

Jelena MAGDALENIĆ BUJANIĆ, *Božo BUJANIĆ
MIDI d.o.o., Ivanovec, *Šestan-Busch d.o.o., Prelog

Aramidna vlakna

UDK 677.4:678.01

Stručni rad / Professional paper

Primljeno / Received: 3. 10. 2011.

Prihvaćeno / Accepted: 16. 11. 2011.

Sažetak

U posljednja četiri desetljeća aramidna vlakna postala su vrlo važno ojačavalo za zahtjevne konstrukcije. Aramidna vlakna prvi je put 1972. komercijalizirala tvrtka *DuPont*, SAD, i to pod nazivom *Kevlar*. U međuvremenu je proizvodnju tih vlakana usvojilo više tvrtki, od kojih posebno treba istaknuti *Teijin Aramid*, Njemačka, koji ta vlakna proizvodi pod nazivom *Twaron*. S obzirom na dostupnost podataka, najviše podataka vezano je uz *Kevlar*. Danas se aramidna vlakna proizvode u četiri tvrtke: *Teijin Aramid* (Nizozemska i Njemačka), *DuPont* (Švicarska, SAD), *Kolon Industries* (Koreja) i *Kamenskvolokno* (Rusija).¹

U navedenom razdoblju sve je raširenija uporaba aramidnih vlakana kao ojačavala u izradi proizvoda za protubalističku zaštitu poput kaciga, prsluka, ploča za vozila i zrakoplove, za ojačavanje optičkih kabela, izradu brtvi, gumenih pneumatika, za proizvodnju posebnih asfaltnih mješavina, posebnih betona, elemenata kočničkih sustava, kompozitnih tvorevina za zrakoplove, vozila i mnoge druge proizvode.¹⁻¹⁷

KLJUČNE RIJEČI:

aramidna vlakna

Kevlar

Twaron

KEY WORDS:

Aramid fibres

Kevlar

Twaron

Aramid fibres

Summary

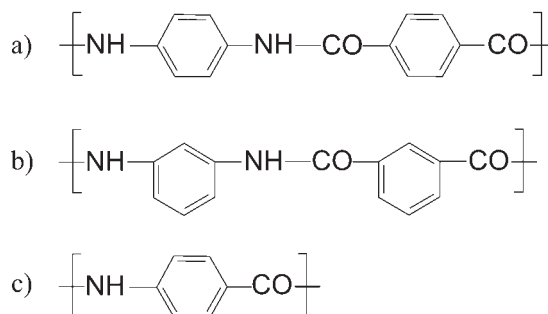
In last four decade the aramid fibres have become very important reinforcement. Aramid fibres was commercialized for the first time from side of company *DuPont*, SAD, with the name *Kevlar*. From that time the production of these fibres was started in few other companies like *Teijin Aramid*, Germany which is selling aramid fibres with name *Twaron*. Due to the information availability the most of presented data will be connected to *Kevlar*. Today aramid fibres are being produced by four companies: *Teijin Aramid* (Nederland and Germany), *DuPont* (Switzerland and USA), *Kolon Industries* (Korea) and *Kamenskvolokno* (Russia).¹

In time of expand usage aramid fibres have been use for antiballistic protection products like helmets, vests, vehicle and airplane armour plates, for optical cables, gaskets and tiers productions, for special asphalts and concrete, parts of brake systems, composite parts for airplanes, vehicles and many others products.¹⁻¹⁷

Što su aramidna vlakna? / What are aramid fibres?

Organizacija US *Federal Trade Commission* definira **aramidno vlakno kao** vlakno sastavljeno od sintetskih linearnih makromolekula

koje su sastavljene od aromatskih skupina povezanih amidnim ili imidnim vezama, od kojih je najmanje 85 % neposredno vezano na dva aromatska prstena. Ako su prisutne i imidne veze, njihov broj ne prelazi broj amidnih veza.¹ Iz definicije je vidljiva razlika između aramida i ostalih poliamida poput PA66.¹ Kemijska građa i struktura nekih aromatskih poliamida prikazane su na slici 1.¹



SLIKA 1 – Kemijska struktura: a) poli(p-fenilen tereftalamid) (PPD-T), b) poli(m-fenilen isoftalamid) (MPD-I), c) poli(p-benzamid) (PPBA)¹

FIGURE 1 – Chemical bonds: a) poly(p-phenylene terephthalamide) (PPD-T), b) poly(m-phenylene isophthalamide) (MPD-I), c) poly(p-benzamide) (PPBA)¹

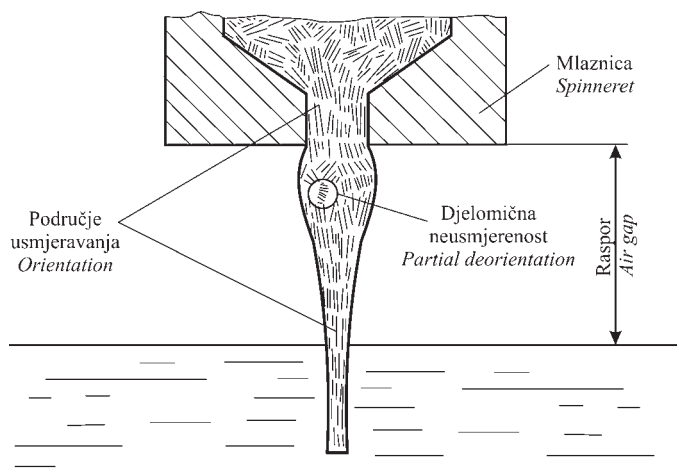
Osnova aramidnih vlakana je poli(p-fenilen tereftalamid) (PPD-T), vrsta aromatskih poliamida proizvedena prvi put 1965. godine. PPD-T je, kao i većina para - orijentiranih aromatskih poliamida, jako postojan u klasičnim otapalima, međutim otapa se u visoko koncentriranim jakim kiselinama poput sulfidne kiseline. Kowlek je otkrio zanimljivu pojavu da se 10 % otopina PPD-T/H₂SO₄ ponaša poput kristalaste kapljevine i da pokazuje anizotropna svojstva.² Daljnja istraživanja pokazala su, međutim, da svojstvo anizotropnosti prestaje kada koncentracija PPD-T-a prijeđe 12 %. Da bi se dobila homogena otopina poliamida u određenom omjeru, upotrebljava se postupak očvršćivanja sulfatne kiseline i miješanje praškastog poliamida s ledenim prahom sulfatne kiseline.³ U⁴ objašnjeno je ponašanje anizotropne otopine PPD-T/H₂SO₄ pri postupku ekstrudiranja kroz mlaznicu malog promjera. Smično naprezanje dovodi do usmjeravanja makromolekula koje se nalaze uz stijenku mlaznice u smjeru strujanja. Zbog viskoelastičnosti kapljevine na izlasku iz mlaznice dolazi do djelomičnoga gubitka usmjerenosti makromolekula, međutim do povrata usmjerenosti dolazi u zračnom rasporu, što je vidljivo na slici 2.⁴

Aramidna vlakna postojana su pri normalnim uvjetima okoline, a toplinska razgradnja počinje pri 400 °C. Samogasiva su i neškodljiva za zdravlje ljudi i životinja. Istraživanja provedena na štakorima i ljudima pokazala su da izloženost aramidu ne uzrokuje nastanak tumora, iritaciju kože ili dišnog sustava.⁵

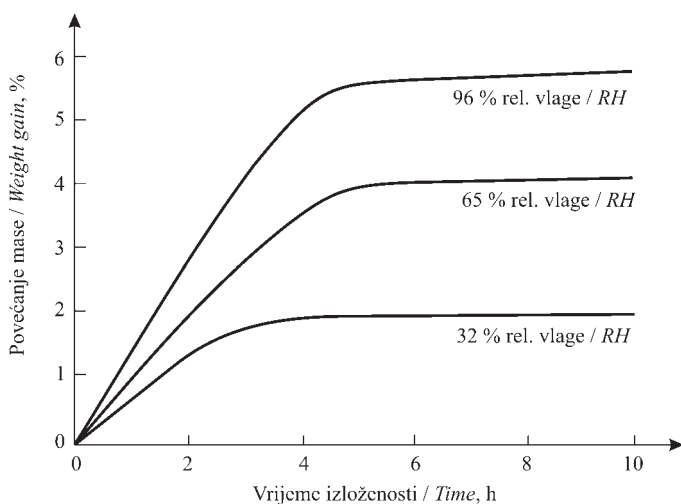
Kemijska, mehanička i toplinska svojstva aramidnih vlakana / Chemical, mechanical and thermal properties of aramid fibres

Aramidna vlakna nemaju najveće module rasteznosti ni najvišu rasteznu čvrstoću, međutim odlikuje ih optimalan omjer mehaničkih i kemijskih svojstava. Žuta boja aramida uzrokovana je konjugacijom amidne veze i

oksidacijskim skupinama na krajevima amina. Niži stupanj konjugacije znači i manje izraženu žutu boju. Gustoća većine p-aramidnih vlakana pri normalnim uvjetima okoline iznosi od 1,43 do 1,47 g/cm³. U usporedbi s gustoćom PA (1,14 g/cm³), ugljika (1,8 g/cm³), stakla (2,55 g/cm³) ili čelika (7,9 g/cm³), vidljivo je da je aramid zanemarivo više gustoće od PA i mnogo niže gustoće od ugljika, stakla i čelika, dok su mu ostala fizikalna svojstva izvrsna. Apsorpcija vode jedan je od najčešće spominjanih nedostataka aramida i aramidnih vlakana. Ovisno o uvjetima okoline, aramidna vlakna mogu upijanjem vode povećati masu i za 7%. Taj postotak ovisi o vrsti aramidnih vlakana, postotku nečistoća u materijalu (u prvom redu pepela) i o uvjetima okoline.^{6,7} Slika 3 prikazuje ovisnost povećanja mase vlakana o relativnoj vlažnosti zraka i vremenu. Prikazani rezultati pokazuju veće povećanje mase zbog upijanja vode pri višoj relativnoj vlažnosti zraka i u duljem razdoblju.⁶



SLIKA 2 – Ekstrudiranje anizotropne otopine PPD-T/H₂SO₄
 FIGURE 2 – Extrusion of anisotropic solution PPD-T/H₂SO₄



SLIKA 3 – Utjecaj relativne vlažnosti zraka i vremena na povećanje mase aramidnih vlakana⁶
 FIGURE 3 – Effect of relative humidity and time on the increase of aramid fibre weight⁶

Aramidna vlakna imaju nižu rasteznu čvrstoću od ugljika, ali veću od većine polimernih materijala i čelika, što je vidljivo iz dijagrama na slici 4a. Riječ je o rasteznoj čvrstoći u uzdužnom smjeru, odnosno u smjeru osi vlakna.^{1,8} Vlakna u uzdužnom smjeru posjeduju nizak modul smičnosti i nisku uzdužnu pritisnu čvrstoću.^{9,10} Većina organskih otapala ne utječe znatno na aramidna vlakna i na vrijednost rastezne čvrstoće, a slana voda

nema nikakav utjecaj (slika 4b). No lužine i kiseline visoke koncentracije ili pri povišenoj temperaturi narušavaju strukturu materijala. Važna mjera usporedbe rastezne čvrstoće materijala izražajno različite gustoće jest vrijednost specifične rastezne čvrstoće i specifičnog modula rasteznosti. Oni se izračunavaju tako da se vrijednost rastezne čvrstoće ili modula rasteznosti podijeli s gustoćom materijala. Primjer usporedbe vlakana različite gustoće prikazan je na slici 5.⁸ Čvrstoća aramidnih i čeličnih vlakana uspoređena je na zraku i u slanoj vodi, i to tako da je mjerena duljina slobodno ovješene niti (bez dodatnog opterećenja) pri kojoj je došlo do loma niti zbog vlastite mase (*e. free length*). Rezultati su pokazali da primjerice Kevlar 49 ima sedam puta veću duljinu loma od čelika mjereno na zraku i 26 puta veću duljinu loma mjereno u slanoj vodi.¹

Postojanost na oksidaciju važno je svojstvo aramida. U⁶ istraživao je utjecaj starenja na rasteznu čvrstoću aramidnih vlakana u temperaturnom rasponu od 100 do 250 °C. Rezultati su pokazali (tablica 1) da se aramidna vlakna mogu upotrebljavati u oksidnoj okolini pri temperaturi ne višoj od 150 °C.

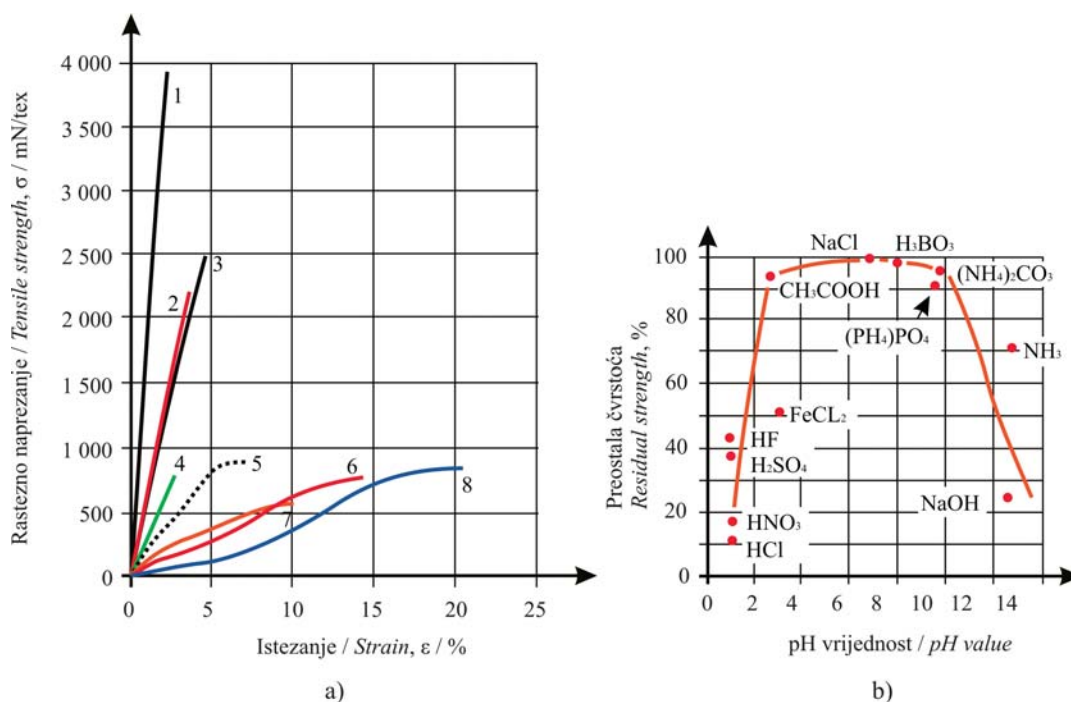
Otpornost puzanju kritičan je zahtjev za vlakna koja se koriste kao ojačavala kompozitnih tvorevina. Zbog visokog udjela kristalaste strukture i anizotropnih svojstava aramidna vlakna pokazuju visoku otpornost puzanju. Međutim pri izrazito visokim opterećenjima, povišenoj temperaturi i u slučajevima kada su vlakna natopljena vlagom dolazi do određenog puzanja.⁸ Potrebno je napomenuti da visoki udio kristalaste strukture uvjetuje i niske vrijednosti pritisne čvrstoće u smjeru vlakna i u smjeru i okomito na smjer vlakana. Iz tablice 2 proizlazi da je pritisna čvrstoća pet puta niža od rastezne čvrstoće te da je smična čvrstoća sedamnaest puta manja od rastezne čvrstoće. Modul rasteznosti i modul stlačivosti imaju istu vrijednost, dok je vrijednost modula smičnosti sedamdeset puta niža od modula rasteznosti.¹⁰ Niska vrijednost smičnih svojstava objašnjava se anizotropnom strukturom.¹ Aramidna vlakna kao i većina polimernih materijala osjetljiva su na ultraljubičasto zračenje, radioaktivno zračenje i zračenje određenih umjetnih izvora svjetlosti. Da bi se spriječilo moguće oštećenje vlakana, ona moraju biti zaštićena od tih izvora zračenja. Međutim aramidna vlakna posjeduju svojstvo samozaštite jer npr. gornji slojevi štite donje slojeve od utjecaja zračenja. U tablici 2 prikazane su vrijednosti toplinske rastezljivosti za neke vrste aramidnih vlakana. Vidljivo je da je vrijednost negativnog predznaka. Također, vlakna posjeduju visok stupanj dimenzijske stabilnosti.^{1,11}

TABLICA 1 – Utjecaj starenja na rasteznu čvrstoću aramidnih vlakana⁶
 TABLE 1 – Influence of ageing on the tensile strength of aramid fibres⁶

	Temperatura, °C Temperature, °C	Vrijeme grijanja, h Heating time, h	Gubitak rastezne čvrstoće, % Tensile strength loss, %
1	160	100	0
2	160	500	5
3	250	100	40

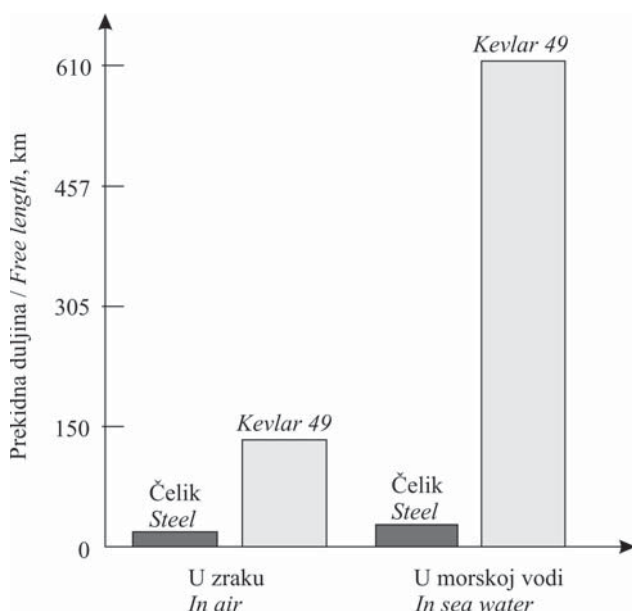
TABLICA 2 – Toplinska rastezljivost¹¹
 TABLE 2 – Thermal expansion¹¹

Vlakno Fibre	Toplinska rastezljivost, 10 ⁻⁶ /°C Linear thermal expansion, 10 ⁻⁶ /°C
Kevlar 29	-3,76
Kevlar 49	-4,25
Kevlar 149	-1,96
E-staklo / E-glass	+5,0



SLIKA 4 – Dijagram: a) rastežno naprezanje – istežanje (1 – ugljik, 2 – Twaron, 3 – Technora, 4 – E-staklo, 5 – PEN, 6 – PET, 7 – celuloza, 8 – PA66), b) kemijska postojanost aramidnih vlakana⁸

FIGURE 4 – Diagram: a) stress-strain (1 – carbon, 2 – Twaron, 3 – Technora, 4 – E-glass, 5 – PEN, 6 – PET, 7 – cellulose, 8 – PA66), b) chemical resistance of aramid fibres⁸



SLIKA 5 – Usporedba prekidnih duljina niti loma u neopterećenom stanju¹

FIGURE 5 – Comparison of fibre free length¹

Proizvodnja aramidnih ojačavala / Production of aramid reinforcements

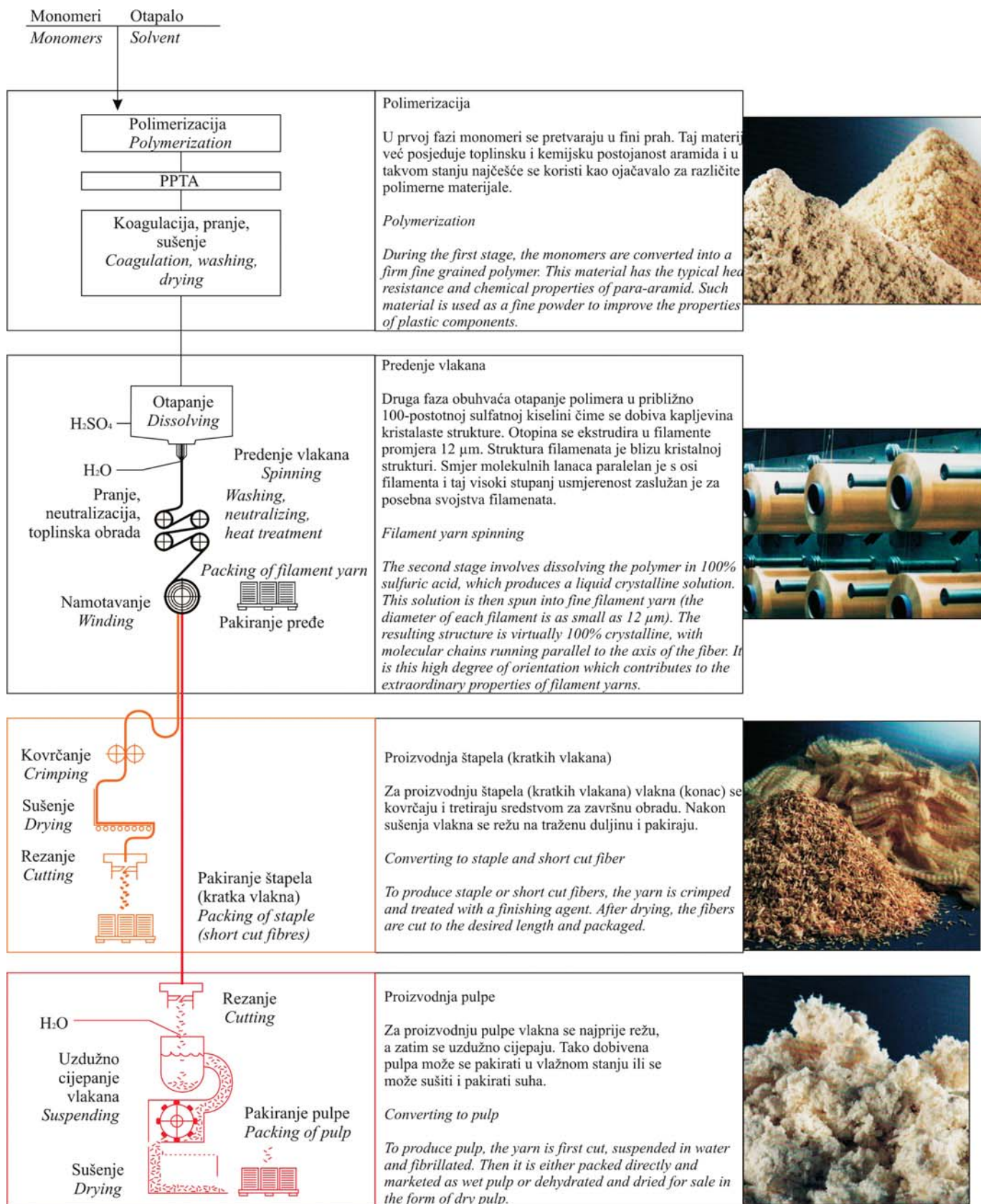
Najčešći oblici aramidnih ojačavala su filamentna vlakna, vlasasta vlakna štapeli (kratka vlakna) i pulpa (slika 6). Proizvodnja navedenih vrsta ojačavala započinje ekstrudiranjem i pređenjem kontinuiranih vlakana. Kako se u proizvodnom procesu za otapanje aramida upotrebljava gotovo 100-postotna sulfatna kiselina, nakon ekstrudiranja nastavljaju se operacije pranja i neutralizacije vlakana te, ako je potrebno, dodatne obrade kojima se modificiraju određena svojstva vlakana. Nakon toga slijedi namotavanje i pakiranje vlakana. Proizvodnja štapela započinje kovrčanjem vlakana,

koja se zatim tretiraju sredstvom za završnu obradu. Završna obrada najčešće uključuje i tretiranje površine vlakana za povećanje njihovih adhezijskih svojstava. Nakon sušenja kovrčava vlakna režu se na potrebnu duljinu i pakiraju. Proizvodnja pulpe započinje rezanjem vlakana na potrebnu duljinu. Kratka vlakna zatim se podvrgavaju uzdužnom cijepanju u mokrom stanju. Tako proizvedena pulpa može se pakirati u mokrom stanju ili se može sušiti i pakirati suha. Na slici 7 prikazana su vlakna različite finoće, razlike između vlakna standardnog filameta i vlakna s mikrofilamentima te dvije vrste posebnih tkanina proizvođača DuPont, od kojih je jedna jednosmjerna tkanina. Mjerna jedinica finoće vlakana je tex (obično se koristi manja jedinica dtex) ili denier. Denier pokazuje masu vlakna duljine 9 000 m u gramima. Tex pokazuje također masu vlakna u gramima, ali je mjerna duljina vlakna 1 000 m.¹³

Bruce Burkholder, DuPontov menadžer, napomenuo je da je rastezna čvrstoća Kevlarovih aramidnih vlakana danas 50 % viša u odnosu na vlakna od prije 31 godinu. S druge strane izvještaji tvrtke Teijin Aramid govore da nova generacija aramidnih vlakana Twaron s 50 % više mikrofilameta u kombinaciji s postojećim čeličnim zaštitnim pločama na oklopnim vozilima, uz povišenje protubalističke zaštite za dvije razine, smanjuje brzinu vozila za samo 5 km/h. Korejska tvrtka Kolon najmlađi je proizvođač aramidnih vlakana na tržištu. To znači i da ima najmanje praktičnog iskustva u proizvodnji, što znatno utječe na povjerenje koje potencijalni kupci imaju u njihov proizvod. Ruski aramid poznatiji je pod komercijalnim nazivom Rusal ili Artec, što je trgovački naziv za aramidnu tkaninu načinjenu od ruskoga aramidnog vlakna u talijanskoj tvornici ProSystems. Prema kvaliteti, Rusal je jedan od najkvalitetnijih materijala za protubalističku zaštitu, u odnosu na Kevlar, Twaron ili Heracron (korejski aramid), ali zbog malih količina koje su dostupne na tržištu izvan Rusije i visoke cijene nema veću primjenu.¹⁴⁻¹⁷

Uporaba aramidnih vlakana¹⁴⁻¹⁷ / Use of aramid fibres

Aramidna vlakna, štapeli i pulpa najčešće se rabe kao ojačavala za kompozitne tvorevine. U kombinaciji s polimernom matricom mogu se dobiti proizvodi vrhunskih mehaničkih, kemijskih i toplinskih svojstava.

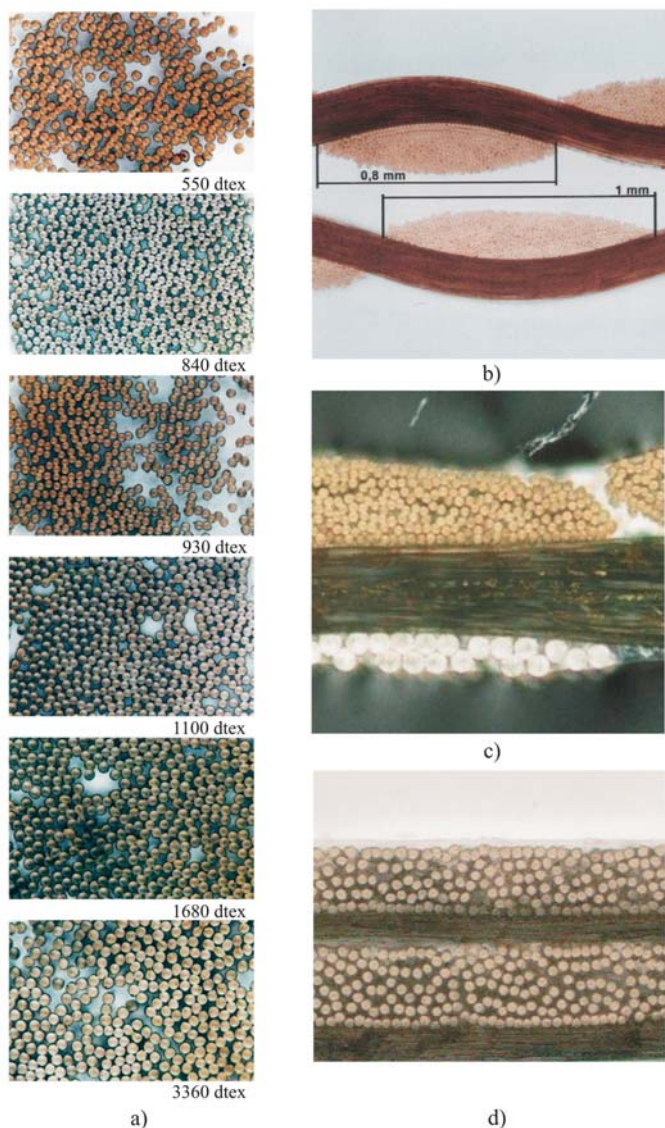


SLIKA 6 – Proizvodnja aramidnih ojačavala⁸

FIGURE 6 – Production of aramid reinforcements⁸

Takvi se proizvodi primjenjuju u industriji zrakoplova, automobila i brodova, građevinarstvu itd. Najprepoznatljivije područje primjene aramidnih vlakana je protubalistička zaštita. Vlakna se primjenjuju za izradu različitih tipova raznih oblika protubalističke zaštite ljudi, vozila i objekata. Vrlo važnu primjenu aramidna vlakna pronašla su u industriji

gumenih proizvoda. Gumeni pneumatici, brtve i remenje samo su neki proizvodi u kojima se aramidna vlakna koriste kao ojačavala. Posebne vrste konopa i kabela, posebno optički kabela, također se izrađuju i ojačavaju aramidnim vlaknima. Tako se kabeli signalne željezničke instalacije ojačavaju aramidnim vlaknima iz dva razloga. Prvi je da



SLIKA 7 – Aramidna vlakna: a) poprečni presjeci vlakana različite čvrstoće, b) standardno filamentno vlakno (gore) i vlakno mikrofilamenta (dolje), c) tkanina LFT SB1, d) LFT GF4 jednosmjerno vlakno¹²

FIGURE 7 – Aramid fibres: a) cross sections of different tenacity fibres, b) standard filament fibre (up) and microfilament fibre (down), fabric LFT SB1, d) unidirectional fibre¹²

se povećava rastezna čvrstoća samoga kabela, a drugi je da se smanji vjerojatnost da će kabele oštetiti lovci koji gađaju ptice koje se često odmaraju upravo na tim kabelima uz pruge.

Zaključak / Conclusion

Aramidna vlakna zbog dobrih mehaničkih i kemijskih svojstava imaju golem tržišni potencijal i široku primjenu u svim granama ljudske djelatnosti. No njihova veća primjena tek počinje. Razlog slabije primjenjivosti aramidnih vlakana u prošlosti dijelom se krije u činjenici da je postupak proizvodnje aramidnih vlakana izrazito složen i obuhvaćen mnogim patentnim rješenjima, pa mu je i cijena visoka. Također je važno napomenuti da se o trajnosti, a time i pouzdanosti svojstava umjetnina načinjenih od aramidnih vlakana još ne zna dovoljno. Međutim uza sve to aramidna vlakna zauzimaju jedno od vodećih mjesta na ljestvici ojačavala kompozitnih tvorevina.

LITERATURA / REFERENCES:

1. Yang, H. H.: *Kevlar Aramid Fibre*, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex PO191UD, England, 1993.
2. Kowlek, T. I.: US Pat. 3,671,542 (1972), US Pat. 3,819,587 (1974)
3. Blades, H.: US Pat. 3,767,756 (1973), US Pat. 3,869,429 (1975)
4. Yang, H. H.: *Aramid Fibres in Fibre Reinforcements for Composite Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1988., 249-329.
5. Lee, K. P., Kelly, D. P., O'Neal, F. O., Stadler, J. C., Kennedy, G. L.: *Aramid fibres, Fundamental and Applied Toxicology*, 11(1988), 12-18.
6. Smith, W. S.: *Environmental effects on aramid composites*, Proceedings of SPE Technology Conference, Las Angeles, California, 4. - 6. 11. 1979.
7. Garza, R. G., Pruneda, C. O., Morgan, R. J.: *Bound water in Kevlar 49 fiber*, ACS Meeting, New York, 1981.
8. *Prospektni materijal tvrtke Teijin Aramid*, 2011.
9. Čorić, D., Filetin, T.: *Materijali u zrakoplovstvu*, interna skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2010.
10. Tanner, D., Cooper, J. L., Dhingra, A., Pigliacampi, J. J.: *Future of aramid fibre composite as a general engineering material*, Proc. Jap. Comp. Mat. Conf., 11(1985)5, 196-203.
11. Yang, H. H.: *Aromatic High Strength Fibres*, Wiley Interscience, New York, 1989.
12. *Ballistics material handbook*, Teijin Aramid, 2011.
13. www.reinforcedplastics.com, 5. 9. 2011.
14. Lane, R. A.: *High Performance Fibres for Personal and Vehicle Armor System*, The Amptiac Quarterly, 9(2005)2, 2005., 45-47.
15. Valpolini, P.: *Save Your Body*, Armada International, 6(2009), 23-24.
16. McConnel, V. P.: *Ballistic protection materials a moving target*, Reinforced Plastic, 6(2006), 65-71.
17. www.compositesworld.com, 5. 9. 2011.

DOPISIVANJE / CONTACT

Božo Bujanić, dipl. ing. strojarstva
 Šestan-Busch d.o.o.
 Industrijska zona 3, 40323 Prelog, Hrvatska / Croatia
 E-pošta/E-mail: bozo.bujanic@fsb.hr