

Stabilizace teflexu

M. PETERKA

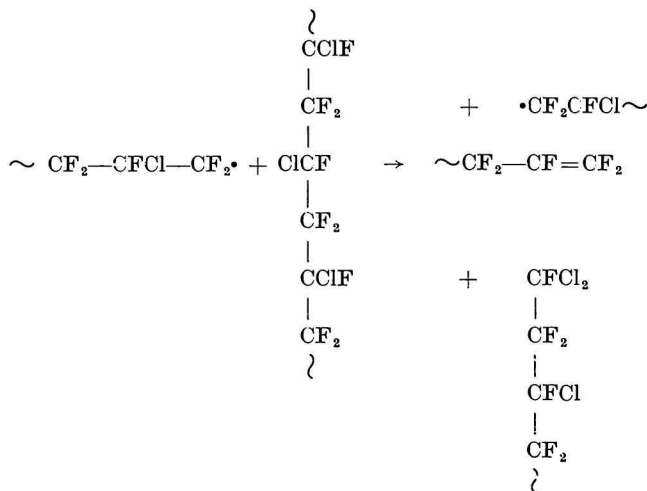
Státní vyzkumný ústav materiálů a technologie, Praha

Polytrifluorchlorethylen je jednou z nejdůležitějších plastických hmot obsahujících fluor. Má výhodné vlastnosti pro technické účely, důležitá je zejména jeho dobrá tepelná stálost, chemická odolnost a velmi dobré elektroizolační vlastnosti.

Rozbor problému

V souvislosti se zaváděním výroby polytrifluorchlorethylenu (teflexu) v ČSSR byly v SVÚMT sledovány otázky spojené s realizací hlavních technologií zpracování tohoto polymeru na různé druhy výrobků [1, 2]. Zpracování polytrifluorchlorethylenu lisováním, vytlačováním a zejména vstřikováním je náročnější než u jiných plastických hmot. Je to způsobeno tím, že tento polymer má teplotu tání blízkou teplotě, při které začíná degradace jeho makromolekul, a tavenina polymeru má velmi vysokou viskozitu, která je při podmínkách zpracování podstatně vyšší než u jiných termoplastů. K dalším potížím dochází při ochlazování taveniny v důsledku krystalizace materiálu. Značný obsah sferolitů způsobuje křehkost výlisků a vznik vnitřních pnutí, která mohou být příčinou samovolného praskání výlisků [3].

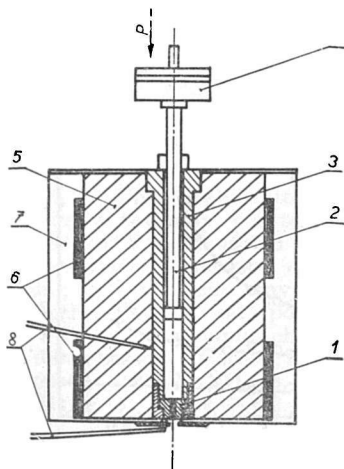
Zvyšováním teploty viskozita taveniny klesá, ale již při teplotě 250 °C, kdy je viskozita materiálu stále ještě příliš vysoká pro vytlačování nebo vstřikování, není polymer dostatečně stabilní a začíná jeho pomalé odbourávání na směs tuhých, kapalných a plynných degradačních zplodin [4]. Při tepelném rozkladu polytrifluorchlorethylenu dochází v různých místech uhlíkového řetězce k štěpení vazeb C—C a přenosu atomů chloru podle schématu:



Odbourávání polytrifluorchlorethylenových řetězců vede k urychlení krystalizace a způsobuje zhoršení mechanických vlastností výlisků, zejména zvýšení křehkosti, tmavnutí a vznik bublin ve výlisech. Aby se zabránilo tvorbě nízkomolekulárních látek, vznikajících při tepelné degradaci, a potlačila se krystalizace, jsou některými výrobci dodávány polymery trifluorchlorethylenu, obsahující malý podíl kopolymerizační složky, regulující místa praskání řetězců. Je to například Fluorothene, KEL-F (USA) a Hostafion C 2 (NSR). Teflex vyráběný v ČSSR neobsahuje žádné kopolymerizační složky a je čistým polymerem trifluorchlorethylenu. Proto bylo naším úkolem vyhodnotit vliv přídavku některých aktivních látek na tepelnou stabilitu teflexové taveniny a vypracovat vhodný způsob stabilizace, který by inhiboval degradaci molekulové váhy během zpracování.

Experimentální část

Při zpracování je polymer ve formě taveniny určitou dobu vystaven účinku vysoké teploty, která v něm podle stability polymeru způsobuje degradační změny. Pro kvantitativní hodnocení těchto změn sa nám po vyzkoušení řady metodik nejlépe osvědčil postup využívající výtlačný plastometr. Při této metodě je pomocí výtlačného plastometru, vyrobeného podle ASTM [5], sledována v závislosti na čase výtoková rychlost taveniny polymeru vytlačovaného konstantním zatžením tryskou plastometru o definovaných rozměrech při zvolené pracovní teplotě (obr. 1). Během zkoušky byl polymer vytékající z trysky vždy v určitých časových intervalech odebírán a vážen a získané výsledky byly vyhodnocovány graficky jako závislost výtokové rychlosti, vyjádřené v mg/min., na době tepelné expozice polytrifluorchlorethylenové taveniny v plastometru. Výsledky získané tímto stanovením lze podle vztahů uvedených v literatuře převést na změny viskozity taveniny v závislosti na čase, vyjádřené v poisech [6, 7].



Obr. 1. Schema přístroje pro stanovení „indexu tekutosti“.

1. tryska; 2. píst; 3. pouzdro; 4. závaží; 5. válcové hliníkové těleso; 6. topné pásy; 7. izolace ze skelné vaty; 8. čidla regulace a registrace teploty.

Délka trysky 8 mm; vnitřní \varnothing trysky 2,10 mm; vnější \varnothing pouzdra 9,60 mm; \varnothing čela pístu 9,50 mm; tlak na píst 17,30 mm.

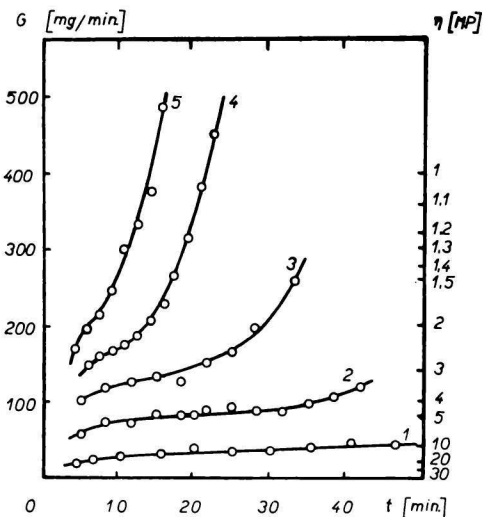
Jelikož viskozita taveniny plastických hmot je v úzkém vztahu k molekulové váze polymeru, lze podle změn viskozity posuzovat s dostatečnou přesností stabilitu zkoušeného polymeru při sledované pracovní teplotě. Směrnice křivek vyjadřujících závislost vytlačeného množství taveniny na čase jsou úměrné rychlosti poklesu molekulové váhy polymeru. Jsou-li směrnice nulové, k degradaci nedochází, při vysokých hodnotách směrnice polymer rychle degraduje.

Běžně vyráběné polymery trifluorchlorethylenu mají při teplotě 265 °C výtokovou rychlost okolo 1—200 mg/min. při zatížení pístu přístroje 17,3 kg/cm², měřeno 5 minut po vložení zkoušeného vzorku do temperační komůrky. Tyto výtokové rychlosti odpovídají viskozitě taveniny 1—100 megapoisů při 265 °C.

Stabilizační zkoušky

Ke zkouškám stabilizace byl použit polytrifluorchlorethylen, vyrobený Výzkumným ústavem makromolekulární chemie Brno pod označením teflex F 2. Teflex F 2 byl charakterizován ZST 283 sekund, NST 284 °C a indexem tekutosti (Flow Index) 65 mg/min. Závislost vytlačeného množství (viskozity taveniny) teflexu F 2 na teplotě je znázorněna na obr. 2. Z obrázku vyplývá, že tento materiál, který má podobné vlastnosti jako jiné šarže teflexu, při teplotách zvláště nad 265 °C degraduje.

Podle zkušeností získaných i u jiných polymerů lze účinek vysoké teploty při zpracování snížit přidávkem malého množství vhodných aktivních látek. Za tímto účelem jsme vyzkoušeli řadu různých anorganických kysličníků a solí, které by mohly přijít jako stabilizátory v úvahu. Odvážené množství sledovaných látek bylo k teflexovému prášku přidáváno ve formě roztoku ve směsi vody s ethanolem v poměru 2 : 1 až 4 : 1. Po důkladném promíchání byl teflexový prášek, ve kterém bylo dokonale rozptýleno zkoušené činidlo,



Obr. 2. Závislost viskozity taveniny teflexu F 2 na teplotě.

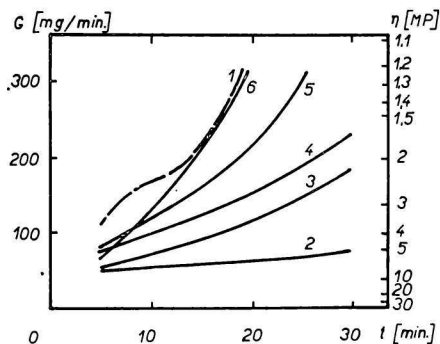
G — vytlačené množství taveniny v mg/min.; η — viskozita taveniny v megapoisech; t — čas od počátku zkoušky v minutách.

Zkušební teploty: 1. 250 °C; 2. 265 °C; 3. 275 °C; 4. 285 °C; 5. 295 °C.

vysušen při 90 °C a potom 1 hodinu při 190 °C, aby z něj byly odstraněny všechny těkavé složky, které by mohly ovlivňovat průběh zkoušky. Hodnocení vlivu přidané látky na průběh změny viskozity teflexové taveniny bylo prováděno v plastometru při 285 °C, což je teplota, při které u běžného nestabilizovaného teflexu dochází již k rychlé degradaci molekulové váhy a poklesu viskozity taveniny. Sušení je před zkouškou i u čistého teflexu nezbytně nutné, neboť již malé stopy vlhkosti a těkavých nečistot urychlují degradaci a vznik bublin. Sušení se nesmí neúměrně prodlužovat, neboť dlouhodobé vystavení na teplotu blízkou 200 °C též zhoršuje stálost polymeru.

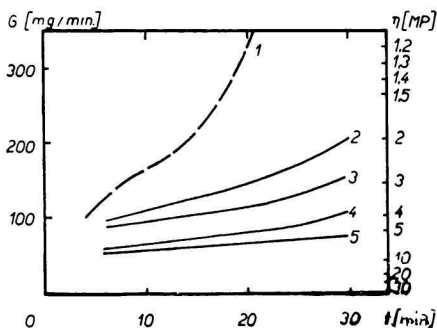
Na obr. 3 je znázorněn vliv některých zkoušených aktivních látek na změnu viskozity teflexové taveniny v závislosti na době prodlevy při 285 °C ve výtlačném plastometru. Čárkovaná křivka platí pro čistý teflex F 2, který vykazuje ze zkoušených vzorků nejrychlejší pokles viskozity, vytlačený polymer je postupně nahnědlý, hnědý až černý. Z přidaných látek má na snížení degradace nejlepší vliv dusitan, všechny uvedené látky s výjimkou kysličníku chromového účinkují zároveň jako stabilizátory zbarvení polymeru. Největší bělicí účinek má chlorečnan sodný, který však při vyšších teplotách způsobuje vznik drobných bublinek uzavřených ve hmotě výlisku.

Kromě dusitanu sodného byly zjištěny význačné stabilizační účinky též u bromičnanu draselného (obr. 4), který je výhodný zejména při delších teplotních expozicích. Jelikož však bromičnan samotný nestabilizuje dostatečně



Obr. 3. Vliv stabilizátorů na průběh viskozity taveniny při teplotní expozici u teflexu F 2. Zkušební teplota 285 °C. G — vytlačené množství taveniny v mg/min.; η — viskozita taveniny v megapoisech; t — čas od počátku zkoušky v minutách.

1. teflex bez stabilizátoru; 2. teflex + 0,1 % NaBrO₃ + 0,1 NaNO₂; 3. teflex + 0,1 % NaNO₂; 4. teflex + 0,1 % NaClO₃; 5. teflex + 0,2 % CrO₃; 6. teflex + 0,2 % NaNO₂.



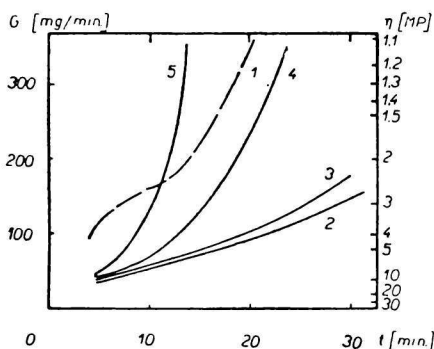
Obr. 4. Vliv bromičnanu na stabilitu taveniny teflexu F 2. Zkušební teplota 285 °C.

G — vytlačené množství taveniny v mg/min.; η — viskozita taveniny v megapoisech; t — čas od počátku zkoušky v minutách.

1. teflex bez stabilizátoru; 2. teflex + 0,05 % KBrO₃; 3. teflex + 0,1 % KBrO₃; 4. teflex + 0,1 % KBrO₃ + 0,1 % NaNO₂; 5. teflex + 0,1 % KBrO₃ + 0,1 % KClO₃.

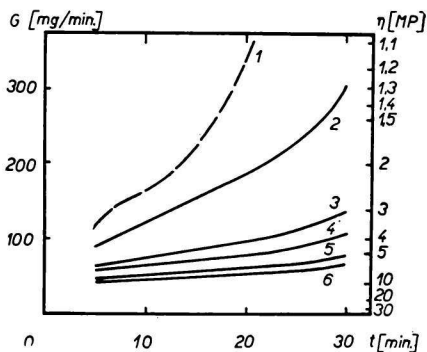
barvu polymeru, kombinovali jsme jej s některými dalšími stabilizátory, například s dusitanem sodným nebo chlorečnanem draselným. Při použití směsi bromičnan—dusitan v uvedené koncentraci neobsahoval teflex ani po 50 minutách při 285 °C bublinky a byl bezbarvý [10].

Stabilizační účinek závisí kromě druhu činidla do značné míry též na jeho koncentraci v teflexové tavenině. Se zvyšující se koncentrací se účinek některých látek na potlačení degradace snižuje (dusitany, obr. 5), jiných zvětšuje (směs bromičnan—dusitan, obr. 6). Jelikož příliš vysoký přídavek stabilizátoru způsobuje ve výliscích opalescenci nebo bílý zákal, nemá celkový přídavek stabilizátorů překročit 0,4 %.



Obr. 5. Vliv dusitanu na stabilitu taveniny teflexu F 2. Zkušební teplota 285 °C. G — vytlačené množství taveniny v mg/min.; η — viskozita taveniny v megapoisech; t — čas od počátku zkoušky v minutách.

1. teflex bez stabilizátoru; 2. teflex + 0,05 % NaNO_2 ; 3. teflex + 0,1 % NaNO_2 ; 4. teflex + 0,2 % NaNO_2 ; 5. teflex + 0,5 % NaNO_2 .



Obr. 6. Stabilizace teflexu F 2 směsí $\text{KBrO}_3 + \text{NaNO}_2$ 1 : 1. Zkušební teplota 285 °C.

G — vytlačené množství taveniny v mg/min., η — viskozita taveniny v megapoisech; t — čas od počátku zkoušky v minutách.

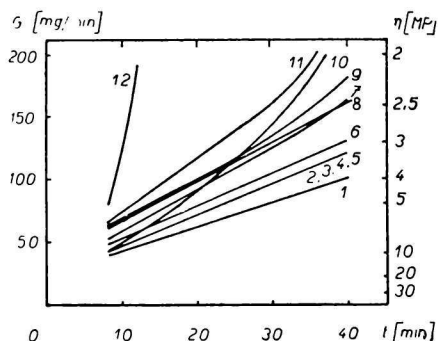
1. teflex bez stabilizátoru; 2. teflex + 0,05 % směsi; 3. teflex + 0,1 % směsi; 4. teflex + 0,2 % směsi; 5. teflex + 0,3 % směsi; 6. teflex + 0,4 % směsi.

Vliv konstrukčních kovů

Na stabilitu teflexu mají v roztaveném stavu vliv též některé konstrukční kovové materiály. Též degradační zplodiny vznikající odbouráváním teflexu reagují s kovy a poškozují jejich povrch. Jelikož tyto otázky úzce souvisí s volbou materiálu pro výrobu tavících komor, součástí vytlačovačích strojů a nástrojů přicházejících do styku s teflexem za vysokých teplot při jeho zpracování, zjistili jsme pomocí plastometru vliv různých kovů na stabilitu teflexu. Pracovní postup při sledování změn viskozity byl stejný jako při hodnocení stabilizátorů. Vzorke ke zkouškám byly připravovány promícháním vysušeného teflexového prášku stabilizovaného směsí 0,1 % bromičnanu + 0,1 %

dusitanu s 0,5 % vah. hodnoceného kovu, který byl k teflexovému prášku přidáván v podobě prášku o zrnitosti 60—100 μ , aby byl zachován přibližně stejný styčný povrch obou materiálů.

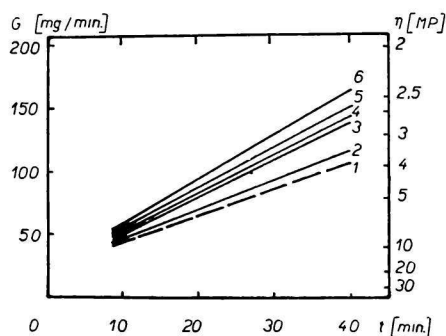
Získané výsledky dovolují velmi dobře klasifikovat jednotlivé kovy z hlediska ovlivnění degradace teflexu během jeho zpracování. V praxi bude jejich účinek však podstatně menší, neboť celkový povrch například tavicí komory, přicházející do styku s roztaveným teflexem při teplotách, při kterých dochází k jeho odbourávání, je podstatně menší, než to bylo v případě jemně rozptýleného kovového prášku (obr. 7).



Obr. 7. Vliv práškových kovů na stabilitu taveniny teflexu F 2 stabilizovaného směsí 0,1 % KBrO_3 + 0,1 % NaNO_2 . Zkušební teplota 285 °C.

G — vytlačené množství taveniny v mg/min.; η — viskozita taveniny v megapoisech; t — čas od počátku zkoušky v minutách.

1. teflex + 0,5 % W; 2. teflex + 0,5 % FeSi; 3. teflex bez práškového kovu;
4. teflex + 0,5 % fosforečného bronzu; 5. teflex + 0,5 % Mo; 6. teflex + 0,5 % Ni;
7. teflex + 0,5 % Cr; 8. teflex + 0,5 % C; 9. teflex + 0,5 % Fe; 10. teflex + 0,5 % Zn;
11. teflex + 0,5 % Al; 12. teflex + 0,5 % Cu.



Obr. 8. Vliv konstrukčních ocelí na stabilitu taveniny teflexu F 2 stabilizovaného směsí 0,1 % KBrO_3 + 0,1 % NaNO_2 . Zkušební teplota 285 °C.

G — vytlačené množství taveniny v mg/min.; η — viskozita taveniny v megapoisech; t — čas od počátku zkoušky v minutách.

1. teflex bez práškového kovu; 2. teflex + 0,5 % AK-1; 3. teflex + 0,5 % BEV-2;
4. teflex + 0,5 % Poldi Stabil; 5. teflex + 0,5 % 11300; 6. teflex + 0,5 % AKC.

Podle účinku na teflexovou taveninu lze sledované kovy rozdělit do čtyř základních skupin:

a) kovy způsobující při zpracovatelských teplotách rychlou degradaci molekulové váhy roztaveného teflexu — měď,

b) kovy urychlující degradaci — hliník, zinek, železo, chrom, nikl,

c) inertní kovy a slitiny — molybden, ferosilicium, fosforečný bronz,

d) kovy se stabilizačním účinkem — wolfram.

Vzorky obsahující měď se při teplotě zkoušky rychle rozkládají, tmavnou,

jsou křehké a obsahují velký počet bublin. Též železo, zinek a hliník způsobují při delších teplotních expozicích vznik bublinek, ukazujících na plynné rozkladné zplodiny.

Na obr. 8 je znázorněn vliv některých druhů konstrukčních ocelí, přicházejících v úvahu pro výrobu tavicích komor na stabilitu teflexové taveniny, zjištěný opět po promíchání jejich prášku o definované velikosti částic se stabilizovaným teflexem F 2. Ze zkoušených ocelí byl nejlepší materiál AK-1, tepelný rozklad nejvíce ovlivňuje ocel AKC. Tento poněkud překvapivý výsledek byl potvrzen sledováním vzorků AKC tuzemského i zahraničního původu.

Z hlediska odolnosti vůči degračním zplodinám, zjištěné na zpracovatelských zařízeních při dlouhodobém provozu, nejlépe vyhověl chrom, též koroze AK-1 a AKC probíhá pomalu. Naproti tomu mají vůči roztavenému teflexu malou odolnost povlaky niklu, které černají a brzy se odlupují.

Elektrické vlastnosti stabilizovaného teflexu

K zlepšení stálosti teflexové taveniny během zpracování je nejvýhodnější stabilizace směsí bromičnanu draselného a dusitanu sodného. Jelikož přísádek stabilizátoru by se mohl projevit nepříznivě na některých elektrických vlastnostech výlisků, zjistili jsme základní elektrické vlastnosti teflexu stabilizovaného 0,1 % KBrO_3 + 0,1 % NaNO_2 a porovnali je s vlastnostmi za jinak stejných podmínek vyrobených desek ze západoněmeckého Hostafionu C 2.

Zkušební vzorky pro stanovení byly vyrobeny lisováním v uzavřeném nástroji při 235 °C, době spékání 2 minuty bez tlaku a 2 minuty pod tlakem 100 kg/cm². Teflexové kotouče o průměru 140 mm a tloušťce 1,5 mm byly před zkouškami kondicionovány 24 hodinovým varem ve vodě, aby se mohla uplatnit případná nasáklivost, způsobená stabilizátorem. Získané výsledky byly shrnuty do tab. 1 a 2, ze kterých vyplývá, že elektrické vlastnosti stabilizovaného teflexu a Hostafionu C 2 jsou prakticky stejné a potvrzují, že přidané stabilizátory neovlivňují nepříznivě hodnoty elektrických vlastností.

Tabulka 1

Elektrické vlastnosti stabilizovaného teflexu a nestabilizovaného Hostafionu C 2

Materiál	Vnitřní izolační odpor $\Omega \cdot \text{cm}$	Povrchový izolační odpor Ω	tg δ při 1 kc/sek.	Dielektrická konstanta ϵ	Průrazná pevnost kV/mm
Hostafion C 2	$> 1 \cdot 10^{13}$	$> 1 \cdot 10^{13}$	0,0039	2,11	23,2
teflex se stabilizátorem	$> 1 \cdot 10^{13}$	$> 1 \cdot 10^{13}$	0,0037	2,15	22,8

Tabulka 2
Závislost $\text{tg } \delta$ na napětí

Materiál	$E = 15 \text{ V}$	$E = 1 \text{ kV}$	$E = 5 \text{ kV}$
Hostaflon C 2	0,0039	0,0113	0,0933
teflex se stabilizátorem	0,0037	0,0120	0,0920

Zkoušky zpracování stabilizovaného teflexu

Účinek stabilizátorů na stabilitu a zpracovatelnost teflexu byl ověřen v praxi při zpracování polymeru lisováním, lisostříkem a vstřikováním. Ke vstřikování teflexu byly použity speciálně vyvinuté indukčně zahříváné tavící komory [1, 2]. Přídavek stabilizátorů bromičnan—dusitan umožnil zpracovávat teflex při teplotách až 300—340 °C, kdy je viskozita taveniny již dostatečně nízká a umožňuje vstřikování i komplikovaných náročných výlisků. Mechanické vlastnosti a vzhled výlisků byl ve všech případech podstatně lepší než u nestabilizovaného teflexu a snížil se pokles molekulové váhy polymeru během zpracování.

Závěr

Viskozita polytrifluorchlorethylenové taveniny je při teplotách mezi teplotou tání a teplotou, při níž dochází k tepelnému rozkladu, podstatně vyšší než u běžných termoplastů. Tím vznikají obtíže při některých zpracovatelských technologiích, vyžadujících dobrou tekutost taveniny. Aby bylo umožněno zpracování polymeru vytlačováním a vstřikováním při vysokých teplotách, při nichž se viskozita taveniny snižuje, byl sledován pomocí výtlačného plastometru vliv přídavku malého množství některých anorganických látek na stabilitu viskozity teflexové taveniny v závislosti na době teplotní expozice [8—10].

Rychlost degradace molekulové váhy teflexu během zpracování lze snížit přídavkem dusitanů, chlorečnanů, bromičnanů, kysličníku chromového a některých jiných aktivních látek, které blokují volné radikály vznikající při tepelném rozkladu teflexu. Nejlepší výsledky byly dosaženy se směsí 0,1 % $\text{KBrO}_3 + 0,1 \text{ \% NaNO}_2$. Před zpracováním se musí z teflexu odstranit všechny těkavé složky zahříváním na teplotu 190—200 °C. Stabilizace zlepšuje mechanické a nezhoršuje elektrické vlastnosti teflexových výrobků.

Na rychlost rozkladu teflexové taveniny mají vliv též některé kovy, přicházející v úvahu pro výrobu zařízení potřebných k jeho zpracování. Rozklad katalyzuje zejména měď, nepříznivý účinek se projevil u Al, Zn, Fe, Cr.

Z ocelí je z hlediska stálosti viskozity taveniny i z hlediska odolnosti proti korozívním rozkladným zplodinám pro zpracování teflexu nejhodnější AK-1.

Souhrn

Pomocí výtlačného plastometru byl sledován vliv některých aktivních látek na stabilitu polymeračního stupně polytrifluorchlorethylenu československé výroby (teflex) v závislosti na době prodlevy při teplotách, potřebných k jeho zpracování. Optimální účinek na snížení tepelné degradace byl nalezen v směsi bromičnan—dusitan, přidávané k teflexu v množství 0,2—0,4 % vah. Stejnou metodou byl vyhodnocen též vliv různých kovů a ocelí na teflexovou taveninu.

Získané výsledky byly prakticky ověřeny při zpracování reflexu vstřikováním a umožňují výrobu kvalitních výrobků i při vysokých teplotách zpracování.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ТЕФЛЕКСА

М. Петерка

Государственный исследовательский институт материалов и технологии, Прага

Стабилизация тefлекса проверялась на практике при обработке полимера шприц-машинной и литьём под давлением. Для обработки применяли специально построенные печи плавления. Прибавление системы бромат—азотистая соль позволило обрабатывать тefлекс литьём под давлением до температуры 300—340°C. При этой температуре вязкость расплава достаточно мала и можно получать формованные штампованные изделия в весе до 120 г. Механические свойства штампованных изделий во всех случаях были лучше, чем для нестабилизированного тefлекса и деградация полимера при обработке была намного меньше.

Прибавление стабилизаторов не ухудшает электрические свойства тefлекса, которые одинаковы с граничными образцами политрифторхлорэтилена.

STABILISIERUNG VON TEFLEX

M. Peterka

Staatliches Forschungsinstitut für Materialien und Technologie, Praha

Die Stabilisierung von Teflex wurde in der Praxis bei der Verarbeitung des Polymers durch Spritzpressen und Spritzgiessen überprüft. Zur Verarbeitung des Polymers wurden speziell entwickelte Schmelzkammern mit Induktionsheizung verwendet. Der Zusatz des Systems Bromat—Nitrit ermöglichte die Verarbeitung von Teflex durch Spritzgiessen bis zur Temperatur 300—340 °C, wobei die genügend niedrige Viskosität der Schmelze die Erzeugung geformter Pressartikel bis zum Gewicht von 120 g erlaubte.

Die mechanischen Eigenschaften von Pressartikeln waren in allen Fällen besser als bei nichtstabilisiertem Teflex und der Abbau des Polymers bei der Verarbeitung war wesentlich geringer.

Die elektrischen Eigenschaften von Teflex werden durch Zusatz von Stabilisatoren nicht ungünstig beeinflusst; die Werte dieser Eigenschaften sind die gleichen wie bei ausländischen Typen von Polytrifluorchloräthylen.

LITERATURA

1. Peterka M., Kupf L., *Zpracování polytrifluorchlorethylenu I*. Zpráva SVÚMT Z-60-917. SVÚMT 1961.
2. Peterka M., Kupf L., *Zpracování polytrifluorchlorethylenu II*. Zpráva SVÚMT Z-62-1103. SVÚMT 1963.
3. Čegodajev D. D., *Ftoroplasty*. Goschimizdat, Leningrad 1956.
4. Madorsky S. L., *J. Research Nat. Bur. Stand.* **53**, 223 (1955).
5. Norma ASTM D 1430-58 T. American Society for Testing Materials, Baltimore 1958.
6. Dexter F. D., *Modern Plastics* **30**, 125, 192 (1953).
7. Majer J., *Chem. průmysl* **8**, 656 (1958).
8. Peterka M., *Stabilizace polytrifluorchlorethylenu pro zpracování lisováním a vstříkováním*. Materiálový sborník 1961, II. část: *Plastické hmoty*, 95. SVÚMT, Praha 1962.
9. Peterka M., Kupf L., *Zpracování a vlastnosti polytrifluorchlorethylenu*. Materiálový sborník 1961, II. část: *Plastické hmoty*, 113. SVÚMT, Praha 1962.
10. Peterka M., Čs. pat. 98 906 (1960).

Do redakcie došlo 25. 10. 1962
V revidovanej podobe 6. 6. 1963

Adresa autora:

Inž. M. Peterka, Státní výzkumný ústav materiálů a technologie, Praha 3, Opletalova 25.