

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Vera M. Obradović

**PROCESIRANJE I KARAKTERIZACIJA  
HIBRIDNIH NANOKOMPOZITNIH  
MATERIJALA POVEĆANE OTPORNOSTI  
NA UDAR**

Doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Vera M. Obradović

**PROCESSING AND  
CHARACTERISATION OF HYBRID  
NANOCOMPOSITE MATERIALS WITH  
INCREASED IMPACT RESISTANCE**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2016

MENTOR:

---

Prof. dr Petar Uskoković, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

ČLANOVI KOMISIJE:

---

Prof. dr Vesna Radojević, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Prof. dr Đorđe Janačković, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Dušica Stojanović, naučni saradnik  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Irena Živković, docent  
Univerziteta umetnosti u Beogradu, Fakultet primenjenih umetnosti

Potpis doktoranda:

Datum odbrane:

---

Vera Obradović, dipl. inž. tehnologije

## **Zahvalnica**

*Ova doktorska disertacija je urađena na Katedri za konstrukcije i specijalne materijale na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu pod rukovodstvom dr Petra Uskokovića, redovnog profesora TMF-a.*

*Želela bih da se zahvalim mentoru, prof. dr Petru Uskokoviću na velikoj pomoći i saradnji prilikom izrade ove doktorske teze.*

*Posebnu zahvalnost dugujem preminulom mentoru dr Radoslavu Aleksiću, redovnom profesoru TMF-a, čije su originalne ideje postavile osnove naučnog rada ove disertacije.*

*Zahvaljujem se dr Vesni Radojević i dr Radmili Jančić-Heinemann, redovnim profesorima TMF-a, na stručnoj pomoći i korisnim sugestijama prilikom izrade ove disertacije.*

*Takođe, zahvalnost dugujem dr Dušici Stojanović, naučnom saradniku TMF-a, koja je bila uključena u sve delove rada ove disertacije. Njena stručnost i angažovanost u svim segmentima eksperimentalnog rada i kasnije obrade svih rezultata su veoma doprineli kvalitetu ove teze.*

*Zahvaljujem na pomoći u radu svim kolegama sa Katedre za konstrukcije i specijalne materijale, Katedre za neorgansku hemijsku tehnologiju, Katedre za organsku hemiju i Katedre za opšte tehničke nauke, sa kojima sam sarađivala pri izradi ove disertacije.*

*Želela bih da se zahvalim na finansijskoj pomoći Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije preko koga sam angažovana na projektu „Sinteza, razvoj tehnologija dobijanja i primena nanostrukturnih multifunkcionalnih materijala definisanih svojstava”, sa evidencionim brojem III 45019.*

*I na kraju, želim da se zahvalim svojoj divnoj porodici na velikom razumevanju, strpljenju i podršci prilikom izrade ove disertacije.*

*Posvećeno mojim precima,  
mojim roditeljima i mojoj sestri Ani*

## **Naziv doktorske disertacije: Procesiranje i karakterizacija hibridnih nanokompozitnih materijala povećane otpornosti na udar**

### **REZIME**

Materijal u vidu tkanina koje se proizvode od vlakana velike žilavosti se koristi u antibalističkoj zaštiti zbog svoje male gustine, velike otpornosti i velikog kapaciteta apsorpcije. Poslednjih godina *p*-aramidne tkanine (lamine) imaju veliku primenu u formiranju različitih kompozitnih struktura koje se koriste za proizvodnju antibalističke zaštitne opreme za telo. Njihove izvanredne mehaničke osobine potiču od dugačkih, pravih poli(parafenilen tereftalamid) vlakana. Povećanje modula ili čvrstoće polimera se postiže dodavanjem ojačanja. Različiti parametri ojačanja se uzimaju u obzir pri njihovom odabiru za uspešnu realizaciju u kompozitu. U njih se ubrajaju: veličina ojačanja (čestica), njihova geometrija, orijentacija, čvrstoća i jačina veze ojačanje-matrica.

Keramika se, zbog svojih svojstava, često koristi za ojačavanje zaštitne opreme za telo. Time se postiže fleksibilnost i mala težina cele zaštitne strukture. U okviru keramike nanosilika predstavlja jedno od vodećih ojačanja koje se koristi u polimernim kompozitima. Silika ( $\text{SiO}_2$ ) nanočestice karakterišu njihova velika specifična površina. Kako dolazi do uzajamne aglomeracije nanočestica, agensi u vidu silana se koriste za modifikaciju površine nanosilike zbog njihove uspešne disperzije i deaglomeracije, uzrokujući formiranje hemijskih veza između njih i organskih komponenata.

Ugljenične nanocevi (Carbon nanotubes - CNT) predstavljaju odličan izbor kod odabira ojačanja za polimerne kompozite zbog njihovog velikog odnosa dužina/prečnik (oko 132000000), velike čvrstoće, malih dimenzija i mase, i velike provodljivosti.

Površina uzoraka *p*-aramidnih multiaksijalnih lamina (Twaron i Kolon lamina) je bila modifikovana sa  $\gamma$ -aminopropiltrioksisilanom (AMEO silan)/etanol rastvorom. Uzorci su potom bili impregnisani sa poli(vinil butiral)(PVB)/etanol rastvorom sa različitim vrstom i sadržajem nanoojačanja radi poboljšanja njihovih mehaničkih, termičkih i balističkih svojstava i povećanja apsorbovane energije udara, što je predstavljalo cilj istraživanja ove doktorske teze.

**Ključne reči:** *p*-aramidna vlakna, SiO<sub>2</sub> nanočestice, Ugljenične nanocevi,  
**Otpornost na udar**

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Inženjerstvo materijala

**UDK broj:** 66.017:620.3:676.017.42

**Doctoral dissertation title: Processing and characterisation of hybrid nanocomposite materials with increased impact resistance**

**ABSTRACT**

Material in the form of fabrics made of high tenacity fibers are used in antiballistic protection due to their low density, high resistance and high energy absorption capability. In recent times, *p*-aramid fabrics have had a wide range of applications in the construction of composite structures for the production of the antiballistic body armour protection. Their excellent mechanical properties originate from the long, straight fibers of poly(paraphenylene terephthalamide).

The increase of the storage modulus or the stiffness of polymers can be achieved by adding reinforcement. Various parameters of reinforcement are taken into consideration for their selection and their prosperous realisation in composite.

Ceramics have usually been used as reinforcement in the body armour owing to its properties, such as introducing flexibility and light weight of the overall protective structure. Ceramics nanosilica is one of the primary reinforcement used in polymer composites. The silica (SiO<sub>2</sub>) nanoparticles are defined by their high specific surface area. Due to their mutual agglomeration, silane coupling agents modify nanosilica surface for their successful dispersion and deagglomeration, causing the formation of chemical bonds between them and organic components.

Carbon nanotubes (CNT) present a perfect choice as reinforcement in polymer composites because of their high aspect ratio (length/diameter ratio, around 132000000), great stiffness, small size and mass, and high conductivity.

The surface of the *p*-aramid multiaxial fabric samples (Twaron and Kolon fabrics) was modified by  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane (AMEO silane)/ethanol solution. Afterwards, the samples were impregnated with poly(vinyl butyral) (PVB)/ethanol solution with different types and contents of nanoreinforcement due to the improvement of their mechanical, thermal and ballistic properties and the increase of absorbed impact energy, which presented the aim of the research of this doctoral thesis.



**Key words:** *p*-aramid fibers, SiO<sub>2</sub> nanoparticles, Carbon nanotubes, Impact resistance

**Scientific area:** Technological engineering

**Scientific sub-area:** Materials engineering

**UDC number:** 66.017:620.3:676.017.42

# SADRŽAJ

UVOD.....	1
TEORIJSKI DEO .....	4
1. Materijali za antibalističku zaštitu.....	4
1.1 Kompozitni materijali .....	4
1.2 Vlakna izuzetnih performansi i njihova primena .....	8
1.3 Vlakna i matrice koje se koriste za antibalističku zaštitu.....	9
1.4 Dilatantni fluidi (Shear Thickening Fluid).....	15
1.5 Hibridna zaštitna oprema .....	16
1.6 Uticaj strukture tkanine na balistički udar.....	21
1.7 Zaštitna oprema u budućnosti .....	23
2. Silika nanočestice.....	24
2.1 Uvod.....	24
2.2 Fizičke karakteristike .....	25
2.3 Metode dobijanja.....	26
2.4 Silanolni broj.....	28
2.5 Modifikacija površine silika čestica .....	28
3. Ugljениčne nanocevi.....	30
3.1 Uvod.....	30
3.2 Molekulska struktura.....	31
3.3 Metode dobijanja ugljениčnih nanocevi .....	33
3.4 Hemijska funkcionalizacija ugljениčnih nanocevi.....	35
3.5 Modifikovane hibridne nanočestice (o-CNT/mSiO <sub>2</sub> ).....	37
4. Elektropredenje .....	39
4.1 Uvod.....	39
4.2 Proces elektropredenja .....	39

4.3	Tejlorova kupa .....	41
4.4	Efekti različitih parametara na elektropređenje.....	43
4.5	Primena vlakana dobijenih elektropređenjem .....	52
5.	Dinamičko - mehanička analiza (DMA) .....	54
5.1	Uvod.....	54
5.2	Određivanje modula i faktora gubitka.....	55
5.3	DMA dijagram polimera .....	58
5.4	Princip merenja .....	60
5.5	Procedura i faktori uticaja .....	64
5.6	Metode određivanja temperature ostakljivanja .....	66
5.7	Pregled praktičnih primena .....	69
6.	Nanoindentacija.....	70
6.1	Uvod.....	70
6.2	Osnovni principi.....	71
6.3	Korekcija kod izdizanja materijala.....	76
7.	Balističko ispitivanje, ispitivanje udarom kontrolisane energije i ispitivanje na ubod nožem .....	77
7.1	Uvod.....	77
7.2	Definicija NIJ Standarda - 0101.04.....	79
7.3	Balistički test.....	82
7.4	Definisanje ukupne energije projektila pri proboju.....	84
7.5	Prikaz rezultata pri ispitivanju udarima kontrolisane energije .....	86
7.6	Definicija NIJ Standarda - 0115.00.....	88
EKSPERIMENTALNI DEO .....		91
1.	Uvod.....	91
2.	Dobijanje PVB-SiO <sub>2</sub> vlakana metodom elektropređenja .....	91
3.	Dobijanje aramidnih uzoraka sa SiO <sub>2</sub> nanočesticama za ispitivanje dinamičko-mehaničkom analizom .....	93

4. Dobijanje uzoraka za balističko ispitivanje hibridnih termoplastičnih kompozita sa silika nanočesticama .....	94
5. Dobijanje aramidnih uzoraka sa različitim tipovima ojačanja za ispitivanje udarom kontrolisane energije .....	94
5.1 Dobijanje aramidnih uzoraka sa četiri sloja Kolon lamina ojačanih ugljeničnim nanocevima .....	95
5.2 Dobijanje aramidnih uzoraka sa jednim slojem Kolon lamine sa različitim tipovima ojačanja .....	97
6. Dobijanje PVB filmova sa različitim tipovima ojačanja za ispitivanje nanoindentacijom .	98
7. Dobijanje aramidnih uzoraka sa različitim tipovima ojačanja za ispitivanje na ubod nožem .....	99
8. Karakterizacija .....	100
REZULTATI I DISKUSIJA.....	105
1. Rezultati formiranja PVB-SiO <sub>2</sub> vlakana metodom elektropredenja.....	105
2. Rezultati dinamičko-mehaničke analize aramidnih uzoraka sa SiO <sub>2</sub> nanočesticama.....	113
3. Rezultati balističkog ispitivanja hibridnih termoplastičnih kompozita sa silika nanočesticama .....	116
4. Rezultati ispitivanja aramidnih uzoraka sa različitim tipovima ojačanja udarom kontrolisane energije .....	125
4.1 Aramidni uzorci sa četiri sloja Kolon lamina ojačanih ugljeničnim nanocevima.....	125
4.2 Aramidni uzorci sa jednim slojem Kolon lamine sa različitim tipovima ojačanja.....	133
5. Rezultati ispitivanja PVB filmova sa različitim tipovima ojačanja metodom nanoindentacije .....	137
6. Rezultati ispitivanja aramidnih uzoraka sa različitim tipovima ojačanja na ubod nožem.	141
ZAKLJUČAK.....	148
LITERATURA .....	151

## Pregled slika

Slika 1. Klasifikacija kompozitnih materijala prema korišćenom tipu ojačanja <sup>[14]</sup> .....	4
Slika 2. Podela kompozitnih materijala prema vrsti matrice <sup>[16]</sup> .....	5
Slika 3. Multidirekzione lamine različitih orijentacija <sup>[17]</sup> .....	6
Slika 4. Tipovi tkanja za ojačavanje kompozita: a) biaksijalno, b) krstasto, c) saten, d) tip košare <sup>[18]</sup> .....	7
Slika 5. Aramidna strukturna formula <sup>[29]</sup> .....	11
Slika 6. Struktura kompozita (na vrhu se nalaze keramičke pločice, potom sloj Twaron vlakana i na dnu je sloj polietilenskih vlakana) <sup>[45]</sup> .....	17
Slika 7. (a) Priprema kompozita sa kugličnim ojačanjem i smolom; (b) kompozit sa keramičkom pločicom <sup>[46]</sup> .....	18
Slika 8. Upucani kompozitni uzorak sa keramikom sastava: (a) 95 mas.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i 5 mas.% ZrO <sub>2</sub> i (b) 85 mas.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i 15 mas.% ZrO <sub>2</sub> <sup>[50]</sup> .....	21
Slika 9. Raspodela napona u strukturi tkanina pod uticajem balističkog udara u a) upletenij tkanini i b) UD tkanini <sup>[53]</sup> .....	23
Slika 10. SiO <sub>4</sub> tetraedar i prsten od šest povezanih članova tetraedralne strukture <sup>[58]</sup> ...	25
Slika 11. Snimak pirogene silike sa skenirajućeg elektronskog mikroskopa koji pokazuje aglomerate na mikro nivou (dužina bara 5 μm). Umetnuta manja slika prikazuje submikronsku strukturu (dužina bara 500 nm) <sup>[60]</sup> .....	26
Slika 12. Priprema pirogene silike u plamenu <sup>[62]</sup> .....	27
Slika 13. Zavisnost silanolne koncentracije i silanolnog broja od veličine čestica silike <sup>[64]</sup> .....	28
Slika 14. Modifikacija površine silika nanočestica sa γ-aminopropiltrioksisilanom ..	29
Slika 15. Molekularne strukture SWCNT različite hiralnosti: a) stoličasta, b) cik-cak, i c) hiralna struktura <sup>[11]</sup> .....	32
Slika 16. Formiranje CNT od lista grafena <sup>[69]</sup> .....	33
Slika 17. Osnovne metode dobijanja ugljeničnih nanocevi <sup>[71]</sup> .....	33

Slika 18. Šematski prikaz rasta ugljeničnih nanocevi pomoću katalizatora. Ugljovodonični gas se razlaže u kvarcnoj cevi u okviru peći na 550-750 °C preko metalnog katalizatora [72] .....	35
Slika 19. Oksidacija nanocevi u smeši koncentrovanih kiselina <sup>[80]</sup> .....	36
Slika 20. Šematski prikaz stvaranja CNT/SiO <sub>2</sub> hibridne nanočestice <sup>[91]</sup> .....	38
Slika 21. Najčešće korišćeni uređaj za elektropredenje <sup>[92]</sup> .....	40
Slika 22. Sile u konusu tečnosti <sup>[94]</sup> .....	41
Slika 23. Promene koje se dešavaju u kapljici sa primenjenim naponom <sup>[93]</sup> .....	42
Slika 24. Parametri koji utiču na proces elektropredenja <sup>[96]</sup> .....	43
Slika 25. Dijagram zavisnosti izračunatog broja prepletaja od koncentracije rastvora <sup>[98]</sup> .....	46
Slika 26. Uticaj procesnih promenljivih na prečnik vlakana <sup>[103]</sup> .....	49
Slika 27. Prikaz uticaja parametara elektropredenja na prečnik formiranih vlakana (porast : ↑) <sup>[105]</sup> .....	51
Slika 28. Šematski prikaz različitih primena nanovlakana <sup>[108]</sup> .....	54
Slika 29. Šematski prikaz deformacija i definicije njihovih modula ( $\sigma$ = jednoosno istezanje; $\tau$ = smicajni napon; $\sigma_{hyd}$ = hidrostatički napon zatezanja ili kompresije; $\varepsilon$ = normalna deformacija; $\gamma$ = smicajna deformacija; $\Delta V/V_o$ = udeo zapreminske ekspanzije ili kontrakcije; E = modul elastičnosti; G = modul smicanja; K = modul kompresibilnosti) <sup>[110]</sup> .....	55
Slika 30. Formule za izračunavanje kompleksnog modula E*, modula skladištenja E', modula gubitka E'' i faktora gubitka $\tan \delta$ <sup>[112]</sup> .....	56
Slika 31. Sinusoidna oscilacija i odgovor linearno-viskoelastičnog materijala <sup>[109]</sup> .....	57
Slika 32. Ponašanje opterećenja i deformacije potpuno elastičnog materijala <sup>[109]</sup> .....	58
Slika 33. Šematski dijagram tipičnih kriva DMA za amorfni polimer <sup>[109]</sup> .....	59
Slika 34. Šematski prikaz i fotografija test aranžmana savijanja na tri tačke (DMA Q800) <sup>[113]</sup> .....	62
Slika 35. Šematski prikaz i fotografija test aranžmana zatezanja (DMA Q800) <sup>[113]</sup> .....	63
Slika 36. Šematski prikaz i fotografija test aranžmana kompresije (DMA Q800) <sup>[113]</sup> ..	63
Slika 37. Šematski prikaz i fotografija „sendvič” aranžmana (DMA Q800) <sup>[113]</sup> .....	64

Slika 38. Procena koraka bazirana na standardizovanoj DSC proceni <sup>[109]</sup> .....	67
Slika 39. Određivanje prelaza u staklasto stanje (2% metod) iz temperature krive modula skladištenja kao što je dato u DIN 65 583 standardu (April 1999) <sup>[109]</sup> .....	68
Slika 40. Šematski prikaz krive sila-pomeraj kod indentacije <sup>[117]</sup> .....	71
Slika 41. Šematski prikaz parametara kod kontakta sa indenterom <sup>[117]</sup> .....	73
Slika 42. Podela brzine udara za strana tela <sup>[137]</sup> .....	78
Slika 43. Zaštitni paneli za pancir prsluke <sup>[141]</sup> .....	81
Slika 44. Ugao udara metka <sup>[140]</sup> .....	81
Slika 45. Dijagram zavisnosti verovatnoće proboja od udarne brzine projektila <sup>[142]</sup> ....	82
Slika 46. Tipična kriva rezultata sa uređaja za ispitivanje udarom: sila - vreme - apsorbovana energija <sup>[144]</sup> .....	87
Slika 47. Šematski prikaz uboda nožem <sup>[146]</sup> .....	89
Slika 48. Tehnički crtež noža sa sečivom tipa S1 <sup>[146]</sup> .....	90
Slika 49. <i>p</i> -aramidne lamine deponovane PVB-SiO <sub>2</sub> vlaknima .....	93
Slika 50. Rastvor MWCNT/PVB/etanol (levo) i MWCNT-etanol smeša sa istim sadržajem MWCNT (desno) <sup>[148]</sup> .....	96
Slika 51. Četvoroslojni kompozitni Kolon uzorci: (a) Kolon/PVB; (b) Kolon/PVB/0,5 mas.% MWCNT; (c) Kolon/PVB/1 mas.% MWCNT .....	96
Slika 52. Uređaj za elektropredenje na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu .....	100
Slika 53. Uzorak Kolon lamine impregnisane PVB rastvorom za ispitivanje DMA ...	101
Slika 54. Uređaj za ispitivanje udarom kontrolisane energije .....	102
Slika 55. Komora uređaja za ispitivanje udarom kontrolisane energije .....	103
Slika 56. Uređaj za nanoindentaciju na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu .....	104
Slika 57. Instron uređaj za ubod nožem na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu.....	104

Slika 58. Snimci PVB vlakana sa optičkog mikroskopa (dužina bara 100 $\mu\text{m}$ ): (a) sa 5 mas.% $\text{SiO}_2$ nanočestica ( $Q = 1 \text{ mL/h}$ , $V = 20 \text{ kV}$ , $h = 10 \text{ cm}$ ); (b) sa 1 mas.% $\text{SiO}_2$ nanočestica ( $Q = 1 \text{ mL/h}$ , $V = 16 \text{ kV}$ , $h = 10 \text{ cm}$ ); (c) sa 5 mas.% $\text{SiO}_2$ nanočestica ( $Q = 1 \text{ mL/h}$ , $V = 24 \text{ kV}$ , $h = 10 \text{ cm}$ ); (d) sa 1 mas.% $\text{SiO}_2$ nanočestica ( $Q = 0,8 \text{ mL/h}$ , $V = 20 \text{ kV}$ , $h = 10 \text{ cm}$ ) .....	105
Slika 59. Dijagram optimizacije prečnika vlakana PVB rastvora iz Tabele 9 .....	106
Slika 60. Histogrami raspodele prečnika vlakana: (a) PVB vlakna; (b) PVB vlakna sa 1 mas.% $\text{SiO}_2$ nanočestica; (c) PVB vlakna sa 5 mas. % $\text{SiO}_2$ nanočestica.....	107
Slika 61. SEM snimci PVB vlakana sa njihovim uveličanim delovima (dužina bara 10 $\mu\text{m}$ ): (a) sa 1 mas.% $\text{SiO}_2$ nanočestica; (b) sa 5 mas.% $\text{SiO}_2$ nanočestica; (c) sa 1 mas.% modifikovanih $\text{SiO}_2$ nanočestica; (d) sa 5 mas.% modifikovanih $\text{SiO}_2$ nanočestica....	108
Slika 62. SEM snimci vlakana ( $Q = 1 \text{ mL/h}$ , $V = 30 \text{ kV}$ , $h = 10 \text{ cm}$ ): (a) agregati silike (PVB vlakna sa 5 mas.% čistih $\text{SiO}_2$ nanočestica, dužina bara 2 $\mu\text{m}$ ); (b) $\text{SiO}_2$ nanočestice unutar vlakna (PVB vlakna sa 5 mas.% modifikovanih $\text{SiO}_2$ nanočestica, dužina bara 200 nm) .....	109
Slika 63. FTIR analiza elektropredenih matova: (a) PVB; (b) PVB sa 5 mas.% $\text{SiO}_2$ nanočestica i (c) PVB sa 5 mas.% modifikovanih $\text{SiO}_2$ nanočestica .....	110
Slika 64. DSC krive različitih tipova PVB matova: (a) PVB; (b) PVB sa 5 mas.% silika nanočestica .....	111
Slika 65. Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature za: (a) <i>p</i> -aramid/PVB uzorak i (b) <i>p</i> -aramid/PVB uzorak sa PVB/ $\text{SiO}_2$ vlaknima.....	112
Slika 66. Dijagram zavisnosti Tan Delta ( $\tan \delta$ ) od temperature za: (a) <i>p</i> -aramid/PVB uzorak i (b) <i>p</i> -aramid/PVB uzorak sa PVB/ $\text{SiO}_2$ vlaknima.....	112
Slika 67. Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature za Kolon aramidne uzorke sa različitim sadržajem poli(vinil butirala) .....	113
Slika 68. Dijagram zavisnosti Tan Delta ( $\tan \delta$ ) od temperature Kolon aramidnih uzoraka sa različitim sadržajem poli(vinil butirala) .....	114
Slika 69. Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature za Kolon/PVB uzorke sa različitim sadržajem silika nanočestica .....	115
Slika 70. Dijagram zavisnosti Tan Delta ( $\tan \delta$ ) od temperature za Kolon/PVB uzorke sa različitim sadržajem silika nanočestica .....	115



Slika 71. SEM snimci: a) <i>p</i> -aramid/PVB uzorak (dužina bara 10 $\mu\text{m}$ ); b) <i>p</i> -aramid/PVB uzorak sa 30 mas.% modifikovanih silika nanočestica (dužina bara 10 $\mu\text{m}$ ); c) modifikovane silika nanočestice na aramidnoj lamini (dužina bara 200 nm); d) modifikovane silika nanočestice koje se nalaze u aramidnim vlaknima lamine (dužina bara 2 $\mu\text{m}$ ).....	116
Slika 72. Prednja i zadnja strana upucanog uzorka br. 1 .....	118
Slika 73. Prednja i zadnja strana upucanog uzorka br. 4.....	119
Slika 74. Analiza otiska metka br. 1 .....	120
Slika 75. Analiza dubine penetracije metka br. 1 .....	120
Slika 76. Analiza otiska metka br. 12.....	121
Slika 77. Analiza dubine penetracije metka br. 12 .....	121
Slika 78. Analiza otiska metka br. 15.....	122
Slika 79. Analiza dubine penetracije metka br. 15 .....	122
Slika 80. Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature za uzorke: (a) br. 2 i (b) br. 4.....	124
Slika 81. Dijagram zavisnosti Tan Delta ( $\tan \delta$ ) od temperature za uzorke: (a) br. 2 i (b) br. 4.....	124
Slika 82. Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature za sve uzorke .....	126
Slika 83. Zavisnost sila - vreme - energija za Kolon/PVB uzorak.....	128
Slika 84. Zavisnost sila - vreme - energija za Kolon/AMEO/PVB uzorak.....	128
Slika 85. Zavisnost sila - vreme - energija za Kolon/PVB/0,5 mas.% CNT uzorak....	128
Slika 86. Zavisnost sila - vreme - energija za Kolon/PVB/1 mas.% CNT uzorak .....	129
Slika 87. Zavisnost sila - vreme - energija za Kolon/AMEO/PVB/0,5 mas.% CNT uzorak .....	129
Slika 88. Zavisnost sila - vreme - energija za Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% CNT uzorak .....	129
Slika 89. Zavisnost ukupne apsorbovane energije uzoraka od vremena za različite vrste uzoraka .....	131
Slika 90. a) Skenirani snimak i b) analiza otiska za Kolon/PVB uzorak .....	132

Slika 91. a) Skenirani snimak i b) analiza otiska za Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT uzorak.....	132
Slika 92. SEM slike: (a) Kolon/PVB uzorka; (b) Kolon/PVB/1 mas.% MWCNT uzorka; (c) i (d) Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT uzorka.....	133
Slika 93. Fotografije unutrašnje i spoljašnje strane uzoraka posle ispitivanja otpornosti na udar: (a) Kolon/PVB i (b) Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT.....	134
Slika 94. Analiza slike različitih vrsta uzoraka: (a) Kolon/PVB i (b) Kolon/AMEO/PVB/ 1 mas.% MWCNT.....	135
Slika 95. Zavisnost sile od vremena za različite vrste uzoraka.....	135
Slika 96. Zavisnost ukupne apsorbovane energije uzoraka od vremena za različite vrste uzoraka.....	137
Slika 97. Rezultati za redukovani modul elastičnosti ( $E_r$ ) svih uzoraka.....	138
Slika 98. Rezultati za tvrdoću ( $H$ ) svih uzoraka.....	139
Slika 99. Rezultati $H/E_r$ odnosa kod svih uzoraka.....	139
Slika 100. Topografski prikaz i 3D prikaz utisnute površine za PVB film.....	140
Slika 101. Topografski prikaz i 3D prikaz utisnute površine za PVB/o-SWCNT/mSiO <sub>2</sub> film.....	141
Slika 102. Dijagrami zavisnosti sile od pomeraja za uzorke: (a) Kolon/PVB; (b) Kolon/PVB/mSiO <sub>2</sub> ; (c) Kolon/PVB/o-SWCNT i (d) Kolon/PVB/o-SWCNT/mSiO <sub>2</sub> .	142
Slika 103. Analiza uboda Kolon/PVB uzorka.....	143
Slika 104. Analiza uboda Kolon/PVB uzorka sa mSiO <sub>2</sub> nanočesticama.....	144
Slika 105. Analiza uboda Kolon/PVB uzorka sa o-SWCNT nanocevima.....	144
Slika 106. Analiza uboda Kolon/PVB uzorka sa o-SWCNT/mSiO <sub>2</sub> hibridnim nanočesticama.....	145
Slika 107. Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature za sve uzorke....	146
Slika 108. Dijagram zavisnosti Tan Delta ( $\tan \delta$ ) od temperature za sve uzorke.....	146

## Pregled tabela

Tabela 1. Super vlakna japanskih kompanija <sup>[19]</sup> .....	8
Tabela 2. Uporedna svojstva vlakana koja se koriste u antibalističkoj zaštiti <sup>[23,33]</sup> .....	14
Tabela 3. Uobičajeni agensi silana <sup>[64]</sup> .....	29
Tabela 4. Preporučena geometrija za uzorke označenih veličina <sup>[115]</sup> .....	65
Tabela 5. Neke praktične primene eksperimenata DMA na plastičnim materijalima zajedno sa odgovarajućim karakteristikama <sup>[109]</sup> .....	69
Tabela 6. NIJ Standard - 0101.04 <sup>[140]</sup> .....	83
Tabela 7. Podela nivoa zaštite na osnovu udarne energije <sup>[146]</sup> .....	89
Tabela 8. Naziv i priprema kompozitnih uzoraka .....	97
Tabela 9. Srednji prečnik vlakana PVB rastvora pri različitim procesnim parametrima .....	106
Tabela 10. Rezultati dinamičko-mehaničke analize <i>p</i> -aramidnih lamina.....	111
Tabela 11. Rezultati balističkog ispitivanja.....	117
Tabela 12. Rezultati otisaka.....	123
Tabela 13. Rezultati dinamičko-mehaničke analize za sve uzorke .....	125
Tabela 14. Rezultati sa uređaja za ispitivanje udarom kontrolisane energije.....	130
Tabela 15. Vrednosti maksimalne sile i ukupne apsorbovane energije uzoraka.....	136
Tabela 16. Rezultati svih uzoraka za redukovani modul elastičnosti ( <i>E<sub>r</sub></i> ), tvrdoću ( <i>H</i> ) i odnos <i>H/E<sub>r</sub></i> .....	138
Tabela 17. Rezultati za apsorbovanu energiju svih uzoraka .....	142
Tabela 18. Rezultati dinamičko-mehaničke analize za uzorke ispitivane na ubod nožem .....	145

## UVOD

Balističko ponašanje materijala zavisi od njegove sposobnosti da apsorbuje i brzo rasipa energiju. Žilavost i izduženja pri lomu vlakana predstavljaju najvažnija svojstva tekstilne zaštitne opreme. Osnovna funkcija pancir prsluka je da zaustavi projektil (metak), ali isto tako i da apsorbuje energiju njegovog udara. Tako je drugo važno delovanje moderne zaštite u balistici rasejanje kinetičke energije projektila pri čemu se samo njen mali deo prenosi na telo. Masa metka i njegova brzina određuju njegovu kinetičku energiju. Veća kinetička energija stvara veću deformaciju. Kada je tkanina izložena balističkom udaru, njena deformacija se širi ukoliko je brzina metka u određenom opsegu. Stepenn deformacije zavisi od strukture tkanine. Ukoliko brzina metka premašuje dopušteni limit, tada dolazi do probijanja tkanine. Slojevi tkanina imaju ograničenu sposobnost apsorbovanja energije i neophodno je usavršiti različite strukture tkanine u cilju blokiranja metka kada njegova kinetička energija prevazilazi granicu apsorbovanja energije kod tkanine [1,2].

Na taj način je došlo do značajnog unapređenja struktura materijala male težine kod zaštitne opreme za telo kao i kod lake opreme za vozila. Fleksibilni i laki sistemi materijala se koriste za bezbedonosnu opremu za telo kako bi zaštitili od određenih opasnosti bez ograničavanja pokretljivosti čoveka. Polimerna vlakna izuzetnih performansi se upotrebljavaju za izradu ove opreme i pored toga što se najlon i niskoemisiona staklena vlakna (E-staklo) koriste zbog njihovih malih troškova [3]. Pored njih i R- i S- staklena vlakna imaju primenu u proizvodima za balistiku [4]. Polimerna vlakna višestrukih performansi karakterišu njihova velika čvrstoća i veliki učinak u balistici. U njih spadaju i najznačajnija vlakna kao što su poliamidni (Kevlar, Twaron, Kolon, Technora), polietilenska (HPPE) vlakna velikih performansi (Dyneema, Spectra), poli-benzobis-oksazol PBO (Zylon), i polipiridobisimidazol, PIPD (M5) [3].

Materijal u vidu tkanina koje se proizvode od vlakana velike žilavosti se koristi u antibalističkoj zaštiti zbog svoje male gustine, velike otpornosti i velikog kapaciteta apsorpcije. Ova svojstva su izuzetno važna kod interakcije metak-tkanina koja predstavlja jako složen fenomen. Poslednjih godina se *p*-aramidne tkanine u velikoj meri upotrebljavaju pri izradi različitih kompozitnih struktura kod zaštitne opreme za telo. Njihove izvanredne mehaničke osobine potiču od dugačkih, pravih poli(parafenilen

tereftalamid) vlakana. Ove tkanine (lamine) se sastoje od *p*-aramidnih vlakana čiji je odnos čvrstoće prema težini pet puta veći u odnosu na čelik iste mase. Odlikuje ih velika termička otpornost. Pored njihove primene u balistici, *p*-aramidna vlakna se koriste i u proizvodnji kompozita, creva, guma, i proizvoda sa toplotnom zaštitom [5].

Povećanje modula skladištenja ili čvrstoće polimera se postiže dodavanjem ojačanja. Različiti parametri ojačanja se uzimaju u obzir pri njihovom odabiru za uspešnu realizaciju u kompozitu. U njih se ubrajaju: veličina ojačanja (čestica), njihova geometrija, orijentacija, čvrstoća, disperzija, odnos dužine naspram širine (poželjna je velika vrednost ovog odnosa) i jačina veze ojačanje-matrica. Interakcije između ojačanja i polimerne matrice su važne zbog poboljšanja disperzije ojačanja i njihove adhezije na polimernu matricu, što povećava efektnu zapreminu i stvara prenos opterećenja od matrice ka ojačanju kada je materijal izložen mehaničkoj deformaciji [6].

Poli (vinil butiral), PVB, predstavlja fleksibilan i industrijski važan polimer, koji se proizvodi kondenzacijom poli(vinil alkohola), PVA, sa *n*-butiraldehidom u kiseloj sredini. Ovaj polimer poseduje veliku udarnu čvrstoću pri niskim temperaturama, veliku energiju apsorbovanja kod udara i odlična adhezioni svojstva sa drugim materijalima (kao što su staklo, metali i plastika). Oko 65% svih PVB polimera se eksploatiše u automobilskoj industriji kako bi se obezbedila sigurnost kod staklenih laminata [7].

Keramika se, zbog svojih svojstava, često koristi za ojačavanje zaštitne opreme (odeće) za telo. Time se postiže fleksibilnost i mala težina cele zaštitne strukture. Pri dodatku nanočestica keramike polimernim matricama, unapređuju se njihove mehaničke osobine u odnosu na čiste matrice zaštitne opreme. U okviru keramike nanosilika predstavlja jedno od vodećih nanoojačanja koje se koristi u polimernim kompozitima. Silika (SiO<sub>2</sub>) nanočestice karakterišu njihova velika specifična površina. Kako dolazi do uzajamne aglomeracije nanočestica, agensi u vidu silana se koriste za modifikaciju površine nanosilike zbog njihove uspešne disperzije i deaglomeracije, kao i radi formiranja hemijskih veza između njih i organskih komponenata [8-10].

Ugljenične nanocevi (carbon nanotubes - CNT) predstavljaju odličan izbor kod odabira punilaca za polimerne kompozite zbog njihovog velikog odnosa dužina/prečnik (koji može biti i do 132000000), velike čvrstoće, malih dimenzija, male mase i gustine, i velike provodljivosti. One mogu biti jednoslojne (single walled carbon nanotubes - SWCNT) i višeslojne (multi walled carbon nanotubes - MWCNT) ugljenične nanocevi.

Ugljениčne nanocevi uglavnom nisu dobro dispergovane u polimernim matricama kada su u čistom obliku zbog jakih Van der Valsovih sila privlačenja između njih koje stvaraju njihovu agregaciju. Mala količina CNT u polimernim matricama je bolje rasejana i modul skladištenja je povećan. Nasuprot tome, kada je količina CNT velika, nanocevi reaguju i formiraju male agregate koji smanjuju međusobni kontakt za prenos napona u polimernoj matrici. Kako bi se sprečila aglomeracija zbog prisustva Van der Valsovih sila, kompatibilnost sa polimernom matricom se postiže hemijskom modifikacijom nanocevi sa rastvaračima, surfaktantima, jakim kiselinama, nekovalentnim i kovalentnim vezivanjem i drugim hemijskim metodama. Ukoliko adhezione veze između nanocevi i matrice nisu dovoljno jake, tada se njihova površina podvrgava hemijskoj modifikaciji [11-13].

U ovom radu su se elektroispredena vlakna, silika nanočestice i ugljениčne nanocevi koristili kao glavna ojačanja koja bi unapredila mehanička svojstva materijala za antibalističku zaštitu. Potom su se pravile modifikovane hibridne nanočestice koje kombinuju oksidovane ugljениčne nanocevi sa modifikovanim silika česticama, o-CNT/mSiO<sub>2</sub>. Uzorci *p*-aramidnih multiaksijalnih lamina (Twaron i Kolon lamine) su impregnisani poli(vinil butiral)(PVB)/etanol rastvorom sa različitim sadržajem ojačanja. Radi poboljšanja mehaničkih i balističkih svojstava, kao i povećanja apsorbovane energije udara, modifikovala se površina *p*-aramidnih lamina sa  $\gamma$ -aminopropiltrioksisilanom (AMEO silan)/etanol rastvorom i koristile su se silika nanočestice modifikovane AMEO silanom.

Cilj istraživanja u okviru ove doktorske teze je poboljšanje mehaničkih i termičkih svojstava *p*-aramidnih lamina površinskom modifikacijom i dodatkom nanoojačanja.

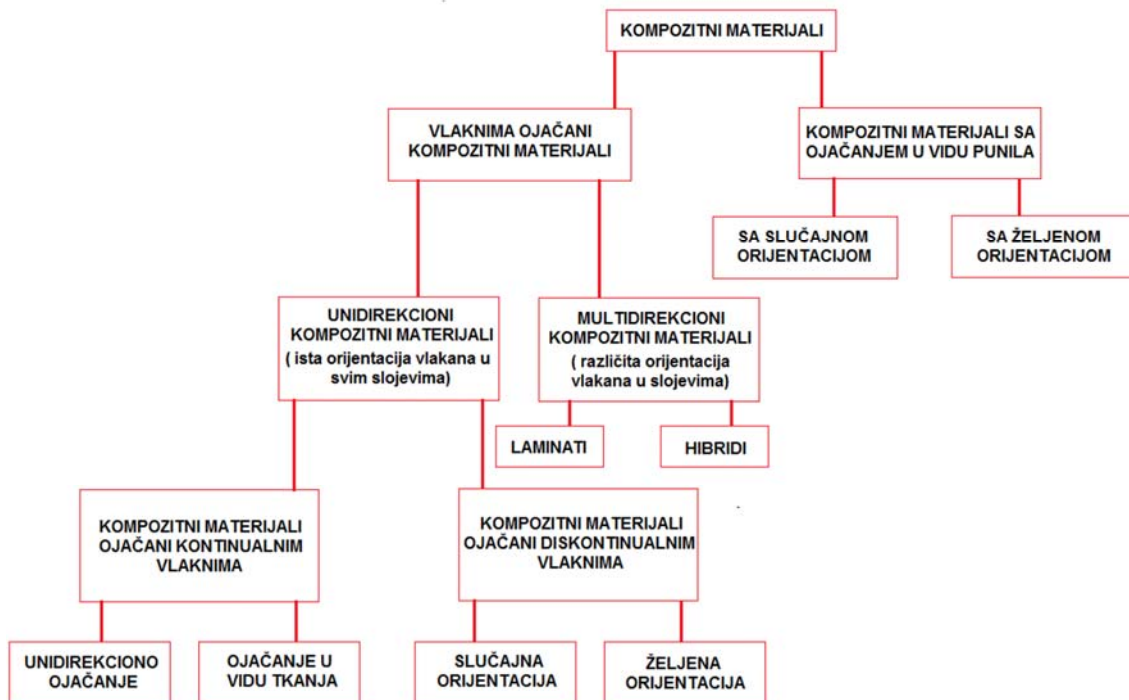
# TEORIJSKI DEO

## 1. Materijali za antibalističku zaštitu

### 1.1 Kompozitni materijali

Kompozitni materijali predstavljaju stvaranje novog materijala iz dva ili više materijala sa različitim fizičko-mehaničkim svojstvima. Formiranjem kompozitnog materijala postižu se njegove poboljšane karakteristike (veća krutost ili čvrstoća, bolja termička svojstva, bolja otpornost na habanje, itd.) u odnosu na početni materijal. Skup različitih svojstava kompozita se postiže kombinacijom materijala na više nivoa-makroskopskim, mikroskopskim i nivou nano razmera.

Osnovne strukturne komponente kompozitnog materijala predstavljaju matrica i ojačanje. Matrica čini kontinualnu fazu kod kompozita dok aktivan punilac ili ojačanje predstavlja diskontinualnu fazu. Funkcija ojačanja može biti poboljšanje mehaničkih svojstava materijala (čvrstoća ili tvrdoća). Isto tako punilac u kompozitu može unaprediti neke druga svojstva kao što su električna, toplotna, akustična, korozivna svojstva, itd.

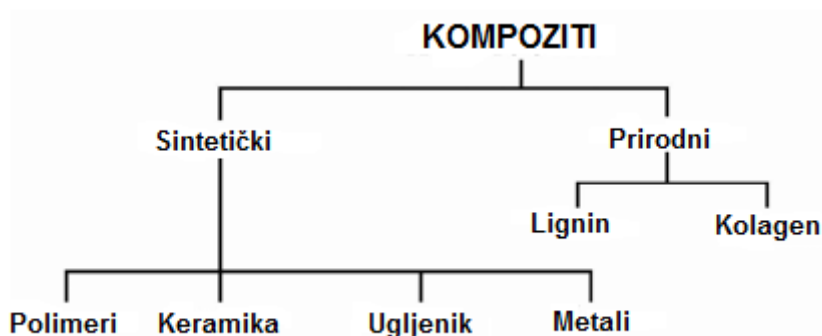


Slika 1. Klasifikacija kompozitnih materijala prema korišćenom tipu ojačanja <sup>[14]</sup>

Kompozitni materijali se dele na dve glavne grupe: na kompozite ojačane česticama i kompozite ojačane vlaknima (Slika 1). Ova podela se napravila na osnovu geometrije ojačanja, kod koje su vlakna okarakterisana svojom dužinom koja je mnogo veća u odnosu na dimenziju njihovog poprečnog preseka [14].

Kod kompozitnog materijala sastavne komponente imaju fizičke karakteristike koje se jako razlikuju u odnosu na svojstva konačnog kompozita i zbog toga ovi materijali mogu da usvoje taj naziv. U slučaju da su sastavne faze kod metala slična jedna drugoj u fizičkom smislu tada se materijal može smatrati homogenim, a ne kompozitnim. Kompozitima se ne mogu smatrati ni polimeri koji u sebi sadrže nečistoće, ili dodate aditive ako im se bitnije ne menjaju osnovna svojstva. Međutim, metali se mogu smatrati kompozitima ako su pravljani u vidu legura [15].

Druga podela kompozita se može napraviti na osnovu njihove matrice (Slika 2). Na taj način se oni dele na sintetičke i prirodne kompozite. U sintetičke kompozite spadaju keramički, polimerni, karbonski i metalni kompoziti. Prirodne kompozite čine oni koji imaju matricu od lignina (drvo) ili kolagena (biokompoziti).



Slika 2. Podela kompozitnih materijala prema vrsti matrice <sup>[16]</sup>

Detaljnija podela je da sintetički kompoziti mogu biti: metalno-metalni, metalno-polimerni, keramičko-polimerni, keramičko-keramički, polimerno-polimerni, polimerno-metalni i ugljenično-ugljenični kompoziti.

Kompoziti koji su najviše ekonomični za proizvodnju i koji imaju najveću primenu u velikom broju različitih vrsta proizvoda su oni sa polimernom matricom. Polimerni kompoziti mogu da se koriste pri relativno niskim temperaturama jer je materijal koji čini matricu podložan razgradnji na visokim temperaturama. Na



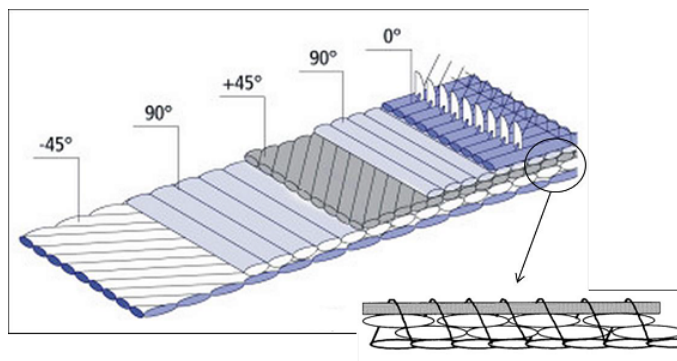
povišenim temperaturama mogu da se primenjuju kompoziti sa metalnom ili keramičkom matricom. Zbog svojih izuzetnih svojstava poput tvrdoće, nezapaljivosti i neoksidativnosti, keramika se primenjuje pri visokotemperaturnim i korozivnim uslovima [16].

Kod kompozita koji su ojačani vlaknima koja mogu biti metalna ili nemetalna, vlakna su poređana jednosmerno, u više smerova ili bez reda i postavljena su u metalnu ili nemetalnu matricu. Vlakna mogu biti kontinualna ili diskontinualna.

Vlaknima ojačani kompoziti se mogu podeliti u dve grupe: unidirekcioni (jednoosni) i multidirekcioni kompozitni materijali. Unidirekcioni kompozitni materijali sadrže u sebi više slojeva paralelnih vlakana iste orijentacije. Ojačanja u vidu kontinualnih vlakana imaju izuzetno dobru čvrstoću u pravcu orijentacije vlakana, ali su veoma slabi u poprečnom pravcu [14].

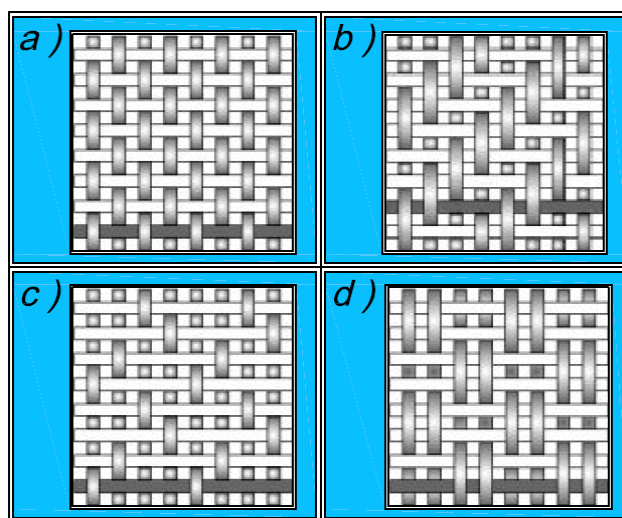
Multidirekcione ili multiaksijalne lamine (tkanine) se sastoje od više slojeva vlakana različite orijentacije koji su međusobno prišiveni koncem (Slika 3). Tehnika mašinskog tkanja se najčešće koristi za štepanje ovih lamina. Ovom tehnikom se može postići bilo koja željena orijentacija vlakana. Pomoću igala za pletenje se može regulisati debljina niti vlakana kada se igle pokreću u okviru slojeva i između njih.

Poslednjih godina uočena je velika upotreba multiaksijalnih lamina zbog njihovih malih troškova proizvodnje. One pružaju izvanredna mehanička svojstva u okviru sloja i u pravcu vlakana. Međutim, kod proboda slojeva može doći do velikog oštećenja koje proizvodi lokalnu neuređenost, diskontinualnost i lom vlakana. Samim tim, ovi poremećaji mogu da izazovu popuštanje strukture lamina i ugroze mehanička svojstva kompozita [17].



Slika 3. Multidirekcione lamine različitih orijentacija [17]

Nedostatak kompozita koji su ojačani dugim vlaknima u jednom pravcu se, zbog toga što imaju optimalna svojstva samo u pravcu vlakana, otklanja sa više slojeva vlakana različite orijentacije ili preplitanjem vlakana kako bi se unapredile čvrstoće i u poprečnom pravcu [18]. Postoje različite vrste tkanja - biaksijalno, triaksijalno, upredeno tkanje, itd. [14]. Neki od osnovnih tipova tkanja su prikazani na Slici 4. Kod biaksijalnog tkanja odnosno običnog tipa tkanja (engl. plain) se svako vlakno potke (ojačavajuće vlakno) provlači iznad i ispod svakog vlakna osnove. Nešto drugačiji tip tkanja sa sličnim mehanizmom gde se dva ili više vlakana potke naizmenično provlači kroz dva ili više vlakana osnove predstavlja krstasti tip tkanja (engl. twill). Kod saten tipa tkanja (engl. satin) je razlika u tome što se vlakna potke naizmenično provlače iznad jednog a potom ispod četiri ili više vlakana osnove. Naizmenično preplitanje dva ili više vlakana potke sa dva ili više vlakana osnove je karakteristično za košara tip tkanja (engl. basket) [18].



Slika 4. Tipovi tkanja za ojačavanje kompozita: a) biaksijalno, b) krstasto, c) saten, d) tip košare <sup>[18]</sup>

Hibridni kompoziti predstavljaju kompozite kod kojih su prisutne različite vrste ojačanja u jednoj matrici kako bi se unapredila svojstva kompozita u odnosu na one sa jednom vrstom ojačanja.

## 1.2 Vlakna izuzetnih performansi i njihova primena

Super vlakna ili vlakna velikih performansi se odlikuju velikom zateznom čvrstoćom i velikim modulom. Njihove primene su velike u mnogim granama industrije. Ne postoji njihova određena definicija ali se može smatrati da su super vlakna zapravo vlakna koja imaju modul veći od 50 GPa (po Japan Chemical Fibers Association, JCFA). Ova vlakna imaju izuzetne fizičko-mehaničke osobine. U njih se ubrajaju: dobra hemijska otpornost, toplotna otpornost i otpornost na udar. U tehnologiji proizvodnje vlakana izuzetnih performansi prednjače japanski industrijski proizvođači.

Tabela 1. Super vlakna japanskih kompanija <sup>[19]</sup>

Vrsta vlakna	Ime na tržištu	Kompanija	Primene
Para-aramidno vlakno	Twaron® Kevlar® Technora®	Teijin Aramid B. V. Dupont - Toray Co. Ltd. Teijin Techno Products Ltd.	Pancir prsluci, Zaštitna oprema Automobilske gume i kaiševi Betonska ojačanja i zamena za azbest
PAN - tip ugljeničnih vlakana	Torayca® Tenax® Pyrofil™	Toray group Toho Tenax Co. Ltd. (Teijin) Mitsubishi Rayon	Sport, rekreacija Automobili, elektronika Ojačavajući materijali Propeleri kod vetrenjača
Tečno kristalno polimerno vlakno	Vectran™	Kuraray Co. Ltd.	Kanapi i ribarske mreže Sport, rekreacija Elektronika Atmosfera Zaštitne rukavice
Polietilensko vlakno velike molekulske mase	Dyneema®	Nippon Dyneema Co. Ltd.	Pancir prsluci, Zaštitna oprema Kanapi za plovila Ribarski pribor i mreže Zaštitne rukavice
PBO vlakno	Zylon®	Toyobo Co. Ltd.	Protivpožarna odela Zaštitna oprema Ojačavajući materijali Pojasevi, kanapi i mornarska odela
Poliketonsko vlakno	Cyberlon®	Asahi Kasei Fibers Corp.	U fazi razvoja

U super vlakna spadaju para-aramidna vlakna, ugljenična vlakna, kristalna vlakna, polietilenska vlakna velike molekulske mase, PBO vlakna, poliketonska vlakna, itd. U Tabeli 1 su prikazane primene nekih super vlakana [19].

Kevlar® predstavlja aramid, odnosno, aromatični poliamid. Vectran super vlakna predstavljaju drugu generaciju vlakana koja su pratila Kevlar® i Twaron® vlakna. U poređenju sa para-aramidnim vlaknima imaju jako veliku toplotnu otpornost koja je prisutna i kod aramidnih vlakana ali za razliku od njih, Vectran vlakna ne proizvode toksične gasove pri sagorevanju [20]. Vectran predstavlja kristalno polimerno vlakno, aromatični poliester koji se dobija elektropredenjem iz rastopa [21].

Super vlakna obezbeđuju obnovljive izvore energije i imaju primene koje ne ugrožavaju okolinu. Zbog narastajuće potrebe proizvođači ulažu napor kako bi formirali nova vlakna izuzetnih performansi, ili to rade dodavanjem izuzetnih svojstava već postojećim vlaknima. Primena super vlakana je neograničena [19].

### **1.3 Vlakna i matrice koje se koriste za antibalističku zaštitu**

Tkanine koje su pletene od polimernih vlakana velike čvrstoće se u velikoj meri koriste za laku zaštitnu opremu za telo. Isto tako su delotvorne i kod zaštite od brzih projektila koja se koristi kod vazduhoplova i vozila. Unapređenja kod materijala za antibalističku zaštitu su se javila zbog unapređenja u proizvodnji vlakana velike čvrstoće. Sada postoji puno polimernih vlakana velike žilavosti u odnosu na njihovu težinu. Primeri ovih materijala koji su komercijalno dostupni uključuju aramide (Kevlar, Twaron, Kolon), polietilene velike molekulske mase (Dyneema, Spectras, Dacrons), PBO vlakna (Zylon) i PIPD vlakna (poznati i kao M5). Pored mehaničkih svojstava vlakana, ustanovljeno je da apsorbovanje energije zaštitne tkanine (u vidu laminata) takođe zavisi i od arhitektonske strukture tkanja, broja slojeva lamina, površinske gustine i tretiranja površine vlaknastih niti. Balistička otpornost tkanine je funkcija i drugih faktora koji nisu povezani sa svojstvima tkanine, a to su brzina udara, ugao udara, oblik projektila, granični uslovi, itd. [22].

Od 1970.-tih, došlo je do razvoja novih vlakana i unapređenja tkanina za zaštitnu opremu pored Kevlar vlakana, i u njih se ubrajaju: Dyneema®, Honeywell's GoldFlex®

i Spectra®, Teijin Twaron®, Pinnacle Armor's Dragon Skin® zaštitna oprema, INNegRITY Innegra S i Toyobo's Zylon® [23].

Pletene Kevlar tkanine se često koriste kao osnova za laku zaštitnu opremu za telo. Potrebno je oko 20-50 slojeva Kevlar tkanina za zadržavanje metka koji je ispaljen hicem iz pištolja. Upotreba višeslojnih Kevlar tkanina čini teškom zaštitnu opremu i sprečava njenu fleksibilnost i mobilnost. Zaštita za telo se pre svega koristi da bi sprečila smrtonosne povrede u predelu torza i glave. Zbog svega toga razvoj materijala male težine koji bi proizveo bolju otpornost na udar predstavlja neprestani izazov u istraživanju zaštitne opreme za telo [24].

Kompozitni balistički šlemovi i druga zaštitna oprema je uglavnom proizvedena na bazi preprega. Prepreg predstavlja kompozitni materijal kod koga su ojačavajuća vlakna impregnisana sa termoplastičnom ili termoreaktoplastičnom matricom smole u određenom odnosu. Prepreg stiče jedinstvena svojstva posle presovanja na visokoj temperaturi i pod velikim pritiskom. U najčešće korišćena vlakna za ojačavanje spadaju staklena, aramidna, najlon i polietilenska vlakna velike molekulske mase. Smole koje se koriste za preprege se nalaze u opsegu nisko temperaturnih očvrnutih termoreaktoplasta do termoplasta očvrnutih na visokim temperaturama. Najčešće termoreaktoplastične smole koje se koriste za balističke kompozite su modifikovani fenoli, epoksi i poliesteri, dok se od termoplastičnih smola najviše upotrebljavaju polipropileni (PP), polifenilen sulfidi (PPS), bis-maleimidi (BMI) i poliuretani. Oba tipa smole imaju dobru otpornost na udar i svojstvo da prigušuju vibracije [25].

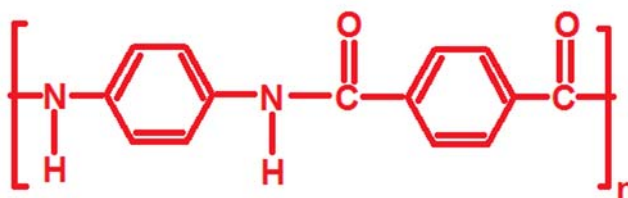
Poli(vinil butiral), PVB, predstavlja termoplastični polimer koji ima široku primenu zahvaljujući svojim izvanrednim svojstvima. U ta svojstva se, između ostalih, ubrajaju: dobra rastvorljivost u alkoholima i drugim organskim rastvaračima, brzo sušenje i dobro formiranje filma, transparentnost, otpornost na svetlost, žilavost sa odličnom fleksibilnošću, otpornost na udar, dobra adhezivna svojstva na mnogim supstratima, umrežavanje sa fenolima, melaminima, izocijanatima i epoksi smolama [26]. Zanimljiva je primena PVB-a kao vezivnog sredstva za aramidne lamine koje se koriste za antibalističku zaštitu u vidu šlemova, pancir prsluka i zaštitnih panela. Teijin kompanija je izumela Twaron/PVB termoplastični panel koji se koristi u antibalističkoj zaštiti i koji ima veliku temperaturnu otpornost. Pokazalo se da je balistički učinak ovih

panela skoro istovetan kao kod onih koji su ostavljeni na temperaturama od  $-20^{\circ}\text{C}$  i  $+70^{\circ}\text{C}$  u odnosu na one koji su bili na sobnoj temperaturi [27].

Kada je 1970. godine čelični šlem bio zamenjen tvrdim Kevlar/PVB/fenol kompozitom, ta promena je bila samo jednostavna zamena. Danas se radi na tome da se obezbedi bolja zaštita sa smanjenjem njene težine [23]. Volš i saradnici su demonstrirali hibridnu strukturu sa kojom se smanjila masa šlema. U formiranju strukture su učestvovala Kevlar® KM2 vlakna hibridizovana sa grafitnim IM7-epoksi slojem. Ove strukture su imale smanjenje mase od 10% do 25% u odnosu na uobičajene PVB/fenol sisteme [28]. U nastavku su opisane karakteristike važnijih vlakana koja se koriste u antibalističkoj zaštiti.

### 1.3.1 Para-aramidna vlakna

Kevlar® je aromatični poliamid. Po hemijskoj strukturi je poli-p-fenilentereftalamid, ili PPTA. Termin „para” se odnosi na amidne grupe koje se nalaze na suprotnim stranama prstena benzola, što je prikazano na Slici 5 [29].



Slika 5. Aramidna strukturna formula <sup>[29]</sup>

Američka naučnica poljskog porekla Stefani Kvolek (1923-2014), koja je bila zaposlena u DuPont kompaniji, otkrila je 1965.-te godine izuzetno jaka sintetička vlakna koja bi mogla da zaustave čelične metke. Ona je posmatrajući dugačke lance polimernih molekula na niskim temperaturama primetila kako se struktura poliamidnih molekula uređuje i formira rastvor tečnog kristalnog polimera izuzetne snage i čvrstoće. Ovo otkriće je omogućilo stvaranje industrijskih vlakana koja štite i spasavaju hiljade života u današnje vreme. Najvažnija među njima su upravo Kevlar® vlakna sa velikom otpornošću na toplotu, koja su pet puta jača od čelika, ali su lakša od staklenih vlakana.

Danas se Kevlar® koristi u više stotina proizvoda koji uključuju pancir prsluke, svemirske brodove, šlemove, teniske reket, gume i zaštitne rukavice [30].

Kevlar® je registrovani zaštitni znak za para-aramidna (*p*-aramidna) vlakna koji je usavršen od strane DuPont kompanije. Ovaj materijal velike čvrstoće se prvo komercijalno koristio ranih 1970.-ih godina kako bi zamenio čelične žice kod guma trkačkih automobila. Kasnije se koristio za zaštitnu opremu male težine. Kao što je već pomenuto, njegovu strukturu čine dugački lanci poli-*p*-fenilen-tereftalamida. Veliki stepen urednosti ovih lanaca stvara izvanredna svojstva ovog materijala poput velike zatezne čvrstoće, malog izduženja pri lomu, velikog modula, velike hemijske otpornosti, malog temperaturnog skupljanja, velike žilavosti, stabilnosti dimenzija, velikog odnosa čvrstoće naspram težine i otpornosti na zapaljivost. Pored svega toga, Kevlar® ima malu fleksibilnost i zbog toga ne pruža dovoljan komfor.

Prva generacija tkanina koje su obezbeđivale zaštitu od metaka su bile proizvedene od Kevlar® 29 materijala koji je kasnije bio zamenjen sa Kevlar® 129 materijalom koji je ipak pružao veću zaštitu od projektila velikih energija. Neki drugi proizvodi na bazi Kevlara su usavršeni od strane DuPont-a i korišćeni u antibalističkoj zaštiti [31].

Kevlar® 29 i Kevlar® 129 su vlakna velike žilavosti koja su podesna za antibalističku zaštitu za laku zaštitnu opremu kao što su pancir prsluci, ali isto tako i za razne varijante teške zaštitne opreme u vidu šlemova, balističkih pokrivača i elektronsku zaštitu u kućama.

Šlemovi i prsluci napravljeni od Kevlar KM2 vlakana pružaju unapređenu otpornost na metke, i, u isto vreme, komfor. Ova vlakna odlikuje odlična termička stabilnost pri temperaturnim ekstremima, voodootpornost, zapaljivost i otpornost ka naftnim proizvodima, što im daje prednost kod primena u vojsci [23].

Twaron® predstavlja drugi tip para-aramidnog vlakna koji je sličan Kevlaru, ali je usavršen od strane Akzo Nobel-a (sada Teijin Twaron). Ima dobru toplotnu otpornost i veliku zateznu čvrstoću. Twaron® vlakna su sačinjena od velikog broja odličnih mikrovlakana i ta struktura poboljšava njegov kapacitet da apsorbuje udar u zaštitnoj opremi.

Technora® je takođe para-aramidno vlakno koje je usavršila Teijin kompanija. Primenjuje se u slučaju potrebe za velikom čvrstoćom i hemijskom otpornošću. Pored

antibalističke zaštite, Technora® vlakna se koriste i za izradu kablova i kanapa. Ova vlakna imaju dobru otpornost na zamor, stabilnost dimenzija i veliku toplotnu otpornost [31].

Heracron® predstavlja poliaramidno vlakno korejske kompanije Kolon Inc. Odlikuje ga velika jačina, toplotna i hemijska otpornost i zbog toga ima primenu u balistici. Usavršavanje Heracron tehnologije je trajalo od 1979.-te do 1994.-te godine, sa 25 sakupljenih patenata. Planetarna komercijalizacija Heracron® vlakana je počela od 2005. godine. Korejska kompanija Kolon je zapravo najmlađi proizvođač aramidnih vlakana na tržištu. Samim tim, ima i najmanje praktičnog iskustva u proizvodnji i to utiče na poverenje koje kupci imaju u njihov proizvod.

Aramidna tkanina koja je napravljena od ruskog aramidnog vlakna ima komercijalni naziv Rusar ili Artec i proizvodi se u italijanskoj fabrici ProSystems. Ova tkanina predstavlja jedan od najkvalitetnijih materijala za antibalističku zaštitu i po kvalitetu je bolja od Kevlar, Twaron ili Kolon aramida. Međutim, zbog malih količina koje su dostupne van granice Rusije i svoje visoke cene nema veću primenu [23, 32].

### ***1.3.2 Poli(etileni) velike molekulske mase***

Spectra® predstavlja vlakno velike molekulske mase (engl. ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE)) koje je proizvedeno od strane Allied Signal Inc. (sada Honeywell). To je vlakno termoplastičnog polietilena (PE) sa veoma dugačkim polimernim lancima, molekulske mase od  $2 \times 10^6$  do  $6 \times 10^6$  g/mol. Veliki polimerni lanci efikasno prenose opterećenje do krajeva polimera i ovo stvara veoma žilavu strukturu velike udarne snage koja je veća nego kod bilo kojih termoplastičnih vlakana u današnje vreme. Odlikuje ih mala apsorpcija vlage, mali koeficijent trenja i velika otpornost na abraziju. Vlakna velike molekulske mase imaju specifičnu snagu koja je za 40% veća od aramidnih vlakana.

Dyneema® pripada istom tipu vlakana kao Spectra®. Ovo vlakno ima ekstremno veliki odnos snage u odnosu na težinu i može da pluta po površini vode zbog svoje jako male gustine. Drugo svojstvo je sposobnost velikog apsorbovanja energije koje omogućava brže rasipanje udarnih talasa nego kod drugih balističkih materijala. U različite tipove Dyneema® vlakna se ubrajaju vlakna sa oznakama SK25, SK60, SK65,



SK66, SK71, SK75 i SK76. Kod lične zaštitne opreme, ova vlakna su poređana i povezana u listove koji se mogu postavljati pod različitim uglovima kako bi se proizvela odgovarajuća snaga u svim pravcima [31].

### 1.3.3 PBO vlakna

Zylon® vlakno (poli(p-fenilen-2,6-benzobisoksazol), PBO) je usavršeno od strane SRI International 1980.-ih i sada ga komercijalno proizvodi Toyobo Corporation. Ima veliku zateznu čvrstoću koja je 1,6 puta veća nego kod Kevlar vlakana. Ovo vlakno je pogodno da se koristi u slučajevima kada je veoma velika snaga potrebna da se kombinuje sa dobrom termičkom stabilnošću. Modul ovih vlakana je skoro dva puta veći i temperatura razgradnje je za oko 100 °C viša nego kod *p*-aramidnih vlakana. Zaštitna oprema koja je napravljena od Zylon® vlakana je lakša, komfornija i jača u odnosu na proizvode koji su izrađeni od *p*-aramidnih vlakana. Zatezna čvrstoća ovih vlakana se degradira pod uticajem velikog ultraljubičastog zračenja [31].

U Tabeli 2 su navedene fizičko-mehaničke karakteristike nabrojanih vlakana.

Tabela 2. Uporedna svojstva vlakana koja se koriste u antibalističkoj zaštiti <sup>[23,33]</sup>

	Vlakno	Gustina (g/cm <sup>3</sup> )	Modul elastičnosti (GPa)	Zatezna čvrstoća (MPa)
Aramid	Technora	1,39	70	3000
	Twaron	1,45	121	3100
	Heracron	1,44	80	2800
	Kevlar 29	1,44	70	2965
	Kevlar 129	1,44	96	3390
	Kevlar 49	1,44	113	2965
	Kevlar KM2	1,44	70	3300
HMWPE	Spectra 900	0,97	73	2400
	Spectra 1000	0,97	103	2830
	Spectra 2000	0,97	124	3340
	Dyneema	0,97	87	2600
PBO	Zylon AS	1,54	180	5800
	Zylon HM	1,56	270	5800

## 1.4 Dilatantni fluidi (Shear Thickening Fluid)

Poslednjih godina primena dilatantnog fluida (engl. Shear Thickening Fluid, STF) kod zaštitne opreme za telo u istraživanju naučnika za materijale daje obećavajuće rezultate kod apsorbovanja energije udara. STF predstavljaju ne-Njutnovske fluide, kod kojih dolazi do velikog povećanja viskoznosti sa kritičnom brzinom smicanja. Kako se udar metka dešava pri njegovoj velikoj brzini (300-1000 m/s), viskoznost kod STF-a se može naglo povećati za vreme udara. Na neki način se ovom promenom fluid pretvara u čvrsto stanje u STF-u i zbog toga je pokretljivost vlakana kod tkanina ograničena i pospešuje se rasipanje energije. Pored toga, očvršćavanje STF-a takođe olakšava apsorpciju energije u toku udara. Teorijska istraživanja smicajnog zgušnjavanja su se izvodila od strane Hofmana [34-36]. Po Hofmanovoj originalnoj hipotezi, čestice su ravnomerno raspoređene u slojevima pri nižim brzinama smicanja, ali kada dođe do razvijanja nestabilnosti do neke kritične tačke, tada one izbijaju iz svojih slojeva i stvaraju međusobni zastoje. Ustanovljeno je da uticaj na tok smicanja imaju veličina čestica i njihova raspodela, oblik, morfologija čestica i kontakt površina između čvrstih čestica i tečne faze koja ih okružuje.

Primenjena istraživanja upotrebe STF-a na polju razvoja zaštitne opreme za telo su novijeg datuma. Došlo se do saznanja da se ponašanje Kevlar tkanina na udar može značajno poboljšati dodatkom koloidnog STF-a. Druga istraživanja su pokazala da balistički limit (kritična brzina metka za proboj materijala) kod sistema tkanina sa jednim, dva ili četiri sloja raste sa koncentracijom silika čestica u suspenziji silika-voda do optimalnog nivoa od 40% [24].

U radu Egresia i saradnika [37], Nylon ili Kevlar su se ispitivali za zaštitu protiv uboda, i bili su osušeni i sa dilatantnim fluidom (STF) koji je imao sadržaj od 20-28 mas.% silika sfera u polietilen glikolu (PEG). Pokazalo se da se kod tkanina koje su impregnisane sa STF fluidom, taj fluid ponaša kao tečnost pri udaru malih brzina, dok kod balističkog udara velikih brzina fluid očvršćava, i time sprečava međusobnu pokretljivost vlakana.

## 1.5 Hibridna zaštitna oprema

Poslednjih godina se povećala upotreba keramike u zaštitnoj opremi zbog njenih izuzetnih mehaničkih svojstava, kao što su velika tvrdoća i relativno mala gustina. Tipični keramički materijali koji se koriste kao ojačanja u opremi su aluminijum-tri-oksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silicijum-karbid (SiC), bor-karbid ( $\text{B}_4\text{C}$ ), titanijum-borid ( $\text{TiB}_2$ ), aluminijum-nitrid (AlN) i silicijum-dioksid (silika,  $\text{SiO}_2$ ). Najviše se koriste prva tri nabrojana ojačanja. Aluminijum-tri-oksidi je pogodan zbog malih troškova proizvodnje i relativno male gustine, dva puta manje od čelika. Karbidi poseduju čak bolja mehanička svojstva i još manju gustinu, međutim njihova upotreba je ograničena zbog troškova proizvodnje. Silicijum-karbid i bor-karbid se više koriste kod lične zaštitne opreme, dok se aluminijum-tri-oksidi može primeniti i kod zaštitne opreme za vozila [38-40].

Vlaknima ojačani kompoziti služe kao pomoćni sloj za keramiku u kompozitnim strukturama za zaštitnu opremu. Kompoziti su uglavnom napravljeni od slojeva tkanina ili drugih multidirekcionih struktura na bazi tkanina. Polimeri ojačani staklenim vlaknima su predstavnici jeftinog i efektivnog balističkog materijala, ali se ipak najviše koriste različiti tipovi aramidnih tkanina i kompoziti koji su na bazi polietilenskih vlakana. Polietilenski kompozit velike molekulske mase Dyneema® koji je proizveden od strane DSM ili Goldflex® kompanija je materijal koji se može izabrati za ličnu zaštitnu opremu zbog male površinske mase i dobrih mehaničkih svojstava [41,42].

Kompozite za zaštitnu opremu čine višeslojne strukture u kojima svaki sloj ima svoju funkciju. Različiti materijali se koriste u različitom obimu ali i dalje je primarna slojevita građa. Moderne zaštitne opreme sadrže prednji keramički sloj i on se naslanja na vlaknasti sloj. Mogu se primeniti balistički paneli ili dodati prednji kompozitni slojevi kako bi sprečili raspadanje keramike. Svaki element slojevite strukture igra svoju ulogu u zaustavljanju projektila [43]. U radu Bandaru i saradnika je otkriveno da se dobra balistička otpornost postiže stavljanjem slojeva sa Kevlar vlaknima u pozadini, dok se slojevi sa staklenim vlaknima postavljaju sa spoljašnje strane i sa ugljeničnim vlaknima u prednjim delovima. Posle svih studija o hibridnoj zaštitnoj opremi, došlo se do zaključka da laminati sa Kevlar vlaknima koji su hibridizovani sa slojem ugljeničnih vlakana pružaju bolju balističku otpornost. Otkriveno je da ova kombinacija obezbeđuje malu težinu zajedno sa maksimalnom antibalističkom zaštitom.

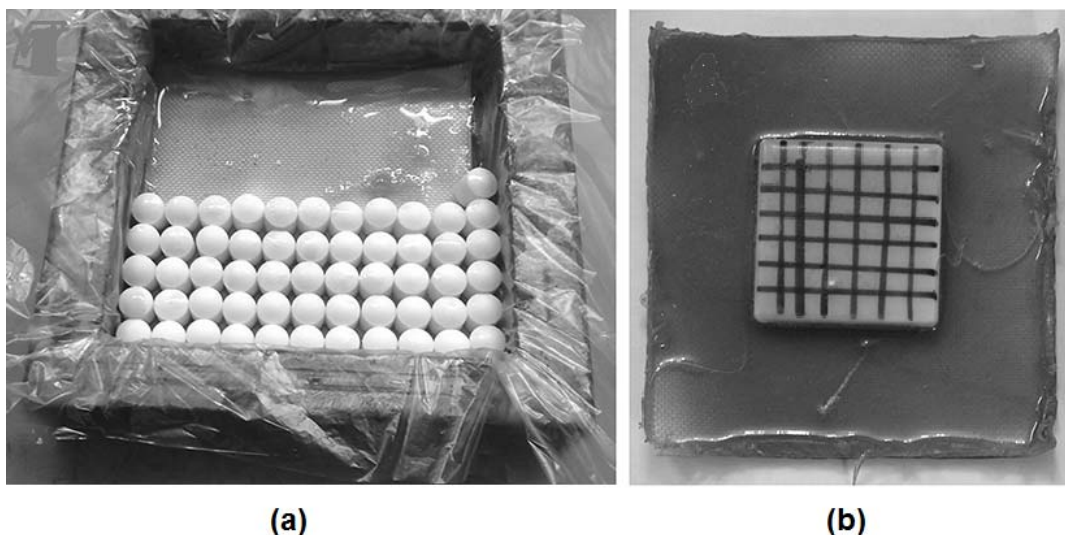
Ekperimentalno istraživanje reakcije na udar različitih kombinacija hibridnih kompozita sa različitim redosledom slojeva traži puno vremena, radne snage i nije ekonomično. Numeričko modelovanje može da olakša nastale troškove razvoja hibridne kompozitne zaštitne opreme. Konstruktori zaštitne opreme putem numeričkih simulacija mogu da istražuju balističke performanse hibridnih kompozitnih struktura sa različitim kombinacijama lakih i teških kompozitnih laminata. Uprkos važnim istraživanjima na polju balističkih reakcija kod kompozitnih struktura, ispitivanje efekta hibridizacije menjanja redosleda slojeva kod balističkog udara je još uvek u povoju [44].

U istraživanju Džonatana i saradnika se dizajnirao materijal za antibalističku zaštitu u vidu tri sloja. Svaki od ovih slojeva je imao određenu funkciju. Za prvi sloj prilikom balističkog udara je odabran materijal velike otpornosti koji bi deformisao jezgro metka i koji bi bio najteži kako bi se izbegao proboj. Tako su hibridne keramičke pločice (na bazi SiC) služile kao udarna površina. Unidirekciona Twaron® vlakna su korišćena kao drugi sloj jer je bilo potrebno apsorbovanje energije udara pomoću mehanizama delaminacije i smicanja. Treći sloj zahteva apsorbovanje energije u vidu deformacije cele strukture čemu je poslužila trodimenzionalna tkanina od upletenih polietilenskih vlakana (Spectra®) velikog modula. Opisana slojevita struktura je prikazana na Slici 6. Ovakva hibridna višeslojna struktura je bila u stanju da zaustavi sve 7,62 mm AP metke, ali ne i 12,7 mm AP metak [45].



Slika 6. Struktura kompozita (na vrhu se nalaze keramičke pločice, potom sloj Twaron vlakana i na dnu je sloj polietilenskih vlakana) <sup>[45]</sup>

U radu Zahrae i saradnika su se koristila keramička kuglična ojačanja od 98% aluminijum-oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ojačanja su bila dimenzija od 10 mm u prečniku sa debljinama od 6 mm i 10 mm i sinterovana su na 1600 °C. U modli dimenzija 100mm×100mm su smeštena ojačanja. preko njih poliuretanska smola. Preko njih je izlivena poliuretanska smola kako bi se držala u mestu. Posle izlivanja, sistem sa smolom je očvršćavao 24h na sobnoj temperaturi. Napravljeni kompozitni sistem je naslonjen na sloj Twaron aramidnih vlakana biaksijalnog tkanja koji je služio kao pomoćni sloj prilikom balističkih udara. Kako bi se poredio uticaj kugličnih ojačanja u odnosu na keramičke pločice, napravljen je na isti način kompozit sa keramičkim pločicama 98% aluminijum-oksida dimenzija 8cm×8cm, pri čemu su pločice bile debljina 6 mm i 10 mm (Slika 7).



Slika 7. (a) Priprema kompozita sa kugličnim ojačanjem i smolom; (b) kompozit sa keramičkom pločicom <sup>[46]</sup>

Za upucavanje se koristio vazdušni pištolj kod koga je metak bio u vidu nerđajuće čelične loptice (kuglagera) prečnika 8,7 mm i težine 2,3 g. Kod prvog upucavanja uzoraka nije se primetila velika razlika u smanjenim brzinama metaka na izlasku iz različitih kompozitnih uzoraka nakon njihove potpune penetracije. Međutim, prilikom drugog upucavanja istih uzoraka (samo na drugoj poziciji), uočena je mnogo veća umanjena brzina metaka pri izlasku iz kompozita sa keramičkim pločicama što pokazuje njihovu veoma malu energiju apsorpcije. Kod slučaja delimične penetracije je

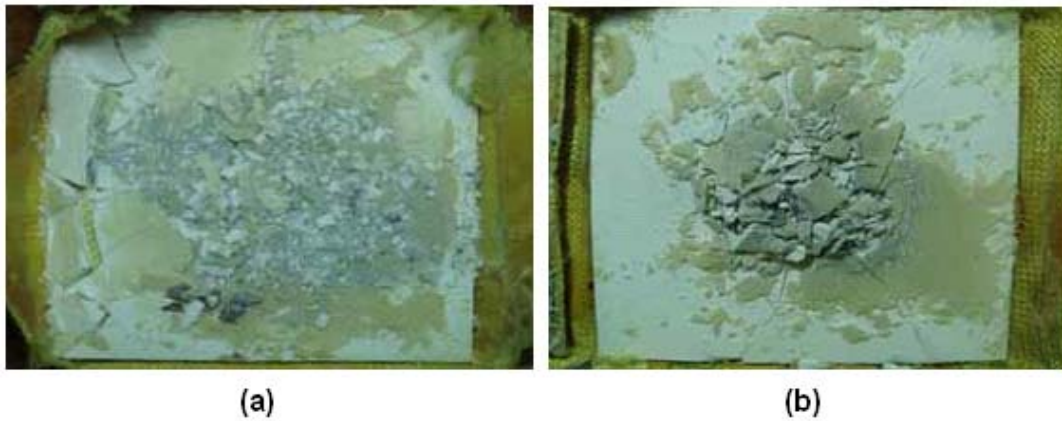
primećeno mnogo manje udubljenje na poleđini uzorka sa kugličnim keramičkim ojačanjima od onih sa keramičkim pločicama. Nabrojane prednosti kompozita sa kugličnim ojačanjima ih čini poželjnim kao materijal za primenu u antibalističkoj zaštiti [46].

U radu Jadava i saradnika se ispitivala otpornost kompozita na balistički udar cilindra od volframa pri brzini od 1000 m/s do 1200 m/s. Ispitivali su se uzorci monolitne aluminijum-nitridne keramike (AlN) i ploča iste keramike ali sa poliuretanskim filmom između njih. Svi uzorci su bili sa zadnje strane naslonjeni na cilindrični blok 6061-T6 aluminijumske legure zbog merenja dubine penetracije uzoraka. Monolitna keramička ploča je bila debljine 38,1 mm, dok su se za slaganje sa poliuretanskim filmom koristile keramičke ploče manje debljine. Napravljeni su kompoziti sa tri keramičke ploče debljine 12,7 mm i šest ploča debljine 6,35 mm gde je između susednih ploča bio stavljen poliuretanski film. Ove laminatne kompozitne strukture nisu bile lepljene već su dobijene grejanjem u peći. Posle balističkog ispitivanja su se poredile otpornosti na udar monolitne keramike i kompozita koji su bili iste apsolutne debljine. Rezultati su pokazali da je kompozitna struktura sa tri keramičke ploče imala najmanju dubinu penetracije i da je u poređenju sa apsolutnom keramičkom strukturom i kompozitnom strukturom sa većim brojem slojeva imala najveću otpornost na udar [47].

U radu Boumestera i saradnika su se pravili hibridni kompoziti kombinovanjem dva tipa vlakana u različitim odnosima. To su bila vlakna izuzetne zatezne čvrstoće - ugljenična vlakna i Dyneema® SK75 vlakna. Kao matrica se koristila DSM Turane smola. Ugljenična vlakna imaju veliki modul dok je gustina Dyneema® vlakana jako mala u odnosu na njihovu veliku čvrstoću. Dyneema® vlakna predstavljaju materijal koji može da izdrži veliko zatezanje dok je njihova snaga kompresije skoro zanemarljiva. Veliki sadržaji Dyneema® vlakana se primenjuju kod kompozita koji služe za zaštitnu opremu jer se koristi njihova zatezna čvrstoća i njihova otpornost na oštećenje, ali se time teško postiže ravnoteža svojstava u strukturi materijala koja ipak može da se poboljša kombinovanjem sa ugljeničnim vlaknima. Sa druge strane, pokazalo se da hibridni kompoziti sa ugljeničnim vlaknima i Dyneema® vlaknima imaju unapređenu otpornost na udar u odnosu na kompozite koji sadrže samo ugljenična vlakna [48].

Li i Jo su ispitivali kompozit od dva sloja - sloja aluminijum-oksida keramike i metalnog sloja aluminijuma 5083. Keramika je bila postavljena u odnosu na upucavanje kao prednji sloj dok je poledinski sloj bio aluminijumski. Balistički udari su se ispitivali pomoću metaka 7,62 mm i čeličnih projektila mase 40,7 g. Balistička otpornost keramičko-metalnih kompozita različitih odnosa debljina se ispitivala eksperimentalno i putem numeričkih simulacija korišćenjem metoda dinamike fluida čestica. Kod ispitivanja se menjao odnos debljina keramika/metal ( $h_1/h_2$ ) pri čemu se vodilo računa da površinska masa bude ista. Maksimalne debljine keramičkog sloja i metalnog sloja su bile 25 mm i 25,4 mm. Putem eksperimenata i numeričke simulacije se pokazalo da je balistička otpornost najbolje rezultate imala pri optimalnom odnosu debljina slojeva od oko 2,5 [49].

U radu Čena i saradnika se korišćenjem Tagučić metode istraživala otpornost na balistički udar kompozitnog materijala sačinjenog od keramike i Kevlara. Keramiku su činile ploče dobijene sinterovanjem praha aluminijum oksida ( $Al_2O_3$ ) i cirkonijum dioksida ( $ZrO_2$ ) u različitim masenim odnosima. Upucavanjem kompozita sa 7.62 mm FMJ mećima dobijene su različite reakcije keramike na balistički udar. Na Slici 8(a) se može uočiti da kod kompozita sa keramičkom pločom sastava 95 mas.%  $Al_2O_3$  i 5 mas.%  $ZrO_2$  dolazi do pucanja i usitnjavanja velike površine keramike dok se kod ploče sa odnosom 85 mas.%  $Al_2O_3$  i 15 mas.%  $ZrO_2$  dešava pucanje površine u manjem obimu (Slika 8(b)). Time se pokazalo da što je veće razaranje površine, veća je i energija apsorbovanja. Velike količine  $ZrO_2$  smanjuju sposobnost apsorbovanja energije udara. Pomoću eksperimentalnih rezultata i Tagučić metode utvrđeno je da je najoptimalnije rezultate imao uzorak sa debljinom keramike od 8 mm koja je bila sastava 95 mas.%  $Al_2O_3$  i 5 mas.%  $ZrO_2$  i debljinom Kevlar tkanine od 4 mm. Time se pokazalo da Tagučić metoda može uspešno da predvidi parametre koji najviše odgovaraju [50].



Slika 8. Upucani kompozitni uzorak sa keramikom sastava: (a) 95 mas.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 5 mas.%  $\text{ZrO}_2$  i (b) 85 mas.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 15 mas.%  $\text{ZrO}_2$  [50]

U istraživanju Kartikejakana i saradnika se ispitivala balistička otpornost tri različita uzorka iste površinske mase (oko  $5,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ) sa čeličnom kuglicom prečnika 12,7 mm. Cilj je bio i da se ispita otpornost prilikom dva uzastopna balistička udara na istom mestu. Uzorke su činili monolitna ploča nerđajućeg čelika 304, laminatna ploča ugljeničnih vlakana u HexPly® 8552 smoli čiji su slojevi bili orijentacije  $0^\circ$  i  $90^\circ$ , i hibridni kompozit kod koga je ploča nerđajućeg čelika bila nalepljena na laminat ugljeničnih vlakana pomoću Redux 810 smole. U hibridu se nalazilo 60 mas.% ugljeničnog laminata. Balističko ispitivanje je pokazalo da je otpornost ugljeničnog laminata manja u odnosu na laminatni čelik iste mase, ali da su ugljenični laminat i hibridni kompozit izdržljiviji kod uzastopnih balističkih udara i zbog toga mogu naći primenu u zahtevima takve prirode [51].

### 1.6 Uticaj strukture tkanine na balistički udar

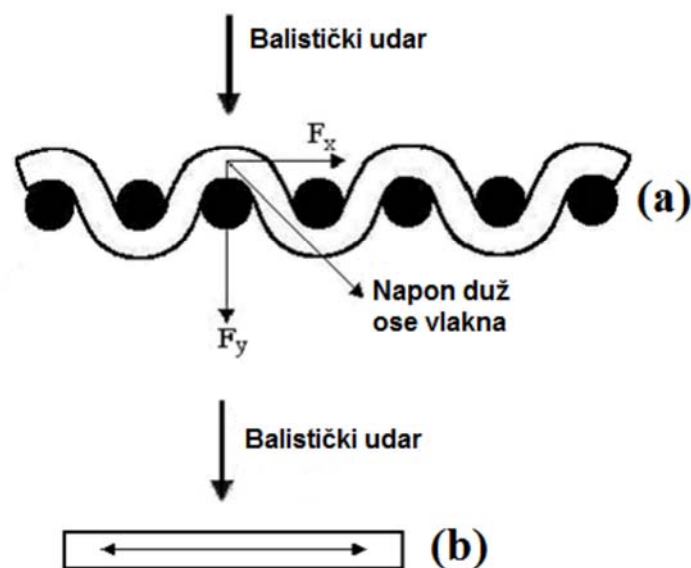
Pored svojstava vlakana, veoma su važne strukture tkanina kod njihovih balističkih ispitivanja. Tekstilne strukture tkanina koje se koriste u antibalističkoj zaštiti mogu biti upletene tkanine, unidirekzione strukture tkanina i vlaknima ojačani kompozitni paneli. Rojlans i saradnici su istraživali efekte svojstava materijala i geometrije njihove strukture na njihovo balističko ponašanje. Došli su do zaključka da oba pomenuta parametara imaju uticaj na njihova balistička svojstva [52]. Primene u



balistici uglavnom imaju tkanine sa biaksijalnim i 2/2 krstastim tkanjem (2 iznad i 2 ispod). Gustina vlakana osnove i potke je veoma važna za balističku izdržljivost materijala. Tkanine sa manjom gustinom imaju manju balističku otpornost i u tom slučaju, metak lako prolazi kroz slojeve tkanine pošto ne troši energiju za lom vlakana. Posebno je izražen ovaj efekat kada je brzina metka velika i kada su njegove dimenzije male.

Kod upredenih tkanina se formira nabor zbog preplitanja vlakana osnove i potke. Zbog postojanja nabora, prilikom balističkog udara dolazi do raspodele napona duž osa vlakana u ravni tkanine kao i u ravni koja je normalna na nju (Slika 9). Opterećenje u vertikalnom pravcu u odnosu na tkaninu deluje na zadnji deo slojeva tkanina. Ovo uzrokuje da se vlakna pomeraju ka zadnjem delu panela tkanina i da se formira veće udubljenje. Kako bi se smanjio ovaj nedostatak, unidirekzione fabričke strukture (UD) se prave slaganjem slojeva vlakana potke na osnovu pod uglom od  $90^\circ$  i stavljanjem polietilenskog filma između njih. Formiranje UD strukture je moguće i sa stavljanjem slojeva vlakana koji se razlikuje od  $90^\circ$ . U ovim strukturama nema preplitanja vlakana i nabora, i slojevi vlakana su međusobno prilepljeni pomoću termoplastične smole uz odgovarajuću temperaturu i pritisak. Tako se veći deo napona balističkog udara raspoređuje u ravni fabričkog panela, kao što je i prikazano na Slici 9, i manje je prenet pozadi na slojeve tkanine. Samim tim, ovo formira manje udubljenje [53].

Pri balističkom udaru se vlakna potke lome pre vlakana osnove. Kako bi se smanjio ovaj efekat, Čitrangad i saradnici su predložili upotrebu hibridnih tkanina kod kojih su vlakna sa većom zateznom čvrstoćom bila korišćena kao vlakna potke [54]. Ova vrsta tkanine ojačava njenu strukturu i ublažava njenu deformaciju. Kapacitet apsorpcije energije panela raste. Tan i saradnici su istraživali efekat nabora na balističku performansu pomoću kompjuterskog modelovanja [55].



Slika 9. Raspodela napona u strukturi tkanina pod uticajem balističkog udara u a) upletenoj tkanini i b) UD tkanini <sup>[53]</sup>

### 1.7 Zaštitna oprema u budućnosti

Sa razvojem tehnologije tipovi projektila u ratovima se menjaju. Teško je predvideti promene u naoružanju koje je u upotrebi i koje je veće energije. Pošto se kapacitet proboja takvog oružja povećava, biće potrebe za novim sredstvima koja će biti u stanju da štite ljude od projektila. Primećeno je da će u budućnosti ove pretnje biti od unapređenih fragmenata municije, i poboljšana zaštitna oprema bi trebalo da ima sposobnost da ih ublaži.

Kod dizajniranja unapređene opreme za ličnu zaštitu u budućnosti, od velikog značaja će biti mala težina i smanjena veličina, kao i termoregulacioni komfor koji dopuštaju taktičku mogućnost kretanja. Ovome treba dodati druge faktore kao što su preživljavanje u ekstremnim uslovima, obnavljanje funkcionalnosti zbog višenamenske zaštite sa minimalnim brojem slojeva, smanjenje troškova i upotreba hemikalija i procesa koji ne ugrožavaju životnu sredinu. Reciklaža ili odlaganje zaštitne opreme koje ne utiče loše na okolinu su isto važni na kraju njihovog životnog veka.

Nedavni razvoji balističke opreme su se fokusirali na upotrebu kompozita koji se sastoje od ugljeničnih nanocevi ili drugih nanomaterijala. Ovim se razmatra stvaranje lakše zaštitne opreme sa unapređenom zaštitom od projektila velikih brzina. Očekuje se da će se kod zaštitne opreme ugraditi i druge funkcije kao što su komunikacijska sredstva, izvori energije, itd. [31].

Jedan takav primer je nova vrsta zaštitne opreme koja može da sadrži magnetoreološki (MR) fluid. Od 1970.-ih, nekoliko novih vlakana i metoda za dizajniranje pancir prsluka je usavršeno pored MR fluida. Među njima su male čestice gvožđa koje su suspendovane u ulju silikona. Suspenzija prelazi iz tečnog u čvrsto stanje kada se primeni magnetno ili električno polje u razmaku od par milisekunda. Struja uzrokuje da se čestice gvožđa uniformno naelektrišu i međusobno gomilaju praveći neprobojni klaster. Kvalitet zaštitne opreme zavisi od koncentracije čestica, kao i od snage magnetnog ili električnog polja.

Kada se ukloni naelektrisanje magnetnog polja, dolazi do rasejanja čestica i supstanca se vraća u suspenziju tečnog stanja. Očekuje se da MR fluidi budu deo ratnih uniforma u budućnosti, kod kojih bi se, uz pomoć žica, električna struja provodila kroz tkaninu. Električna struja bi se kontrolisala putem kompjuterskih sistema koji bi naelektrisali MR fluid kada se detektuje balistički projektil. Biće potrebno pet do deset godina da MR fluid postane sastavni deo zaštitne opreme protiv metaka [56].

## ***2. Silika nanočestice***

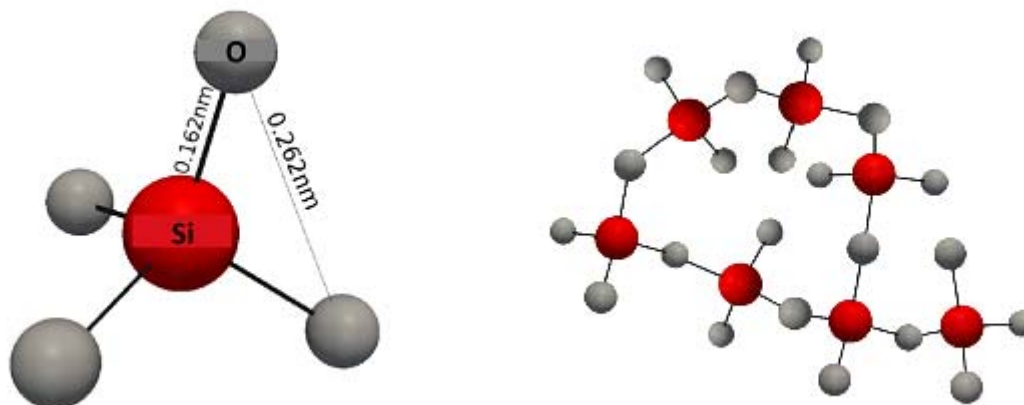
### **2.1 Uvod**

Keramika se, zbog svojih svojstava, pretežno koristi kod zaštitne opreme za telo jer doprinosi ukupnoj fleksibilnosti i smanjuje težinu celokupne fabričke strukture [8]. Dodatkom nanoojačanja polimernim matricama u vidu silika čestica postiže se značajno unapređenje mehaničkih svojstava u poređenju sa čistim matricama kod zaštitne opreme [9]. Nanosilika je jedno od vodećih nanoojačanja koje se koristi za polimerne kompozite. Silika nanočestice ( $\text{SiO}_2$ ) karakteriše njihova velika specifična površina.

## 2.2 Fizičke karakteristike

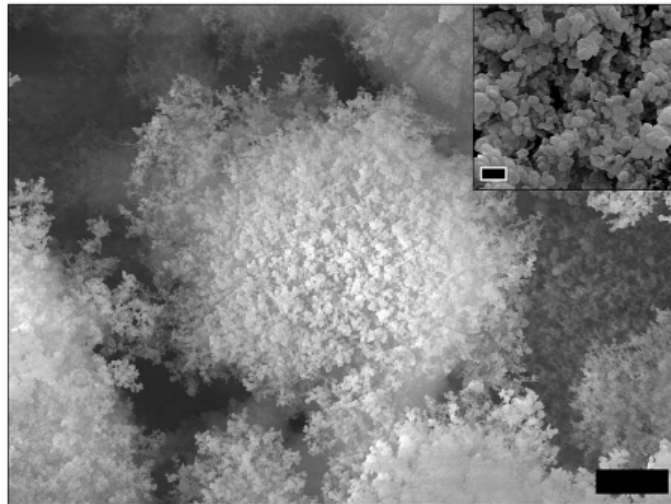
Osnovnu jedinicu strukture silike predstavlja  $\text{SiO}_4$ . Građu kristalinične forme silike čine neprekidno povezane  $\text{SiO}_4$  jedinice. Atomi silicijuma u centru koji je okružen sa četiri udaljena atoma kiseonika. Ugao između -O-Si-O- veze je  $109,5^\circ$ . Dužina Si-O veze je 0,162 nm, dok je između dva susedna atoma kiseonika ona jednaka 0,262 nm (Slika 10). Između atoma tetraedra postoji raspodela naelektrisanja gde je njegov centar veoma pozitivno naelektrisan dok su njegovi uglovi veoma negativno naelektrisani zbog velike polarnosti Si-O veze. Struktura silicijum dioksida formira linearne O=Si=O molekule u gasovitom stanju. Svaki  $\text{SiO}_4$  tetraedar je povezan sa susednim tetraedrima preko atoma na uglovima i pri tome formiraju trodimenzionalnu strukturu.

Na taj način je „povezanost” koja se formira preko atoma kiseonika, odgovorna za jedinstvena svojstva silicijum dioksida. Tetraedalni oblik molekula stvara njegovu krutost. Postavlja se pitanje zašto je molekulska formula silicijum dioksida  $\text{SiO}_2$  kada njegova struktura pokazuje postojanje četiri atoma kiseonika koji okružuju atom silicijuma. Razlog tome je da svaki tetraedar deli svaki atom kiseonika sa susednim tetraedrom tako da je čista hemijska formula  $\text{SiO}_2$  [57].



Slika 10.  $\text{SiO}_4$  tetraedar i prsten od šest povezanih članova tetraedalne strukture <sup>[58]</sup>

Nanočestice silike se povezuju u poroznu trodimenzionalnu strukturu koja se spaja u aglomerate mikro nivoa. Nanočestice se mogu vezivati pomoću dva mehanizma - agregacija i aglomeracija. Agregacija se odnosi na zajedničko formiranje čestica dok aglomeracija ukazuje na međusobnu adheziju formiranih čestica zbog privlačnih Van der Valsovih sila [59]. Na Slici 11 su prikazani aglomerati silike.



Slika 11. Snimak pirogene silike sa skenirajućeg elektronskog mikroskopa koji pokazuje aglomerate na mikro nivou (dužina bara 5 µm). Umetnuta manja slika prikazuje submikronsku strukturu (dužina bara 500 nm) <sup>[60]</sup>

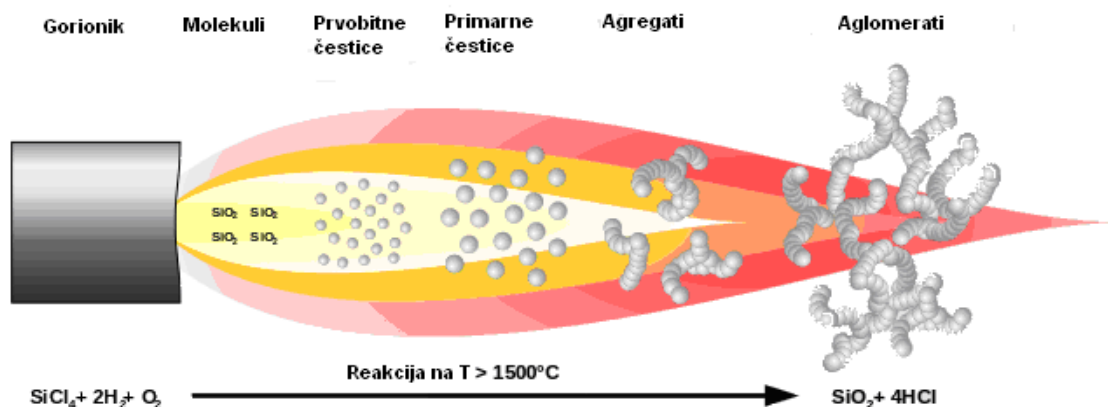
### 2.3 Metode dobijanja

Hidrofilna pirogena silika, koja se dobija u vidu belog praha čistog amorfnog silicijum dioksida ( $\text{SiO}_2$ ), sintetiše se hidrolizom isparljivih hlorosilana u plamenu oksihidrogena. Netretiranu pirogeni siliku karakteriše

- velika čistoća
- struktura agregata
- submikronska veličina čestica
- mala gustina
- hidrofilna površina [61].

Hemijska reakcija dobijanja pirogene silike je prikazana na Slici 12.

Po potrebi, hidrofobna silika se proizvodi hemijskom reakcijom hidrofilne silike sa reaktivnim silanima kao što su hlorosilani ili heksametildisilazani. Hidrofobna silika nije više rastvorljiva u vodi [61].



Slika 12. Priprema pirogene silike u plamenu [62]

Drugi način sinteze silika čestica je sol-gel proces i hemijska reakcija iz tetraetilortosilikata,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS). Čisti nanosilika gel je dobijen reakcijama hidrolize i kondenzacije iz TEOS-a koji je predstavljao prekursor silike. Hidroliza TEOS molekula formira silanolne grupe. Obe reakcije su istovremene i reverzibilne i zavise od reakcionih uslova kao što su pH, temperatura, itd. Ceo proces se može predstaviti sledećim jednačinama [63]

- Hidroliza

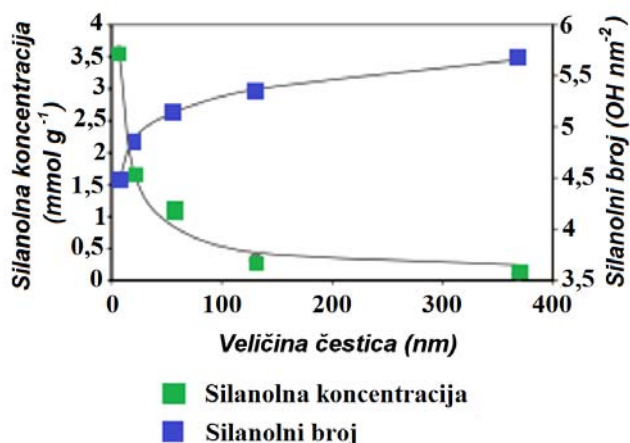


- Kondenzacija



## 2.4 Silanolni broj

Za silika nanočestice koje su manje od 5 nm, više od polovine Si atoma se nalazi na površini. Zbog ove činjenice, površina sadrži jednu ili više silanolnih grupa ( $\equiv\text{Si-OH}$ ). Stepem hemijske modifikacije silike u vidu graftovanja organofunkcionalnih grupa ili spajanja sa metalnim jonima zavisi od koncentracije silanolnih grupa po gramu silike. Broj silanolnih grupa po jedinici površine silike donosi informaciju o raspodeli silanolnih grupa na površini silike. Koncentracija silanolnih grupa se povećava sa smanjenjem veličine čestica koja je u korelaciji sa specifičnom površinom (Slika 13). Uprkos tome, silanolni broj se smanjuje sa smanjenjem veličine čestica što ukazuje na to da ove nanočestice mogu da budu hemijski reaktivne i odgovarajuće za katalitičku primenu [64].



Slika 13. Zavisnost silanolne koncentracije i silanolnog broja od veličine čestica silike [64]

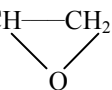
## 2.5 Modifikacija površine silika čestica

Kako su silika nanočestice sklone aglomeraciji, njihova površina se modifikuje silanima u većini slučajeva [10]. Hemijska modifikacija površine silika čestica sa organofunkcionalnim grupama je veoma važan proces za pripremu silika-polimernih nanokompozita. Površinska modifikacija povećava privlačnost između organske i neorganske faze dok ujedno pravi dobru disperziju silika nanočestica u polimernoj

matrici. Upotrebom silana se postiže deaglomeracija silika čestica, kao i formiranje hemijskih veza između njih i organskih komponenata.

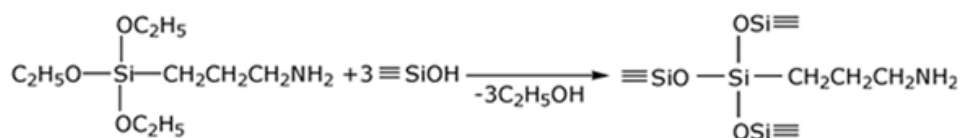
Modifikacija silika nanočestica se postiže upotrebom različitih tipova silana kao što su aminopropilmetidietoksi silan (APMDS), 3-aminopropiltrioksi silan (APTS), itd. Uobičajeni tipovi silana su navedeni u Tabeli 3. Uočeno je malo povećanje u veličini čestica (~25%) posle površinske modifikacije [64].

Tabela 3. Uobičajeni agensi silana [64]

Ime	Hemijska formula
Viniltrioksisilan (VTS)	$(C_2H_5O)_3Si-CH=CH_2$
Metakriloksiopropiltrioksisilan (MPTS)	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$
3-Glicidiloksiopropiltrimetoksisilan (GPTS)	$(CH_3O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH_2$ 
3-Aminopropiltrimetoksisilan (APTS)	$(CH_3O)_3Si-CH_2CH_2CH_2NH_2$
3-Merkaptopropiltrioksisilan (McPTS)	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2SH$
Hloropropiltrioksisilan (CPTS)	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2Cl$

U ovom istraživanju se primenila modifikacija silika čestica  $\gamma$ -aminopropiltrioksisilanom (AMEO silan). Ona predstavlja hidrolizu AMEO silana koja se odvija hemijskom reakcijom hidroksilnih grupa na površini silike. Silanolni broj Si-OH ima veliku vrednost od 3,6 OH/nm<sup>2</sup> u ovom slučaju.

Odgovarajuća modifikacija silika nanočestica AMEO silanom započinje hidrolizom  $\gamma$ -aminopropiltrioksisilana ( $(C_2H_5O)_3SiC_3H_6NH_2$ ) pri gubitku alkoksi grupa koje omogućavaju hemijsku reakciju sa hidroksilnim grupama na površini silika čestica (Slika 14) [9,10].



Slika 14. Modifikacija površine silika nanočestica sa  $\gamma$ -aminopropiltrioksisilanom



U istraživanju u okviru ove doktorske disertacije, hemijske veze su formirane između AMEO modifikovanih silika nanočestica, AMEO silana kojim su impregnirane *p*-aramidne tkanine, polimerne matrice PVB-a i *p*-aramidnih tkanina. Njihovo udruženo vezivanje poboljšava mehanička svojstva kompozita.

### ***3. Ugljenične nanocevi***

#### **3.1 Uvod**

Ugljenične nanocevi (Carbon Nanotubes, CNT) predstavljaju alotropsku modifikaciju ugljenika sa cilindričnom nanostrukturom. Kod višeslojnih ugljeničnih nanocevi (Multiwalled Carbon Nanotubes), grafitni slojevi prave koncentrične cevi. Višeslojne ugljenične nanocevi mogu biti dužine od 3  $\mu\text{m}$  do 30  $\mu\text{m}$  sa spoljašnjim prečnikom od 13 nm do 18 nm. Njihova čistoća je veća od 99 mas.%. Ugljenične nanocevi imaju izvanredna fizička svojstva, veliku električnu i toplotnu provodljivost. Dodavanje ugljeničnih nanocevi u vidu ojačanja u polimerne kompozite može značajno da poboljša njihova svojstva.

Veza ugljenik-ugljenik u grafitu predstavlja jednu jaku strukturu, koja može biti jedna od najjačih struktura koja je ikada proizvedena. Izvanredno je da su ove cevi elastične i da se ne lome pri savijanju kada se ispituju ispod transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM) [11].

Ugljenična veza u grafitu predstavlja jednu od najjačih veza i time ugljenične nanocevi (Carbon Nanotubes - CNT) postaju odlični kandidati za pravljenje najjačih struktura u polimernim kompozitima [11]. Ugljenične nanocevi poseduju izvanredna mehanička, električna i magnetna svojstva. One verovatno imaju najjači i najlakši sklop sa zateznom čvrstoćom koja je veća od čelika, ali je šest puta lakša [65].

Ugljenične nanocevi predstavljaju odličan izbor ojačanja u polimernim kompozitima zbog njihovog velikog odnosa dužine naspram prečnika (odnos dužina/prečnik može dostići vrednost od 132000000/1), jačine, čvrstoće, malih dimenzija, male gustine i velike provodljivosti. Kada se provodljivi polimer koristi kao matrica, ugljenične nanocevi kao punioci intenzivno povećavaju električni prenos pri njihovim niskim koncentracijama [12, 13].

Kompatibilnost sa polimernom matricom se može postići hemijskom modifikacijom MWCNT. Višeslojne ugljenične nanocevi ispoljavaju veoma veliku tvrdoću i otpornost prema koroziji. One u velikoj meri adsorbuju hidrogen sulfid, sulfur dioksid, disulfide, hlorine, fluorine, amoniju, itd. Dodatak MWCNT u polimernim kompozitima poboljšava njihovu čvrstoću. Ugljenične nanocevi imaju veliku primenu u industriji elektronike do svemirske industrije, medicine i građevinarstva. Mogu se koristiti za senzore, litijum jonske baterije, gorivne ćelije, medicinske implantante, otpuštanje lekova, itd. [66].

U ovom istraživanju su čiste višeslojne ugljenične nanocevi dodate sa ciljem da dodatno unaprede mehanička svojstva materijala za antibalističku zaštitu.

### 3.2 Molekulska struktura

Ugljenik ima četiri elektrona u valentnom nivou konfiguracije  $2s^2 2p^2$ . Dijamant i grafit predstavljaju dve prirodne kristalinične forme čistog ugljenika. Kod dijamanta su atomi ugljenika  $sp^3$  hibridizovani, pri čemu četiri veze formiraju pravilan tetraedar. Rezultujuća trodimenzionalna mreža dijamanta je ekstremno kruta, što jeste i jedan od razloga njegove tvrdoće. Kod grafita se javlja  $sp^2$  hibridizacija, kod koje je svaki atom ugljenika jednako povezan sa tri druga atoma ( $120^\circ$ ) u  $xy$  ravni sa slabom  $\pi$  vezom duž  $z$ -ose.  $sp^2$  struktura veze formira heksagonalnu strukturu lista grafita koja predstavlja grafen.  $p_z$  orbitala je odgovorna za postojanje slabe Van der Valsove sile. Slobodni elektroni u  $p_z$  orbitali se delokalizovano kreću u okviru oblaka koji prave orbitalu tako da oni ne pripadaju nekom određenom atomu. Zbog ovog fenomena grafit se ponaša kao električni provodnik, za razliku od dijamanta koji je izolator jer su svi njegovi elektroni lokalizovani u okviru  $sp^3$  veza.

Ugljenične nanocevi (CNT) predstavljaju cilindrične ugljenične molekule koji se sastoje od atoma ugljenika povezanih u heksagonalnu strukturu uvijanjem grafenskog lista i predstavljaju jednoslojne ugljenične nanocevi (Single Walled Carbon NanoTubes, SWCNT). Kod višeslojnih ugljeničnih nanocevi (Multi Walled Carbon NanoTubes, MWCNT), višeslojni uvijeni grafitni slojevi prave koncentrične cevi [67].

Uvijanje grafenskog lista u cilju dobijanja SWCNT se dešava na više načina. Parametar koji određuje način uvijanja predstavlja hiralni vektor  $r$ , koji se može izraziti kao linearna kombinacija baze rešetke ( $a$  i  $b$ )

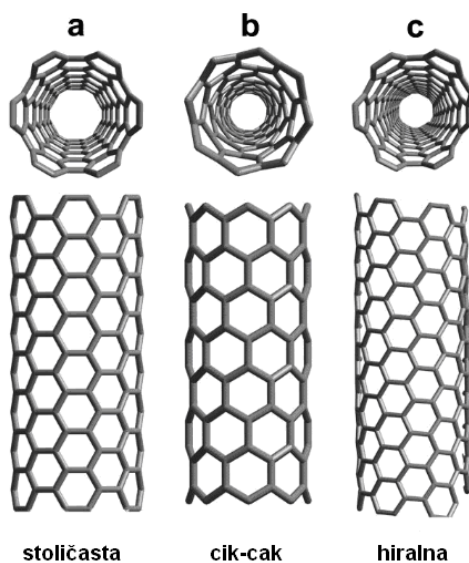
$$r = na + mb \quad (3)$$

Par ( $n$ ,  $m$ ) određuje konformaciju SWCNT pomoću relacije između  $n$  i  $m$  tako da je ugljenična struktura za

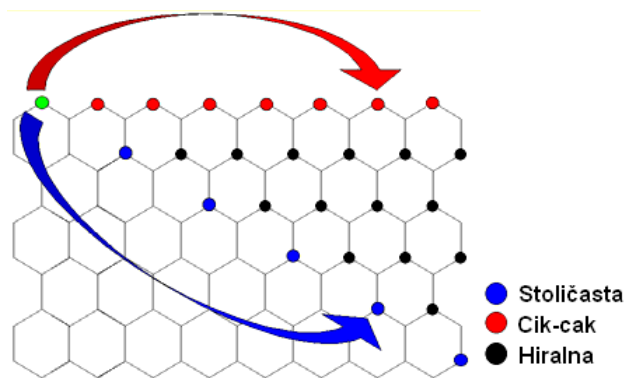
$m = 0$  - **Cik-cak** (engl. zig-zag), kod koje su C-C veze na suprotnim stranama heksagonalnog prstena paralelne u odnosu na osu cevi,

$n = m$  - **Stoličasta** (engl. arm-chair), kod koje su C-C veze na suprotnim stranama heksagonalnog prstena normalne na osu cevi,

**druge vrednosti** - **Hiralna** (engl. chiral), kod koje C-C veze na suprotnim stranama heksagonalnog prstena leže pod nekim drugim uglom u odnosu na osu cevi (Slike 15 i 16) [68].



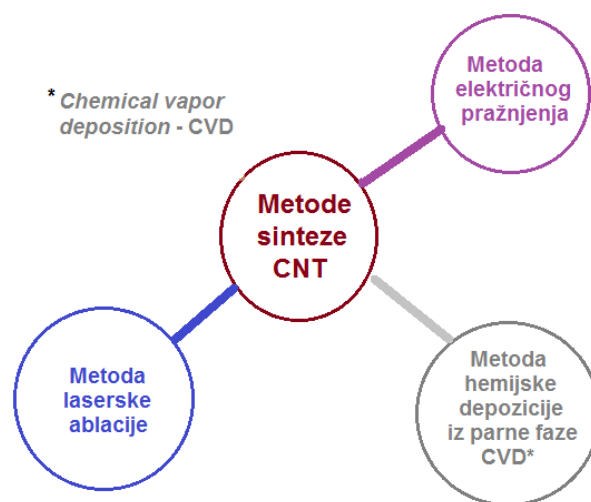
Slika 15. Molekularne strukture SWCNT različite hiralnosti: a) stoličasta, b) cik-cak, i c) hiralna struktura <sup>[11]</sup>



Slika 16. Formiranje CNT od lista grafena <sup>[69]</sup>

### 3.3 Metode dobijanja ugljeničnih nanocevi

Postoje tri osnovne metode za sintezu nanocevi: lučno ili električno pražnjenje (engl. arc discharge), laserska ablacija (engl. laser ablation) i hemijska depozicija iz parne faze (engl. Chemical Vapour Deposition - CVD), Slika 17. Laserskom ablacijom i metodom lučnog pražnjenja nastaju male količine čistih nanocevi. CVD metodom se najčešće proizvode MWCNT ili SWCNT u industriji [70]. Kod procesa sinteze veoma je važan odabir različitih parametara procesa kojima može da se kontroliše veličina nanocevi i njihov prečnik. U njih spadaju: temperatura, pritisak, sastav i udeo katalizatora i izvor ugljenika [71].



Slika 17. Osnovne metode dobijanja ugljeničnih nanocevi <sup>[71]</sup>

### ***3.3.1 Metoda električnog pražnjenja***

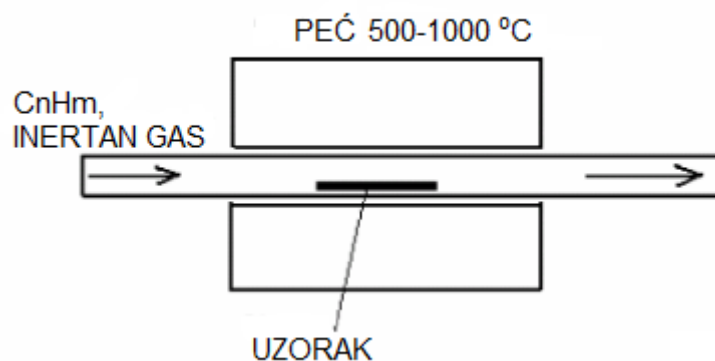
Kod metode električnog pražnjenja se primenjuje visoka temperatura ( $>3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) koja nastaje tokom električnog pražnjenja u He atmosferi kod koje isparavaju atomi ugljenika u stanje plazme. Ovom metodom nastaju velike količine ugljeničnih nanocevi koje nisu velike čistoće jer ima i nus proizvoda poput ostataka grafita, čađi i fulerena. Vrsta proizvoda pretežno zavisi od pritiska i vrste gasa koji se koristi u toku sinteze. Pri pritisku od 699 mbara nastaju ugljenične nanocevi, dok pri pritisku od 130 mbara nastaju fulereni [71].

### ***3.3.2 Laserska ablacija***

Laser velike snage koji se kombinuje sa peći koja radi na visokoj temperaturi predstavlja drugi način proizvodnje ugljeničnih nanocevi. Za vreme eksperimenta laserske ablacije, laser se fokusira na kompozitnu grafitnu metu (u Ar atmosferi) unutar peći na temperaturi od oko  $1200^{\circ}\text{C}$ , pri čemu se ugljenične nanocevi talože na vodom hlađeni bakarni kolektor. Kod proizvodnje SWCNT laserskom ablacijom, veoma je važna upotreba metalnog katalizatora koji podstiče njihov rast. Nanocevi proizvedene laserskom ablacijom su čistije (oko 90%) i boljeg su kvaliteta od onih proizvedene metodom lučnog pražnjenja [72].

### ***3.3.3 Metoda hemijske depozicije iz parne faze (CVD)***

Termalna razgradnja ugljovodonika pomoću katalizatora se koristi za sintezu ugljeničnih vlakana. Ova metoda uključuje dekompoziciju ugljovodonika kao što su etilen ili acetilen u cevnom reaktoru na temperaturi od  $550\text{-}750\text{ }^{\circ}\text{C}$  i stvaranje ugljeničnih nanocevi na katalizatoru. Tipična šema CVD reaktora je prikazana na Slici 18. CVD metoda proizvodi manje nečistoća kod ugljeničnih nanocevi i izvodi se na nižoj temperaturi, zbog čega je pogodna za industrijsku upotrebu [72].



Slika 18. Šematski prikaz rasta ugljeničnih nanocevi pomoću katalizatora. Ugljovodonični gas se razlaže u kvarcnoj cevi u okviru peći na 550-750 °C preko metalnog katalizatora [72]

Ostale metode za sintezu ugljeničnih nanocevi koje su u manjoj upotrebi obuhvataju: elektrolitičku metodu, metodu solarne energije, metodu dobijanja iz polimera, metodu pirolize na nižim temperaturama, metodu katalize „in situ” i plamenu metodu [71].

Nakon sinteze nanocevi moguća je pojava defekata u njihovoj strukturi. Oni se mogu javiti u vidu petočlanih i sedmočlanih prstenova koji se nazivaju Stone-Walesovi defekti, praznina i  $sp^3$  hibridizovanih defekata u strukturi bočnih zidova [73].

### 3.4 Hemijska funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi

CNT teže da se aglomerišu zbog prisustva Van der Waalsovih sila između njihovih naelektrisanih  $\pi$ -elektronskih orbitala. Kompatibilnost nanocevi sa polimernom matricom se može postići njihovom hemijskom modifikacijom. Hemijske metode modifikacije površine nanocevi, između ostalih, uključuju razne rastvarače, surfaktante, jake kiseline, nekovalentno i kovalentno vezivanje koji doprinose uniformnoj disperziji ugljeničnih nanomaterijala u vodi i raznim materijalima sa polimernom matricom [66,74,75].

Kod unapređenja svojstava polimernih kompozita dodavanjem ugljeničnih nanocevi (CNT) bitno je da postoji odgovarajuća interakcija između nanocevi i

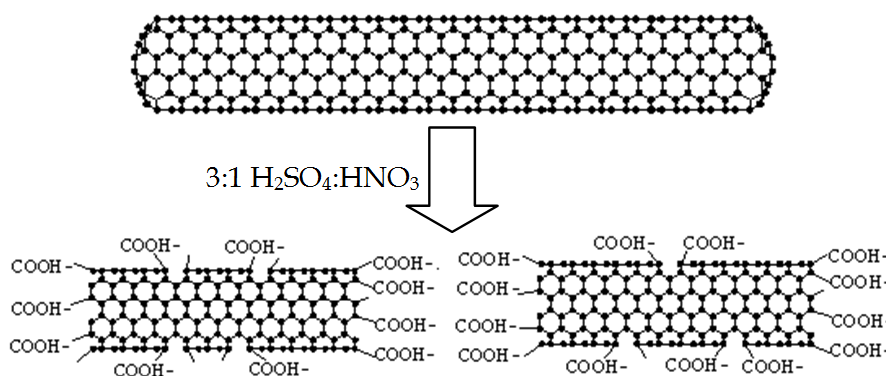
polimera što se postiže povećanjem hrapavosti površine CNT ili njenom reaktivnošću kao i njihovom dobrom disperzijom u polimernoj matrici [76,77].

Kada je koncentracija CNT velika, nanocevi mogu međusobno da reaguju i formiraju male agregate, koji ograničavaju međupovršinski kontakt za transfer opterećenja u polimernoj matrici. Površina tada sadrži nesavršenosti i može smanjiti delotvornu krutost i snagu kompozita [78]. Zapravo, disperzija predstavlja ravnotežu sila privlačnosti između nanocevi i njihovog umrežavanja sa matricom. Na jačinu ove dinamičke strukture utiču temperatura, viskoznost i formiranje veza između površina ojačanja i matrice [79].

Hemijska modifikacija ugljeničnih nanocevi se može podeliti u dve glavne grupe:

- a) Hemijska funkcionalizacija spoljne strane cevi (egzohedralna) koja obuhvata kovalentnu i nekovalentnu funkcionalizaciju
- b) Hemijska funkcionalizacija unutrašnjosti nanocevi (endohedralna).

Jedna od najčešćih metoda kovalentne funkcionalizacije je oksidacija nanocevi oksidacionim sredstvima kao što je smeša koncentrovanih kiselina  $H_2SO_4$  i  $HNO_3$ . Ova smeša cepa ugljenične nanocevi na manje cevi sa otvorenim krajevima. Tretman kiselinama pravi kovalentnu vezu dodatih karboksilnih grupa (-COOH) na površini i otvorenim krajevima CNT (Slika 19) [80].



Slika 19. Oksidacija nanocevi u smeši koncentrovanih kiselina [80]

Kod adsorbovanih molekula se javljaju određene smetnje jer oni formiraju jake veze sa CNT i uzrokuju smanjenje svih modula zbog velike promene u konstantama rešetke kao i u radijusu [81]. Jonska modifikacija koja se događa privlačenjem katjon- $\pi$  ili  $\pi$ - $\pi$  orbitala između modifikatora i CNT utiče na smanjenje Van der Valsovih sila i doprinosi disperziji nanocevi [82].

### **3.5 Modifikovane hibridne nanočestice (o-CNT/mSiO<sub>2</sub>)**

#### **3.5.1 Uvod**

Hibridni materijali koji kombinuju ugljenične nanocevi sa oksidima se sintetizuju u cilju dobijanja novih i unapređenih funkcija sa različitim primenama. Tako, TiO<sub>2</sub>/CNT hibridi u elektrokatalizi povećavaju katalitičku aktivnost platine i njenu CO tolerantnost za alkoholnu elektro-oksidaciju [83]. Kod gasnih senzora, SnO<sub>2</sub>/CNT hibridi poboljšavaju odziv kombinovanjem bazičnih električnih svojstava SnO<sub>2</sub> i odličnih adsorpcionih svojstava velike površine CNT [84,85]. ZnO/CNT hibridi poseduju veću fotokatalitičku aktivnost od ZnO jer kombinuju prednosti ZnO materijala kao što je velika optička aktivnost i velika osetljivost na UV zrake i svojstva CNT kao što su velika mehanička čvrstoća i hemijska stabilnost [86]. Pored ovoga, hibridi oksid/CNT se mogu primeniti kod superkapacitatora (MnO<sub>2</sub>) [87]. SiO<sub>2</sub>/CNT (ili CNT/SiO<sub>2</sub>) hibridi imaju različite primene kao što su otpornost na oksidaciju, primene u optici, za biosenzore i katalitičke primene zahvaljujući njihovoj velikoj površini i velikim mogućnostima hemije silike [88,89].

U istraživanju Aerana i saradnika, površinska modifikacija se izvodila prevlačenjem SiO<sub>x</sub> preko CNT, koje mogu biti odličan metod za funkcionalizaciju CNT površine bez uzrokovanja strukturalnih defekata. SiO<sub>x</sub>/CNT kompoziti su se sintetizovali jednostavnom metodom adsorpcije hidrofobnog silikona koji je imao polimer na CNT površini gde je posle usledila termalna dekompozicija [90].

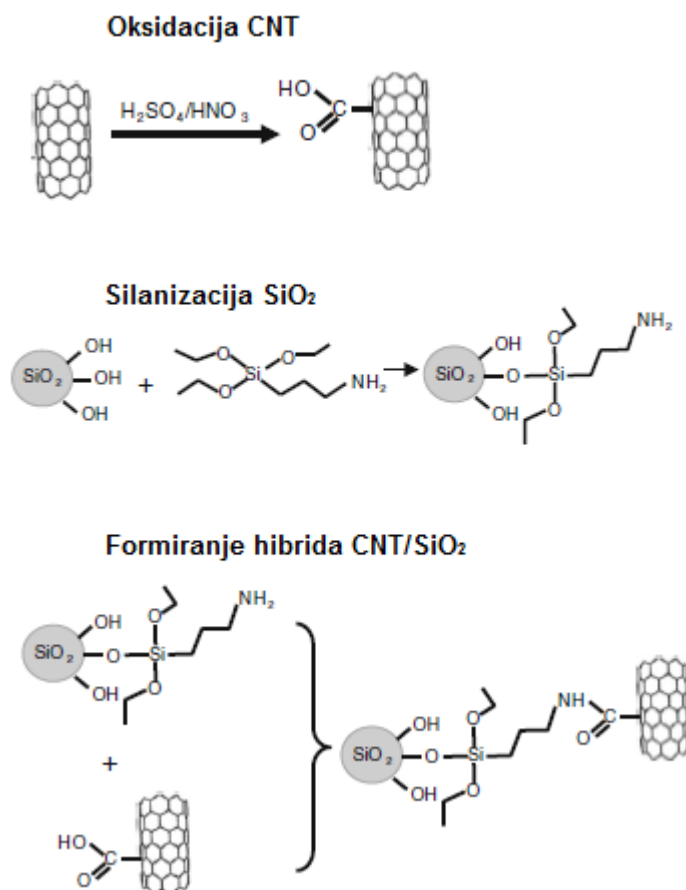
Kompoziti sa ugljeničnim nanocevima u polimernim matricama su privukli veliku pažnju zbog svojih izvanrednih svojstava. Međutim, veliki problem kod nanocevi predstavlja njihova nerastvorljivost ili veoma mala rastvorljivost u vodi i u organskim rastvaračima. Iz ovih razloga je disperzija CNT postala predmet mnogih istraživanja. Jedan od načina da se poboljša njihova disperzija predstavlja metod graftovanja



funkcionalizovanih nanocevi karboksilnom kiselinom (CNT-COOH) na površinu amino-funkcionalizovanih silika čestica ( $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ). CNT-COOH se mogu oksidovati u smeši koncentrovane azotne i sumporne kiseline, dok se  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  mogu dobiti silanizacijom sa 3-aminopropiltrioksisilanom (APTES) [91].

### 3.5.2 Dobijanje modifikovanih hibridnih nanočestica

Kod pripreme hibridnih nanočestica se u početku odvojeno funkcionalizuju CNT i  $\text{SiO}_2$  i formiraju reaktivne hemijske grupe na svojim površinama. Kod CNT reaktivne grupe su karboksilne grupe (COOH), dok su kod  $\text{SiO}_2$  reaktivne amino grupe ( $\text{NH}_2$ ). Na kraju se dešava međusobna interakcija pomenutih grupa i stvaranje hibrida. Njihova priprema je prikazana na Slici 20.



Slika 20. Šematski prikaz stvaranja CNT/ $\text{SiO}_2$  hibridne nanočestice [91]

## **4. Elektropredenje**

### **4.1 Uvod**

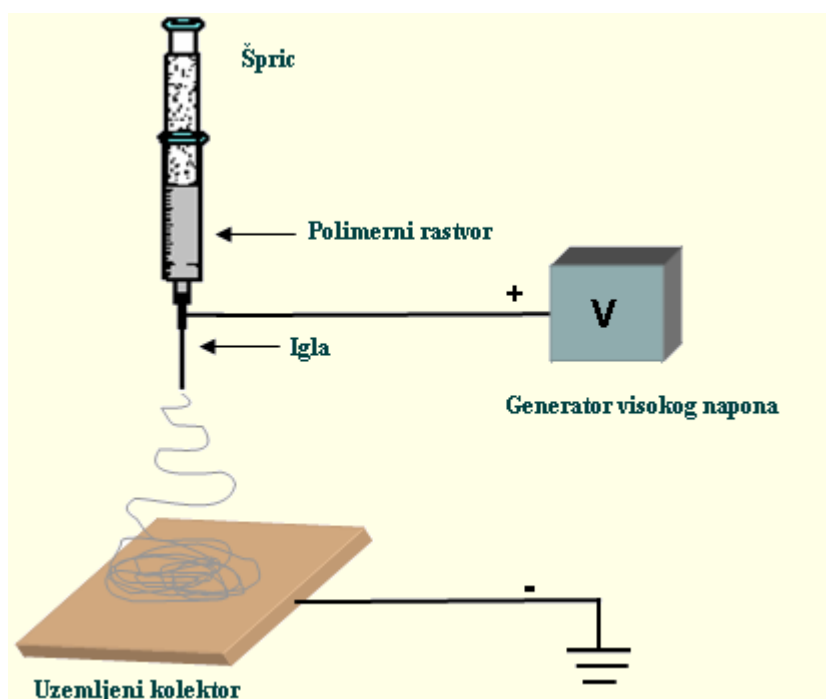
Elektropredenje (elektrospining, engl. electrospinning, engleski termin spinning - izvlačenje vlakana) predstavlja tehnologiju dobijanja nanovlakana koja sve više postaje aktuelna u 21. veku. Još uvek nije u potpunosti ispitana i njeno istraživanje predstavlja veliki izazov za naučnike širom sveta.

Elektropredenje je veoma rasprostranjena tehnologija koja se koristi za elektrostatičko formiranje vlakana pri upotrebi električnih sila. Na taj način se proizvode polimerna vlakna sa prečnicima u intervalu od 2 nm do nekoliko mikrometara korišćenjem polimernih rastvora ili rastopa prirodnih i sintetičkih polimera. Ova tehnologija je doživela veliko interesovanje u istraživanju, kao i komercijalni osvrt u toku poslednje decenije. Pomoću nje se mogu proizvoditi vlakna u submikronskom intervalu koje je inače teško dobiti uz pomoć uobičajenih tehnika. Sa manjim porama i većom površinom u odnosu na regularna vlakna, elektroispredena vlakna se uspešno primenjuju na raznim poljima kao što su nanokataliza, skafoldi (nosači za lekove) u inženjerstvu tkiva, zaštitna odeća, filtracija, biomedicina, farmacija, optička elektronika, biotehnologija, odbrana i bezbednost, i inženjerstvo životne sredine. Uopšte, ovo je moćna i relativno jednostavna tehnika za proizvodnju nanovlakana iz različitih polimera. Ispredena nanovlakna takođe pružaju više prednosti kao što su izuzetno visok odnos površine naspram zapremine, skladna poroznost, njihova rastegljivost pri kojoj se od njih mogu napraviti razne veličine i oblici, i mogućnost kontrolisanja sastava nanovlakana zbog postizanja željenih rezultata iz njihovih svojstava i funkcionalnosti [92].

### **4.2 Proces elektropredenja**

Elektropredenje predstavlja jedinstven pristup koji koristi elektrostatičke sile za proizvodnju tankih vlakana iz polimernih rastvora ili rastopa, i tako proizvedena vlakna imaju manji prečnik (od nanometra do mikrometra) i veću površinu u odnosu na vlakna dobijena pomoću uobičajenih tehnika njihove proizvodnje. Pored ovoga, napon od nekoliko desetina kilovata je neophodan da izazove elektropredenje. Razne tehnike kao

što su elektrostatički precipitatori i sprejevi pesticida rade slično procesu elektropredenja koji je uglavnom baziran na principu jakih, zajedničkih odbojnih električnih sila koje mogu da nadjačaju slabije sile površinskog napona elektrisane polimerne tečnosti. Sa širenjem ove tehnologije nekoliko istraživačkih grupa je usavršilo složenije sisteme za efikasniju i više kontrolisanu proizvodnju kompleksnih struktura nanovlakana. Elektropredenje se izvodi na sobnoj temperaturi pod atmosferskim uslovima [93].



Slika 21. Najčešće korišćeni uređaj za elektropredenje <sup>[92]</sup>

Sistem za elektropredenje čine tri glavne komponente: izvor visokog napona, mlaznica (npr. vrh pipete) i uzemljena kolektorska ploča (što je uglavnom metalni ekran, ploča ili rotirajuća osovin). Ovaj sistem koristi izvor visokog napona za ubacivanje naelektrisanja određene polarnosti u polimerni rastvor ili rastop, koji je potom odvučen ka kolektoru suprotnog naelektrisanja (Slika 21). Većina ovih polimera je rastvorena u nekim rastvaračima pre elektropredenja, i kada se u potpunosti rastvore formiraju polimerni rastvor. Polimerni fluid se zatim uvodi u kapilarnu cev za elektropredenje. Događa se da neki polimeri mogu da emituju neprijatne ili čak štetne mirise, tako da proces mora da se obavlja u komorama sa ventilacionim sistemom. Kod

procesa elektropredenja, polimerni rastvor koji se održava pomoću sopstvenog površinskog napona na kraju kapilarne cevi je podvrgnut električnom polju i električno naelektrisanje je indukovano na površini tečnosti zbog električnog polja. Kada primenjeno električno polje dostigne kritičnu vrednost, odbojne električne sile prevazilaze sile površinskog napona. Na kraju, naelektrisani mlaz rastvora je izbačen iz vrha Tejlorove kupe i nestabilni, brzi udari mlaza se pojavljuju u prostoru između kapilarnog vrha i kolektora što dovodi do isparavanja rastvarača, ostavljajući za sobom polimer. Mlaz je jedino stabilan na vrhu mlaznice, da bi posle njega počela nestabilnost. Na ovaj način proces elektropredenja može da pruži jednostavnu tehniku za formiranje vlakana [93].

### 4.3 Tejlorova kupa

Formiranje konusa nastaje usled kombinacije odbojnog naelektrisanja i površinskog napona. Električni napon se u kapljici, sa svojim normalnim i tangencijalnim komponentama, stvara zbog primenjenog električnog polja između otvora šprica i kolektorske elektrode uređaja. Kada su električno polje i protok tečnosti u određenom intervalu, električni napon će nadjačati površinski napon tečnosti i formiraće se Tejlorova kupa (konus, sile koje deluju na njega su prikazane na Slici 22). Tangencijalno električno polje će ubrzati nosioce naelektrisanja u tečnosti što se prenosi i na okolnu tečnost koja potom kompletno biva odvučena ka kolektoru [94].

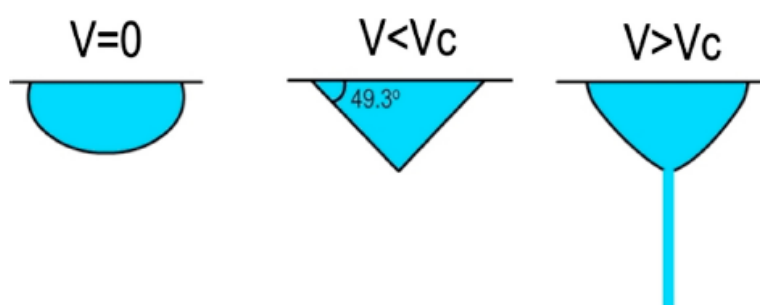


Slika 22. Sile u konusu tečnosti [94]

Kada električno polje nadjača površinski napon, oblik kapljice se pretvara u Tejlorovu kupu i emituje se mali mlaz tečnosti sa vrha kupe. Tejlor je pokazao da je

uočen ugao kupe od  $49,3^\circ$  kada je dostignuta kritična tačka za narušavanje ravnoteže kapljice na vrhu kapilare. U nedavnom istraživanju se pokazalo da je ugao kupe koji je definisao Tejlor baziran na sferoidnoj aproksimaciji, ali da isto tako postoje i drugi oblici koji se baziraju na hiperboličnoj aproksimaciji kod koje je uočen ugao kupe od  $33,5^\circ$ . Ovi rezultati pokazuju da se ugao Tejlorove kupe menja sa rastvorom polimera, ali da je u opsegu  $30^\circ$ - $50^\circ$  [95].

Naelektrisanje je indukovano na površini Tejlorove kupe zbog delovanja električnog polja. Kada intenzitet električnog polja  $V$  dostigne određenu kritičnu vrednost  $V_c$ , izbacuje se mlaz iz Tejlorove kupe (Slika 23). Najveća količina naelektrisanja je prisutna na vrhu kupe sa koje se mlaz emituje.



Slika 23. Promene koje se dešavaju u kapljici sa primenjenim naponom <sup>[93]</sup>

Tejlor je pokazao da se  $V_c$  (u kilovoltima) računa po jednačini:

$$V_c^2 = 4 \left( \frac{H^2}{L^2} \right) \left( \ln \frac{2L}{R} - 1,5 \right) (0,117 \pi R \gamma) \quad (4)$$

gde je

$H$  - razdaljina vazdušnog procepa (cm)

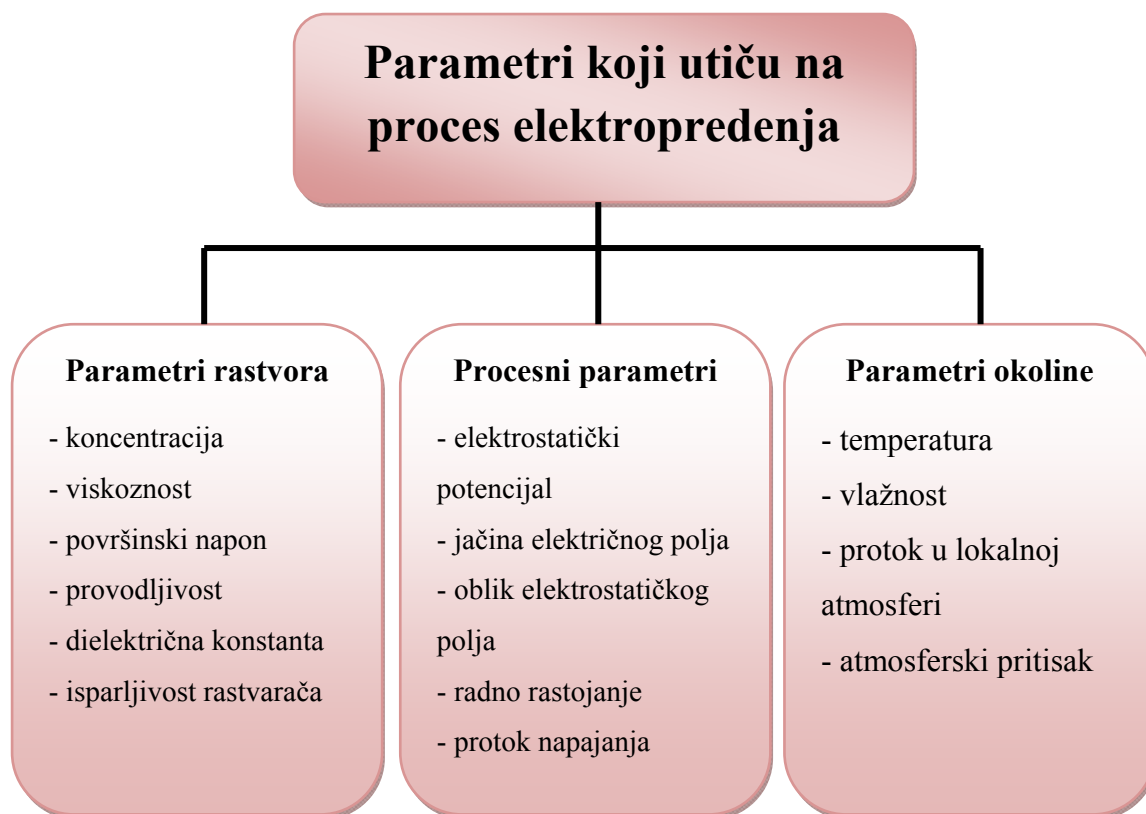
$L$  - dužina kapilarne cevi (cm)

$R$  - poluprečnik cevi (cm)

$\gamma$  - površinski napon fluida (dyn/cm) [93].

#### 4.4 Efekti različitih parametara na elektropredenje

Proces elektropredenja je pod uticajem brojnih parametara koji se dele na parametre rastvora, procesne parametre i ambijentalne parametre. U parametre rastvora spadaju viskoznost, provodljivost, molekulska masa i površinski napon. Procesne parametre čine primenjeno električno polje, rastojanje između vrha mlaznice i kolektora, i protok napajanja. Svaki od ovih parametara značajno utiče na morfologiju vlakana dobijenih elektropredenjem, i odgovarajućim podešavanjem ovih parametara dobijaju se nanovlakna željenih prečnika i morfologije. Pored ovih promenljivih, ambijentalni parametri obuhvataju vlažnost i temperaturu okruženja što igra važnu ulogu u određivanju morfologije i prečnika elektropredenih nanovlakana (Slika 24) [93].



Slika 24. Parametri koji utiču na proces elektropredenja [96]

#### **4.4.1 Parametri rastvora**

##### ***Koncentracija***

Kod procesa elektropredenja potrebna je minimalna koncentracija rastvora za formiranje vlakana. Otkriveno je da se pri niskim koncentracijama rastvora stvara smeša granula i vlakana i da se sa porastom koncentracije rastvora menja oblik granula iz sferičnog u vretenasti, da bi se na kraju formirala vlakna sa većim prečnicima zbog većeg otpora viskoznosti. Trebalo bi da postoji optimalna koncentracija rastvora za proces elektropredenja jer se pri niskim koncentracijama formiraju granule umesto vlakana, dok pri visokim koncentracijama nije moguće formiranje kontinualnih vlakana zbog nemogućnosti dobijanja toka rastvora na vrhu igle, što dovodi do stvaranja većih vlakana.

##### ***Molekulska masa***

Molekulska masa polimera jako utiče na reološka i električna svojstva kao što su viskoznost, površinski napon, provodljivost i dielektrična čvrstoća. Ovo je drugi važan parametar rastvora koji pogađa morfologiju elektropredenih vlakana i uglavnom se veća molekulska masa polimernih rastvora koristi u elektropredenju jer obezbeđuje željenu viskoznost za stvaranje vlakana. Uočeno je da suviše mala molekulska masa polimernih rastvora teži više ka formiranju granula nego vlakana dok veća molekulska masa rastvora daje vlakna većih prečnika u proseku. Molekulska masa polimera odražava broj prepletaja polimernih lanaca u rastvoru, samim tim i viskoznost rastvora. Prepletaji lanaca igraju važnu ulogu u procesu elektropredenja [93].

Gupta i saradnici su odredili kritičnu koncentraciju lanaca ( $c^*$ ) kako bi ustanovili efekat molekulske mase polimera na morfologiju nanovlakana. Otkrili su da se, za vreme procesa elektropredenja, broj granula i kapljica smanjivao kako je rasla molekulska masa. Uniformna vlakna su primećena sa koncentracijama koje su bile veće od  $c^*$ , bez obzira na molekulsku masu [97].

## Viskoznost

Viskoznost rastvora ima važnu ulogu u određivanju veličine vlakana i njihove morfologije u toku elektropredenja polimernih vlakana. Otkriveno je da sa veoma malom viskoznošću nema formiranja kontinualnih vlakana, dok se kod veoma velike viskoznosti javlja teškoća pri izbacivanju mlaza iz polimernog rastvora. Tako postoji zahtev za optimalnom viskoznošću kod elektropredenja. Zapravo, viskoznost, koncentracija polimera i molekulska masa polimera su u međusobnoj korelaciji. Viskoznost rastvora je veoma povezana sa koncentracijom rastvora i veza između polimerne viskoznosti i/ili koncentracije sa vlaknima dobijenih elektropredjenjem se istražuje u više sistema. Pri veoma velikoj viskoznosti polimerni rastvori pokazuju duže periode napona relaksacije koji mogu da spreče kidanje izbačenih mlazeva u toku elektropredenja. Povećanje viskoznosti ili koncentracije rastvora dovodi do rasta i uniformnosti prečnika vlakana. Kod rastvora male viskoznosti, dominantni faktor je površinski napon i formiraju se jedino granule ili granulasta vlakna, dok se iznad kritične koncentracije dobija kontinualna vlaknasta struktura i na njenu morfologiju utiče koncentracija rastvora [92].

Kao što je već napomenuto, viskoznost rastvora je direktno kontrolisana molekulskom masom (pri fiksnoj koncentraciji) ili koncentracijom rastvora (pri fiksnoj molekulskoj masi). Empirijskim dokazima određenog broja autora se pokazalo da se sa povećanjem koncentracije rastvora javlja prelaz iz granula, preko granulastih vlakana do homogenih vlakana.

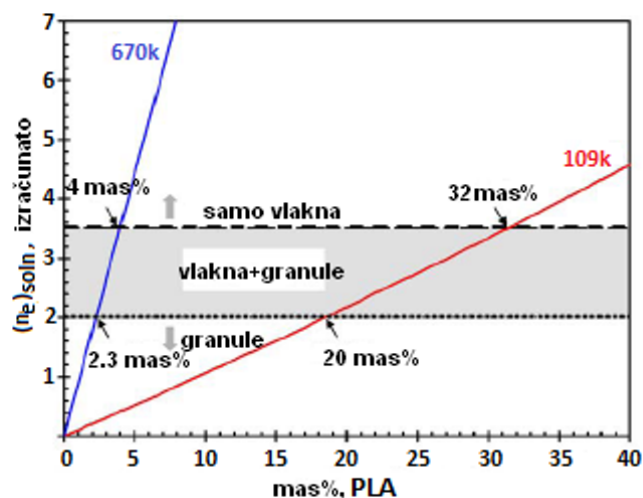
Šenoj i saradnici su izveli semi-empirijsku analizu kako bi izmerili minimalni stepen prepletaja lanaca koji proizvodi uniformna nanovlakana bez granula. Oni su izrazili gustinu prepletaja preko broja prepletaja  $(n_e)_{soln}$  koji je definisan kao

$$(n_e)_{soln} = \frac{M_w}{(M_e)_{soln}} = \frac{\phi_p M_w}{(M_e)_{melt}} \quad (5)$$

pri čemu je  $M_w$  prosečna molekulska masa polimera,  $\phi_p$  je zapreminski udeo polimera u rastvoru, dok su  $(M_e)_{soln}$  i  $(M_e)_{melt}$  molekulske mase prepletaja rastvora i rastopa, redom. Buče je pokazao da se početak prepletaja javlja na  $(n_e)_{soln} \sim 2$ .



Šenoj i saradnici su pokazali da se sa brojem prepletaja vrednosti 3,5 može izračunati iz jednačine (5) tražena koncentracija rastvora koja bi formirala uniformna vlakna, što je pokazano na Slici 25. Autori su, međutim, ukazali na to da je ovaj pristup ispravan jedino kod sistema kod kojih nema specifičnih polimer-polimer interakcija, npr. vodonične veze između polimernih lanaca u poliamidima. Ovakva interakcija utiče na viskoznost rastvora i zbog toga sama gustina prepletaja nije dovoljna za dobijanje tražene koncentracije polimera [98].



Slika 25. Dijagram zavisnosti izračunatog broja prepletaja od koncentracije rastvora [98]

### ***Površinski napon***

Površinski napon, više kao funkcija sastava rastvarača, igra presudnu ulogu u procesu elektropredenja i njegovim smanjivanjem kod nanovlaknastog rastvora se mogu dobiti vlakna bez granula. Različiti rastvarači mogu doprineti različitim površinskim naponima. Uglavnom veliki površinski napon rastvora usporava proces elektropredenja zbog nestabilnosti mlazeva i stvaranja kapljica u spreju, on se odupire istezanju površine naelektrisanog mlaza jer teži tome da je smanji. Formiranje kapljica, granula i vlakana zavisi od površinskog napona rastvora. Niži površinski napon rastvora omogućava da se elektropredenje desi pri nižem električnom polju ali ne mora uvek više da odgovara za sam proces [93].

Površinski napon se može menjati dodatkom surfaktanata ili jonskih soli, što pomaže formiranju glatkih vlakana. Oblik Tejlorove kupe i dobijenog mlaza, kao i brzina deponovanja vlakana, veoma zavise od vrednosti površinskog napona [99].

### ***Provodljivost / gustina površinskog naelektrisanja***

Kod dielektričnih materijala, sa par izuzetaka, polimeri spadaju u najviše provodne i naelektrisani joni polimernog rastvora imaju veliki uticaj na formiranje mlaza. Provodljivost rastvora je uglavnom određena vrstom polimera, rastvaračem koji se koristi i raspoloživošću jonizovanih soli. Otkriveno je da se sa povećanjem električne provodljivosti rastvora značajno smanjuje prečnik elektropredenih vlakana pri čemu kod rastvora niske provodljivosti dolazi do nedovoljnog izduženja mlaza izazvanog električnom silom koji bi proizveo uniformno vlakno, tako da se stvaraju granule. U opštem slučaju se elektroispredena vlakna sa najmanjim prečnikom mogu dobiti najvećom električnom provodljivošću [93].

Provodljivost rastvora predstavlja važan faktor kod formiranja vlakana. Tako kod rastvora koji imaju nedovoljnu gustinu prepletaja za pravljenje glatkih vlakana, povećanje provodljivosti dodavanjem soli dovodi do promene morfologije od granulastih nanovlakana (bez dodatka soli) do ujednačenih, glatkih vlakana sa istom koncentracijom polimera [100].

### ***Isparljivost rastvarača***

Izbor rastvarača je ključan za sposobnost formiranja vlakana, kao i njihove poroznosti. Neophodna je upotreba isparljivog rastvarača kako bi on ispario u dovoljnoj količini na putu od vrha mlaznice ka kolektoru.

Kada je isparljivi rastvarač glavni nosilac naelektrisanja, tada se ta naelektrisanja gube kako rastvarač isparava. Time se stvara niža površinska gustina naelektrisanja u odnosu na onu koja je teorijski proračunata, i tako su dobijena vlakna većeg prečnika. Ova pretpostavka važi pod uslovima da se ne dešavaju drugi mehanizmi koji tanje vlakno. Za formiranje vlakna je neophodan rastvarač sa visokim pritiskom pare, kao što je alkohol. Sistemi koji koriste vodu kao rastvarač se dobro ponašaju, međutim, ukoliko pritisak pare nije dovoljno veliki tada se vlakna ne stvaraju [101].

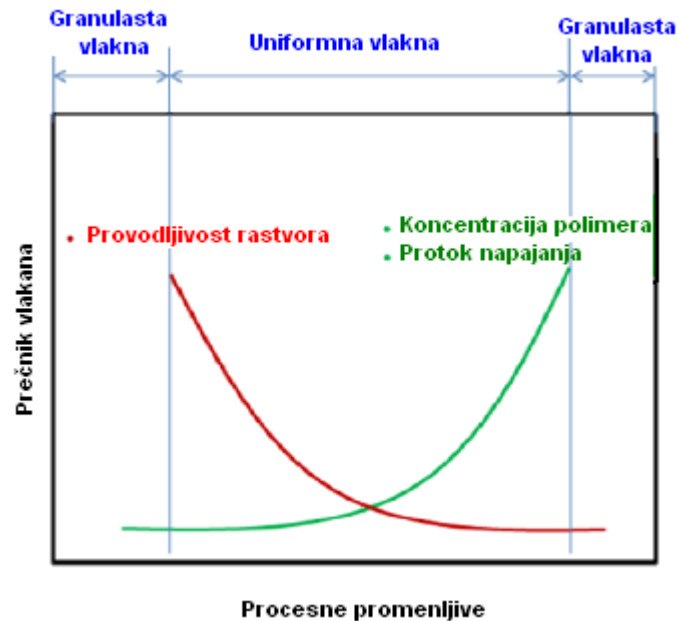
#### **4.4.2 Procesni parametri**

##### ***Primenjeni napon***

U procesu elektrospredanja, presudan element predstavlja primenjeni napon u rastvoru. Samo se posle postizanja praga napona javlja formiranje vlakana i ovo indukuje neophodna naelektrisanja u rastvoru duž električnog polja i inicira proces elektrospredanja [93]. Električni gradijent predstavlja pokretačku silu za ovaj proces. Nedovoljni potencijal električnog naelektrisanja ne može da nadmaši površinski napon polimerne kapljice kako bi se formirala elektrospredena vlakna. Elektrospredanje jednoosnih vlakana nastaje pri električnom polju iznad 0,3 kV/cm, i dalje povećanje jačine polja značajno smanjuje veličinu vlakana. Iznad jačine polja od 1,2 kV/cm, prestaje taj efekat smanjenja vlakana i počinje variranje u njihovoj veličini zbog rastuće nestabilnosti mlaza [102]. Već je eksperimentalno dokazano da se oblik početne kapljice menja sa uslovima procesa elektrospredanja (napon, viskoznost i protok napajanja). U većini slučajeva, veći napon uzrokuje veće istežanje mlaza zbog većih Kulonovih sila u mlazu kao i jačem električnom polju, i ovi efekti dovode do smanjenja prečnika vlakana i rapidnog isparavanja rastvarača iz dobijenih vlakana. Pri većim naponima je i veća verovatnoća formiranja granula. Dolazi se do zaključka da napon utiče na formiranje vlakana, ali da se nivo značaja menja sa koncentracijom polimernog rastvora i rastojanjem između vrha mlaznice i kolektora.

##### ***Protok napajanja / Protok mlaza***

Protok polimera iz šprica je važan procesni parametar koji utiče na brzinu mlaza i protok prenosa materije. Poželjniji je manji protok napajanja jer će rastvarač imati dovoljno vremena za isparavanje. Trebalo bi uvek da postoji minimalni protok rastvora. Uočeno je da prečnici vlakana i pora rastu sa povećanjem protoka polimera u slučaju vlakana polistirena (PS) i da se menjanjem tog protoka morfološka struktura može neznatno promeniti. Otkriveno je da se sa većim protocima dobijaju granulirana vlakna zbog nedovoljnog vremena za sušenje do spuštavanja na kolektor [93]. Na Slici 26 je prikazana promena morfologije vlakana sa promenom provodljivosti rastvora, koncentracije polimera i protoka mlaza [103].



Slika 26. Uticaj procesnih promenljivih na prečnik vlakana <sup>[103]</sup>

### ***Tipovi kolektora***

Važan aspekt procesa elektropredenja je tip kolektora koji se koristi. U ovom procesu, kolektor je u službi provodljive podloge na kojoj se nanovlakna kolektuju. Uglavnom se aluminijumska folija koristi kao kolektor, međutim zbog teškoća kod prenosa sakupljenih vlakana i zbog potrebe za uređenošću vlakana kod raznih primena, drugi kolektori kao što su provodljivi papir, žičana mreža, igla, rotaciona šipka, rotacioni točak i drugi predstavljaju uobičajene tipove kolektora današnjice. U jednom istraživanju se poredio žičani ekran sa aluminijumskom folijom i žičani ekran bez aluminijumske folije u istoj zoni provodljivosti i pokazalo se da je čist metalni ekran bolji kolektor za sakupljanje vlakana zato što je lakši prenos vlakana ka podlogama [93].

Ustanovljeno je da vrsta kolektora značajno utiče na morfološke i fizičke karakteristike elektropredenih vlakana. Gustina vlakana po jedinici površine kolektora i njihovo uređenje su pod uticajem stepena nestajanja naelektrisanja u odnosu na deponovanje vlakana. Upotreba metalnih i provodljivih kolektora pomaže osipanju naelektrisanja i smanjenom odbijanju između vlakana. Iz tih razloga su vlakna glatka i

gusto pakovana. U suprotnom slučaju, vlakna koja su se deponovala na kolektorima koji nisu provodljivi ne gube naelektrisanja i time su rasuta jer se međusobno odbijaju.

Vlakna mogu da se sakupljaju na posebnim tipovima kolektora kako bi bila uređena ili u vidu nizova. U poslednje vreme su se istraživači fokusirali na dobijanje uređenih vlakana u velikom stepenu upotrebom mehaničkih i elektrostatičkih metoda radi kontrole procesa elektropredenja. Uređenost vlakana se može postići pomoću rotacionog cilindričnog kolektora, rotacionog diska, nepokretnih paralelnih elektroda, itd. Uređena vlakna imaju veliki značaj u primeni u inženjerstva tkiva, kod senzora, nanokompozita, filtera, elektronskih uređaja, itd.

Korisno je navesti da je, po principu održanja mase, brzina vlakana na uzemljenom kolektoru jednaka

$$v = \frac{w_f}{100 \cdot p_f \cdot \pi \cdot (r_f)^2 \cdot t} \quad (6)$$

gde je

$v$  - brzina istežanja vlakana u trenutku kada se sakupljaju na uzemljenom kolektoru

$w_f$  - težina polimernih vlakana na uzemljenom kolektoru

$p_f$  - gustina vlakana

$r_f$  - srednji poluprečnik sakupljenih vlakana

$t$  - vreme trajanja procesa elektropredenja [104].

### ***Rastojanje između vrha mlaznice i kolektora***

Razdaljina između vrha mlaznice i kolektora se proučava kao drugi način za kontrolisanje prečnika vlakana i njihove morfologije. Otkriveno je da je neophodno minimalno rastojanje koje će dati vlaknima dovoljno vremena za sušenje pre nego što dodirnu kolektor, inače će sa distancama koje su suviše blizu ili suviše daleko doći do stvaranja granula. Još jedan važan fizički aspekt elektropredenih nanovlakana je njihovo izdvajanje iz rastvarača koji se koristi za rastvaranje polimera. Zbog toga bi trebalo da postoji optimalna razdaljina između vrha mlaznice i kolektora koja pospešuje isparavanje rastvarača iz nanovlakana [93]. Povećanje te razdaljine proizvodi vlakna

manje veličine. Uglavnom dolazi do značajnog gubitka vlakana u okolinu kod rastojanja koja su veća od 20 cm jer elektroispredeni mlaz traži najbližu podlogu na koju će se deponovati. Ukoliko razdaljina nije odgovarajuća vlakna su sklona spajanju jer još ima ostatka organskog rastvarača u vlaknima koja su se deponovala [99].

Puno do sada navedenih procesnih parametara i parametara rastvora imaju uticaj na fizičke karakteristike nanovlakana. Izolovanjem jednog dela tih parametara Rutledž i saradnici su naveli da se prečnik elektrospredanih vlakana upravlja po sledećoj jednačini

$$d = \left[ \gamma \varepsilon \frac{Q^2}{I^2} \frac{2}{\pi(2\ln\chi - 3)} \right]^{1/3} \quad (7)$$

pri čemu je

$d$  - prečnik vlakna

$\gamma$  - površinski napon

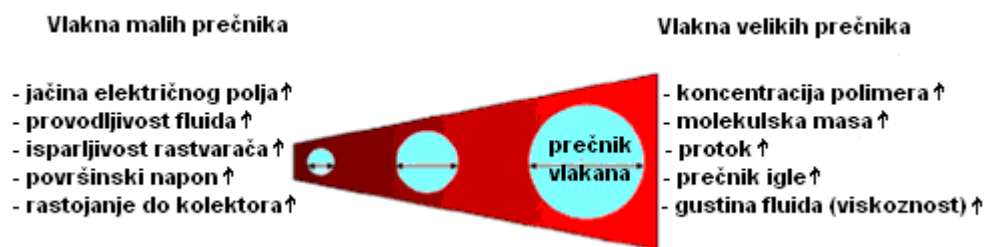
$\varepsilon$  - dielektrična konstanta

$Q$  - protok

$I$  - struja u vlaknu

$\chi$  - odnos početne dužine mlaza i prečnika otvora mlaznice [105].

Prikaz uticaja više važnih parametara na dimenzije prečnika vlakana dat je Slikom 27.



Slika 27. Prikaz uticaja parametara elektrospredanja na prečnik formiranih vlakana (porast : ↑) <sup>[105]</sup>

#### **4.4.3 Ambijentalni parametri**

Pored parametara rastvora i procesnih parametara, postoje i ambijentalni parametri u koje spadaju vlažnost, temperatura, itd. Mit-Upapaham i saradnici su istraživali efekat temperature na elektropredenje vlakana poliamida-6 u intervalu od 25 - 60 °C i otkrili da se sa porastom temperature proizvode vlakna smanjenog prečnika. Postoji inverzna relacija između viskoznosti i temperature. Proučavano je menjanje vlažnosti u toku elektropredenja rastvora polistirena i pokazalo se da se sa povećanjem vlažnosti pojavljuju male kružne pore na površini vlakana; dalje povećanje vlažnosti dovodi do povećanja odnosno koalescencije pora. Otkriveno je da pri veoma maloj vlažnosti rastvarač isparava brzo. Takođe je predloženo da velika vlažnost može pomoći pražnjenju elektropredenih vlakana [93].

#### **4.5 Primena vlakana dobijenih elektropredenjem**

Pomoću metode elektropredenja se mogu dobiti raznovrsne karakteristike materijala odabirom polimernih, keramičkih, metalnih ili kompozitnih nanovlakana. Ovakav nespecifičan odabir materijala za elektropredenje je moguć zato što bilo kakav rastvor ili tečnost, koji u sebi nosi naelektrisanja i dovoljno je viskozan da bi se istegao bez rasparčavanja u kapljice, ima potencijal da bude elektroispreden u vlakna. Elektroispredena nanovlakna su uglavnom na bazi polimera, zato što takva vlakna ne zahtevaju dodatni tretman, za razliku od keramičkih i metalnih. Danas se nanočestice koriste kao ojačanje za matrice u nanokompozitima. Međutim, poznato je da takva vrsta ojačanja ne može podneti velika opterećenja i tradicionalni kompoziti upotrebljavaju vlakna kao ojačanje. Razlog rasprostranjene upotrebe ojačanja u vidu nanočestica je u tome što je druga nanoojačanja teže proizvesti. Lakoća s kojom se proizvode nanovlakna korišćenjem metode elektropredenja je pružila istraživačima mogućnost da istražuju efektivnost ojačanja u vidu nanovlakana [93].

Nanovlakna pružaju vezu između nano sveta i makro sveta, pošto su njihovi prečnici reda veličine nekoliko nanometra, dok su im dužine u kilometrima. Samim tim, nano uređaji zahtevaju adekvatne strukturalne elemente. Poznato je da šipke sa uniformnim poprečnim presekom imaju široku upotrebu u projektovanju stubova,

nosača i kablova za postizanje većeg pritiska, pa će se slično tome takva svojstva tražiti i u nano strukturama [106].

Elektroispredena struktura se proučava za raznorazne biomedicinske aplikacije, kao što su davanje lekova organizmu (do sada je bilo uobičajeno da se lekovi unose oralno, ili putem injekcija, međutim, sada je moguće npr. davanje hemoterapijskih agenata direktno na tumor, na taj način sprečavajući eventualno trovanje lekovima, pre nego što stignu na ciljno mesto), previjanje rana i inženjerstvo tkiva. Od gore nabrojanih oblasti, inženjerstvo tkiva je najviše bilo proučavano. Elektropredenje omogućava proizvodnju nanovlaknaste osnove koja oponaša vanćelijsku matricu [107].

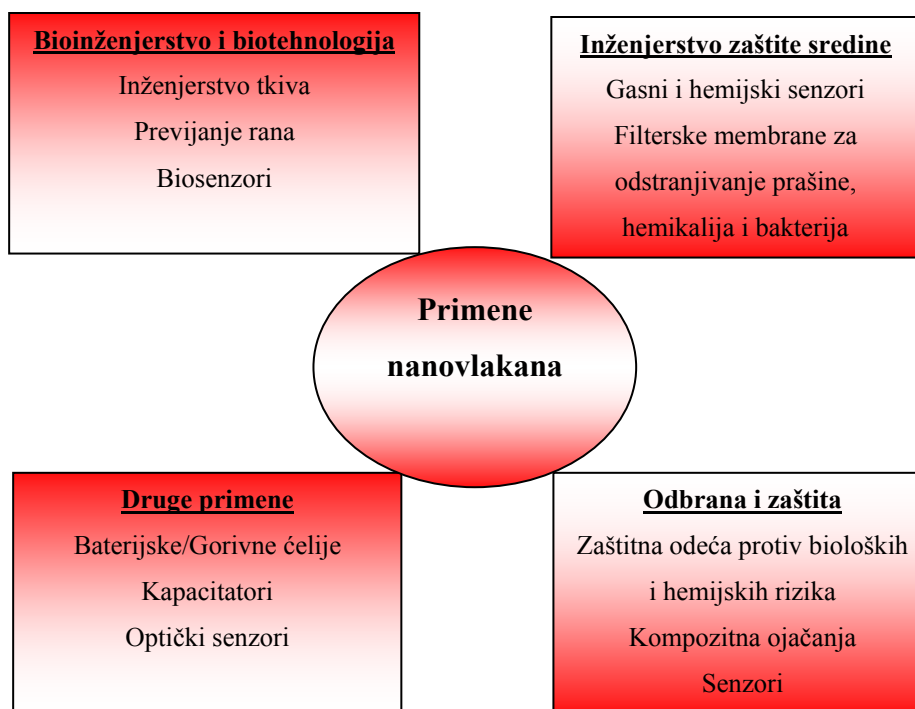
Iako se netkane membrane proizvedene postupkom elektropredjenja već nekoliko decenija koriste u filtraciji vazduha, tek su se nedavno počele proučavati za upotrebu u tretmanu vode. Razlog verovatno leži u tome što se dovodilo u pitanje da li su tako napravljene membrane sposobne da izdrže visoke pritiske koji se primenjuju u tretmanu vode. Nedavno je pokazano da su elektroispredene membrane jako delotvorne kao mikrofilteri. Više od 99% čestica većih od 6  $\mu\text{m}$  je bilo zadržano na membrani, sa mogućnošću ponovne upotrebe bez smanjenog fluksa.

Za zaštitu je potreban materijal sa raznovrsnim funkcijama. Funkcije koje se ugrađuju u kompozite podrazumevaju detekciju bio-hemijskih rizika, kontakt sa rizikom i konačno, neutralizaciju rizika. Kompozit mora, takođe, delovati u različitim uslovima u okruženju i posedovati tražene mehaničke osobine.

Multifunkcionalno predivo mora biti sastavljeno od nanovlakana koja su dovoljno mehanički jaka da izdrže procese pletenja i tkanja. Jaki nanomaterijali se mogu ugraditi u srž nanovlakna da bi se dobila tražena jačina, bez ometanja funkcija spoljašnjih slojeva. Pošto je prečnik srži veličine jedne desetine, ili stotine nanometra, aditivi moraju biti još manje veličine. Da bi se detektovalo oštećenje prediva, korisno je da srž ima fluorescentnu aktivnost. Tzv. kvantne tačke su poznate po svojoj stabilnoj fluorescentnoj aktivnosti, te tako predstavljaju dobre kandidate za inkorporaciju u nanovlaknima.

Raznovrsnost primena elektropredjenih vlakana je ilustrovana Slikom 28, u kojoj su navedene i aplikacije koje nisu pomenute u tekstu [108].





Slika 28. Šematski prikaz različitih primena nanovlakana <sup>[108]</sup>

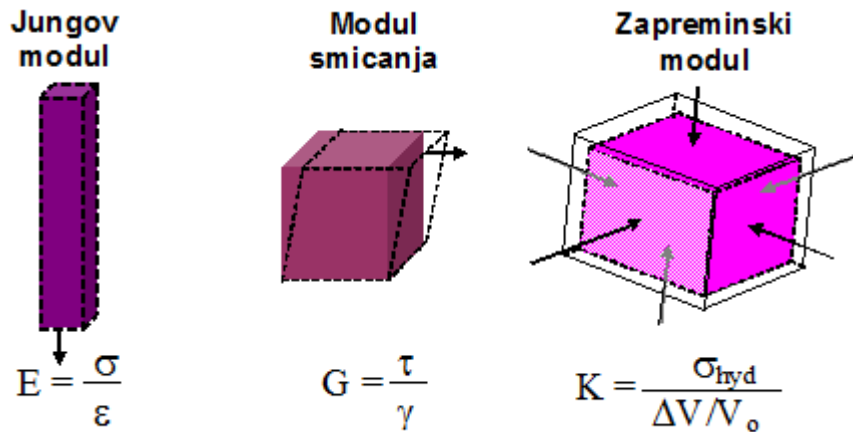
## 5. Dinamičko - mehanička analiza (DMA)

### 5.1 Uvod

Pomoću instrumenta za dinamičko-mehaničku analizu (DMA) određuju se mehanička svojstva materijala, poput modula i njihove zavisnosti od temperature i vremena, ali se isto tako koristi i za procenu temperature ostakljivanja  $T_g$ , stepena kristaliničnosti, efekta poprečnih veza, zamora, itd.

Dinamičko-mehanička analiza (engl. Dynamical Mechanical Analysis, DMA) donosi informaciju o mehaničkim svojstvima uzorka podvrgnutoj manjoj, obično sinusoidnoj oscilaciji kao funkciji vremena i temperature pomoću male, obično sinusoidne, oscilirajuće sile.

Primenjeni mehanički napon ili opterećenje (engl. stress) izaziva odgovarajuću deformaciju (engl. strain) čija amplituda i fazni pomeraj ( $\delta$ ) mogu biti određeni. Po ISO 6721-1 standardu način deformacije pokazuje da li je kompleksni modul  $E^*$ - modul elastičnosti (Jungov modul),  $G^*$  - modul smicanja (modul krutosti) ili  $K^*$  - zapreminski modul (Slika 29) [109].



Slika 29. Šematski prikaz deformacija i definicije njihovih modula ( $\sigma$  = jednoosno istezanje;  $\tau$  = smicajni napon;  $\sigma_{\text{hyd}}$  = hidrostatički napon zatezanja ili kompresije;  $\epsilon$  = normalna deformacija;  $\gamma$  = smicajna deformacija;  $\Delta V/V_0$  = udeo zapreminske ekspanzije ili kontrakcije;  $E$  = modul elastičnosti;  $G$  = modul smicanja;  $K$  = modul kompresibilnosti) <sup>[110]</sup>

## 5.2 Određivanje modula i faktora gubitka

Kompleksni modul  $E^*$  je odnos amplitude napona i amplitude deformacije i predstavlja čvrstoću materijala. Veličina kompleksnog modula je

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\epsilon_A} \quad (8)$$

Kompleksni modul čine modul skladištenja  $E'$  (stvarni deo, drugi nazivi - stornirani modul, modul elastičnosti) i modul gubitka  $E''$  (deo uložene energije koji se gubi u vidu rasipanja toplote), Slika 30. Ovo su dinamičke elastične karakteristike koje su specifične za određeni materijal; određivanje njihove veličine kritično zavisi od frekvencije kao i od uslova merenja i starosti uzorka.

Vrednost kompleksnog modula  $E^*$  koji predstavlja odnos napona sa deformacijom se opisuje jednačinama za modul skladištenja  $E'$  koji predstavlja elastičnu komponentu i modula gubitka  $E''$  koji predstavlja viskoznu komponentu.

Sve pomenute vrste modula se računaju po sledećim jednačinama

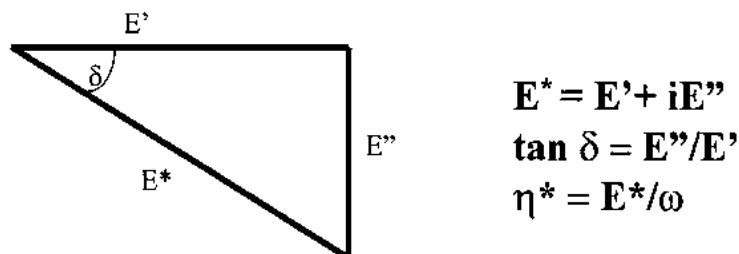
$$E^* = E' + iE'' \quad (9)$$

$$E' = |E^*| \cos \delta \quad (10)$$

$$E'' = |E^*| \sin \delta \quad (11)$$

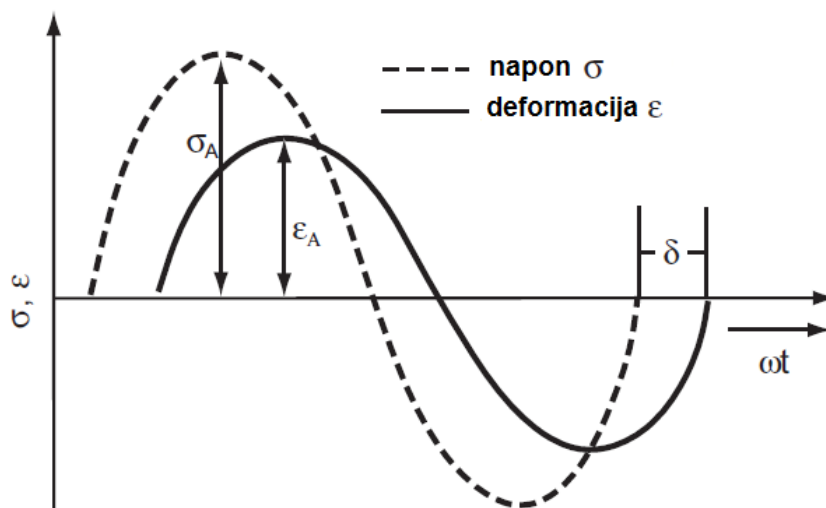
Tan Delta ( $\tan \delta$ ) ili faktor gubitka predstavlja parametar koji je jednak odnosu modula gubitka  $E''$  sa modulom elastičnosti  $E'$  [111]

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (12)$$



Slika 30. Formule za izračunavanje kompleksnog modula  $E^*$ , modula skladištenja  $E'$ , modula gubitka  $E''$  i faktora gubitka  $\tan \delta$  [112]

U linearno-viskoelastičnom opsegu, odgovor opterećenja ima istu frekvenciju ( $\omega=2\pi f$ ) kao i deformacijsko ulazno pobuđivanje. Analitički parametri u dinamičkim ispitivanjima su amplitude deformacije i napona i vremenskog pomeraja  $\delta/\omega$  između deformacije i napona i koriste se za određivanje kararakteristika uzorka [109].



Slika 31. Sinusoidna oscilacija i odgovor linearno-viskoelastičnog materijala <sup>[109]</sup>

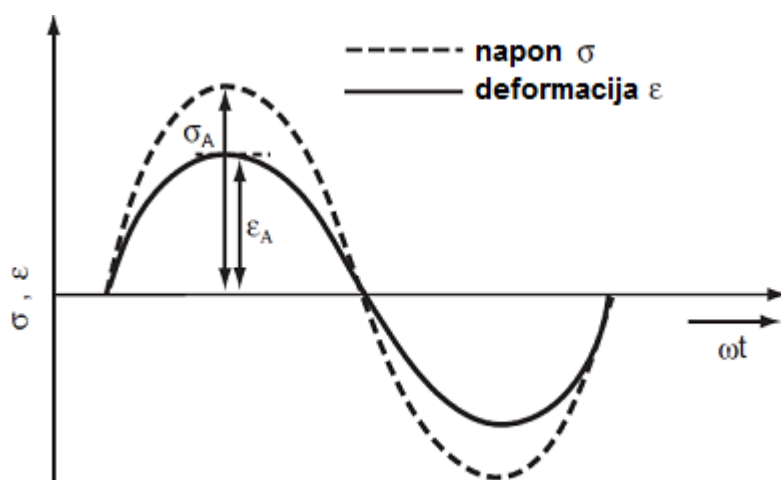
Prema ISO 6721 - 1 standardu, modul skladištenja  $E'$  predstavlja čvrstoću viskoelastičnog materijala i proporcionalan je energiji akumuliranoj za vreme ciklusa opterećenja. On je grubo jednak modulu elastičnosti za pojedinačan nagli napon pri niskom opterećenju i povratnoj deformaciji, i zbog toga je u velikoj meri jednak tabelarnim slikama navedenim u DIN 53457 standardu.

Prema istom ISO standardu, modul gubitka  $E''$  je definisan kao proporcionalan u odnosu na energiju koja se postepeno gubila u toku jednog ciklusa opterećenja. On predstavlja energiju pretvorenu u vidu toplote i mera je vibracione energije koja se gubila za vreme vibracije i koja se ne može nadoknaditi. Vrednosti modula su izražene u MPa, ali se i  $N/mm^2$  ponekad koristi. Stvarni deo modula može biti koriscen za procenu elastičnih svojstava, a modul gubitaka za viskozne karakteristike.

Fazni ugao  $\delta$  predstavlja razliku faza dinamičkog opterećenja i dinamičke deformacije u viskoelastičnom materijalu podložnom sinusoidnoj oscilaciji. Fazni ugao je izražen u radijanima (rad).

Faktor gubitka  $\tan \delta$  je odnos modula gubitka i modula skladištenja. To je mera gubitka energije izraženog u odnosu na povratnu energiju ( $E'$ ) i predstavlja mehaničko prigušivanje ili unutrašnje trenje u viskoelastičnom sistemu. Faktor gubitka  $\tan \delta$  je izražen kao bezdimenzionalni broj. Visoka vrednost  $\tan \delta$  se odnosi na materijal koji ima visoku vrednost komponente neelastičnog naprezanja, dok niska vrednost ukazuje na to da se radi o elastičnijem materijalu.

U jednom potpuno elastičnom materijalu (Slika 32), opterećenje i deformacija su u fazi ( $\delta=0$ ), tj. kompleksni modul  $E^*$  je odnos amplitude opterećenja prema amplitudi deformacije i jednak je modulu skladištenja  $E'$  ( $\delta = 0$ , zbog čega je  $\cos 0=1$ ;  $\sin 0=0$ ;  $E^*=E'$ ). Čelik je primer jednog gotovo potpuno elastičnog materijala. Samo u viskoznom materijalu, kao što je tečnost, fazni ugao je  $90^\circ$ . U ovom slučaju  $E^*$  je jednak modulu gubitka  $E''$ , tj. viskoznom delu [109].

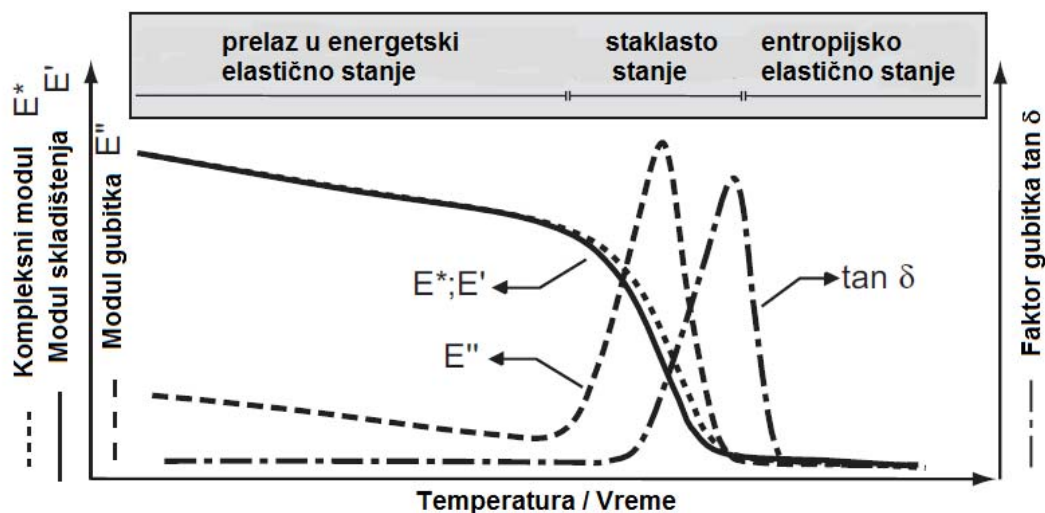


Slika 32. Ponašanje opterećenja i deformacije potpuno elastičnog materijala [109]

### 5.3 DMA dijagram polimera

Tipične krive promena koje trpe nekristalni termoplastični materijali su prikazani na Slici 33. Pri niskim temperaturama, molekuli su nepokretni i ne mogu da rezonuju sa oscilatornim opterećenjima i ostaju kruti. Makromolekularni segmenti ne mogu da promene oblik, naročito kod rotacije oko C-C veza, i tako se molekularna preplitanja ponašaju kao čvrsta međumolekulska veza. Pri povišenim temperaturama molekularni segmenti postaju pokretljiviji i nemaju teskoća u rezonovanju sa opterećenjem. Preplitanja ostaju pretežno čvrsta u mestu, ali mogu povremeno iskliznuti i izaći iz prepletaja. Termoreaktivni polimeri i elastomeri imaju dodatne hemijske međumolekulske veze koje se zadržavaju bez obzira na temperaturu. Elastomer sa

slabim međumolekulskim vezama ima jednu takvu vezu na svakih 1000 atoma dok je očvrstnuti, krta termoplastični reaktivni materijali imaju na svakih 20 atoma.



Slika 33. Šematski dijagram tipičnih kriva DMA za amorfni polimer <sup>[109]</sup>

Na Slici 33 se može primetiti da je materijal u staklastom stanju ili u energetski elastičnom stanju pri niskim temperaturama, dok je u gumolikom ili u entropijskom elastičnom stanju pri povišenim temperaturama. Promena iz staklenog stanja u gumoliko-elastično stanje se naziva prelaz u staklasto stanje. Kada se vremenska skala molekuskog kretanja poklopi sa vremenskom skalom mehaničke deformacije svaka oscilacija se pretvara u maksimalno moguće unutrašnje trenje i neelastičnu deformaciju. Modul gubitka, koji je mera ove energije koja se postepeno gubi, takođe dostiže maksimum. U području prelaza u staklasto stanje modul skladištenja za vreme zagrevanja pada na nivo od jednog hiljaditog do jednog desetohiljaditog dela njegove originalne vrednosti. Pošto je faktor gubitka odnos modula gubitka prema modulu skladištenja, pad modula skladištenja podstiče rast faktora gubitka; temperatura pri kojoj je faktor gubitka maksimalan je zbog toga viša od temperature koja odgovara maksimumu modula gubitka.

Kod ispitivanja DMA dizajn aparata diktira da primenjeni naponi budu mali. Posledica toga je da materijali pokazuju gotovo elastičnu ili, barem, linijsko-viskoelastičnu deformaciju. Kako je glavna razlika između kompleksnog modula i

modula skladištenja neelastični deo, što je manji neelastični deo manja će biti i razlika.  $E^*$  onda postaje jednako  $E'$ . Samo pri prelazu u staklasto stanje, gde je neelastična deformacija po oscilaciji maksimalna, razlika se ispoljava pokazujući opadanje od nekoliko stepeni Celzijusa ranije od očekivanog.

Kada se rezultati DMA prevedu na stvarne delove mora se uvek imati na umu da se, kako jačina i dužina opterećenja rastu, događaji kao što su prelaz u staklasto stanje dešavaju nekoliko stepeni Celzijusa ranije nego što metoda DMA pokazuje.

## **5.4 Princip merenja**

Postoje dve osnovne vrste dinamičko mehaničke analize. Eksperimenti koji kontrolišu deformaciju primenjuju sinusoidnu deformaciju na uzorak i mere napon. Oglledi koji kontrolišu silu primenjuju dinamičko sinusoidno opterećenje i mere deformaciju. Dinamičko opterećenje može se u osnovi postići slobodnom vibracijom ili prisilnom vibracijom. Postoje dva dizajna aparata:

- Torzioni tip
- Savijajući, tenzioni, kompresioni i smicajući tip [109].

### **5.4.1 Slobodna vibracija**

U slobodnoj torzionoj vibraciji, jedan kraj uzorka je čvrsto stegnut dok je torzioni vibracioni disk na drugom kraju napravljen da slobodno oscilira. Rezultujuća frekvencija i amplituda oscilacija, zajedno sa dimenzijama uzorka, koriste se za izračunavanje modula torzije. Merenja se obavljaju pri različitim temperaturama da bi se ustanovilo kako modul torzije varira u odnosu na temperaturu. Termin modul torzije treba da prenese ideju da napon nije obavezno samo smicanje i da ono što se posmatra nije obavezno i modul smicanja (osim u slučaju cilindara). Ovde je ravan uzorak, koji je stegnut, stavljen u torziono opterećenje i to do obima koji zavisi od načina na koji je pritegnut, kao i od njegovog oblika; njegove dve slobodne ivice se zatežu dok je njegov centar stavljen u kompresiju.

Drugi slobodno vibracioni metod je fleksiona vibracija. U njoj je uzorak čvrsto stegnut između dve paralelne oscilacione ručke. Jedna ručka drži uzorak u osciliranju tako da sistem dostiže rezonantnu frekvenciju skoro konstantne amplitude. Modul se izračunava na osnovu rezonantne frekvencije, amplitude rezultante i dimenzija uzorka.

#### ***5.4.2 Prisilna vibracija (Nerezonujuća)***

Aparat promenljive frekvencije primenjuje konstantnu amplitudu (amplitudu napona ili deformacije). Frekvencija se može varirati u toku merenja.

Uzorak je čvrsto stegnut i elektromagnetno se pobuđuje u sinusoidnu oscilaciju definisane amplitude i frekvencije. Zbog osobina prigušivanja materijala ili uzorka opterećenje kasni u odnosu na deformaciju za fazni ugao  $\delta$ . Posmatrane vrednosti za obrtni moment, fazni ugao i geometrijsku konstantu uzorka mogu biti zamenjeni gore navedenim formulama da bi se izračunao kompleksni modul  $G^*$ , modul skladištenja  $G'$ , modul gubitka  $G''$  i faktor gubitka  $\tan \delta$ .

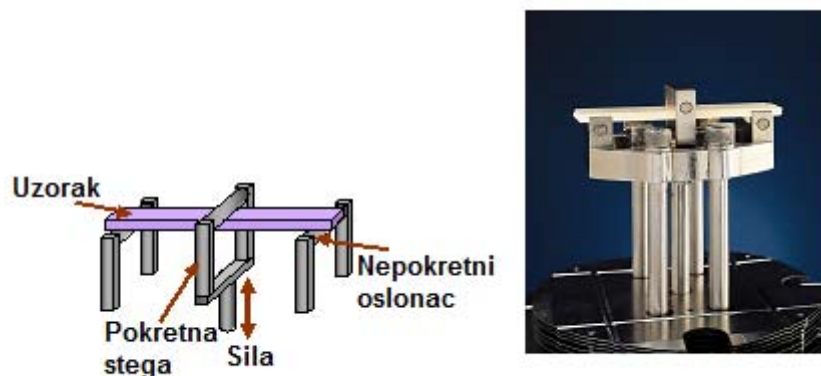
Uzorak bi trebalo da bude dimenziono stabilan, pravougaonog ili cilindričnog poprečnog preseka. Odgovarajući uzorci imaju vrednosti modula koji rangiraju od veoma visokih (vlaknasti kompoziti) do niskih (elastomeri). Ako se odgovarajuće dve ravne paralelne ploče pričvrste na pokretna vratila moguće je takođe izmeriti mekane, želatinirane supstance i viskozne tečnosti [109].

Većina tipova aparata koristi vertikalno opterećenje što omogućava merenje kod savijanja, zatezanja, kompresije i smicanja. Uglavnom je isti aparat angažovan sa mehanizmima stega koji se menjaju i primenjuju za različite vrste opterećenja.

U savijanju na tri tačke, krajevi su slobodno podržani i opterećenje se primenjuje na srednju tačku, Slika 34. Da bi se osigurao direktan kontakt sa uzorkom dodatni deo treba da bude primenjen. Ovakav test aranžman je odgovarajući za veoma krute materijale kao što su metali, keramika i kompoziti. Nije odgovarajući za amorfne polimere zato što oni izuzetno omekšavaju iznad  $T_g$ . Ovo je jednostavan aranžman ali dodatni smicajni napon u srednjoj tački ravne površine uzorka mora biti uzet u obzir. Tako, sa kratkim uzorcima dolazi do rasta međuslojnog smicajnog napona u neutralnoj, manje prodornoj zoni. Ovaj efekat se može smanjiti ili upotrebom odgovarajućeg



odnosa dužine i debljine ili aranžmanom od četiri tačke, koji je inače komplikovaniji [109].



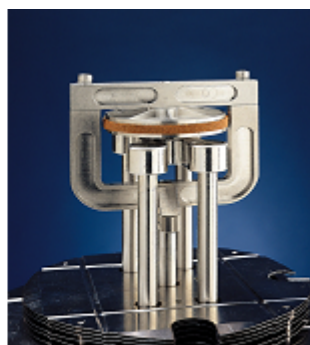
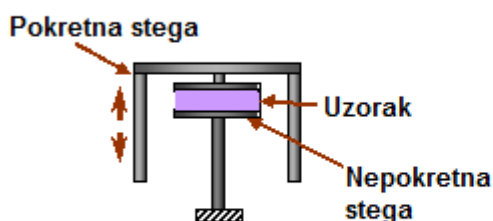
Slika 34. Šematski prikaz i fotografija test aranžmana savijanja na tri tačke (DMA Q800) [113]

Pod uslovom da su uzorci koji se savijaju čvrsto stegnuti, moguće je takođe meriti amorfne termoplastične materijale iznad  $T_g$ . Uzorak je stegnut na oba držača i u srednjoj tački na štapu za provlačenje (napon savijanja kod dvostrane konzole). Samim tim, nijedan inertni deo nije potreban. Ovaj test aranžman se koristi za ojačane termoreaktivne polimere, termoplastične materijale i elastomere. Uzorci koji se znatno šire kada su izloženi grejanju se mogu deformisati u aranžmanu dvostrane konzole i ovo može dati netačan prikaz brojeva na instrumentu. Za takve uzorke je najbolja jednostrana konzola ili aranžman sa slobodnim osloncima. Dok uzorak doživljava naizmeničnu kompresiju i zatezanje uglavnom duž svoje dužine u opterećenju kod savijanja, on doživljava i homogeni napon duž svoje longitudinalne ose kada se isključivo primenjuju zatezanje ili kompresija. Zatezanje (tenzija) je idealan način za ispitivanje tankih uzoraka kao što su filmovi i vlakna u intervalu modula od niskog ka srednjem. Pričvršćen pri vrhu i dnu, uzorak je podvrgnut unutrašnjem naponu zatezanja kako bi se sprečilo njegovo izvijanje za vreme dinamičkog opterećivanja (Slika 35) [109].



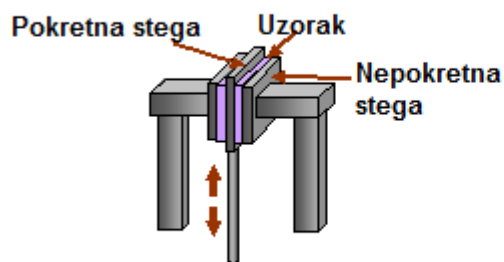
Slika 35. Šematski prikaz i fotografija test aranžmana zatezanja (DMA Q800) <sup>[113]</sup>

U slučaju kompresije, osovinsko opterećenje se primenjuje kod većine uzoraka koji se drže između dve paralelne ploče, Slika 36. Mekani elastomeri na želatiniranim pastama su veoma podobni za ovo merenje. Jednoosna kompresija prouzrokuje jednodimenzionalnu promenu u geometriji uzorka dok zapreminska kompresija izaziva trodimenzionalnu promenu. Pri tom, jednoosna kompresija može izazvati izvijanje tankih uzoraka. Kod kratkih uzoraka velike debljine deformacija na držačima otežava tačno određivanje modula.



Slika 36. Šematski prikaz i fotografija test aranžmana kompresije (DMA Q800) <sup>[113]</sup>

Poput kompresijskog opterećenja, osovinsko smicajno opterećenje je pogodno za mekane materijale. Dobri rezultati se dobijaju „sendvič” aranžmanom u kome su dva uzorka podvrgnuta cikličnom smicanju pri pomeranju centralnog štapa, Slika 37.



Slika 37. Šematski prikaz i fotografija „sendvič” aranžmana (DMA Q800) <sup>[113]</sup>

## 5.5 Procedura i faktori uticaja

Etape koje su uključene u jednu dinamičko-mehaničku analizu su sledeće:

- Biranje opterećenja koje odgovara problemu i biranje uređaja za pričvršćivanje
- Priprema uzorka (geometrija, stepen paralelnosti ravnih površina)
- Pričvršćivanje (stezanje) uzorka
- Biranje mernih parametara.

Faktori koji vrše uticaj na aparat i uzorak su: tip opterećenja, frekvencija, temperaturni program, geometrija uzorka, stega i pritezno uvrtnje tj. kiloključ (tightening torque) [109].

Pre nego što se pristupi ispitivanju, potrebno je proveriti da li je uzorak stabilan pod određenim uslovima ispitivanja, odnosno pri izabranoj sili, frekvenciji i temperaturi. Trebalo bi pratiti stepen deformacije ispod 0,5 %. Uzorci se drže 1-5 minuta pod ovim uslovima i ispituju se veličine  $\tan \delta$ ,  $E'$  i  $E''$ . Pod uticajem uslova ispitivanja dolazi do popuštanja materijala i prestanka elastičnosti, pa samim tim i do promena u razvoju pomenutih veličina. Samo ispitivanje je izuzetno osetljivo jer svaka mehanička smetnja, buka iz okoline, vibracije, prljavi gasovi i njihovo nekontrolisano ispuštanje kao i neodgovarajuće hlađenje će imati uticaj na rezultate. Kako ne bi došlo do grešaka u rezultatima sve nabrojane smetnje treba ukloniti da bi se ispitivanje smatralo ispravnim [114].

Izbor geometrije instrumenta za DMA koji se koristi prilikom ispitivanja zavisi od fizičkog stanja uzorka na početku eksperimenta, njegove izdržljivosti prilikom opterećenja i vrste eksperimenta (Tabela 4) [115].

Tabela 4. Preporučena geometrija za uzorke označenih veličina <sup>[115]</sup>

Najbolji izbor	Modul uzorka (Pa)	Preporučena geometrija (za uzorke označene veličine)	Debljina uzorka (mm)	Slobodna dužina (mm)	Idealna stopa zagrevanja/hlađenja (°C/min)
	$10^{10}$ - $10^6$	Zatezanje	< 0,02	2	5
X	$10^{10}$ - $10^5$	Zatezanje	0,02-1	2-10	5
X	$10^{10}$ - $10^6$	Jednostrana konzola	1-2	5-10	3
X	$10^{10}$ - $10^6$	Jednostrana konzola	2-4	10-15	2
	$10^{10}$ - $10^6$	Jednostrana konzola	> 4	15-20	1
X*	$10^{10}$ - $10^6$	Dvostrana konzola* za orijentisane uzorke koji se povlače iznad $T_g$	2-4	10-15	2
X	$10^{12}$ - $10^8$	Savijanje na tri tačke	1-3	10-20	3
	$10^{11}$ - $10^7$	Savijanje na tri tačke	> 4	15-20	2
X	$10^7$ - $10^2$	Smicanje	0,5-2	5-10 (prečnik)	$\leq 2$
	$10^7$ - $10^2$	Kompresija (preporučeno za uzorke nepravilnog oblika)	0,5-10 (visina ili debljina)	5-10 (prečnik)	$\leq 2$
Širina	Širina uzorka uglavnom nije sporna i preporučuje se 5 mm (veća širina ne bi bila odgovarajuća za uniformno držanje u stegama). Manja vrednost se koristi za čvrste uzorke u zatezanju (1-2 mm)				

## 5.6 Metode određivanja temperature ostakljivanja

Kako je metoda DMA osetljiva na promene u čvrstoći materijala može se koristiti ne samo za direktno određivanje modula i vrednosti prigušenja, već i za temperature prelaza u staklasto stanje (odnosno temperature ostakljivanja). Naročito je pogodna za određivanje prelaza u staklasto stanje jer je promena u modulu mnogo više naglašena u DMA nego, na primer, promena toplotnog kapaciteta  $c_p$  u metodi DSC (engl. Differential Scanning Calorimetry, Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija). Zahvaljujući razlikama predloga datih u različitim standardima i informaciji ponuđenoj od strane proizvođača aparata, konfuzija se stvara oko toga kako odrediti i ustanoviti temperature ostakljivanja u praksi. Iako se korak modula koji se događa za vreme prelaza u staklasto stanje može proceniti na osnovu DSC krive, teško je to uraditi u praksi.

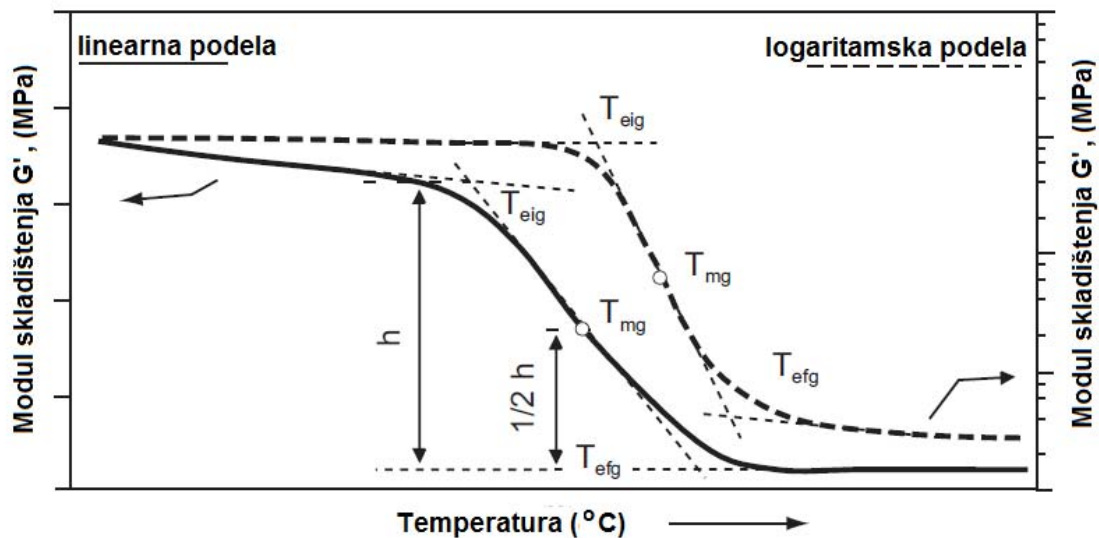
Metoda procene temperature ostakljivanja pomoću modula koraka se deli u sledeće etape:

- Metoda koraka angažovana za DSC krive  
( početak, visina polukoraka i kraj prelaza u staklasto stanje)
- Metoda prevojne tačke
- 2% metoda pomeranja (početak prelaza u staklasto stanje)
- Metoda tangente (početak prelaza u staklasto stanje).

### 5.6.1 Metode procene koraka modula

Upotreba koraka modula da bi se odredila temperatura ostakljivanja se bazira na standardizovanoj DSC metodi (ISO 11357-1, Slika 38) i uključuje utvrđivanje početnih, krajnjih i srednjih tačaka temperatura.

Tangente se primenjuju na delove krive iznad i ispod koraka prelaza u staklasto stanje. Tangenta prevoja primenjena na korak preseca obe ove tangente u ekstrapoliranom početku temperature  $T_{eig}$  i ekstrapoliranom kraju temperature  $T_{efg}$ . Temperatura srednje tačke  $T_{mg}$  je određena na osnovu visine polukoraka [109].



Slika 38. Procena koraka bazirana na standardizovanoj DSC proceni [109]

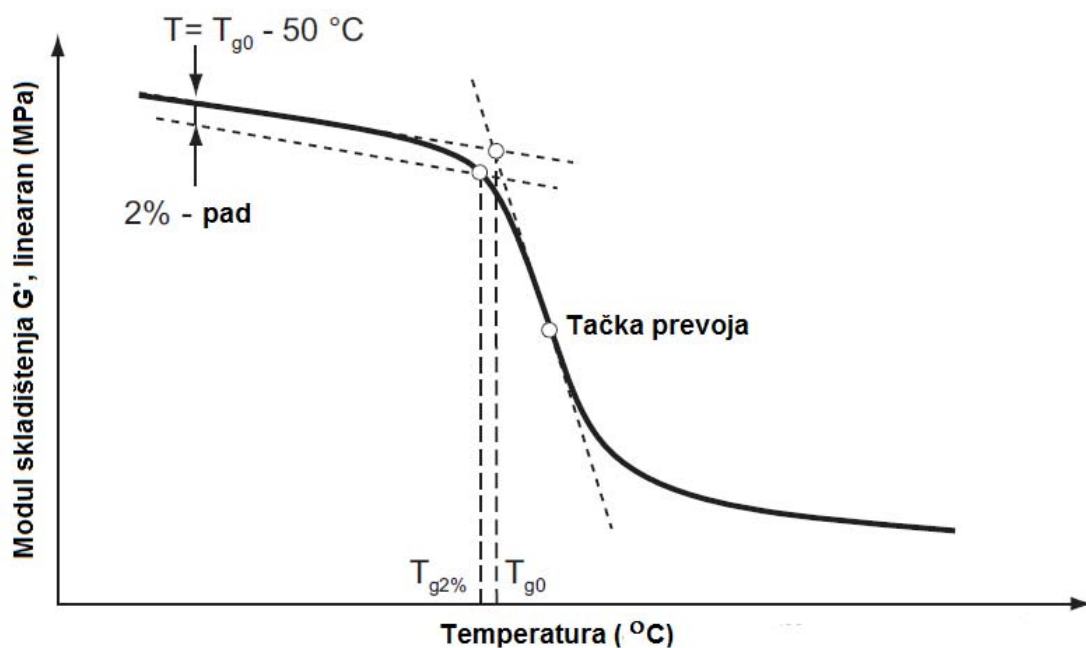
### 5.6.2 Metoda prevojne tačke

Prema metodi prevojne tačke, prelaz u staklasto stanje se matematički definiše pomoću prevojne tačke (engl. point of inflection) koraka modula, Slika 39. Ovo se najčešće čini izračunavanjem prvog izvoda krive. Međutim, čak i ova metoda može proizvesti različite  $T_g$  vrednosti zato što softver programi koriste različite algoritme za izračunavanje.

DIN 65 583 opisuje dve metode za određivanje temperature na početku prelaza u staklasto stanje koja se razlikuje od, već opisane, metode procene koraka. Kod metode tangente, tangente se primenjuju na linearni deo krive modula skladištenja naspram temperature koja se nalazi ispod prelaza u staklasto stanje i prevojne tačke naglog pada modula skladištenja. Temperatura preseka ovih tangenti je definisana kao  $T_{g0}$ .

Kao alternativa tangentnom metodu koristi se 2% metod za polimere ojačane vlaknima. Linija je povučena paralelno sa tangentom na linearnom delu krive modula skladištenja naspram temperature pri temperaturi ( $T_{g0} - 50\text{ °C}$ ), izraženoj putem modula skladištenja, što je 2% pad (koji počinje od modula na  $T = T_{g0} - 50\text{ °C}$ ) ispod tangente. Presek ovih paralela sa krivom modula skladištenja je definisan kao početak prelaza u staklasto stanje  $T_{g2\%}$ , Slika 39. Ova vrednost je odgovarajuća u dizajnu delova da bi opisala granicu termalne upotrebe, tj. početak omekšavanja [109].

Gde je kriva modula skladištenja uglavnom krivolinijska teško je primeniti definisanu tangentu u energetski elastičnoj zoni ( $< T_g$ ). Procena je lakša ako se odredi fiksna temperatura za primenu tangente kao što je dato u izvodu DIN 65 583 standarda iz 1990. Temperature pri kojima se tangente primenjuju su ponekad određene standardima ili su izabrane od strane korisnika [109].



Slika 39. Određivanje prelaza u staklasto stanje (2% metod) iz temperaturne krive modula skladištenja kao što je dato u DIN 65 583 standardu (April 1999) <sup>[109]</sup>

## 5.7 Pregled praktičnih primena

Tabela 5 pokazuje koje karakteristike DMA mogu biti korišćene da bi se opisali defekti kvaliteta, greške u procesuiranju i drugi parametri.

Tabela 5. Neke praktične primene eksperimenata DMA na plastičnim materijalima zajedno sa odgovarajućim karakteristikama <sup>[109]</sup>

PRIMENA	KARAKTERISTIKE	PRIMERI
Oblasti u kojima je stanje zavisno od temperature	$E'$	Energija i entropijsko-elastična oblast; početak topljenja
Zavisnost čvrstoće od temperature	$E'$ , $E''$ , $T_g$ , $\tan \delta$	Elastičan i neelastičan odziv
Toplotna ograničenja prilikom upotrebe	$T_g$	Početak omekšavanja ili stvaranje krtosti
Zavisnost prigušenja od frekvencije i temperature	$\tan \delta (f)$	Odziv elemenata prigušenja
Mešavina sastojaka teških za identifikaciju pomoću DSC metode	$T_g$	Udarna modifikacija Poliamida 6 pomoću gume butadiena
Uticaj ojačavanja vlakna na mehaničke parametre	$E'$ , $E''$ , $\tan \delta$	Anizotropna čvrstoća
Recikliranje, ponovljeno procesuiranje, starenje	$T_{g1}$ , $T_{g2}$	Pomeranje $T_g$ butadiena kod kopolimera akrilonitrila, butadiena i stirola ka višim temperaturama
Stanje starenja (kondicioniranja)	$T_g$	Vodeni sadržaj poliamida
Stepen vulkanizacije	$T_g$	$T_g$ raste, $\tan \delta$ opada, modul raste
Termalna degradacija	$T_g$	$T_g$ opada



## **6. Nanoindentacija**

### **6.1 Uvod**

Merenje mehaničkih svojstava mikroelektronskih tankih filmova i prevlaka je prisutno u mnogim elektronskim i mehaničkim sistemima kao što su integrisana kola, mikroprocesori, tehnologija memorijskih uređaja, itd.

Procena mehaničkih karakteristika kao što je tvrdoća i modul elastičnosti mogu da pomognu kod provere pouzdanosti materijala za komponente i razumevanje mehanizama ojačavanja i deformacija malih dimenzija.

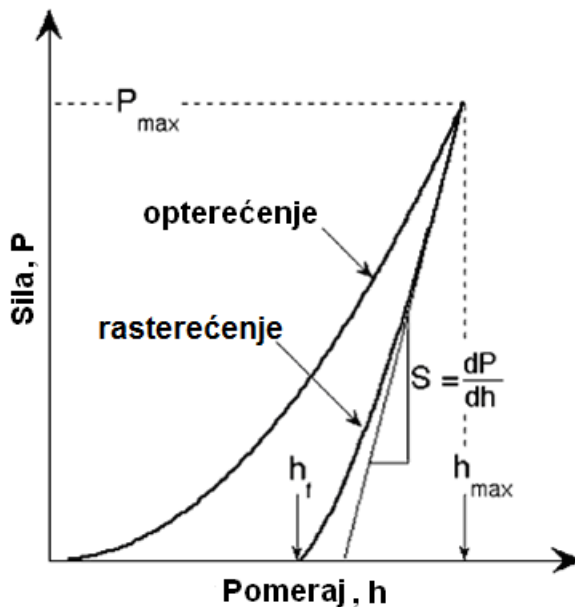
Ispitivanje indentacijom predstavlja uobičajenu metodu za ispitivanje pomenutih mehaničkih svojstava materijala. Ova tehnika vodi poreklo od Mosove skale tvrdoće minerala, po kojoj su materijali poređani na osnovu toga koje materijale mogu da ogrebu, a isto tako i kojima od njih oni mogu da budu izgrebani. Indentacija predstavlja diskretnu (tačkastu) metodu ispitivanja tvrdoće materijala i na taj način je usvojeno Mejerovo, Knopovo, Brinelovo, Rokvelovo i Vickersovo ispitivanje tvrdoće. Odnedavno je nanoindentacija postala osnovna metoda za proučavanje tvrdoće male zapremine materijala. Ispitivanje se najčešće radi sa oštrim utiskivačem (Berkovič), dok su drugi utiskivači koničnog ili sferičnog oblika. Indentacije sa sferičnim utiskivačem mogu poslužiti za određivanje elastičnih svojstava, ali se ne mogu primeniti na veoma tanke filmove.

Kod uobičajenih ispitivanja tvrdoće (makro i mikro indentacija), tvrdi vrh čije su mehaničke karakteristike poznate (najčešće su pravljene od materijala velike tvrdoće kao što je dijamant koji ima određenu geometriju, radijus i oblik), utiskuje se u uzorak čije karakteristike treba da se ispituju. Opterećenje, tj. sila kojom deluje vrh se povećava kako vrh probada uzorak i uskoro dostiže zadatu vrednost. U ovoj tački, opterećenje se može održavati konstantnim neko vreme, a potom ukloniti [116].

Metoda nanoindentacije se razvijala sa ciljem da se određuju tvrdoća i modul elastičnosti materijala iz rezultata sila-pomeraj za vreme jednog ciklusa opterećenja i otpuštanja. Iako je odranije predviđeno da se nanoindentacija radi sa oštrim vrhom, geometrije slične Berkovičevoj trostranoj piramidi, u primeni su i drugi oblici indentera uključujući i sferu [117].

## 6.2 Osnovni principi

Tipičan dijagram rezultata dobijenih sa Berkovičevog tipa nanoindentera je prikazan na Slici 40, gde veličina  $P$  predstavlja silu (opterećenje) dok  $h$  predstavlja pomeraj (dubinu) u odnosu na početnu nedeformisanu površinu.



Slika 40. Šematski prikaz krive sila-pomeraj kod indentacije <sup>[117]</sup>

Za svrhe modelovanja, pretpostavlja se da je opterećenje elastičnog i plastičnog karaktera dok se formira konačni otisak tvrdoće. Za vreme procesa rasterećenja, veruje se da se oporavljaju samo elastični pomeraji, kao i da je kriva rasterećenja elastične prirode što olakšava celu analizu. Iz tog razloga se ovakva metoda ne može upotrebiti za materijale kod kojih se menja plastičnost. Ipak, pokazalo se da se ove plastične deformacije uglavnom mogu zanemariti [118,119].

Postoje tri važne veličine koje se mogu izmeriti sa  $P$ - $h$  krivih. One su maksimalna sila  $P_{\max}$ , maksimalni pomeraj  $h_{\max}$ , i elastična čvrstoća rasterećenja  $S$  koja je jednaka

$$S = dP / dh \quad (13)$$

i predstavlja nagib gornjeg dela krive za vreme početne faze rasterećenja (kontaktne čvrstoća).

Preciznost izmerene tvrdoće i modula veoma zavisi od toga kako oni mogu biti eksperimentalno izmereni. Druga važna veličina je konačna dubina  $h_f$  koja predstavlja stalnu dubinu penetracije kada je indenter u potpunosti uklonjen.

Analiza određivanja tvrdoće  $H$  i elastičnog modula  $E$  je proširenje metode koja je predložena od strane Doernerera i Niksa i koja smatra da se krive rasterećenja ne mogu aproksimirati ravnim ubodom zbog prilične zakrivljenosti. Kod aproksimacije ravnog uboda koji se koristi u analizi Doernerera i Niksa, kontaktna površina ostaje nepromenjena posle povlačenja indentera i rezultujuća kriva rasterećenja je linearna. Nasuprot tome, eksperimenti su pokazali da su krive rasterećenja značajno zakrivljene i uglavnom aproksimirane sledećom stepenom relacijom

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (14)$$

gde  $\alpha$  i  $m$  predstavljaju konstante fitovanja.

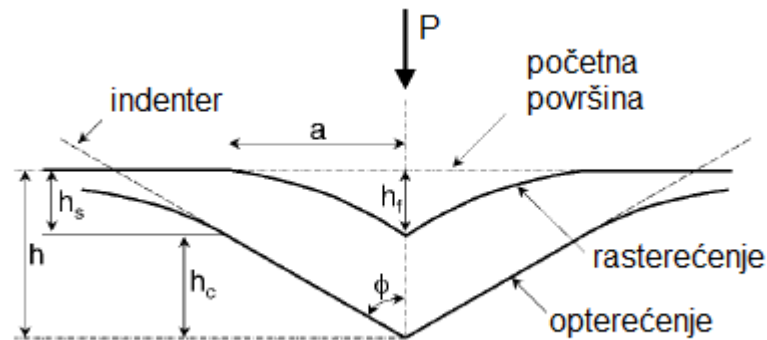
Kretanje stepena  $m$  u opsegu  $1,2 \leq m \leq 1,6$  za Berkovičev indenter ne predstavlja aproksimaciju ravnog uboda (u tom slučaju je  $m=1$ ), već indenter više pravi paraboloidnu površinu kod koje je  $m = 1,5$ .

Tačna procedura za merenje  $H$  i  $E$  bazira na principu procesa rasterećenja i prikazana je na Slici 41, gde se pretpostavlja da se Berkovičev indenter može modelovati kupastim indenterom koji obuhvata polovinu ugla  $\phi$ , koji proizvodi isti kontaktni ugao površine sa dubinom  $\phi = 70,3^\circ$ . Osnovna pretpostavka je da se kontaktna okolina spušta na način koji se može opisati modelima za indentaciju ravne, elastične površine pomoću krutog indentera jednostavne geometrije. Ova pretpostavka ograničava primenu jer ne uzima u obzir izdizanje koje se dešava kod elastično-plastičnih materijala na periferiji kontakta. Ukoliko se izdizanje zanemari, modeli za elastičnost pokazuju da se dubina utiskivanja  $h_s$  može predstaviti jednačinom

$$h_s = \epsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (15)$$

gde je  $\epsilon$  konstanta koja zavisi od geometrije indentera.

Tipične vrednosti konstante su  $\epsilon = 0,72$  za kupasti utiskivač,  $\epsilon = 0,75$  za paraboloidni utiskivač (koji se aproksimira sferom pri malim dubinama) i  $\epsilon = 1,00$  za ravan indenter. Na osnovu empirijskih posmatranja kod kriva rasterećenja za indenter koji se ponaša kao paraboloid ( $m = 1,5$ ), preporučuje se vrednost  $\epsilon = 0,75$  koja je i postala standard koji se koristi za analize [117].



Slika 41. Šematski prikaz parametara kod kontakta sa indenterom <sup>[117]</sup>

Vertikalno pomeranje okoline  $h_c$  koja je pretrpela kontakt i koja se može predstaviti Slikom 41 je jednako

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (16)$$

gde je  $h_{\max}$  dubina koja je postignuta posle perioda opterećenja i pri čemu iz jednačine (16) sledi da je

$$h_c = h_{\max} - \epsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (17)$$

Ukoliko se prepostavi da je  $F(d)$  funkcija koja opisuje projektovanu površinu indentera na razdaljini  $d$  od njegovog vrha, tada je kontaktna površina jednaka

$$A = F(h_c) \quad (18)$$

Funkcija površine, ili funkcija oblika indentera, mora pažljivo da se kalibriše nezavisnim merenjima kako bi se mogla uzeti u obzir odstupanja zbog nesavršenosti u geometriji indentera.

Kada se utvrdi površina kontakta, tvrdoća se računa iz jednačine

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (19)$$

Uočava se da zbog ove definicije tvrdoća može odstupati od tradicionalne tvrdoće ukoliko postoji značajno vraćanje elastičnosti za vreme procesa rasterećenja. Ovo se uglavnom koristi kod materijala koji imaju jako male vrednosti odnosa  $E/H$  [117].

Kod uobičajenih tehnika ispitivanja tvrdoće, projektovana površina se može meriti direktno pomoću optičkog mikroskopa. Iz jednačine se uočava da će zadata sila praviti manji otisak kod „tvrdih” materijala za razliku od onih koji su „mekani” [116].

Vrednost modula elastičnosti se dobija iz relacije sa površinom kontakta i izmerene elastične čvrstoće rasterećenja

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A} \quad (20)$$

pri čemu je  $E_{eff}$  efektivni (redukovani) modul elastičnosti koji je definisan kao

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (21)$$

Efektivni modul elastičnosti polazi od činjenice da se elastični pomeraji dešavaju na oba mesta, kod uzorka sa Jungovim modulom  $E$  i Poasonovim odnosom  $\nu$ , kao i kod indentera sa konstantama elastičnosti  $E_i$  i  $\nu_i$ .

Jednačina (20) je vrlo univerzalnog karaktera koja se primenjuje na svaki odnosimetrični indenter. Iako proističe samo u slučaju elastičnog kontakta, naknadno se pokazalo da se uspešno primenjuje i kod elastično-plastičnog kontakta [117].

### **6.2.1 Izračunavanje korekcionog faktora $\beta$**

Kod prvobitne metode za merenje tvrdoće i modula, bezdimenzionalni parametar  $\beta$  je uzimao vrednost jedinice. Uobičajeno je da se parametar  $\beta$  uzima za proračun kod poremećaja koji su nastali kao nedostatak simetričnosti za piramidalne indenterne.

Korekcionni faktor  $\beta$  koji se pojavljuje u jednačini (20) ima veoma važnu ulogu kod tačnih merenja svojstava. Vrednost ove konstante na osnovu iste jednačine utiče na modul elastičnosti, tvrdoću zbog površine indentera, i funkciju površine koja može imati grešku ako je korišćena neispravna vrednost za  $\beta$ . Ukoliko nije dobro poznat parametar  $\beta$ , dovodi se u pitanje tačnost izmerenih vrednosti za  $H$  i  $E$ .

Za slučaj male deformacije elastičnog materijala pomoću krutog odnosimetričnog utiskivača glatkog profila,  $\beta$  parametar je tačno jednak jedinici ( $\beta=1$ ), što se dešava sa deformacijom koja je postignuta indenterom čija je polovina ugla  $\phi$  blizu  $90^\circ$ . Međutim, kako se eksperimenti sa indentacijom u stvarnosti izvode sa nesimetričnim indenterima i uključuju velike deformacije, druge vrednosti za faktor  $\beta$  se prisvajaju.

Značaj korekcionog faktora je prvo prepoznat od strane Kinga koji je koristio numeričke metode za ispitivanje načina delovanja geometrija koje nisu kružne na elastičnu kontaktanu čvrstoću materijala koji se testiraju sa krutim, zaravnjenim ivicama indentera. King je otkrio da je za indenterne sa kvadratnom osnovom  $\beta=1,012$ , dok je kod trougaonih  $\beta=1,034$  [120]. Druga vrednost je u širokoj upotrebi za ispitivanje indentacije Berkovičevim indenterom sa trougaonim piramidalnim vrhom. Vlasak i Niks su kasnije proračunali pomoću veoma precizne metode za trougaone indenterne sa ravnim vrhovima vrednost za parametar  $\beta$  koja je bila veća i iznosila je  $\beta=1,058$  [121].

Međutim, Hendriks je na drugi način procenio vrednost parametra uočavajući raspodelu pritiska za elastičnu deformaciju kod ravnog indentera. Pretpostavljajući da je profil pritiska savršeno ravan, on je jednostavno koristio analizu za elastičnost koja je pokazala da je  $\beta=1,0055$  za Vickersov indenter (piramida sa kvadratnom osnovom) i  $\beta=1,0226$  za Berkovičev indenter [122]. Zapravo, kod Berkovičevog tipa utiskivača, može se uzeti svaka vrednost parametra  $\beta$  koja pripada opsegu 1,0226-1,085 , pri čemu se smatra da je najbolje odabrana ako je  $\beta=1,05$  [123].

### 6.3 Korekcija kod izdizanja materijala

Sa razvojem metoda indentacije od velikog je značaja poznavanje elastično-plastičnog ponašanja materijala kako bi se dobila informacija o količini njegovog izdizanja i utiskivanja prilikom ovog procesa.

Dobar doprinos za ovu vrstu istraživanja je dat od strane Čenga i Čenga, koji su koristili metode konačnih elemenata za veliki broj elastično-plastičnih materijala sa različitim svojstvima za ispitivanje njihovog izdizanja za vreme indentacije sa uglom vrha kupe od  $68^\circ$  ( $68^\circ$  je ugao između centralne linije i strane kod Vickersovog indentera; iako se taj ugao od  $70,3^\circ$  više odnosi na Berkovičev tip indentera, osnovni rezultati ovog rada se i dalje mogu primeniti) [124-126]. Ova metoda bazira na radu indentacije koji se može izmeriti na osnovu krivih opterećenja i rasterećenja. Ukoliko se sa  $W_{tot}$  označi ukupan rad indentacije (površina ispod krive opterećenja), dok je  $W_u$  rad za oporavak za vreme rasterećenja (površina ispod krive rasterećenja), oni su otkrili da je odnos za nepovratan rad u odnosu na ukupan rad jednak  $(W_{tot} - W_u) / W_{tot}$ , pri čemu on predstavlja jedinstvenu funkciju od  $E_{eff} / H$ , nezavisnu od elastično-plastičnog ponašanja. Iako su njihovi rezultati predstavljeni samo u grafičkoj formi, ova relacija se približno može prikazati kao

$$\frac{W_{tot} - W_u}{W_{tot}} \cong 1 - 5 \frac{H}{E_{eff}} \quad (22)$$

Kombinovanjem jednačina (19) i (20) i uzimajući vrednost  $\beta=1$ , dolazi se do sledeće jednačine koja uključuje  $H$  i  $E_{eff}$

$$\frac{4 P_{\max}}{\pi S^2} = \frac{H}{E_{eff}^2} \quad (23)$$

Kako se  $W_{tot}$ ,  $W_u$ ,  $P_{\max}$  i  $S$  mogu izmeriti iz podataka za silu-pomeraj, poslednje dve jednačine predstavljaju dve nezavisne relacije za  $H$  i  $E_{eff}$  koje ne uključuju direktno kontaktnu površinu. Opet, kontaktna površina može da se izračuna iz jednačine (19) za tvrdoću  $H$ . Time bi se verovatno dobila prava površina koja bi uključivala efekte izdizanja [116].

## ***7. Balističko ispitivanje, ispitivanje udarom kontrolisane energije i ispitivanje na ubod nožem***

### **7.1 Uvod**

Kompozitne strukture koje se koriste za antibalističku zaštitu mogu biti izložene različitim udarnim opterećenjima i ukoliko nisu konstruisane na odgovarajući način mogu pretrpeti katastrofalan lom. Postoje dva tipa oštećenja kod kompozitnih struktura koje se koriste za antibalističku zaštitu i koja su prouzrokovana projektilima - može doći do njihovog delimičnog proboja (deformacije) ili potpunog proboja. Oštećenje može biti u vidu potpunog proboja laminata sa balističkim projektilima koji su velikih brzina i male mase. Do prodora ne mora doći u slučaju da su udari izvedeni pomoću tečnog mlaza ili otpadaka nanetih vetrom [127].

Lomovi kod matrica koji nastaju na površinama između slojeva uzrokuju unutrašnju delaminaciju u kompozitima posle udarnog opterećenja. Udari malih brzina mogu oslabiti čvrstoću laminatnih slojeva jer dolazi do stvaranja delaminacija duž njihove debljine [128]. Lom se uglavnom ne pojavljuje kod pojedinačnog udara male brzine i kinetičke energije koje ne mogu da izazovu penetraciju. Ipak, određena oštećenja mogu da nastanu ponavljanjem udara čak i kada je njihova energija jako mala [129]. Ukupna energija udara je jednaka sumi inicijalne energije loma i energiji širenja

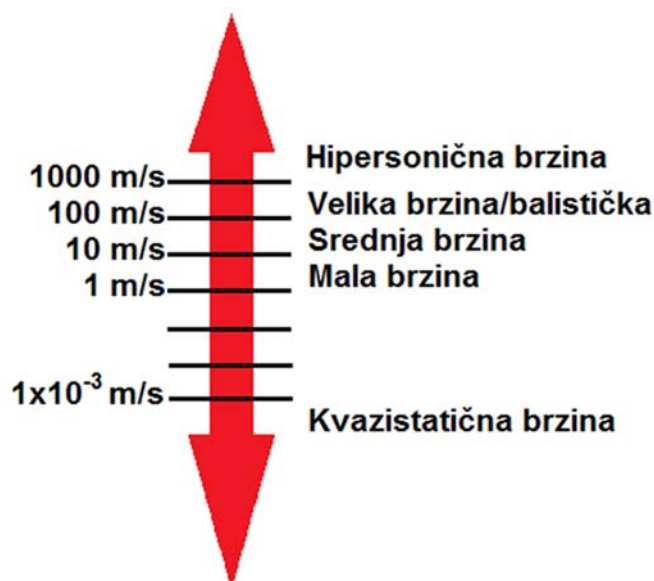


(propagacije) loma. Krti materijali poseduju velike vrednosti inicijalne energije loma i male vrednosti energije propagacije loma, dok je kod žilavih materijala obrnuto [130].

Svojstvo materijala koje definiše ponašanje materijala pri udarnom opterećenju predstavlja udarnu žilavost. Žilavost je karakteristika materijala koja opisuje u kojoj meri materijal može da podnese uticaj energije udara i energiju propagacije nastalih oštećenja. Jedna od metoda koja se koristi za ispitivanje udarne žilavosti je metoda po Šarpiju [14].

Otpornost na udar vlaknastih materijala se intenzivno proučavala zbog raznih primena tkanina i kompozita ojačanim vlaknima za zaštitnu opremu, kao i kod kompozitnih struktura za vazduhoplovstvo. Ove primene zahtevaju potpuno razumevanje njihovih mehaničkih reakcija kada su izložene normalno na udarno opterećenje [131-133].

Ispitivanja udarom se mogu podeliti u dve grupe na osnovu brzine udara i mase udarnog tela: udari malih brzina i balistički udari (Slika 42) [134,135]. Kao referentni uslov za poređenje sa ovim udarnim opterećenjima, kvazi-statički test uboda se često izvodi u laboratoriji primenom jednostavnog normalnog opterećenja pri dovoljno malim deformacijama tako da su dinamički efekti zanemarljivi. Kvazi-statičko opterećenje ubodom je zapravo uređaj koji pri konstantnoj brzini simulira udarno telo nemepljive mase pošto se ne dešava usporavanje za vreme ispitivanja [136].



Slika 42. Podela brzine udara za strana tela <sup>[137]</sup>

Udari malih brzina se vezuju za situacije kao što su automobilske nesreće i padovi krhotina sa relativno malih visina. Ispitivanje udara malih brzina može da se izvede pomoću udara slobodnog pada (kod koga je udarno telo vođeno gravitacijom), ili pomoću hidrauličkog uređaja. Kod sklopa uređaja za slobodan pad brzina može biti promenljivog karaktera, dok se kod hidrauličkog uređaja za ispitivanje podešava konstantna brzina tela koje udara [138].

Za razliku od udara malih brzina, balistički udari predstavljaju događaje velikih energija koji uključuju prenos udarnih talasa. U mnogim slučajevima će doći do loma udarenog materijala pre nego što se udarni talas odbije od njegovih granica. Balistički udari su najčešće prouzrokovani mecima ili delovima razarajuće municije. Tako je masa udarnog tela mnogo manja nego kod slučaja udara malih brzina, i udarna brzina je mnogo veća. Kod balističkog ispitivanja se velika brzina udarnog tela najčešće postiže pomoću pištolja. Kao i kod ispitivanja slobodnim padom, balistički udari se odvijaju promenljivim brzinama pošto udarno telo usporava prilikom ovog procesa [137].

Balistička otpornost tkanina ne zavisi isključivo od njihovog materijala već i od mnogih svojstava projektila. Zaštita od metaka može biti pogođena faktorima koji zavise od projektila, i u to se ubrajaju njihova masa i model, brzina, vrsta materijala od koga su napravljeni, njihov oblik i veličina, kao i njihova površina kojom udaraju. Što se tkanina tiče, veliki uticaj imaju vrsta tkanja, gustina tkanja, otpornost, krajnje izduženje, površinska čvrstoća i zaštita na svim mestima [139].

## **7.2 Definicija NIJ Standarda - 0101.04**

Svrha standarda NIJ Standard 0101.04 (Tabela 6 u nastavku) je da ustanovi minimum zahteva za izvođenje i ispitivanje balističke otpornosti zaštitne opreme za telo koja bi štitila torzo od upucavanja. Ovaj standard predstavlja generalnu obnovu standarda NIJ Standard - 0101.03, iz aprila 1987. godine, kod koga su se ažurirale oznake, kriterijumi usvajanja, ispitivanja municije, procedure i drugi detalji standarda.

Namena ovog standarda je ograničena samo na balističku otpornost, pošto on ne upućuje na ubode nožem i ubode drugim oštrim instrumentima koji predstavljaju druge vrste opasnosti.

### *7.2.1 Podela zaštitne opreme po NIJ standardu*

Zaštitna oprema za telo koja je pokrivena ovim standardom se deli na sedam klasa ili tipova koji zavise od nivoa balističke performanse. Balistički projektil u vidu metka zavisi, između ostalog, od njegovog sastava, oblika, kalibra, mase, ugla udara i brzine udara [140].

Postoji veliki niz podela za metke i čaure određenog kalibra. Zbog mogućnosti ručnog punjenja municije može se desiti da zaštitna oprema koja zadovolji standardni test ne pokaže dobar rezultat za druga punjenja istog kalibra. Generalno, može se dogoditi da pancir koji se suprotstavi određenom olovnom metku ne uspe da zaustavi druge metke istog kalibra sa drugačijim sklopom ili konfiguracijom.

Od 2000.-te godine, zaštitni pancir prsluci su odgovarajući za puno radno vreme i mogu se podeliti na tipove I, IIA, II i IIIA, koji pružaju viši nivo zaštite od metaka iz ručnog pištolja. Tip I zaštitne opreme za telo, koji se prvi put pojavio 1975.-te godine u okviru demonstracije NIJ projekta, predstavlja minimalni nivo zaštite koju bi svaki policijski ili vojni službenik (u daljem tekstu službenik) trebalo da ima. Službenici kojima je potrebna zaštita od metaka malih brzina tipa 9 mm i 40 S&W (Smith & Wesson) nose na sebi zaštitu tipa IIA. Za zaštitu od metaka velikih brzina tipa 357 Magnum i drugih metaka tipa 9 mm još većih brzina, službenici biraju zaštitnu opremu tipa II. Tip IIIA sakrivene pancirne zaštite pruža najviši nivo zaštite od metaka velikih brzina tipa 9 mm i 44 Magnum.

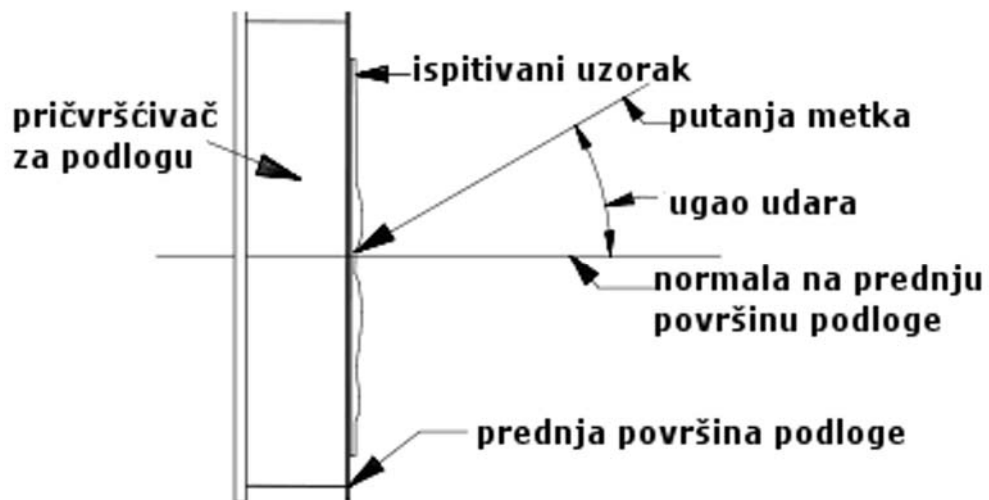
Tip IIIA zaštitne opreme je prikladan za rutinsko nošenje u mnogim situacijama, međutim on nije pogodan za upotrebu kod službenika u toplim i vlažnim klimatskim područjima gde je neophodno da se pažljivo proceni njihova primena. Tipovi zaštitne opreme III i IV štite od projektila velike snage i sa velikim oprezom se namenjuju u pažljivo planiranim situacijama kada takva vrsta pretnje opravdava njihovu upotrebu.

Podela zaštitnih panela koja omogućava antibalističku zaštitu dva ili više nivoa NIJ standarda na različitim mestima panela treba da ima najmanju balističku zaštitu na bilo kojoj lokaciji na panelu [140]. Pancir prsluk se sastoji iz dva zaštitna panela (Slika 43).



Slika 43. Zaštitni paneli za pancir prsluke <sup>[141]</sup>

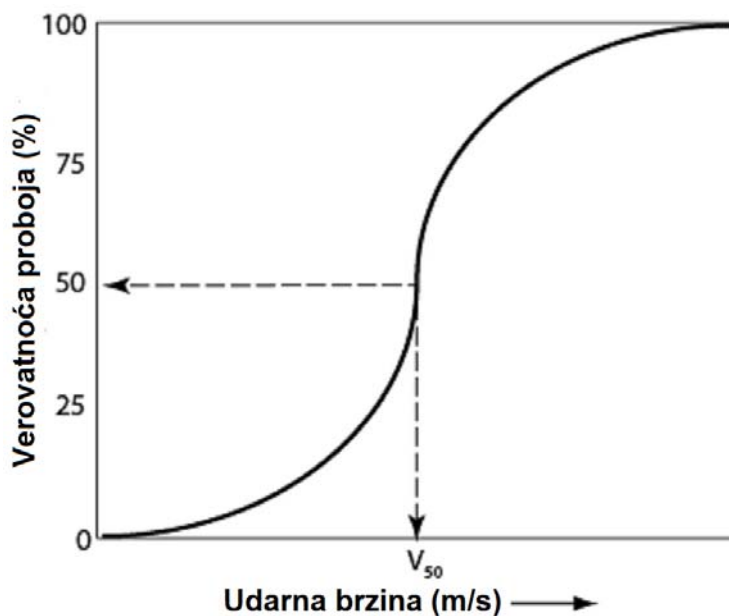
Ugao udara metka predstavlja ugao koji pravi putanja metka i normala na prednju površinu podloge kao što je prikazano na Slici 44.



Slika 44. Ugao udara metka <sup>[140]</sup>

### 7.3 Balistički test

Balistička otpornost kompozita se procenjuje na osnovu  $V_{50}$  verovatnoće.  $V_{50}$  test predstavlja statističko ispitivanje koje je usavršeno od strane američke vojske za ispitivanje teškog naoružanja.  $V_{50}$  ispitivanje eksperimentalno određuje brzinu pri kojoj metak ima 50% verovatnoću da probije metu koja se ispituje. Fundamentalni koncept ove teorije se bazira na zavisnosti verovatnoće proboja u odnosu na udarnu brzinu projektila. Povezanost između projektila i zaštite zadovoljava matematičke uslove raspodele verovatnoće, tj. za male brzine verovatnoća se približava nuli dok se za velike brzine približava jedinici i između ova dva ekstrema verovatnoća raste sa porastom brzine. Kada se u modelu opisuje fizičko ponašanje, verovatnoća se opisuje Gausovom ili normalnom raspodelom. Verovatnoća proboja je prikazana na Slici 45 [142].



Slika 45. Dijagram zavisnosti verovatnoće proboja od udarne brzine projektila [142]

Tabela 6. NIJ Standard - 0101.04 <sup>[140]</sup>

Tip zaštite	Seriya	Tip metka	Težina metka	Referentna brzina ( $\pm 30$ ft/s)	Udar u zaštitu pod uglom od 0°	Maksimalna dubina penetracije	Udar u zaštitu pod uglom od 30°	Broj pucanja po panelu	Broj pucanja po uzorku zaštite	Broj pucanja po kalibru	Ukupan broj pucanja
<b>I</b>	1	.22 caliber LR LRN	2,6 g 40 gr.	329 m/s (1080 ft/s)	4	44 mm (1,73 in)	2	6	12	24	48
	2	.380 ACP FMJ RN	6,2 g 95 gr.	322 m/s (1055 ft/s)	4	44 mm (1,73 in)	2	6	12	24	
<b>IIA</b>	1	9 mm FMJ RN	8,0 g 124 gr.	341 m/s (1120 ft/s)	4	44 mm (1,73 in)	2	6	12	24	48
	2	40 S&W FMJ	11,7 g 180 gr.	322 m/s (1055 ft/s)	4	44 mm (1,73 in)	2	6	12	24	
<b>II</b>	1	9 mm FMJ RN	8,0 g 124 gr.	367 m/s (1205 ft/s)	4	44 mm (1,73 in)	2	6	12	24	48
	2	357 Mag JSP	10,2 g 158 gr.	436 m/s (1430 ft/s)	4	44 mm (1,73 in)	2	6	12	24	
<b>IIIA</b>	1	9 mm FMJ RN	8,2 g 124 gr.	436 m/s (1430 ft/s)	4	44 mm (1,73 in)	2	6	12	24	48
	2	44 Mag SJHP	15,6 g 240 gr.	436 m/s (1430 ft/s)	4	44 mm (1,73 in)	2	6	12	24	
<b>III</b>	1	7,62 mm NATO FMJ	9,6 g 148 gr.	847 m/s (2780 ft/s)	6	44 mm (1,73 in)	0	1	12		12
<b>IV</b>	2	.30 caliber M2 AP	10,8 g 166 gr.	878 m/s (2880 ft/s)	1	44 mm (1,73 in)	0	1	2	2	2
<b>Specijalno</b>	*	*	*	*	*	44 mm (1,73 in)	*	*	*	*	*

\* - Definiše korisnik

## 7.4 Definisanje ukupne energije projektila pri proboju

Balističko ponašanje projektila koji se ne deformišu pri udaru je lakše predvideti od onih koji se deformišu. Iako proboj projektila kroz višeslojni kompozit predstavlja složen proces, ova informacija nije potrebna za zaustavljanje projektila koji se ne deformišu. Model koji predviđa zaštitu od projektila je predstavljen 1993. godine od strane Van Gorpa i saradnika [143]. Ovaj model polazi od empirijskih  $V_{50}$  rezultata zaštite u vidu Dyneema tkanine od delova (fragmenata) projektila različitih veličina. Rezultati ovih testova su potvrdili da je energija apsorpcije delova direktno povezana sa njihovom udarnom površinom (koja ima jako dobro definisan odnos sa težinom fragmenta po dizajnu Nato Stanag 2920). U sledećem modelu (**F**ragment **S**imulating **P**rojectiles model, FSP model), udarna površina predstavlja projekciju duž ose fragmenta.

Opisana relacija se može aproksimirati sledećom jednačinom

$$E_{abs} / S = AD \times c \quad (24)$$

pri čemu je

$E_{abs}$  - apsorbovana energija u Džulima

$S$  - udarna površina projektila u  $\text{mm}^2$

$AD$  - površinska gustina balističkog panela u  $\text{kg/m}^2$

$c$  - konstanta balističkog materijala koja predstavlja nagib krive.

Iako postoje određena odstupanja kod ovog linearnog fitovanja, ova aproksimacija je zadovoljavajuća s obzirom da je devijacija  $< 10\%$  za kombinaciju mase fragmenata i površinske gustine zaštitnog panela koji se koriste u praksi. U ovom modelu su doprinosi svih slojeva zaštite isti, i potrebna su samo tri parametra za dizajniranje zaštite protiv ovih projektila: masa i brzina projektila i konstanta materijala za antibalističku zaštitu.

Opisani model se uspešno koristi kod predviđanja delovanja vlaknastog oblika zaštite, ali i kod drugih tipova zaštite koje uključuju i čelik i koje se koriste protiv fragmenata koji potiču od eksplozivne granate. FSP model predstavlja model

fenomenološke prirode, i ne objašnjava u potpunosti balističke rezultate, ali se pokazao kao pouzdan za procenu nivoa zaštite protiv fragmenata kod upredenih tkanina, unidirekzione fleksibilne i teške zaštitne opreme [4].

Mnogi meci ispaljeni iz pištolja ili drugog oružja će se deformisati pri zaustavljanju u zaštitnoj opremi. Takvim mecima, između ostalih, pripadaju .357 Magnum i 9 mm FMJ Parabellum. Kod projektila koji se deformišu mora se uzeti u obzir promena načina prodiranja i deformacija metka. Prvi slojevi su probijeni bez značajne deformacije projektila, dok su poslednji slojevi delimično probijeni ili u potpunosti nisu probijeni i imaju veliki stepen izvijanja.

Pri razradi modela za projekte koji se deformišu, pretpostavlja se da se posle deformacije metak ponovo ponaša kao nedeformisani projektil sa većom površinom udara. Polazi se od pretpostavke da se apsorbovana energija metka deli u tri faze:

- prva faza predstavlja projektil sa malom udarnom površinom
- deformacija metka zbog utrošene kinetičke energije
- dalje probijanje ili zaustavljanje metka sa njegovom velikom udarnom površinom.

Za upotrebu modela potrebni su sledeći parametri: masa i udarna površina projektila, udarna površina deformisanog projektila, energija koja je potrebna za deformaciju projektila i pozicija prolaza (npr. broj probijenih slojeva pre nego što je metak počeo da se deformiše). Kako bi se došlo do navedenih parametara bilo je potrebno da se izvede jako puno ispitivanja koji su imali za rezultat model sa  $V_{50}$  vrednostima za tipove metaka kao što su 9 mm, Magnums, 7.62 Nato Ball i 7.62 AK47.

Prva faza predstavlja prodor nedeformisanog projektila, sa udarnom površinom  $S_1$ , brzinom  $V_1$  i odgovarajućom kinetičkom energijom  $E_1$ . Metak probija deo balističkog panela površinske gustine  $AD_1$  i apsorbovana energija  $E_{abs1}$  je utrošena istim mehanizmom kao u jednačini (24)

$$E_{abs1} / S_1 = AD_1 \times c \quad . \quad (25)$$

U fazi deformacije metak se momentalno deformiše, i pri tome je deo njegove energije  $E_{absB}$ , utrošen u tom procesu. Pretpostavlja se da je ova energija konstantna za



određeni metak i nezavisna od njegove brzine. Posle deformacije metka, formira se njegova veća udarna površina  $S_2$ .

U trećoj fazi, metak se ponaša po navedenom modelu, ali sa većom udarnom površinom metka

$$E_{abs2} / S_2 = AD_2 \times c \quad . \quad (26)$$

Kod  $V_{50}$  verovatnoće za kompletan sistem, ukupna kinetička energija će biti apsorbovana od strane antibalističke zaštite. U modelu će energija koja ostane posle prve dve faze odgovarati  $V_{50}$  verovatnoći za deformisani metak u poslednjem delu balističkog panela. Sledi da je kinetička energija metka jednaka

$$E_1 = E_{abs1} + E_{absB} + E_{abs2} \quad (27)$$

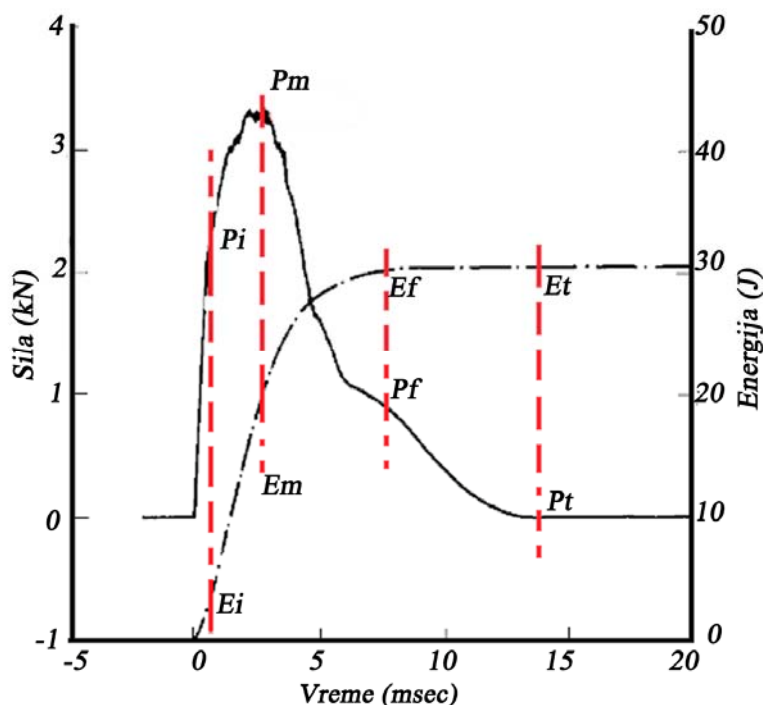
Kako bi se izračunala  $V_{50}$  verovatnoća pri određenoj površinskoj gustini ili površinska gustina pri određenoj brzini, potreban je još jedan podatak. Dve udarne površine metka se mogu izmeriti,  $c$  je konstanta materijala, dok je ukupna apsorbovana energija u tri faze jednaka kinetičkoj energiji i ukupna površinska gustina zaštitnog panela je jednaka zbiru površinskih gustina  $AD_1$  i  $AD_2$ . Neophodno je da se ustanovi tačka prelaza metka. Otkriveno je da se ona razlikuje kod fleksibilne i kompresovane antibalističke zaštite. Posle  $V_{50}$  ispitivanja potvrdilo se da se dobijeni rezultati mogu uporediti sa ispitivanjima primenjenim na unidirekzione balističke panele tipa Dyneema. Ipak, mora se imati u vidu da ovakav sistem analize nije u potpunosti tačan za balističke panele na bazi tekstila [4].

## **7.5 Prikaz rezultata pri ispitivanju udarima kontrolisane energije**

Procena udarnih oštećenja materijala je od izuzetnog značaja u automobilskoj, elektronskoj i drugim industrijama jer se time pravi njihova selekcija, kao i kontrola kvaliteta što je od velike važnosti za efikasnost i pouzdanost proizvoda. Ispitivanje u vidu proboda materijala se izvodi na uzorku ravne površine sa udaračem (strajkerom)

koji ima polusferičan vrh. Sa uređaja za ispitivanje udarom kontrolisane energije dobijaju se rezultati kao što je zavisnost sile u odnosu na pomeraj ili vreme, ili zavisnost apsorbovane energije u odnosu na pomeraj ili vreme.

Na Slici 46 je dat opšti dijagram rezultata sa uređaja za ispitivanje udarom kontrolisane energije. Kriva za silu se do početne tačke ponaša linearno (početna sila-incipient load -  $P_i$  i energija -  $E_i$ ). Kod tekstilnih kompozita, do ove tačke kompozit trpi veoma male elastične deformacije i ta zona predstavlja elastičnu zonu. Posle te tačke dolazi do promene nagibe krive za silu, i njenim povećanjem kao i povećanjem apsorbovane energije dolazi do pojave trajnih deformacija. Zatim nastupa maksimum sile (maximum load -  $P_m$ ) kao i odgovarajuća apsorbovana energija za tu silu -  $E_m$ . Posle ove tačke dolazi do naglog pada sile i pojave porasta delaminacije sa porastom apsorbovane energije, sve do tačke kada nastupa prelom (failure load -  $P_f$  i odgovarajuća energija -  $E_f$ ). Kako se proces ispitivanja udarom privodi kraju, sila postaje jednaka nuli ( $P_t = 0$ ), dok energija u ovoj tački predstavlja ukupnu (totalnu) energiju apsorbovanu u kompozitu -  $E_t$ , koja postiže na kraju konstantnu vrednost [144,145].



Slika 46. Tipična kriva rezultata sa uređaja za ispitivanje udarom: sila - vreme - apsorbovana energija <sup>[144]</sup>

## 7.6 Definicija NIJ Standarda - 0115.00

Svrha standarda NIJ Standard 0115.00 je da se ustanovi minimum zahteva za ispitivanje otpornosti zaštitnih prsluka za torzo na rasecanje i ubode. Ovaj standard bazira na tehničkom radu koji su uradile mnoge organizacije poput Police Scientific Development Branch u Velikoj Britaniji i National Institute of Standards and Technology i njihovi podizvođači u Sjedinjenim Američkim Državama [146].

Karakteristike noža, koji predstavlja pretnju, zavise od njegove oštine, šiljatosti, stila, dizajna ručke i sečiva, ugla napada, fizičke kondicije napadača i njegove veštine. Zbog promene ovih parametara i raznih situacija, može se dogoditi da zaštita koja savlada sečivo koje se ispituje ne pruži otpor nožu drugog dizajna pod sličnim uslovima ili da se to dogodi sa istim nožem istog dizajna ako se promene drugi parametri napada.

U ovom standardu se obrađuju pretnje čiji su udari zadati rukom sa instrumentima oštih ivica i/ili šiljatim instrumentima čiji se vrhovi nalaze blizu centralne linije stisnute pesnice koja drži oružje. Oružje kojim se ne rukuje na ovaj način, kao što su sekire, sekirice, rakljasti čekići, keseri i slično kod kojih opasne ivice oružja nisu blizu linije delovanja pesnice, nije obuhvaćeno ovim standardom. Dok zaštitna oprema osigurava neki skromni nivo zaštite od nabrojanih oružja, njihova brzina udara, energija, i kontaktne površine su u većini slučajeva veće nego što je predviđeno ovim standardom.

Test protokol zahteva da sečivo noža ili šiljak udari u uzorak zaštitnog oklopa sa dva različita energetska nivoa za svaki dati nivo energije. Kod prvog energetskog nivoa, poznatijem kao „E1”, maksimalna dopuštena penetracija sečiva ili šiljka je 7 mm (0,28 in). Ovakav limit penetracije je određen putem istraživanja koje ukazuje da bi unutrašnje povrede organa bile zanemarljive pri dubini uboda od 7 mm (0,28 in). Test protokol potom zahteva dodatno ispitivanje gde se kinetička energija sečiva noža ili šiljka povećava za 50%. Na ovom višem energetskom stanju, poznatijem kao „E2”, maksimalna dopuštena penetracija sečiva ili šiljka je 20 mm (0,79 in). Ovo dodatno ispitivanje je potrebno kako bi se garantovale odgovarajuće mogućnosti za bezbednost u dizajnu zaštitnog oklopa.

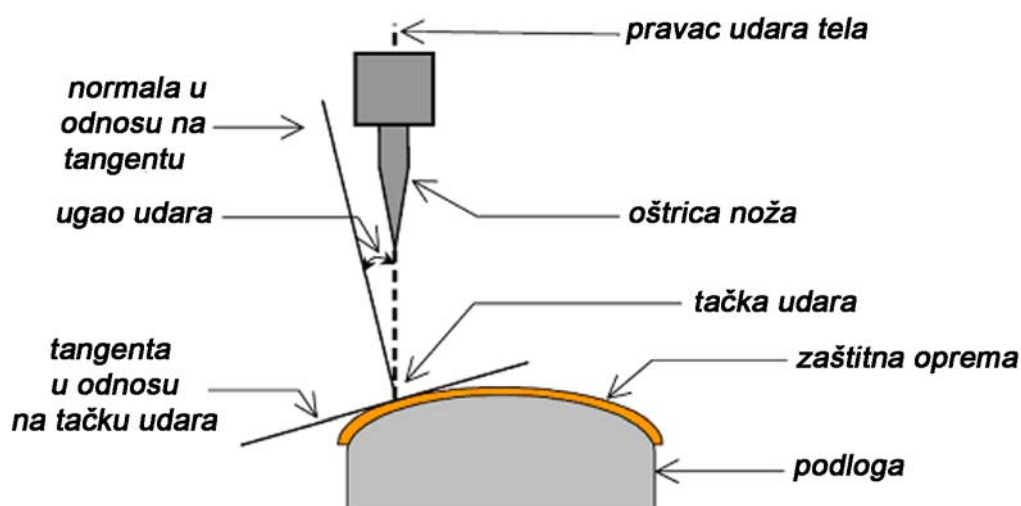
U Tabeli 7 su opisana tri nivoa zaštite telesne zaštitne opreme za otpornost na ubod.

Tabela 7. Podela nivoa zaštite na osnovu udarne energije <sup>[146]</sup>

Nivo zaštite	„E1” udarna energija		„E2” udarna energija	
	J	ft·lbf	J	ft·lbf
1	24±0,50	17,7±0,36	36±0,60	26,6±0,44
2	33±0,60	24,3±0,44	50±0,70	36,9±0,51
3	43±0,60	31,7±0,44	65±0,80	47,9±0,59

Kod Nivoa zaštite 1, telesni oklop štiti od opasnosti malih energija čija je udarna energija 24 J (17,7 ft·lbf). Vrednost energije naknadnog ispitivanja za ovaj nivo je 36 J (26,6 ft·lbf). Za Nivo zaštite 2 telesni oklop štiti od pretnji srednje energije sa udarnom energijom od 33 J (24,3 ft·lbf), pri čemu je energetska stanje naknadnog ispitivanja za ovaj nivo 50 J (36,9 ft·lbf). Nivo zaštite 3 štiti od visokoenergetskih pretnji udarne energije od 43 J (31,7 ft·lbf), sa energetska stanjem naknadnog ispitivanja za ovaj nivo od 65 J (47,9 ft·lbf).

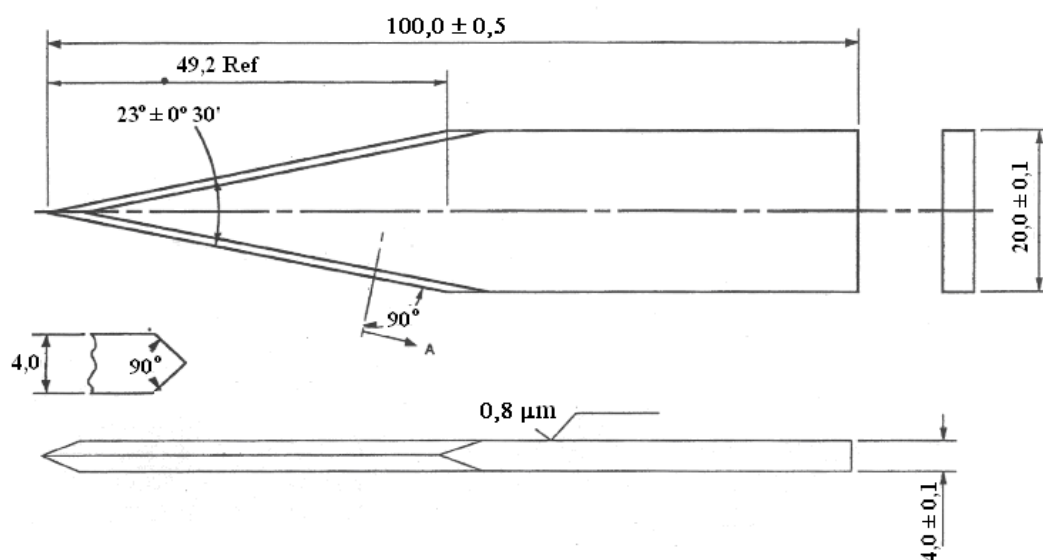
Šematski prikaz uboda nožem na kome su prikazani odgovarajući parametri je prikazan na Slici 47.



Slika 47. Šematski prikaz uboda nožem <sup>[146]</sup>

Dva tipa inženjerskog sečiva noža u ovom standardu su dizajnirana da predstavljaju dve vrste oružja oštih ivica koje se koristi u napadima. Jedna vrsta predstavlja tipični mali nož koji se označava kao P1 sečivo noža u ovom standardu. Drugo sečivo noža predstavlja učinak većih sečiva u stilu komandosa ili većih kuhinjskih noževa i označava se kao S1 sečivo noža u ovom standardu. Zajednička karakteristika oba sečiva noža je zašiljeni vrh i čvrsta osnova. Sečivo P1 je tanje i ima jednu ostru ivicu, dok je sečivo tipa S1 deblje i ima dve oštre ivice [146].

U ispitivanju na ubod nožem u okviru ove disertacije, koristio se nož tipa S1. Tehnički crtež ovog noža je dat na Slici 48.



Slika 48. Tehnički crtež noža sa sečivom tipa S1 [146]

# EKSPERIMENTALNI DEO

## *1. Uvod*

Ukupno je izvedeno šest vrsta različitih eksperimenata, kod kojih su korišćene metode elektropredenja, dinamičko-mehanička analiza, balistička ispitivanja, ispitivanja udarom kontrolisane energije, nanoindentacija i ispitivanja na ubod nožem. Tehnike koje su se koristile za karakterizaciju uzoraka, između ostalih, bile su optička i skenirajuća elektronska mikroskopija i njihova analiza u Image-Pro Plus programskom paketu.

Uzorci su bili *p*-aramidne lamine (Kolon i Twaron tipa) koje su se impregnisale 10 mas.% PVB/etanol rastvorom sa različitim vrstama ojačanja koja su bila u vidu vlakana i čestica. Vlakna koja su služila kao ojačanja su bila PVB-SiO<sub>2</sub> elektroispredena vlakna. Čestice koje su služile kao ojačanja su bila u čistom obliku ili su bile hemijski tretirane zbog njihove bolje disperzije i formiranja veza sa PVB matricom. Kao ojačanja su se koristile sledeće čestice: silika (SiO<sub>2</sub>) - čista i modifikovana, višeslojne (MWCNT) i jednoslojne (SWCNT) ugljenične nanocevi - čiste i oksidovane, volfram disulfid (WS<sub>2</sub>), i hibridi oksidovane ugljenične nanocevi/modifikovana silika (o-MWCNT/mSiO<sub>2</sub> i o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub>).

Uzorci ovih kompozitnih struktura su se pripremali sa ciljem unapređenja njihovih mehaničkih karakteristika kroz pomenute vrste ispitivanja.

## *2. Dobijanje PVB-SiO<sub>2</sub> vlakana metodom elektropredenja*

Silika nanočestice su se dodavale u različitim sadržajima u 10 mas.% rastvor PVB praha (Mowital B75H, Kuraray Specialities Europe) u etanolu (Zorka Pharma, Šabac). Rastvor se neprekidno mešao na magnetnoj mešalici 24 sata, a potom 15 minuta ultrazvučno tretirao zbog dispergovanja SiO<sub>2</sub> čestica. Za eksperimente se koristio PVB rastvor bez silika čestica, kao i sa njima (pri čemu su čestice bile modifikovane ili nemodifikovane AMEO silanom, u različitim sadržajima). U eksperimentima je korišćen komercijalni nano SiO<sub>2</sub> prah (Aerosil 380, Evonik- Degussa) sa specifičnom površinom 380±30 m<sup>2</sup>/g i srednjom veličinom primarnih čestica od oko 7 nm. Raspodela veličina čestica početnih silika prahova pokazala je prisustvo primarnih

agregata prosečne veličine od 398 nm do 577 nm, kao i sekundarnih agregata (aglomerata) sa prosečnom veličinom čestica od 1,781  $\mu\text{m}$ .

Odgovarajuća modifikacija površine silika nanočestica se izvodila upotrebom AMEO silana,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ , pri čemu je došlo do hidrolize silana i gubitka alkoksi grupa zbog njihove reakcije sa hidroksilnim grupama na površini silika čestica. Modifikacija je započela dodavanjem silana u smeši 95 mas.% etanol-5 mas.% voda kako bi se postigla koncentracija od 2 mas.% AMEO silana. Proces hidrolize i formiranja silanola je trajao oko 10 minuta. Posle dodatka silika nanočestica rastvor se homogenizovao na magnetnoj mešalici 30 minuta. Da bi se poboljšala disperzija nanočestica, za dispergovanje je korišćena ultrazvučna sonda (Ultrasonics Vibra Cell, VCX 750, 20 kHz, amplituda - 50 %) sa Ti-sondom u pulsnom režimu od 1s i efektivnom vremenskom intervalu od 90 minuta. Potom se rastvor centrifugao 30 minuta pri brzini od 3000 obrtaja u minuti. Posle centrifugiranja, čestice su bile nataložene na dnu kivete. Čestice su zatim bile isprane etanolom i sušene u sušnici na 110 °C. Isti princip modifikacije silika nanočestica se koristio i u narednim eksperimentima.

Istraživao se uticaj procesnih parametara elektropredenja koje su činili primenjeni napon i protok rastvora. Set eksperimenata se izvodio pri naponima od 16, 20, 24, 28 i 30 kV, pri čemu je protok rastvora sve vreme bio  $Q = 1 \text{ mL/h}$ . Kod druge serije eksperimenata protoci rastvora su bili 0,2 , 0,4 , 0,6 i 0,8 mL/h, dok je primenjeni napon imao vrednost  $V=20 \text{ kV}$ . U toku procesa elektropredenja proizvedena nanovlakna su se deponovala na ravnu aluminijumsku foliju koja je bila u službi kolektora. U svim slučajevima je rastojanje između vrha šprica i kolektora bilo  $h = 10 \text{ cm}$ .

Multiaksijalne aramidne lamine (Martin Ballistic Mat, Ultratex, Srbija) su bile *p*-aramidnog tipa vlakana Twaron (Teijin Aramid).

Nemodifikovane silika nanočestice su ubačene u PVB rastvor (10 mas.%) i mešane na magnetnoj mešalici 24 sata da bi se potom ultrazvučno mešale 15 minuta zbog dobre disperzije u rastvoru.

Tri uzorka multiaksijalnih *p*-aramidnih lamina (tipa Twaron) su bile impregnisane sa PVB rastvorom i elektroispredena PVB-SiO<sub>2</sub> vlakna su bila direktno deponovana na tkanine za vreme procesa elektropredenja (Slika 49). Dimenzije svake tkanine su bile 29,7 cm x 21 cm, sa prosečnom težinom od 40g. Vlakna su u sebi imala

18 g PVB praha i 9 g silika nanočestica (oba sadržaja su bila rastvorena u PVB/etanol rastvoru) i deponovana na aramidne tkanine. Protok PVB/SiO<sub>2</sub> rastvora za proces elektropredenja je bio  $Q=50$  mL/h, dok se vrednost napona održavala na  $V=30$  kV (Slika 49).



Slika 49. *p*-aramidne lamine deponovane PVB-SiO<sub>2</sub> vlaknima

Aramidne tkanine sa deponovanim PVB-SiO<sub>2</sub> vlaknima su bile presovane u presi N 840 D Hix Digital Press (Hix, Corp., USA), na temperaturi od 170 °C u trajanju od 30 minuta i pod pritiskom od 4 bara. Tkanine su potom bile dodatno presovane u P-125 presi (170 °C, 10,6 MPa) u trajanju od dva sata. Nakon toga se pritisak povećao na 20,6 MPa u narednih sat vremena.

### ***3. Dobijanje aramidnih uzoraka sa SiO<sub>2</sub> nanočesticama za ispitivanje dinamičko-mehaničkom analizom***

Kod eksperimenta za ispitivanje DMA, *p*-aramidne multiaksijalne lamine sa poliuretanom (Kolon lamine proizvođača Martin Ballistic Mat, Ultratex, Srbija) su bile impregnisane poli(vinil butiral) (PVB)/etanol rastvorom sa različitim koncentracijama. Količina PVB-a se impregnisala u laminu sa koncentracija od 10, 15 i 20 mas.% u odnosu na njenu težinu. Kako su slojevi lamina pojedinačno bili teški 10g, po svakom sloju je bilo 1g, 1,5g ili 2g u zavisnosti od pomenutih koncentracija.

Kod svih eksperimenata je u rastvoru bilo 10 mas.% PVB-a u etanolu. U drugoj seriji uzoraka su se čiste silika nanočestice dodavale u PVB/etanol rastvor sa različitim sadržajem od 10, 30 i 50 mas.% SiO<sub>2</sub> u odnosu na PVB. Sve impregnisane aramidne tkanine su ostavljene da se suše 24 sata zbog isparavanja etanola. Aramidni uzorci su se



sastojali od četiri sloja lamina koje su bile presovane u N 840 D Hix digitalnoj presi (Hix, Corp.,USA) na temperaturi od 170 °C i pod pritiskom od 4 bara. Presovanje se radilo okretanjem uzoraka u ukupnom trajanju od oko pola sata (tačnije 2×999s).

#### ***4. Dobijanje uzoraka za balističko ispitivanje hibridnih termoplastičnih kompozita sa silika nanočesticama***

Za balistička ispitivanja su se koristile multiaksijalne *p*-aramidne tkanine (Martin Ballistic Mat, Ultratex, Srbija) sa vlaknima tipa Twaron (Teijin Aramid). Prvo su sve tkanine bile impregnirane sa rastvorom  $\gamma$ -aminopropil trietoksisilana (AMEO silana) u etanolu. Impregnirane tkanine su se sušile na sobnoj temperaturi 24 sata zbog isparavanja etanola. Potom su dva uzorka bila impregnirana sa rastvorom PVB/etanol dok su preostala dva uzorka impregnirana sa istim rastvorom ali sa dodatkom 30 mas.% silika nanočestica modifikovanih AMEO silanom.

Zbog isparavanja etanola, tkanine su se sušile 24 sata. Kompresovani kompozitni uzorci su se presovali u N 840 D Hix digitalnoj presi (Hix, Corp., USA) na temperaturi od 170 °C i pod pritiskom od 4 bara u trajanju od 60 minuta. Tkanine su bile dodatno presovane u P-125 presi (170 °C, 8,2 MPa) u trajanju od 30 minuta. Kompozitni uzorci u fleksibilnoj varijanti su bili prišiveni lakim poliesterskim koncem (Korteks, Turska). Kompresovani uzorci su se sastojali od 17 komada tkanina, dok su uzorci u fleksibilnoj varijanti imali 16 komada tkanina.

#### ***5. Dobijanje aramidnih uzoraka sa različitim tipovima ojačanja za ispitivanje udarom kontrolisane energije***

Za ispitivanje udarom kontrolisane energije koristile su se multiaksijalne aramidne lamine (Martin Ballistic Mat, Ultratex, Srbija) sa *p*-aramidnim tipom vlakana Kolon (Heracron, Kolon Industries, Inc., Korea). Svaka lamina se sastojala od četiri sloja snopova vlakana različite orijentacije: + 45° , 0° , 90° i - 45° (podaci dobijeni od Martin Ballistic Mat-a). U unutrašnjosti su vlakna bila impregnirana poliuretanskim filmom (Desmopan, Bayer) i pričvršćena lakim poliesterskim koncem (Korteks,

Turska). Jedna Kolon lamina je bila sadržaja 95 mas.% aramidnih vlakana i 5 mas.% poliuretana.

Za modifikaciju površine aramidnih lamina se koristio  $\gamma$ -aminopropiltrioksisilan, Dynasytan® AMEO  $((C_2H_5O)_3SiC_3H_6NH_2$ , Degussa-Evonik). Polimerni prah poli (vinil butiral), PVB (Mowital B60H, Kuraray Specialities Europe) i apsolutni etanol (Zorka Pharma, Šabac) su korišćeni za pripremu rastvora PVB-a. Za ispitivanje udarom kontrolisane energije, 10 mas.% rastvor PVB-a u etanolu je korišćen u eksperimentima.

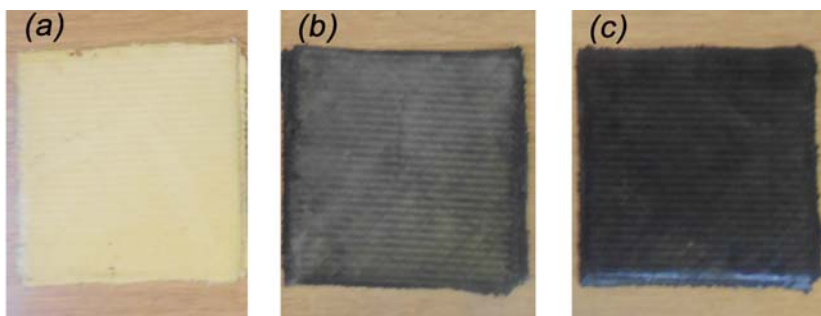
### **5.1 Dobijanje aramidnih uzoraka sa četiri sloja Kolon lamina ojačanih ugljeničnim nanocevima**

Kod uzoraka sa četiri sloja lamina Kolon tipa, višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT; Cheap Tubes Inc, USA) su prvo bile dodate u etanol u koncentracijama od 0,5 i 1 mas.%, gde je odnos MWCNT/PVB bio 0,005 i 0,01 , redom. Spoljašnji prečnik MWCNT je bio 13-18 nm, dok se njihova dužina kretala u rangu 3-30  $\mu$ m. Rastvor MWCNT-etanol je ultrazvučno dispergovan u trajanju od 30 minuta kako bi se postigla odgovarajuća disperzija ugljeničnih nanocevi. Posle ovog procesa, smeša etanol-MWCNT je bila dodata u 20 mas.% rastvor PVB-a u etanolu zbog stvaranja 10 mas.% PVB rastvora koji se mešao na magnetnoj mešalici u toku noći. Na Slici 50 je prikazana razlika između PVB/etanol rastvora sa MWCNT i MWCNT-etanol smeše kod koje se posle izvesnog vremena napravio talog MWCNT. Nasuprot tome, MWCNT se dobro disperguju u PVB/etanol rastvoru i stabilnost ovog rastvora je dugotrajna [147]. Ostvarena je dobra disperzija MWCNT u PVB rastvoru zbog čega nije bila neophodna modifikacija nanocevi i pošto se modifikovala površina Kolon tkanina sa AMEO silanom.



Slika 50. Rastvor MWCNT/PVB/etanol (levo) i MWCNT-etanol smeša sa istim sadržajem MWCNT (desno) <sup>[148]</sup>

Ukupna težina četiri sloja Kolon lamina je bila 40 g i unapred je definisan odnos PVB/lamina koji je bio 0,2 (20 mas.% PVB-a, 8 g). Svi kompoziti su bili impregnisani sa 80 g PVB/etanol rastvorom (72 g etanola i 8 g PVB-a) i odgovarajućom MWCNT koncentracijom (0, 0,5 ili 1 mas.% u odnosu na PVB). Impregnisale su se obe strane lamine sa odgovarajućim rastvorima posle čega su se sušile 24 sata zbog isparavanja etanola. Oni su potom bili kompresovani u presi (N 840 D Hix Digital Press) pod pritiskom od 3 bara, u trajanju od 30 minuta i na temperaturi od 170 °C. Na kraju, posle potpunog isparavanja etanola, ukupni PVB sadržaj u kompozitu je bio 17 mas.%, dok su sadržaji aramida i poliuretana bili 79 mas.% i 4 mas.%, redom. Za kompozite koji su u sebi imali sadržaj MWCNT, ovi odnosi su se neznatno menjali zbog prisustva nanocevi (MWCNT/PVB odnos je bio 0,005 ili 0,01). Posle kompresovanja, dimenzije kompozitnih uzoraka su bile 15 cm × 15 cm, dok je njihova debljina iznosila 2,1 mm (Slika 51).



Slika 51. Četvoroslojni kompozitni Kolon uzorci: (a) Kolon/PVB; (b) Kolon/PVB/0,5 mas.% MWCNT; (c) Kolon/PVB/1 mas.% MWCNT

Nazivi svih kompozitnih uzoraka su navedeni u Tabeli 8.

Tabela 8. Naziv i priprema kompozitnih uzoraka

Br.	Naziv uzorka	Priprema uzorka
1	Kolon/PVB	uzorak impregnisan sa PVB rastvorom
2	Kolon/AMEO/PVB	uzorak impregnisan sa AMEO silan i PVB rastvorima
3	Kolon/PVB/0,5 mas.% MWCNT	uzorak impregnisan sa 0,5 mas.% MWCNT/PVB rastvorom
4	Kolon/PVB/1 mas.% MWCNT	uzorak impregnisan sa 1 mas.% MWCNT/PVB rastvorom
5	Kolon/AMEO/PVB/0,5 mas.% MWCNT	uzorak impregnisan sa AMEO silan i 0,5 mas.% MWCNT/PVB rastvorima
6	Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT	uzorak impregnisan sa AMEO silan i 1 mas.% MWCNT/PVB rastvorima

Uzorci odgovarajućih veličina za dalje karakterizacije su bili isečeni iz kompozitnih panela - zbog dinamičko-mehaničke analize, skenirajuće elektronske mikroskopije i ispitivanja udarom kontrolisane energije.

## **5.2 Dobijanje aramidnih uzoraka sa jednim slojem Kolon lamine sa različitim tipovima ojačanja**

Ugljenične nanocevi, MWCNT, (Cheap Tubes Inc., USA), silika nanočestice, SiO<sub>2</sub>, (Evonik-Degussa, Aerosil 380) i volfram disulfid, WS<sub>2</sub>, (NanoLub R WS<sub>2</sub>, NanoMaterials) su ultrazvučno dispergovani u rastvoru etanola. Sva ojačanja (SiO<sub>2</sub>, MWCNT i WS<sub>2</sub>) su se koristila u nemodifikovanom obliku.

Masa jedne Kolon lamine je bila 4,5 g i za impregnisanje se koristio 10 mas.% rastvor PVB-a u etanolu. Količina PVB-a u odnosu na težinu lamine je bila 20 mas.%. Kod četiri uzorka, lamine su prvo bile impregnisane rastvorom AMEO silan/etanol radi modifikacije njihovih površina. Modifikacija se izvodila sa 2 mas.% rastvorom AMEO

silana u etanolu. Rastvor se mešao 10 minuta na magnetnoj mešalici zbog hidrolize AMEO silana. Lamine su se sušile 24 sata nakon impregnisanja.

Procenat sadržaja ojačanja SiO<sub>2</sub>/PVB je bio 10 mas.% dok su sadržaji WS<sub>2</sub>/PVB i MWCNT/PVB u oba slučaja bili 1 mas.%. Da bi se poboljšala disperzija i deaglomeracija ojačanja, korišćena je ultrazvučna sonda (Ultrasonics Vibra Cell, VCX 750, 20 kHz, amplituda - 50 %) sa Ti-sondom u pulsnom režimu od 1s i efektnom vremenskom intervalu od 30 minuta. Posle procesa dispergovanja odgovarajuća ojačanja u etanolu su dodata u 20 mas.% rastvor PVB-a u etanolu kako bi se napravio 10 mas.% PVB/etanol rastvor. Novonastali rastvor se preko noći mešao na magnetnoj mešalici čime je postignuto dobro dispergovanje ojačanja. Nakon toga su uzorci impregnisani različitim rastvorima sa obe strane *p*-aramidne lamine.

## ***6. Dobijanje PVB filmova sa različitim tipovima ojačanja za ispitivanje nanoindentacijom***

Kod pripreme CNT/SiO<sub>2</sub> hibridnih nanočestica, karboksilnom kiselinom funkcionalizovane (oksidovane) ugljenične nanocevi (CNT-COOH) su graftovane na amino-modifikovane silika nanočestice (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>). Modifikacija SiO<sub>2</sub> nanočestica (mSiO<sub>2</sub>) se izvodila silanizacijom sa  $\gamma$ -aminopropiltrioksisilanom (AMEO silanom) u toluenu (Lachema, Czech Republic). Jedna grupa CNT-COOH nanocevi se sastojala od višeslojnih ugljeničnih nanocevi (MWCNT) koje su bile sintetizovane u smeši koncentrovane azotne i koncentrovane sumporne kiseline, dok je druga grupa imala oksidovane jednoslojne ugljenične nanocevi (o-SWCNT, Cheap Tubes Inc., USA) koje su proizvedene metodom hemijske depozicije iz parne faze. Spoljašnji prečnik o-SWCNT je bio 1-2 nm, dok se njihova dužina kretala u opsegu 3-30  $\mu$ m. Funkcionalni sadržaj o-SWCNT je bio 2,20 mas.%. Procenat sadržaja svih ojačanja je bio 1 mas.% u odnosu na sadržaj PVB-a i svi su bili dispergovani u rastvoru etanola u ultrazvučnom kupatilu (Bandelin Sonorex) u trajanju od dva sata. Posle ovog procesa odgovarajuća ojačanja u etanolu su dodata u 20 mas.% rastvor PVB-a u etanolu kako bi se napravio 10 mas.% PVB/etanol rastvor. Nastali rastvor se preko noći mešao na magnetnoj mešalici čime je postignuto dobro dispergovanje ojačanja. mSiO<sub>2</sub> i o-SWCNT su sat vremena bili odvojeno dispergovani u etanolu u ultrazvučnom kupatilu. Potom su se oba

ojačanja stavila u istu posudu sa etanolom i mešala 24h na magnetnoj mešalici zbog formiranja hibrida.

U eksperimentu je nekoliko tankih filmova spremljeno izlivanjem 10 mas.% poli(vinil bitiral) (PVB)/etanol rastvora sa dodatkom različitih tipova nanoojačanja. Nanoojačanja su činili: čiste SiO<sub>2</sub> i CNT, modifikovane SiO<sub>2</sub>, funkcionalizovane CNT (sa dve različite grupe), i dva tipa o-CNT/mSiO<sub>2</sub> hibrida sa različito funkcionalizovanim CNT. Sadržaj nanoojačanja u svim filmovima je bio 1 mas.% u odnosu na PVB.

Maksimum sile za indentaciju je bio 2 mN i za svaki uzorak se radilo devet uboda na različitim mestima na njihovoj površini.

### ***7. Dobijanje aramidnih uzoraka sa različitim tipovima ojačanja za ispitivanje na ubod nožem***

U ovom eksperimentu su se za pripremu koristile iste vrste čestica kao u eksperimentu za ispitivanje nanoindentacijom. Oksidovane ugljenične nanocevi, o-SWCNT, modifikovane silika nanočestice, mSiO<sub>2</sub>, i hibridi o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> su dispergovani u ultrazvučnom kupatilu u rastvoru etanola.

Dimenzije jedne Kolon lamine su bile 10cm × 10cm sa masom od oko 4,5 g. Za impregnisanje se koristio 10 mas.% rastvor PVB-a u etanolu. Količina PVB-a u odnosu na težinu lamine je bila 20 mas.% (oko 0,9 g).

Procenat sadržaja ojačanja mSiO<sub>2</sub> nanočestica, o-SWCNT nanocevi i o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> hibridnih nanočestica je bio 1 mas.% u odnosu na sadržaj PVB-a. Posle procesa dispergovanja odgovarajuća ojačanja u etanolu su dodata u 20 mas.% rastvor PVB-a u etanolu kako bi se napravio 10 mas.% PVB/etanol rastvor. Novonastali rastvor se preko noći mešao na magnetnoj mešalici čime je postignuto dobro dispergovanje ojačanja. Nakon toga su uzorci impregnisani različitim rastvorima sa obe strane *p*-aramidne lamine i ostavljeni da se suše 24h zbog isparavanja etanola.

Svaki uzorak se sastojao iz dva kompozitna sloja lamina iste vrste koje su bile presovane u N 840 D Hix digitalnoj presi (Hix, Corp.,USA) na temperaturi od 170 °C i pod pritiskom od 3,5 bara. Proces presovanja je trajao pola sata.

## 8. Karakterizacija

Aparat za elektropredenje koji je korišćen u eksperimentima ima naziv Electrospinner CH-01 (Linari Engineering) i nalazi se na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu (Slika 52).



Slika 52. Uređaj za elektropredenje na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu

Morfologija elektropredenih vlakana je posmatrana na optičkom mikroskopu OLYMPUS CX41, kao i na skenirajućem elektronskom mikroskopu MIRA3 TESCAN na 20 kV. Prosečan prečnik elektropredenih vlakana se određivao u Image-Pro Plus programskom paketu.

Funkcionalne grupe vlaknastih matova su se analizirale pomoću prigušene totalne refleksije Furijeove transformacione infracrvene spektroskopije, FTIR (ATR-FTIR). FTIR spektrometar je bio pridružen ATR modelu Smart Orbit Nicolet 5700. Ukupno je bilo 32 skeniranja sa  $4 \text{ cm}^{-1}$  rezolucijom koja su se za svaki uzorak izvodila u refleksionom modu.

Termička svojstva vlaknastih matova su se ispitivala u atmosferi azota od sobne temperature do  $150^\circ\text{C}$  pri brzini zagrevanja od  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  upotrebom diferencijalnog skenirajućeg kalorimetra (DSC, Q10 TA Instruments, USA). Uzorci od 10 mg su bili hermetički zatvoreni u aluminijumski tas i stavljeni u DSC ćeliju zajedno sa praznim

alumijskim tasom koji je služio kao referentni materijal i koji se zagreva sa kontinualnim protokom azota od 50 ml/min.

Modul skladištenja ( $E'$ ) i faktor gubitka (Tan Delta,  $\tan \delta$ ) za sve uzorke u eksperimentima su se određivali pomoću dinamičko mehaničke analize (DMA, na uređaju Q800 TA Instruments, USA) koja se izvodila upotrebom konzole na savijanje (engl. dual cantilever mode) sa frekvencijom od 1 Hz pri čemu je temperatura bila u opsegu od 30°C ili 40 °C do 170 °C, i brzinom zagrevanja od 3 °C/min u atmosferi azota. Dimenzije isečenih uzoraka za ovu vrstu analize su bile 60mm x 13mm, i uzorci su se sekli paralelno sa štepom tkanine (Slika 53).



Slika 53. Uzorak Kolon lamine impregnisane PVB rastvorom za ispitivanje DMA

Balistička ispitivanja višeslojnih kompozitnih uzoraka su izvedeni prema NIJ standardu 0101.04, upotrebom uređaja SABRE ballistics UK Integrated Range Instrument System (IRIS) [140]. Dve vrste metka su se koristile u ispitivanju: 357 Magnum FMJ 10,2g i 44 Rem. Magnum JHP 15,6 g, pri čemu su njihove nominalne mase bile 10,2g i 15,6g redom. U svaki uzorak se, koji je bio u funkciji mete, pucalo sa četiri 357 Magnum metka i jednim 44 Rem. Magnum metkom. Svi meci su bili ispaljeni sa referentnom brzinom od 436 m/s.

Digitalni nonijus PRO-Max (Fowler) se upotrebljavao za merenje dubina penetracije koje su napravili meci. Analize otisaka i dubine penetracija otisaka su se radile u Image-Pro Plus programu, pri čemu su se slike konvertovale u sive tonove (Grayscale mode) i podvrgavale bitmap analizi, tj. analizi stepena sivoće. Dobijeni rezultati su bili izraženi u pikselima da bi se zatim konvertovali u milimetre kako bi se kompletirao 3D prikaz dubine penetracije.

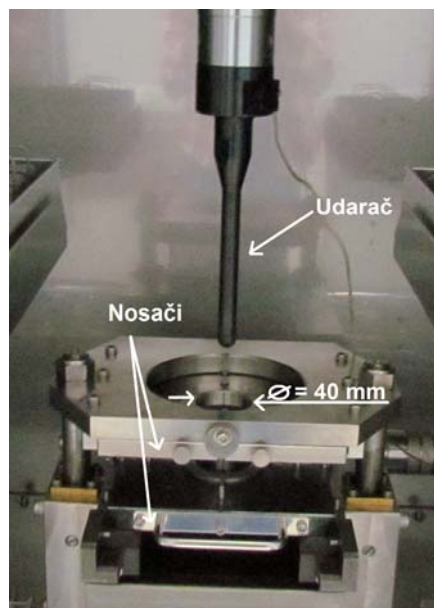


Kompozitni uzorci su bili prevučeni zlatom i njihova struktura se posmatrala pomoću skenirajućih elektronskih mikroskopa FESEM (JSM 5800) i MIRA3 TESCAN.

Ispitivanje udarom kontrolisane energije (otpornosti na udar) se izvodilo na uređaju za ispitivanje udarom kontrolisane energije velikih brzina Hydroshot HITS-P10, proizvođača Shimadzu Corporation, Japan. Ovaj uređaj može da se koristi u intervalu brzina od 1 m/s do 20 m/s i temperaturnom opsegu od - 40 °C do 150 °C [149]. U ovom radu, unutrašnji prečnik spojnice koje su držale uzorke je bio 40 mm. Prečnik udarača je iznosio 12,7 mm, dok je njegova udarna brzina bila 2 m/s za uzorke sa četiri sloja lamina i 5 m/s za uzorke sa jednim slojem. Eksperiment se izvodio na sobnoj temperaturi, na uređaju koji je prikazan na Slici 54, kao i na Slici 55 sa svim važnim delovima koji su sastavni deo komore za ispitivanje. Ispitivanja udarom su se izvodila u cilju određivanja udarne sile i apsorbovane energije.



Slika 54. Uređaj za ispitivanje udarom kontrolisane energije



Slika 55. Komora uređaja za ispitivanje udarom kontrolisane energije

Slike uzoraka posle ispitivanja otpornosti na udar (kao i kod eksperimenta ispitivanja na ubod nožem) su urađene pomoću skenera (HP Scan jet) sa rezolucijom od 600 dpi i analiza slika zadatih uzoraka je rađena u programskom paketu Image-Pro Plus 6.0 (Media Cybernetics) pri čemu su se slike konvertovale u sive tonove (Grayscale mode) i podvrgavale bitmap analizi, tj. analizi stepena sivoće. Dobijeni rezultati su iz piksela prebačeni u milimetre.

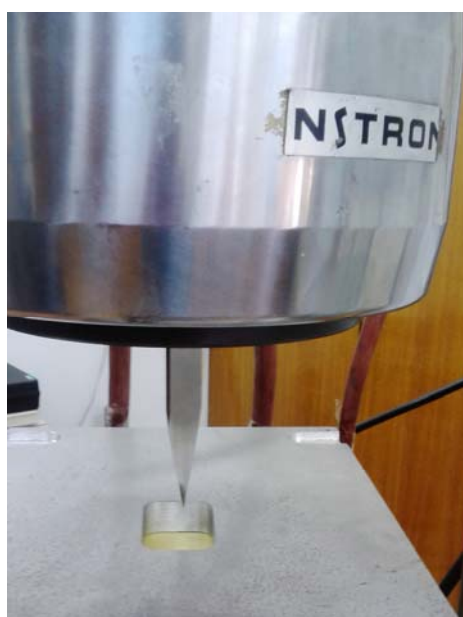
Površina uzoraka je bila naparena zlatom pod vakuumom i posmatrana pod skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) JEOL JSM 6610 na 15 kV.

Mehanička svojstva kompozitnih filmova su se ispitivala pomoću nanoindentacije. Indentacija na nano nivou se izvodila na uređaju Hysitron TI 950 (Slika 56). TriboIndenter je bio opremljen sa in situ skenirajućom mikroskopijom (engl. in situ scanning probe microscopy (SPM)). Geometrija Berkovičeve piramide za utiskivanje filmova je bila u obliku trostranog piramidalnog vrha sa punim uglom od  $142,35^\circ$  i polovinom ugla od  $65,35^\circ$ . Ispitivanje indentacijom se koristilo za određivanje nanomehaničkih svojstava koja uključuju tvrdoću indentacije (H) i redukovani modul elastičnosti (Er). Funkcija površine piramidalnog vrha se kalibrisala pomoću Oliver i Par metode [150] sa standardnim uzorkom aluminijum-trioksida i istopljenog kvarca [151].



Slika 56. Uređaj za nanoindentaciju na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu

Ispitivanje na ubod nožem se izvodilo u skladu sa NIJ standardom 0115.00, sa nožem koji je imao sečivo tipa S1. Uzorak je bio pričvršćen pomoću dva čelična nosača, sa rupom za prolaz noža dimenzija  $4\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ . Nož se kretao brzinom od  $40\text{ mm/s}$ , sa visinom (pomerajem) od  $40\text{ mm}$ . Ispitivanja na ubod nožem su se izvodila na Instron uređaju sa upravljačkom elektronikom FastTrack 8800, Slika 57. Za svaki uzorak su se radila po tri uboda. Pored ovog ispitivanja se radila i metoda DMA i analiza otisaka uboda u Image-Pro Plus programu.

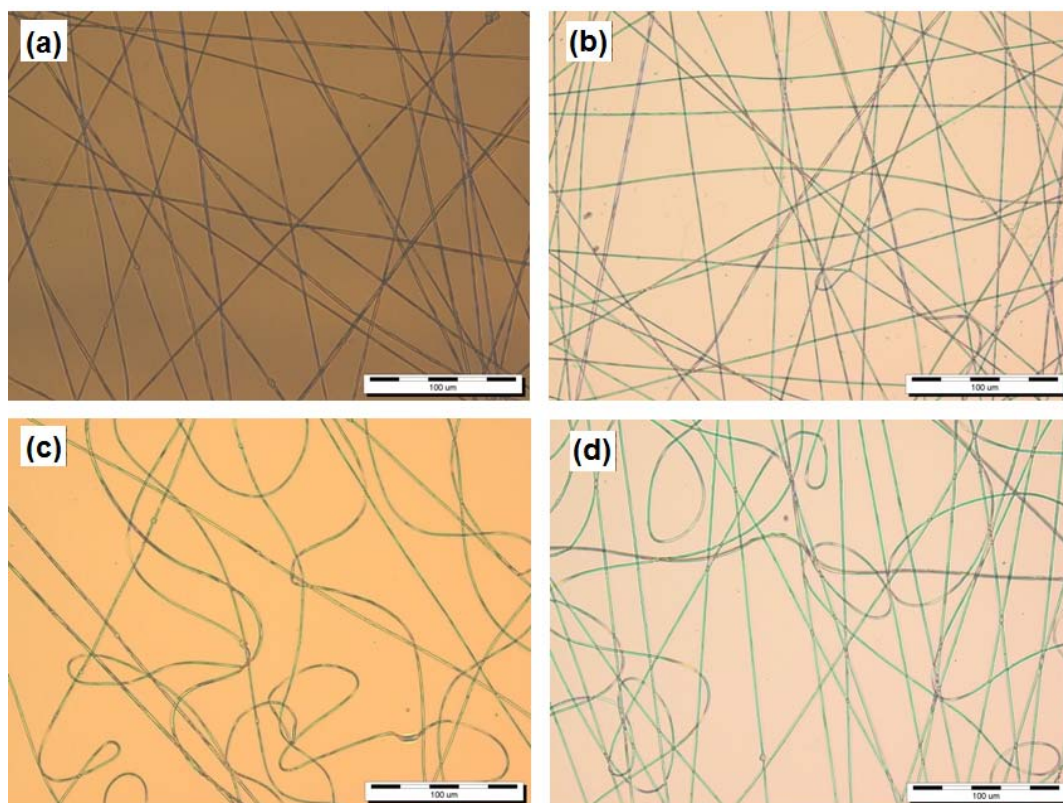


Slika 57. Instron uređaj za ubod nožem na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu

## REZULTATI I DISKUSIJA

### 1. Rezultati formiranja PVB-SiO<sub>2</sub> vlakana metodom elektropredenja

Prosečni prečnik elektropredenih vlakana analiziranih na optičkom mikroskopu se kretao u opsegu od 1,14  $\mu\text{m}$  do 2,93  $\mu\text{m}$ . Na pojedinim SEM snimcima i fotografijama sa optičkog mikroskopa je zapaženo da su se vlakna međusobno spajala. Veruje se da je glavni razlog ovome nedovoljna razdaljina  $h$  između kolektora i šprica. Pri naponima od 16 kV i 20 kV vlakna su bila pravolinijska dok su se proizvedena vlakna uvrtala kod primenjenih napona od 24 kV do 30 kV. Spiralna i uvijena struktura formiranih vlakana je takođe uočena kod smanjenog protoka rastvora (Slika 58).

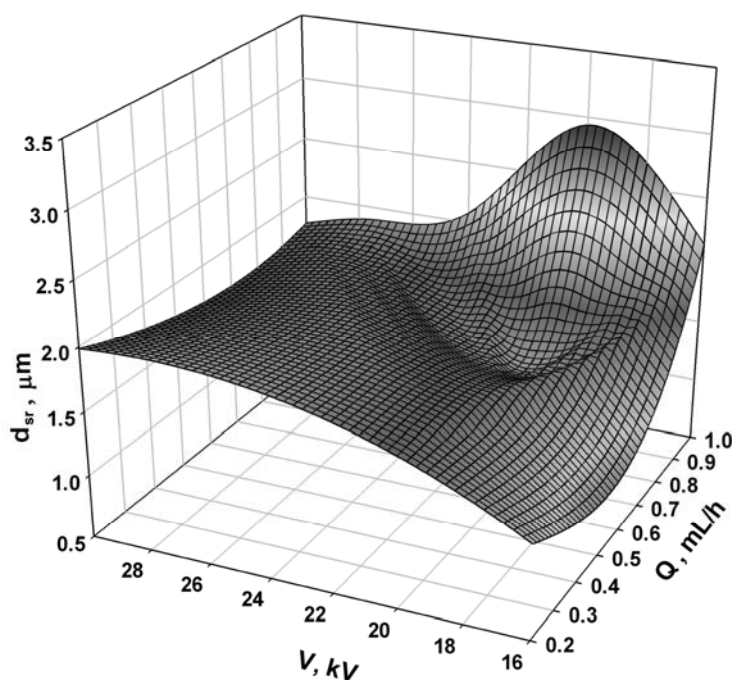


Slika 58. Snimci PVB vlakana sa optičkog mikroskopa (dužina bara 100  $\mu\text{m}$ ): (a) sa 5 mas.% SiO<sub>2</sub> nanočestica ( $Q = 1 \text{ mL/h}$ ,  $V = 20 \text{ kV}$ ,  $h = 10 \text{ cm}$ ); (b) sa 1 mas.% SiO<sub>2</sub> nanočestica ( $Q = 1 \text{ mL/h}$ ,  $V = 16 \text{ kV}$ ,  $h = 10 \text{ cm}$ ); (c) sa 5 mas.% SiO<sub>2</sub> nanočestica ( $Q = 1 \text{ mL/h}$ ,  $V = 24 \text{ kV}$ ,  $h = 10 \text{ cm}$ ); (d) sa 1 mas.% SiO<sub>2</sub> nanočestica ( $Q = 0,8 \text{ mL/h}$ ,  $V = 20 \text{ kV}$ ,  $h = 10 \text{ cm}$ )

Kod elektropredenih PVB vlakana je uočen očekivani trend smanjenja prečnika vlakana sa povećanjem primenjenog napona (Tabela 9). Raspodela prečnika vlakana je pored Tabele 9, ilustrovana 3D dijagramom na Slici 59. Maksimalna prosečna vrednost prečnika vlakana je dobijena sa procesnim uslovima  $Q = 1$  mL/h i  $V=20$  kV, dok je minimalna vrednost dobijena pri  $Q = 0,8$  mL/h i  $V = 30$  kV. Prečnici vlakana sa SiO<sub>2</sub> nanočesticama su bili sličnih dimenzija i na njih nisu značajno uticali primenjeni napon ili protok [152].

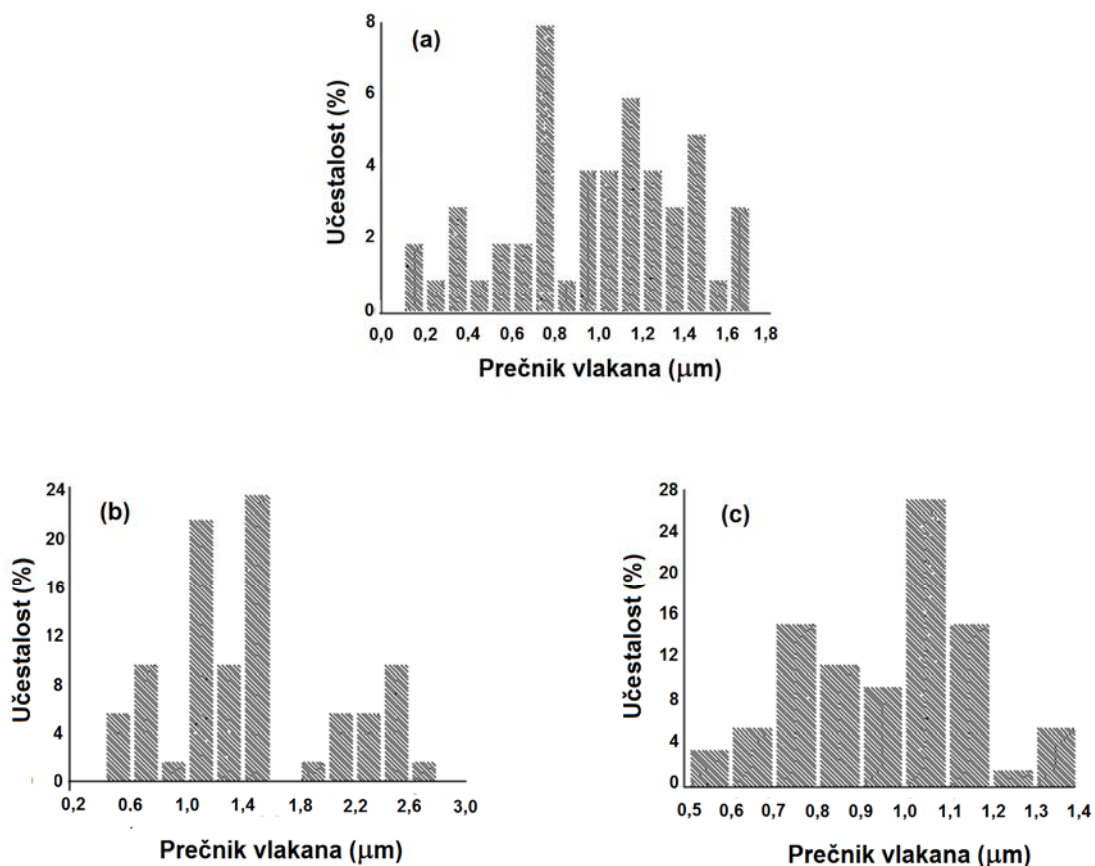
Tabela 9. Srednji prečnik vlakana PVB rastvora pri različitim procesnim parametrima

PVB rastvor									
Protok rastvora $Q$ [mL/h]	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1	1	1	1
Primenjeni napon $V$ [kV]	20	20	20	20	16	20	24	28	30
Srednji prečnik $d_{sr}$ [ $\mu\text{m}$ ]	1,67	1,68	1,54	1,46	2,13	2,94	2,08	1,88	1,77



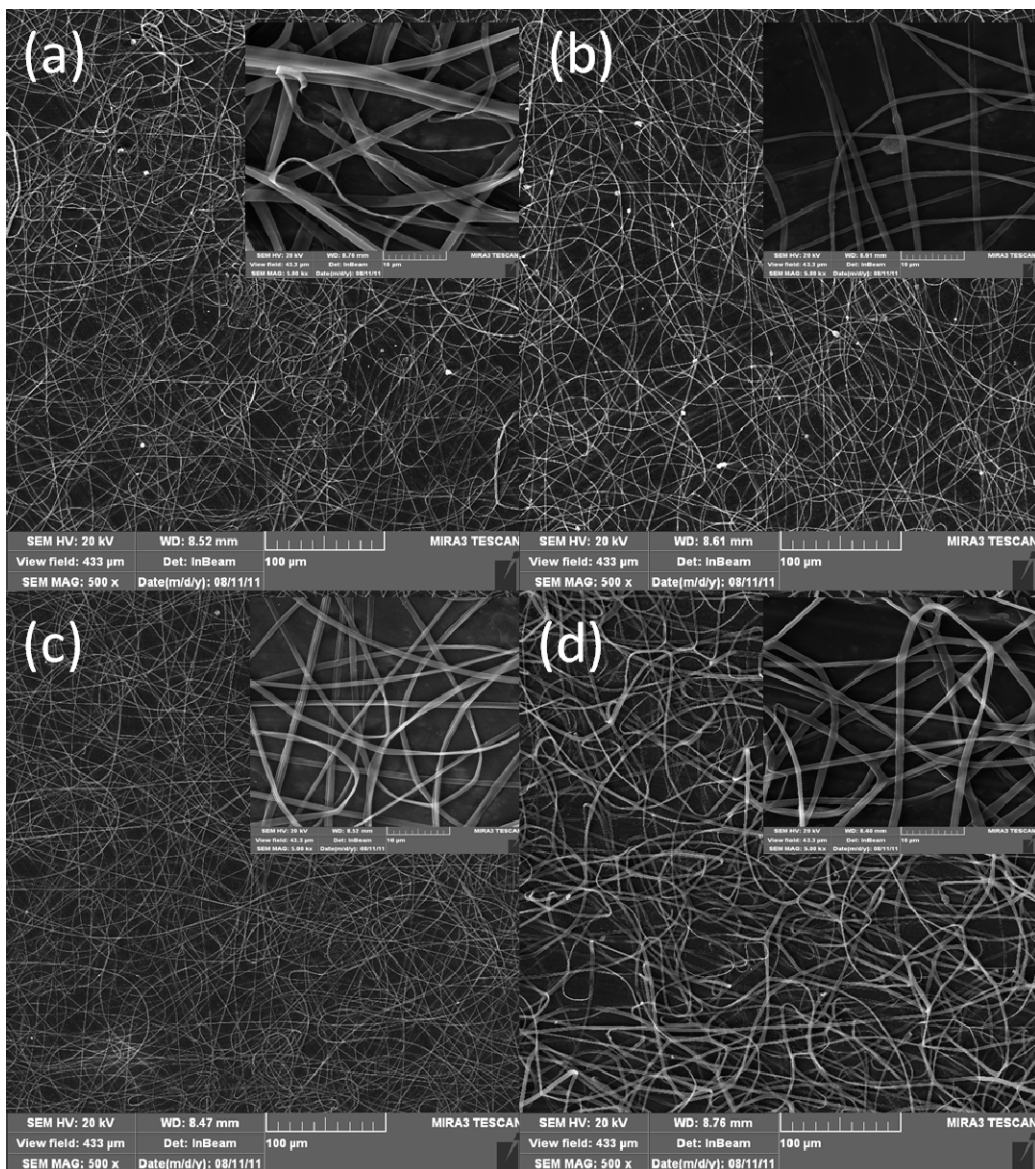
Slika 59. Dijagram optimizacije prečnika vlakana PVB rastvora iz Tabele 9

SEM snimci su pokazali prisutnost vlakana koji su bili nano dimenzija. Histogram raspodele PVB vlakana je pokazao da je većina vlakana bila u opsegu prečnika od 0,7  $\mu\text{m}$  do 0,8  $\mu\text{m}$  (Slika 60(a)). Analizirane SEM slike elektropredenih PVB vlakana sa 1 mas.%  $\text{SiO}_2$  nanočestica su pokazale da se njihov rang prečnika kretao u opsegu 0,4-2,8  $\mu\text{m}$  (Slika 60(b)) dok je kod PVB vlakana sa 5 mas.%  $\text{SiO}_2$  nanočestica prikazano da je najveći broj vlakana bio prečnika između 1  $\mu\text{m}$  i 1,1  $\mu\text{m}$  (Slika 60(c)). Eksperimentalni uslovi za sva navedena vlakna su bili:  $Q = 1 \text{ mL/h}$ ,  $V = 30 \text{ kV}$  i  $h = 10 \text{ cm}$ .



Slika 60. Histogrami raspodele prečnika vlakana: (a) PVB vlakna; (b) PVB vlakna sa 1 mas.%  $\text{SiO}_2$  nanočestica; (c) PVB vlakna sa 5 mas. %  $\text{SiO}_2$  nanočestica

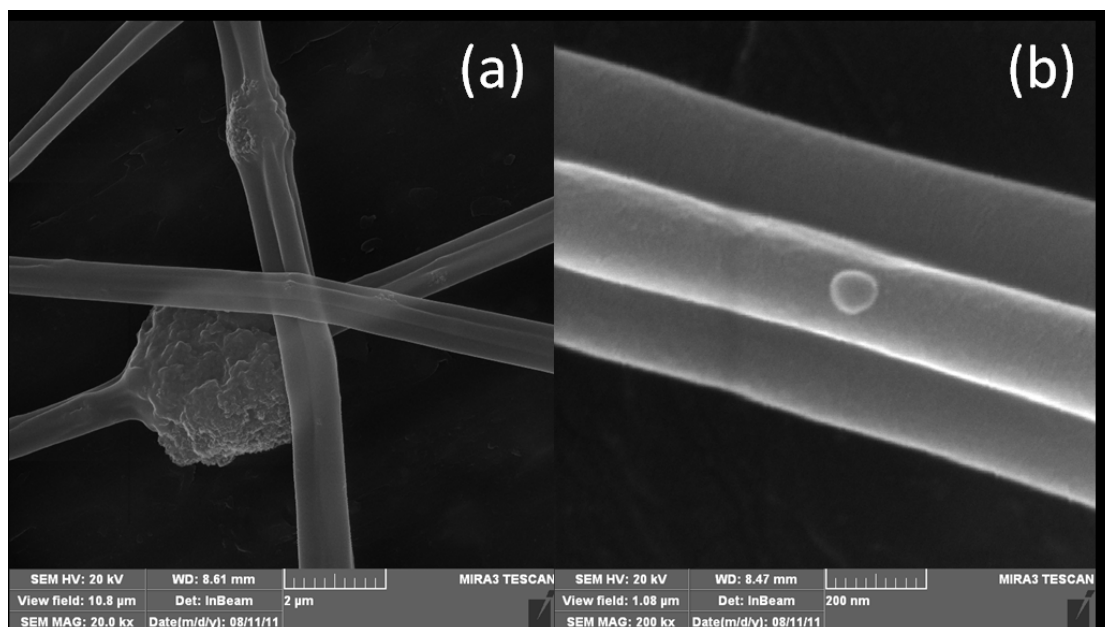
Silika nanočestice koje nisu modifikovane AMEO silanom su se međusobno spajale i formirale velike agregate, dok su se modifikovane silika nanočestice ravnomerno raspoređivale unutar pretežno glatkih vlakana (Slika 61). Procesni parametri za proizvedena vlakna na Slici 61 su bili  $Q = 1 \text{ mL/h}$ ,  $V = 30 \text{ kV}$  i  $h = 10 \text{ cm}$ .



Slika 61. SEM snimci PVB vlakana sa njihovim uveličanim delovima (dužina bara 10 μm): (a) sa 1 mas.% SiO<sub>2</sub> nanočestica; (b) sa 5 mas.% SiO<sub>2</sub> nanočestica; (c) sa 1 mas.% modifikovanih SiO<sub>2</sub> nanočestica; (d) sa 5 mas.% modifikovanih SiO<sub>2</sub> nanočestica

SEM snimci velikih rezolucija su korišćeni za proveru disperzije silika nanočestica u elektroisprednim vlaknima. Slika 62(a) prikazuje agregat silike dimenzija od 3,7 μm u prečniku koji se nalazi u vlaknu prečnika od 0,7 μm. Ova pojava je uobičajena sa čistim nanočesticama silike koje se međusobno aglomerišu. Za razliku od ovog slučaja, na Slici 62(b) je pokazano vlakno sa prečnikom od oko 200 nm koje u

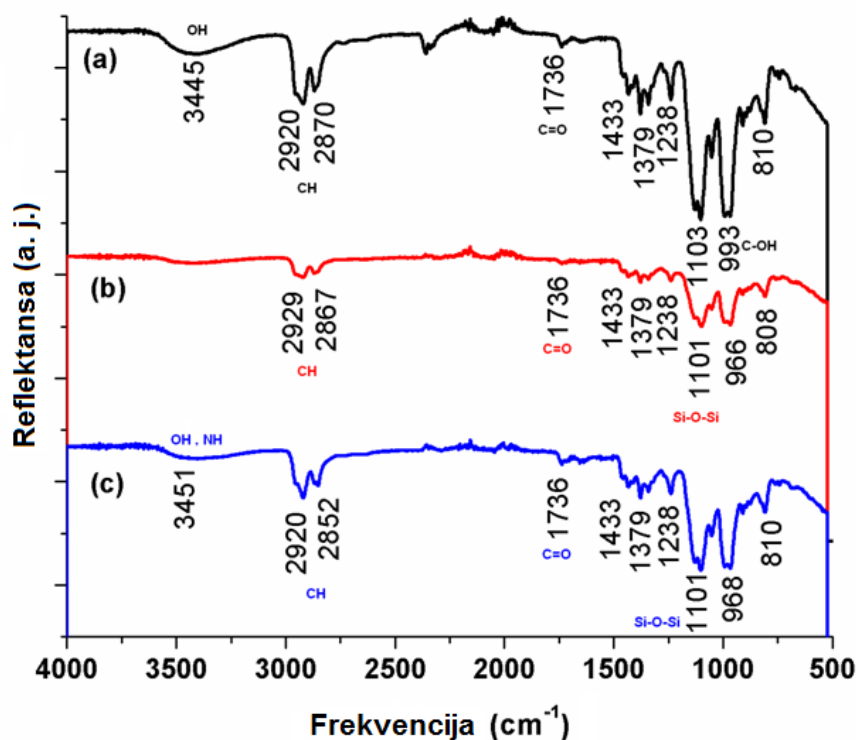
sebi ima deaglomerisane modifikovane nanočestice silike sa prečnikom od oko 90 nm. SEM snimci su potvrdili dobru disperziju i deaglomeraciju nanočestica silike zbog njihove uspešne modifikacije AMEO silanom.



Slika 62. SEM snimci vlakana ( $Q = 1$  mL/h,  $V = 30$  kV,  $h = 10$  cm): (a) agregati silike (PVB vlakna sa 5 mas.% čistih  $\text{SiO}_2$  nanočestica, dužina bara  $2 \mu\text{m}$ ); (b)  $\text{SiO}_2$  nanočestice unutar vlakna (PVB vlakna sa 5 mas.% modifikovanih  $\text{SiO}_2$  nanočestica, dužina bara  $200$  nm)

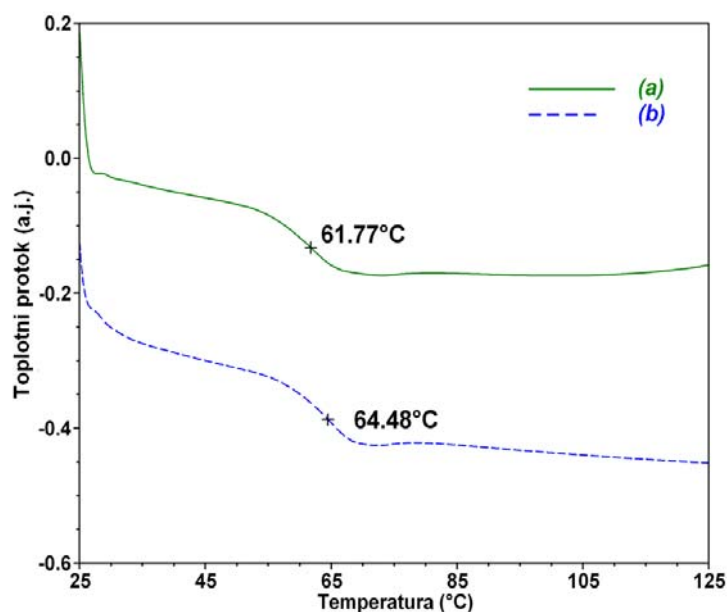
FTIR analiza mata PVB vlakana otkriva prisustvo OH grupa na  $3445 \text{ cm}^{-1}$  (Slika 63). Pikovi koji se nalaze na  $2920 \text{ cm}^{-1}$  i  $2870 \text{ cm}^{-1}$  pripadaju širokoj traci CH vibracija, dok pik na  $993 \text{ cm}^{-1}$  predstavlja C-OH vibraciju. C=O grupe koje potiču od PVB-a odgovaraju piku na  $1736 \text{ cm}^{-1}$ . Pikovi koji se nalaze na  $2936 \text{ cm}^{-1}$  i  $2874 \text{ cm}^{-1}$  i koji potiču od PVB-a, smanjili su se sa dodatkom 5 mas.%  $\text{SiO}_2$  nanočestica (Slika 63(b)). Pik na  $1088 \text{ cm}^{-1}$  označava široku traku Si-O-Si vibracija koje nastaju od silika nanočestica. Traka koja se nalazi na oko  $3451 \text{ cm}^{-1}$  potiče od NH grupa koje su prisutne u AMEO silanu kojim su se modifikovale silika nanočestice (Slika 63(c)), što je ujedno i pokazatelj da su se amino grupe silana hemijski vezale sa hidroksilnim grupama na površini silika nanočestica.





Slika 63. FTIR analiza elektropredenih matova: (a) PVB; (b) PVB sa 5 mas.% SiO<sub>2</sub> nanočestica i (c) PVB sa 5 mas.% modifikovanih SiO<sub>2</sub> nanočestica

Temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ) PVB praha, Mowital B75H, je bila oko 74 °C [153]. U slučaju PVB vlakana, kada je etanol korišćen kao rastvarač, bila je oko 62 °C čemu je verovatno doprineo ostatak etanola dok je ova temperatura bila oko 64,5 °C za PVB vlakna sa 5 mas.% silika nanočestica (Slika 64). Uzrok povećanja  $T_g$  za PVB vlakna sa nanočesticama je formiranje vodoničnih veza između polimernih lanaca i površine nanočestica, ali i u odsustvu specifičnih interakcija sa polimerom, čestice se ponašaju kao funkcionalna fizička umrežavanja i blokiraju kretanje polimernih lanaca.

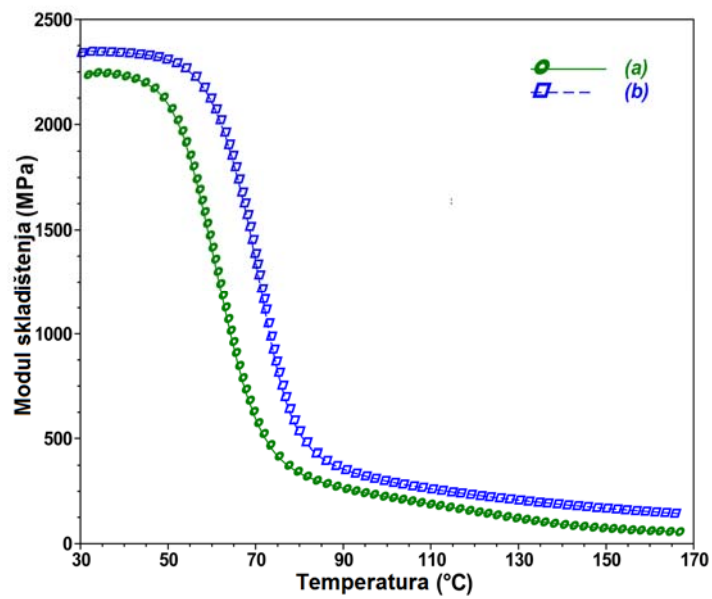


Slika 64. DSC krive različitih tipova PVB matova: (a) PVB; (b) PVB sa 5 mas.% silika nanočestica

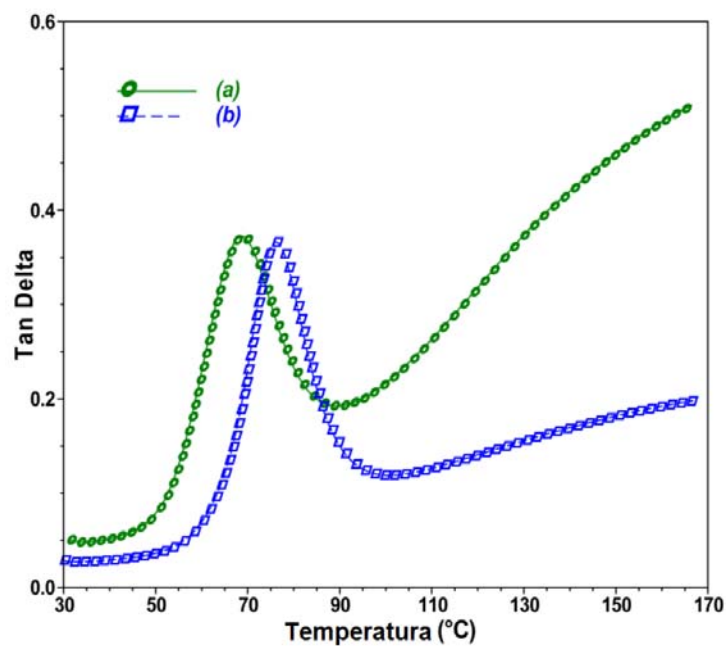
Slika 65 pokazuje temperaturnu zavisnost modula skladištenja *p*-aramidnog uzorka sa PVB filmom i *p*-aramidnog uzorka sa PVB/PVB-50 mas.% SiO<sub>2</sub> vlaknima. Kompozit *p*-aramid/PVB pokazuje nižu vrednost modula skladištenja na temperaturama od 40 °C i 70 °C. Razlika između modula dva različita uzorka je bila veća sa povećanjem temperature (Tabela 10). Temperatura ostakljivanja *p*-aramid/PVB/PVB-50 mas.% SiO<sub>2</sub> kompozita je bila 76,4 °C, što je oko 8 °C više u odnosu na *p*-aramid/PVB kompozit (Tabela 10). Faktor gubitka ( $\tan \delta$ ) *p*-aramid/PVB/PVB-50 mas.% SiO<sub>2</sub> kompozita je imao nižu vrednost što ukazuje na dodatak PVB vlakana sa SiO<sub>2</sub> česticama koji doprinose poboljšanim termičkim svojstvima *p*-aramidnih lamina (Tabela 10, Slika 65). Mehanička svojstva su bila malo unapređena, ali nedovoljno zbog slabih veza između *p*-aramidne lamine, PVB-a i silika nanočestica.

Tabela 10. Rezultati dinamičko-mehaničke analize *p*-aramidnih lamina

Uzorak	E' (MPa) 40 °C	E' (MPa) 70 °C	T <sub>g</sub> (°C)	tan δ
<i>p</i> -aramid	2230	567	68,6	0,37
<i>p</i> -aramid/ 50 mas.% SiO <sub>2</sub> vlakana	2336	1355	76,4	0,36



Slika 65. Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature za: (a) *p*-aramid/PVB uzorak i (b) *p*-aramid/PVB uzorak sa PVB/SiO<sub>2</sub> vlaknima

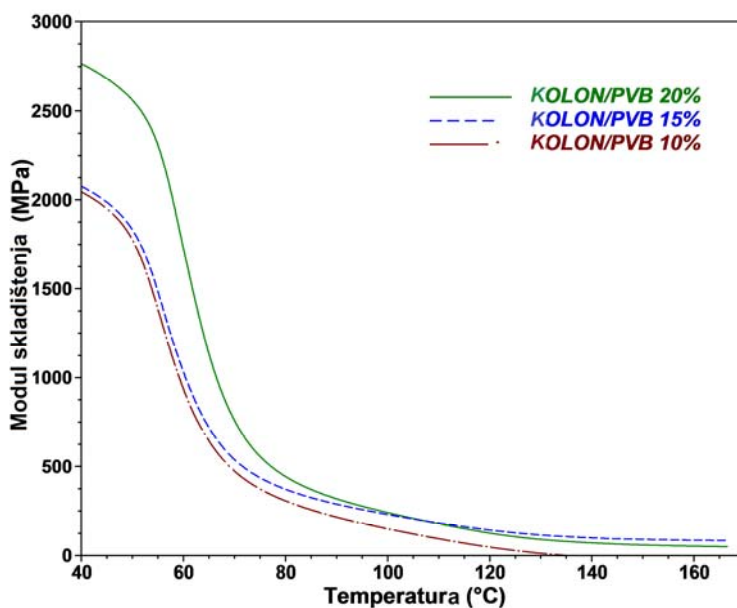


Slika 66. Dijagram zavisnosti Tan Delta ( $\tan \delta$ ) od temperature za: (a) *p*-aramid/PVB uzorak i (b) *p*-aramid/PVB uzorak sa PVB/SiO<sub>2</sub> vlaknima

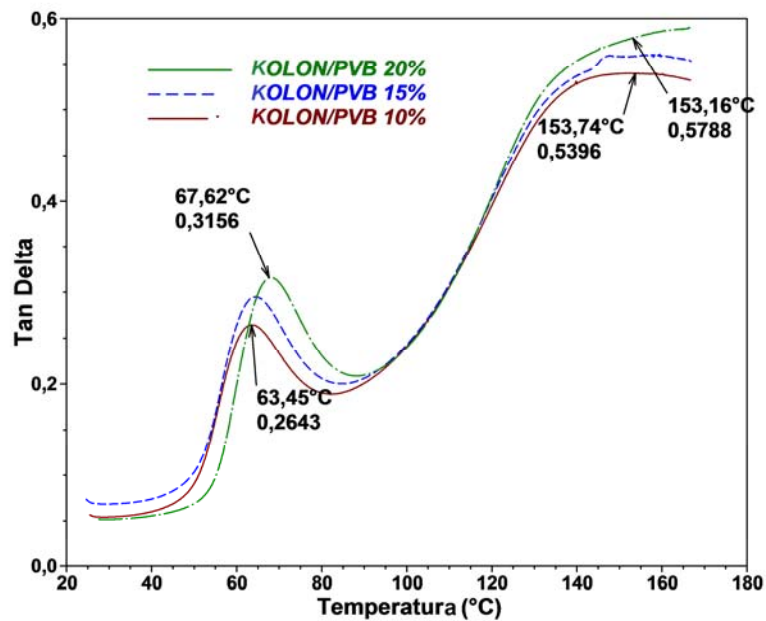
Dodatak PVB vlakana sa silika nanočesticama doprinosi poboljšanim termičkim svojstvima *p*-aramidnih lamina u odnosu na one koje su impregnirane samo PVB filmom, proizvodeći hibridni balistički sistem povećane zaštite [154, 155].

## ***2. Rezultati dinamičko-mehaničke analize aramidnih uzoraka sa SiO<sub>2</sub> nanočesticama***

Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature pokazuje da se modul Kolon/PVB uzoraka povećava sa povećanjem PVB koncentracije (Slika 67). Nasuprot tome,  $\tan \delta$  ovih uzoraka je pokazao da je najjača veza između Kolon lamine i PVB kada je PVB koncentracija najmanja, tj. 10 mas.% (Slika 68).



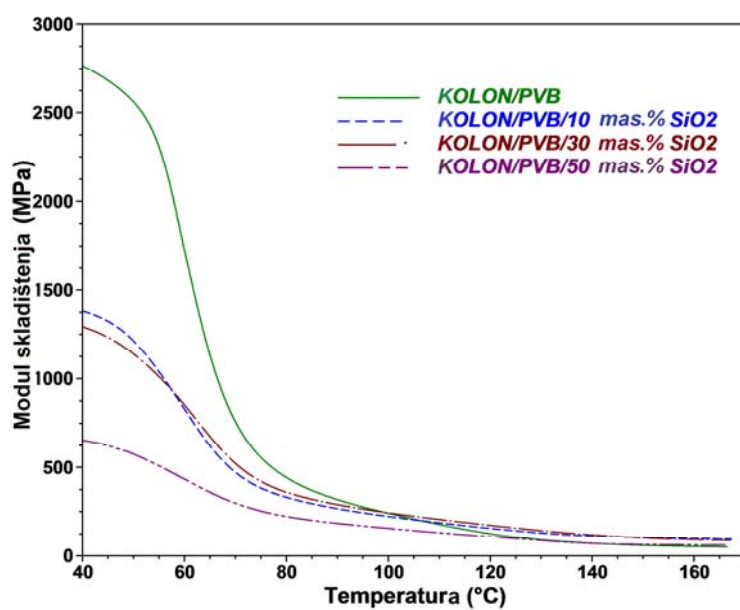
Slika 67. Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature za Kolon aramidne uzorke sa različitim sadržajem poli(vinil butirala)



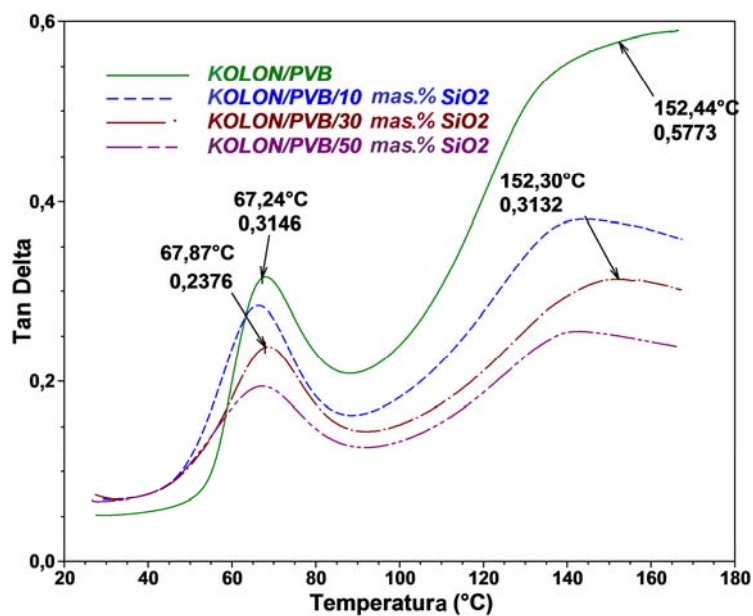
Slika 68. Dijagram zavisnosti Tan Delta ( $\tan \delta$ ) od temperature Kolon aramidnih uzoraka sa različitim sadržajem poli(vinil butirala)

Dijagram na Slici 69 prikazuje najveću vrednost modula skladištenja kod uzorka bez dodatnih silika nanočestica, čime se objašnjava jako uzajamno delovanje između PVB-a sa koncentracijom od 20 mas.% i poliuretana. Modul skladištenja opada sa porastom čistih silika nanočestica zbog njihovih slabih veza sa aramidnom laminom. Najveća vrednost za  $\tan \delta$  je dobijena kod PVB uzorka bez silika nanočestica (Slika 70). Međutim, mala vrednost modula skladištenja, kao i velika vrednost faktora gubitka navodi na to da je kod uzorka sa najvećim sadržajem čistih silika nanočestica, uzorka Kolon/PVB/50 mas.%  $\text{SiO}_2$ , prisutna i njihova međusobna aglomeracija koja slabi svojstva Kolon/PVB uzorka [156].

U daljem radu se posle ovog eksperimenta uvek koristio za impregnisanje aramidnih lamina udeo od 20 mas.% PVB-a u odnosu na težinu lamine.



Slika 69. Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature za Kolon/PVB uzorke sa razlicitim sadržajem silika nanočestica

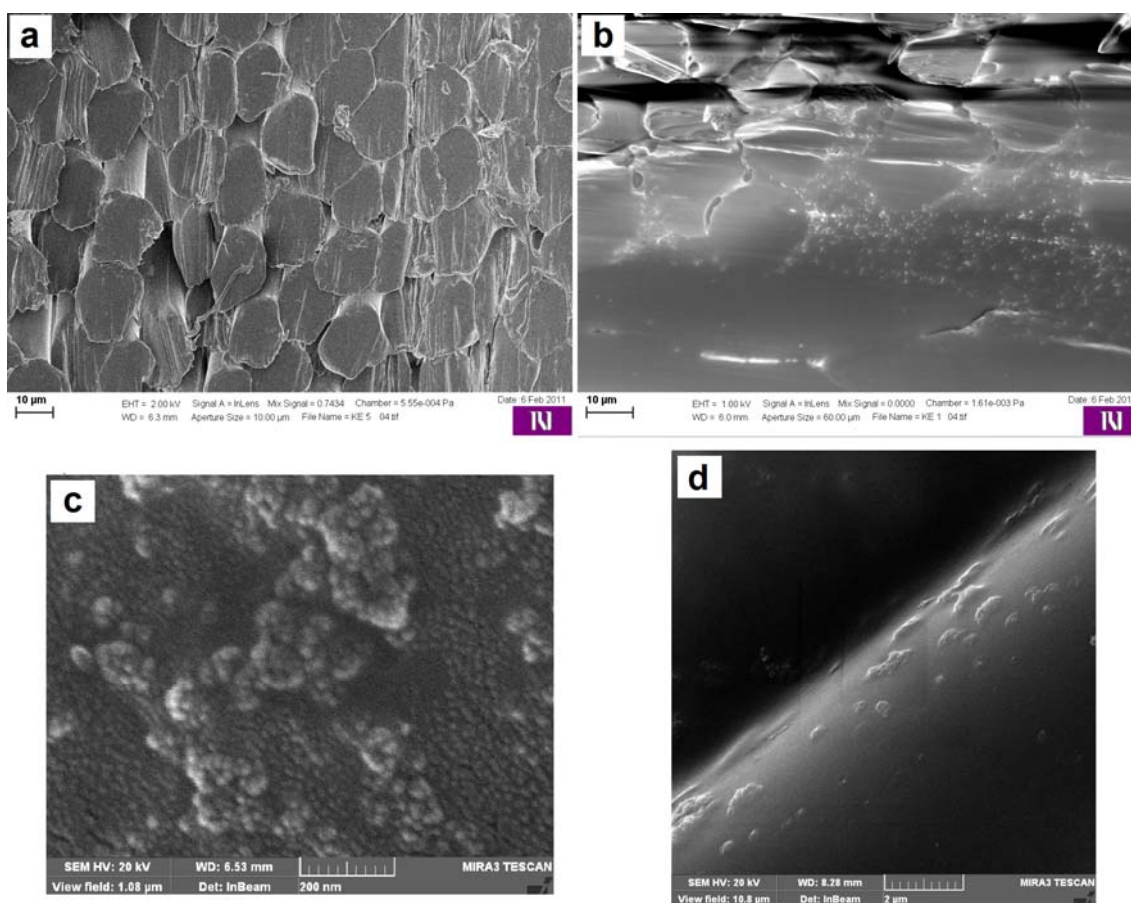


Slika 70. Dijagram zavisnosti Tan Delta ( $\tan \delta$ ) od temperature za Kolon/PVB uzorke sa razlicitim sadržajem silika nanočestica

### 3. Rezultati balističkog ispitivanja hibridnih termoplastičnih kompozita sa silika nanočesticama

SEM snimci *p*-aramidnih/PVB lamina (Slika 71a) i *p*-aramidnih/PVB lamina sa AMEO modifikovanim silika nanočesticama su prikazani na Slikama 71b-d.

Dimenzije prečnika silika nanočestica modifikovanih AMEO silanom su se kretale u opsegu od 20 nm do 800 nm (Slika 71c). Dimenzije su se analizirale pomoću programskog paketa Image-Pro Plus. Primećeno je da je modifikacija silika nanočestica AMEO silanom doprinela njihovoj deaglomeraciji zbog prisustva tih čestica malih veličina.



Slika 71. SEM snimci: a) *p*-aramid/PVB uzorak (dužina bara 10 μm); b) *p*-aramid/PVB uzorak sa 30 mas.% modifikovanih silika nanočestica (dužina bara 10 μm); c) modifikovane silika nanočestice na aramidnoj lamini (dužina bara 200 nm); d) modifikovane silika nanočestice koje se nalaze u aramidnim vlaknima lamine (dužina bara 2 μm)

Rezultati balističkog ispitivanja su navedeni u Tabeli 11. Brojevi uzoraka predstavljaju: **1** - 17 komada tkanina sa PVB rastvorom- kompresovana varijanta; **2** - 17 komada tkanina sa PVB rastvorom i 30 mas.% silika nanočestica modifikovanih AMEO silanom- kompresovana varijanta; **3** - 16 komada tkanina sa PVB rastvorom- fleksibilna varijanta i **4** - 16 komada tkanina sa PVB rastvorom i 30 mas.% silika nanočestica modifikovanih AMEO silanom- fleksibilna varijanta.

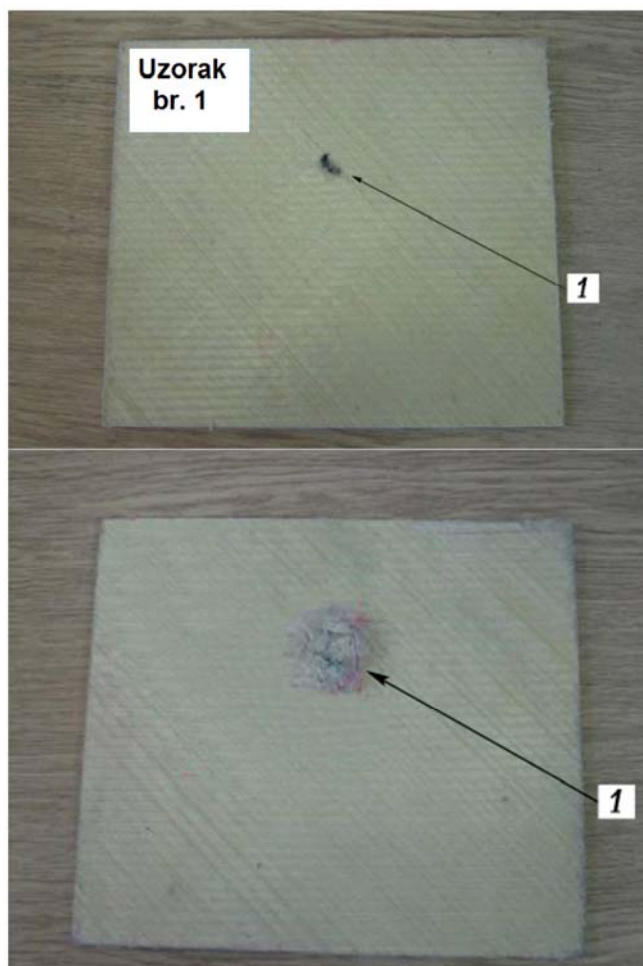
Tabela 11. Rezultati balističkog ispitivanja

Broj metka	Broj uzorka	Tip metka	Brzina metka (m/s)	Dubina otiska (mm)
1	1	357 Magnum	432,54	Došlo je do proboja
2	2	357 Magnum	421,01	11,65
3	2	357 Magnum	431,64	10,3
4	2	357 Magnum	434,62	21,5
5	2	357 Magnum	418,52	15,7
6	2	44 Rem. Magnum	430,20	21,85
7	3	357 Magnum	417,75	7,9
8	3	357 Magnum	417,68	11
9	3	357 Magnum	424,49	11,3
10	3	44 Rem. Magnum	434,32	16,6
11	4	357 Magnum	435,06	11,5
12	4	357 Magnum	432,85	7,2
13	4	357 Magnum	424,31	8
14	4	357 Magnum	429,24	11
15	4	44 Rem. Magnum	429,72	16,5

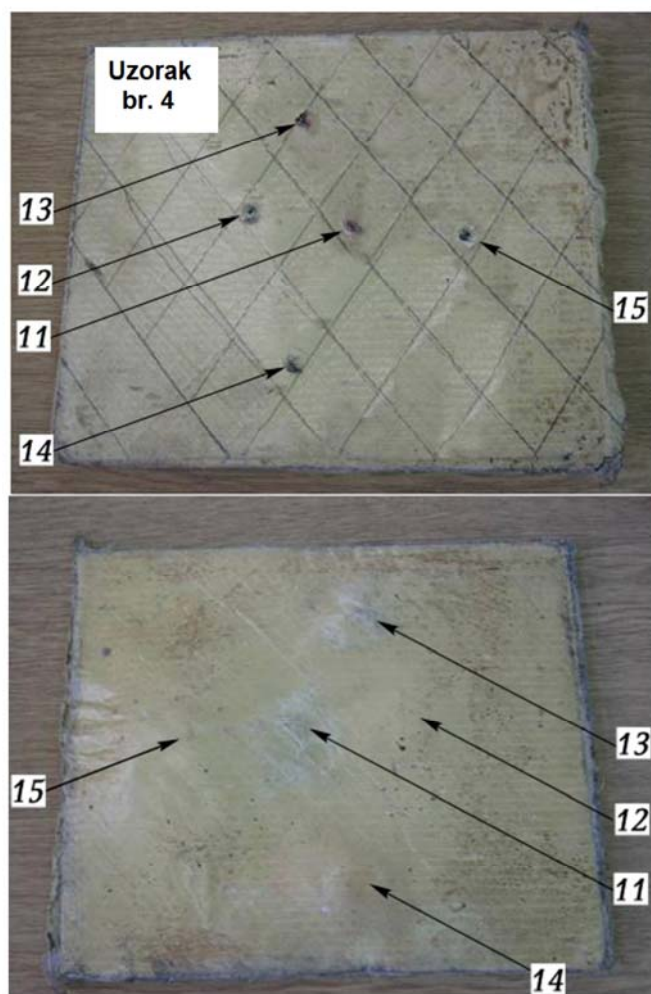
Uzorak br. 1 je eliminisan posle prvog pucnja jer je došlo do proboja metka broja 1. Kod uzorka br. 3 nije registrovana brzina za jedan metak i zbog toga je ukupan broj pucanja jednak četiri umesto pet.



Posle rezultata balističkih ispitivanja zaključuje se da kompoziti *p*-aramidnih vlakana i poli (vinil butirala) bez silika nanočestica ne mogu da pruže adekvatnu zaštitu protiv metaka. Ovo se pokazalo posle kompletnog proboja metka br. 1 u uzorku br. 1 koji je imao u sebi 17 komada tkanina impregniranih PVB rastvorom (Slika 72). Kod pucnja sa metkom br. 2 tipa 357 Magnum, došlo je do delimične penetracije 17 komada tkanina koje su bile impregnirane sa PVB rastvorom i 30 mas.% silika nanočestica koje su bile modifikovane AMEO silanom, pri čemu je dubina penetracije iznosila 11,65 mm (Tabela 10). Isto tako su svi drugi meci bili zadržani u uzorcima i proizveli parcijalne penetracije. Dodatak AMEO modifikovanih silika nanočestica u kompozitu *p*-aramid/poli (vinil butiral) je doprineo značajnom poboljšanju mehaničkih svojstava, proizvodeći hibridni balistički sistem povećane zaštite (Slika 73).

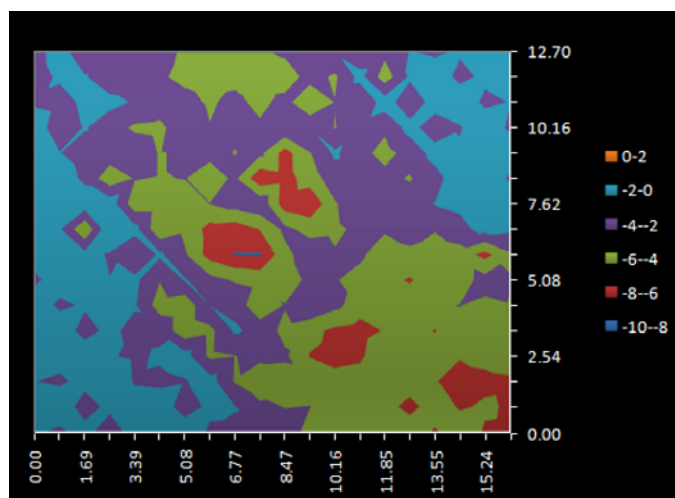


Slika 72. Prednja i zadnja strana upucanog uzorka br. 1

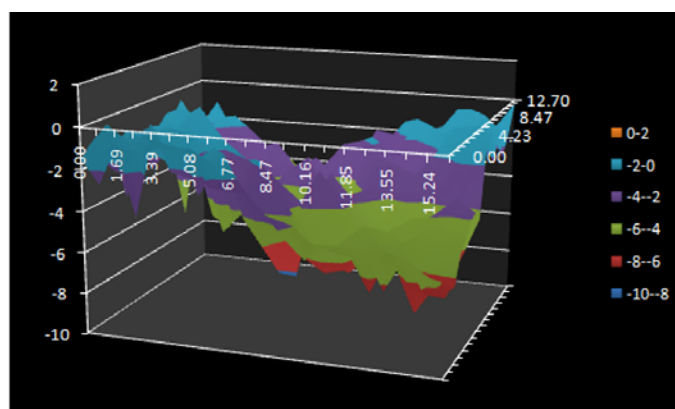


Slika 73. Prednja i zadnja strana upucanog uzorka br. 4

Iz Tabele 11 se može zaključiti da 44 Rem. Magnum meci prave veće dubine penetracije od 357 Magnum metaka u svakom uzorku. Ovo se moglo predvideti jer je masa 44 Rem. Magnum metaka bila veća, i samim tim je i njihova kinetička energija bila veća. Sledeće analize otisaka se odnose na tri odabrana metka - meci br. 1, br. 12 i br. 15. Metak br. 1, koji je bio tipa 357 Magnum, u potpunosti je probio uzorak br. 1, čija je debljina bila 8,2 mm. Analiza otiska koji je napravio metak sa milimetarskom skalom je prikazana na Slici 74. Odgovarajući 3D dijagram dubine penetracije metka sa milimetarskom skalom nalazi se na Slici 75.

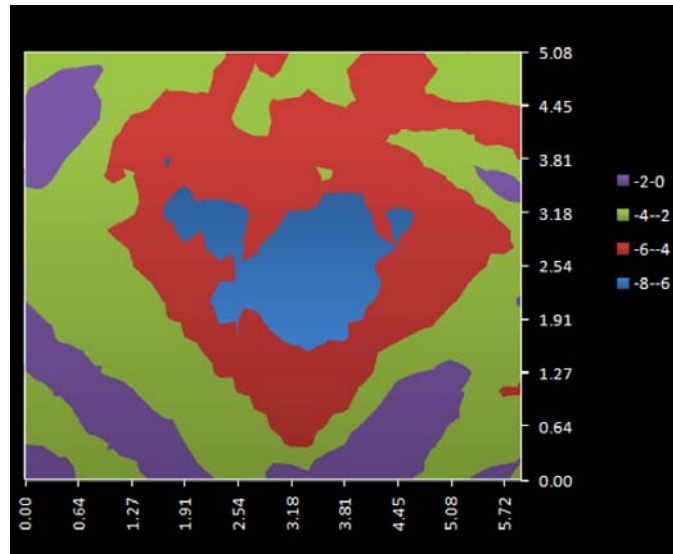


Slika 74. Analiza otiska metka br. 1

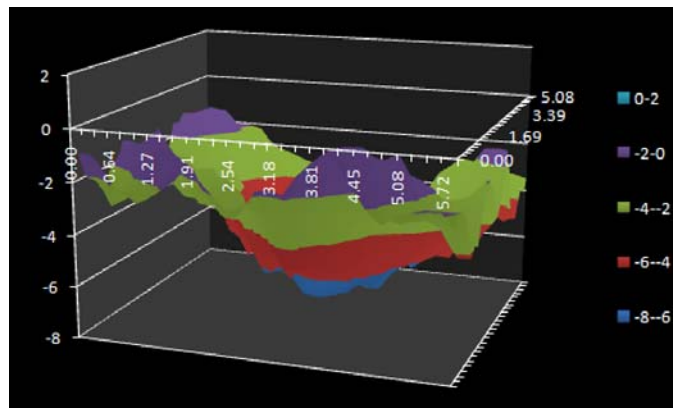


Slika 75. Analiza dubine penetracije metka br. 1

Sledeće dve analize se tiču metaka koji nisu istog kalibra i koji pripadaju istom uzorku - uzorku br. 4, koji čine 16 komada tkanina sa PVB rastvorom i 30 mas.% silika nanočestica modifikovanih AMEO silanom u vidu fleksibilne varijante. Početna debljina ovog uzorka je iznosila 8,3 mm. Metak br. 12 je bio 357 Magnum tipa i napravio je dubinu penetracije od 7,2 mm. Odgovarajuće grafičke analize su prikazane na Slikama 76 i 77.

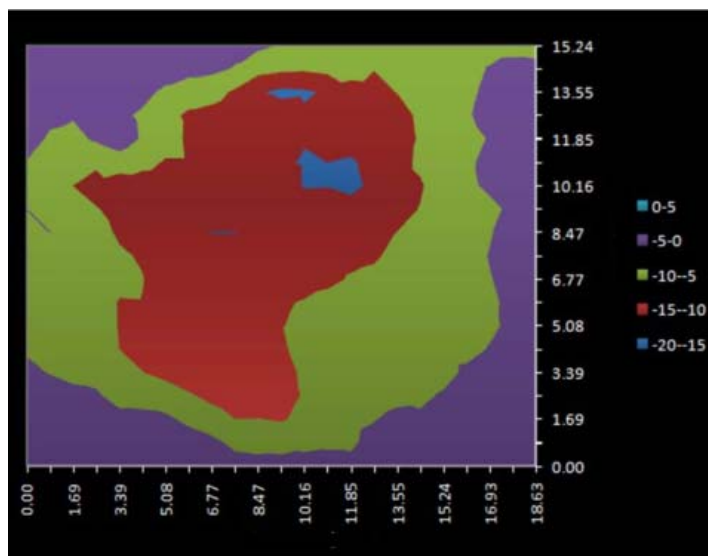


Slika 76. Analiza otiska metka br. 12

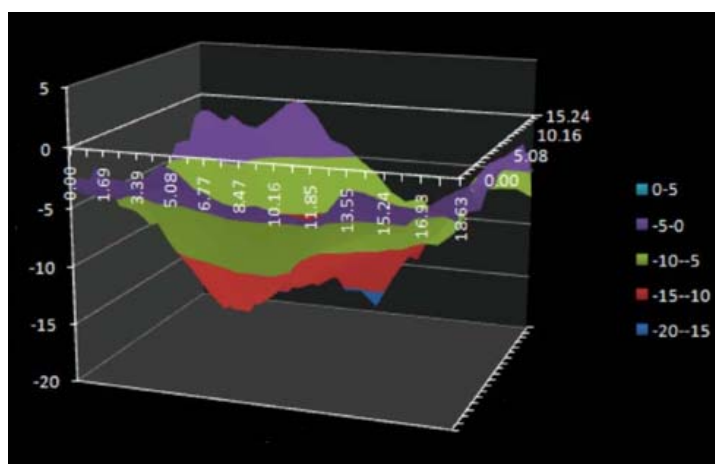


Slika 77. Analiza dubine penetracije metka br. 12

Rezultati za metak br. 15, koji je bio tipa 44 Rem. Magnum, pokazuju veću dubinu penetracije u poređenju sa prethodnim metkom. Dubina je bila jednaka 16,5 mm. S obzirom na to da je početna debljina uzorka br. 4 bila 8,3 mm, vrednost dubine ukazuje na to da je veliki krater formiran na poleđini uzorka zbog parcijalne deformacije. Odgovarajuće grafičke analize za ovaj pucanj su prikazane na Slikama 78 i 79.



Slika 78. Analiza otiska metka br. 15



Slika 79. Analiza dubine penetracije metka br. 15

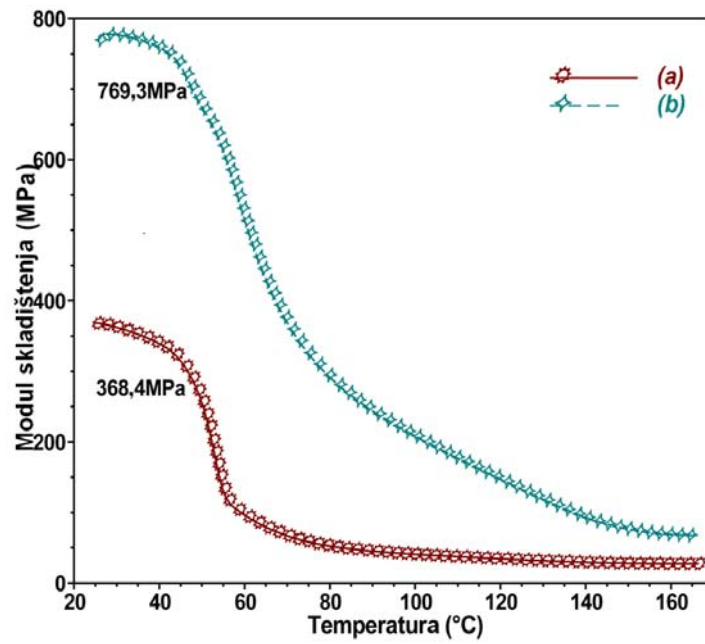
Jedan par otisaka (osim kod prvog uzorka) je odabran kod svake mete zbog upoređivanja njihove zapremine penetracije (Tabela 12). Prva vrednost zapremine otiska kod svakog para se odnosi na 357 Magnum metak, dok je druga vrednost proizvedena 44 Rem. Magnum metkom. Očigledno je da je dubina otiska koji je napravljen sa 44 Rem. Magnum mecima, koji su bili veće mase i veće kinetičke energije, imao veću zapreminu, kao i veću dubinu u poređenju sa drugom vrstom metka. Shodno vrednostima ova dva parametara iz Tabele 12, dolazi se do zaključka da su uzorci fleksibilne varijante (uzorak br. 3 impregnisan PVB rastvorom i uzorak br. 4 impregnisan PVB/30 mas.% SiO<sub>2</sub> rastvorom) imali vrlo slično balističko ponašanje.

Tabela 12. Rezultati otisaka

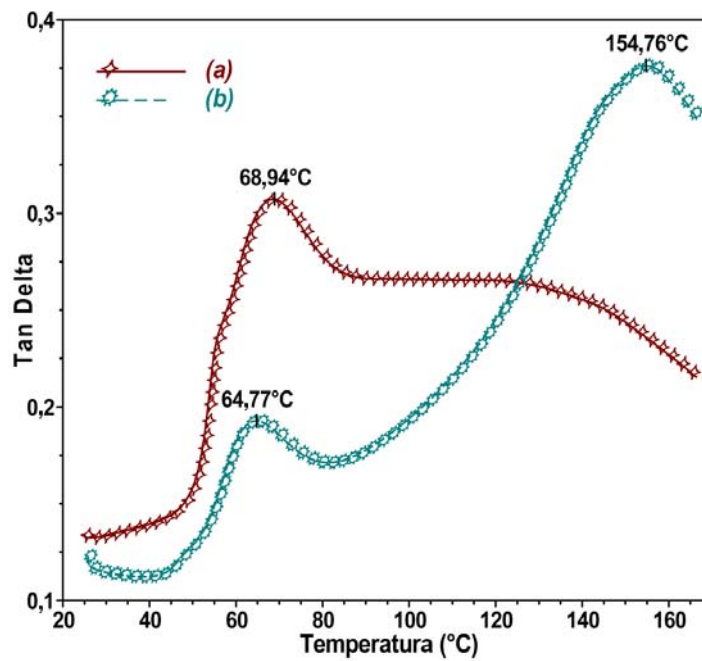
Broj uzorka	Broj metka	Dubina otiska (mm)	Zapremina (mm <sup>3</sup> )
1	1	Potpuni proboj	782
2	5	15,7	1973
2	6	21,85	4145
3	7	7,9	1232
3	10	16,6	2380
4	12	7,2	1010
4	15	16,5	2381

Kompresovani uzorak br. 2 sa 30 mas.% AMEO modifikovanih silika nanočestica je imao nižu vrednost modula skladištenja (368,4 MPa) u poređenju sa uzorkom br. 4 sa istim sadržajem modifikovanih silika nanočestica (fleksibilna varijanta) koji je bio 769,3 MPa zbog procesa delaminacije koji se javio u kompresovanom uzorku (Slika 80). Vrednost  $\tan \delta$  kod uzorka br. 2 je bila niža u odnosu na uzorak br. 4, zbog slabih veza nastalih između *p*-aramida, PVB-a i SiO<sub>2</sub> nanočestica. Kompresovani uzorak (br. 2) je pokazao bolja termo-mehanička svojstva u odnosu na fleksibilni uzorka (br. 4), jer je temperatura ostakljivanja koja potiče od PVB-a kod uzorka br. 2 iznosila  $T_{g,2} = 68,94$  °C, usled njegovog kompresovanja. Kod uzorka br. 4 ona je bila  $T_{g,4} = 64,77$  °C. Pik koji odgovara uzorku br. 4 ima vrednost  $T_g = 154,76$  °C i predstavlja temperaturu ostakljivanja poliesterskog konca kojima su povezane *p*-aramidne lamine (Slika 81).

Rezultati ispitivanja su pokazali da je dodatak AMEO modifikovanih nanočestica silike *p*-aramidnim/PVB kompozitima doprineo značajnom unapređenju njihovih mehaničkih i balističkih svojstava. Bolja mehanička svojstva je imao uzorak sa SiO<sub>2</sub> nanočesticama u vidu fleksibilne varijante u odnosu na kompresovani uzorak [157,158].



Slika 80. Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature za uzorke: (a) br. 2 i  
(b) br. 4



Slika 81. Dijagram zavisnosti Tan Delta ( $\tan \delta$ ) od temperature za uzorke: (a) br. 2 i  
(b) br. 4

## **4. Rezultati ispitivanja aramidnih uzoraka sa različitim tipovima ojačanja udarom kontrolisane energije**

### **4.1 Aramidni uzorci sa četiri sloja Kolon lamina ojačanih ugljeničnim nanocevima**

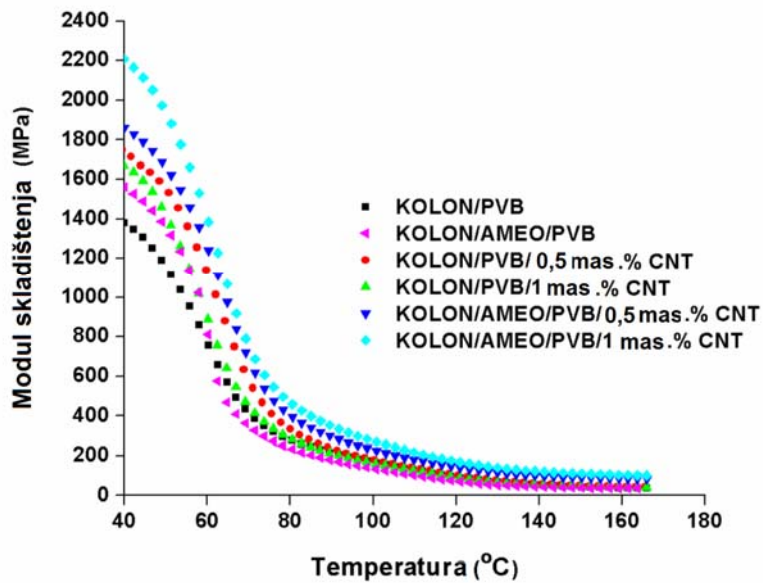
#### ***Dinamičko-mehanička analiza (DMA)***

Rezultati metode DMA za četiri sloja su prikazani na Slici 82. Ovi rezultati pokazuju da se modul skladištenja ( $E'$ ) Kolon/PVB uzorka povećavao kod površinski modifikovanih lamina sa višeslojnim ugljeničnim nanocevima (MWCNT). Dodatak MWCNT laminama koje se nisu tretirale (Kolon/PVB) je povećao modul skladištenja za 26,6% za Kolon/PVB/0,5 mas.% MWCNT uzorak, dok je kod Kolon/PVB/1 mas.% MWCNT uzorka bio povećan za 21,2% na temperaturi od 40 °C (Slika 82, Tabela 13). Ove vrednosti ukazuju na bolju disperziju MWCNT sa 0,5 mas.% nego sa 1 mas.%. Impregnisanje Kolon lamina sa AMEO silanom povećalo je modul skladištenja za sve uzorke zbog jakih veza koje su se formirale između AMEO silana i Kolon/PVB površine sa dobrom disperzijom MWCNT. Modul skladištenja za Kolon/AMEO/PVB uzorak je iznosio 1690 MPa, i bio je veći u odnosu na isti modul kod Kolon/PVB uzorka (1377 MPa). Za Kolon/AMEO/PVB/0,5 mas.% MWCNT uzorak modul skladištenja se povećao za 34,6%, dok se za Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT on povećao za 60% u odnosu na Kolon/PVB uzorak, redom.

Tabela 13. Rezultati dinamičko-mehaničke analize za sve uzorke

<b>Br.</b>	<b>Kompozit</b>	<b><math>E'</math> (40°C, MPa)</b>	<b><math>T_g</math> (°C) (Tačka prevoja)</b>
1	Kolon/PVB	1377	70,52 °C
2	Kolon/AMEO/PVB	1690	72,49 °C
3	Kolon/PVB/0,5 mas.% MWCNT	1744	70,63 °C
4	Kolon/PVB/1 mas.% MWCNT	1669	74,30 °C
5	Kolon/AMEO/PVB/0,5 mas.% MWCNT	1853	70,90 °C
6	Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT	2204	74,53 °C





Slika 82. Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature za sve uzorke

Temperatura ostakljivanja,  $T_g$ , određena je kao tačka prevoja krive za modul skladištenja.  $T_g$  vrednost za Kolon/PVB uzorak je bila  $70,52\text{ }^\circ\text{C}$ , i vrednosti za uzorke sa  $0,5\text{ mas.}\%$  i  $1\text{ mas.}\%$  MWCNT su bile  $70,63\text{ }^\circ\text{C}$  i  $74,30\text{ }^\circ\text{C}$ , redom (Slika 82, Tabela 13). Očigledno je da se čestice i u odsustvu specifičnih interakcija sa polimerom ponašaju kao funkcionalna fizička umrežavanja i time smanjuju ukupnu pokretljivost polimernih lanaca. Posle modifikacije sa AMEO silanom, modul skladištenja se značajno povećao i  $T_g$  je malo porasla. Vrednosti za  $T_g$  su bile  $70,90\text{ }^\circ\text{C}$  i  $74,53\text{ }^\circ\text{C}$  za Kolon/AMEO/PVB/ $0,5\text{ mas.}\%$  MWCNT i Kolon/AMEO/PVB/ $1\text{ mas.}\%$  MWCNT uzorke, redom.

### ***Analiza ispitivanja udarom kontrolisane energije***

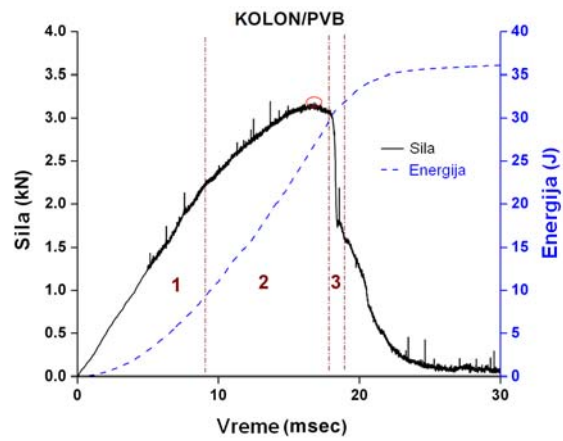
Uzorci sa četiri sloja Kolon lamina su bili dimenzija  $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ . Udarne brzina udarača je bila  $2\text{ m/s}$ . U toku ispitivanja uzoraka na udar kontrolisane energije, nije došlo do njihovog potpunog proboja, već su bili deformisani. To je poslužilo za analizu deformacije i apsorbovane energije za vreme udara. Uzorak apsorbuje energiju udara za stvaranje elastičnih i plastičnih deformacija, pa i mogućih lomova. Kod kompozitnih materijala, ukupna energija udara se pretvara u elastičnu deformaciju i oštećenja pošto

nema plastične deformacije [159]. U ovom eksperimentu se apsorbirana energija pretvorila u energiju koja je proizvela oštećenje.

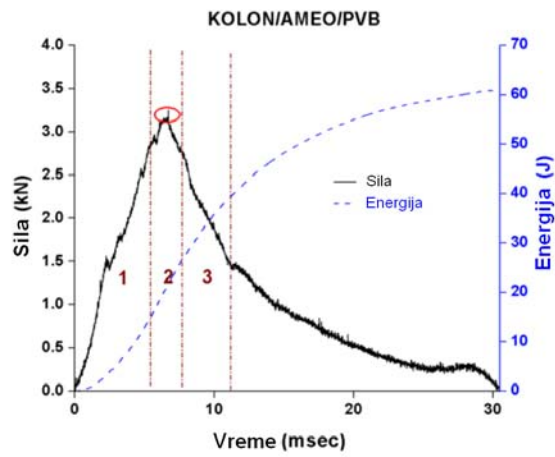
Rezultati sa uređaja za ispitivanje udarom kontrolisane energije su prikazani na Slikama 83-88 sa zavisnostima sila-vreme-energija koje su podeljene na tri zone apsorpcije [160]. Zona 1 je definisana kao elastična zona gde je zavisnost sila-vreme linearna, sa elastičnom deformacijom svih slojeva koju je uzrokovala udarna energija udarača. Zona 2 predstavlja zonu proklizavanja/oštećenja, dok je Zona 3 zona loma. Proklizavanje i delaminacija kompozita počinju u Zoni 2 i zbog toga se nagib krive za silu menja. Početak Zone 3 je obeležen naglim padom sile i kraj ove zone ima oblik krive koji ukazuje na prelom kod kompozita.

Određene standardne devijacije maksimalne udarne sile i ukupne apsorbirane energije za svaki tip uzorka su navedene u Tabeli 14. Vrednost maksimalne sile,  $F_{max}$ , za Kolon/PVB uzorak je bila 3,13 kN i ona se povećavala sa dodatkom 0,5 mas.% MWCNT (3,94 kN) pri čemu je njena vrednost bila manja za uzorak sa 1 mas.% MWCNT (3,64 kN) zbog nepotpune disperzije i deaglomeracije MWCNT. Ovakva pojava se može sprečiti površinskom modifikacijom lamina sa AMEO silanom pošto se  $F_{max}$  za AMEO modifikovane uzorke povećavala - za Kolon/AMEO/PVB uzorak je bila 3,25 kN, dok je za modifikovane uzorke sa 0,5 mas.% i 1 mas.% MWCNT ona iznosila 4,40 kN i 4,55 kN, redom. Ovi rezultati su bili saglasni sa rezultatima za modul skladištenja kod metode DMA i pokazali su uticaj modifikacije AMEO silanom i MWCNT sadržaja za dinamičko-mehanička i udarna svojstva kompozitnih uzoraka.

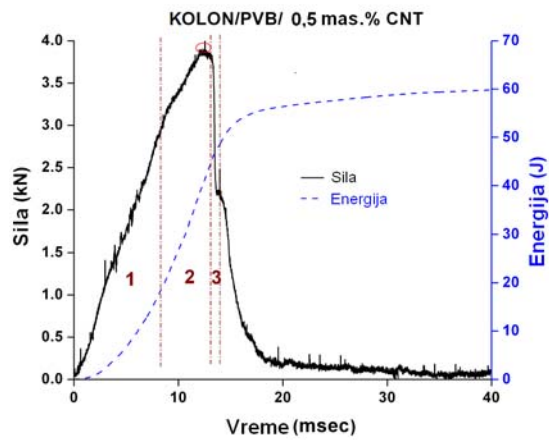
Vrednosti apsorbirane energije su imale sličan trend koji je prikazan u Tabeli 14, gde su date vrednosti ukupne apsorbirane energije ( $E_{aps}$ ), energije koja je apsorbirana u Zoni 1 ( $E_{z1}$ ) i procenat ove energije u odnosu na ukupnu ( $E_{z1}/E_{aps} \times 100$ ). Može se uočiti da se sa dodatkom MWCNT procenat energije u Zoni 1 povećavao (ova zona je postajala šira), i da se ovaj efekat više primećivao kod modifikacije sa AMEO silanom. Nagib linearnog dela krive sila-vreme je bio proporcionalan modulu skladištenja [161] i povećavao se sa dodatkom 0,5 mas.% MWCNT, da bi se potom smanjio kod uzorka sa 1 mas.% MWCNT i potom ponovo povećavao sa modifikacijom površine AMEO silanom.



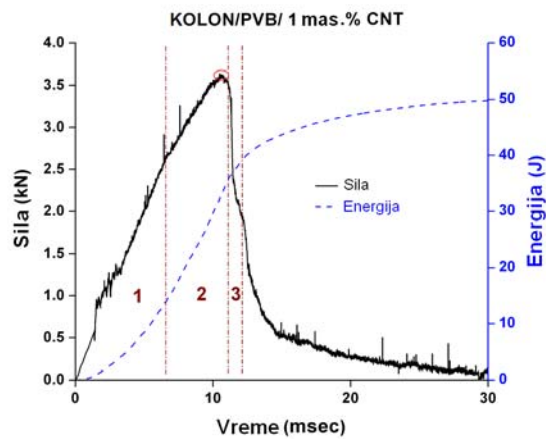
Slika 83. Zavisnost sila - vreme - energija za Kolon/PVB uzorak



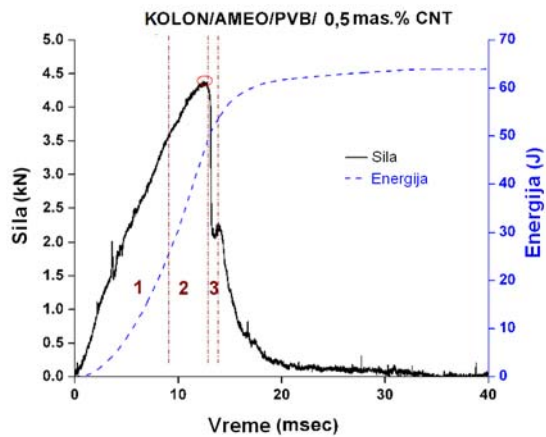
Slika 84. Zavisnost sila - vreme - energija za Kolon/AMEO/PVB uzorak



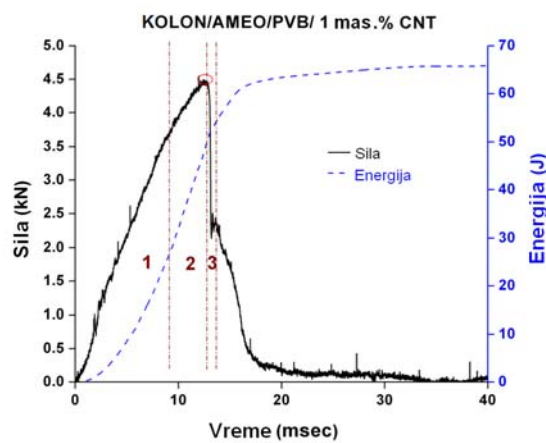
Slika 85. Zavisnost sila - vreme - energija za Kolon/PVB/0,5 mas.% CNT uzorak



Slika 86. Zavisnost sila - vreme - energija za Kolon/PVB/1 mas.% CNT uzorak



Slika 87. Zavisnost sila - vreme - energija za Kolon/AMEO/PVB/0,5 mas.% CNT uzorak



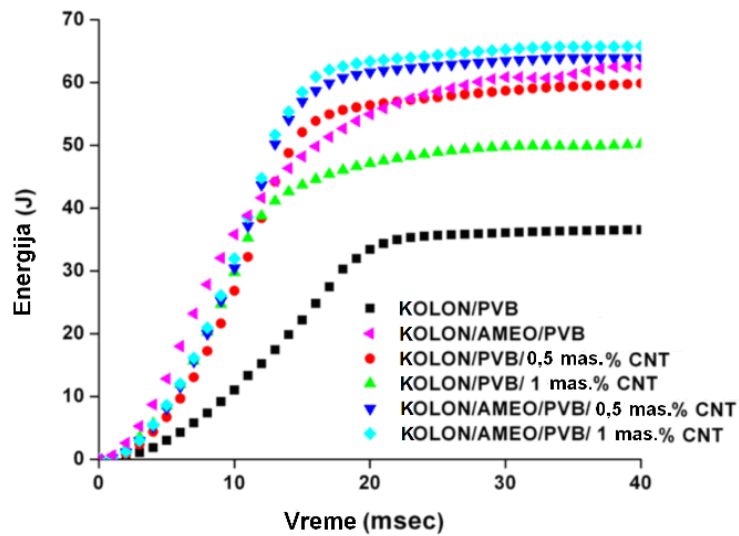
Slika 88. Zavisnost sila - vreme - energija za Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% CNT uzorak

Tabela 14. Rezultati sa uređaja za ispitivanje udarom kontrolisane energije

Br.	Kompozit	$F_{max}$ (kN)	Ukupna apsorbovana energija (J)	Energija apsorbovana u Zoni 1 (J)	$(E_{z1}/E_{aps} \times 100)$ (%)	Nagib kN/mm
1	Kolon/PVB	3,13 (0,58*)	37,97 (8,02*)	9,08	24	0,21
2	Kolon/AMEO/PVB	3,25 (0,28*)	60,89 (8,85*)	14,90	24	0,24
3	Kolon/PVB/0,5 mas.% MWCNT	3,94 (0,37*)	55,03 (3,79*)	18,39	33	0,24
4	Kolon/PVB/1 mas.% MWCNT	3,64 (0,23*)	49,94 (2,55*)	13,60	27	0,22
5	Kolon/AMEO/PVB/ 0,5 mas.% MWCNT	4,40 (0,26*)	63,91 (8,86*)	25,80	40	0,26
6	Kolon/AMEO/PVB/ 1 mas.% MWCNT	4,55 (0,31*)	65,69 (5,79*)	26,71	41	0,37

\*-Standardna devijacija

Uzorci čija je površina bila modifikovana AMEO silanom su imali veću vrednost apsorbovane energije u odnosu na nemodifikovane uzorke sa istim sadržajem MWCNT (Slika 89, Tabela 14). Rezultat za Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT uzorak je pokazao povećanje od 73% (65,69 J) u odnosu na čist PVB uzorak. Neki autori su došli do zaključka da se maksimalna sila povećava sa porastom apsorbovane energije [162].

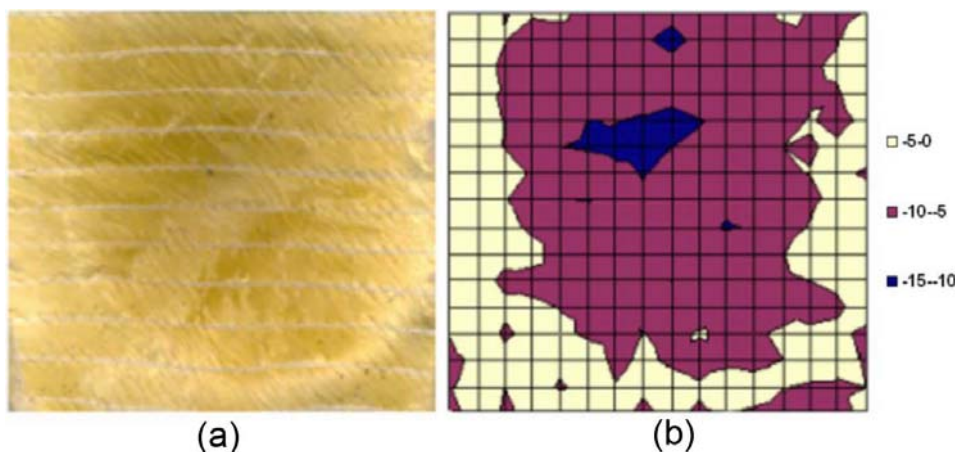


Slika 89. Zavisnost ukupne apsorbovane energije uzoraka od vremena za različite vrste uzoraka

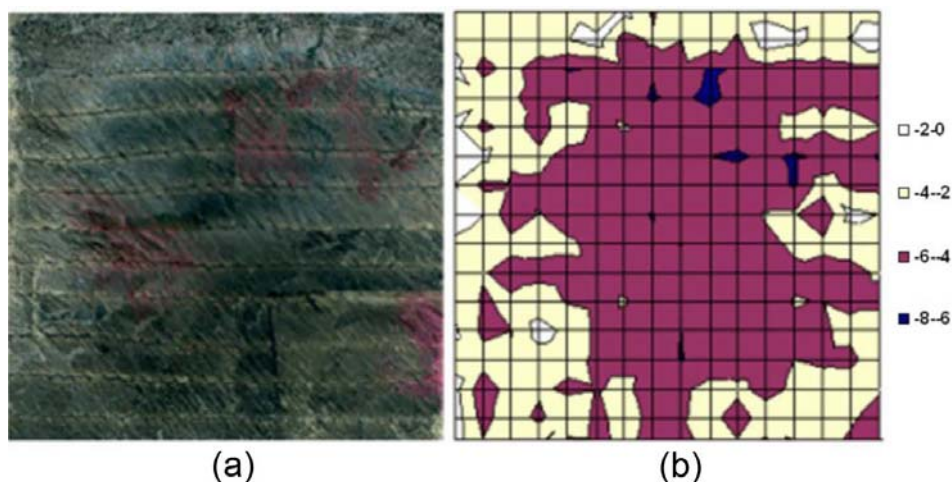
### *Analiza otisaka*

Skenirane slike ispitivanih uzoraka su bile analizirane u Image-Pro Plus programskom paketu i njihove analize su prikazane na Slikama 90 i 91. Dimenzije analiziranih zona su bile 50 mm x 50 mm i one su predstavljale kompletan uzorak nakon ispitivanja. Analize otisaka za Kolon/PVB (Br.1) i Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT (Br. 6) uzorak su prikazane na pomenutim slikama, gde tamno plava boja predstavlja oblasti najvećeg oštećenja i količnik tih oblasti i cele ispitivane zone (2500 mm<sup>2</sup>) se određivao u Image-Pro Plus programskom paketu [163-165]. Glavna oštećenja kod Kolon/PVB uzorka su veća za oko 317% u odnosu na Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT uzorak.

Kolon/PVB uzorak je imao konkavan (udubljen) oblik posle ispitivanja na udar, dok je Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT uzorak imao ravnu površinu oštećenja zbog disperzije energije udara u širu oblast. Ove deformacije površina uzoraka su potvrdile da su modifikacija AMEO silanom i dodatak MWCNT u kompozitu poboljšali dinamičko-mehanička svojstva i otpornost na udar.



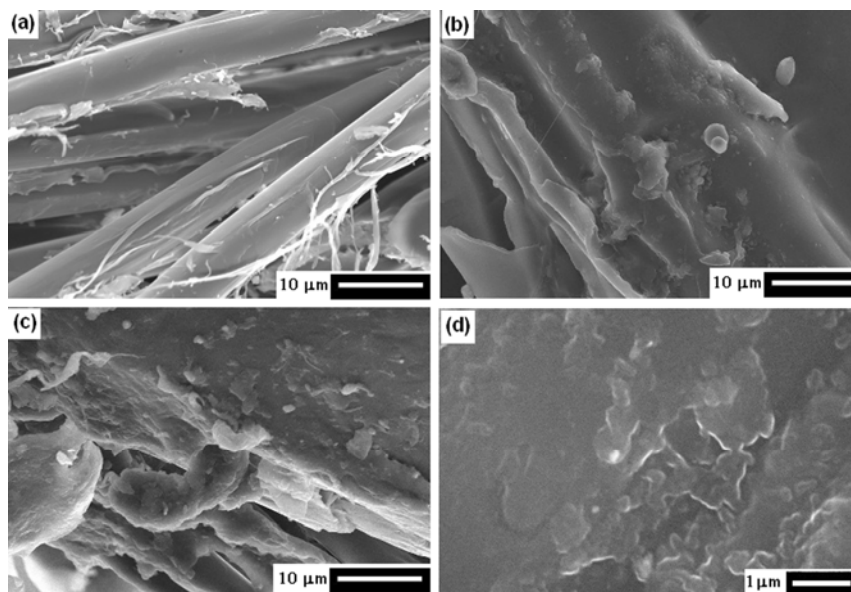
Slika 90. a) Skenirani snimak i b) analiza otiska za Kolon/PVB uzorak



Slika 91. a) Skenirani snimak i b) analiza otiska za Kolon/AMEO/PVB/1 mas.%  
MWCNT uzorak

### ***Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)***

SEM snimci kompozitnih uzoraka sa četiri sloja su prikazani na Slici 92: (a) Kolon/PVB, (b) Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT, (c) Kolon/PVB/1 mas.% MWCNT i (d) Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT uzorak. Na Slici 91(a) su vidljivi PVB agregati pored Kolon vlakana, dok su na Slikama 92 (b), (c) i (d) prisutne male gomile MWCNT, kojih je po sadržaju bilo manje, odnosno 1 mas.% u odnosu na PVB. Najmanji prečnik MWCNT aglomerata je bio oko 200 nm, čime se na osnovu te dimenzije pokazuje prilično dobra deaglomeracija i disperzija MWCNT [166].



Slika 92. SEM slike: (a) Kolon/PVB uzorka; (b) Kolon/PVB/1 mas.% MWCNT uzorka; (c) i (d) Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT uzorka

#### 4.2 Aramidni uzorci sa jednim slojem Kolon lamine sa različitim tipovima ojačanja

Uzorci sa jednim slojem Kolon lamine su bili dimenzija 10 cm x 10 cm. Ukupno je napravljeno šest uzoraka:

Br.1 - Nemodifikovana *p*-aramidna lamina (Kolon)

Br.2 - Kolon lamina impregnisana rastvorom AMEO silana (Kolon/AMEO)

Br.3 - Kolon lamina impregnisana 10 mas.% PVB rastvorom (Kolon/PVB)

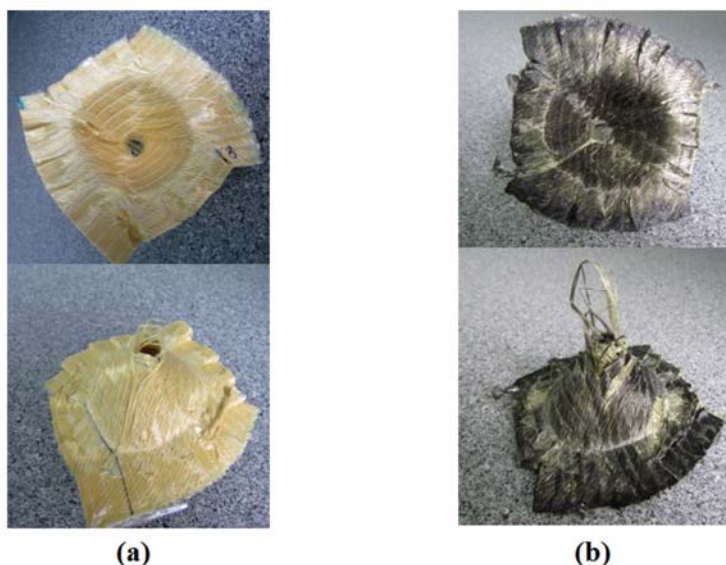
Br.4 - Kolon lamina impregnisana rastvorom AMEO silana i 10 mas.% SiO<sub>2</sub>/PVB rastvorom (Kolon/AMEO/PVB/10 mas.% SiO<sub>2</sub>)

Br.5 - Kolon lamina impregnisana rastvorom AMEO silana i 1 mas.% WS<sub>2</sub>/PVB rastvorom (Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% WS<sub>2</sub>)

Br.6 - Kolon lamina impregnisana rastvorom AMEO silana i 1 mas.% MWCNT/PVB rastvorom (Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT).

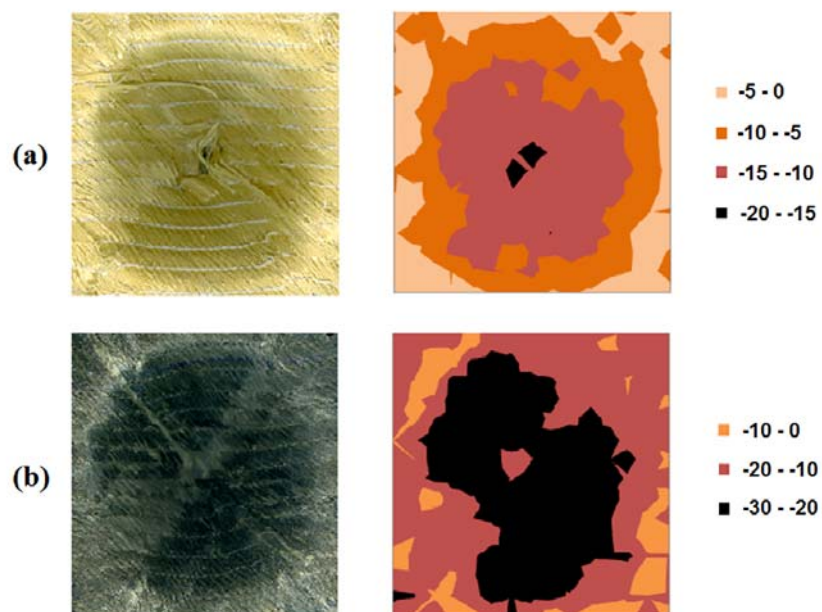


Kod svih uzoraka sa jednim slojem i udarnom brzinom udarača od 5 m/s došlo je do njihovog proboja posle ispitivanja, što se može uočiti na Slici 93. Izvlačenje *p*-aramidnih vlakana i njihov mali lom su posledica ispitivanja. Na Slici 93 su prikazani kompozitni uzorci Kolon/PVB i Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT posle ispitivanja na udar.



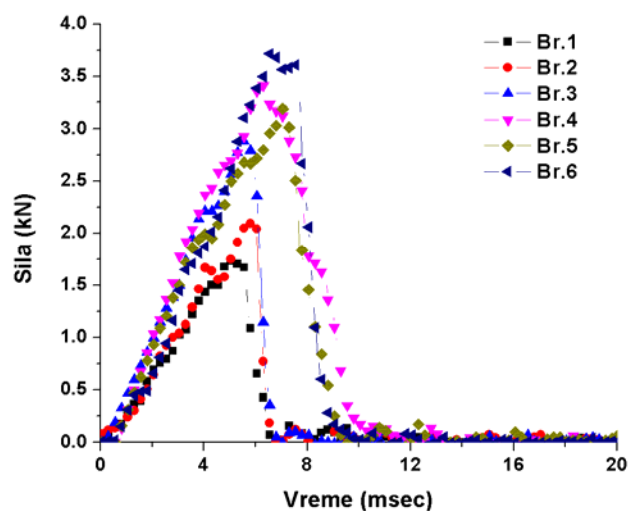
Slika 93. Fotografije unutrašnje i spoljašnje strane uzoraka posle ispitivanja otpornosti na udar: (a) Kolon/PVB i (b) Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT

Analize slika otisaka su se određivale u Image-Pro Plus programskom paketu (Slika 94). Ispitivanja udarom kontrolisane energije su pokazala da je dubina penetracije od 28 mm ostvarena kod uzorka Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT dok je kod ispitivanja Kolon/PVB uzorka dubina penetracije bila 20 mm (Slika 94). Dobijeni rezultati potvrđuju povećanu žilavost materijala sa ugljeničnim nanocevima i povećanje vremenskog intervala za penetraciju ovog uzorka.



Slika 94. Analiza slike različitih vrsta uzoraka: (a) Kolon/PVB i (b) Kolon/AMEO/PVB/ 1 mas.% MWCNT

Kod ispitivanja udarom kontrolisane energije kao rezultat se dobijaju uobičajeni oblici krive za silu i krive za apsorbovanu energiju, koje se mogu uočiti i na osnovu eksperimentalnih rezultata (Slike 95 i 96).



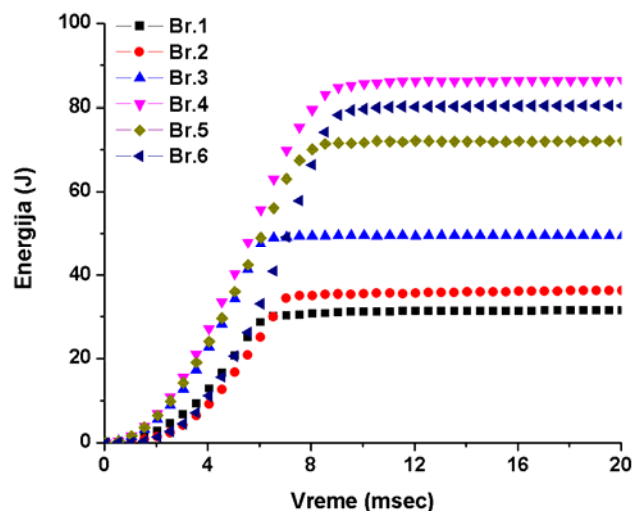
Slika 95. Zavisnost sile od vremena za različite vrste uzoraka

Tabela 15. Vrednosti maksimalne sile i ukupne apsorbovane energije uzoraka

Broj uzorka	Maksimalna sila, $F_{\max}$ (kN)	Ukupna apsorbovana energija, $E_t$ (J)
1	1,76	31,42
2	2,15	36,04
3	2,95	49,62
4	3,42	86,38
5	3,19	72,00
6	3,73	80,42

Vrednost maksimalne sile,  $F_{\max}$ , za Kolon uzorak je bila 1,76 kN i ona je rasla sa dodatkom ojačanja (Tabela 15, Slika 95). Ova vrednost se kod drugih uzoraka povećala i sa modifikacijom površine lamina AMEO silanom zbog jakih hemijskih veza između silana i Kolon/PVB površine. Rezultati pokazuju da je najveća vrednost maksimalne sile (3,73 kN) postignuta za Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT uzorak (Br. 6) i ona je za 112% veća u odnosu na silu kod nemodifikovanog Kolon uzorka.

Slično vrednostima za maksimalnu silu, i ukupna apsorbovana energija se povećavala sa impregnisanjem uzoraka pomoću AMEO silana, kao i sa dodatkom ojačanja (Tabela 15, Slika 96). Najveće povećanje apsorbovane energije je dobijeno kod Kolon/AMEO/PVB/10 mas.%  $\text{SiO}_2$  uzorka (Br. 4). Vrednost te energije je iznosila 86,38 J i bila je za 175% veća u odnosu na nemodifikovani Kolon uzorak (31,42 J). Dobijeni rezultati pokazuju da najveću apsorbovanu energiju udara (što je mera žilavosti materijala) ima uzorak impregnisan sa čistim silika nanočesticama kao ojačanjima. Na osnovu naših prethodnih istraživanja može se pretpostaviti da je povećanje žilavosti kompozitnih *p*-aramidnih lamina modifikovanih AMEO silanom i ojačanjima u vidu  $\text{SiO}_2$  nanočestica, posledica hemijskih veza koje su se formirale između AMEO silana, polimerne matrice i aramidnih vlakana, sa jedne strane i poboljšane disperzije pomenutog ojačanja, sa druge strane. Pokazano je da su prethodni rezultati u saglasnosti sa ranije dobijenim rezultatima i da se dodatkom ojačanja poboljšavaju mehanička i termička svojstva *p*-aramidnih lamina [167,168].



Slika 96. Zavisnost ukupne apsorbovane energije uzoraka od vremena za različite vrste uzoraka

### ***5. Rezultati ispitivanja PVB filmova sa različitim tipovima ojačanja metodom nanoindentacije***

Nanoojačanja u vidu  $\text{SiO}_2$  nanočestica (čistih i modifikovanih ( $\text{mSiO}_2$ )), jednoslojnih (SWCNT) i višeslojnih (MWCNT) ugljeničnih nanocevi (čistih i oksidovanih), i hibridnih nanočestica MWCNT-COOH/ $\text{mSiO}_2$  (o-MWCNT/ $\text{mSiO}_2$ ) i SWCNT-COOH/ $\text{mSiO}_2$  (o-SWCNT/ $\text{mSiO}_2$ ) dodata su u PVB filmove kako bi se poboljšala njihova mehanička svojstva.

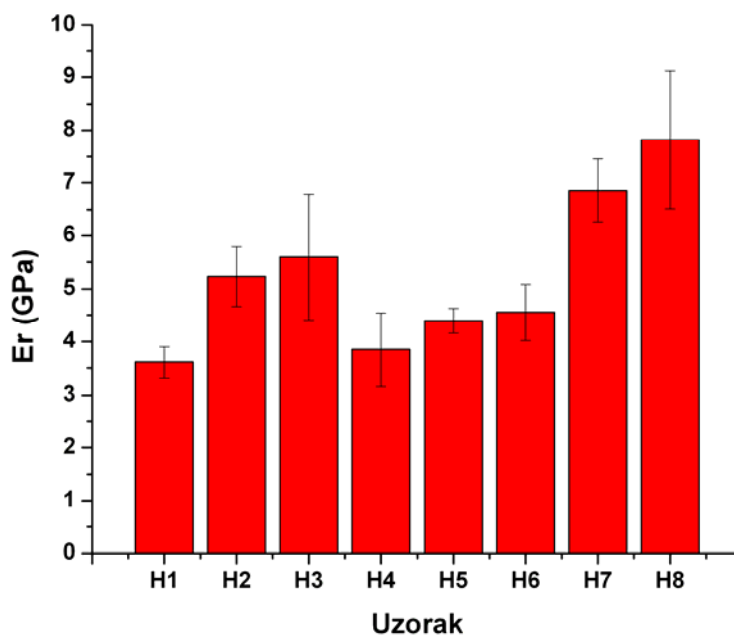
Rezultati analize na nanoindenteru su pokazali da postepeno dolazi do povećanja redukovanog modula elastičnosti i tvrdoće sa dodatkom nanoojačanja. Kod PVB filma sa o-MWCNT/ $\text{mSiO}_2$  hibridima došlo je do povećanja od 89% i 101% u redukovanom modulu elastičnosti i tvrdoći, redom, u odnosu na čist PVB film. Najbolje rezultate je ipak pokazao PVB film sa o-SWCNT/ $\text{mSiO}_2$  hibridima, gde je zbog bolje disperzije SWCNT, odnosno o-SWCNT/ $\text{mSiO}_2$  hibrida, došlo do povećanja od 117% i 141% u redukovanom modulu elastičnosti i tvrdoći u odnosu na PVB film.

Rezultati ispitivanja na nanoindenteru su prikazani u Tabeli 16 i dijagramima na Slikama 97 i 98.

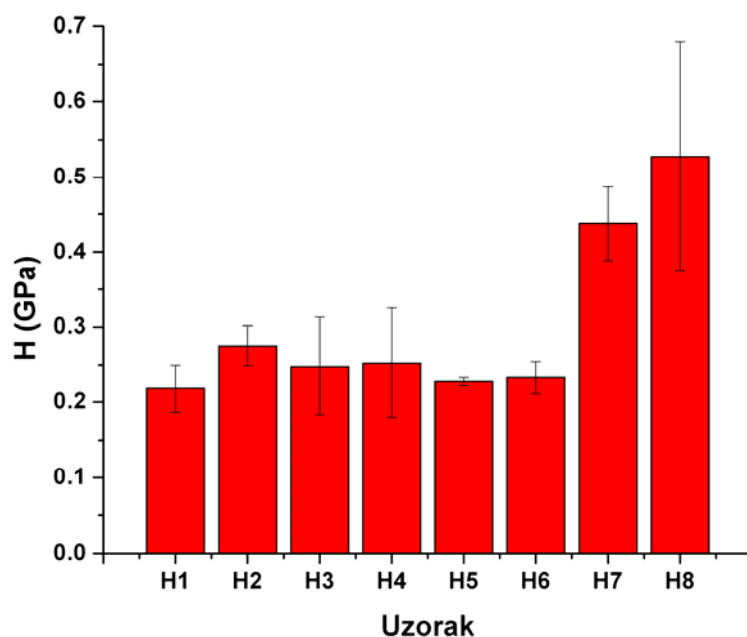
Tabela 16. Rezultati svih uzoraka za redukovani modul elastičnosti (Er), tvrdoću (H) i odnos H/Er

Oznaka uzorka	Naziv uzorka	Er (GPa)	H (GPa)	H/Er
H1	PVB	3,610 (0,288*)	0,218 (0,032*)	0,060 (0,004*)
H2	PVB/SiO <sub>2</sub>	5,223 (0,566*)	0,275 (0,026*)	0,053 (0,007*)
H3	PVB/mSiO <sub>2</sub>	5,596 (1,192*)	0,248 (0,064*)	0,044 (0,009*)
H4	PVB/MWCNT	3,852 (0,688*)	0,252 (0,072*)	0,064 (0,020*)
H5	PVB/o-MWCNT	4,391 (0,232*)	0,227 (0,005*)	0,052 (0,003*)
H6	PVB/o-SWCNT	4,553 (0,532*)	0,233 (0,022*)	0,051 (0,005*)
H7	PVB/o-MWCNT/mSiO <sub>2</sub>	6,858 (0,595*)	0,438 (0,049*)	0,064 (0,003*)
H8	PVB/o-SWCNT/mSiO <sub>2</sub>	7,818 (1,303*)	0,528 (0,152*)	0,066 (0,007*)

\*- Standardna devijacija

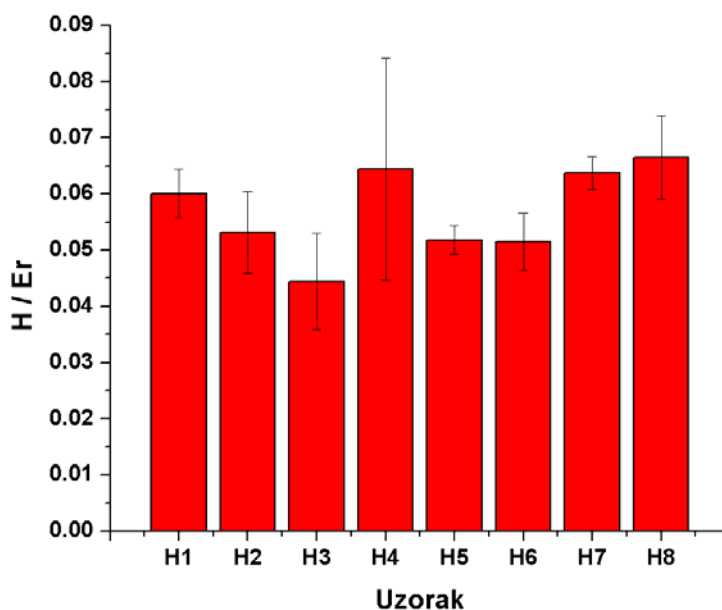


Slika 97. Rezultati za redukovani modul elastičnosti (Er) svih uzoraka



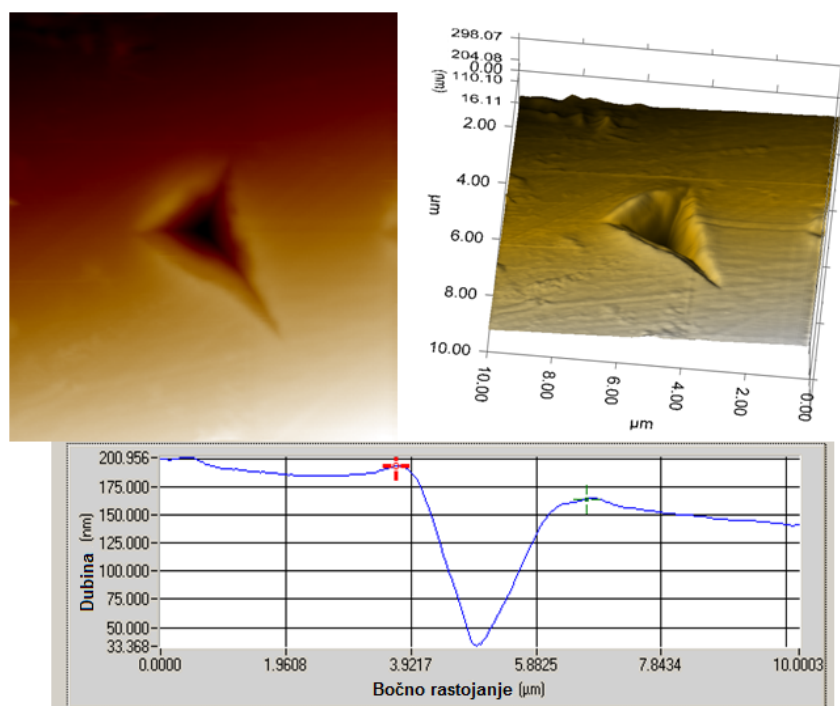
Slika 98. Rezultati za tvrdoću (H) svih uzoraka

Najveći odnos  $H/E_r$  je imao hibridni PVB/o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> uzorak što ukazuje na to da je njegova površina imala najveću otpornost prema habanju [169], Slika 99. Svi nabrojani rezultati ujedno proizilaze i iz činjenice da je modul i zatezna čvrstoća SWCNT znatno veća u odnosu na MWCNT, što ih čini idealnim ojačanjem u polimernim kompozitima [72].

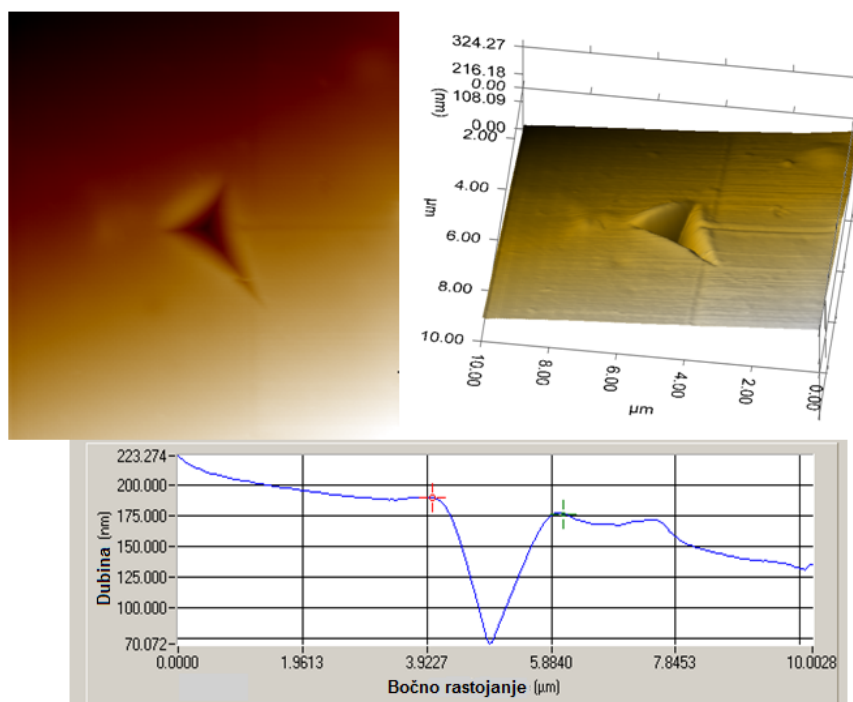


Slika 99. Rezultati  $H/E_r$  odnosa kod svih uzoraka

Hysitron TriboIndenter omogućava pravljenje topografskih SPM snimaka površine uzoraka sa nanometarskom rezolucijom u in situ režimu i pruža korisnu informaciju utisnutih delova nano dimenzija kod rezultata ispitivanja [170]. Topografski snimci koji su prikazani zajedno sa 3D snimcima i odgovarajućim profilnim dijagramima za PVB film i PVB/o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> film su prikazani na Slikama 100 i 101. Ubod kod PVB filma je bio veći na površini i napravio je veću dubinu u odnosu na hibridni uzorak što se može vizuelno uočiti sa slika kao i sa dijagrama. Na taj način se može zaključiti da je PVB uzorak „mekši” što se pokazalo i sa vrednostima za tvrdoću i redukovani modul elastičnosti [171].



Slika 100. Topografski prikaz i 3D prikaz utisnute površine za PVB film



Slika 101. Topografski prikaz i 3D prikaz utisnute površine za PVB/o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> film

## ***6. Rezultati ispitivanja aramidnih uzoraka sa različitim tipovima ojačanja na ubod nožem***

Rezultati eksperimenta na ubod nožem su prikazani Tabelom 17 i dijagramima zavisnosti sile od pomeraja na Slici 102. Apsorbovana energija uzorka predstavlja integral, odnosno površinu koja se nalazi ispod krive i iznad x-ose i njena vrednost predstavlja rad ili meru žilavosti materijala (crvena površina na dijagramima). Sa dodavanjem ojačanja se i vrednost površine, odnosno apsorbovane energije, povećava. Za PVB uzorak je vrednost te energije 5,85 J. PVB uzorak sa modifikovanim silika nanočesticama ima energiju od 7,05 J dok PVB uzorak sa oksidovanim SWCNT ima energiju od 7,22 J. Najveće povećanje apsorbovane energije od 7,90 J je imao PVB uzorak sa o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> hibridnim nanočesticama čime se pokazao kao najbolji, što je bio slučaj i sa prethodnim istraživanjem kod koga je ovaj hibrid imao primenu u filmu. Time je, u odnosu na PVB uzorak bez ojačanja, postignuto maksimalno povećanje energije od 35%. Rezultati su pokazali da se, u odnosu na Kolon/PVB/o-

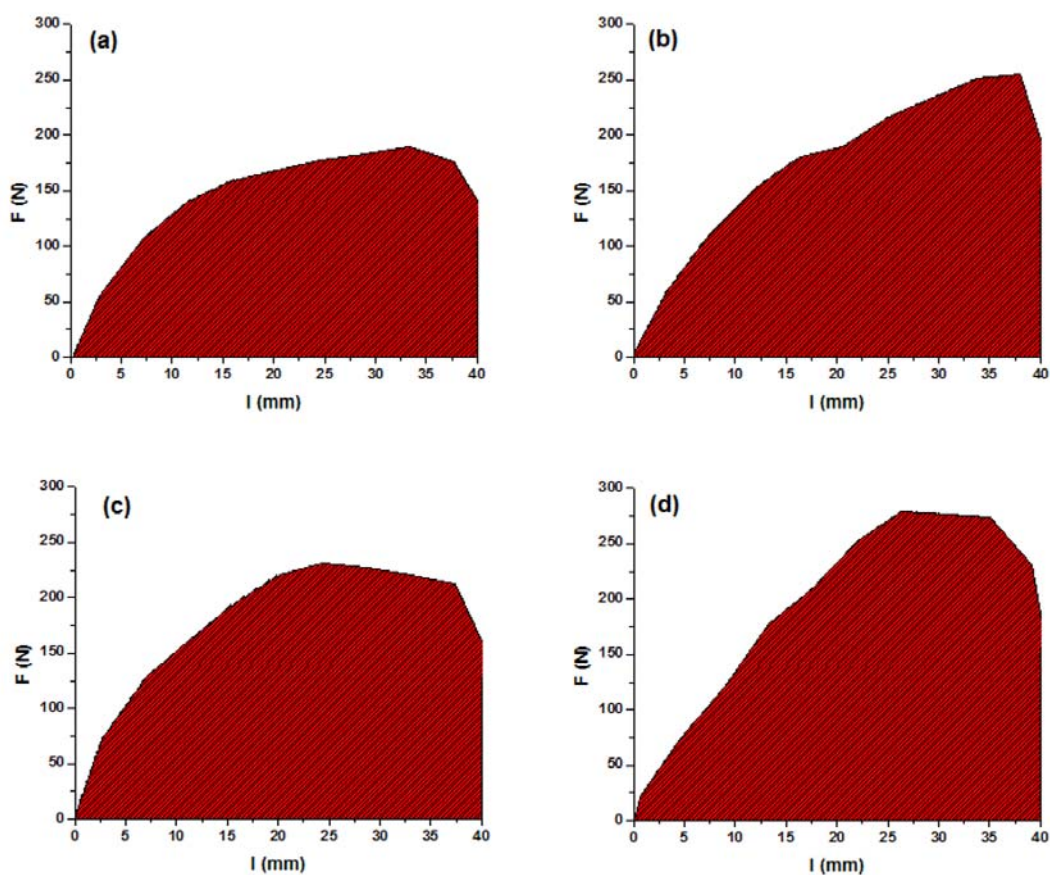


SWCNT uzorak, postigla još bolja disperzija o-SWCNT graftovanjem na površinu modifikovanih SiO<sub>2</sub> nanočestica, čime su se napravili njihovi hibridi. Najveća apsorbovana energija kod uzorka sa hibridima je, pored disperzije, pokazala i uspešno hemijsko formiranje o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> hibrida, kao i stvaranje veza između PVB-a i *p*-aramidne lamine čime su se unapredila mehanička svojstva.

Tabela 17. Rezultati za apsorbovanu energiju svih uzoraka

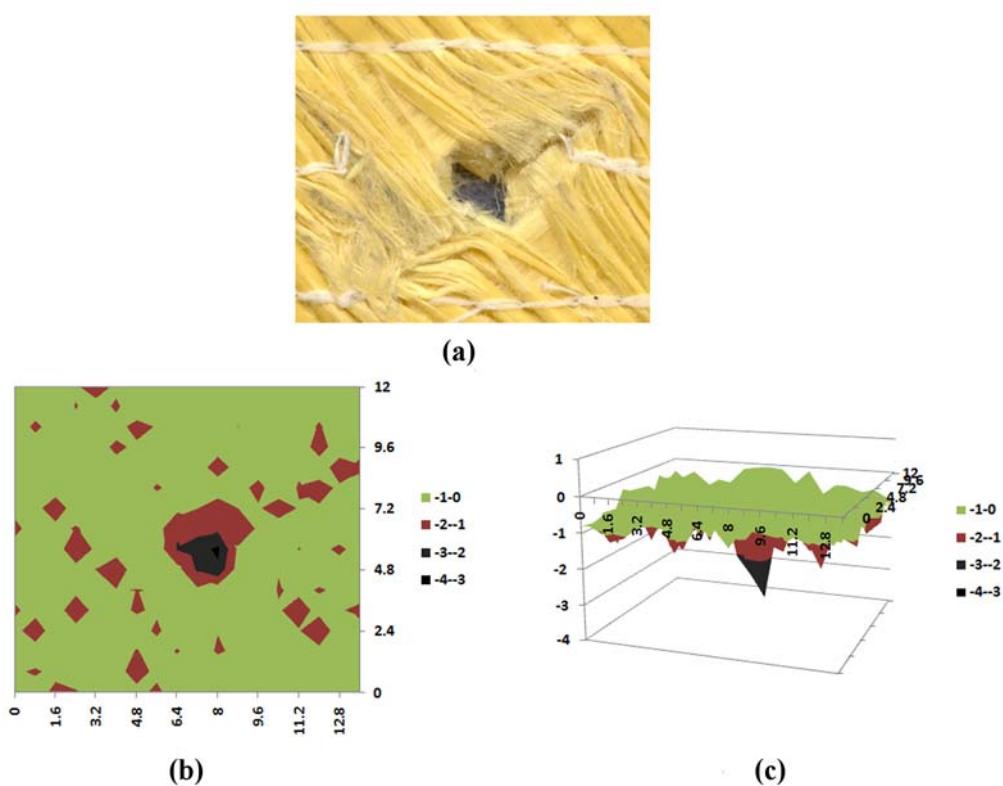
Uzorak	Ukupna apsorbovana energija (J)
Kolon/PVB	5,85 (0,308*)
Kolon/PVB/mSiO <sub>2</sub>	7,05 (0,079*)
Kolon/PVB/o-SWCNT	7,22 (0,169*)
Kolon/PVB/o-SWCNT/mSiO <sub>2</sub>	7,90 (0,172*)

\*- Standardna devijacija



Slika 102. Dijagrami zavisnosti sile od pomeraja za uzorke: (a) Kolon/PVB; (b) Kolon/PVB/mSiO<sub>2</sub>; (c) Kolon/PVB/o-SWCNT i (d) Kolon/PVB/o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub>

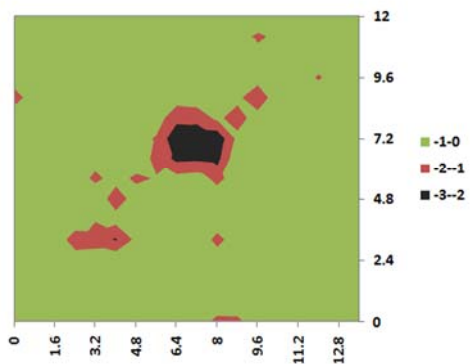
Analize slika otisaka uboda nožem su se radile u Image-Pro Plus programskom paketu. Dubina uboda nožem kod Kolon/PVB uzorka je bila 3,2 mm, kod Kolon/PVB/mSiO<sub>2</sub> i Kolon/PVB/o-SWCNT uzoraka je iznosila 2,9 mm, dok je kod Kolon/PVB/o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> uzorka ona bila 2,8 mm. Rezultati za dubine ukazuju na povećanu žilavost Kolon/PVB uzorka sa hibridnim nanočesticama, kod koga je ona bila najmanja. Analize otisaka koje je napravio nož su prikazane sa milimetarskom skalom na Slikama 103-106, pri čemu se kod svake od njih oznaka (a) odnosi na skenirani snimak uboda, (b) se odnosi na analizu otiska i (c) predstavlja 3D analizu otiska.



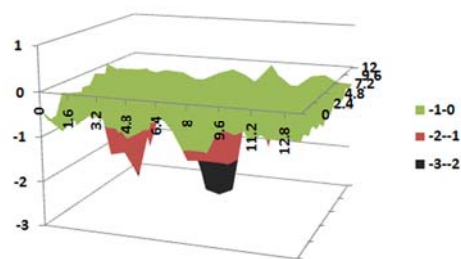
Slika 103. Analiza uboda Kolon/PVB uzorka



(a)



(b)

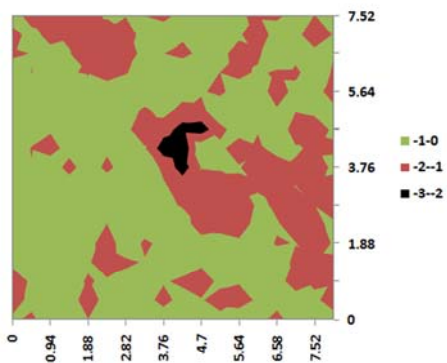


(c)

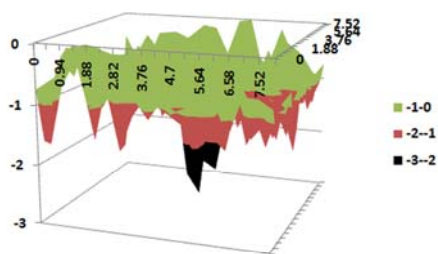
Slika 104. Analiza uboda Kolon/PVB uzorka sa mSiO<sub>2</sub> nanočesticama



(a)

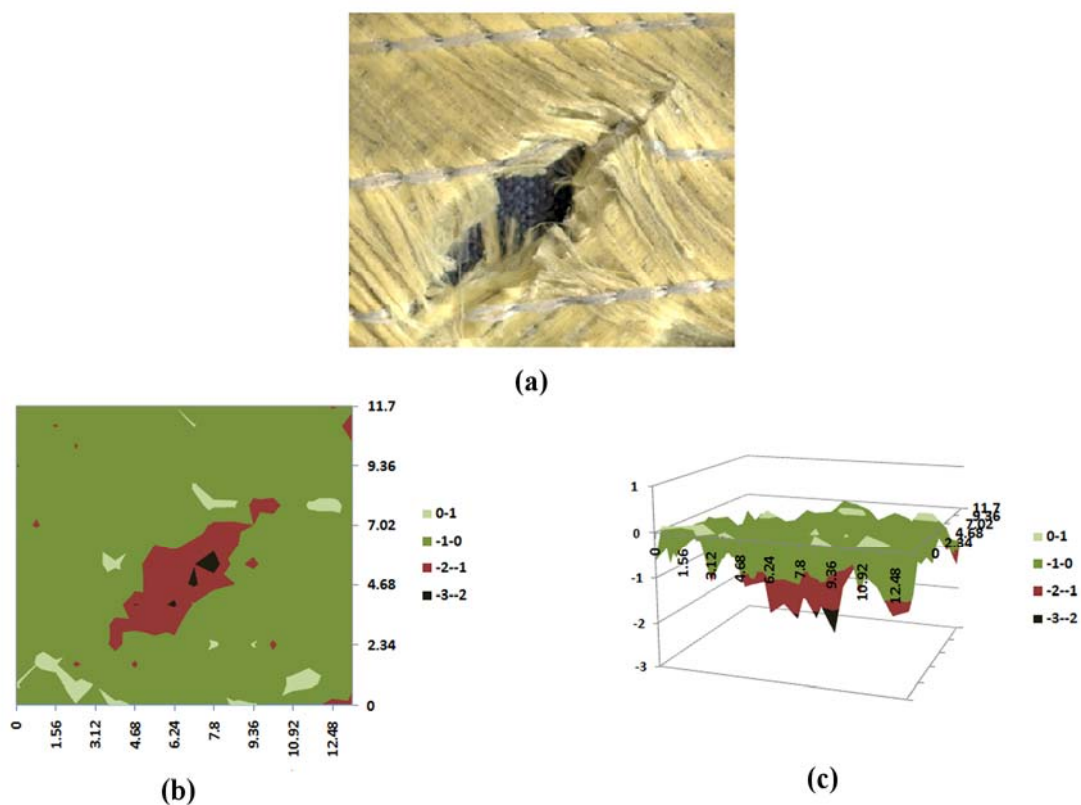


(b)



(c)

Slika 105. Analiza uboda Kolon/PVB uzorka sa o-SWCNT nanocevima

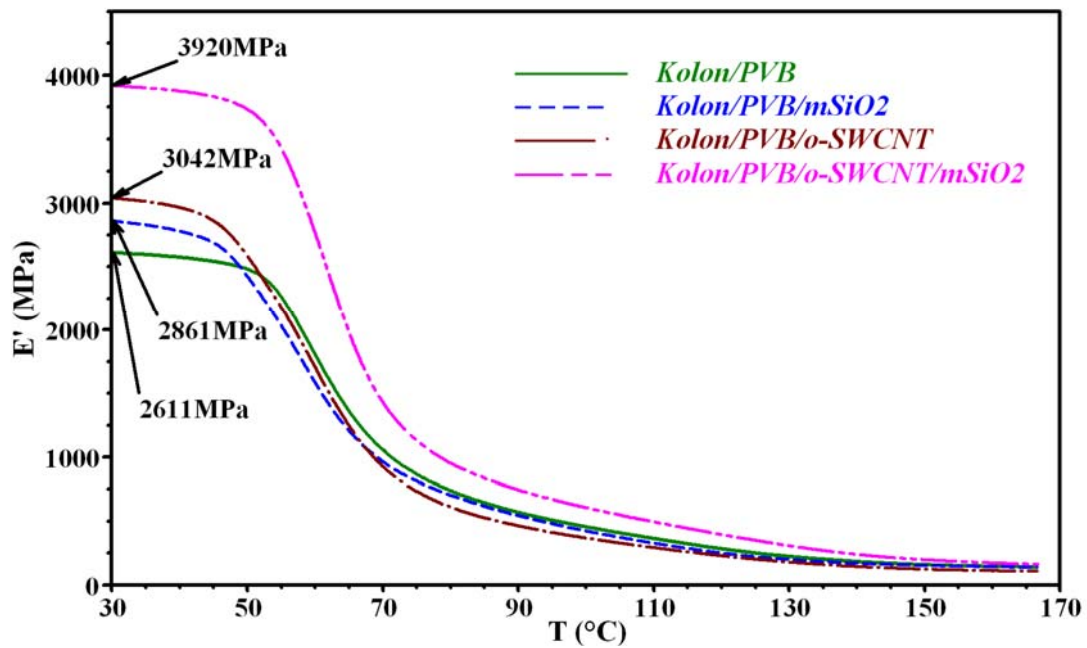


Slika 106. Analiza uboda Kolon/PVB uzorka sa o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> hibridnim nanočesticama

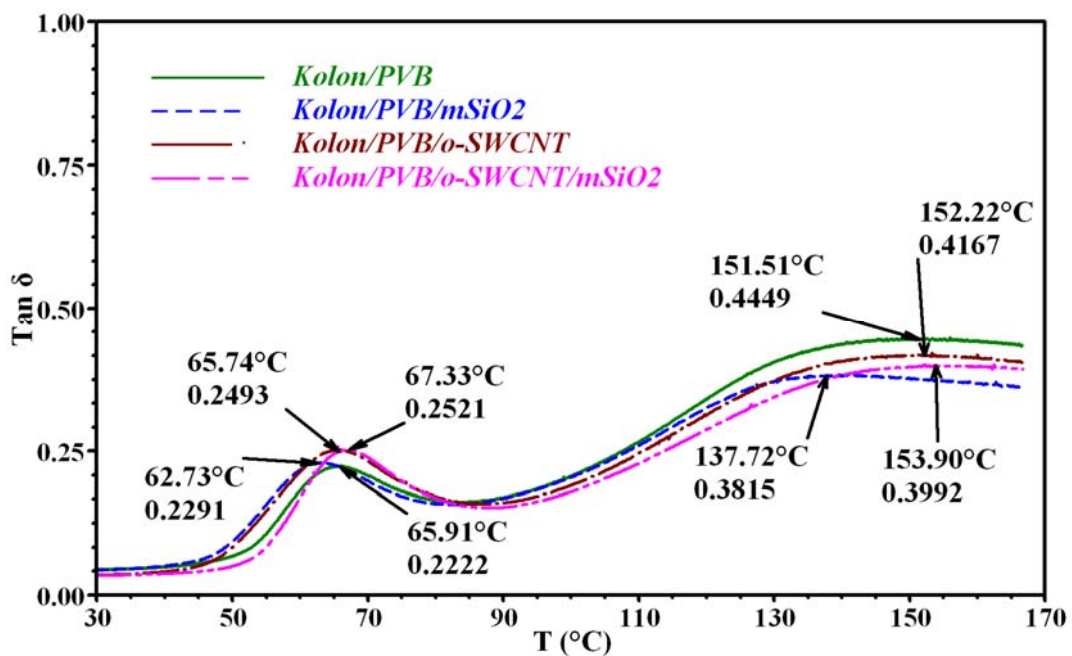
Rezultati ispitivanja DMA su prikazani u Tabeli 18 i na Slikama 107 i 108. Dobijeni rezultati su bili u saglasnosti sa rezultatima za apsorbovanu energiju.

Tabela 18. Rezultati dinamičko-mehaničke analize za uzorke ispitivane na ubod nožem

Uzorak	E' (30 °C, MPa)	T <sub>g1</sub> (°C)	tan δ <sub>1</sub>	T <sub>g2</sub> (°C)	tan δ <sub>2</sub>
Kolon/PVB	2611	65,91	0,2222	151,51	0,4449
Kolon/PVB/mSiO <sub>2</sub>	2861	62,73	0,2291	137,72	0,3815
Kolon/PVB/o-SWCNT	3042	65,74	0,2493	152,22	0,4167
Kolon/PVB/o-SWCNT/mSiO <sub>2</sub>	3920	67,33	0,2521	153,90	0,3992



Slika 107. Dijagram zavisnosti modula skladištenja od temperature za sve uzorke



Slika 108. Dijagram zavisnosti Tan Delta ( $\tan \delta$ ) od temperature za sve uzorke

Rezultati ispitivanja DMA za uzorke sa dva sloja pokazuju da se modul skladištenja ( $E'$ ) Kolon/PVB uzorka povećavao sa dodatkom nanoojačanja. Najveća vrednost modula na temperaturi od 30 °C je bila kod Kolon/PVB/o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> uzorka (3920 MPa) i bila je u odnosu na Kolon/PVB uzorak za oko 50% veća, dok je povećanje u odnosu na isti uzorak za Kolon/PVB/mSiO<sub>2</sub> i Kolon/PVB/o-SWCNT uzorke bilo oko 10% i 17%, redom. Tan  $\delta_1$  kod uzorka sa o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> hibridima imao je najveću vrednost na temperaturi ostakljivanja kompozita  $T_{g1}$  koja potiče od PVB-a (0,2521), dok je ta vrednost bila najmanja za Kolon/PVB uzorak (0,2222). U suprotnosti sa tim, na temperaturi ostakljivanja  $T_{g2}$  koja potiče od poliuretana, tan  $\delta_2$  za Kolon/PVB uzorak (0,4449) je bio veći u odnosu na tan  $\delta_2$  za Kolon/PVB/o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> uzorak (0,3992). U oba slučaja se pokazalo da je temperatura ostakljivanja za uzorak Kolon/PVB/o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> bila veća u odnosu na sve druge uzorke ( $T_{g1}=67,33^\circ\text{C}$ ,  $T_{g2}=153,90^\circ\text{C}$ ), čime se pokazalo da je on termički najstabilniji.

Dobijeni rezultati su pokazali uspešnu sintezu stvaranja o-CNT/mSiO<sub>2</sub> hibridnih nanočestica, koje nastaju međusobnom reakcijom karboksilnih grupa (COOH) koje se nalaze na o-SWCNT i amino grupa (NH<sub>2</sub>) prisutnih na mSiO<sub>2</sub>. Ovi hibridi imaju veliki uticaj u poboljšanju termo-mehaničkih svojstava kompozita, u kojima imaju ulogu ojačanja. PVB filmovi sa o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> hibridima su imali najveći redukovani modul elastičnosti, tvrdoću i otpornost na habanje. Sa dvoslojnim Kolon/PVB/o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> uzorkom je postignuta najveća apsorbirana energija na ubod nožem, najveći modul skladištenja i najveća temperatura ostakljivanja. Kroz sve ove eksperimente se potvrdila jačina kompozitne strukture i unapređenje termo-mehaničkih svojstava kompozita sa hibridima.

## ZAKLJUČAK

Cilj doktorske teze je bio poboljšanje mehaničkih karakteristika *p*-aramidnih hibridnih kompozita dodavanjem različitih vrsta ojačanja u PVB/etanol rastvor, koji je služio za impregnisanje lamina. Sumarno su navedena unapređenja svih svojstava kompozita kroz različite vrste eksperimenata.

Kod eksperimenta sa elektropredenjem istraživali su se uticaji protoka rastvora  $Q$ , primenjenog napona  $V$ , sadržaja nanočestica i morfologija elektropredenih PVB/SiO<sub>2</sub> kompozitnih vlakana. Proizvedena vlakna su bila pretežno pravolinijska pri niskim naponima od 16 kV i 20 kV. Sa povećanjem napona na 24 kV, vlakna su počela da se uvrću da bi već sa naponom od 30 kV bila potpuno spiralne strukture. PVB vlakna sa silika nanočesticama su poboljšala termička svojstva *p*-aramidnih lamina u odnosu na one koje su bile impregnisane PVB filmom.

Ispitivanje DMA kod Kolon uzoraka sa silika nanočesticama je pokazalo da se modul Kolon/PVB uzoraka povećava sa povećanjem PVB koncentracije, ali i da opada sa povećanjem koncentracije silika nanočestica zbog njihove međusobne aglomeracije koja slabi svojstva Kolon/PVB uzorka.

Nakon balističkog ispitivanja pokazalo se da dodatak modifikovanih silika nanočestica AMEO silanom u kompozitima *p*-aramid/poli(vinil butiral) doprinosi značajnom poboljšanju mehaničkih svojstava i proizvodnji sistema bolje balističke zaštite. Posle balističkog ispitivanja pokazalo se i da su uzorci fleksibilne varijante imali bolja mehanička svojstva od onih koji su bili kompresovana varijanta. Vrednost modula skladištenja uzorka fleksibilne varijante je bila više od 100 % veća u odnosu na uzorak kompresovane varijante, zbog procesa delaminacije koji je nastao kod kompresovanog uzorka. Ipak, zbog slabih veza nastalih između *p*-aramida, PVB-a i SiO<sub>2</sub> nanočestica, kompresovani uzorak je pokazao bolja termo-mehanička svojstva u odnosu na fleksibilni uzorak, jer je njegova temperatura ostakljivanja bila veća.

Kod uzoraka sa četiri sloja lamina ispitivala su se dinamičko-mehanička svojstva i otpornost na udar pomoću uređaja za ispitivanje udarom kontrolisane energije. Nije došlo do penetracije uzoraka u toku ispitivanja otpornosti na udar. Povećanje modula skladištenja, udarne sile i apsorbovane energije je postignuto dodatkom MWCNT i impregnisanjem poliuretan/*p*-aramidnom multiaksijalnom (Kolon) laminom sa AMEO

silanom, jer su se time formirale jake veze između AMEO silana i termoplastičnih polimera sa dobrom disperzijom ugljeničnih nanocevi. Najbolji rezultati dinamičko-mehaničke analize, kao i ispitivanja otpornosti na udar, postignuti su sa najvećom koncentracijom MWCNT (1 mas.%) i površinskom modifikacijom *p*-aramidnih lamina sa AMEO silanom. Rezultati modula skladištenja i maksimalne udarne sile su bili međusobno usaglašeni i ukazali su na to da površinska modifikacija Kolon lamina zajedno sa dodatkom MWCNT poboljšava dinamičko-mehanička svojstva kompozita i njihovu otpornost na udar.

Ispitivanjem udarom kontrolisane energije jednoslojnog PVB uzorka sa 10 mas.% silika nanočestica postignuto je maksimalno povećanje ukupne apsorbovane energije od 175% u odnosu na PVB uzorak.

Rezultati nanoindentacije su pokazali da postepeno dolazi do povećanja redukovanog modula elastičnosti i tvrdoće sa dodatkom nanoojačanja. Kod PVB filma sa o-MWCNT/mSiO<sub>2</sub> hibridima došlo je do povećanja od 89% i 101% u redukovanom modulu elastičnosti i tvrdoći, redom, u odnosu na čist PVB film. Najbolje rezultate je ipak pokazao PVB film sa o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> hibridnim nanočesticama, gde je zbog njihove bolje disperzije došlo do povećanja od 117% i 141% u redukovanom modulu elastičnosti i tvrdoći u odnosu na PVB film.

Rezultatima eksperimenta na ubod nožem je ustanovljeno da je najveće povećanje apsorbovane energije od 35% u odnosu na Kolon/PVB uzorak bez ojačanja imao Kolon/PVB uzorak sa o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> hibridnim nanočesticama.

Vrednost modula skladištenja dvoslojnog uzorka Kolon/PVB/o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> uzorka je bila za oko 50% veća u odnosu na Kolon/PVB uzorak. Isto tako se pokazalo da je i temperatura ostakljivanja kompozita bila najveća kod uzorka sa hibridima o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub>, čime se pokazalo da je taj uzorak bio termički najstabilniji.

Dobijeni rezultati potvrđuju veliki uticaj o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> hibridnih nanočestica u poboljšanju termo-mehaničkih svojstava kompozita. U poređenju sa svim drugim kompozitima koji imaju druge vrste ojačanja, PVB filmovi sa o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> hibridima su imali najveći redukovani modul elastičnosti, najveću tvrdoću nanoindentacije i najveću otpornost na habanje. Kod dvoslojnog Kolon/PVB/o-SWCNT/mSiO<sub>2</sub> uzorka je postignuta najveća apsorbovana energija na ubod nožem, najveći modul skladištenja i najveća temperatura ostakljivanja čime se potvrdilo



unapređenje termo-mehaničkih svojstava kompozita sa hibridnim nanočesticama, koje su se pokazale kao najkvalitetnije ojačanje.

Predmet celokupne disertacije je dizajniranje strukture i dobijanje nanokompozitnih materijala za antibalističku zaštitu sa gledišta poboljšanja njihovih mehaničkih svojstava, kao i otpornosti pri udaru kontrolisane energije i balističkim udarima. U radu je prezentovana mogućnost upotrebe, u vidu ojačanja, elektropredenih vlakana, čistih i modifikovanih silika nanočestica, višeslojnih ugljeničnih nanocevi, volfram disulfid nanočestica, kao i o-CNT/mSiO<sub>2</sub> čestičnih hibrida u kompozitnim *p*-aramidnim materijalima za antibalističku zaštitu. Hemijska modifikacija silika nanočestica i ugljeničnih nanocevi i modifikacija aramidne lamine AMEO silanom značajno je poboljšala ukupna mehanička svojstva ispitivanih hibridnih nanokompozita, čime se potvrdilo udruženo stvaranje jakih veza između svih vrsta ojačanja, PVB matrice i *p*-aramidne lamine.

## LITERATURA

- [1] M. Karahan, A. Kus, R. Eren, An investigation into ballistic performance and energy absorption capabilities of woven aramid fabrics, *International Journal of Impact Engineering* 35 (2008) 499-510.
- [2] R. Aleksić, I. Živković, Dinamičko-mehanička svojstva balističkih kompozitnih materijala, TMF, Beograd, 2009.
- [3] M. Grujicic, W. C. Bell, G. Arakere, T. He, X. Xie, B. A. Cheeseman, Development of a meso-scale material model for ballistic fabric and its use in flexible-armor protection system, *Journal of Materials Engineering and Performance* 19 (2010) 22-39.
- [4] M. J. N. Jacobs, J. L. J. van Dingenen, Ballistic protection mechanisms in personal armor, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 3137 - 3142.
- [5] D. B. Stojanović, M. Zrilić, R. Jančić-Heinemann, I. Živković, A. Kojović, P. S. Uskoković, R. Aleksić, Mechanical and anti-stabbing properties of modified thermoplastic polymers impregnated multiaxial *p*-aramid fabrics, *Polymers for Advanced Technologies* 24 (2013) 772-776.
- [6] L. Bokobza, Multiwall carbon nanotube-filled natural rubber: Electrical and mechanical properties, *eXPRESS Polymer Letters* 6 (2012) 213-223.
- [7] A. M. Torki, I. Živković, V. R. Radmilović, D. B. Stojanović, V. J. Radojević, P. S. Uskoković, R. R. Aleksić, Dynamic mechanical properties of nanocomposites with poly (vinyl butyral) matrix, *International Journal of Modern Physics B* 24 (2010) 805-812.
- [8] H. Mahfuz, F. Clements, V. Rangari, V. Dhanak, G. Beamson, Enhanced stab resistance of armor composites with functionalized silica nanoparticles, *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 064307.
- [9] A. M. Torki, D. B. Stojanović, I. D. Živković, A. Marinković, S. D. Škapin, P. S. Uskoković, R. R. Aleksić, The viscoelastic properties of modified thermoplastic impregnated multi-axial aramid fabrics, *Polymer Composites* 33 (2012) 158-180.
- [10] Dynasylan Adhesion Promoters, Degussa-Huls, Technical Bulletin (1999).

- [11] M. Terrones, Science and technology of the twenty first century: Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 419-501.
- [12] L. D. Perez, M. A. Zuluaga, T. Kyu, J. E. Mark, B. L. Lopez, Preparation, characterization, and physical properties of multiwall carbon nanotube/elastomer composites, *Polymer Engineering & Science*, 49 (2009) 866-874.
- [13] <http://www.cambridgecnt.org/2010/08/carbon-nanotubes-overview>.
- [14] S. Putić, Mehanička svojstva polimernih kompozitnih materijala, TMF, Beograd, 2006.
- [15] D. Mattsson, Mechanical performance of NCF composites, PhD Thesis, Luleå University of Technology, 2005.
- [16] R. Aleksić, Sve o materijalima, autorizovana skripta.
- [17] M. Jiazhen, A multiscale modeling approach for the progressive failure analysis of textile composites, PhD Thesis, National University of Singapore, 2014.
- [18] <http://www.loadlearning.com/Masinski-materijali-1-razred-pdf/Masinski-materijali-Kompozitni-materijali.pdf>
- [19] K. Tagawa, Super fibers 101, *Industrial fabric products review*, October 2007, 32-36.
- [20] K. Hori, Y. Hoshino, H. Shimizu, Vectran: Development of high-functionality fiber and its applications at Kuraray Co., Ltd., *IIR Working Paper WP#14-06*, 2014.
- [21] <http://www.vectranfiber.com/BrochureProductInformation/MolecularStructure.aspx>
- [22] V. B. C. Tan, V. P. W. Shim, X. Zeng, Modelling crimp in woven fabrics subjected to ballistic impact, *International Journal of Impact Engineering* 32 (2005) 561-574.
- [23] L. A. Utracki, Rigid Ballistic Composites, NRC Publications Archive: Canada, 2010.

- [24] A. Srivastava, A. Majumdar, B. S. Butola, Improving the impact resistance performance of Kevlar fabrics using silica based shear thickening fluid, *Materials Science and Engineering A* 529 (2011) 224-229.
- [25] <http://eprints.ugd.edu.mk/11193/>
- [26] [www.kuraray-kse.com](http://www.kuraray-kse.com)
- [27] <http://www.teijinaramid.com/wp-content/uploads/2013/11/Twaron-PVB-prepreg-LR.pdf>
- [28] S. M. Walsh, B. R. Scott, D. M. Spagnuolo, The development of a hybrid thermoplastic ballistic material with application to helmets, *ARL-TR-3700*, December 2005.
- [29] A. M. Torki, Dynamic mechanical properties of hybrid nanocomposite materials, PhD Thesis, University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, 2012.
- [30] <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/women-scientists/stephanie-kwolek.html>
- [31] L. Wang, S. Kanesalingam, R. Nayak, R. Padhye, Recent trends in ballistic protection, *Textiles and Light Industrial Science and Technology* 3 (2014) 37-47.
- [32] J. Magdalenić Bujanić, B. Bujanić, Aramidna vlakna, *Polimeri* 32(3-4) (2011) 130-134.
- [33] [www.lapinusfibres.com](http://www.lapinusfibres.com)
- [34] R. L. Hoffman, Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. I. Observation of a flow instability, *Transaction of Society of Rheology* 16 (1972) 155-173.
- [35] R. L. Hoffman, Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. II. Theory and experimental tests, *Journal of Colloid Interface Science* 46 (1974) 491-506.
- [36] R. L. Hoffman, Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions, *Journal of Rheology* 42 (1998) 111-123.

- [37] R. G. Egres Jr., M. J. Decker, C. J. Halbach, Y. S. Lee, J. E. Kirkwood, K. M. Kirkwood, N. J. Wagner, E. D. Wetzel, Stab resistance of shear thickening fluid (STF) - Kevlar composites for body armor applications, ADM001736, Proceedings for the Army Science Conference (24th), Orlando, Florida, 2005.
- [38] M. Cegła, W. Habaj, Composite deformable armor systems based on small size ceramics resistant to 5.7x28 mm SS190 projectiles for personal and vehicle armour applications, *Problemy Techniki Uzbrojenia* 42 (2013) 25-33.
- [39] M. Cegła, An overview of ceramic materials for armour applications. In: IX International Armament Conference, Pułtusk, 2012.
- [40] P. G. Karandikar, G. Evans, S. Wong, A review of ceramics for armor applications, *Ceramics Engineering and Science Proceedings* 29(6) (2009) 163-175.
- [41] A. Wiśniewski, D. Pacek, Experimental tests and numerical analysis of 9 mm parabellum projectile penetration of ultra-high molecular weight polyethylene layers. In: XIX International Science Technology Conference Armament 2013, Jachranka, 2013.
- [42] W. K. Jung, H. S. Lee, J. W. Jung, Penetration mechanisms of ceramic armor made of Alumina/GFRP, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 8(4) (2007) 38-44.
- [43] M. Cegła, W. Habaj, W. Stępnia, P. Podgórzak, Hybrid ceramic-textile composite armour structures for a strengthened bullet-proof vest, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 23(1) (2015) 85-88.
- [44] A. K. Bandaru, L. Vetiyatil, S. Ahmad, The effect of hybridization on the ballistic impact behavior of hybrid composite armors, *Composites Part B* 76 (2015) 300-319.
- [45] P. Jonathan, B. François, V. Frédérick, New 3D textile composite protection against armour piercing ammunitions, RMUTP International Conference: Textiles & Fashion 2012, Bangkok, 2012.
- [46] S. M. Zahraee, A. R. Sabet, Ballistic Performance of Hybrid Armor with Ceramic Inserts and Polymeric Matrix for Different Threat Levels, *International Journal of Engineering Transactions C: Aspects* 27(6) (2014) 945-950.

- [47] S. Yadav, G. Ravichandran, Penetration resistance of laminated ceramic/polymer structures, *International Journal of Impact Engineering* 28 (2003) 557-574.
- [48] J. G. H. Bouwmeester, R. Marissen, O. K. Bergsma, Carbon/Dyneema® intralaminar hybrids: new strategy to increase impact resistance or decrease mass of carbon fiber composites, 26th International congress of the aeronautical sciences, Anchorage, 2008.
- [49] M. Lee, Y. H. Yoo, Analysis of ceramic/metal armour systems, *International Journal of Impact Engineering* 25 (2001) 819-829.
- [50] Y. L. Chen, C. K. Chu, W. Y. Chuang, S. H. Lee, K. C. Lee, A Study of Ceramic Composite Materials for Bullet-proof Optimization by Using Taguchi Method, 16th International conference of composite materials, Kyoto, 2007.
- [51] K. Karthikeyan, B. P. Russell, V. S. Deshpande, N. A. Fleck, Multi-hit armour characterisation of metal-composite bi-layers, *Journal of mechanics of materials and structures* 7(7) (2012) 721-734.
- [52] D. Roylance, A. Wilde, G. Tocci, Ballistic impact of textile structures, *Textile Research Journal* 43(1) (1973) 34-41.
- [53] M. Karahan, Comparison of ballistic performance and energy absorption capabilities, *Textile Research Journal* 78(8) (2008) 718-730.
- [54] Chitragad, Hybrid ballistic fabric, United States Patent No.5,187,003, 16 February 1993.
- [55] V. B. C. Tan, V. P. W. Shim, X. Zeng, Modelling crimp in woven fabrics subjected to ballistic impact, *International Journal of Impact Engineering* 32 (2005) 561-574.
- [56] [http://www.tacticalwarfightergear.com/tacticalgear/catalog/Army\\_Technology.php](http://www.tacticalwarfightergear.com/tacticalgear/catalog/Army_Technology.php)
- [57] <http://www.buzzle.com/articles/properties-of-silicon-dioxide.html>
- [58] <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node26.html>
- [59] W. Yao, G. Guangsheng, W. Fei, W. Jun, Fluidization and agglomerate structure of SiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Powder Technology* 124 (2002) 152-159.

- [60] A. R. Patel, B. Manko, M. D. Bin Sintang, A. Lesaffer, K. Dewettinck, Fumed silica-based organogels and 'aqueousorganic' bigels, *Royal Society of Chemistry* 5 (2015) 9703-9708.
- [61] [http://www.powerchemical.net/library/public/SiSiB\\_FS0100.pdf](http://www.powerchemical.net/library/public/SiSiB_FS0100.pdf)
- [62] [http://en.wikipedia.org/wiki/Fumed\\_silika#/media/File:Fumed\\_silika\\_process.svg](http://en.wikipedia.org/wiki/Fumed_silika#/media/File:Fumed_silika_process.svg)
- [63] B. Gorji, M. R. Allahgholi Ghasri, R. Fazaeli, N. Niksirat, Synthesis and characterizations of silica nanoparticles by a new sol-gel method, *Journal of Applied Chemical Research* 6 (2012) 22-26.
- [64] I. A. Rahman, V. Padavettan, Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites-A review, *Journal of Nanomaterials* 2012 (2012) 132424.
- [65] A. Fakhru'l-Razi, M. A. Atieh, N. Girun, T. G. Chuah, M. El-Sadig, D. R. A. Biak, Effect of multi-wall carbon nanotubes on the mechanical properties of natural rubber, *Composite Structures* 75 (2006) 496-500.
- [66] M. M. Tomishko, O. V. Demicheva, A. M. Alekseev, A. G. Tomishko, L. L. Klinova, O. E. Fetisova, Multiwall carbon nanotubes and their applications, *Russian Journal of General Chemistry* 79 (2009) 1982-1986.
- [67] Peter J. F. Harris, Carbon nanotube and related structures, Cambridge University Press, 1999.
- [68] R. S. Ruoff, D. Qian, W. Kam Liu, Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements, *Comptes Rendus Physique* 4 (2003) 993-1008.
- [69] <http://education.mrsec.wisc.edu/cineplex/nanotube/>
- [70] J. M. Cvetičanin, Funkcionalizovani materijali na bazi ugljeničnih nanocevi, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2013.
- [71] Z. S. Veličković, Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2013.

- [72] Z. Wang, Reinforcing efficiency of carbon nanotubes in poly (vinyl alcohol) composites, PhD Thesis, University of London, 2007.
- [73] G. D. Vuković, Sinteza, karakterizacija i primena funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2010.
- [74] S. Parveen, S. Rana, R. Figueiro, A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites, *Journal of Nanomaterials* 2013 (2013) ID 710175.
- [75] H. Kwon, S. Cho, M. Leparoux, A. Kawasaki, Dual-nanoparticulate-reinforced aluminum matrix composite materials, *Nanotechnology* 23 (2012) ID 225704.
- [76] M. R. Loos, V. Abetz, K. Schulte, Dissolution of MWCNTs by using polyoxadiazoles, and highly effective reinforcement of their composite films, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 48 (2010) 5172-5179.
- [77] J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, L. Zuppiroli, Mechanical properties of carbon nanotubes, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69 (1999) 255-260.
- [78] P. Barai, G. J. Weng, A theory of plasticity for carbon nanotube reinforced composites, *International Journal of Plasticity* 27 (2011) 539-559.
- [79] A. Godara, L. Mezzo, F. Luizi, A. Warrier, S. V. Lomov, A. W. van Vuure, L. Gorbatikh, P. Moldenaers, I. Verpoest, Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites, *Carbon* 47 (2009) 2914-2923.
- [80] S. Yellampalli (editor), Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications, Chapter 9, Publisher: InTech, 2011.
- [81] K. Z. Milowska, J. A. Majewski, Elastic properties of functionalized carbon nanotubes, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 14303-14309.



- [82] S. B. Jagtap, D. Ratna, Novel method of dispersion of multiwalled carbon nanotubes in a flexible epoxy matrix, *Journal of Applied Polymer Science* 130 (2013) 2610-2618.
- [83] H. Song, X. Qiu, F. Li, W. Zhu, L. Chen, Ethanol electro-oxidation on catalysts with TiO<sub>2</sub> coated carbon nanotubes as support, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1416-1421.
- [84] Y. Chen, C. Zhu, T. Wang, The enhanced ethanol sensing properties of multi-walled carbon nanotubes/SnO<sub>2</sub> core/shell nanostructures, *Nanotechnology* 17 (2006) 3012-3017.
- [85] O. K. Varghese, P. D. Kichambre, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, C. A. Grimes, Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B: Chemical* 81 (2001) 32-41.
- [86] L. Jiang, L. Gao, Fabrication and characterization of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced photocatalytic activity, *Materials Chemistry and Physics* 91 (2005) 313-316.
- [87] K. P. Gong, P. Yu, L. Su, S. X. Xiong, L. Q. Mao, Polymer-assisted synthesis of manganese dioxide/carbon nanotube nanocomposite with excellent electrocatalytic activity toward reduction of oxygen, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 1882-1887.
- [88] A. B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, P. Dallas, Preparation of a water-dispersible carbon nanotube-silica hybrid, *Carbon* 45 (2007) 2136-2139.
- [89] M. Bottini, L. Tautz, H. Huynh, E. Monosov, N. Bottini, M. I. Dawson, S. Bellucci, T. Mustelin, Covalent decoration of multi-walled carbon nanotubes with silica nanoparticles, *Chemical Communications* 6 (2005) 758-760.
- [90] A. Kim, S. Lim, D. Peck, S. Kim, B. Lee, D. Jung, Preparation and characteristics of SiO<sub>x</sub> coated carbon nanotubes with high surface area, *Nanomaterials* 2 (2012) 206-216.

- [91] B. Doudou, A. Vivet, J. Chen, A. Laachachi, T. Falher, C. Poilâne, Hybrid carbon nanotube-silica/polyvinyl alcohol nanocomposites films: preparation and characterisation, *Journal of Polymer Research* 21 (2014) 1-9.
- [92] N. Bhardwaj, S. C. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 325-347.
- [93] K. Garg, G. L. Bowlin, Electrospinning jets and nanofibrous structures, *Biomicrofluids* 5 (2011) 013403.
- [94] J. Goldstein, Electrospinning of ceramic and nanocomposite nanofibers, Master Thesis, University of Florida, 2004.
- [95] T. Muthuraman, Development and optimization of an alternative electrospinning process for high throughput, Master Thesis, Graduate Faculty of North Carolina State University, 2010.
- [96] R. Coles, D. K. Jacobs, J. O. Meredith, G. Barker, A. J. Clark, K. Kirwan, J. Stanger, N. Tucker, A Design of Experiments (DoE) Approach to material properties optimization of electrospun nanofibers, *Journal of Applied Science* 117 (2010) 2251-2257.
- [97] A. Kulkarni, V. A. Bambole, P. A. Mahanwar, Electrospinning of Polymers, Their Modeling and Applications, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 49 (2010) 427-441.
- [98] A. K. Moghe, Core-sheath differentially biodegradable nanofiber structures for tissue engineering, PhD Thesis, Graduate Faculty of North Carolina State University, 2008.
- [99] J. Stanger, Charge transfer mechanisms in electrospinning, Master Thesis, University of Canterbury, 2008.
- [100] K. Son, J. H. Youk, T. S. Lee, W. H. Park, Effect of pH on electrospinning of poly(vinyl alcohol), *Materials Letters* 59 (2005) 1571-1575.
- [101] S. Zhnag, Mechanical and physical properties of electrospun nanofibers, Master Thesis, Graduate Faculty of North Carolina State University, 2009.

- [102] S. Chakraborty, I. Liao, A. Adler, K. W. Leong, Electrohydrodynamics: A facile technique to fabricate drug delivery systems, *Advanced Drug Delivery Reviews* 61 (2009) 1043-1054.
- [103] H. Tan, R. Inai, M. Kotaki, S. Ramakrishna, Systematic parameter study for ultrafine fiber fabrication via electrospinning process, *Polymer* 46 (2005) 6128-6134.
- [104] A. Baji, Y. Mai, S. Wong, M. Abtahi, P. Chen, Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties, *Composites Science and Technology* 70 (2010) 703-718.
- [105] Y. Gogotsi (editor), *Nanomaterials Handbook*, Chapter 19, Taylor & Francis Group, New York, 2006.
- [106] D. H. Reneker, I. Chun, Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, *Nanotechnology* 7 (1996) 216-223.
- [107] W. Teo, S. Ramakrishna, Electrospun nanofibers as a platform for multifunctional, hierarchically organized nanocomposite, *Composites Science and Technology* 69 (2009) 1804-1817.
- [108] S. Karra, Modeling electrospinning process and a numerical scheme using Lattice Boltzmann method to simulate viscoelastic fluid flows, Master Thesis, Texas A&M University, 2007.
- [109] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*, Hanser Gardner Pubns, 2004.
- [110] V. Radojević, Karakterizacija i ispitivanje kompozitnih materijala, autorizovana skripta.
- [111] K. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, 2nd Ed. CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [112] <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA236.PDF>
- [113] <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf>
- [114] K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, CRC Press LLC, 1999.

- [115] [http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE\\_IntroductionToDMA.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf)
- [116] <http://www.researchgate.net/publication/236672835>
- [117] W. C. Oliver, G. M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation, *Journal of Materials Research* 19 (2004) 3-20.
- [118] G. M. Pharr, A. Bolshakov, Understanding nanoindentation unloading curves, *Journal of Materials Research* 17 (2002) 2660-2671.
- [119] J. S. Lamovec, Mikromehanička i strukturna svojstva laminatnih kompozitnih materijala sa primenom u mikroelektromehaničkim tehnologijama, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2010.
- [120] R. B. King, Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, *International Journal of Solids and Structures* 23 (1987) 1657-1664.
- [121] J. J. Vlassak, W. D. Nix, Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 42(8) (1994) 1223-1245.
- [122] B. C. Hendrix, Use of shape correction factors for elastic indentation measurements, *Journal of Materials Research* 10 (1995) 255-257.
- [123] A. M. Díez-Pascual, M. A. Gómez-Fatou, F. Ania, A. Flores, Nanoindentation in polymer nanocomposites, *Progress in Materials Science* 67 (2015) 1-94.
- [124] Y-T. Cheng, C-M. Cheng, Scaling approach to conical indentation in elastic-plastic solids with work hardening, *Journal of Applied Physics* 84 (1998) 1284-1291.
- [125] Y-T. Cheng, C-M. Cheng, Scaling relationships in conical indentation of elastic-perfectly plastic solids, *International Journal of Solids and Structures* 36 (1999) 1231-1243.
- [126] Y-T. Cheng, C-M. Cheng, Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation, *Applied Physics Letters* 73 (1998) 614-616.

- [127] E. Sevkat, B. Liaw, F. Delale, B. B. Raju, Effect of repeated impacts on the response of plain-woven hybrid composites, *Composites Part B: Engineering*, 41 (2010) 403-413.
- [128] G. Belingardi, M. P. Cavatorta, D. S. Paolino, Repeated impact response of hand lay-up and vacuum infusion thick glass reinforced laminates, *International Journal of Impact Engineering* 35 (2008) 609-619.
- [129] W. A. de Morais, S. N. Monteiro, J. R. M. d'Almeida, Evaluation of repeated low energy impact damage in carbon-epoxy composite materials, *Composite Structures* 70 (2005) 223-228.
- [130] M. Chircor, R. Dumitrache, L. Dumitrache Cosmin, "Proc. of the 3rd International Conference on Maritime and Naval Science and Engineering", Romania, 2010, 45-50.
- [131] D. K. Roylance, A. F. Wilde, G. C. Tocci, Ballistic impact of textile structures, *Textile Research Journal* 43 (1973) 34-41.
- [132] G. Zhu, W. Goldsmith, C. K. H. Dharan, Penetration of laminated Kevlar by projectiles. - I. Experimental investigation, *International Journal of Solids and Structures* 29(4) (1992) 399-420.
- [133] R. K. Mittal, M. R. Khalili, Analysis of impact of a moving body on an orthotropic elastic plate, *AIAA Journal / American Institute of Aeronautics and Astronautics* 32(4) (1994) 850-856.
- [134] C. J. Jih, C. T. Sun, Prediction of delamination in composite laminates subjected to low velocity impact, *Journal of Composite Materials* 27(7) (1993) 684-701.
- [135] P. M. Cunniff, An analysis of the system effects in woven fabric under ballistic impact, *Textile Research Journal* 62(9) (1992) 495-509.
- [136] S-W. R. Lee, C. T. Sun, A quasic-static penetration model for composite laminates, *Journal of Composite Materials* 27(3) (1993) 251-271.
- [137] Lightweight ballistic composites: Military and law-enforcement applications, Edited by Ashok Bhatnagar, Woodhead Publishing Limited, 2006.

- [138] H. Y. Choi, F.-K. Chang, Model for predicting damage in graphite/epoxy laminated composites resulting from low-velocity point impact, *Journal of Composite Materials* 26(14) (1992) 2134-2169.
- [139] C. Cheng-Kun, C. Yu-Liang, Ballistic-proof effects of various woven constructions, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 18 (2010) 63-67.
- [140] <https://www.ncjrs.gov/pdffiles1/nij/183651.pdf>
- [141] [www.armslist.com](http://www.armslist.com)
- [142] D. Dimeski, G. Bogoeva-Gaceva, V. Srebrenkoska, Ballistic properties of polyethylene composites based on bidirectional and unidirectional fibers, *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu* 20 (2011) 184-191.
- [143] E. H. M. van Gorp, L. L. M. van der Loo, J. L. J. van Dingenen, Ballistics '93: 14th International Symposium, 26-29 September, 1993, Quebec City, Canada : Proceedings, American Defense Preparedness Association.
- [144] N. V. Padaki, R. Alagirusamy, B. L. Deopura, Low velocity impact behaviour of textile reinforced composites, *Indian Journal of Fibre and Textile Research* 33 (2008) 189-202.
- [145] A. Majumdar, B. S. Butola, A. Srivastava, An analysis of deformation and energy absorption modes of shear thickening fluid treated Kevlar fabrics as soft body armour materials, *Materials and Design* 51 (2013) 148-153.
- [146] <https://www.ncjrs.gov/pdffiles1/nij/183652.pdf>
- [147] Y. Li, T. Yu, T. Pui, P. Chen, L. Zheng, K. Liao, Fabrication and characterization of recyclable carbon nanotube/polyvinyl butyral composite fiber, *Composites Science and Technology* 71(14) (2011) 1665-1670.
- [148] V. Obradović, D. Stojanović, M. Grković, I. Živković, V. Radojević, P. Uskoković, R. Aleksić, Dynamic mechanical properties of aramid fabrics impregnated with carbon nanotube/poly (vinyl butyral)/ethanol solution, Proceedings & Book of Abstracts, 1st MME SEE 2013, Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, Belgrade, 2013, 406-413.

- [149] <http://www.shimadzu.com/an/test/impact/impahits-p10.html>
- [150] W. C. Oliver, G. M. Pharr, Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1564-1580.
- [151] D. B. Stojanovic, A. Orlovic, M. Zrilic, I. Balac, C. Y. Tang, P. S. Uskokovic, R. Aleksic, The effects of functionalization on the thermal and tribo-mechanical behaviors of neat and grafted polyethylene nanocomposites, *Polymer composites* 34 (2013) 1710-1719.
- [152] V. Obradović, A. Kojović, D. B. Stojanović, N. Nikolić, I. Živković, P. Uskoković, R. Aleksić, The analysis of forming PVB-SiO<sub>2</sub> nanocomposite fibers by the electrospinning process, *Scientific Technical Review*, 61 (3-4) (2011) 34-38.
- [153] M. J. Decker, C. J. Halbach, C. H. Nam, N. J. Wagner, E. D. Wetzel, Stab resistance of shear thickening fluid (STF)-treated fabrics, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 565-578.
- [154] V. Obradović, D. B. Stojanović, A. Kojović, I. Živković, V. Radojević, P. S. Uskoković, R. Aleksić, Electrospun poly(vinylbutyral)/silica composite fibres for impregnation of aramid fabrics, *Materiale Plastice*, 51(3) (2014) 319-322.
- [155] V. Obradović, D. Stojanović, A. Kojović, I. Živković, V. Radojević, P. Uskoković, R. Aleksić, Aramid composites impregnated with different reinforcement: nanofibers, nanoparticles and nanotubes, *Zaštita materijala (Materials Protection)*, 15(4) (2014) 351-361.
- [156] V. Obradović, D. B. Stojanović, A. Kojović, I. Živković, V. Radojević, P. S. Uskoković, R. Aleksić, Dynamic mechanical thermal properties of hybrid thermoplastic impregnated aramid fabrics with silica nanoparticles, *The Book of Abstracts of the First International Conference - Processing, Characterization and Application of Nanostructured Materials and Nanotechnology-NanoBelgrade 2012, Belgrade, 2012*, 87
- [157] V. Obradović, D. B. Stojanović, R. Jančić - Heinemann, I. Živković, V. Radojević, P. S. Uskoković, R. Aleksić, Ballistic properties of hybrid thermoplastic

composites with silica nanoparticles, *Journal of Engineered Fibers and Fabric*, 9(4) (2014) 97-107.

[158] V. Obradović, D. B. Stojanović, R. Jančić-Heinemann, I. Živković, V. Radojević, P. S. Uskoković, R. Aleksić, Ballistic Test of Silica Nanoparticles Reinforced Thermoplastic Composites, Abstract Book, Slonano Conference, Ljubljana, 2013, 72.

[159] S. Zainuddin, T. Arefin, A. Fahim, M. V. Hosur, J. D. Tyson, A. Kumar, J. Trovillion, S. Jeelani, Recovery and improvement in low-velocity impact properties of e-glass/epoxy composites through novel self-healing technique, *Composite Structures* 108 (2014) 277-286.

[160] A. Majumdar, B. S. Butola, A. Srivastava, An analysis of deformation and energy absorption modes of shear thickening fluid treated Kevlar fabrics as soft body armour materials, *Materials and Design* 51 (2013) 148-153.

[161] M. Sánchez-Soto, A. B. Martínez, O. O. Santana, A. Gordillo, On the application of a damped model to the falling weight impact characterization of glass beads-polystyrene composites, *Journal of Applied Polymer Science* 93 (2004) 1271-1284.

[162] P. N. B. Reis, P. Santos, J. A. M. Ferreira, M. O. W. Richardson, Impact response of sandwich composites with nano-enhanced epoxy resin, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 32 (2013) 898-906.

[163] N. Mortas, O. Er, P. N. B. Reis, J. A. M. Ferreira, Effect of corrosive solutions on composites laminates subjected to low velocity impact loading, *Composite Structures* 108 (2014) 205-211.

[164] P. N. B. Reis, J. A. M. Ferreira, P. Santos, M. O. W. Richardson, J. B. Santos, Impact response of Kevlar composites with filled epoxy matrix, *Composite Structures* 94 (2012) 3520-3528.

[165] P. N. B. Reis, J. A. M. Ferreira, Z. Y. Zhang, T. Benaumer, M. O. W. Richardson, Impact response of Kevlar composites with nanoclay enhanced epoxy matrix, *Composites Part B: Engineering* 46 (2013) 7-14.



- [166] V. Obradović, D. B. Stojanović, I. Živković, V. Radojević, P. S. Uskoković, R. Aleksić, Dynamic mechanical and impact properties of composites reinforced with carbon nanotubes, *Fibers and Polymers* 16(1) (2015) 138-145.
- [167] V. M. Obradović, D. B. Stojanović, V. J. Radojević, P. S. Uskoković, R. R. Aleksić, Ispitivanje udarima kontrolisane energije multiaksijalnih aramidnih lamina sa različitim tipovima ojačanja, *Tehnika-Novi Materijali* 24(4) (2015) 585-589.
- [168] V. Obradović, D. Stojanović, M. Petrović, I. Živković, V. Radojević, P. Uskoković, R. Aleksić, Impact testing of hybrid thermoplastic aramid fabrics with different kinds of reinforcement, The Book of Abstracts of the Sixteenth Annual Conference YUCOMAT, Herceg Novi, 2014, 102.
- [169] Y. Cheng, Y. F. Zheng, Deposition of TiN coatings on shape memory NiTi alloy by plasma immersion ion implantation and deposition, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1358-1363.
- [170] A. Chafidz, I. Ali, M. E. A. Mohsin, R. Elleithy, S. Al-Zahrani, Nanoindentation and dynamic mechanical properties of PP/clay nanocomposites, *Journal of Polymer Research* 19(7) (2012) ID 9906.
- [171] V. Obradović, D. B. Stojanović, A. Kojović, V. Radojević, P. Uskoković, Nanomechanical and thermal properties of PVB films with various types of nanoreinforcement, The Book of Abstracts of the 5th SoMaS summer school, Mittelwihr, France, 2015, 26.

## **Biografija**

Vera M. Obradović, dipl. inženjer tehnologije, rođena je 10. 06. 1984. u Beogradu. Diplomirala je na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Hemijsko inženjerstvo, sa prosečnom ocenom 9,58. Za izuzetan uspeh na studijama u redovnom roku primila je diplome fonda „Panta S. Tutundžić“ u 2004., 2005., 2006. i 2008. godini, kao i specijalno priznanje Srpsko hemijskog društva. Diplomski rad sa temom „Uticaj termofizičkih parametara fluida na termohidraulički proračun razmenjivača toplote sa cevnom snopom i omotačem” odbranila je sa ocenom 10. Školske 2009/10. godine se upisala na doktorske studije na odseku za Inženjerstvo materijala i položila ispite predviđene programom sa prosečnom ocenom 10.

Vera M. Obradović je od 1.02.2011. godine zaposlena u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta. Angažovana je sa 12 istraživačkih meseci na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj pod nazivom „Sinteza, razvoj tehnologija dobijanja i primena nanostrukturnih multifunkcionalnih materijala definisanih svojstava“, sa evidencionim brojem III 45019. U zvanje istraživač pripravnik izabrana je maja 2011. godine, dok je u zvanje istraživač saradnik izabrana oktobra 2014.

Vera M. Obradović poseduje aktivno znanje engleskog jezika i Gete sertifikat nivoa B1 iz nemačkog jezika. Muzički je obrazovana i svira klavir (niža i srednja muzička škola).

# Изјава о ауторству

Потписани-а Вера Обрадовић

број индекса 4002/2009

## Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

### **Процесирање и карактеризација хибридних нанокомполитних материјала повећане отпорности на удар**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 18. 1. 2016.

Вера Обрадовић

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Вера Обрадовић

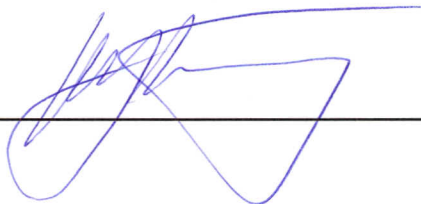
Број индекса 4002/2009

Студијски програм Инжењерство материјала

Наслов рада Процесирање и карактеризација хибридних  
нанокомполитних материјала повећане отпорности на удар

Ментор Проф. др Петар Ускоковић

Потписани/а \_\_\_\_\_



Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 18. 1. 2016.

Вера Обрадовић

### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

### **Процесирање и карактеризација хибридниx нанокомполитних материјала повећане отпорности на удар**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 18. 1. 2016.

Ђеђан Драговић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.