



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00724**

(22) Data de depozit: **26/09/2017**

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. **3/2019**

(71) Solicitant:
• **STIMPEX S.A.**, STR.NICOLAE TECLU
NR.46-48, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **ISTRATE MARCEL**, STR.COLENTINA
NR.19, SAT MOGOȘOAIA,
COMUNA MOGOȘOAIA, IF, RO;
• **PETRE RĂZVAN**,
CALEA 13 SEPTEMBRIE NR.113, BL.109,
SC.1, ET.1, AP.2, SECTOR 5, BUCUREȘTI,
B, RO;
• **EPURE GABRIEL**, STR.PANSELELOR
NR.1, BL.150, AP.36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;

• **ZECHERU TEODORA**, STR. SĂVINEȘTI
NR. 5, BL. B, ET. 1, AP. 62, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **LĂZĂROAIE CLAUDIU**, STR.AMURGULUI
NR.531, VILA 10, POPEȘTI LEORDENI, IF,
RO;
• **PETREA NICOLETA**, STR.DÂMBULUI
NR.153-155, AP.5, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **MUREȘAN MIHAELA**, STR.BĂLȚIȚA NR.9,
BL.B35, SC.2, AP.5, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **SOMOGHI VASILE**,
ALEEA LT.D.MLADINOVICI NR.5, BL.R16,
AP.77, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• **IONESCU MERCEL**,
STR.VALEA CRICOVULUI NR.103,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **MATERIALE COMPOZITE POLIMERICE PENTRU
ECHIPAMENTE DE PROTECȚIE INDIVIDUALĂ ÎMPOTRIVA
AGENȚILOR CHIMICI DE RĂZBOI ȘI A STRESULUI DINAMIC**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit polimeric, pentru echipamente de protecție individuală împotriva agenților chimici și a stresului dinamic. Materialul conform invenției este constituit dintr-o matrice polimerică de tip poliuree și 0,05...5% agent de ranforsare de tip nanotuburi de carbon cu pereți multipli, funcționalizate cu grupări hidroxilice și/sau grupări amino,

având o capacitate de protecție la agenți chimici de peste 168 h, și performanțe superioare privind protecția balistică.

Revendicări: 2
Figuri: 3



MATERIALE COMPOZITE POLIMERICE PENTRU ECHIPAMENTE DE PROTECȚIE INDIVIDUALĂ ÎMPOTRIVA AGENȚILOR CHIMICI DE RĂZBOI ȘI A STRESULUI DINAMIC

Armele chimice reprezintă o amenințare de ultimă generație cu care se confruntă comunitatea internațională. Începând cu Primul Război Mondial, continuând cu cel de-al Doilea Război Mondial și ajungând la evenimentele din 2016 din Siria, au existat cazuri când au fost folosite aceste tipuri de arme de distrugere în masă.

Noua provocare, cu privire la armele chimice, este diversificarea utilizării lor. Dacă în trecut agenții chimici au fost folosiți doar în conflicte armate, în prezent amenințarea ar putea proveni de la actori nestatali sau de la organizații extremiste violente care utilizează acest tip de arme capabile să provoace un număr foarte mare de victime.

Numărul agenților chimici de război s-a extins, incluzând agenți neurotoxici, neuroparalitici, sufocanți, vezicanți. Deși există asemănări ale acestor substanțe chimice cu substanțe chimice industriale toxice (clor, fosgen, acid cianhidric etc.), cunoștințele despre efectele lor sunt limitate.

Unul dintre agenții chimici de război cei mai periculoși, din punct de vedere tactic, este iperita (HD), care este un agent de alchilare vezicant care incapacitează inamicul. HD este o armă utilizată în războiul tactic modern datorită volatilității sale scăzute, se evaporă lent, ceea ce implică un risc deosebit în expunerile prelungite, în spațiu închis. La temperaturi mai ridicate, vaporizarea crește și contribuie la efecte clinice mai severe. În zonele cu temperaturi scăzute, în zone deschise cu vânt puțin sau deloc, s-a dovedit că persistă timp de o săptămână. Persistența la temperaturi de peste 37,7 °C este de 24 ore. Dimpotrivă, sarinul este cel mai volatil dintre agenții neurotoxici, reprezentând o amenințare pentru timp relativ scurt, la nivelul de minute sau zeci de minute, funcție de condițiile climatice.

În situații de conflict, personalul militar este supus unei mari varietăți de agresiuni, cum ar fi variațiile de temperatură și presiune, efectele dinamice (provenind de la muniții sau schije) și substanțele toxice, de origine chimică sau biologică. Materialele textile folosite la fabricarea uniformelor și echipamentelor militare au jucat întotdeauna un rol important în apărarea militarilor împotriva acestor pericole, fiind totodată necesar un nivel adecvat de protecție al echipamentului individual de protecție (EIP).

Pe timpul contracarării unui atac de tip chimic, biologic, radiologic și nuclear (CBRN), disponibilitatea și calitatea EIP este de o importanță deosebită, operatorii trebuind să se simtă atât în condiții de siguranță, cât și confortabil în timpul misiunilor de intervenție. În plus, este necesar ca populația civilă să fie pregătită împotriva unui eventual atac CBRN, prin dezvoltarea de noi EIP. În acest scop, este necesară dezvoltarea pe scară largă a tehnologiilor asociate și rentabilizarea din punct de vedere economic.

În acest context, prezenta invenție se referă la utilizarea de materiale compozite polimerice (MCP) având ca matrice polimerică poliureea, iar ca agent de ranforsare nanotuburi de carbon cu pereți multipli (MWCNT), funcționalizate cu grupări hidroxilice (MWCNT-OH), cu grupări amino (MWCNT-NH₂) și varianta mixtă MWCNT, funcționalizate cu grupări hidroxilice și grupări amino (HO-MWCNT-NH₂), în

acoperiri cu aplicabilitate în domeniul protecției individuale la stres dinamic și la agenți chimici de război.

Soluția tehnică adoptată pentru utilizarea MCP în domeniul protecției individuale constă într-un sistem bicomponent de tip poliuree pe bază de componente aromatice, sub formă de elastomer, care conține ca agent de ranforsare MWCNT-OH, MWCNT-NH₂ sau HO-MWCNT-NH₂, în procente de la 0,05% la 5%.

Invenția conține elemente de progres tehnic, reliefate prin faptul că se obține un material în două faze, în care faza primară, care determină rigiditatea, este sub formă de fibre și este bine dispersată, legată și protejată de o fază secundară, matricea polimerică. Proprietățile mecanice și fizice ale materialelor compozite din polimerul armat cu fibre sunt determinate, în mod clar, de proprietățile lor constitutive și de configurația microstructurală, în timp ce fibrele sunt, în principal, responsabile pentru proprietățile de rezistență și rigiditate, matricea polimerică contribuie la transferul tensiunilor interne și asigură protecția microclimatului.

Luând în considerare extinderea utilizării MWCNT în diverse domenii, ideea principală a fost evaluarea potențialului acestora atât în domeniul protecției chimice la acțiunea agenților chimici de război (ACR), cât și în domeniul protecției balistice.

Multe materiale se comportă diferit în condiții statice sau dinamice, ceea ce implică diferențe mari din punct de vedere al solicitărilor, cum ar fi impactul cu un glonț. În condiții dinamice, oțelul și ceramica se confruntă cu tensiuni care transformă răspunsul lor de la ductil la fragil. Aceasta implică o nevoie crescândă de îmbunătățire a protecției împotriva unui astfel de impact dinamic.

Pentru a testa performanțele materialelor polimerice obținute, au fost pulverizate, pe diferite materiale-suport, diverse grosimi ale stratului de MCP.

Au fost folosite ca strat-suport trei tipuri de mănuși: mănuși de lucru din bumbac și nylon, mănuși de lucru din bumbac de la DALGECO și mănuși de lucru din bumbac de la DRÄGER, precum și plăci de tip kevlar (prepreg) și plăci balistice în straturi de la 0,5 mm la 5 mm.

Etapele procesului tehnologic de aplicare a MCP pe suport prin pulverizare sunt:

- a) pregătirea suprafeței materialului suport metalic sau textil care urmează a fi acoperit, constând în îndepărtarea elementelor neaderente prin periere, măturare sau, în cazul suprafețelor metalice, prin degresare;
- b) controlul stării suprafeței suportului (umiditate, temperatură), înaintea aplicării MCP;
- c) pregătirea instalației de aplicare prin pulverizare, prin legarea acesteia la alimentarea cu materii prime, aer comprimat și pistol de pulverizare;
- d) efectuarea de probe martor pe o suprafață suport etalon, cu instalația de aplicare a MCP, în vederea verificării parametrilor de funcționare;
- e) aplicarea prin pulverizare a MCP, ținând cont de faptul că pulverizarea trebuie să se execute direct, perpendicular pe suport, în strat continuu. Procesul de aplicare prin pulverizare are loc la 150-240 bar și 60-90 °C, de la o distanță de 50-100 cm.

În figurile 1 și 2 sunt prezentate materialele de protecție care au fost obținute prin operațiuni și echipamente simple, prin pulverizarea MCP: Figura 1 - materiale de protecție chimică și Figura 2 - plăci balistice,.

Compozitele de tip poliuree - elemente de ranforsare din MWCNT funcționalizate - au fost sintetizate conform tehnologiilor în sine cunoscute.

A fost determinată influența concentrației elementelor de ranforsare de tip nanotuburi de carbon față de parametrii mecanici ai MCP, prin comparație cu polimerul neranforsat. La început materialul este rigid, cu un modul de elasticitate

cvasistatic de 70,90 MPa. În timpul deformării, materialul prezintă o rezistență mai redusă la torsiune, indicând anumite efecte de degradare și/sau curgere plastică. Efortul la tracțiune al nanocompozitelor bazate pe MWCNT este mai mare decât cel al poliureei.

Reacția dintre grupările izocianat și grupările hidroxil sau amino, care corespund MWCNT funcționalizate, conduce la o legătură puternică (prin intermediul unei legături chimice de tip poliuretanic sau poliureic) între agentul de ranforsare și matricea polimerului, ceea ce contribuie la îmbunătățirea proprietăților mecanice ale materialelor compozite.

MCP au fost testate la acțiunea ACR, fiind determinat timpul de protecție asigurat de către MCP în conformitate cu standardul NATO în vigoare (*AEP 38 - Operational requirements, technical specification and evaluation criteria for CBRN protective clothing*) [1].

Timpul de protecție (capacitatea de protecție) este timpul măsurat de la contaminarea materialului până la apariția penetrării pe fața opusă celei contaminate. Evidențierea pătrunderii ACR în material s-a efectuat prin colorimetrie. ACR care pătrund în materialul de testare ajung în contact cu țesătura indicatoare impregnată cu indicator de pH (roșu Congo și cloramină), se clorurează, și formează acid clorhidric, care determină schimbarea culorii de la roșu la albastru, demonstrând penetrarea materialului de către ACR.

Pentru evaluarea protecției, s-au utilizat cele mai dificile medii de testare: HD, GD (soman) și Vx distilate, la o temperatură constantă de $36,5 \pm 1^\circ\text{C}$. Timpul de protecție prevăzut a fost de 24 de ore pentru densități de contaminare de 10 g/m^2 și 50 g/m^2 , ca valoare maximă indicată în standardul NATO, specific echipamentelor care este posibil să intre cel mai frecvent în contact cu ACR[1-2].

S-a observat că toate MCP oferă un timp bun de protecție, în acord cu [1-2], acesta depășind 24 de ore. Pe măsură ce stratul de MCP crește, crește și capacitatea de protecție la ACR, la peste 168 ore.

În continuare, compozitele au fost caracterizate din punct de vedere al performanțelor privind protecția balistică. Determinarea protecției balistice împotriva gloanțelor perforante a fost efectuată în conformitate cu N.I.J. Standard 0101.06/2008, standard american folosit ca referință de către majoritatea țărilor din Europa, America și Asia [5].

S-au efectuat determinări pe plăci de protecție balistică standard, având dimensiunile de 400x400x13 mm din straturi de Kevlar și plăci ceramice de protecție balistică (300x250x12 mm) și, în paralel, pe același tip de plăci de protecție balistică deasupra cărora a fost pulverizat un strat de 0,5 până la 5 mm MCP. Plăcile cu cea mai mare cantitate de MCP au masa de 3,20 kg.

Programul de testare experimentală a constatat în determinarea rezistenței balistice (rezistența la perforare) împotriva munitiei de infanterie, în condiții standard. Evaluarea perforării a fost făcută vizual, când s-a observat dacă există o gaură cu diametrul cel puțin egal cu calibrul de muniție sau dacă glonțul a trecut complet prin material. În plus, pentru a evalua impactul balistic la trageri repetate, s-au efectuat trageri în plăci balistice rezistente la muniția de infanterie, în patru puncte [5] cu cartușe perforante de calibru 7,62 mm.

Rezultatele obținute sunt prezentate în figurile 2 și 3 și tabelul 1.

Tabelul 1. Date comparative privind rezultatele obținute la tragere în plăci balistice standard și plăci acoperite cu MCP

Nr.	Placă balistică	Muniție	Distanță (m)	Viteză (m/s)	Rezultate obținute
1	standard	.44 SJHP Magnum	5	429	perforare
2	standard	.44 SJHP Magnum	5	430	perforare
3	standard	.44 SJHP Magnum	5	431	perforare
4	cu strat MCP	.44 SJHP Magnum	5	430	fără penetrare
5	cu strat MCP	.44 SJHP Magnum	5	431	fără penetrare
6	cu strat MCP	.44 SJHP Magnum	5	429	fără penetrare

Din analiza rezultatelor obținute, s-a observat că plăcile de protecție balistică acoperite cu MCP nu au fost penetrate, oferind un nivel de protecție III-A împotriva muniției de .44 Magnum Semi Jacketed Hollow Point (SJHP), cu masa de 15,6 g la o viteză ~430 m/s, în acord cu [5], în timp ce placa balistică standard este perforată atunci când este supusă unei singure trageri.

În plus, la tragerea multiplă în placa balistică de nivel IV, căreia i s-a adăugat MCP, cu cartușe calibru 7,62x51 mm cu o viteză medie de 875 m/s și masa de 10,8 g, după primele două trageri placa nu a fost penetrată, de abia cel de-al treilea glonț pătrunzând parțial numai în ceramica plăcii balistice, înregistrându-se o semnătură minimă pe partea din spate, iar a patra lovitură a perforat placa balistică, creând un defect major.

CONCLUZII

Pericolele naturale sau provocate de om au reprezentat întotdeauna o amenințare la adresa omului. Riscurile tipice includ atacurile teroriste, în particular cu substanțe chimice. Deoarece EIP-urile convenționale au fost concepute inițial în principal pe criterii de operaționalizare, fără a lua în considerare toate aspectele posibilelor amenințări, interesul a fost de a examina noi structuri de materiale compozite care să protejeze mai bine operatorii atât împotriva ACR-urilor, cât și din punct de vedere balistic.

După ce s-au obținut rezultatele determinărilor privind capacitatea de protecție a acestor noi materiale, se poate concluziona că toate acestea oferă o protecție mai îndelungată decât timpul maxim de protecție, prevăzut de standardele internaționale (24 de ore), pentru o densitate de contaminare de 50 g/m² de ACR persistent. Mai mult, evaluarea balistică a compozitelor a arătat că inserarea unui strat de 0,5 până la 5 mm din acest material îmbunătățește semnificativ protecția la impact balistic.

Revendicări

1. **Materiale nanocompozite polimerice** cu matrice polimerică de tip poliuree și agent de ranforsare MWCNT-OH, MWCNT-NH₂ sau HO-MWCNT-NH₂ de la 0,05% la 5%, **pentru utilizare în domeniul protecției la agenți chimici de război.**
2. **Materiale nanocompozite polimerice** cu matrice polimerică de tip poliuree și agent de ranforsare MWCNT-OH, MWCNT-NH₂ sau HO-MWCNT-NH₂ de la 0,05% la 5%, **pentru utilizare în domeniul protecției balistice.**

Borderou de figuri

Figura 1 Tipurile de mănuși de protecție realizate

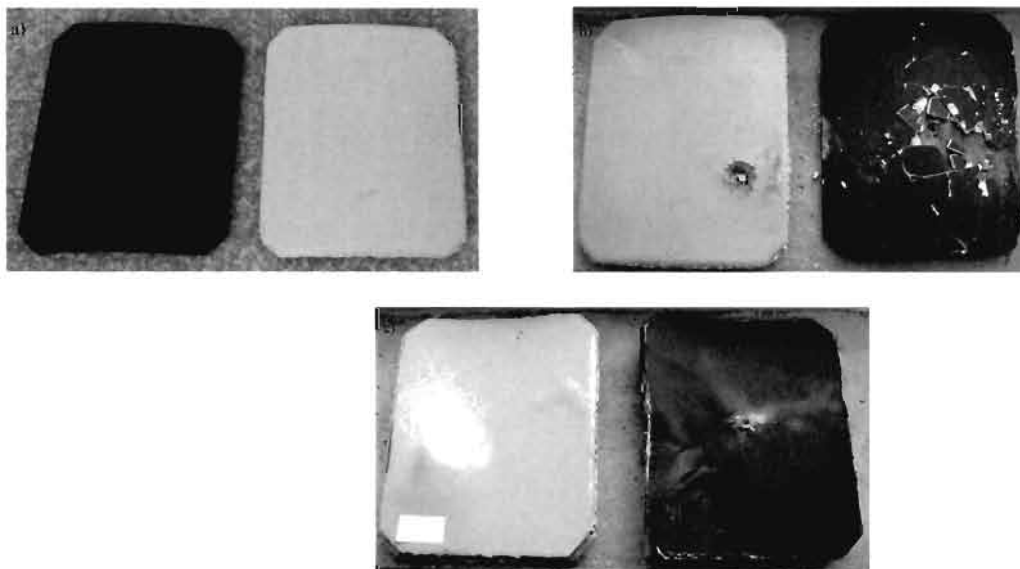


Figura 2 a) Placă balistică standard înainte de tragere; placă balistică standard cu strat de 3 mm compozit; b) partea expusă după tragere; c) partea opusă după tragere.

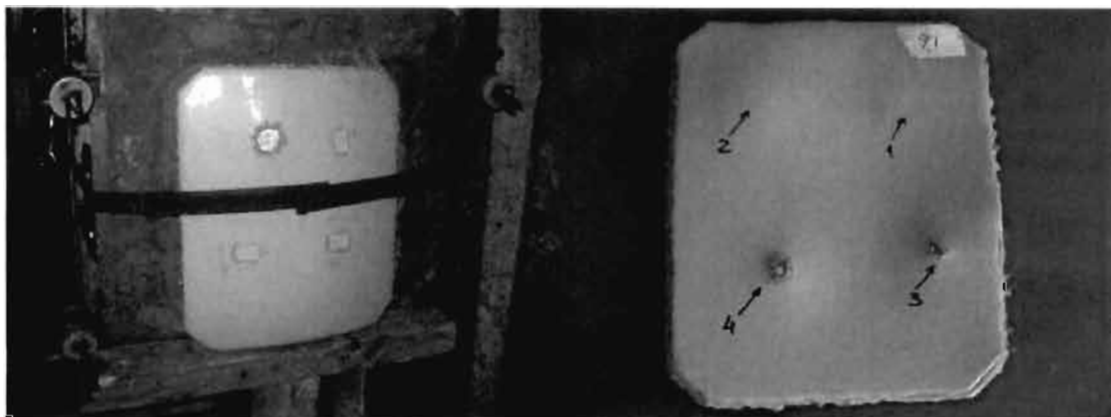


Figura 3 Evaluarea la trageri multiple a plăcii balistice nivel IV cu strat de 2 mm compozit