

ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА НАНОРАЗМЕРНИ ЧАСТИЦИ НА SiC, ВЪРХУ БАЛИСТИЧНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ПОЛИЕТИЛЕН С ВИСОКО МОЛЕКУЛНО ТЕГЛО (UHMWPE)

Петя ГЕНЧЕВА¹, Краса КОСТОВА², Димитър КИРКОВ³, Сашо АЛЕКСАНДРОВ³
Институт по отбрана "Професор Цветан Лазаров",
гр. София 1592, бул. "проф. Цветан Лазаров" №2
e-mail: p_gencheva@abv.bg; krasa.kostova@abv.bg

РЕЗЮМЕ

Изследвано е влиянието на наночастици (SiC) армирани с поли (винил бутирал) PVB, нанесени върху полиетилен с ултра високо молекулно тегло (UHMWPE). От проведените балистични изпитвания върху композитна система UHMWPE/PVB/нанооразмерен SiC. Анализът на проведените изпитвания показва повишаване на балистичната устойчивост с повишаване на количеството наноразмерни частици на повърхността на импрегнирания полиетилен. Изследвани са образци за якост на опън, като в потвърждение на балистичните изпитвания се наблюдава повишаване на силата на опън с повишаване на съдържанието на нанооразмерния SiC. Масата на единица площ нараства с около 10% с нарастване на количеството наночастици. Качеството на импрегнирането на полиетилен с високо молекулно тегло (UHMWPE) с PVB и диспергирани SiC наночастици се анализират чрез сканираща електронна микроскопия.

Ключови думи: средства за индивидуална балистична защита, полиетилен с високо молекулно тегло (UHMWPE), поливинил бутирал PVB, SiC.

STUDY THE IMPACT OF NANOPOWDERS SiC ON THE BALLISTIC CHARACTERISTICS OF ULTRA-HIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE (UHMWPE)

Petya GENCHEVA¹, Krasa KOSTOVA², Dimitar KIRKOV³, Sasho ALEKSANDROV³
Bulgarian Defence Institute "Professor Tzvetan Lazarov",
Sofia 1592, "Professor Tzvetan Lazarov " blvd. №2
e-mail: p_gencheva@abv.bg; krasa.kostova@abv.bg

ABSTRACT

Investigated Poly (vinyl butyryl) PVB, nanoparticles SiC applied to Polyethylene Ultra-high molecular weight (UHMWPE). Ballistic tests with fragments on the composite system of the UHMWPE / PVB / nano powder SiC, an increase in the ballistic resistance by increasing the amount of the SiC on the surface impregnated polyethylene. Samples prepared are tested for tensile strength. The strength increasing, with an increase in the content of the SiC. The mass increase with the increase of the quantity of nanoparticles. The quality of impregnation of high molecular weight polyethylene (UHMWPE) with PVB/ and dispersed SiC nanoparticles is analyzed by scanning electron microscopy.

Keywords: Ballistic protection, UHMWPE, poly (vinyl butyryl), PVB, SiC.

Въведение

Системите за индивидуална балистична защита (СИБЗ) включват бронезилетки, яки, каски, предпазители за слабините и др. Леките материали се използват, като за СИБЗ, така и за защита на превозни средства срещу заплахи с висока скорост. Меки, полу-меки и твърди материали са включени в конструкцията на балистичните панели за бронирана жилетка, бойни каски, балистични щитове и допълнителна броня за превозни средства. При конструирането на продуктите за балистична защита, е необходимо използването на материали които да създадат здрава броня, която да е лека и да осигурява комфорт при носене.

Създаването на система съчетаваща свойствата на метални сплави, влакна, полимерни материали, текстил, наночастици, чрез армирането им посредством полимерна матрица, могат да осигурят висока балистична защита.

Понастоящем полимерните тъкани с висока якост са широко разпространени използвани за защитни системи поради техните механични свойства и устойчивост на удар [Tabiei A., Nilakantan G., 2008]. Висококачествените полимерни влакна, като арамидното (ароматен полиамид), ултра-високо молекулно тегло от полиетилен (UHMWPE) и Zylon поли (p-фенилен - 2, 6 - бензобизоксазол) имат забележителни свойства като лекота, гъвкавост, високо модул на Янг и добра устойчивост на удар, което да ги прави привлекателни за производство на съвременна защитна екипировка.

Добавянето на ограничени количества термопластична смола към тъканта, води до подобрене устойчивостта на удар [Yang H. H., 1993], поради това, че получена термопластичната матрица поддържа ориентацията и опозицията на влакната по време на балистичен удар и се разпределя натоваарването, причинено от удара между влакната [Batnaghar A., Arvidson B., 2006]. В ламинирани композити, матрицата позволява деламинация и дебундиране, които са механизми за поглъщане на енергия [Choi C.H at all, 1992],

[Naik N.K., Shrirao P., 2004]. Ламинирането с поли (винил бутирал) (PVB), би довело до допълнително уякчаване на матрицата, той придава висока якост при удар, абсорбира енергията на удара при ниски температури,

притежава отлични адхезивни свойства с разнообразни материали (като стъкло, метали и пластмаси) [Togki AM и сътрудници, 2010]. Поли (винил бутирал) е полимер с изключителни технически качества, като филмообразуващи свойства, добра водоустойчивост, много добра съвместимост с органични разтворители и способност за омрежване с епоксиди, феноли и изоцианати. Този полимер се прилага като филм за ламинирано безопасно стъкло, свързващо вещество за керамика и метални прахове. PVB намира приложение в термопластични приложения [www.kuraray-kse.com, 2016], като термопластичен материал. При повишено налягане и топлина, може да се формира за бронезащита: каски, балистични жилетки и защита на превозни средства [http://www.teijinaramid.com, 2016].

Комбинацията от фенолна смола с поли (винил бутирал) PVB, често се използва за импрегниране на тъкани за балистична защита. В това проучване се изследва въздействието върху якостните и балистични показатели на наночастици от (SiC) в композитната система PVB смола (композит за подобряване на вискоеластичните и механичните свойства) съвместно с полиетилен с ултра високо молекулно тегло.

Използването на наночастици с размери вариращи от 1 до 100 nm е продиктувано от развитата специфична повърхност, сорбционен капацитет, които спомагат укрепващият ефект на метали, метални сплави, керамика, и дори полимери, което води до повишаване на физико-механичните показатели на материята [Giannelis E.P., 1996], [Pavlidou S. and Papaspyrides C.D., 2008],[Sinha S.and Okamoto M., 2003].

Целта на това изследване е да се създаде олекотен модел на продукт за индивидуална балистична защита, като се обединят свойствата на разнородни материали в единна композитна система, която да осигури надеждна защита и комфорт при носене. Високо молекулен полиетилен, нанопълнители, полимери с висока якост са внедрени в единна система, без значително да се променят параметри, като тегло, дебелина и плътност.

МАТЕРИАЛИ И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПРОЦЕДУРА

Използвани материали

Високо якостен полиетилен

Използваният (UHMWPE), е многослойна тъкан от кръстосани под 90° нетъкани влакна от ултра високомолекулен полиетилен, произведен от Dyneema®, вид на материала Dyneema SB 21. Тъканта е с дебелина 0,1 mm и маса от около 140 g/m². Конструкцията на многослойната тъкан от влакна полиетилен е армировка, която придава механична здравина и еластичност на средството за индивидуална балистична защита. Тези влакна забавят навлизането на осколката/ снаряд, чрез първоначалното удължаване, разслояване и изтегляне по дължина на влакната. В допълнение, високият им модул на еластичност е съпроводен с абсорбцията на кинетичната енергия и напречна деформация, възникващи при въздействие на удар с висока скорост.

Поливинилбутирал

Поливинилбутирал (BUTVAR B-98), произведена от ACROS Organics, е бяло прахообразно вещество. Поливинилбутирала разтворен в етанол образува високо вискозна смола, която след втвърдяването си създава уякчаваща матрица върху високоякостния полиетилен.

Микро и нано пълнители

Силициев карбид е материал с изключителна твърдост. Устойчив в различни химични среди, включително при високи температури използва при създаването на системи работещи при върхови натоварвания. Използван в изследването е във вид на прах SiC, с размер на частиците $D_{part} = 0 \div 5 \mu$ (микрона).

Подготовка на композитната система за СИБЗ

Подготвена е десетпластовата композитна система от полиетилен с ултра високо молекулно тегло (UHMWPE). Всеки слой е импрегниран с разтвор на поливинил бутирал (PVB) с диспергиран в него микро до наноразмерен SiC.

Подготовка на високо вискозна течност от поливинил бутирал

Приготвя се разтвор поливинилбутирал (15w.%) в етанол C₂H₅OH (чза). За проследяване на влиянието на количеството наночастици от SiC върху балистичните и якостни показатели, са приготвени три разтвора с по 3, 5

и 8 g SiC. За равномерното разпределение на частиците се използва магнитна бъркалка, въртяща се при 1200 RPM в продължение на 3 часа при стайна температура. Така приготвените разтвори се нанасят еднослойно върху (UHMWPE), като на всеки от листовите се нанася еднакво количество разтвор. Нанасянето на полимерния филм върху арамидната матрица. След на нанасяне на покритието, образците се изсушават при стайна температура в продължение на 72 часа. Подготвени бяха проби за три вида изпитвания, които са необходими за доказване на ефективността на създадените композитни системи.

Експериментални данни

Физико-механичните изпитвания

Физико-механичните изпитвания за якост на опън са проведени на динамометър WPM "Шопер", и са в съответствие с изискванията на БДС EN ISO 13934-1 "Текстил. Свойства при опън на платове. Част 1: Определяне на максималната сила и разтегливост при максимална сила чрез използване на STRIP метод". Подготвените проби са с размер 10 mm (ширина на пробата) и 100 mm дължина. Измерването на масата е извършено съгласно стандарт БДС EN 12127 "Текстил. Платове. Определяне масата на единица площ, чрез използване на малки проби".

Балистичните изпитвания

Балистичните изпитвания са проведени в изпълнение на стандарт Ballistic Test Method for Personal Armour Materials and Combat Clothing, STANAG 2920 Ed.3. Определено е гранична балистична скорост V50 с имитатор на осколки при условия на околната среда 20°C и относителна влажност 82,0±1,5. Стрелбата е проведена с калибър на цевта 7,62x39 mm, имитатор на осколки A3/7623 с маса 1,102 ± 0,02 g, насочване на цевта 00±10, разстояние между края на цевта и панела 5 m ± 50 mm, брой на разчетените изстрели десет пробити и десет непобити. Разстояние между попаденията > 30mm. Приготвят се пакети от по 10 слоя за всеки от количествата SiC.

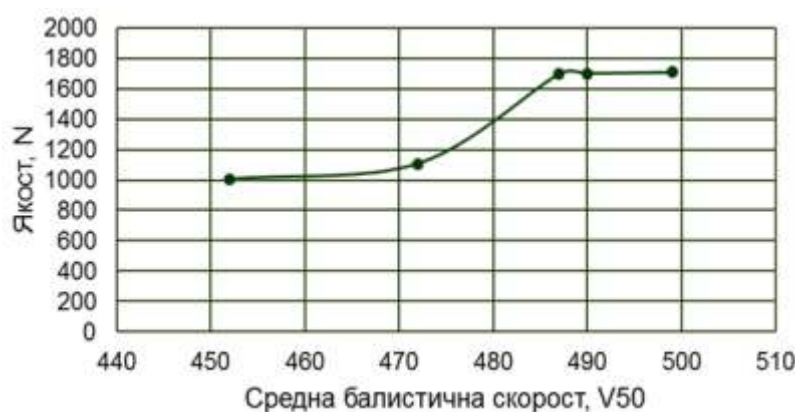
Анализ на проведените изпитвания

В *Таблица 1* са посочени данни от снетите физико - механични, балистични и тегловни изпитвания.

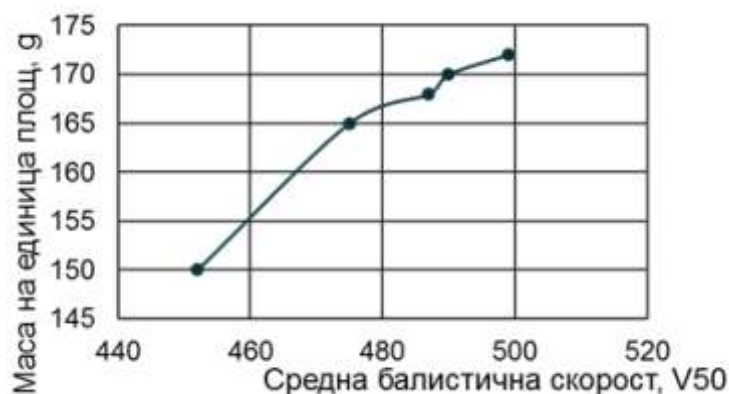
Таблица 1

Физико-механични и балистични показатели на композиционна система UHMWPE / PVB/ SiC

№	10 слойна система Dyneema®SD	V50, m/s	Маса на единица площ, g/m ²	Здравина на опън, N/cm
1.	Dyneema® SD	452, Δ = 86	150	1005
2.	Dyneema® + 20 g PVB	475, Δ = 46	165	1107
3.	Dyneema® + 20 g PVB+ 2 g SiC	487, Δ = 45	168	1698
4.	Dyneema® + 20 g PVB+ 4 g SiC	490, Δ = 34	170	1702
5.	Dyneema® + 20 g PVB+ 8 g SiC	499, Δ = 69	172	1709



Фигура 1 Графично представяне на отношението на средната балистична скорост към якостните показатели на трите системи със SiC спрямо необработения полиетилен.

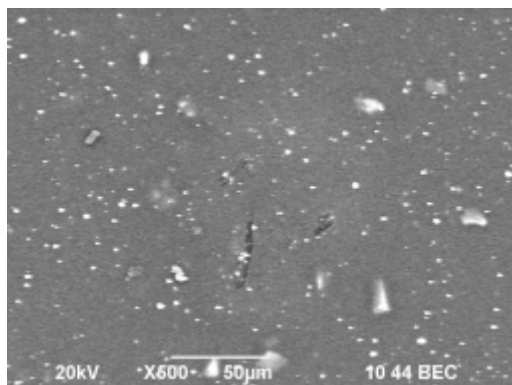


Фигура 2 Графична зависимост на отношението между средната граничната балистична скорост V50 и масата на единица площ на трите системи с SiC спрямо необработения полиетилен.

Проследявайки табличните и графични данни, се очертава зависимост, че якостта, балистичните показатели и теглото нарастват експоненциално с нарастване количеството на частиците от SiC. На **Фигура 1** се наблюдава повишаване на балистичните показатели за всички проби с повишаване на съдържанието на частиците от SiC в сравнение с необработения високомолекулен полиетилен.

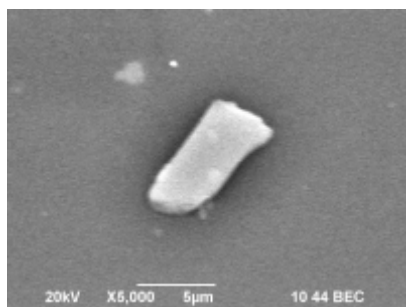
Резултати от сканираща електронна микроскопия

Използваната сканираща електронна микроскопия модел JEOL JSM 6390 и INCA Oxford е с твърдотелен детектор за характеристично рентгеново лъчение. Получените изображения са от вторични електрони, които дават информация за морфология на отложените частици които се виждат като по-светли обекти, полуколичествен анализ се дава с помощта на разсеяните електрони (**Фигура 3 до 5**).



Фигура 3 Сканираща електронна микроскопия на образец от (UHMWPE)- с отложен върху него нано размерни частици от SiC при увеличение x500 и 50µm.

Сканиращата електронна микроскопия детектира сравнително равномерно разпределени частици по повърхността на полиетилена (**Фигура 3**), наблюдават се по-светли обекти, като количествения анализ от микроскопията, доказва частици на основата на Si.



Фигура 5 Сканираща електронна микроскопия при увеличение x5000 и 5µm, на образец от (UHMWPE)- представени са частиците от SiC с неправилна форма.

Заклучение

Меките панели на Дупеета® са покрити с поливинилбутирал и различни концентрации 2, 4 и 8 g на прах от SiC в различни проби. Анализът на резултатите от проведените изпитвания на композитните системи на основата на Дупеета® показва, че PVB играе преобладаваща роля за повишаване на балистичния показател V50. Защитата се повишава около 20% за пробите съдържащи частици SiC в сравнение с нетретирани проби Дупеета®. Масата на единица площ нараства с около 10% от тегловното тегло на необработения полиетилен.

Изработените десетпластови композитни системи са тествани в две акредитирани лаборатории на Българския институт за

отбрана и е постигната балистична защита при нормално въздействие V50 на стандартния фрагмент FSP от 17 зърна в рамката на STANAG 2920. Използвана сканираща електронна микроскопия, доказва устойчивото отлагане на силициевите частици по повърхността на материята.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ashby M.F., Bréchet Y.J.M., Designing hybrid materials, Acta Mater, 51(19) (2003), pp. 5801-5821.
- [2] Ashby M.F., Materials selection in mechanical design, (3rd ed) Pergamon Press, Oxford (2005)
- [3] Batnagar A., Arvidson B., in: Lightweight Ballistic Composites, Military and Law-enforcement Applications, CRC Press, 2006, pp. 272-304.
- [4] Choi C.H., Ok Y.S., Kim B.K., Ha C.S., Cho W.J., Shin Y.J., Melt rheology and property of short aramid fiber reinforced polyethylene composites, J. Korean Ind. Eng. Chem. 3 (1) (1992) 81.
- [5] Giannelis E.P., Polymer layered silicate nanocomposites, Adv Mater, 8 (1) (1996), pp. 29-35.
- [6] Naik N.K., Shrirao P., Composite structures under ballistic impact, Compos Struct. 66 (1-4) (2004) 579.
- [7] Pavlidou S., Papaspyrides C.D., A review on polymer-layered silicate nanocomposites, Prog Polym Sci, 33 (12) (2008), pp. 1119-1198.
- [8] Sinha S. Ray, Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Prog Polym Sci, 28 (11) (2003), pp. 1539-1641.
- [9] Tabiei A., Nilakantan G., Ballistic impact of dry woven fabric composites: a review, Appl. Mech. Rev. 61 (1) (2008) 010801.
- [10] Torki AM, Zivkovi I, Radmilovi VR, Stojanovi DB, Radojevi VJ, Uskokovi PS, Dynamic mechanical properties of nanocomposites with poly (vinyl butyral) matrix. Int J Mod Phys B 2010;24:805e12. 2016].
- [11] www.kuraray-kse.com [Accessed 31 March www.teijinaramid.com/wp-content/uploads/2013/11/Twaron-PVBprepreg-LR.pdf [Accessed 2 April 2016]
- [12] Yang H.H., Kevlar Aramid Fiber, John Wiley & Sons, 1993.