การพัฒนาเกราะกันกระสุนจากเส้นใยเคฟลา และพอลิเบนซอกซาซีนอัลลอยด์

นางสาวสมศิริ ปฐมทรัพย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-17-4281-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF BALLISTIC ARMOR FROM KEVLAR FIBER AND POLYBENZOXAZINE ALLOYS

Miss Somsiri Pathomsap

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN 974-17-4281-9

Thesis Title	DEVLOPMENT OF BALLISTIC ARMOR FROM KEVLAR™ FIBER AND POLYBENZOXAZINE ALLOYS
By	Miss Somsiri Pathomsap
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Assistant Professor Sarawut Rimdusit, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Associate Professor , Ph.D. Tharathon Mongkhonsi

---

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Dean of the Faculty of Engineering

(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Associate Professor Chirakarn Muangnapoh, Dr. Ing.)

..... Thesis Advisor

(Assistant Professor Sarawut Rimdusit, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor

(Associate Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

..... Member

(Associate Professor Siriporn Damrongsakkul, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Kuntinee Maneeratana, Ph.D.)

สมศิริ ปฐมทรัพย์ : การพัฒนาเกราะกันกระสุนจากเส้นใยเคฟลา และ พอลิเบนซอซาซีนอัลลอย์ (THE DEVELOPMENT OF BALLISTIC ARMOR FROM KEVLAR™ FIBER AND BENZOXAZINE ALLOYS) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ศราวุธ ริมดุสิต, อ. ที่ปรึกษาร่วม : รศ. ดร. ธราธร มงคลศรี 104 หน้า ISBN 974-17-4281-9

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายพัฒนาเกราะกันกระสุนน้ำหนักเบาจากเส้นใยเคฟลาโดยมีพอลิเบนซอกซาซีนอัลลอยด์เป็นเมตริกเรซิน พอลิเบนซอกซาซีน (BA-a) เป็นพอลิเมอร์ในตระกูลฟีนอลิกมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น สังเคราะห์ได้ง่าย ค่าการหดตัวจากการขึ้นรูปใกล้ศูนย์ ไม่มีผลพลอยได้จากการบ่ม ค่าความหนืดก่อนการขึ้นรูปต่ำ ติดไฟยาก และมีเสถียรภาพทางความร้อนและทางกลสูง นอกจากนี้ได้มีรายงานในด้านการใช้เบนซอกซาซีนเรซินเพื่อทำอัลลอยด์ร่วมกับเรซินอื่นได้หลายชนิด จึงทำให้เกิดเมตริกลูกผสมของเบนซอกซาซีนที่มีสมบัติกว้างขวางและหลากหลายมากขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ยูรีเทนอิลาสโตเมอร์ (PU) มาปรับปรุงพอลิเบนซอกซาซีนให้มีความยืดหยุ่น และศึกษาผลกระทบของความเป็นเกราะกันกระสุนของเมตริกลูกผสมที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยเคฟลา จากผลการทดลอง การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ณ จุดสูงสุดของปฏิกิริยาการบ่มจะสูงขึ้นเมื่อปริมาณยูรีเทนอิลาสโตเมอร์ในเรซินผสมสูงขึ้น ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วจะสูงขึ้นจาก 175°C ในพอลิเบนซอกซาซีนคอมพอสิท เป็น 193°C ใน 80/20 BA/PU คอมพอสิท และสูงถึง 235°C ใน 60/40 BA/PU คอมพอสิท ในส่วนของสมบัติทางกล เมื่อปริมาณของยูรีเทนเพิ่มขึ้น คอมพอสิทจะมีสมบัติความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้นด้วย โดยค่าสโตเรจมอดูลัสของพอลิเบนซอกซาซีนอัลลอยด์คอมพอสิทที่เสริมแรงด้วยเส้นใยเคฟลาลดลงจาก 16.2 GPa ในพอลิเบนซอกซาซีนคอมพอสิท เป็น 2.8 GPa ใน 60/40 BA/PU คอมพอสิท จากการทดสอบยิงเบื้องต้นด้วยปืนขนาด 9 มม. พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมของเมตริกอัลลอยด์คือมีปริมาณยูรีเทนที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และจากผลการทดสอบยังพบว่า อัตราส่วนของเมตริกอัลลอยที่ใช้ในการปรับแต่งพื้นที่ยึดเกาะระหว่างเมตริกกับผิวของเส้นใยเพื่อให้คุณสมบัติเหมาะสมต่อการเป็นเกราะกันกระสุนนั้น ความหนาที่เหมาะสมของเมตริกที่ 80/20 BA/PU ที่เสริมแรงด้วยเส้นใยเคฟลา คือ 30 ชั้น และ 50 ชั้น จะสามารถป้องกันกระสุนได้ในระดับ II-A และ III-A ตามลำดับ ซึ่งถือว่าสูงมากสำหรับเกราะที่ทำจากวัสดุพอลิเมอร์ นอกจากนี้การจัดเรียงตัวของแผ่นคอมพอสิทโดยให้มีชั้นที่หนาและทรงรูปได้ดีกว่าอยู่ด้านหน้าที่รับการปะทะจากกระสุน พบว่ามีผลอย่างมากต่อพื้นที่การถูกทำลายหรือประสิทธิ์ภาพการต้านการเจาะทะลุของเกราะคอมพอสิท

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....สมศิริ ปฐมทรัพย์.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2548..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4770487221 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: POLYBENZOXAZINE / FIBER-REINFORCED COMPOSITE/ BALLISTIC ARMOR

SOMSIRI PATHOMSAP :THE DEVELOPMENT OF BALLISTIC ARMOR FROM KEVLAR™ FIBER AND BENZOXAZINE ALLOYS. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. SARAWUT RIMDUSIT, Ph.D., THESIS COADVISOR :ASSOC. PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., 104 pp. ISBN 974-17-4281-9.

This study aims to develop a light weight ballistic armor from Kevlar™-reinforcing fiber having polybenzoxazine alloys as a matrix. Polybenzoxazine (BA), a class of phenolic resin, possesses several outstanding properties for being used as a composite matrix such as ease of synthesis, near-zero shrinkage, lack of by-product upon curing, low A-stage viscosity, high flame resistance, and high thermal and mechanical integrity. In addition, a number of recent reports reveal that polybenzoxazine can be alloyed with various types of resins to further broaden its useful properties. In this work, urethane elastomer (PU) is used to enhance toughness of the polybenzoxazine and its effects on the ballistic characteristics of the alloy matrices reinforced with Kevlar™ are investigated. The experimental results reveal that the curing peak of the matrices shifts to higher value with increasing the urethane mass fraction in the BA/PU resin mixtures. The glass transition temperature increased from 175°C in the Kevlar™-reinforced polybenzoxazine to 193°C in the Kevlar™-reinforced 80/20 BA/PU and also up to 235°C in the Kevlar™-reinforced 60/40 BA/PU. For mechanical properties, the increase of the elastomeric PU content showed the expected increase of toughening behavior of the composites. The storage modulus of the Kevlar™-reinforced BA/PU composite decreased from 16.4 GPa of the polybenzoxazine matrix to 2.8 GPa of the 60/40 BA/PU alloys. A ballistic test was performed on a Kevlar™-reinforced composite using a 9 mm handgun and it was found that the optimal composition of BA/PU alloys should be approximately 20 by weight of the PU. The extent of the delaminated area and interfacial fracture were observed to change with the varied compositions of the matrix alloys. The appropriate thickness of Kevlar™-reinforced 80/20 BA/PU composite panel was 30 plies and 50 plies to resist the penetration from the ballistic impact of levels II-A and III-A, respectively. Moreover, the arrangement of composite panels with the thinker and higher stiffness panel at the front side showed the damage area of composites of best efficiency for ballistic penetration resistance.

Department.....Chemical Engineering... Student's signature.....Somsiri Pathomsap.

Field of study....Chemical Engineering..... Advisor's signature.....

Academic year .....2005..... .... Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

This research is supported by the National Metal and Materials Technology Center Fund 2004-2005. Furthermore, thanks are due to the Thaipolycarbonate Co., Degussa- Huls AG, and TPI Polyol Co. for providing the chemical, including bisphenol A, isophorone diisocyanate,and diols. The Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction engineering, Chulalongkorn University Limited for the kind support in the use of thermogravimetric analysis.

The author would like to express sincere gratitude and deep appreciation to my advisor Dr. Sarawut Rimdusit, my co-advisor Dr. Tharathon Mongkhonsi and Dr. Kuljira Sujirote for their invaluable guidance and kindhearted supervision throughout the course of this research. In addition, I would like to thank members of my thesis committee, who have commented and given many helpful recommendations for completing my thesis.

Many thanks for kind suggestions and useful helps to everyone who spent their valuable time encouraging me until I finish my work. Thanks to all my friends and everyone in the polymer engineering laboratory, Chulalongkorn University, for their discussion and friendly encouragement. Thanks to Ms. Kannigar Dateraksa at the National Metal and Materials Technology Center for the research coordination. Moreover, I would like to thank everyone here. I feel so fortunate having a chance to learn here.

Finally, I would like to thank, from the bottom of my heart, my family who always give their unconditional love, understanding, and generous encouragement during my studies.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (THAI).....iv

ABSTRACT (ENGLISH).....v

ACKNOWLEDGEMENTS.....vi

TABLE OF CONTENTS.....vii

LIST OF FIGURES.....x

LIST OF TABLES.....xi

CHAPTER

I INTRODUCTION.....1

1.1 General Introduction.....1

1.1.1 Ballistic fibers.....1

1.1.2 Polymer matrix for ballistic composites.....3

1.1.3 Ballistic polymer composites.....4

1.2 Objectives.....5

1.3 Scope of Research.....5

II THEORY.....7

2.1 Kevlar™ fiber.....7

2.1.1 Manufacturing.....7

2.1.2 Commercial Kevlar aramid fiber products.....8

2.1.3 Typical properties of Kevlar aramid yarns.....9

2.2 Benzoxazine resin.....10

2.3 Urethan elastomer.....11

2.4 Advance composites materials.....12

2.4.1 Fiber-reinforced composites.....13

2.5 Composites density.....13

2.6 Ballistic standards (NIJ standard).....14

2.6.1 NIJ body armor classification.....14

PAGE

2.6.2 Definition 16
2.6.3 Test method 19
2.6.4 Requirements 20
2.7 Theories on ballistic impact.....21
2.7.1 The ballistic resistance of the fabric.....21
2.7.2 The ballistic resistance of the composite.....23
2.7.3 Mechanisms for dissipating ballistic impact.....24
2.7.4 Quantification of the energy absorption by polymer composites upon ballistic impact 24

III LITERATURE REVIEWS 29

IV EXPERIMENT.....35
4.1 Materials 35
4.2 Preparation of resin.....35
4.2.1 Benzoxazine resin.....35
4.2.2 Urethane resin.....35
4.3 Benzoxazine/Urethane Binary Mixture Preparation.....36
4.4 Processing Method of Composites.....36
4.3 Characterization Methods.....36
4.5.1 Polymerization condition and thermal properties assessment.....36
4.5.2 Fourier transform infrared spectroscopy.....37
4.5.3 Thermal degradation examination.....37
4.5.4 Density measurement.....38
4.5.5 Flexural properties measurement.....38
4.5.6 Dynamic mechanical analysis.....39
4.5.7 Fire test.....39
4.5.8 Interfacial bonding examination.....41

PAGE

V RESULTS AND DISCUSSION.....42

5.1 Kevlar™ fiber Characterization.....42

5.2 Neat Resin Characterization.....42

5.2.1 Spectroscopic Investigation of the Molecular Structures.....42

5.1.2 Curing Condition and Thermal Property Analysis of the alloys..43

5.1.3 Thermal Degradation Behaviors of the BA/PU Alloys.....46

5.3 Composite Characterization.....47

5.3.1 Curing Condition Determination.....47

5.3.2 Composition Determination of the Composites.....47

5.3.3 Thermal Stability Investigation 48

5.3.4 Mechanical Property Evaluation of the Composite armor.....48

5.3.5 Dynamic Mechanical Property Investigation of the Composites..49

5.3.6 Firing Test of the BA/PU Composite Armor.....50

5.3.6.1 Specimen characterization.....50

5.3.6.2 Low level ballistic impact test.....51

5.3.6.3 Ballistic impact test of NIJ level II-A.....54

5.3.6.4 Ballistic impact test of level III-A.....55

VI CONCLUSIONS.....86

REFERENCES.....88

APPENDICES.....92

Appendix A Characterization of Benzoxazine/Urethane Alloys.....93

Appendix B Thermal Characterization of Kevlar™ fiber reinforced Benzoxazine/Urethane Alloys.....95

Appendix C Mechanical Characterization of Kevlar™ fiber reinforced Benzoxazine/Urethane Alloys 97

VITA.....98

FIGURE **PAGE**

2.1 Urethane linkage.....11
2.2 Test range configuration 20
2.3 Wave propagation in a transversely impacted fiber 22
2.4 Deformation of a composite during ballistic impact by a steel sphere 13
3.1 Primary ballistic figures of merit for various fibers.....29
4.1 Hand gun type 9 mm 40
4.2 Testing stand used for the ballistic test 40
5.1 FT-IR Spectra of polyurethane prepolymer preparation.....62
5.2 FT-IR Spectra of BA/PU alloy formation 63
5.3 DSC thermograms of BA/PU resin mixture..... 64
5.4 DSC thermograms of BA/PU at the mass ratio of 60/40 at various curing conditions 65
5.5 DSC thermograms of the fully BA/PU polymer alloys 66
5.6 Relation between urethane content and glass transition temperature from DSC of the BA/PU alloys 67
5.7 TGA thermograms of the BA/PU polymer alloys 68
5.8 DSC thermograms of the Kevlar™-reinforced BA/PU at mass ratio of 60/40 using various curing conditions 69
5.9 Thermal degradation behaviors of the Kevlar™-reinforced BA/PU alloys 70
5.10 Relation between flexural strength and urethane content of the Kevlar™-reinforced BA/PU alloys.....71
5.11 Relation between flexural modulus and urethane content of the Kevlar™-reinforced BA/PU alloys.....72
5.12 Stroage moduli of the BA/PU alloys.....73
5.13 Loss moduli of the Kevlar™-reinforced BA/PU alloys.....74
5.14 Stroage moduli of the Kevlar™-reinforced BA/PU alloys 75
5.15 Loss moduli of the Kevlar™-reinforced BA/PU alloys 76
5.16 Loss tangents of the Kevlar™-reinforced BA/PU alloys 77

FIGURE **PAGE**

5.17 Relation between urethane content and glass transition temperature from peak loss moduli of the BA/PU alloys and Kevlar^{TM}-reinforced BA/PU alloys..... 78

5.18 Damaged and delaminated area of 10 piles/panel with the samples arrangement of 10/10 after impact with standard lead projectiles with lead outer-coating typically used in 9 mm.....79

5.19 SEM micrographs of the composite fracture surface showing a deformation of the Kevlar^{TM} fiber.....80

5.20 SEM micrographs of the fracture surface of Kevlar^{TM}-reinforced composites after impact with standard lead projectiles.....81

5.21 Damaged and delaminated area of sample after impact with projectiles velocities which required by NIJ standard for level II-A 82

5.22 Damaged panel cross-sections of specimen can stop which has stopped projectiles at a velocities required by NIJ standard for level II-A.....83

5.23 Damaged and delaminated area of sample after impact with projectiles velocities which required by NIJ standard for level III-A 84

5.24 Side view of the samples after impact with projectile velocities which required by NIJ standard for level III-A.....85

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

1.1 Mechanical properties of important high strength fiber 2
2.1 Properties of various grades of Kevlar™ fiber 9
2.2 NIJ standard of body armor 15
3.1 Review on United States patents of polymer composite ballistic armor 31
4.1 Show the complete description of all the laminate fire tested.....41
5.1 Thermal and mechanical properties of Kevlar™-fabric.....57
5.2 Density of Kevlar™-reinforced BA/PU composites at various PU content in matrix alloys.....58
5.3 Effect of BA/PU alloy compositions on ballistic impact resistance using standard lead projectiles with lead outer coating typically used in 9 mm.....59
5.4 Effect of number of piles and panel arrangement of Kevlar™-reinforced 80/20 BA/PU composites after ballistic impact at projectiles velocities which required by NIJ standard for level II-A.....60
5.5 Effect of number of piles and panel arrangement of Kevlar™-reinforced 80/20 BA/PU composites after ballistic impact at projectiles velocities which required by NIJ standard for level III-A.....61