DOI: 10.53230/tgm.1310-912X.2024.0003.01

РЕЦИКЛИРАНЕ НА ВИСОКОЕФЕКТИВНИ БАЛИСТИЧНИ ВЛАКНА, КАТО ЧАСТ ОТ ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА УСТОЙЧИВО УПРАВЛЕНИЕ НА СРЕДСТВАТА ЗА ИНДИВИДУАЛНА ЗАЩИТНА ЕКИПИРОВКА НА ВОЙНИКА

инж. Цветанка Й. Христова[1], инж. Десислав П. Беров[2], д-р инж. Краса К. Костова[3], д-р инж. Николай И. Стойчев[4]

[1]ИНСТИТУТ ПО ОТБРАНА „ПРОФЕСОР ЦВЕТАН ЛАЗАРОВ,
1592 СОФИЯ, БУЛ. „ПРОФЕСОР ЦВЕТАН ЛАЗАРОВ" № 2
E-MAIL: ts.hristova@di.mod.bg

[2]ИНСТИТУТ ПО ОТБРАНА „ПРОФЕСОР ЦВЕТАН ЛАЗАРОВ,
1592 СОФИЯ, БУЛ. „ПРОФЕСОР ЦВЕТАН ЛАЗАРОВ" № 2
E-MAIL: d.berov@di.mod.bg

[3]ИНСТИТУТ ПО ОТБРАНА „ПРОФЕСОР ЦВЕТАН ЛАЗАРОВ,
1592 СОФИЯ, БУЛ. „ПРОФЕСОР ЦВЕТАН ЛАЗАРОВ" № 2
3E-MAIL: k.kostova@di.mod.bg

[4]ИНСТИТУТ ПО ОТБРАНА „ПРОФЕСОР ЦВЕТАН ЛАЗАРОВ,
1592 СОФИЯ, БУЛ. „ПРОФЕСОР ЦВЕТАН ЛАЗАРОВ" № 2
E-MAIL: n.stoichev@di.mod.bg

RECYCLING OF HIGH-PERFORMANCE BALLISTIC FIBERS AS PART OF SUSTAINABLE MANAGEMENT CAPABILITY FOR MILITARY PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT

eng. Tsvetanka J. Hristova[1], eng. Desislav P. Berov[2], PhD eng. Krasa K. Kostova[3], PhD eng. Nikolai I. Stoichev[4]

[1]DEFENSE INSTITUTE "PROFESSOR TZVETAN LAZAROV"
1592 SOFIA, 2 PROFESSOR TZVETAN LAZAROV BLVD.
E-MAIL: ts.hristova@di.mod.bg

[2]DEFENSE INSTITUTE "PROFESSOR TZVETAN LAZAROV"
1592 SOFIA, 2 PROFESSOR TZVETAN LAZAROV BLVD.
E-MAIL: d.berov@di.mod.bg

[3]DEFENSE INSTITUTE "PROFESSOR TZVETAN LAZAROV"
1592 SOFIA, 2 PROFESSOR TZVETAN LAZAROV BLVD.
E-MAIL: k.kostova@di.mod.bg

[4]DEFENSE INSTITUTE "PROFESSOR TZVETAN LAZAROV"
1592 SOFIA, 2 PROFESSOR TZVETAN LAZAROV BLVD.
E-MAIL: n.stoichev@di.mod.bg

Abstract:

Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers are high-performance ballistic materials that have attracted significant interest due to their wide-ranging applications in the Armed Forces, law enforcement and personal security [1].

Recycling of high-performance ballistic fibers is part of sustainable management capability for military personal protective equipment in the compliance from the Armed Forces with the environmental requirements imposed on them by The EU' climate change and defence roadmap, which is an integral part of the EU's overall efforts to tackle climate change under the European Green Deal.

Reusing and recycling products reduces the need to extract natural resources and limits the associated damage to ecosystems that threaten biodiversity .

The circular economy also contributes to the reduction of greenhouse gas emissions.

Moving to reliable products that can be reused, improved and repaired lead to less waste.

Recycling raw materials reduces the risks associated with their procurement –the EU becomes less dependent on global crises, price changes and geopolitical pressures [2].

Keywords:

High-performance ballistic materials, Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers, Military personal protective equipment, Sustainable management, Armed Forces, The EU' climate change and defence roadmap.

Полиетиленът (PE) винаги е бил обект на голям интерес [3], като един от най – значимите полимери, както в научноизследователската и развойната дейност, така и в индустрията.

Полиетиленът е най-простият и най-разпространеният синтетичен органичен термопластичен полимер и може да бъде произведен в различни форми: нишки, влакна, филм или гранули.

Полиетиленът може да бъде категоризиран въз основа на неговата плътност и степента на полимеризация (n), както следва:

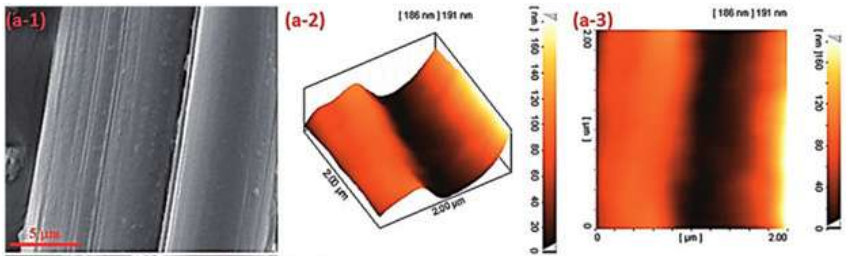
- PE с ниска плътност (LDPE);
- PE с висока плътност (HDPE);
- PE със свръхвисоко молекулно тегло (UHMWPE) [3].

В Таблица 1 са представени част от свойствата на различните видове полиетилен.

Полиетиленът със свръхвисоко молекулно тегло (UHMWPE) е полимеризиран за първи път през 50-те години на XX–ти век. През 70-те години са произведени първите UHMWPE влакна (Фиг.1) [4].

Таблица 1. *Свойства на различните видове полиетилен [3].*

СВОЙСТВА	LDPE	HDPE	UHMWPE
Физични			
Плътност, (g/cm^{-3})	0,910-0,9125	0,941-0,965	0,928-0,940
Механични			
Якост на опън, (MPa)	16	38	41
Удължение при скъсване, (%)	90-800	20-1000	200-500
Модул на опън, (GPa)	0,20-0,40	0,60-1,40	0,70-0,80
Термични			
Температура на топене	105-118	126-135	130-135
Температура на изкристализиране		—110	—110
Коефициент на линейно термично разширение	5,6-12,2	6,1-7,2	7,8
Електрични			
Диелектрична якост	460-700	450-500	900
Дъгово съпротивление	135-160	200-250	250-350



Фигура 1. *Микрографии от сканираща електронна микроскопия (SEM) и атомно-сканираща микроскопия (AFM) на UHMWPE влакно [5].*

UHMWPE влакната се произвеждат чрез метода на гел-предене (Фиг. 2) [4].

Гранулиран UHMWPE се подава към екструдер. UHMWPE се стопява чрез нагряване. Получената стопилка се придвижва от шнека към филера и се екструдира през решетъчна глава. Нишките се прекарват през серия от изтеглящи валове, разположени в охладителна вана, съдържаща вода или разтворител, след което се подлагат на екстензивно горещо изтегляне. Готовите нишки се намотава на макара.

Поради намаляването на броя на заплитанията на полимерна верига в резултат на стопяването и ниското взаимодействие между полиетиленовите

вериги, могат да се постигнат много високи коефициенти на изтегляне, което води до изключително висока молекулярна ориентация и по този начин висока якост и модул на влакната [6]. Методът на въртене на гел се състои основно от следните стъпки:

• Разтваряне: разтварянето на полимер в разтворител.

Молекулните вериги на твърдите полимери могат да бъдат заплетени. Тези заплитания влияят на разтягането на молекулната верига. Разтварянето на полимери в разтворител може да разплете тези заплитания и подпомогне разтягането на гелните влакна.

• Предене и образуване: екструдиране на стопилка от центрофугите чрез зъбна помпа и бързо охлаждане с въздух или вода.

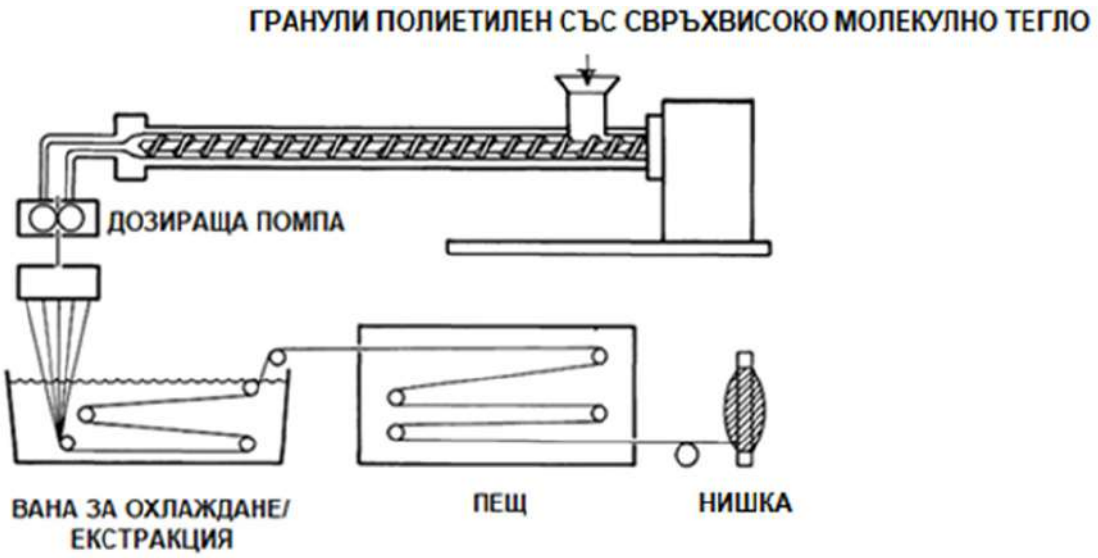
Процесът на бързо охлаждане може да доведе до образуването на кристали и да запази разплетеното състояние на полимерите, за да подпомогне образуването на влакна с висока якост и висок модул на еластичност.

• Отстраняване на разтворителя: най-често използваните методи за отстраняване на разтворителя при изпридане на гел включват: естествено сушене и използване на екстрагент, който има за цел главно да отстрани остатъците от разтворител в гел влакното.

Екстрагентът може да измести разтворителя от гел-влакната въз основа на принципите на дифузия и проникване. При предене на гел, изборът на разтворител и екстрагент влияе пряко върху стабилността на разтягане и е ключов за метода на гел-предене.

• Разтягане: разтягане с голямо увеличение на гел влакното.

Разтягането, с голямо увеличение, може да промени нагънатите полимерни молекулни вериги, в прави вериги и да подобри кристалността, и ориентацията на полимера [7].



Фигура 2. *Схема на процеса на гел-предене [8].*

Полимерните вериги от UHMWPE влакна могат да достигнат ориентация над 95% и ниво на кристалност до 85%.

Слабото свързване между олефиновите молекули позволява на локалните топлинни възбуждания да разрушат кристалната структура и следователно UHMWPE влакната имат по-ниска устойчивост на топлина, в сравнение с други влакна с висока

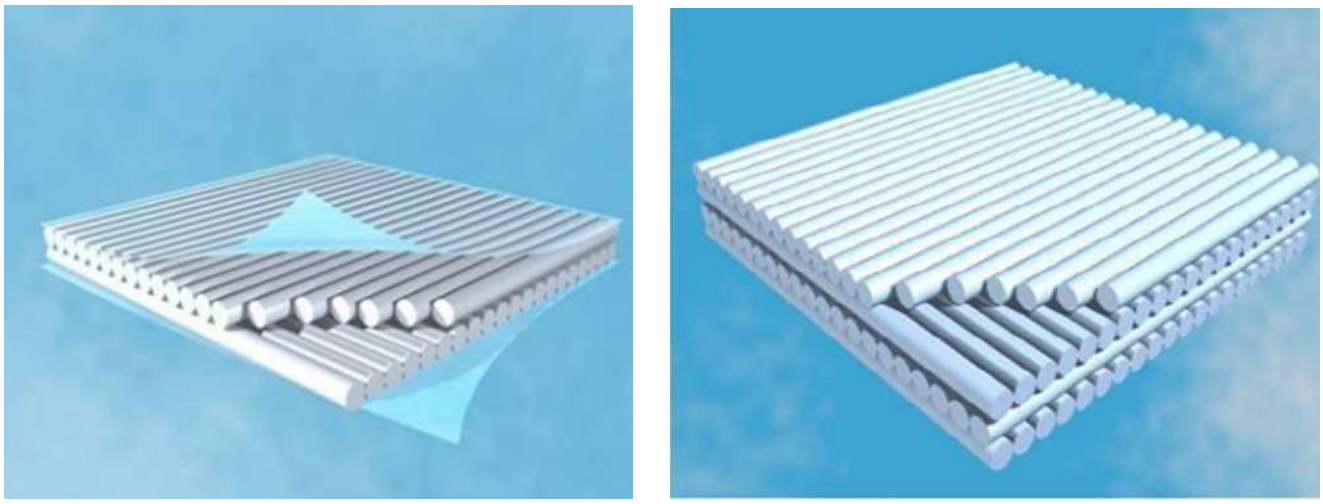
якост. Точката на топене на UHMWPE влакната е около (144÷152)°C и като цяло UHMWPE влакната не се използват при температури над (80÷100)°C за дълги периоди от време. Въпреки това, UHMWPE влакната поддържат производителност при под –50°C.

UHMWPE влакната са устойчиви на вода, влага, химикали, ултравиолетова (UV) радиация и микроорганизми.

Плътността на гел-предените UHMWPE влакна е 0,97 g/cm3 [9].

UHMWPE влакната намират широк спектър от приложения, в различни области: спорт, медицина, корабоплаване, авиация, балистична защита и други.

Глобалният пазар на полиетилен със свръхвисоко молекулно тегло (UHMWPE) през 2021 г. е малко под 1 милиард долара, като се очаква да достигне около 5 милиарда долара до 2028 г. Приложението за балистична защита (Фиг. 3) отчита близо 36% от общия размер на световния пазар за UHMWPE (Фиг. 4) [10].

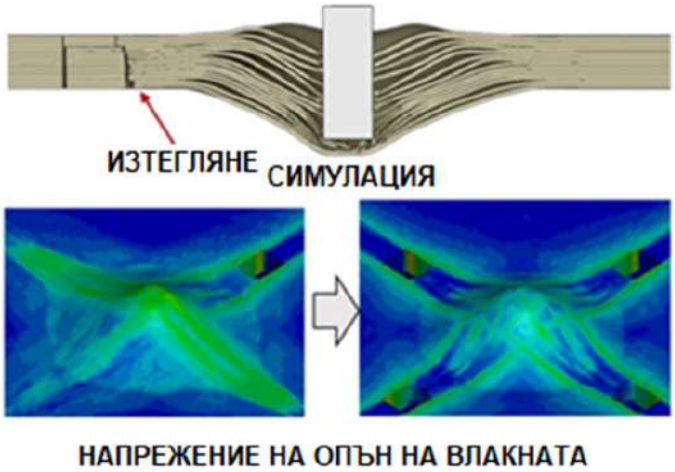


а) б)

Фигура 3. *Схематично представяне на влакнести композитни материали от UHMWPE, предназначени за балистична защита (а) при гъвкави приложения (бронежилетки) и (б) при твърди приложения (каски, щитове) [6].*

Фигура 4. *Проучванена Grand View Research през 2021 г. подчертава пазарната стойност на UHMWPE в защитната броня [10].*

Изключително високата якост и надлъжен модул, съчетани с ниската обемна плътност правят полиетиленовите влакна със свръхвисоко молекулно тегло (UHMWPE) (Spectra ® и Dyneema ®) идеални за устойчивост на удар от куршум, с висока скорост и разсейване на ударната енергията (Фиг. 5.). Въпреки че пара-арамидните влакна (напр. Kevlar ® и Twaron ®) са най-често използваните балистични влакна, UHMWPE влакната притежават сравнително по-висока якост (до 40%) от пара-арамидните влакна на обща база тегло [11]. В Таблица 2 е представено сравнение на основните видове влакна с висока якост (пара-арамидни (PPTA) влакна, UHMWPE влакна и въглеродни влакна) [7].



Фигура 5. *Удар на куршум в балистичен лист, съставен от UHMWPE влакната [1]*

Таблица 2. *Сравнение на якостта и модула на пара-арамидни (PPTA) влакна, UHMWPE влакна и въглеродни влакна [7].*

ТИП ВЛАКНА	Якост, (cN/dtex)	Модул, (cN/dtex)	Търговско наименование
PPTA влакна	16–24.5	355–880	Kevlar®, Twaron ®
UHMWPE влакна	26.5–35	885–1760	Dyneema®, Spectra®
Въглеродни влакна	13.5–35	1060–1675	Torayca ®

Успоредно с отличните свойства, UHMWPE влакната представляват потенциални замърсители за околната среда, тъй като на практика те не са биоразградими. В допълнение: за производстовото им се изразходват изкопаеми въглеводороди, което представлява изчерпаем ресурс.

Нарастващото екологично съзнание и произлизащите задължения от общите усилия на Европейския съюз за справяне с климатичните промени, съгласно Европейската зелена сделка, включително и за Въоръжените сили, налага търсенето на нови технологии и други по-екологични решения, които не само да се справят с нарастващото замърсяване на околната среда, но също така и да намалят зависимостта от изчерпаемите ресурси [12].

В този контекст, рециклирането на UHMWPE

влакна, представлява своеобразен начин за спазване принципите на устойчиво управление на изчерпаемите ресурси и опазване на околната среда.

В литературата са описани различни методи за рециклиране на UHMWPE влакна. В следващите редове са разгледани два примерни метода.

Пример 1

Методът за рециклиране на продукти, съдържащи полиетиленови влакна със свръхвисоко молекулно тегло, се състои в процес, при който продуктите и/или отпадъците, съдържащи: (70÷75)% UHMWPE влакна; термопластично свързващо вещество, в количество (10÷20)% и покриващ лист от полиетилен, с ниска или средна плътност, в количество (8÷15)% се смилат на фрагменти, с дължина от 100 μm до 10 mm. Следва добавяне на гранулиран или прахообразен полиетилен с ниска или средна плътност към получената партида от нарязаната маса, нагряване до температура, по-ниска от точката на топене на UHMWPE влакна с минимум 15°C и поддържане на предписаната температура. Следва смесване до хомогенизиране на масата и охлаждане.

Продуктите от получения композит се характеризират с големи функционални, механични и естетически предимства [13].

Пример 2

Примерни продукти, произведени с Dyneema®, са използвани в тестовете на Clariter. Положителните резултати потвърждават техническата жизнеспособност на трансформирането от отпадъчни продукти, базирани на Dyneema®, във високостойностни продукти, чрез патентован процес на 3-стъпково химическо рециклиране [14].

Тристепенният процес включва:

- термичен крекинг, при който отпадъците се превръщат в широка гама от въглеводороди;
- хидрорафиниране, при което се отстраняват примесите и се образуват нафтенови и парафинови въглеводороди, преди дестилация;
- разделяне, като фракциите се дестилират в три продуктови групи, които след това да бъдат използвани в различни приложения [15].

Практиката показва, че рециклираните UHMWPE влакна успешно могат да бъдат използвани, като суровини за изработване на нови небалистични изделия, като по този начин се спазват принципите за устойчивост.

Повторното използване и рециклирането на продукти намалява нуждата от добив на природни ресурси и ограничава свързаните с това щети за екосистемите, които застрашават биоразнообразието.

Кръговата икономика допринася и за намаляване на емисиите на парникови газове.

Рециклирането на суровини намалява рисковете, свързани с тяхното набавяне – ЕС става по-малко зависим от световни кризи, изменения в цените и геополитически натиск [2].

От рециклираните UHMWPE влакна могат да бъдат произведени: дрехи, ръкавици, протектори, настилки, елементи за изработване на възобновяеми енергийни източници и други.

Литература:

[1] https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263823124004543

[2] https://www.europarl.europa.eu/topics/bg/article/20210128STO96607/krghova-ikonomika-kak-es-iska-da-napravi-produktite-po-ustoychivi

[3] Ashraf Nawaz Khan, Mohit Gupta, Puneet Mahajan, Apurba Das & R. Alagirusamy (2021) UHMWPE textiles and composites, Textile Progress, 53:4, 183-335, DOI: 10.1080/00405167.2022.2087400

[4] https://www.avient.com/products/fiber-line-engineered-fiber-solutions/high-performance-synthetic-fibers/ultra-high-molecular-weight-polyethylene

[5] https://www.researchgate.net/figure/SEM-and-AFM-micrographs-of-a-1-a-2-a-3-neat-UHMWPE-fiber-and-b-1-b-2-b-3_fig3_323189174

[6] H. van der Werff, U. Heisserer, High-performance ballistic fibers: Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), Advanced Fibrous Composite Materials for Ballistic Protection, 2016, https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-461-1.00003-0

[7] C. J. KUO and W. L. LAN, Gel spinning of synthetic polymer fibres, 2014, National Taiwan University of Science and Technology, Taiwan, DOI: 10.1533/9780857099174.2.100

[8] https://www.researchgate.net/figure/Schematics-of-the-gel-spinning-process-34_fig2_283448889

[9] T. Tam, A. Bhatnagar, High-performance ballistic fibers and tapes, Lightweight Ballistic Composites (Second Edition), 2016, https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100406-7.00001-5

[10] https://onlinesafetydepot.com/ultra-high-molecular-weight-polyethene-uhmwpe-in-protective-armor/

[11] https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002074032100309X

[12] https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8945055/

[13] EP2272903A1, https://patents.google.com/patent/EP2272903A1/en

[14] https://polymer-additives.specialchem.com/news/industry-news/dsm-chemical-recycling-biobased-uhmwpe-based-products-000223634

[15] https://www.innovationintextiles.com/chemical-recycling-route-for-uhmwpe/