

Włókna techniczne wzmacniające materiały kompozytowe

M. Fejdyś, M. Łandwajt

Instytut Technologii Bezpieczeństwa "MORATEX"



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Publikacja powstała w ramach realizacji projektu „Nowoczesne technologie dla włókiennictwa. Szansa dla Polski”, nr umowy POIG.01.01.01-00-005/09-00, współfinansowanego przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego

Wstęp

Obecnie postęp technologiczny jest nierozdzielnie związany z inżynierią materiałową, która zajmuje się tworzeniem nowych materiałów. Inżynierowie konstruując innowacyjne materiały opierają się na projektowaniu uwzględniającym warunki eksploatacji oraz obciążenia, którym będzie on poddany. Tym wymaganiom mogą sprostać materiały kompozytowe. Włókna szklane, węglowe, aramidowe, polietylenowe, polipropylenowe i ceramiczne, omówione w tym artykule, zyskały bardzo szerokie zastosowanie przy wzmocnieniu materiałów kompozytowych, zwłaszcza o matrycy polimerowej. Włókno i polimer (matryca) tworzące kompozyt różnią się właściwościami mechanicznymi, cieplnymi oraz charakterem odkształceń i dlatego wzmocnienie polimerów włóknami jest bardzo efektywne. Właściwości kompozytu nigdy nie prezentują sumy czy średniej wartości poszczególnych właściwości jego składników. Generalnie rola matrycy polega na ochronie materiału wzmacniającego, przenoszeniu na niego naprężeń zewnętrznych i nadawaniu żądanego kształtu wytworzonej części kompozytowej, natomiast funkcja materiału wzmacniającego sprowadza się do zapewnienia kompozytowi wysokich właściwości mechanicznych i wzmocnienia matrycy w selektywnych kierunkach.

Prezentowane typy włókien posiadają właściwości pozwalające na ich racjonalne wykorzystanie w projektowaniu wyrobów kompozytowych przeznaczonych do pracy w zróżnicowanych warunkach. Włókna szklane w matrycy polimerowej powszechnie są stosowane w lotnictwie i przemyśle motoryzacyjnym. Można przyjąć, że obok czynnika kosztowego największym atutem włókien szklanych w kompozytach polimerowych jest ich duża zdolność do pochłaniania energii. Włókna węglowe szczególnie znalazły zastosowanie do wyrobów kompozytowych eksploatowanych w wilgoci i przy zmiennych obciążeniach. Do typowych zastosowań włókien węglowych należą materiały kom-

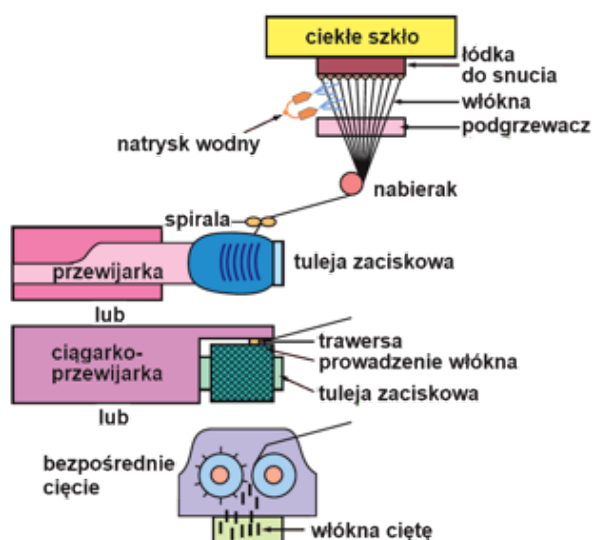
pozytowe stosowane w lotnictwie, na produkty sportowe, m.in. kije do gry w golfa, ramy rowerów oraz liczne artykuły powszechnego użytku, w tym w technice komputerowej. Włókna aramidowe i ceramiczne wykazują bardzo dobre własności użytkowe, jednak z powodu zbyt wysokiej ceny wykorzystywane są przede wszystkim w konstrukcjach, których wyznacznikiem nie jest koszt, lecz prezentowane właściwości. Bez wątpienia rola kompozytów polimerowych będzie ciągle rosła, stanowiąc odpowiedź na rosnące zapotrzebowanie przemysłu [1–4].

1. Włókno

Istnieją dwa podstawowe typy włókien szklanych – E i S. Pierwszy z nich ma gorsze właściwości mechaniczne (sprężyste, wytrzymałościowe, zmęczeniowe, udarnościami, termiczne, reologiczne), ale znacznie niższą cenę niż typ S, który produkowany jest z przeznaczeniem dla przemysłu obronnego. Wśród włókien szklanych można wyróżnić włókna o wysokiej odporności na korozję ECR, o niskiej stałej dielektrycznej D oraz włókna o bardzo wysokiej wytrzymałości z czystej krzemionki lub kwarcu, które mogą być stosowane w wysokiej temperaturze. Ponadto stosowane są włókna klasy A i C, włókna kanalikowe i dwuskładnikowe (Tabela 1) [1].

1.1. Metody wytwarzania

Włókna szklane wytwarzane są przez topienie szklanych kulek w wannach zaopatrzonych w system otworów o średnicy 0,5–3 mm, przez które wypływa stopiona masa i wyciągane są włókna, lub przez dozowanie stopionej masy szklanej do specjalnie podgrzewanych łódek platynowych, z których włókna są wyciągane (Rys 1). Masa szklana po stopieniu przetrzymywana jest w stałej temperaturze celem jej ujednorodnienia i osiągnięcia określonego stopnia lepkości. Niekorzystną cechą włókien szklanych jest ich wrażliwość na działanie wody, ponieważ wypłukuje ona sole metali alka-



Rys. 1. Schemat procesu formowania włókien szklanych [3]

licznych, tworząc szczeliny w warstwach powierzchniowych [1]. Dlatego też w trakcie procesu produkcji włókna pokrywane są specjalnym typem preparacji zabezpieczającej włókno przed wilgocią i ułatwiającej dalsze jego przetwarzanie. Związkami chemicznymi stosowanymi do preparacji są różnego rodzaju ksylany oraz chlorometakrylan chromu [2]. Firma Owens Corning® opracowała specjalny typ preparacji, która

pozwala na zachowanie w większym stopniu wytrzymałości pierwotnej włókna elementarnego i zapewnia pasmu rowingu wytrzymałość około 10% większą niż preparacja zwykła. Preparacja ta zwana HTS (ang. High Tensile Strength) jest stosowana zarówno na rowingu ze szkła E, jak i ze szkła S oraz jest przydatna szczególnie do laminatów epoksydowych [2].

1.2. Charakterystyka

Włókno szklane jest stosowane w postaci rowingu, tj. pasm włókien połączonych ze sobą bez skrętu i pokrytych preparacją, oraz wykorzystywane jest również w postaci tkanin o różnym splocie, rowingu ciętego, włókien mielonych, mat wykonywanych z rowingu ciętego połączonego lepiszczem, itd.

Cechą charakterystyczną włókien szklanych jest wysoka wytrzymałość na rozciąganie przy stosunkowo niskim module Younga (mała sztywność), natomiast wysokim module sprężystości przy ścinaniu. Cechy wytrzymałościowe włókna szklanego zależą od średnicy i są tym lepsze, im mniejszy jest jego przekrój. Ze zmniejszaniem średnicy zwiększa się moduł sprężystości i wytrzymałość na rozciąganie, ale jednocześnie maleje wydłużenie przy zerwaniu [1, 3]. Wytrzymałość na rozciąganie przemysłowych włókien szklanych w pasmach ze szkła E o średnicy około 10 μm

Tabela 1. Porównanie właściwości wybranych typów włókien szklanych [1]

	Rodzaje włókien szklanych		
	A	E	S
Gęstość, kg/m ³	2550	2460	2490
Twardość w skali Mohsa	6,5°	6,0°	-
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa w temperaturze			
25°C	3150	3500	4500
260°C	-	3000	4200
540°C	-	1750	2470
Moduł sprężystości w temp. 25°C, GPa	66,5	73,5	86,5
Liczba Poissona	0,23	0,22	-
Współczynnik rozszerzalności cieplnej liniowej, 1/°C	7,74·10 ⁻⁶	4,68·10 ⁻⁶	-
Przewodność cieplna, W/(m·°C)	0,94	1,04	-
Stała dielektryczna przy częstotliwości:			
10 ² Hz	-	6,43	-
10 ¹⁰ Hz	-	6,11	-
5·10 ¹⁵ Hz	6,8	-	5,6
Współczynnik strat dielektrycznych [tgδ] przy częstotliwości:			
10 ¹⁰ Hz	-	0,006	-
5·10 ¹⁵ Hz	0,007	-	-
Współczynnik załamania światła dla λ=550μm	1,52	1,548	1,513
Chłonność wody, %	0,15-0,25	-	-

wynosi 1000–1400 MPa, wydłużenie przy zerwaniu około 1,5÷3,5%, a moduł sprężystości dochodzi do 77 GPa [1, 3]. Duża wytrzymałość włókien szklanych wiąże się ściśle z ich strukturą. Na powierzchni włókna szklanego znajduje się znaczna ilość rys, spękań, nieregularności i innych uszkodzeń [4].

Odkształcenia włókna szklanego są sprężyste, bowiem granica sprężystości w zasadzie jest zgodna z punktem zerwania.

Włókno szklane nie pali się. Jego odporność cieplna jest następująca: w granicach temperatury 20÷200°C wytrzymałość nieznacznie wzrasta, do temperatury około 300°C nieco maleje, powyżej tej temperatury wyraźnie się zmniejsza, jednak dopiero ogrzewanie w ciągu 24 godzin w temperaturze 400°C powoduje zmniejszenie wytrzymałości pierwotnej o 50%. Powyżej 600°C następuje gwałtowny spadek wytrzymałości włókien szklanych. W temperaturze poniżej 0°C włókno zachowuje swoje właściwości użytkowe: nawet w temperaturze –50°C nie ma widocznych zmian właściwości mechanicznych [1–4].

Można przyjąć, że obok ceny największym atutem włókien szklanych w kompozytach polimerowych jest ich większa zdolność do pochłaniania energii w stosunku do włókien węglowych [5].

Producentami włókien szklanych są, m.in.: Owens Corning®, 3B the fibreglass company, HEXCEL®.

2. Włókna węglowe

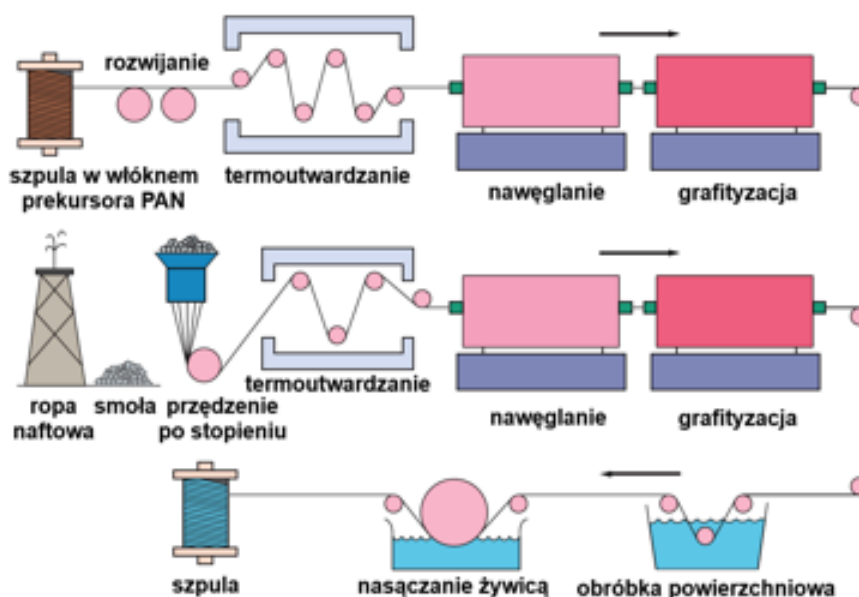
Obecnie na dużą skalę produkuje się włókna węglowe i grafitowe, a ostatnio nanorurki. Włókna węglowe są znane od dawna, były wykorzystywane

do produkcji lamp elektrycznych. Włókna grafitowe pojawiły się na rynku w latach 50-tych. Włókna węglowe w porównaniu z grafitowymi posiadają mniej uporządkowaną strukturę. Obok obszarów o strukturze właściwej dla krystalicznego grafitu, występują obszary o zaburzonej sieci krystalicznej, a nawet obszary całkowicie jej pozbawione. W porównaniu z włóknami grafitowymi mają one gorsze własności mechaniczne, są natomiast od nich tańsze [6].

2.1. Metody wytwarzania

Substraty wyjściowe, prekursorzy stosowane w produkcji włókien węglowych CF (ang. carbon fibre) to techniczne włókna poliakrylonitrylowe (PAN) lub odpowiednio rafinowane paki mezogeniczne (Rys. 2). Światowa produkcja włókien węglowych w 90% opiera się na włóknach PAN. W pierwszej fazie pirolizy ogrzewa się włókna w temperaturze 220÷250°C przez okres 50 godzin, aż do ich całkowitego utlenienia. W drugiej fazie ogrzewa się włókna w temperaturze 1000°C, w atmosferze obojętnej. Następuje wówczas karbonizacja włókna, mająca na celu głównie usunięcie innych składników poza węglem. Tworzą się pierścienie heksagonalne, odpowiadające strukturze grafitu, co powoduje zwiększenie ich wytrzymałości. W trzeciej fazie pirolizy, w temperaturze do 3000°C i w podwyższonym ciśnieniu, zachodzi proces krystalizacji węgla. Struktura włókna upodabnia się do struktury naturalnego grafitu [3, 6–7].

Z kolei włókno z paku przędzie się metodą ze stopu i poddaje stabilizacji utleniającej, a następnie karbonizacji oraz, jeżeli zachodzi potrzeba, grafityzacji (Rys. 2).



Rys. 2. Schemat procesu technologicznego otrzymywania włókien węglowych z poliakrylonitrylu PAN oraz paku [3]

Włókno z paku po karbonizacji odznacza się małą wytrzymałością na rozciąganie (1000 MPa) i małym wydłużeniem przy zerwaniu, ale bardzo dużym modułem E (450 GPa). Jeżeli podda się je grafityzacji w temp. 2500°C to moduł E wzrasta do ok. 700 GPa [8].

2.2. Charakterystyka

Włókno węglowe składa się prawie wyłącznie z rozciągniętych struktur węglowych podobnych chemicznie do grafitu. Z punktu widzenia postaci morfologicznej włókna węglowe mają postać fibrylarną. Wszelkie badania pozwoliły na stworzenie wspólnego obrazu powierzchni włókien węglowych. Poznanie morfologii powierzchni pozwoliło na racjonalne preparowanie powierzchni włókien przed ich inkudowaniem w różnych matrycach [9]. Wysoce zorganizowana struktura włókien węglowych nadaje im dużą wytrzymałość mechaniczną, a fakt, że składają się prawie wyłącznie z grafitu, powoduje, że są one nietopliwe i odporne chemicznie. Ze względu na wielkość średniego modułu sprężystości oraz wielkość wytrzymałości na rozciąganie można wyróżnić trzy kategorie włókien węglowych, a mianowicie włókna wysokowytrzymałe, wysokomodulowe i ultrawysokomodulowe [10].

Włókna węglowe cechują się małą gęstością, wysoką wytrzymałością na rozciąganie i wysokim modułem Younga, wysoką wytrzymałością zmęczeniową oraz wytrzymałością na pęcznienie, dobrze tłumią drgania i są bardzo odporne na ścieranie, mają również dużą stabilność wymiarową, małą przewodność cieplną w niskich temperaturach, są odporne na nagłe zmiany temperatury, na działanie wielu ośrodków chemicznych, charakteryzują się dobrą przewodnością elektryczną itd. Wysoka wytrzymałość włókna węglowego na rozciąganie, a także jego wysoki moduł Younga związane są ze stopniem zorientowania struktury włókna w stosunku do jego osi, a także z gęstością wiązań poprzecznych [10].

Odporność cieplna włókien węglowych jest unikatowa i przewyższa pod tym względem, za wyjątkiem grafitu, jakiegokolwiek znane materiały. Nie ulegają one topnieniu tylko sublimują w temp. 3500°C [11]. Są niepolarne, niezwilżane, ale czułe na utlenianie. Z kolei w atmosferach nieutleniających, w temperaturach do 2000°C włókna węglowe nie tracą swych właściwości, co wyróżnia je niezwykle korzystnie z włókien szklanych i aramidowych. Włókna węglowe wykazują bardzo słabą zdolność do wiązania się z matrycą polimerową, ponieważ są źle zwilżalne przez żywice. W celu polepszenia tej cechy, przed zalaniem żywicą powierzchnię włókna poddaje się utlenianiu. Jeśli po utlenieniu powierzchni włókno ma być przechowywane przez pewien czas, należy pokryć je odpo-

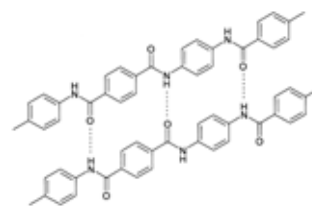
wiednią preparacją zabezpieczającą jego powierzchnię przed pochłanianiem wilgoci, a także zmniejszającą podatność włókna na pękanie w czasie wytwarzania kompozytu lub w czasie pracy [12].

W 2004 r. utworzono w Europie Stowarzyszenie CFK-Valley Stade e. V. (Stade, Niemcy), które obecnie zrzesza ponad 70 renomowanych przedsiębiorstw i jednostek badawczych związanych profilem wytwórczo-badawczym z problematyką kompozytów wzmocnianych włóknami węglowymi-CFK (niem. Carbonfaserverstärktekunststoffe). Celem CFK-Valley jest opracowanie kompletnych procesów, począwszy od koncepcji konstrukcji z CFK poprzez ich wytwarzanie i obróbkę ubytkową, aż do recyklingu. Od 2011 r. powinno działać w ramach CFK-Valley centrum recyklingu dla CFK z terenu całej Europy. Na rynku włókna węglowe są dostępne m. in. pod nazwą handlową Torayca® (Toray), Tenax® (TohoTenax -Teijin), pozostali producenci włókien węglowych to: Mitsubishi Rayon, Zoltek, SGL Group The Karbon Company. Szacuje się, że produkcja tych włókien w 2000 r. wynosiła 3300 t i wykazuje tendencję wzrostową o ok. 5% w skali roku [13–14].

3. Włókna aramidowe

Aramidy to poliamidy, których łańcuchy składają się z pierścieni aromatycznych i grup amidowych podstawionych w pozycji meta lub para. Spośród bardzo dużej liczby znanych poliamidów aromatycznych największe znaczenie i zastosowanie praktyczne, jako włókna mają włókna aramidowe (p-aramidowe), zbudowane z liniowych, regularnych i sztywnych łańcuchów cząsteczek parafenylenu tereftalamidu. Makrocząsteczki poli-(p-fenylenotereftalamidu) (PPTA) układają się liniowo wzdłuż osi i tworzą wysoce uporządkowaną strukturę powłokową połączoną za pomocą bardzo silnych wiązań wodorowych (Rys. 3) [15].

Regularność tej półkryształicznej struktury jest odpowiedzialna za niezwykle właściwości fizyko-mechaniczne włókien p-aramidowych, podczas gdy wysoka stabilność chemiczna pierścieni aromatycznych bezpośrednio związanych przez silne (sprężone) wiązania amidowe zapewnia trwałość i odporność cieplną. Badanie włókien p-aramidowych za pomocą mikro-



Rys. 3. Wiązania wodorowe w obszarach krystalicznych poli-(p-fenylenotereftalamidu) [15]

skopii sił atomowych (AFM) przyniosło wiele nowych informacji na ich temat; np. o tym, że mikrofibryle PPTA mają długość ok. 500 nm i składają się z jednostek powtarzających o wymiarach 50 nm. Badania tą techniką pośrednio pozwoliły na przedstawienie tekstury włókien z PPTA [15]. Elementarne włókno p-aramidowe składa się z wysokokrystalicznego rdzenia i z mniej krystalicznego naskórka (ang. skin-core). Włókna aramidowe zbudowane z cząsteczek poli-(m-fenyleneizoftalamidu) (PMFA) (Nomex®) mechanicznie nie dorównują włóknom z PPTA (Kevlar®). Wynika to m.in. z różnicy wiązań wodorowych w porównaniu do wiązań wodorowych we włóknach PPTA, a także odmiennej struktury cząsteczek PMFA o skręconej konformacji [16].

3.1. Metody wytwarzania

Przędzenia włókien z aramidów nie można prowadzić prostą i ekologiczną metodą ze stopu, ponieważ rozkładają się one zanim ulegną stopieniu. Włókna z poli-(p-fenyleneotereftalamidu) przędzie się z anizotropowego roztworu w kwasie siarkowym. Roztwór ten stanowi stopioną pastę. Ciecz z tej pasty wtryskuje się do strefy powietrznej (ang. air gap), a dopiero następnie do kąpieli koagulacyjnej [17], co zapewnia większą orientację cząsteczek we włóknach. Tak przygotowane włókno wprowadza się do kąpieli koagulacyjnej o temp. 5°C. Nagłe ochłodzenie i koagulacja powodują, że włókna zachowują właściwości anizotropowe. Kąpiel koagulacyjną stanowi czysta woda lub 15%-owy kwas siarkowy. Surowe włókna płucze się, suszy w temperaturze 150°C pod małym naprężeniem 0,5 MPa. Ostatecznie włókna poddaje się jeszcze rozciąganiu w atmosferze azotu w temp. ok. 400°C przez 1-2 s [18].

3.2. Charakterystyka

Włókna aramidowe są jednymi z ważniejszych włókien organicznych, jakie kiedykolwiek wyprodukowano, odznaczają się dużą sztywnością, orientacją i są połączone między sobą silnymi, gęstymi wiązaniami wodorowymi. Powoduje to jedyną w swoim rodzaju kombinację właściwości mechanicznych (Tabela 2) [14,18].

Wytrzymałość właściwa pojedynczych włókien przekracza 200 cN/tex, a temperatura wytrzymałości zerowej jest powyżej 500°C. Włókna obok wysokiej termostabilności wykazują również odporność na działanie zasad i kwasów w podwyższonej temperaturze, a także dobrą elastyczność w pętli i węźle. Cechują się one także niskim skurczem w gorącej wodzie i podwyższonej temperaturze [13–14]. Włókna aramidowe cechuje dobry stosunek wytrzymałości do gęstości (wytrzymałość właściwa). Wytrzymałość tak wyrażona dla włókien Kevlar® jest większa: 5-krotnie niż stali, 10-krotnie niż aluminium i około 3-krotnie niż włókien szklanych E. Włókna aramidowe mające gęstość o 43% mniejszą niż włókna szklane, są szczególnie atrakcyjne do wytwarzania wielu kompozytów. Należy jednak zaznaczyć, że kompozyty z tymi włóknami charakteryzują się złą wytrzymałością na ściskanie, co w szeregu zastosowań zmusza do stosowania wzmocnień hybrydowych (np. aramid plus włókno szklane lub węglowe). Krzywe rozciągania włókien aramidowych, podobnie do włókien szklanych i grafitowych, są w przybliżeniu liniowe, aż do zerwania, co różni je od innych włókien organicznych, pełzanie ich jest podobne do włókien szklanych, jednakże włókna aramidowe są mniej podatne na zerwanie przy pełzaniu, nawet przy naprężeniach trwałych na poziomie do 70% wytrzymałości na zerwanie. Mają one także bardzo dobrą wytrzymałość zmęczeniową, odporność na ścieranie, cechują się dużą energią zniszczenia i dobrymi właściwościami elektrycznymi. Temperatura stałego użytkowania

Tabela 2. Niektóre właściwości wybranych włókien aramidowych [14,18]

Właściwości	Kevlar® 29	Kevlar® 49	Kevlar® 149	Twaron® Hm	Nomex®
Gęstość g/cm ³	1,44	1,45	1,47	1,44	1,40
Wytrzymałość na rozciąganie MPa	2900	3010	3450	3150	700
Moduł E, GPa	59	125	179	115	17
Wydłużenie przy zerwaniu %	3,6	2,4	1,6	2,5	22
Absorpcja wody,%	7,0	3,5	2,4	3,5	5,3
Temperatura użytkowania w powietrzu °C	177	180	225	180	180
Temperatura rozkładu °C	420	425	500	425	400
Przewodność cieplna W/m*K	-	0,04	0,042	-	-
Skurcz, %	-	0,10	0,10	0,10	-
Liczba Poissona	-	0,36	-	0,36	-

wynosi około $160\div 210^{\circ}\text{C}$, krótkotrwałego – nawet do 540°C . Włókna aramidowe nie topią się i nie palą, ulegają karbonizacji w temperaturze 430°C , podobnie do włókien grafitowych cechują się niewielkim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Ich odporność chemiczna jest duża, z wyjątkiem mocnych kwasów organicznych i zasad [17]. Wilgotność wpływa tylko nieznacznie na ich właściwości fizykomechaniczne. Są one jednak czule na promieniowanie UV, jednakże dodatek stabilizatorów znacznie ten wpływ redukuje. Badania toksykologiczne wykazały brak zagrożeń zdrowotnych przy wytwarzaniu tych włókien, nie dają one przy tym pyłu, w odróżnieniu od włókien szklanych i węglowych.

Włókna z m-aramidów (Nomex[®]) są mniej atrakcyjne niż włókna kevlarowe. Ich zastosowanie to przede wszystkim tkaniny z tych włókien na ubrania ochronne przed ogniem. Ubrania z tych tkanin chronią przed ogniem, naftą, chemikaliami. Powszechnie są stosowane przez pracowników przemysłu petrochemicznego, strażaków, kierowców rajdowych i pilotów samolotów myśliwskich. Dodatek do włókien Nomex[®] włókien Kevlar[®] zapobiega pękaniu tkaniny w czasie zwęglania i tworzy się bariera ochronna między ogniem, a skórą, co zwiększa bezpieczeństwo [16].

Włókna aramidowe w handlu występują pod nazwą Kevlar[®] (PBA, PPTA) i Nomex[®] (PMFA) (DuPont) oraz pod nazwą Twaron[®] (PPTA), Technora[®] (Teijin Aramid).

4. Włókna polietylenowe

Dużym osiągnięciem technologicznym było uzyskanie bardzo wytrzymałych włókien polietylenowych. Otrzymano je z polietyleno o dużej masie cząsteczkowej (M) równej ok. 300000, w wyniku wytłaczania i rozciągania, uzyskując włókno o wyjątkowym uporządkowaniu łańcuchów. Naprężenie zrywające takich włókien wynosi ok. 4000 MPa, a zwykłego włók-

na z PE tylko 45 MPa [19]. Polimer budujący strukturę włókna polietylenowego tworzy równoległe ułożone łańcuchy o stopniu zorientowania $> 95\%$ i krystaliczności $> 85\%$, co odróżnia go od włókien para-aramidowych, których wytrzymałość wynika głównie z dużej ilości międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Słabe wiązania van der Waals'a pomiędzy łańcuchami poliolefiny wpływają na niską odporność na działanie temperatury. Obszary krystaliczne ulegają pod wpływem lokalnego działania temperatury przekształceniu w obszary amorficzne (Rys. 4) [20].

Temperatura topnienia polietyleno o ultra wysokim ciężarze cząsteczkowym (UHMWPE) wynosi $144\div 152^{\circ}\text{C}$, co umożliwia użytkowanie włókien w temperaturze nie wyższej niż 100°C przez względnie długi czas [21]. Polimery zawierające grupy aromatyczne posiadają silne powinowactwo do aromatycznych rozpuszczalników, natomiast alifatyczny UHMWPE jest odporny na ich działanie. Brak aktywnych grup w UHMWPE (estrowych, amidowych lub hydroksylowych) powoduje jego odporność na działanie wody, wilgoci, większości substancji chemicznych, promieniowania UV oraz drobnoustrojów. Podczas działania siły polimer ten ulega stałemu w czasie wydłużeniu tak długo, jak działa przyłożona siła.

Firma DSM opracowała metodę wytwarzania włókien z UHMWPE na drodze przędzenia z żelu (ang. gel-spinning) [19, 22].

Włókna UHMWPE są wytwarzane przez DSM (nazwa handlowa: Dyneema[®]), Honeywell (nazwa handlowa: Spectra[®]) oraz Quadrant EPP (nazwa handlowa: TIVAR[®]), Röchling Engineering Plastics (nazwa handlowa: Polystone[®] M), Integrated Textile Systems (nazwa handlowa: Tensylon[®]), Garland Manufacturing (nazwa handlowa: GARDUR[®]), Ticona (nazwa handlowa: GAR-DUR[®]) i przez Braskem (nazwa handlowa: UTEC[®]) [20–22].

5. Włókna polipropylenowe o wysokiej wytrzymałości mechanicznej

Polipropylen (PP), podobnie jak polietylen, jest polimerem termoplastycznym o strukturze częściowo krystalicznej, ale o zwiększonej wytrzymałości, sztywności i wyższej temperaturze topnienia krystalitów przy niewielkiej gęstości. W zależności od budowy przestrzennej łańcucha makrocząsteczki PP wyróżnia się następujące odmiany polipropylenu: izotaktyczny, syndiotaktyczny i ataktyczny. W technologii otrzymywania polipropylenu o wysokiej wytrzymałości mechanicznej wykorzystuje się polimeryzację jonową, a otrzymany polimer ma budowę izotaktyczną. W procesie polimeryzacji polipropylenu izotaktycznego obecnie wykorzystuje się tzw. katalizatory SSC



Rys. 4. Struktura włókna Dyneema[®] i standardowego włókna polietylenowego [20]

(ang. Single-Site Catalysts), dzięki którym wszystkie centra aktywne są stereospecyficzne, wskutek tego otrzymuje się produkty stereoregularne o małym rozrzucie masy cząsteczkowej [23].

W zależności od warunków wytwarzania włókno polipropylenowe posiada stopień krystaliczności w zakresie od 50-65%. Stopień orientacji włókna wpływa na jego właściwości mechaniczne. Im większy stopień rozciągnięcia włókien, tym większa ich wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu. Eindhoven University of Technology i firma Lankhorst-Indutech z Holandii opracowały technologię produkcji włókien polipropylenowych (PURE[®]) o właściwościach mechanicznych 10-krotnie przewyższających właściwości standardowych włókien PP. Milliken w USA zakupiła technologię PURE[®] i obecnie produkuje wyroby na bazie tych włókien pod nazwą handlową (Tegris[®]). Włókna z polipropylenu charakteryzują się dobrą odpornością chemiczną, dużą wytrzymałością na zerwanie, elastycznością oraz małą gęstością. Włókno to jest traktowane jako materiał wspomagający w konstrukcji kompozytów o balistycznych właściwościach ochronnych z uwagi na konkurencyjną cenę oraz niską gęstość włókien [24–25].

6. Włókna ceramiczne

Włókna ceramiczne są rodzajem tworzyw ogniotrwałych zaliczanych do grupy sztucznych włókien mineralnych. Charakteryzują się dużą odpornością termiczną, chemiczną oraz dobrymi właściwościami izolacyjnymi (elektrycznymi i akustycznymi). Najpowszechniej stosowany proces wytwarzania włókien ceramicznych polega na przedzeniu i obróbce cieplnej prekursorów chemicznie pochodnych wytwa-

rzanych włóknom. Włókna tlenkowych materiałów ceramicznych powstają w procesach zol-żel (sol-gel od solution-rozpuszczanie, gelled-żelowanie, zwykle przez suszenie). Włókna SiC lub Si₃N₄ przędzie się z organiczno-metalicznych preceramicznych prekursorów polimerowych, następnie usieciowanych i w wyniku obróbki cieplnej przekształcanych w materiał ceramiczny. Włókna borowe wytwarza się przez preimpregnację drutu wolframowego mieszaniną borowo-epoksydową, w skład której wchodzi m.in. trójchlorek boru BCl₃, który następnie ulega redukcji przez H₂, w wyniku czego w specjalnym reaktorze następuje pokrycie powierzchni czystym borem. Włókna SiC powstają w wyniku procesu CVD podobnego do właściwego dla włókien borowych, w trakcie którego pokrywane jest włókno węglowe [2–3]. Włókna ceramiczne są wytwarzane przez 3M (nazwa handlowa: Nextel™ 610, Nextel™ 720), Nippon Carbon (nazwa handlowa: Hi Nicalon-S™) oraz Saphikon (nazwa handlowa: Saphikon[®]) [3].

7. Materiały kompozytowe wzmocnione włóknami technicznymi

Materiały kompozytowe wzmocnione włóknami najczęściej są stosowane w celu zapewnienia zwiększonej wytrzymałości statycznej i zmęczeniowej w tym wytrzymałości właściwej oraz sztywności, co uzyskuje się przez wprowadzenie włókien wytrzymałych, sztywnych lecz zwykle kruchych do miękkiej lecz ciągliwej matrycy. Matryca przekazuje jedynie przyłożone obciążenie do włókien, które w większości je przenoszą. Matrycę mogą stanowić polimery termoutwardzalne (poliepoksydy i poliestry) oraz polimery termoplastyczne (poliamidy) (Tabela 3) [26].

Tabela 3. Ogólna charakterystyka materiałów polimerowych stanowiących matrycę materiałów kompozytowych [3]

Grupy materiałów polimerowych matrycy kompozytowej	Charakterystyka
Żywice poliestrowe	Stosowane najpowszechniej, trudno palne, samogaszące, dogodne w zastosowaniach mechanicznych, elektrycznych i ogólnych, specjalne gatunki odporne chemicznie
Żywice epoksydowe	Najbardziej odpowiednie do zastosowań w ośrodkach aktywnych chemicznie oraz przy dużych wymaganiach przeciwzuzyciowych
Żywice fenolowe	Niski koszt, najodpowiedniejsza technika formowania to prasowanie przetłoczone, odpowiednie do formowania ręcznego i prasowania, a także nawijania włókien i prasowania ciągłego, trudno palne przy małej emisji dymu, szczególnie atrakcyjne do zastosowania w środkach transportu publicznego
Silikony	Stosowane z matami głównie szklanymi, mała higroskopijność, podwyższona odporność na łuk elektryczny
Furany	Wysoka odporność na procesy biologiczne
Melamina	Elektroprzewodzenie, wysoka wytrzymałość, odporność ogniowa i na odczynniki alkaliczne
Poliimidy	Wysoka wytrzymałość w podwyższonej temperaturze

Tabela 4. Porównanie wybranych właściwości składników i wytworzonych z nich kompozytów włóknistych z matrycą poli-
merową [3]

Material	Moduł sprężystości podłużnej E [GPa]	Wytrzymałość na rozciąganie R_m [GPa]
Włókno węglowe	253	4,5
Włókno aramidowe (Kevlar [®])	124	3,6
Włókno szklane	86	4,5
Ośłona poliepoksydowa	4	0,1
Kompozyt wzmacniany włóknami węglowymi	145	2,3
Kompozyt wzmacniany włóknami aramidowymi	80	2,0
Kompozyt wzmacniany włóknami szklanymi	55	2,0

Włókna szklane-G (ang. Glass), węglowe-C (ang. Carbon) i aramidowe-A (ang. Aramid) są najbardziej rozpowszechnionymi rodzajami wzmocnienia stosowanymi w kompozytach polimerowych PMC (ang. Polymer Matrix Composites) (Tabela 4).

Stąd też kompozyty PMC wzmacniane włóknami szklanymi są określane akronimem GFRP (ang. Glass Fibre Reinforced Plastics) i analogicznie wzmacniane włóknami węglowymi, jako CFRP, czy aramidowymi jako AFRP. Kompozyty GFRP były przez długi czas najczęściej stosowane ze względu na ich właściwości mechaniczne, jak też relatywnie niską cenę. Z kolei kompozyty CFRP i AFRP zapewniają wyższą wytrzymałość, większą sztywność i wykazują mniejszą masę właściwą (gęstość), jednakże są droższe i z tego powodu wykorzystywane przede wszystkim w konstrukcjach, których wyznacznikiem nie jest koszt, lecz prezentowane właściwości. CFRP znajdują zastosowanie w konstrukcjach wymagających dużej sztywności i odporności na podwyższone temperatury, natomiast AFRP są preferowane wówczas, gdy najbardziej istotna jest wytrzymałość i lekkość [3].

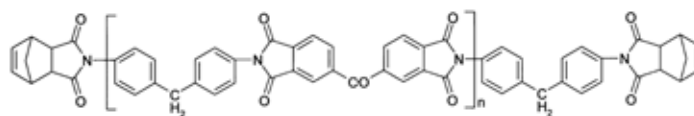
Najważniejszą cechą każdego rodzaju kompozytu węglowego CFRP są jego znakomite własności mechaniczne przy niskiej gęstości samego materiału. W zależności od rodzaju włókna węglowego i spoiwa własności mechaniczne CFRP zmieniają się. Kompozyt ma średnio sześciokrotnie wyższą wytrzymałość na rozciąganie i średnio trzykrotnie wyższy współczynnik sprężystości podłużnej niż stali, przy czterokrotnie

niższym ciężarze, (średnia wytrzymałość charakterystyczna na rozciąganie 2,5 GPa, średni współczynnik sprężystości podłużnej 450 GPa, gęstość 1,75 g/cm³) [27]. Włókno węglowe, po połączeniu z żywicą epoksydową, stanowi jeden z najłżejszych i najtrwalszych materiałów. Właściwości mechaniczne kompozytów polimerowych wzmacnianych włóknami węglowymi zależą nie tylko od właściwości włókien, ale także od właściwości wewnętrznej warstwy międzyfazowej. Celem poprawy właściwości mechanicznych takich kompozytów stosuje się modyfikacje wewnętrznej warstwy międzyfazowej. Chen i współpracownicy [28] dodawali do matrycy-żywicy epoksydowej eter dwuglicydowy celem obniżenia lepkości matrycy, dzięki czemu uzyskano lepszą zwilżalność powierzchni włókien węglowych przez żywicę.

Bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe i cieplne spełniają kompozyty z włókien węglowych na matrycy poliimidów addycyjnych typu PMR-15 (Rys. 5) [29].

Jest to całkowicie zimidyzowany prekursor, charakteryzujący się małą lepkością i temperaturą 220°C. Utwardza się szybko w temp. 280÷316°C bez wydzielania produktów lotnych. Obecnie poliimid ten jest uważany, jako matryca za najważniejszą stosowaną w produkcji kompozytów węglowych [29]. Największym odbiorcą kompozytów węglowych jest przemysł lotniczy i kosmiczny.

Wśród kompozytów polimerowych ważne miejsce zajmują kompozyty p-aramidowo/epoksydowe.



Rys. 5. Budowa chemiczna poliimidu addycyjnego typu PMR-15 stosowanego jako matryca w produkcji kompozytów węglowych [29]

Są one dostępne na rynku w postaci preimpregnatów przetwarzanych na gotowe wyroby metodą prasowania na gorąco. Sam proces powlekania tych konstrukcji włókienniczych, szczególnie skład chemiczny matrycy, jest ściśle chroniony przez firmy–producentów preimpregnatów. Stąd do dyspozycji konstruktorów są jedynie gotowe półprodukty. Do wykonawców należy odpowiednia aranżacja warstw w kompozycie, dotrzymanie reżimów technologicznych i właściwa konstrukcja elementu. W ten sposób uzyskuje się materiały wytrzymałe, lekkie o dużej jakości powierzchni z obu stron. Ich wytrzymałość jest porównywalna do wytrzymałości aluminium. Żywice epoksydowe stosowane jako matryca spełniają w tych kompozytach ważne funkcje. Przenoszą obciążenia na włókna, decydują o odporności cieplnej i chemicznej oraz o metodach wytwarzania. Stosuje się takie żywice, które mają małą lepkość w temperaturze $100 \div 110^{\circ}\text{C}$ i utwardzają się w $90 \div 170^{\circ}\text{C}$. Sztywne, wielowarstwowe laminaty z tkaniny aramidowej i żywicy epoksydowej lub fenolowej są szeroko stosowane w pojazdach wojskowych, statkach, samochodach policyjnych, bankach, helikopterach i samolotach, jako barierowe konstrukcje ochronne. Dużym postępowaniem w balistyce było użycie Kevlaru® 29 do wytwarzania hełmów i kamizelek balistycznych [18, 29].

W literaturze przedmiotu można znaleźć liczne informacje o stosowaniu wyrobów kompozytowych z włóknami szklanymi. Wytwarza się z nich kadłuby samolotów i szybowców, elementy nadwozi samochodowych, kadłuby okrętów. W przemyśle chemicznym buduje się z nich zbiorniki wysokociśnieniowe i rury. W zastosowaniach elektrotechnicznych, budow-

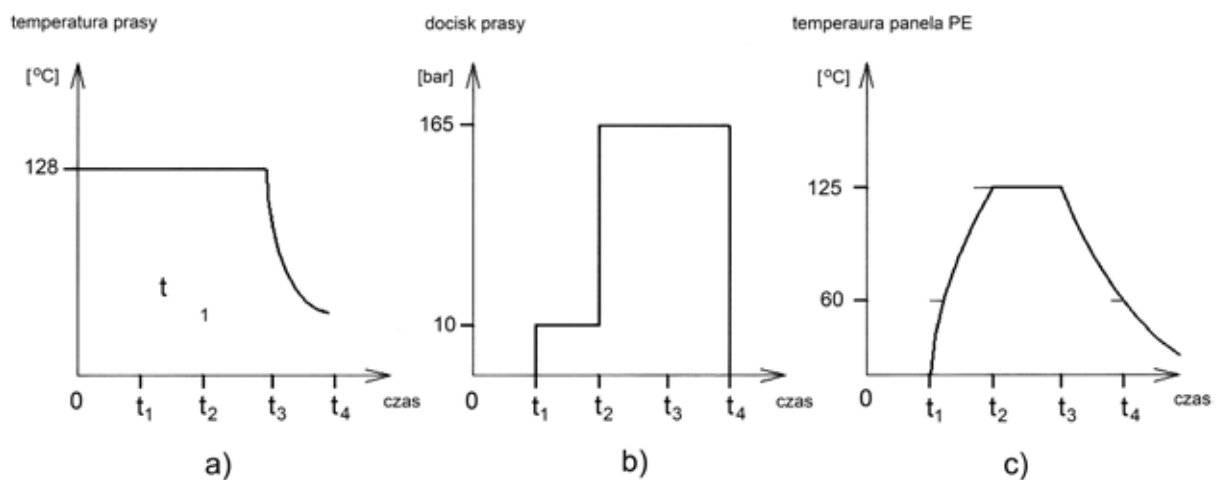
nictwie, sprzęcie sportowym i rekreacyjnym także są spotkane kompozyty wzmocnione tymi włóknami [5].

Istotnymi parametrami strukturalnymi tych kompozytów jest ilość zawartych w nich włókien (ok. 60%), a także sposób ich ułożenia. Największą wytrzymałość kompozytu uzyskuje się wtedy, gdy siły rozciągania są skierowane równoległe do osi włókien, a najmniejszą, gdy te siły są skierowane prostopadłe do osi włókien. W tym ostatnim przypadku rośnie udział żywicy w przenoszeniu obciążeń i wytrzymałość kompozytu gwałtownie maleje, podobnie też moduł Younga E [7].

Wspierając się najnowszymi osiągnięciami nauki, technologia produkcji kompozytu polietylenowego została oparta na procesie termiczno-ciśnieniowego łączenia nietkanych arkuszy polietylenowych. Proces prasowania nietkanego wyrobu polietylenowego powinien przebiegać kilkietapowo i obejmować podgrzanie pakietu, prasowanie właściwe i studzenie. Temperatura prasowania powinna wynosić ok. 130°C , a chłodzenia od 125 do 80°C . Istotne parametry technologiczne tego procesu przedstawia rysunek 6 [30].

Proces modelowania kompozytu polipropylenowego wykorzystuje wysokociśnieniowe prasowanie. Powinien on uwzględniać [24–25]:

- schłodzenie formy poniżej 80°C ,
- właściwe prasowanie: temperatura min. 130°C , maks. 150°C ,
- ciśnienie na prasowanym materiale: $1 \div 100 \text{ kg/cm}^2$,
- chłodzenie po właściwym prasowaniu próbki w temperaturze poniżej 80°C .



Rys. 6. Schemat procesu termiczno-ciśnieniowego wytwarzania kompozytu polietylenowego; (a) zmiany temperatury prasy, (b) zmiany ciśnienia prasowania, (c) zmiany temperatury panela polietylenowego, czasy $t_1 - t_4$ parametr ustalony doświadczalnie zależny od typu arkusza PE i grubości wytwarzanego kompozytu.

Z danych literaturowych wynika, że obecnie wszystkie znaczące firmy z branży zbrojeniowej wytwarzają balistyczne ochrony osobiste w oparciu o kompozyty włókniste wykonane na bazie włókien polietylenowych. Wyroby te w porównaniu do osłon wykonanych z tradycyjnych materiałów np. stali pancernej, posiadają zdecydowanie niższą masę powierzchniową, zapewniając tą samą klasę ochrony. Nie wymagają przy tym konserwacji i nie ulegają korozji. Ponadto są odporne na ścieranie, uderzenia, czynniki chemiczne i wodę, promieniowanie ultrafioletowe oraz zmienne warunki atmosferyczne. W niektórych przypadkach mogą stanowić również skuteczną osłonę antyradarową i termowizyjną [31]. Firma APTIFORM z Wielkiej Brytanii na targach COMPOSITES EUROPE 2009 w Stuttgarcie zaprezentowała dwumodułowy system ochrony głowy m.in. dla pilota helikoptera składający się z kompozytowej skorupy wykonanej na bazie włókien polipropylenowych. Hełm polipropylenowy waży 640 g, ma 9 mm grubości i zapewnia ochronę w klasie 2 wg normy NIJ 0106. Przedstawiła także twarde płyty balistyczne z polipropylenu po badaniach balistycznych [32].

Kompozyty z matrycą ceramiczną–CMC (ang. Ceramic Matrix Composites) są opracowywane i rozwijane w celu zwiększenia odporności na kruche pękanie niewzmacnianych materiałów ceramicznych, wykazujących wyższy moduł sprężystości i wyższe właściwości mechaniczne w wysokich temperaturach niż odpowiednie materiały metalowe. Włókna długie i krótkie (ang. wiskersy) lub cząstki są wykorzystywane, jako komponenty wzmacniające CMC. Do zazwyczaj spotykanych wzmacnień CMC należy zaliczyć Al_2O_3 , SiC, natomiast, jako matryca znajdują zastosowanie Al_2O_3 , SiC i Si_3N_4 [2, 3].

Zaawansowane technologie otrzymywania kompozytów [33] o matrycy termoplastycznej dają szerokie możliwości optymalnego projektowania właściwości wyrobu. Przedstawiony przegląd literatury nie wyczerpuje oczywiście całości bardzo obszernej wiedzy z zakresu włókien i kompozytów polimerowych oraz ich modyfikacji, funkcjonalizacji i zastosowań. Ma on za zadanie jedynie przybliżenie oraz wykazanie różnorodności tematyki, która –jeśli uznać przewidywania, w najbliższym czasie ulegnie rozszerzeniu, co wydaje się być uzasadnione koniecznością wytwarzania nowych hybrydowych materiałów polimerowych, względami technologicznymi i ekonomicznymi.

Bibliografia

1. H. Dąbrowski, *Wytrzymałość polimerowych kompozytów włóknistych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
2. A. Boczkowska, J. Kapuściński, K. Puciłowski, S. Wojciechowski, *Kompozyty*, Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
3. L.A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, WNT, 2002.
4. K.E. Perepelkin, *Polymeric fibre composite, basic types, principles of manufacture and properties. Part 2. Fabrication and properties of polymer composite materials*. *Fibre Chemistry*, vol. 37, no. 5, 381, 2005.
5. H. Leda, *Kompozyty* 3 (2003) 209.
6. J. Liu, P.H. Wang, R.Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* 52(7) (1994) 945.
7. W. Królikowski, *Tworzywa wzmocnione i włókna wzmacniające*, WNT, Warszawa 1988.
8. E. Hałasa, *Przemysł chemiczny* 88/2, 2009.
9. M. Guigon, M. Klinkin, *Composites* 25 (1994) 534.
10. M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa, *Polimer Degradation and Stability* 92 (2007) 1421.
11. J. Mittal, R.B. Mathur and O.P. Bahl, *Carbon* 35(8) (1997) 1196.
12. P. Mayer, J.W. Kaczma, *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 6 (2008) 52.
13. K.E. Oczóś, *Mechanik* 7 (2008) 579.
14. H. Leda, *Kompozyty polimerowe z włókien ciągłych*, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2000.
15. S. Rebouillat, J.C.M. Pang, J.B. Donnet, *Polimer* 40 (1999) 7341.
16. Y. Rao, A.J. Waddon, R.J. Farris, *Polimer* 42 (2001) 593.
17. K-G. Lee, R. Barton, Jr., J.M. Schultz, *J. Polym. Sci. Part B* 33 (1995) 1.
18. *Prospekt DuPont, Engineering Fibres*.
19. I. Chodák, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 1409.
20. G. Redlich, K. Fortuniak, *Techniczne Wyroby Włókiennicze* 3-4 (2008) 75.
21. <http://www.dyneema.com/>
22. *US Patent 5342567 Process for producing high tenacity and high modulus polyethylene fibers, issued 1994-08-30.*
23. R.G. Mansfield, "Polypropylene in the Textile Industry", *Plastics Engineering*, June 1999, s. 30.
24. *Prospekty firmy Lankhorst-Indutech oraz Miliken.*
25. <http://www.milliken2.com/MFT/MFThtml.nsf/page/home.htm>
26. D. Żuchowska, "Polimery konstrukcyjne", *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne*, Warszawa 1995.
27. C.Q. Yang et al., *Carbon* 45 (2007) 3027.

28. W. Chen, Y. Yu, P. Li, Ch. Wang, T. Zhou, X. Yang, *Composites Science and Technology* 67(9) (2007) 2261.
29. O. Odegard, M. Kumosa, *Composites Sci. Technol.* 60 (2000) 2979.
30. „Manual for Dyneema® ballistic panels” – materiały informacyjne DSM.
31. A. Wilczyński; „Polimerowe kompozyty włókniste”; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996.
32. *Prospekty informacyjne firmy APTIFORM.*
33. *JEC Composites Magazine*, nr 8, (2006) 26.

Zakład Certyfikacji Wyrobów

J. Wawrzyniak, H. Małolepszy

Instytut Technologii Bezpieczeństwa „MORATEX”

Zakład Certyfikacji Wyrobów przy ITB „MORATEX” działa od 2000 roku. Posiada akredytację Polskiego Centrum Akredytacji Nr AC-097 w zakresie certyfikacji zgodności wyrobów z wymaganiami Polskich Norm.

Zakres certyfikacji Zakładu obejmuje m.in. następujące grupy asortymentowe wyrobów:

- odzież ochronna,
- sprzęt ochraniający głowę,
- rękawice ochronne,
- przędze,
- płaskie wyroby tekstylne,
- liny, sznury.

W 2008 roku ZCW uzyskał akredytację Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji Nr CA-OiB 004.01/2008 uprawniającą do prowadzenia oceny zgodności wyrobów przeznaczonych na potrzeby obronności i bezpieczeństwa państwa.

Zakres akredytacji OiB obejmuje:

- filtracyjną i barierową odzież ochronną,
- kamizelki i hełmy ochronne kulo i odłamkoodporne i in.,
- osłony ochronne przeciwybuchowe, kulo i odłamkoodporne i in.,

- ochrony przeciwuderzeniowe w tym tarcze, kaski, kamizelki, rękawice, osłony nóg, przedramion i in.,
- kombinezon pirotechnika,
- mundur polowy i kurtka polowa z podpinką, ubranie z membraną izolacyjną z ocieplaczem.

Zakład Certyfikacji Wyrobów w ramach działalności statutowej prowadzi również ocenę wyrobów w oparciu o własne kryteria oceny i udziela certyfikatów potwierdzających ekologię tekstyliów, procesów ich wytwarzania oraz bezpieczeństwo użytkowania wyrobów tekstylnych, upoważniających do oznaczania zastrzeżonymi przez ITB „MORATEX” znakami graficznymi:

Znakami mogą być oznaczane wyroby, które nie stwarzają żadnego zagrożenia dla człowieka i środowiska lub stwarzają znikome, dające się pogodzić ze zwykłym użytkowaniem wyrobu zgodnie z jego przeznaczeniem.

ITB „MORATEX” jest jednostką notyfikowaną Nr 1475 w zakresie dyrektywy 89/686/EEC dotyczącej środków ochrony indywidualnej. Zakład Certyfikacji Wyrobów jest uprawniony w ramach notyfikacji



Rys. 1. Znaki potwierdzające bezpieczeństwo wyrobów