amorfních proteinech (60–70 %), dodávajících vláknu pružnost. Aminové kyseliny tohoto vlákna nejsou dosud přesně známy; předpokládá se, že proti přírodnímu hedvábí, složenému z glycininu, alaminu a serinu, je v pavoučích vlákně navíc 10 % prolinu a 10 % kyseliny glutamové [2]. Poznání struktury pavoučího vlákna mohlo být podnětem pro vývoj tyčinkovitých supervláken a jeho další studium může přinést nové cesty k optimalizaci vlastností syntetických analogů.

*) Předponou super- jsou stručně označovány výrazně odlišné vlastnosti nebo charakteristiky proti konvenčním.

Aby vlákna měla dobré mechanické vlastnosti, musí mít vhodnou mikrostrukturu, zejména, jak již v r. 1932 formuloval Carothers (vynálezce polyamidových vláken) [3], „lineární, dlouhé a tuhé (krystalizovatelné) makromolekuly, uspořádané napnutím tak, aby molekulární řetězce byly rovnoběžné s osou vlákna“.

V tomto kontextu je vhodné ujasnit význam výrazů lineární, dlouhé a tuhé.

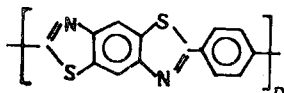
Co značí lineární: ohebné molekuly (PE, PP, PAN, PVA atd.) jsou sice lineární, ale v důsledku jejich schopnosti volně rotovat kolem vazeb v hlavním řetězci polymeru je jejich stavba v klubkách. Aby se získalo pevné vlákno, je třeba tuto stavbu změnit do přímých propletených jehliček.

Co značí dlouhé: jde o relativní pojem. Makromolekula polyetylenu s ultravysokou molekulární hmotností (přes 10^3 kg/mol) je dlouhá pouze 10 μm . Většina ostatních běžných syntetických polymerů má mol. hmotnost pod 30 až 200 kg/mol. To znamená, že pevnost v tahu není určena pevností kovalentních vazeb v hlavním řetězci, ale součtem interakcí mezi polymerními řetězci (čím delší řetězec, tím více interakcí) a tedy i jejich druhem. Na druhu a počtu vazeb závisí i sklon pracovního diagramu (modul).

Co značí tuhé: je možné syntetizovat makromolekuly, ve kterých rotace kolem vazeb v hlavním řetězci nevede ke změně v orientaci polymerní páteře. Jsou-li takové vnitřně tuhé polymery rozpouštěny, začnou se s rostoucí koncentrací uspořádat (jako klády v řecích). Uspořádaný roztok tohoto druhu se nazývá roztok kapalných krystalů (lyotropní systém).

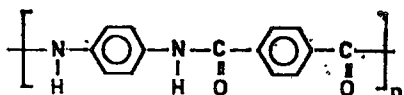
Lyotropní systémy

Příkladem vnitřně tuhé makromolekuly lyotropního typu je poly-p-fenylén-benzobistiazol (PBT)

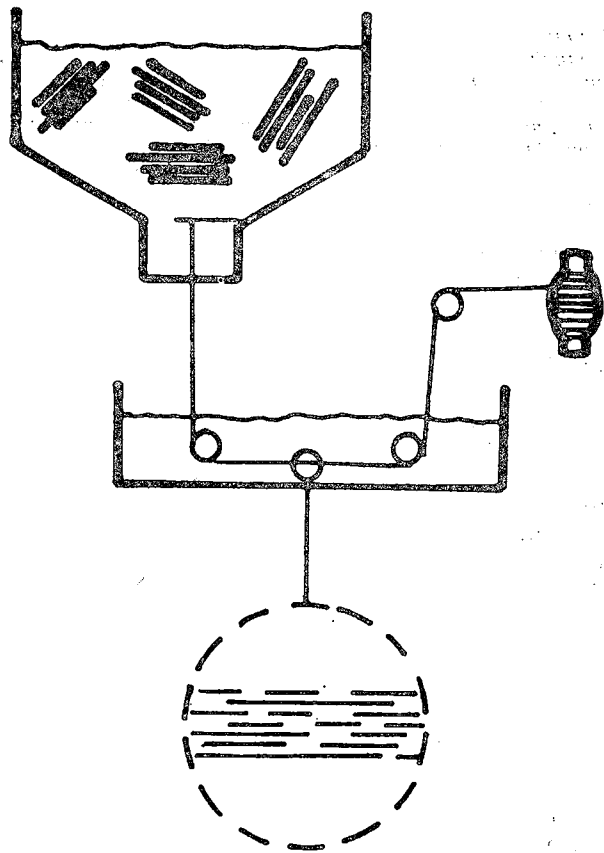


Roztok PBT v kyselině sírové se uspořádá do kapalných krystalů při určité koncentraci, teplotě a molekulové hmotnosti. Uspořádané domény polymeru v rozpouštědle již skýtají rovnoběžnou orientaci, která zůstane během zvláknění zachována. Ohřev jakoby spředených vláken za napětí zlepší dále orientaci a zejména uspořádanou strukturu vláken. Výsledkem je vlákno s pevností v tahu 3,5 GPa s modulem 250 GPa (proti 0,7 a 2,5 GPa u polyamidového vlákna). Protože však PBT lze vyrábět pouze několikastupňovou syntézou, je drahý a pro většinu aplikací neatraktivní.

Z tohoto hlediska je výhodnější aromatický polyamid (aramid) poly-p-fenylén-tereftalamid (PPTA)

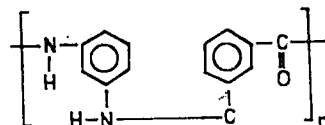


jako je dnes např. Kevlar, Twaron [4] nebo jeho kopolymer s poly-3,4-oxydifenylnéteftalamidem Technora [5]. PPTA není sice ve skutečnosti vnitřně tuhý polymer, ale přítomnost fenylových skupin v hlavním řetězci umožňuje jejich konjugaci (sdružení), čímž se zabrání rotaci kolem vazeb v hlavním řetězci. Roztok PPTA ve vysoce polární anorganické kyselině koncentrované kyselině sírové se rovněž za jistých podmínek koncentrace, teploty a mol. hmotnosti uspořádá do kapalných krystalů. Po zvláknění a ohřevu za napětí (obr. 1) se získá vysoce orientované vlákno s pevností v tahu až 3 GPa a modulem asi 130 GPa. Nevýhodou je, že syntéza a zvláknování probíhají v dvou různých rozpouštědlech. Na druhé straně velmi vysoká viskozita, která je podmínkou vzniku kapalných krystalů, činí proces přípravy vláken technologicky výhodným.



Obr. 1 — Schéma zvláknování tuhých molekul

Meta typ aramidu, např. poly-m-fenyléndi-amin-izoftalamid (PMPI)



a některé další polymery s tuhými řetězci [jako Nomex (Du Pont), Enkatherm (Akzo), Kynol (USA) s krátkodobou odolností do 1000 °C, Kaisal (USA) s krátkodobou odolností do 2500 °C, Apyell (Unitika), Kermel (Francie), Arimid

(do 300—400 °C), Polyoxazid a Oxalon [vše SSSR)] odolávají vysokým teplotám, aniž vynikají zvláštními mechanickými vlastnostmi (modul 17 GPa). Para typ aramidu poskytuje proti tomu při dobré tepelné odolnosti vysokou pevnost v tahu i modul.

Současné kapacity výroby aramidových vláken více než dvojnásobně převyšují spotřebu, i když meziroční přírůstky 20—30 % tento rozdíl brzo vyrovnají a v r. 1995 až 2000 se počítá s trojnásobkem až šestnásobkem dnešní kapacity (100 000—200 000 t/r) (tab. I).

Tabulka I

Současné výrobní kapacity, spotřeby a ceny aramidových vláken* (kromě SSSR)

Výrobce	Název vlákna	Zahájení výroby v r.	Výrobní kapacita 1988 (t/r)	Spotřeba 1987 (t/r)	Cena (\$/kg)
Du Pont (USA)	Kevlar	1972	22 000	12 000	14—89
Du Pont (V. Británie)	Kevlar	1987	7 500	—	—
Akzo (Holandsko)	Twaron	1985	5 000	2 000	18—37
Teijin (Japonsko)	Technola HM 50	1986	500	500	40—200
		1988—9	1 500		
Toray — Du Pont (Japonsko)	Kevlar	1987	4 000	?	—
Asahi Chemical (Japonsko)	—		?	?	—
Celkem			~35 000	~14 000	

*) O historii vývoje aramidových vláken viz [6].

Z výhod aramidových vláken zaslouží jmenovat, vedle vysoké měrné* pevnosti (srovnatelné s uhlíkovými vlákny typu T 300) a vysokého měrného modulu (5× větší než u skleněného vlákna), příznivé fyzikálně technické vlastnosti a především vysokou houževnatost a výbornou odolnost proti únavě. Schopnost aramidových vláken absorbovat energii (vypočtenou z rázové houževnatosti a deformace při porušení a vztaženou na hustotu) je několiknásobně vyšší než u skleněných, uhlíkových nebo ocelových vláken, jak je vidět z tab. II pro Twaron [7].

Tabulka II

Srovnání základních vlastností aramidových vláken (Twaron) se skleněnými a uhlíkovými vlákny

Materiál	Hustota (g/cm ³)	Pevnost v tahu (GPa)	Tažnost (%)	Měrná energie lomu (kJNcm/g)
Twaron 900	1,44	2,5—3,0	3,7	3,75
Twaron 930	1,45	2,5—3,0	2,0	2,00
skleněné vlákno	2,54	1,9	2,0	0,74
uhlíkové vlákno	1,80	1,8	1,2	0,97
ocelové vlákno	7,8	0,6	8,0	0,31

Nevýhodou je poměrně nízká pevnost v tlaku, nízká odolnost proti slunečnímu záření, slabá soudržnost k některým matricím. Poměrně vysoká cena (dikovaná až do nedávna monopolním postavením prvního výrobce) po nalezení

nových technologií a zahájení produkce u dalších výrobců klesá. Kromě toho komplexní přístup k inženýrským problémům a inovační aplikovaný výzkum vedl k vývoji prvků a konstrukcí cenově i funkčně výhodnějších i při použití dražších vláken a ostatních výchozích složek, jak bylo prokázáno např. při stavbě letadel a helikoptér (primární i sekundární konstrukce), raket, lodí, lan a kabelů a v balistice, přilby, vojenská vozidla, nádrže, kde byly využity především pevnost, modul a houževnatost vláken v polymerní, ale i v hliníkové matrici (Arall), nebo při výrobě brzd a spojek (železniční, automobilové, průmyslové), využívající pevnost za vysokých teplot, houževnatost a odolnost proti opotřebení, při výrobě tištěných spojů pro speciální elektroniku, využívající nízký součinitel teplotní roztažnosti a dielektrické vlastnosti, pro vyztužování pryže (od pneumatik až po hadice a hnací řemeny), využívající malou hustotu, vysoký modul a dobrou zpracovatelnost atd.

Toleranci k porušování a odolnost nárazu umožňuje fibrilární mikrostruktura natažených tuhých řetězců slabě příčně vázaných (jež je také odpovědná za nízkou pevnost v tlaku). Při namáhání tahem absorbují aramidová vlákna energii jako tažné kovy, v tlaku absorbují energii na zvlnění fibril, takže nehrozí katastrofické porušení. Většina matric však vyžaduje vhodnou povrchovou úpravu vláken k zlepšení adheze.

Schopnost zastavovat vysokorychlostní objekty, např. v neprůstřelných vestách, pancéřích umožňují jednak již zmíněné mechanické vlastnosti vláken spolu s dobrou tepelnou odolností, jednak vhodná konstrukce speciálních balistických tkanin s optimálně volenou hustotou.

Vysokou odolnost proti opotřebení lze výhodně využít k výrobě pohyblivých součástí, kde je důležitá odolnost proti oděru a rázu, např. při

* Jako „měrné“ vlastnosti jsou označovány vlastnosti vztažené na hustotu.

využití krátkých aramidových vláken pro technologii BMC*) se dosáhne s méně vlákny než při vyztužení skleněnými vlákny stejných mechanických vlastností, ale několik setkrát lepší odolnosti proti obroušování při několikanásobně vyšší rázové houževnatosti.

Zpomalení spotřeby aramidových vláken v minulých letech proti původním prognózám způsobilo jednak udržování vysoké ceny monopolním výrobcem, jednak některé nedomyšlené aplikace. Např. při konstrukci některých částí letadel se ukázalo, že v důsledku vysoké ceny vláken lze nasazením aramidového kompozitu za Al slitiny ušetřit hmotnost jen za cenu nepřijatelně zvýšených nákladů. Z podrobných rozborů vyplynulo, že ještě přijatelná cena za každý ušetřený kilogram hmotnosti činí u civilních letadel asi 200 \$, u vojenských letadel 1000 \$ a u vesmírných těles 5000 \$ [7]. Jiným příkladem je počáteční přímá náhrada dosud užívaných vláken pro vyztuž pryže v radiálních pneumatikách, která nepřinesla očekávaný účinek úměrný zvýšené ceně, neboť zejména ztráty pevnosti vláken byly nepřijatelné. Analýza ukázala, že vlákna byla vystavena tlaku při deformaci pneumatik v zatáčkách a že je potřebný takový systém, ve kterém opakovaná tlaková deformace vláken nepřevyšší asi 0,5 %. Podle toho byla optimalizována skladba kordu v pneumatice tak, aby v oblastech vzniku tlakových namáhání bylo umístěno více vláken. Výsledek byl jedinečný: vedle snížení hmotnosti se zlepšily jízdní vlastnosti a zvýšila životnost pneumatik. Ze současné situace je zřejmé, že současný podíl spotřeby aramidových vláken (kolem 50 %) pro vyztužování pryže poroste rychleji než v ostatních oblastech.

Ani další vývoj aramidových vláken se nezastavil. Směřuje k dosažení mechanických vlastností blíže teoretickým (které se pohybují u pevnosti v tahu v oblasti 20 GPa, u modulu pružnosti v oblasti 220 GPa), k dosažení některých speciálních vlastností (např. zvýšení soudržnosti s matricí) a ke zlevnění, aby bylo umožněno je široce využít v takových oblastech, jako je např. stavební průmysl.

V r. 1986 ohlásil Du Pont nová aramidová vlákna Kevlar 149 (vedle dosavadních Kevlar 29 a Kevlar 49), lišící se od předchozích přesným příčně krystalickým uspořádáním, dvojnásobně velkými krystaly (7,5–11,1 nm proti 5,1–5,6 nm u Kevlaru 49), absencí definovatelných fibril na povrchu a nepřítomností zřejmého strukturního gradientu mezi pláštěm a jádrem, což vedlo ke zvýšení tepelné odolnosti (80 % pevnosti a 90 % modulu po 3 h při teplotě 240 °C na vzduchu), zvýšení modulu pružnosti, snížení tečení (na úroveň taženého drátu z uhlíkové oceli) a snížením nasákavosti na 1/4 proti Kevlaru 49). Pracovní diagram má negativní sklon, takže modul se zvyšuje s deformací až do porušení. Vývojový výrobek fy Du Pont HT dosahuje již pevnosti v tahu 3,63 GPa.

Aramidové vlákno Technola HM-50 má při stejné pevnosti sice nižší modul, vyniká však nad Kevlarem 49 větší odolností proti vlhkosti a chemickým vlivům.

Vlastnosti různých vyráběných aramidových vláken uvádí tab. III, v níž jsou vedle hodnot odpovídajících samotným vláknům (monofilům) uvedeny v závorkách hodnoty pro provazce impregnované epoxidovou pryskyřicí (čímž se vysvětlují i rozdílné údaje o vlastnostech aramidových vláken, uváděné v literatuře).

Tabulka III

Některé vlastnosti vyráběných aramidových vláken

Druh	Název vlákna	Hustota (g/cm ³)	Pevnost v tahu (GPa)	Modul pružnosti (GPa)	Tažnost (%)	Nasákavost při 25 °C, 55 % RV (%)
Izotropní	Kevlar 29	1,44	2,90 (3,60)	61,8 (80,3)	4,0 (4,4)	4,8
	Kevlar 49	1,45	2,94 (3,62)	114 (124)	2,3 (2,9)	4,3
	Kevlar 149	1,47	2,41 (3,45)	146 (172)*	1,6 (1,9)	1,0–1,2
	Twaron 900	1,44	2,69–3,0	61	3,7	
	Twaron 930	1,45	2,69 . 3,0	125	2,0–2,3	
	Technola HM 50	1,39	3,04	73,6	4,2	

*) pro deformaci 0,2 ‰, 180 GPa pro deformaci 0,6 ‰ a 186 GPa pro deformaci 0,8 ‰.

V nedávné době uvedla firma Du Pont na trh další speciální druh p-aramidových vláken Kevlar 979 jako náhradu azbestu pro výrobky namáhané třením (spojky, brzdy), zvaný „pulp“ (drť). Jde o inženýrská krátká vlákna s připojenými jemnými fibrilkami, vycházejícími z vlastní fibrilární struktury aramidových vláken (obr. 2). Krátká vlákna umožňují dobrou dispergaci, zatímco velký měrný povrch a vysoký po-

měr délky k průměru fibrilek umožňuje účinné vyztužení. Tyto charakteristiky kombinované s houževnatostí, pevností a tepelnou stabilitou aramidových vláken jsou důvodem, proč Kevlar 979 dává lepší výsledky než azbest při méně než 1/10 množství v brzdách a spojkách. Připočte-li se navíc, že aramidová drť je bezpečná z hlediska životního prostředí, není jeho cena (50–100× větší než azbestu) zdaleka tak nevhodná, jak by se na první pohled mohlo zdát.

*) BMC — Bulk Moulding Compound.



Obr. 2 — Struktura aramidové drtě

Jihokorejský výzkumný ústav pro špičkové technologie KAIST vyvinul ve spolupráci s výrobcem Kolon Industries Ind. v r. 1987 nový proces výroby aramidové drtě. Až dosud vznikala syntetická vlákna nesnadnou technikou postupného prodlužování molekul, podobně, jako to dělá bourec morušový při tvorbě přírodního vlákna. Vlákna KAIST s vysokou houževnatostí, tepelnou odolností a pevností (10× větší než ocel) jsou polymerní slitiny: základní polymer se mísí s pravidelně uspořádaným aromatickoalifatickým kopolymerem (s nižší viskozitou) v kapalném krystalickém stavu. Proces je podobný výrobě kovových slitin, kde vlastnosti materiálu zlepšuje vzniklá jemná struktura. Nová vlákna nepřevyšují jen pevnost „konvenčních“ aramidových vláken, ale lépe snáší mimoosové cyklické zatížení a jsou odolnější proti obrušování, což u ostatních aramidových vláken způsobuje štípání do menších vláken (tzv. fibrilaci) a vede ke ztrátě houževnatosti po delší době užívání.

Proti Kevlaru 979 mají tato vlákna vyšší pevnost (nad 2,56 GPa), větší modul (nad 123 GPa), větší tažnost (pod 10 %), větší tepelnou odolnost a jsou levnější. Výrobce předpokládá zvýšení výroby ve světě do r. 2000 až na 1 mil. t/r.

Superdloužené systémy

Asahi Chemical Industry (Jap.) zavedla výrobu vláken Tenak SD supredloužením polyacetátové pryskyčice ve vysoce krystalickém stavu. Dlouhíci poměr je více než desetinasobek konvenčních hodnot. Vlákno se vyrábí ve formě pramence s průměrem 0,7–2,2 mm při průměru monofibrily 30 μm. Pevnost i modul jsou vysoké a odolnost proti rozpouštědlům i odolnost proti přirozenému stárnutí jsou vynikající. Teplotní roztažnost ve směru osy vláken je 4 až $+10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, nejmenší hodnota dosud dosažená u plastů a srovnatelná s keramikou, tepelná odolnost od -60 do 180 °C. Vlákno však má špatné adhezní vlastnosti a nebyly dosud překonány některé problémy při výrobě produktů (např. konce lan). V tab. IV jsou uvedeny některé vlastnosti tohoto vlákna ve srovnání s

konvenčním plastem stejného složení (Tenak) [8].

Tabulka IV

Srovnání superdloužených a konvenčních polyacetátových vláken (Tenak)

Vlastnost	Superdloužený Tenak SD	Konvenční Tenak
Pevnost v tahu [GPa]	0,9–1,5	0,07
Modul [GPa]	20–60	3,5
Tažnost (%)	5–10	15–40
Součinitel teplotní roztažnosti ($^\circ\text{C}^{-1}$)	-4–10.10 ⁻⁶	8.10 ⁻⁵
Hustota [g/cm ³]	1,41	1,42

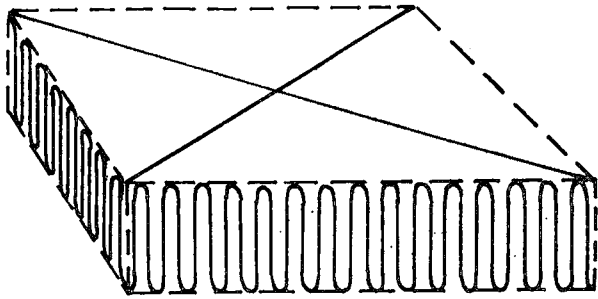
Termotropní systémy

Kromě lyotropních systémů existují i termotropní systémy, tj. polymery schopné vytvářet kapalně krystalové struktury (např. aromatické polyestery). Takové vlákno uvedla na trh japonská firma Sumitomo pod názvem Ekonol. Zvláknování z taveniny je ekonomicky výhodnější. Navíc lze termotropní systémy vstříkovat a vyrábět tak předměty s výbornými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi s orientovanou strukturou. V současnosti jsou tyto materiály a zejména jejich reologické chování během výroby předmětem širokého výzkumu. Na vývoji termotropních vláken se pracuje v řadě velkých společností (Du Pont, ICI, Monsanto, Eastman Chemical, BASF, Rhone-Poulenc, Toray, Teijin, Mitsubishi, Hoechst, Celanese a další). Celanese a Dartco (USA) již uvedly na trh vlákna Vectra (v r. 1990 výroba 15–16 t/r) a Xydar. Japonská vědecká společnost pro základní polymerní technologie oznámila v r. 1985 ukončení vývoje nových polyarylátových vláken s tuhostí převyšující tuhost Kevlaru. Polyarylát je polyesterový inženýrský plast, využívaný v elektrotechnickém a automobilovém průmyslu pro transparentnost a tepelnou odolnost. Ukázalo se, že z nesčetných možných kombinací kyselin a alkoholů v polyarylátech poskytnou určité kombinace vysokou pevnost při zachování transparentnosti a tepelné odolnosti. Polymer tající při 300 °C lze zvláknovat z taveniny nebo vytlačovat do vláken, trubek, tyčí apod. Vlákna s průměrem 120 μm mají modul 95 GPa proti 135 pro Kevlar 49 s průměrem 10 μm, takže pokud se podaří vyrobit vlákno stejně tenké, bude zřejmě jeho modul podstatně převyšovat modul Kevlaru. Se zahájením výroby se počítá v letech 1991–1992.

Polymery s ohebnými molekulami

Použití polymerů s ohebnými molekulami pro přípravu supervláken se na první pohled nezdá příliš logické: jakmile se však podaří orientovat molekuly ve směru vláken, dosáhne se obdobného výsledku jako u polymerů s tuhými molekulami. Již v r. 1950 bylo objeveno, že stereoregulární ohebné makromolekuly (jako PE, PP, PA, PES) mohou krystalizovat z taveniny nebo

roztoku krystalů za tvorby lamelární struktury [3]. Použije-li se velmi zředěný roztok (s koncentrací pod 0,1 %), ve kterém jsou makromolekuly prakticky úplně separovány, mohou růst jednotlivé krystaly s lamelární strukturou (obr. 3). V koncentrovaných roztocích a zvláště v ne-



Obr. 3 — Schéma jednotlivého krystalu s lamelární strukturou

ředěných taveninách jsou makromolekuly smotány a při ochlazování nebo krystalizaci překáží jedna druhé a zabraňuje se vytvoření monokrystalů. Makromolekuly jsou pevně zachyceny v jednotlivých krystalitech a stupeň vnitřního propletení se nezmění. Jsou-li ohebné polymery zvlákněvány (protlačováním) z roztoku nebo taveniny, sestávají vlákna více nebo méně z krystalů s lamelární strukturou. Po fázovém přechodu do tuhého krystalického stavu (po vypaření nebo extrakci ředidla či ochlazení), je třeba podrobit jakoby spředená vlákna dloužení, aby se řetězce protáhly a řetězcové krystaly orientovaly. Protože však jsou makromolekuly částečně vzájemně spojené a navíc zauzlené, není jednoduché je přimět, aby přešly z lamelárního uspořádání do přímého ve směru orientace vláken, a teprve v poslední době byly vyvinuty vhodné postupy.

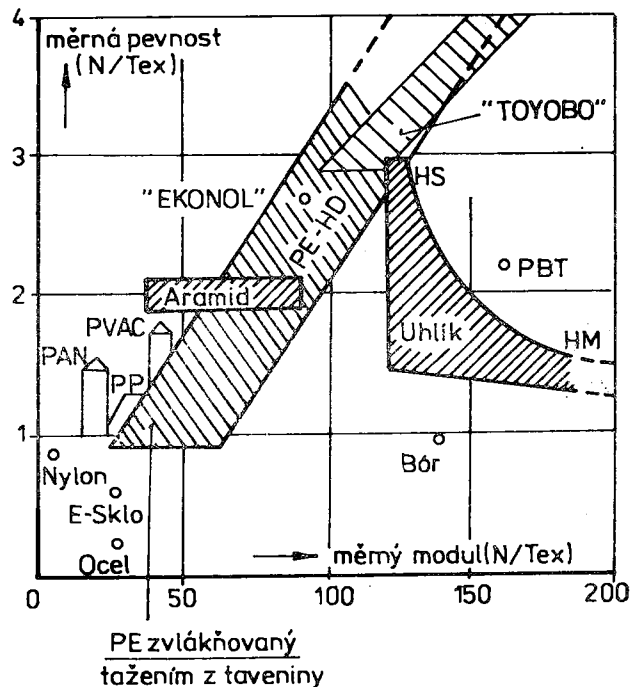
Současné a již ohlášené výrobní kapacity supervláken z ohebných molekul jsou uvedeny v tab. V.

Tabulka V

Současné a plánované výrobní kapacity supervláken z ohebných molekul

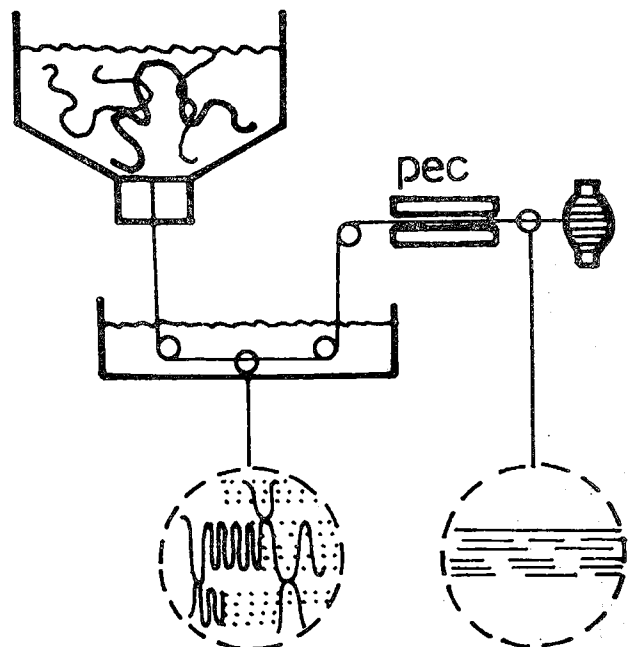
Výrobce	Název	Výrobní kapacita (t/r)	Zahájení výroby v r.	Cena (\$/kg)
DSM (Holandsko)	DYNEMA	500—1000	1989	
Allied Chemical (USA)	DYNEMA	?		
Daimina (Japonsko)	DYNEMA	50—60	1986	
		500—1000	1989	
Mitsui (Japonsko)	TEKUMIRON	?		55—65
Asahi (Japonsko)	TENAK SD	2000—3000	1988	13—20
Fibromix (V. Británie)	Rein Fibers	?	1986	7—8

Vývoj a výzkum nové generace supervláken je v plném proudu, takže lze očekávat v blízké budoucnosti vedle zlepšených výrobků též zcela nové typy vláken (obr. 4).



Obr. 4 — Předpokládané trendy ve vývoji organických inženýrských vláken
HS — vysokopevnostní, HM — vysokomodulová

Fa DSM (Holandsko) vyvinula v r. 1980 technologii krystalizace ve směru žádané struktury během zvlákněvání zředěného roztoku PS s ultravysokou molekulovou hmotností (přes 10^3 kg/mol). Určující faktor výsledného propletení v jakoby spředených vláknech je koncentrace polymeru v roztoku a krystalizační procedura. Zvlněné řetězcové krystaly lze pak narovnat



Obr. 5 — Schéma zvlákněvání ohebných molekul

(jako harmoniku) při dloužení za zvýšené teploty pod bodem tání (obr. 5).

Tato vlákna pod označením DYNEMA vyrábí kromě DSM v Holandsku fa Allied Chemical (USA) v licenci a společná fa DSM a Toyoba Daimina v Japonsku.

Teoretická pevnost PE (když molekulární řetězce jsou uspořádány v perfektně příčném stavu) je 20–50 GPa, teoretický modul 250–300 GPa. Dosavadním výrobním procesem se v laboratoři dosáhne modulu 100–200 GPa a pevnosti 5 GPa, ve výmě 90–100 GPa a 2,1–3,6 GPa, což je 10–20 % teoretické hodnoty. Počítá se s tím, že v budoucnu bude možno dosáhnout až 30 % teoretické pevnosti (~10 GPa) a 50 % teoretického modulu (~150 GPa) a že mezimolekulárním zesíťováním se výrazně zvýší dosud nízká tepelná odolnost.

Fa Mitsui (Japonsko) vyvinula vlastní jednodušný proces výroby supervláken z vysokohustotního PE (s ultravysokou mol. hmotností několika set tisíc) a v r. 1985 začala se zkušební výrobou pod názvem Tekumiron. Záleží v tvorbě krystalitů v neorientované tavenině, následované superdloužením (dloužicí poměr několik desítek) bez gelovatění k orientaci krystalů do perfektně nataženého stavu ve směru osy vlákn. Mechanické vlastnosti obsahuje tab. VI.

Tabulka VI

Některé vlastnosti PE supervláken (Tekumiron)

Vlastnost	Monofibrila	Provazec	Pásek
Průměr (μm)	13 27 60	200 vl. Ø 13	13 000×40
Hustota (g/cm ³)	0,96 0,96 0,96	0,96	0,96
Pevnost v tahu (GPa)	3,5 2,5 1,5	3,0	1,5
Modul (GPa)	100 80 60	100	100

Vlákna mají výbornou odolnost proti vodě, chemikáliím, nízkým teplotám a obrušování a hodí se (zejména z důvodu malé tepelné odolnosti) na lana, provazy, rybářské vlasce, bezpečnostní pásy, plachtoviny, neprůstřelné vesty, kabely, sportovní nářadí, jachty, reproduktory, výztuž cementového betonu atd. Jejich cena je o málo nižší než Kevlaru (podle hmotnosti, podle objemu asi o 40 % nižší).

Fa Toyobo oznámila v r. 1986, že vyvinula dosud nejpevnější tlusté supervlákno na světě novou technologií, tzv. metodou lisování gelu (Gel Press Method). Podle ní se PE s ultravysokou mol. hmotností rozpustí v ředidle (parafin, xylen) a ochladí se na pokojovou teplotu, čímž vznikne spousta jakoby gelových polyetylénových kuliček. Po slisování se kuličky vytahují do super-tlustých vláken s průměrem 1 mm, která mají měrnou pevnost a měrný modul lepší než grafitová, uhlíková nebo aramidová vlákna s průměrem 10–20 μm. Počítá se s jejich využitím pro výztuž kompozitů nebo betonu, jako jádro optických kabelů atd.

Nara Women s University (Japonsko) ohlásila ukončení vývoje výrobního procesu PE, který odolává teplotám do 220 °C [9]. V tomto procesu se PE rozpustí, želatinuje v rozpouštědle, smísí s peroxidem (dikumylperoxid) a zvláknuje při 150–160 °C; dloužením vláken se dosáhne jednak kystalové orientace, jednak zesíťování. Pro dloužicí poměr 50 se dosáhne bodu tání 225 °C a modul při 150 °C je srovnatelný s modulem konvenčního PE při pokojové teplotě. Lze použít dloužicí poměr 100–300, a tím získat vysokomodulová a vysokopevnostní vlákna s vysokou tepelnou odolností.

Britská firma Fibromix vyvinula jistý speciální, dosud nezveřejněný proces přeuspořádání makromolekul polypropylénu tak, že po vytlačení vláken se zvýší pevnost (na 0,7 GPa z 0,5 GPa) a podstatně modul (na 18 GPa z 2–4 GPa) a značně se sníží Poissonův součinitel (a tím zlepší soudržnost) proti běžným PP vláknům. Vlákna se dále podrobí opakovanému dloužení za tepla do velmi jemných vláken podobně jako výroba vysokopevnostní oceli, během něhož nastává povrchová fibrilace (podobně jako u Kevlaru 979). Po dloužení se upravuje povrchové napětí vláken vysokým napětím, aby se zlepšilo smáčení a disperzní charakteristiky [10]. Vlákno se pak seká na délky 5–24 mm a používá k vyztužování cementových výrobků namísto azbestu bez změny obvyklého výrobního procesu a se stejným nebo lepším výsledným efektem.

Závěr

Rozvoj syntetických vláken od jejich počátků před padesáti lety do nedaleké minulosti byl neobyčejný. V současném období se rychle zvyšuje počet druhů a sortiment vlastností supervláken s vysokou pevností v tahu a vysokým modulem pružnosti při současném výrazném snižování ceny. To vytváří reálné předpoklady pro nasazení špičkových kompozitů vedle leteckého průmyslu i do ostatních průmyslových oblastí již v brzké budoucnosti.

O autorovi

Ing. PhDr. RICHARD A. BAREŠ, DrSc., [1928], absolvent ČVUT Praha v roce 1953, v r. 1957 kandidát technických věd, v r. 1979 doktor věd. Pracuje jako vedoucí oddělení mechaniky složených materiálů ÚTAM ČSAV v Praze. Zabývá se mechanikou kompozitů.

Literatura

1. MONCRIEFF, R. W.: Non-mode fibres, 6th ed., London, 1979.
2. Nature, 307 (1984), s. 551.
3. BERENDSEN, N. — LEMSTRA, P. J.: High-strength fibres in new applications of materials. In: Forecasting and Assessment in Science and Technology, Brusel, 1987.
4. L'industrie textile, 95, 1984, s. 1111.
5. Japan Chemical Week, 25, 1984, s. 4.
6. POKLUDA, I., Plasty a Kaučuk, 25, 1988, s. 6.
7. Van GRIETHUYSEN, A. J.: Innovations in material Applications, In: Forecasting and Assessment in Science and Technology, Brusel, 1987.
8. Mitsui Petrochemical Industries, Japan: Catalog, 1985.
9. MATSUOI, K.: Heat-resistant polyethylene fibres. In: Proc. Meeting of Society of Polymer Science, Tokyo 1985, s. 96.
10. New civil engineer, 38, 1986, s. 23.

GRAVIMETRICKÉ METODY MĚŘENÍ SORPCE VODNÍCH PAR POLYMERŮ

STANISLAV PETŘÍK, FRANTIŠEK HADOBÁŠ (Výzkumný ústav gumárenské a plastikařské technologie, Gottwaldov)

MILOSLAV BOHDANECKÝ (Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha)

LUBOMÍR ŠIMEK (Vysoké učení technické — Fakulta technologická, Gottwaldov)

[Redakci došlo 14. 9. 1988; lektor“ doc. Ing. Ferdinand Langmaier, DrSc.]

V článku je popisována technicky nenáročná laboratorní aparatura pro měření rovnovážné sorpce vodních par, především plošných materiálů. Výsledky jsou porovnány s hodnotami měření zjištěnými jinými metodami.

Úvod

V rámci výzkumu hydrofilizace polymerů pro přípravu poromerních usní bylo hodnocení sorpčních vlastností polymerů součástí komplexních testů při výběru vhodných materiálů pro tuto aplikaci. Poněvadž měření sorpčních vlastností jsme prováděli u velkého počtu vzorků, používali jsme zpočátku exsikátorovou metodu [1]. Tuto metodu jsme zvolili z časových důvodů, poněvadž umožňuje měření více vzorků současně.

Exsikátorová metoda má několik zdrojů chyb, vznikajících manipulací se vzorky při otevírání exsikátoru. Uzavírání nádobek se vzorkem a jejich teplotami. Vyžaduje také dlouhé časové intervaly k dosažení rovnovážné sorpce. Z těchto důvodů jsou měření v horní a spodní hranici aktivit vody, tj. $p/p_0 < 0,3 > 0,95$ nedostatečně spolehlivá.

Proto jsme hledali nenáročnou, avšak citlivější, spolehlivější a dostatečně rychlou metodu stanovení rovnovážné sorpce vody polymery.

Chceme-li volit bez ohledu na experimentální možnosti z velkého počtu metod a zařízení měření sorpce vodních par, musíme přihlížet k obecným zkušenostem. V současnosti převažují gravimetrické metody, zvláště od doby, kdy jsou k dispozici vysoce citlivé registrační elektrické váhy. Tyto metody umožňují podstatně jednodušší pracovní techniku než běžné volumetrické metody při stejné citlivosti měření.

Moderní aparatury k měření sorpce vodních par sestávají z elektrických vah, hygrometru a vývěvy pro vysoké vakuum. Tato kombinace umožňuje jednostranná měření při současné automatizaci procesu [2].

Na druhé straně je použití vah s křemennou spirálou stále oblíbený způsob měření sorpce pro jednoduché ovládání a mnohostrannost v konstrukci aparatury. Dá se také zkonstruovat aparatura pro současné měření několika vzorků jedním katetometrem. Tato metoda umožňuje také měření za extrémních podmínek, např. při vysokých teplotách a tlacích.

Izopiesticke a exsikátorové metody jsou výhodné při všech měřeních, při kterých je kombinována jednoduchost postupu s malými požadavky na pracovní vybavení. Proto se také exsikátorová metoda v průmyslu často používá. Elektrické hygrometry jsou výhodné pro měření rovnovážných sorpcí, např. sušených povlaků a jiných materiálů práškové nebo pastovité konsistence. Vhodnost jednoduchých postupů pro určitý typ měření je souhrnně diferencována v monografii Gál [2].

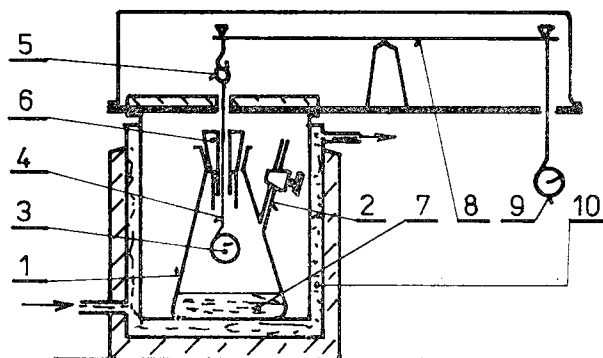
Přesnější stanovení sorpčních izoterm v rozsahu aktivit vody $p/p_0 = 0-1,0$ jsme provedli

u vybraných polymerů gravimetrickou metodou v zařízení, jehož princip navrhl Nemitz [3]. V původním provedení jsme měřili sorpci v kondicionačních nádobkách, ve kterých je vzorek s roztokem elektrolytu dané aktivity. Takovou nádobkou může být např. exsikátor s centrálním tubusem nebo láhev s normalizovaným zábrusem a redukcí [4].

Aparatura

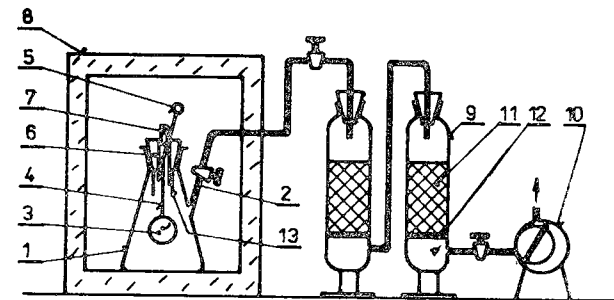
Aparatura, kterou jsme zkonstruovali, se skládá ze dvou částí:

- hydrostatické aparatury (obr. 1), ve které se měřené vzorky kondicionují a váží
- aparatury pro sušení vzorků (obr. 2).



Obr. 1 — Hydrostatická aparatura — kondicionace a vážení vzorků polyuretanmočovín

1 — upravená Erlenmayerova baňka; 2 — trubička s kohoutem; 3 — vzorek fólie; 4 — závěsné vlákno; 5 — závěsné očko; 6 — zábrusový uzávěr; 7 — roztok elektrolytu; 8 — rameno citlivých vah; 9 — vahadlo; 10 — termostat



Obr. 2 — Sušení vzorků polyuretanmočovín
1 — upravená Erlenmayerova baňka; 2 — trubička s kohoutem; 3 — vzorek fólie; 4 — závěsné vlákno; 5 — závěsné očko; 6 — zábrusový uzávěr; 7 — pryžová zátka; 8 — sušárna s cirkulací vzduchu; 9 — sušící věž; 10 — olejová vývěva; 11 — P_2O_5 ; 12 — skleněná fritta; 13 — tubus zábrusu

Hydrostatická aparatura, sestavená podle principu aplikovaného Nemitzem [3], je sestavena z upravené Erlenmayerovy baňky 1 opa-