

Arch.

Nov

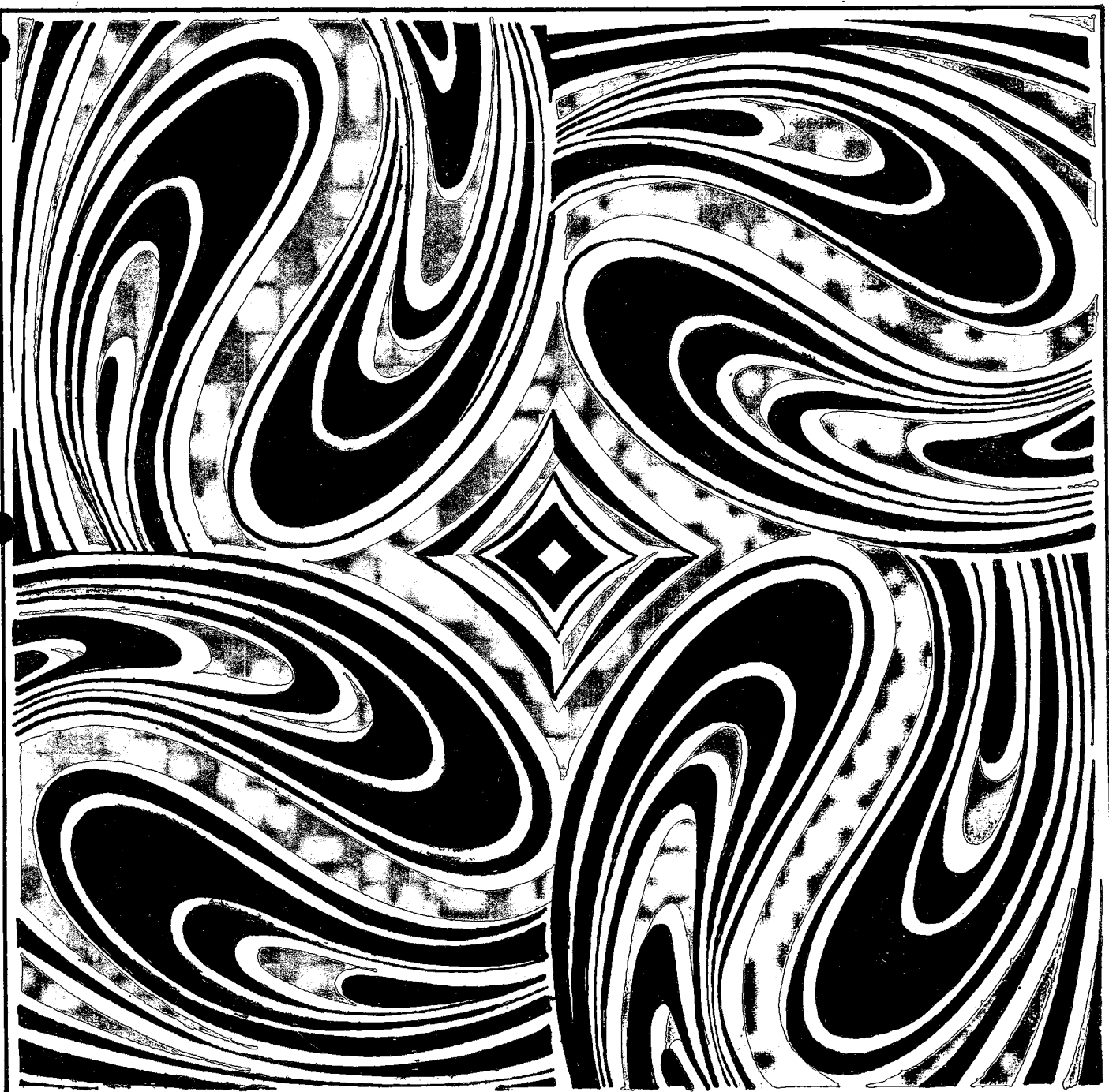
plasty **6** a kaučuk

ROČNÍK 26 — 1989

PLKAS 26 (6) 161—192 (1989)

ISSN 0322 — 7340

SNTL — NAKLADATELSTVÍ TECHNICKÉ LITERATURY



plasty a kaučuk

Ročník 26/1989

Číslo 6

Redakční rada: Doc. ing. František Tomis, CSc., předseda, ing. Otakar Bartoš, CSc., prof. ing. Josef Beniska, DrSc., ing. Jaroslav Bína, CSc., JUDr. Marie Bučková, ing. Bohuslav Brožek, CSc., ing. Marieta Bünigerová, 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, CSc., ing. Otakar Karásek, prof. ing. Antonín Klásek, DrSc., doc. ing. Vladimír Klepal, CSc., ing. Jan Kolouch, ing. Metoděj Kozák, ing. Dušan Láníček, ing. Karel Malík, CSc., ing. Josef Pintér, CSc., PhDr. ing. 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. 6/1989

Vydávají České závody gumárenské a plastikářské, 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, Kalkova 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 31970030-89

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

OBSAH

Strana

Marie Klásková, Ivo Pokluda: Vliv teploty při impregnaci a tepelné úpravě polyesterových kordů a složení impregnační lázně na základní mechanické vlastnosti a adhezi impregnovaného kordu k pryži . . .	161—165
Richard A. Bareš: Stav a trendy ve vývoji uhlíkových vláken	165—174
Jaroslav Janík, Libuše Boušková: Mletí pryže ve šnekovém vytlačovacím stroji	174—178
Ján Oravec, Mohini Mohan Sain, Emil Štaudner, Jozef Beniska: Sietovanie butadienakrylonitrilového kaučuku rôznymi vulkanizačnými systémami	178—182
Djamal Eddine Bissaad, Jozef Beniska: Chemická modifikácia kompozitných materiálov na báze polypropylénu	182—185
Vladimír Maroušek, Jaroslav Králíček: Blokové kopolymery 6-kaprolaktamu s 1,3 butadiénem	185—190
Zprávy z konferencí	
Postgraduální studium makromolekulární chemie na VŠCHT v Praze Kompozity a textilní fyzika	190
Nové materiály	
Technické a ekonomické aktuality	192

systemy mít pozitivní vliv na hodnoty adheze až při teplotách v I. a II. zóně 220 až 230 °C.

6. U dvojláznové impregnace dává RFL lázeň obsahující pouze VP latex horší hodnoty adheze než RFL lázeň obsahující směs latexu.
7. Jednostupňové systémy s chlórphenolrezorcínformaldehydovou pryskyřicí se začínají aktivovat při vyšších teplotách než dvoustupňové systémy s použitím epoxidových sloučenin.

Literatura

1. IYENGAR, Y., J. appl. Polymer Sci, 22, 1978, s. 801.
2. IYENGAR, Y. — ERICKSON D. E., J. appl. Polymer Sci, 11, 1967, s. 2311.
3. NESTEROV, A. E.: Spravočník po fyzikálnej chémii polimerov. Kijev 1984.

4. SOLOMON, T. S., Rubber Chemistry Technology, 58, 1985, s. 561.
5. VONDŘEJC, V. — POKLUDA, I.: Vliv zvýšené teploty na vlastnosti PA vláken. In: Textil v gumárenské a plastikářské výrobě. St. Hrozenkov 1983, s. 18.
6. VONDŘEJC, V. — DOBIÁŠ, L., Plasty a Kaučuk, 19, 1982, s. 15.
7. ZIMMERMANN, H. — BECKER, D. — SCHAAF, E., J. appl. Polymer Sci, Appl. Polymer Symposium, 35, 1979, s. 183.

O autorech

Ing. MARIE KLÁSKOVÁ absolvovala v r. 1985 VÚT — Fakultu technologickou v Gottwaldově. Pracuje jako výzkumná pracovníce ve VÚGPT Gottwaldov v oboru gumárenské technologie.

Ing. IVO POKLUDA, GSc. [1944], absolvoval v r. 1986 VŠCHT v Pardubicích. Vědeckou hodnost získal externí aspiranturou na VÚT — FT v Gottwaldově (1980). Ve VÚGPT Gottwaldov pracuje jako vedoucí oddělení materiálového výzkumu pneumatik.

STAV A TRENDRY VE VÝVOJI UHLÍKOVÝCH VLÁKEN

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

(Redakci došlo: 30. 5. 1988; lektor: ing. Jaroslav Míček)

Nejčastěji používaným vláknem pro výztuž špičkových kompozitů jsou dlouhá uhlíková vlákna převážně vyrobená grafittizací PAN vláken. Uhlíková (obvykle krátká) vlákna, vyráběná ze smol a dehtů, nalezla uplatnění především v ovlivnění mechanických i dalších fyzikálních vlastností inženýrských materiálů. V obou směrech pokračuje rychle vývoj směřující ke zlepšení vlastností vláken a snížení jejich ceny. Článek seznamuje se současným světovým stavem, vývojem a dalšími trendy v této oblasti, jak z hlediska objemu výroby a spotřeby, tak z hlediska vlastností vláken.

Úvod

Současný pokrok ve špičkových technologiích a s tím spojená rychlost vývoje špičkových kompozitních materiálů (s polymerní, kovovou, keramickou a uhlíkovou maticí), vyztužených vysoce kvalitními vlákny (uhlíkovými, bórými, aramidovými atd.) jsou neobyčejné. Nejvýznačnější vlastností špičkových kompozitů je vysoká specifická pevnost a specifický modul pružnosti. V USA i v Evropě se již běžně používají pro sekundární konstrukční části letadel (F-14, F-15, DC-10, B-737, B-767 atd.) a začínají se využívat pro primární konstrukční části. Největší pokrok v jiných oblastech (sport, zdravotnictví, automobilový, spotřební průmysl) se projevuje v Japonsku (kde není povolen zbrojní průmysl). Obojí vyvolalo tzv. „černý boom“ ve světě a dnes je již zřejmé, že špičkové kompozity zaujmou na přelomu tohoto století pozici třetího hlavního konstrukčního materiálu (vedle kovů a anorganických materiálů těžených ze země).

V současné době rychle pokračuje vývoj vysokokvalitních C-vláken z PAN a ze smol a s novými technologiemi se snižuje i jejich cena, která dosud byla hlavní překážkou jejich širokého uplatnění. V nejbližším období se očekává i kvalitativní skok v polymerních maticích; vývoj směřuje od reaktoplastových k termoplastových až k typům s prolínajícími se sítěmi. Různou kombinací matic a výztuží a hybridizací bude zřejmě umožněn vývoj vysokokvalitních mnohofunkčních špičkových kompozitů (např. ultravysoká tepelná odolnost, vyso-

ká tažnost, vysoká houževnatost atd.) a budou odstraněny dosavadní zábrany rozšíření jejich užití v různých odvětvích průmyslu.

Protože znalosti našich techniků o špičkových kompozitech a jejich složkách jsou v důsledku nedostatečných informačních možností značně kusé, rozhodli jsme se podat v seriálu souhrnných článků základní, ale ucelené informace o současném světovém vývoji a o dalších zřejmých trendech v této oblasti. Tento článek je věnován jedné z hlavních složek špičkových kompozitů — uhlíkovým vláknům.

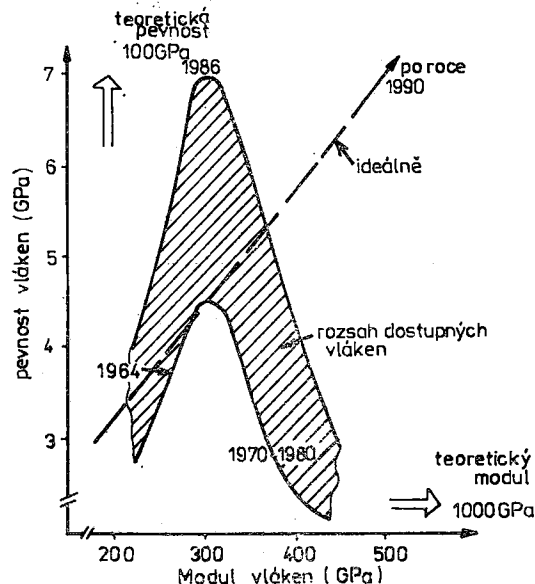
Historie výroby uhlíkových vláken

Uhlíkové vlákno (o průměru 1 mm) bylo vyrobeno již v r. 1879 podle patentu T. A. Edisona z bavlněného vlákna pro první žárovku, vlákna menšího průměru z celulósových vláken v r. 1883 podle patentu J. W. Swana. Po nahrazení uhlíkových vláken v žárovkách wolframovými byly vývoj a výroba C-vláken ukončeny až do konce padesátých let, kdy rozvoj nových špičkových technologií začal bránit nedostatek vhodných materiálů. Uhlíkové whiskery, laboratorně vyrobené při teplotě 3600 °C a tlaku 9,3 MPa [1960] [1] poprvé ukázaly neobyčejné pevnosti (>20 GPa) a moduly (>690 GPa) tohoto materiálu (specifický modul asi 30krát větší, specifická pevnost asi 17krát větší než nejlepší známé kovové slitiny). Teoretické maximum modulu (ve směru zpracování) je 1000 GPa, pevnosti 100 GPa; teoretická hodnota modulu kolmo ke směru zpracování je 35 GPa.

Tabulka I

Výrobní kapacitu C-vláken z PAN (koncem r. 1987) [15]

vážně soustředila buď jen na pevnost, nebo jen na modul. Teprve v posledním období je snaha zvyšovat obě tyto základní veličiny spolu s tažností současně. Byly již dosaženy dobré výsledky, i když k ideálnímu poměru mezi pevností a modulem se zatím přiblížily jen zřídka (obr. 2) [6].



Obr. 2 — Zlepšení vlastností vláken

Vlastnosti běžně vyráběných a vývojových (zejména pro primární konstrukce letadel) C-vláken z PAN jsou uvedeny v tab. IV.

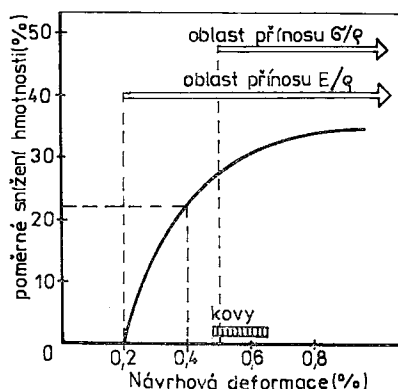
Vývoj spotřeby C-vláken v leteckém průmyslu je úzce spjat se zlepšováním jejich kvality. Materiály pro málo namáhané druhotné konstrukce letadel musí mít vysoký modul pružnosti, aby přinesly redukci hmotnosti. Běžně se užívá vlákna GPG, které splňuje dané požadavky. Aby však mohly být užity polymerní špičkové kompozity pro primární konstrukční části letadel (jak se předpokládá v devadesátých letech), je třeba dosáhnout pevnosti nad 4,50 GPa a tažnosti 1,7–2 %, a tím umožnit více než 1,5násobné zvýšení návrhové deformace materiálu proti GPG C-vláknům, jak plyne ze vztahu mezi snížením hmotnosti a návrho-

vu deformací na obr. 3 [12]. Např. pro GPG C-vlákna (Torayca T 300) a epoxidovou pryskyřici je návrhová deformace 0,3–0,4 %; hmotnost se sníží pouze díky specifickému module. Aby se snížila hmotnost vlivem specifické pevnosti, je nezbytné mít návrhovou deformaci nad 0,5 %, odpovídající Al slitinám, a tedy i vysokou houževnatost (vysokou tažnost) vláken. Pracovní diagram C-vláken je lineární. Proto zvýšení tažnosti nese s sebou za předpokladu konstantního modulu zvýšení pevnosti. Od poměru $\sigma_{(GPa)}/\epsilon_{(\%)}$ = 2,5/1,1 v r. 1970 došel vývoj již k poměru 3,6/1,5 u GPG C-vláken a 7,2/2,4 u vysokopevnostních (HT) vláken. Z hlediska součinitele bezpečnosti se však bude pro všeobecné použití v primárních konstrukcích letadel vyžadovat další zvýšení pevnosti a tažnosti C-vláken.

Supervysoké pevnosti se dosud dosahovalo mnohonásobnou výrobní kontrolou v celém výrobním procesu, směřující k odstranění znečišťujících částic v použitém PAN během výroby prekursoru a k odstranění faktorů způsobujících mezivláknovou fúzi při vypalování, vhodnou povrchovou úpravou a optimální apretací. Pro další zlepšení však bude zřejmě nezbytná nová technologie. Např. v NASA Ames Research Center je PAN prekursor předem upraven roztokem kyseliny benzoové při 175 °C a vypalován v dusíkové atmosféře, do které je přidáno malé množství acetylénu. Tímto upravením se pevnost zvýší o 70 %.

K dosažení co největší snášlivosti s maticí je třeba optimalizovat organický povlak či apretaci a povrchovou úpravu C-vláken, což je zřejmě úkol nejbližší budoucnosti. Apretace (k zlepšení zpracovatelnosti, odolnosti proti obrusování a poškození vláken) se obvykle nanáší v množství 0,5–0,7 hm. % při výrobě (na povrchově neupravená i upravená vlákna) protažením ohřátých vláken lázní apretačního (povlakového) činidla, např. PVAC, epoxid, polyimid. Apretační činidlo ovlivňuje i vytvrzovatelnost pryskyřice; je dobře známé, že může snížit mezilamelární smykovou a rázovou pevnost. Zásadně by mělo být podobné maticí, nebo alespoň s ní kompatibilní.

Povrchová úprava jako „mokrý“ nebo „suchý“ oxidace (v kapalinách nebo plynech), organické i anorganické povlaky, „whiskerování“ (tvorbou SiC), radiace, zvýší obvykle 2 až 3krát mezilaminární smykovou pevnost. Soudržnost mezi C-vláknem a pryskyřicí zajišťují chemické a fyzikální vazby. Po povrchovém upravení C-vláken uhlíkové atomy v okolí kondenzovaného aromatického kruhu obvykle oxidují a vytvářejí aktivní skupiny (jako karboxylové, karbonylové a hydroxylové), které pak vytvářejí chemické vazby s pryskyřicí matrice. Závislost mezilaminární smykové pevnosti na počtu funkčních skupin ukazuje obr. 4 [14]. V grafitových vláknech kondenzované aromatické kruhy rostou, a tím mají na povrchu poměrně méně atomů uhlíku. K získání stejné úrovně hustoty funkčních skupin jako v uhlíkových

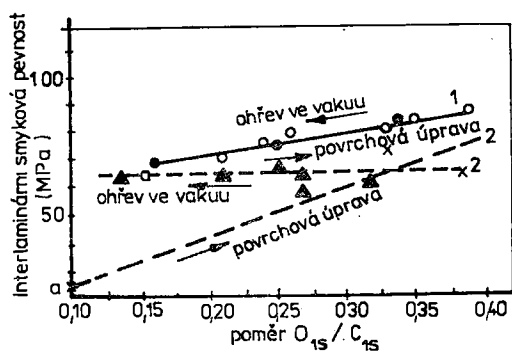


Tabulka IV
Vlastnosti C-vláken z PAN [3, 4, 5, 7, 10, 15]

Druh	Typ	Počet monofilů (Ø μm)	Pevnost v tahu (GPa)	Modul pružnosti v tahu (GPa)	Tažnost (%)	Hustota (g/cm ³)	Produkce (%)	Cena \$/kg	Určení
a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
Torayca	T 300	1000, 3000, 6000, 12000 (Ø 7)	3,53	230—235	1,5	1,75—1,77	~60	pod 38	běžné aplikace, druhotné konstrukce letadel
	T 400 H	300, 6000 (Ø 7)	4,5	250	1,8	1,8	~20		primární konstrukce letadel primární konstrukce letadel * 10× více než Al slitina ** dosud nejvyšší dosažená pevnost C-vláken
	T 800 H	12000 (Ø 5,5)	5,6*	294	1,9	1,81			
	T 1000	12000 (Ø 5,3)	7,0**	294	2,4	1,82	~20	270—370	
	M 30	3000, 6000	3,92	294	1,3	1,7			
	M 40 J	1000, 3000, 6000	2,65—2,74	392	0,6	1,81			
	M 45 J	—	2,55	450	0,6	1,82			
M 50 J	—	2,45	451—490	0,5	1,88—1,91				
Besflight	IM 400		4,15	294	1,4		60		sportovní zboží primární konstrukce letadel
	IM 500		4,75	294	1,6		24		
	IM 600 X		5,59	294	1,9		16		primární konstrukce letadel [(σ/E) 10 ² = 1.05]
	TM		3,75	358					
	MER UHR-UAO	s vysokým elektrickým odporem (zvýšením obsahu N o 10 %) s ultrazvukovou tepelnou odolností a odolností proti oxidaci (s kontrolovaným obsahem alkalických kovů, jako Ca, Na, apod.) s vysokým el. odporem							
Panox	30	12000	2,76	220	1,3	1,74		35	
	30Y		1,55	262		1,75			
Thornel	MAT VMA		1,38	241	1,5	1,99			
	T 300		2,48—2,65	227—234		1,76			
	T 50		2,20	393		1,67			
	T 75		2,65	520		1,82			
	T 700		4,55	234		1,94			
	T 600		4,14	234		1,76			
	—		5,31	265		2,0			
		3000, 6000, 12000	3,44—5,51	290	1,19—1,90	1,8			
			3,44—5,51	310	1,09—1,74				
Filkar	T 300	3000	3,53	230		1,75			
	NF } HF }	1000, 3000 6000, 12000	2,4	220	1,1	1,8			
	HM } UHM }		3,0	240	1,3	1,8			
		24000	2,0	340	0,6	2,0			
		3000, 12000	2,0	400	0,5	2,0			
Micro-Fil	40	(Ø 4,3 μm)	4,48	276	1,65			750	
	55		3,62	279	1,0				
Hi-Tex (Form)	—		3,14	227	1,36				
	HS		3,73	234	1,57				
Norlan	A	(Ø 5)	4,42	284	1,6	1,82			
	B		4,92	284	1,7	1,82			
	C		5,40	284	1,9	1,82			

Druh	Typ	Počet monofilů (Ø μm)	Pevnost v tahu (GPa)	Modul pružnosti v tahu (GPa)	Tažnost (%)	Hustota (g/cm ³)	Produkce (%)	Cena \$/kg	Určení
a	b	c	d	e	f	g		i	j
Hi-Carbon	HS		4,60	240	1,5		~40		primární konstrukce letadel
	MM		4,60	290	1,5		~60		
Magnamite	IM-6	12000	4,80	310	1,7	1,76	~50		primární konstrukce letadel (pouze v prepregu)
	IM-7		5,82	292	2,0	1,77	~50		
	AS		3,10	220	1,3	1,77			
	HTS		2,76	248	0,1	1,80			
	HMS		2,34	344	0,5	1,86			
Grafit	X/AS	12000	3,10	230	1,4	1,82	~75		
	HS		4,90	283	2,0				
	IM		3,92	360	1,4	~25			
	HM		3,43	418	0,8				
Celton	GY 70		1,86	517	0,4	1,96			
	MS	1000, 3000, 6000	2,76—4,83	241	1,2—2,0	1,76			
Fortafil	3		2,48	207		1,71			
	5		2,76	331	0,8	1,80			

[14], zůstává i po odstranění funkčních skupin tepelnou úpravou soudržnost povrchově upravených grafitových vláken ve vakuu stejná, což naznačuje, že zvýšenou soudržnost zde způsobuje zvětšení hrubosti povrchu povrchovou úpravou.



Obr. 4 — Vztah mezi koncentrací kyslíku na povrchu uhlíkových (1) a grafitových (2) vláken a mezilaminární smykovou pevností polymerního kompozitu

V kompozitech s uhlíkovou, keramickou nebo kovovou maticí vznikají problémy s teplotní odolností. Zvláště během výroby kovových kompozitů dochází při teplotách nad 300 °C v oxidační atmosféře nebo nad 1000 °C v neoxidační atmosféře k reakci mezi vlákny a maticí a vytvářejí se kovové karbidy, čímž se výrazně snižuje výtěžný účinek. Tento problém lze řešit metalizováním např. niklem, jako vlákna CYCOM fy American Cyanamid, nebo keramizováním povrchu vláken, cena je však značná (např. povlak SiC na C-vlákna stojí 40 \$/kg).

Produkční kapacity a spotřeba C-vláken ze smol

Produkční kapacity až do nedávna zahrnovaly převážně běžná (GPG) vlákna s pevností pod 1 GPa a s modulem kolem 40 GPa (asi 800 t v r. 1986 fa Kureha), která nemohou být užita pro špičkové kompozity (letadla, sportovní nářadí apod.), vyžadující současně vysokou pevnost a specifický modul. Jejich užití se soustřeďuje především na průmyslové tepelně odolné materiály (vakuové pece, pece s inertní atmosférou), těsnění, na uhlíkové výrobky (C-C kompozity pro brzdy, výztuž grafitových elektrod pro výrobu oceli), baterie (elektrody), vyztužené plasty (kluzné materiály, elektromagnetické kryty, povrchovou vrstvu elektrolytických lázní) a pro náhradu azbestu (krytina, třecí materiály, ložné desky, těsnění). Protože však surovina je levná a dostupná ve velkých množstvích, karbonizovatelný výtěžek je vysoký (85 % proti 45 % u PAN) a byly již překonány potíže s dosažením vyšší pevnosti, očekává se v současném období neobyčejně rychlý rozvoj výroby, a tím i snížení ceny na 20 až 15 \$/kg proti 72 \$/kg u vlákna Thorne 25). Pro automobilový průmysl, kde se očekává v budoucnu největší spotřeba, je však i tato cena vysoká a hromadné uplatnění těchto vláken lze zde očekávat, až cena poklesne asi na 5 \$/kg.

Na druhé straně, např. ve stavebnictví, použít C-vláken ze smol jako výztuže betonu (v množství 2—4 % hm.) již umožnilo ekonomické vytvoření vodivých prvků (stěn, podlah),

příčemž se dosáhlo současně 5—10krát větší tahové pevnosti, 20—30krát větší tuhosti a snížení hmotnosti.

Vysokomodulová vlákna ze smol se dosud vyráběla jen u fy *Amoco Chemical Corp.* (*Union Carbide*) s kapacitou asi 240 t/r, avšak jejich neobyčejně vysoká cena (1000 \$/kg pro *Thornel P-75* a 4500 \$/kg pro *P-100*) umožnila využití jen pro speciální aplikace, jako trysky letadel (nízká pevnost, vysoký modul, bezvadná odolnost proti oxidaci) a nepředpokládá se zatím velký růst jejich spotřeby. Proti tomu se

High Purpose Grade) vláken ze smol s vlastočekává nástup vysokokvalitních (*HPG*-nostmi stejnými jako běžná vlákna z *PAN* (*GPG*) za podstatně nižší cenu. Výrobu C-vláken ze smol již zahájilo nebo chystá více než 10 dalších výrobců, vesměs v Japonsku (tab. V), u dalších 10 firem je ve stadiu výzkumu a vývoje (*Sumimoto Chemical, Nito Bosek, Teijin, Sumimoto Metal Industries, Koba Steel, Mitsui Mining, C. M. T. — Development, Fuji Oil, ZCHV Svit*) [9, 13].

Tabulka V

Výrobní kapacity C-vláken ze smol (konec r. 1987) [4, 5, 6, 7, 10, 15]

Země	Výroba	Surovina	Druh vláken (obchodní název)	Počátek výroby	Výrobní kapacita ročně (t)
Japonsko	Kureha Chemical Industry	ropný dehet	GPG („Kureka“)	1970	800
	Mitsubishi Chem.	uhelný dehet	HPG	1985	3000
	Osaka Gas+Daippon Ink et Chemicals	uhelný dehet	HPG	1987	500
	Kawasaki Steel	uhelný dehet	HPG	1986	500
	Nippon Steel+Shimittetsu Chemicals	uhelný dehet	GPG	1985	12
	Nippon Carbon	uhelný dehet	HPG	1986	1,2
	Toa Nenryo Kogyo	uhelný dehet	GPG	1985	10
	Nippon Oil	uhelný dehet	HPG	1985	24
	Kashima Oil	ropný dehet	HPG	1988	120
	Idemitsu Oil	ropný dehet	HPG	1986	24
	Mitsubishi Oil	ropný dehet	HPG	1988/89	1000
	Fuji Oil	ropný dehet	GPG	1984	5
		ropný dehet	HPG	1985	10
	ropný dehet	HPG	1985	1	
	ropný dehet	HPG	1987	10	
	ropný dehet	GPG	1985	40	
	ropný dehet	HPG	1986		
USA	Amoco Chemicals Corp. (Union Carbide)	ropný dehet	HPG („Thornel“)	1975	240
	Ashland Oil	ropný dehet	GPG (Cerberflex)	1985	?
	Du Pont	ropný dehet	HPG	1985	?
Celkem svět			GPG		3062
			HPG		1315
					(2387 v r. 1990)

Trendy spotřeby C-vláken ze smol

Rozvoj spotřeby C-vláken ze smol závisí převážně na vývoji jejich ceny. V současném období řada společností provádí intenzivní výzkum a vývoj, zaměřený jak na zlepšení vlastností, tak na snížení výrobních nákladů, a předpokládá se, že nejpozději do 1990—1995 budou překonány dosavadní největší problémy s čištěním, stejnorodostí výrobků a tažením dlouhých vláken. Je zřejmé, že po odstranění těchto potíží a zavedení plánovaných velkovýrob (v rozsahu asi 20 000 t/r) se cena *GPG* vláken bude pohybovat v rozmezí 10—15 \$/kg a cena *HPG* dosáhne úrovně 20 \$/kg. To umožní široké uplatnění C-vláken ze smol ve stavebnictví (kolem r. 1990) a v automobilovém průmyslu (kolem r. 1995), což vyvolá další strmý vzrůst výroby.

Vlastnosti C-vláken ze smol a trendy vývoje

Vlastnosti běžně vyráběných a vývojových C-vláken ze smol, která mohou při nižší ceně nahradit běžná C-vlákna z *PAN*, jsou uvedeny v tab. VI.

Původní výrobní proces C-vláken ze smol je naznačen na obr. 5 [10]. Přinášel značné problémy při výrobě dlouhých vláken s tažností přes 1,5 %, vláken s vysokou pevností (přes 3 GPa) při vysokém modulu, a zejména v dosažení stejnorodosti (reprodukovatelnosti) výroby. Výroba vysokopevných vláken u všech výrobců je dnes založena na nové technologii (1981), známé jako metoda *GIRI* (*Government Industrial Research Institute, Kyushu, Japonsko*) [13], (obr. 6), podle níž se surový dehet hydrogenuje a krátce vystaví vysoké teplotě. Další modifikace této metody (1985) podstatně

Tabulka VI
Některé vlastnosti C-vláken ze smol

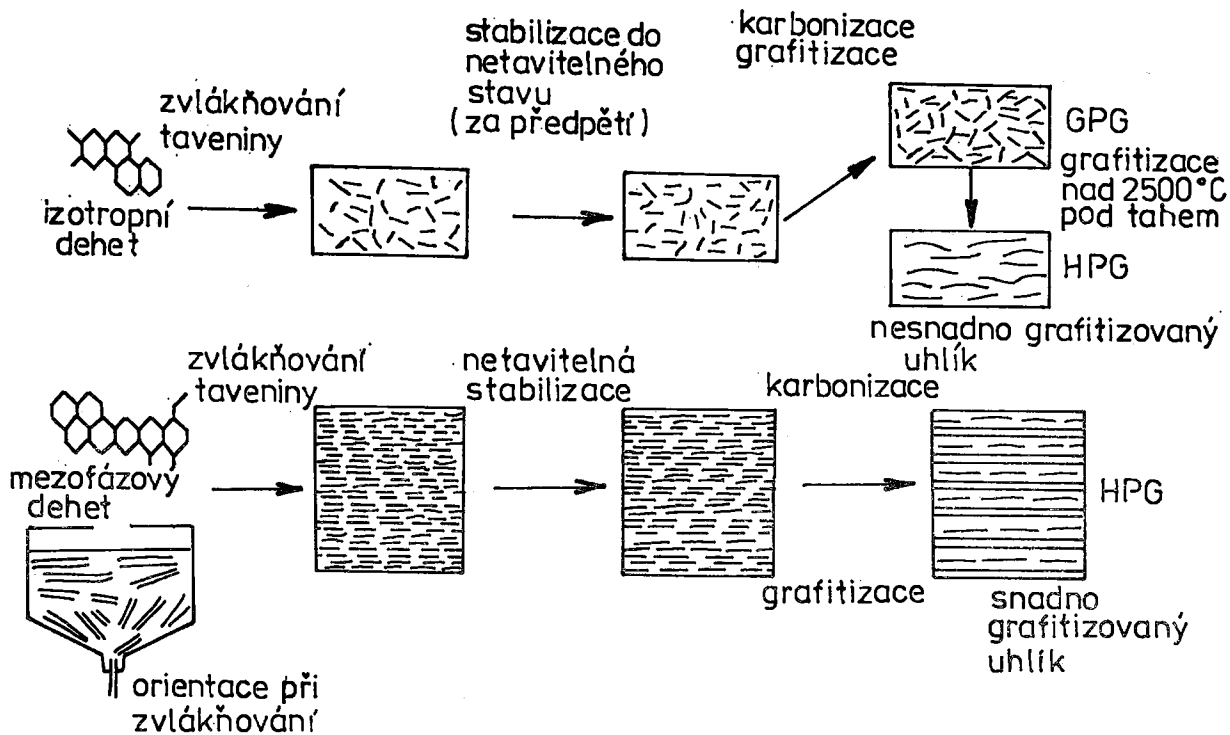
Druh	Typ	Pevnost v tahu (GPa)	Modul pružnosti v tahu (GPa)	Tažnost (%)	Hustota (g/cm ³)	Měrný vnitřní odpor (μΩ.m)	Teplota počátku oxidace (°C)*	Průměr (μm)	Přibližná cena (\$/kg)	Délkový druh
A. Běžná výroba										
Kureka	T 101 F	0,79	33	2,4	1,85	150	310	12,5	20	krátká
	T 101 S	0,72	32	2,2	1,85	150	310	14,5		
	T 101 T	0,59	30	2,0	1,85	150	310	18		
	T 201 F	0,89	33	2,1	1,57	50	390	12		
	T 201 S	0,59	30	2,1	1,57	50	390	14,5		
Thornel P	P 25	1,3	170	0,9	1,9	13			72 150— 220 1000 4500	dlouhá
	P 55	1,9	380	0,5	2,0	7,5				
	P 75	2,1	520	0,4	2,0	5				
	P 100	2,4	690	0,3	2,2	—				
	P 120	2,2	827	0,3						
Mitsubishi Chem. Ind.	X 20	1,96	196	1,0	2,0				55—60	krátká
	X 24	>2,94	235	1,3	2,1					
	X 43	>2,94	421	0,8	2,1					
	X 50	>2,94	490	0,7	2,1					
	X 70	>2,94	686	0,6	2,1					
	T 25	4,21	245	0,4	2,0					
	T 80	3,50	800	0,4	2,1					
Carboflex		0,69	41,3						24	krátká
B. Vývojové výrobky										
Osaka Gas	GPG	0,8—1,2	—	>2,0						krátká dlouhá
	HPG	2,0—3,0	150—300	1,5 (E=350) 0,7 (E=500)						
Nitto Boseki	HPG	2,3—3,5	200—600							dlouhá
Nippon Steel Group	HPG	3,0	500							dlouhá
Kawasaki Steel	GPG	0,8—1,0	40—50	2,0						krátká dlouhá dlouhá
	MPG**)	2,0—2,5	150	1,5						
	HPG	>3,0	>400	>0,8						
Koba Steel	GPG	0,8—1,0	60—100	—						krátká
	MPG**)	3,5—4,0	500—600							
	HPG	2,8—3,0	800—900							
Nippon Oil	HPG	3,0	700							krátká
Toa Nenryo Kogyo	HPG	3,0 2,9	240 700							krátká
Kashima Oil	HPG	3—3,5	500—600	0,5—0,6						dlouhá
Fuji Oil	GPG	>1,0	>35	2,0						krátká
	MPG**)	>1,5	>50	3,5						
	HPG	>3,0	250—700	—						
Mitsubishi Oil	HPG	>3,0	500—700	1,0						krátká
Nippon Carbon	HPG	3,0	400—500							krátká

* teplota, při níž nastává ztráta hmotnosti 1 % po 24 h

** středně kvalitní vlákna (MPG — Medium Purpose Grade)

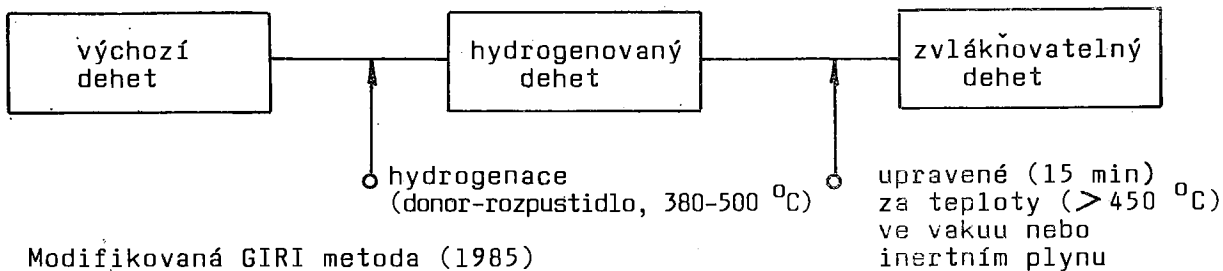
snížily cenu zpracování a umožnily výrobu vláken s vysokou tažností (nad 2 %) [11] (obr. 6). Tímto způsobem se získají vlákna s pev-

ností 2,5—4,0 GPa při tažnosti 2—2,6 % a s libovolným modulem podle stupně karbonizace či grafitizace.

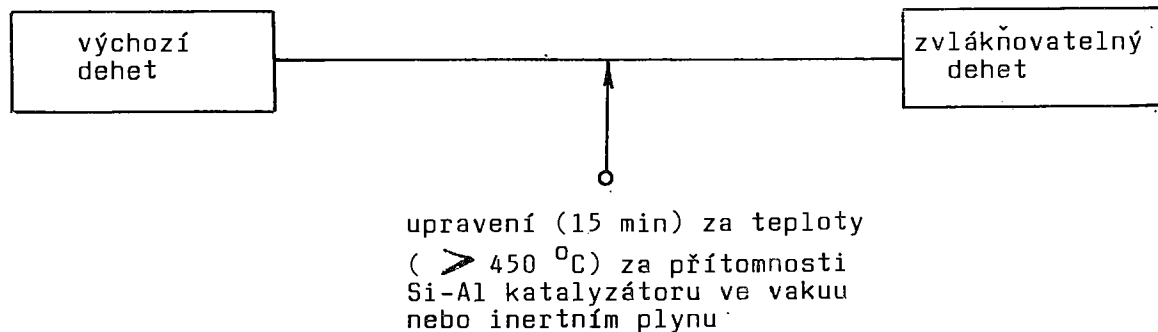


Obr. 5 — Proces výroby C-vláken ze smol

Metoda GIRI (1981)



Modifikovaná GIRI metoda (1985)



Obr. 6 — Nové metody přípravy dehtu pro zvláknění

Závěr

Uhlíková vlákna se v současném období prudce vyvíjejí jak ve směru zlepšení vlastností, tak co objemu výroby. Tento trend lze očekávat i v budoucím období. Dlouhá C-vlákna ze

smol začnou cenově konkurovat běžným (GPG) C-vláknům z PAN po r. 1995, i když ve špičkových kompozitech úloha C-vláken z PAN s vysokou pevností (zejména nad 4 GPa) zůstane nezastupitelná také s ohledem na to, že C-vlákna ze smol mají a budou vždy mít vý-

razně nižší smykovou pevnost a lamináty s nížší mezilaminární pevnost. Je zřejmé, že výroba obou druhů vláken se bude rozvíjet vedle sebe, přibližně se stejnými přírůstky, a oba druhy se budou navzájem vhodně doplňovat k vytvoření hybridních, cenově výhodných výrobků. Zpomalit tento vývoj by mohl pouze rozvoj výroby jiných anorganických vláken s lepšími vlastnostmi a za nižší cenu.

Literatura

1. BACON, R., Applied Physics, 31, 1960, s. 383,
2. European Plastics News, 11, 1984, s. 36.
3. KELLY, A. — RABOTNOV, Y. N.: Fabrication of Composites. In: Handbook of composites, Vol. 4, Amsterdam 1983.
4. LUBIN, G.: Handbook of composites, New York 1982.
5. Handbook of fillers and reinforcements for plastics. New York 1978.
6. HARESCENGH, R. I.: Composites — The way ahead, In: Proc. Vith ICCP, London 1987, s. 5.14.

7. High performance fibers reinforcements. [Výzkumná zpráva.] USA, Battelle 1985.
8. ASHIDA, K. — KOGYO — ZAIRYO, 31, 1983, s. 33.
9. BOSSU, J. — du BRIENS, G. — LISSAC, P.: Looking ahead for materials and process, Amsterdam 1987.
10. New development in advanced composites for the 90's. [Výzkumná zpráva.]. Tokyo, Toray Research Center 1986.
11. Nikkei Sangyo Schinbun. Tokyo 1985.
12. UEDA, N.: Special lecture for the Japan Soc. for Composite Materials. Tokyo 1984.
13. OTANI, A. et al.: 19th Carbon Material Summer Seminar, Tokyo 1981.
14. NISHIOKA, T. — MURAYAMA, K. — MATSUBARA, I.: 1st Composite Materials Symp. Tokyo 1975.
15. Firemní literatura 1986—1987.

O autorovi

Ing. 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.

MLETÍ PRYZE VE ŠNEKOVÉM VYTLAČOVACÍM STROJI

JAROSLAV JANÍK, LIBUŠE BOUŠKOVÁ (Výzkumný ústav gumárenské a plastikářské technologie, Gottwaldov)

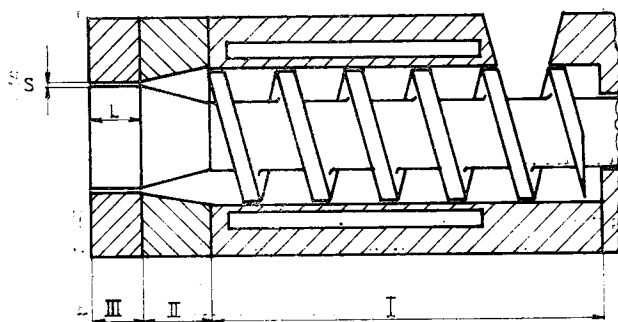
[Redakci došlo: 22. 8. 1988; lektor: ing. Karel Špaňhel]

V článku jsou uvedeny výsledky laboratorních zkoušek mletí pryžového odpadu na bázi NBR o tvrdosti 70 Sh v jednošnekovém vytlačovacím stroji. Cílem experimentu je ověření nového principu mletí stanovením množství pryžového prášku s velikostí částic pod 0,5 mm v produktu.

Úvod

Průvodním jevem gumárenské výroby je vznik pryžových technologických odpadů rozdílné kvality i kvantity. Za jeden z perspektivních způsobů jejich využití se považuje přidávání recyklovaného odpadu do kaučukových směsí ve formě jemného pryžového prášku. Klasické způsoby mletí pryžových odpadů neposkytují uspokojivé výsledky zejména z hlediska obsahu jemných pryžových částic ve finálním produktu. Proto se hledá nový způsob, jehož produktem bude právě jen pryžový prášek s velikostí částic, které propustí síto s otvory 0,5×0,5 mm (dále jen <0,5). Takovým novým způsobem je mletí pryžového materiálu ve vytlačovacím stroji za normálních teplot.

K realizaci laboratorních zkoušek a k ověření nového principu byl upraven gumárenský jednošnekový vytlačovací stroj s průměrem šneku $D = 60$ mm a délkou $5 D$. Úpravu schematicky znázorňuje obr. 1.



Obr. 1 — Schematické znázornění úpravy vytlačovacího stroje $\varnothing 60 - 5 D$

Z hlediska pracovního procesu byly vytvořeny na šneku tři pracovní zóny.

Zóna I představuje závitovou část šneku určenou pro vyvození axiálního posuvu materiálu a potřebného tlaku k jeho průchodu zónou II a III.

Zóna II je přechodová část ve tvaru kuželových náběhů mezi závitovou částí šneku a zónou III, kterou tvoří šterbina. Její rozměry jsou určeny délkou L a světlostí S . Takto upravený vytlačovací stroj byl vybaven vodním chlazením šneku a pracovního válce v prostoru závitové části šneku. Zóny II a III nebyly chlazeny.

Podmínky experimentálních zkoušek

Před zahájením experimentálních zkoušek jsme vypracovali rozvahu o parametrech působících na mletí pryžového materiálu ve vytlačovacím stroji. Jejím cílem bylo stanovení stejných podmínek pro všechny zkoušky a minimalizace jejich počtu bez zkrácení výsledků. Jednotlivé parametry jsme rozdělili do dvou skupin:

1. konstrukční: konstrukce závitové části šneku
konstrukce ploch a délka přechodové zóny
rozměry šterbiny S, L
2. technologické: otáčky šneku
druh materiálu
teplota materiálu na vstupu
rozměry dávkovaného materiálu
množství dávkovaného materiálu
přítomnost separačních prostředků v materiálu
teplotní režim mletí.