

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

Петя ГЕНЧЕВА, Краса КОСТОВА, Сашо АЛЕКСАНДРОВ

Институт по отбрана "Професор Цветан Лазаров",
гр. София 1592, бул."проф. Цветан Лазаров" №2,
p_genchewa@abv.bg, krasa.kostova@abv.bg

РЕЗЮМЕ

Изследвано е влиянието на бор карбидни наночастици (B4C) армирани с поли (винил бутирал)PVB, нанесени върху полиетилен с ултра високо молекулно тегло (UHMWPE). От проведените балистични изпитвания с осколки върху композитна система от UHMWPE/PVB/нанооразмерен B4C, се наблюдава повишаване на балистичната устойчивост с повишаване на количеството боркарбид на повърхността на едностранно 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 наразмерния боркарбид. Проведени са изпитвания по стандарт БДС EN 12127:2000 "Определяне масата на единица площ чрез използване на малкипроби", които потвърждават, че масата на образците се повишава минимално с нарастване на количеството наночастици. Качеството на импрегнирането на полиетилен с високо молекулно тегло (UHMWPE) с PVB и диспергирани B4C наночастици се анализират чрез сканираща електронна микроскопия.

Ключови думи: средства за индивидуална балистична защита, полиетилен с високо молекулно тегло (UHMWPE), поливинил бутирал PVB, B4C.

STUDY THE IMPACT OF NANOPOWDERS B4C ON THE BALLISTIC CHARACTERISTICS OF ULTRA-HIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE (UHMWPE)

Petya GENCHEVA, Krasa KOSTOVA, Sasho ALEKSANDROV

Bulgarian Defence Institute "Professor Tzvetan Lazarov",

Sofia 1592, "Professor Tzvetan Lazarov " blvd. №2

p_genchewa@abv.bg, krasa.kostova@abv.bg

ABSTRACT

Investigated Poly (vinyl butyryl) PVB, inorganic boron carbide nanoparticles (B4C) applied to high molecular weight polyethylene (UHMWPE). Ballistic tests with fragments on the composite system of the UHMWPE / PVB / nano powder B4C, an increase in the ballistic resistance by increasing the amount of the boron carbide on the surface impregnated polyethylene. Samples prepared are tested for tensile strength. The strength increasing, with an increase in the content of the bulk boron carbide. Tests have been carried out according to BDS EN 12127: 2000 "Determination of the mass per unit area by using small samples", the mass increase with the increase of the quantity of nanoparticles is observed. The quality of impregnation of high molecular weight polyethylene (UHMWPE) with PVB / and dispersed B4C nanoparticles is analyzed by scanning electron microscopy.

Keywords: Individual ballistic protection, UHMWPE, poly (vinyl butyral), PVB, B4C.

Въведение

Системите за индивидуална балистична защита (СИБЗ) се произвеждат в зависимост от степента на защита, която трябва да осигурят. Работещите в сектора сигурност и отбрана се нуждаят от специфични предпазни средства, които да предотвратят наранявания и дори смъртен случай, при изпълнението на рутините им служебни задължения. В това оборудване са включени бронежилетки, яки, каски, предпазители за слабините и др. Изборът на класа на защита на СИБЗ зависи от вида и степента на заплахата. Военната бронежилетка обикновено защитава потребителя от фрагменти (осколки), които са основната причина за нараняване по време на военни действия, като и от куршуми с висока скорост (пушки). 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. Съчетаването на свойствата на метални сплави, влакна, полимерни материали, текстил, наночастици, чрез армирането им чрез високо полимерна матрица, могат да осигурят висока балистична защита [Ashby et al. 2003][Ashby, 2005].

Поли (винил бутирал) (PVB) е гъвкав и индустриално значим полимер, който се получава от кондензация на поли (винилалкохол) (PVA) с п-бутиралдехид в киселинна среда. Този полимер притежава висока якост при удар, абсорбтира енергията на удара при ниски температури, притежава отлични адхезивни свойства с разнообразни материали (като стъкло, метали и пластмаси) [Torki 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, с търговското наименование Twaron PVB prepreg. При повишено налягане и топлина, може да се формира за бронезащита: каски, балистични жилетки и защита на превозното средство [http://www.teijinaramid.com, 2016].

PVB базирани нанокompозити обикновено се използват при производството на тънки филми, които се прилагат в автомобилната и космическата промишленост.

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 бор карбид (B_4C) в композитната система PVB смола (композит за подобряване на вискоеластичните и механичните свойства) съвместно с полиетилен с ултра високо молекулно тегло. Ефектът на наноразмерния B_4C върху подобряването на механичните показатели на полиетилен (UHMWPE), е чрез едностранно импрегниране на материята със смес от PVB/ B_4C .

Качеството на импрегнирането с PVB и дисперсията на наночастици B_4C се анализират, чрез сканираща електронна микроскопия, балистични и физикомеханични изпитвания.

Основание за повишен интерес към използването на наночастици с размери вариращи от 1 до 100 nm в инженерни приложения, се дължи на силно 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 [E.P. Giannelis, 1996], [S. Pavlidou and C.D. Papaspyrides, 2008], [S. Sinha Ray and M. Okamoto, 2003].

Целта на това изследване е да се създаде улекотен 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, нано-пълнители, 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 (Холандия), 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

Борен карбид е материал с изключителна твърдост по Моос е 9.3, придава висока якост, устойчивост при високи температури и химическа стабилност, използва при създаването на системи работещи при върхови натоварвания. В₄C използван в изследването е във вид на прах В₄C, с размер на частиците D_{part} = 0 ÷ 2,5 μ (микрона).

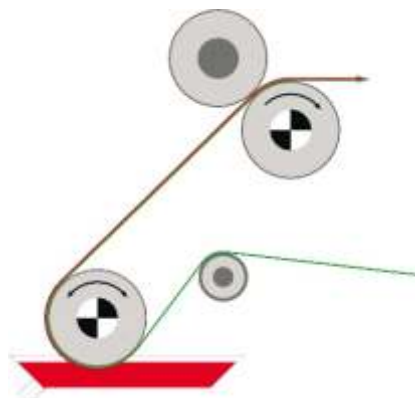
Подготовка на композитната система за СИБЗ

Полиетилен с ултра високо молекулно тегло (UHMWPE)- нарязан коносовидна форма с размери 28 cm x от 25 към 16 cm, конструиран за индивидуална балистична защита на слабите. Всеки слой от десетпластовата композитна конфигурация е еднослойно импрегниран с смола от поливинил бутирал (PVB) с диспергиран в него микро до наноразмерен В₄C.

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 В₄C върху балистичните и якостни показатели, са приготвени три разтвора с по 3, 5 и 8 g В₄C. 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, бе проведен чрез метод на потапяне посочен на **Фигура 1**.



Фиг. 1 Инсталация за импрегниране на тъкан текстил, метод чрез потапяне

След на насяне 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".

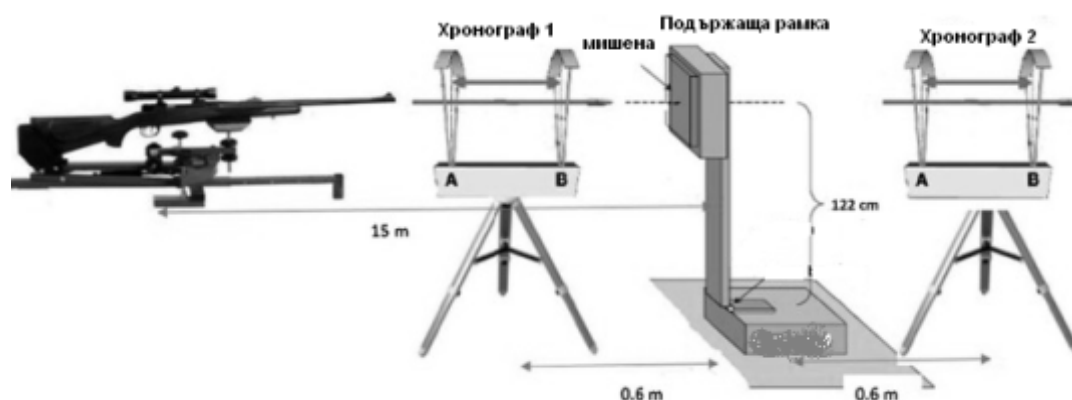
Балистичните изпитвания

Балистичните изпитвания са проведени в изпълнение на стандарт Ballistic Test Method for Personal Armour Materials and Combat Clothing, STANAG 2920 Ed.3. Установката за провеждане на балистични изпитвания е представена на **Фигура 2**.

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 7,62 x 39 mm, имитатор на осколки

A3/7623 с маса $1,102 \pm 0,02$ g, насочване на цевта 00 ± 10 , разстояние между края на цевта и панела $5 \text{ m} \pm 50 \text{ mm}$, брой на разчетените изстрели десет пробити и десет непробити.

Разстояние между попаденията $> 30 \text{ mm}$. Приготвят се пакети от по 10 слоя за всеки от количествата B_4C .



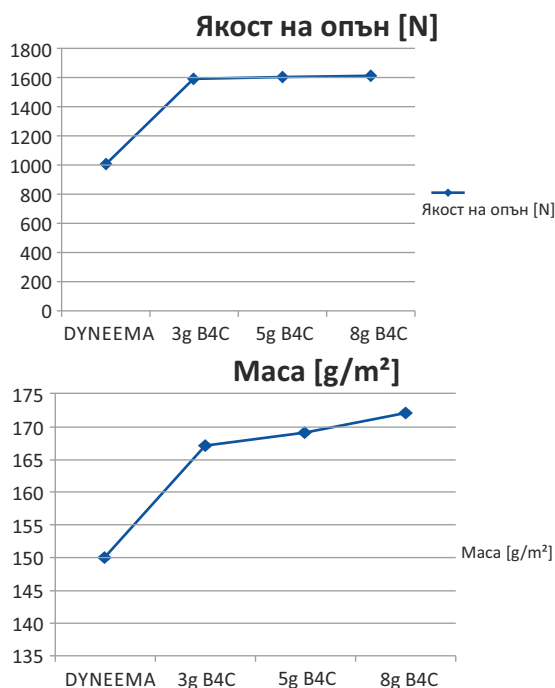
Фиг. 2 Схема на установка за провеждане на балистични изпитвания

В Таблица 1 са посочени данни от сметите физико - механични, балостични и тегловни изпитвания.

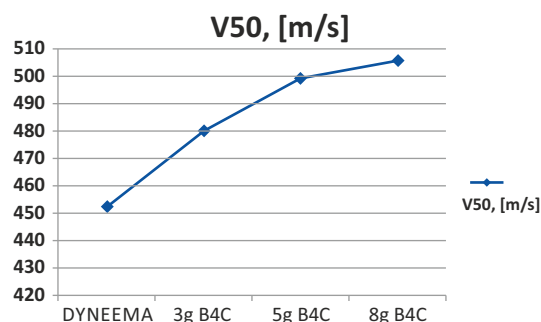
Таблица 1

Физико-механични и балистични показатели на композиционна система PVV/ B_4C /UHMWPE

	V_{50} [m/s]	Δ	Маса [g/m ²]	Якост на опън [N]
DYNEEMA без допълнителна обработка	452	34	150,1	1005
15 g butvar /100ml C_2H_5OH , 3 ml оцетна к-на, 3 g B_4C	480	38	167,2	1584
15 g butvar /100ml C_2H_5OH , 3 ml оцетна к-на, 5 g B_4C	499	49	169,1	1595
15 g butvar /100ml C_2H_5OH , 3 ml оцетна к-на, 8 g B_4C	505	41	172	1608



Графика 1 Графично представяне на проведените физико-механични (а) и гравиметрични (б) изпитвания от изпитванията на трите системи с B_4C спрямо необработения полиетилен.

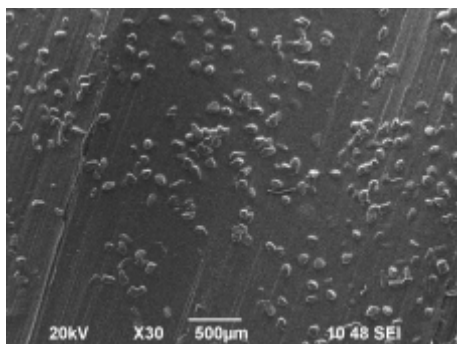


Графика 2 Графична зависимост на граничната балистична скорост V_{50} отчетена от изпитванията на трите системи с B_4C спрямо необработения полиетилен.

Проследявайки табличните и графични данни, се очертава зависимост, че якостта, балистичните показатели и теглото нарастват експоненциално с нарастване количеството на частиците от B_4C . Наблюдава се повишаване на балистичните показатели за всички проби с повишаване на съдържанието на частиците от боркарбид в сравнение с необработения високомолекулен полиетилен.

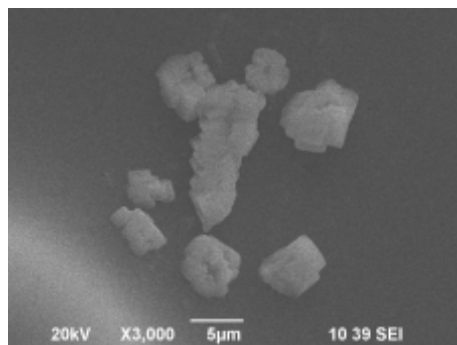
Резултати от сканираща електронна микроскопия

Използваната сканираща електронна микроскопия модел JEOL JSM 6390 и INCA Oxford е с твърдотелен детектор за характерично 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 Фигура 5*).

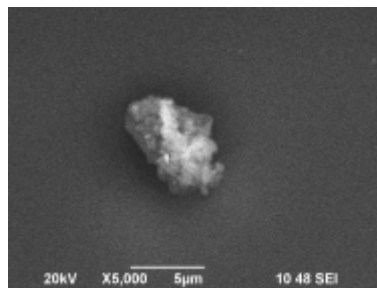


Фиг. 3 Сканираща електронна микроскопия на образец от (UHMWPE) - с отложен върху него нано размерни частици от B_4C при увеличение $\times 30$ и $500\mu m$.

Сканиращата електронна микроскопия детектира сравнително равномерно разпределени частици по повърхността на полиетилената показаните изображения, (*Фигура 3, 4 и 5*) се виждат по-светли обекти от B_4C частици с силно изразен релеф и неправилна форма. Силно развитата повърхност на всяка частица спомага по-доброто сцепление мажду PVB и основата на ултра високо молекулният полиетилен. Детектирането на частиците от сканиращата електронна микроскопия, предполага промяна на свойствата на материята, което се потвърждава от направените изпитвания.



Фиг. 4 Сканираща електронна микроскопия при увеличение $\times 3000$ и $5\mu m$, на образец от (UHMWPE) - с отложен върху него нано размерни частици от B_4C с неправилна форма.



Фиг. 5 Сканираща електронна микроскопия при увеличение $\times 5000$ и $5\mu m$, на образец от (UHMWPE) - представени са частиците от B_4C с неправилна форма.

Заклучение

1. Предложеният метод за създаване на високо якостна копозитна система от PVB/ B_4C /UHMWPE, като възможен начин за създаване на средство за индивидуална балистична защита.

2. Физикомеханичните и балистичните изпитвания показат, че използването на поливинилбутирал съвместно с наноразмерен B_4C води до повишаване здравината и устойчивостта при балистичен удар на високомолекуленият полиетилен.

3. При проведените балистични изпитвания се наблюдава повишаване на граничната балистична скорост V50, с повишаване съдържанието на наноразмерен B_4C в армиращата матрица от поливинилбутирал и ултра високо молекулния полиетилен.

4. Сканиращата електронна микроскопия доказва отложени микро и нано размерни частици върху (UHMWPE).

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. E.P. Giannelis, Polymer layered silicate nanocomposites, Adv Mater, 8 (1) (1996), pp. 29-35.
4. Pavlidou S., Papaspyrides C.D., A review on polymer-layered silicate nanocomposites, Prog Polym Sci, 33 (12) (2008), pp. 1119-1198.
5. Sinha S. Ray, Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Prog Polym Sci, 28 (11) (2003), pp. 1539-1641.
6. Torki AM, Živkovi 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. www.kuraray-kse.com [Accessed 31 March 2016].
7. www.teijinaramid.com/wp-content/uploads/2003/11/Twaron-PVBprapreg-LR.pdf [Accessed 2 April 2016]