

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Danica M. Simić

**BALISTIČKI HIBRIDNI
NANOKOMPOZITNI MATERIJALI
OJAČANI NEORGANSKIM
FULERENIMA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Danica M. Simić

**BALLISTIC HYBRID NANOCOMPOSITE
MATERIALS REINFORCED WITH
INORGANIC FULLERENES**

Doctoral disertation

Belgrade, 2017

MENTOR:

dr Petar Uskokovi , redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnolo-ko-metalur-ki fakultet

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Vesna Radojevi , redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnolo-ko-metalur-ki fakultet

dr Aleksandar Kojovi , vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnolo-ko-metalur-ki fakultet

dr Du-ica Stojanovi , vi-i nau ni saradnik,
Univerzitet u Beogradu, Tehnolo-ko-metalur-ki fakultet

dr Zijah Burzi , nau ni savetnik,
Vojnotehni ki institut u Beogradu

Datum odbrane:

Potpis doktoranda:

Danica Simi , dipl.infl. tehnologije

ZAHVALNICA

Želela bih da izrazim zahvalnost mentoru, prof. dr Petru Uskokoviću, na svesrdno ukazanoj podršci i pomoći prilikom izrade disertacije. Posebno se zahvaljujem višem naučnom saradniku Katedre za konstrukcije i specijalne materijale, dr Dušici Stojanović na podršci, pomoći i korisnim savetima koje mi je pružala tokom planiranja i realizacije eksperimentalnih ispitivanja, kao i tokom pisanja naučnih radova i ove disertacije.

Neizmernu zahvalnost dugujem pokojnom profesoru, mentoru i uzoru, dr Radoslavu Aleksiću, koji je vodio izradu ove disertacije u njenom prvom delu i koji je njen idejni tvorac, kao i svom pokojnom ocu, koji me je uvek podsticao da težim ka uspehu i ka boljim rezultatima, a koga bi ova disertacija učinila najsrećnijim čovekom.

Zahvalna sam na pomoći i savetima gospodinu Nenadu Čakiću iz kompanije "Aleks Armor" i gospodinu Dušku Vasiliću iz kompanije "Proizvodnja Mile Dragić".

Ova doktorska disertacija nastala je kao rezultat višegodišnjeg istraživanja na Katedri za konstrukcije i specijalne materijale Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i u laboratorijama Vojnotehničkog instituta. Vojnotehničkom institutu, načelniku Sektora za materijale i zaštitu, naučnom savetniku dr Zijahu Burziću, i Upravi za odbrambene tehnologije Ministarstva odbrane Republike Srbije zahvaljujem se na obezbeđenim sredstvima za realizaciju disertacije. Zahvalnost za pomoć u izvođenju eksperimentalnih ispitivanja dugujem dr Aleksandru Kojoviću, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, dr Miloradu Zriliću, profesoru u penziji, kao i svojim dragim kolegama iz Vojnotehničkog instituta: docentu dr Saši Brziću, Ljubici Totovski, docentu dr Igoru Radisavljeviću, Mirjani Dimić, Nataši Karišik, Bojani Fidanovski, Ristović Novici, Zorić Bojanu, mr Jeli Galović, Spasov Toši, Bogosavljević Marici, Sirovatka Radoslavu i Mišković Katarini. Ostalim kolegama, pretpostavljenima, svojoj majci, prijateljima, i svim dragim ljudima se zahvaljujem na podršci koju su mi pružili tokom izrade disertacije.

Danica Simić

Balistički hibridni nanokompozitni materijali ojačani neorganskim fulerenima

Rezime

U sredstvima li ne balisti ke za-tite koriste se kompozitni materijali na bazi tkanina velike filavosti i zatezne vrsto e, poput aramidnih tkanina impregnisanih polimernim vezivom, uglavnom nekim termoplasti nim ili termoumreflavaju im polimerom. Kompoziti sa nano esti nim puniocima su perspektivni materijali –irokog spektra primene, koji objedinuju svojstva i prednosti matrice (polimera) i punilaca. Tendencija je da se i u balisti kim kompozitnim sistemima postigne maksimum oja anja, i to uvo enjem nano estica razli itih svojstava i strukture.

U ovoj disertaciji ispitana je mogu nost izrade hibridnog nanokompozitnog materijala pobolj-ane termo-mehani ke i balisti ke otpornosti, primenom neorganskih fulerenskih nanostrukture volfram disulfida ($IF-WS_2$) i njegovih vi-eslojnih nanocevi ($INT-WS_2$) kao oja anja u poli(vinil butiralu), PVB, kojim je impregnisana aramidna tkanina. U razli itim istraffivanjima u svetu potvr eno je da upotreba neorganskih nano estica fulerenske strukture u organsko-neorganskim hibridnim kompozitnim materijalima prufla mogu nost pobolj-anja termi kih, mehani kih, i tribolo-kih svojstava konvencionalnih kompozita.

Izradi kompozitnih uzoraka prethodila je detaljna analiza tehnolo-ke procesibilnosti i kompatibilnosti komponenata i materijala kori-enih u istraffivanju. Ispitan je efekat upotrebe razli itih rastvara a u pripremi nanokompozitnih filmova PVB/ $IF-WS_2$ na termo-mehani ko pona-anje rezultuju eg materijala. Tri tipa PVB praha, odnosno tri razli ite molekulske mase, najpre je rastvarano u razli itim organskim rastvara ima, a nakon otparavanja rastvara a dobijenim uzorcima u vidu tankog filma diferencijalnom skeniraju om kalorimetrijom (DSC) odre ena je temperatura ostakljivanja (T_g) i to pri razli itim reffimima zagrevanja uzoraka. Nakon -to je na ovaj na in odabrana optimalna molekulska masa PVB i reffim analize DSC, pristupilo se ispitivanju efekta dodatka nano estica i njihove koncentracije na svojstva materijala. PVB optimalnog kvaliteta je rastvaran u etanolu, 2-propanolu, n-butanolu, 3-metilbutanolu, etilacetatu i metiletilketonu. $IF-WS_2$ nano estice su inkorporirane u

rastvore PVB različitim tehnikama deaglomeracije i disperzije, i ponovo su izrađeni uzorci u obliku tankog filma, koji su podvrgnuti analizi DSC, nanoindentacije, tribolo-kim ispitivanjima, SEM mikroskopiji, EDS analizi. Kada se stekao uvid u kvalitet uzoraka dobijenih različitim tehnikama disperzije i deaglomeracije nanoestica u efekt rastvarača na svojstva kompozitnih filmova, u odabranim optimalnim rastvaračima je ispitana raspodjela veličine nanoestica i kompatibilnost PVB i nanoestica mikrokalorimetrijskom analizom. Primenom dinamičke mehanike analize (DMTA) ispitana su termomehanička svojstva filmova pri dinamičkom opterećenju, prateći modul savane energije, modul izgubljene energije, kao i mehanički faktor gubitaka u funkciji temperature. Stekavši jasnu sliku o uticaju koji nanoestice imaju na PVB, nakon ove detaljne preliminarne analize pristupilo se izradi makroskopskih uzoraka laminiranih kompozitnih struktura koje su presovani slojevi aramidne tkanine, odnosno preprega aramidne tkanine s fenolformaldehidnom smolom, impregnisani sistemom PVB/rastvarač/IF-WS₂/INT-WS₂. Definirani su parametri procesiranja: temperatura, pritisak i vreme presovanja na hidrauličnoj presi, kako bi se formirali kvalitetni laminirani kompozitni uzorci za dalja ispitivanja. Kvalitet impregnacije aramidne tkanine sa PVB/WS₂, kao i disperzija i deaglomeracija nanoestica u PVB matrici analizirani su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). FTIR analizom potvrđeno je da nema hemijske reakcije između WS₂ i PVB, a potvrđena je hemijska reakcija između fenolformaldehidne smole i PVB. Uticaj prisutnih nanoestica i nanočeviča volfram disulfida na mehaničke karakteristike kompozita ispitan je na DMTA uređaju, TMpriljevom klatnu i univerzalnoj klatlici. Karakteristike određene ovim metodama su modul savane energije, modul izgubljene energije i mehanički faktor gubitaka u funkciji temperature i frekvencije naprezanja, prividna energija aktivacije, udarna čvrstoća, zatezna čvrstoća, modul elastičnosti. Na kraju, balistička ispitivanja uspešno su sprovedena: pripremljeni kompoziti su testirani gađanjem sa dva različita kalibra, u skladu sa standardom NIJ 0101.06, a testirana je i otpornost na ubod nožem prema standardu NIJ 0115.00. Potvrđeno je ojačanje i efekt ispitivanih nanoestica njih punilaca.

Pokazalo se da IF-WS₂ i INT-WS₂ imaju povoljan uticaj na termomehaničku i balističku otpornost dobijenih kompozitnih materijala, što otvara mogućnost njihove

primene kako u materijalima za balisti ku za-titu, tako i u drugim oblastima, u kompleksnim sistemima gde su potrebne izuzetne performanse.

Ključne reči: Nanokompoziti, balisti ka za-tita, poli(vinil butiral), fullerenske nano estice, nanocevi, volfram disulfid, termo-mehanicka otpornost, hibridni kompoziti

Nau na oblast: Tehnolo-ko inženjerstvo

Uža nau na oblast: Inženjerstvo materijala

Ballistic hybrid nanocomposite materials reinforced with inorganic fullerenes

Abstract

In the means of personal ballistic protection, composite materials based on fabric of high toughness and tensile strength are used, such as aramid fabrics, impregnated with polymeric binder, mainly some thermoplastic or thermosetting polymer. Composites with nanoparticle fillers are promising materials for a wide range of applications, which combine the properties and benefits of matrix (polymer) and fillers. There is also a tendency in ballistic composite systems to achieve maximum reinforcement by introducing nanoparticles of different properties and structures.

In this thesis a possibility is investigated of making hybrid nanocomposite materials of improved thermo-mechanical and ballistic resistance, with the application of inorganic fullerene-like nanostructures of tungstendisulfide (IF-WS₂) and its multi-layer nanotubes (INT-WS₂) as the reinforcement in the poly (vinyl butyral), PVB, as impregnation on aramid fabric. Various studies in the world have confirmed that the use of inorganic nanoparticles of a fullerene structure in organic-inorganic hybrid composite materials provides the possibility of improving the thermal, mechanical, and tribological properties of conventional composites.

The preparation of composite samples was preceded by a detailed analysis of the technological processability and compatibility of the components and materials used in the research. The effect of using different solvents in the preparation of PVB/IF-WS₂ nanocomposite films on thermo-mechanical behavior of the resulting material was examined. The three types of PVB powder of three different molecular weights, first were dissolved in a variety of organic solvents, and after evaporation of the solvents the samples in the form of thin film were obtained. Glass transition temperature (T_g) is determined by differential scanning calorimetry, in different modes of heating the samples. After the optimal PVB molecular weight and DSC mode were selected this way, the effect of the addition of nanoparticles and their concentration on the properties of the material was examined. PVB of optimum quality was dissolved in ethanol, 2-propanol, n-butanol, 3-methylbutanol, ethyl acetate and methylethylketone. IF-WS₂ nanoparticles have been incorporated into a variety of deagglomeration and dispersion

techniques in PVB solution and the thin film samples were made, which were then subjected to analysis of DSC, nanoindentation, tribological tests, SEM/EDS. Having an insight into the quality of the samples obtained by a variety of techniques of dispersion and deagglomeration of nanoparticulate fillers and the effects of the solvent on the properties of the composite films, particle size distribution was analyzed and compatibility of the nanoparticles with PVB was examined in microcalorimetric analysis. Using dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) thermo-mechanical properties of the films under dynamic load were examined, observing storage modulus, loss modulus and mechanical loss factor as functions of temperature. After acquiring a clear image on the impact of IF-WS₂ and INT-WS₂ on the properties of PVB, after detailed preliminary analysis, macroscopic samples of laminated composite structures were prepared consisting of aramid fabric or aramid prepreg with phenol-formaldehyde resin, impregnated with system PVB/solvent/IF-WS₂ or INT-WS₂. The processing parameters were defined: temperature, pressure and pressing time below the hydraulic press, in order to form high quality laminated composite samples for further testing. The quality of impregnation of aramid fabric with PVB/WS₂ as well as the dispersion and deagglomeration of IF-WS₂ and INT-WS₂ in the PVB matrix were analyzed using scanning electron microscope (SEM). FTIR analysis confirmed that there was no chemical reaction between WS₂ and PVB, and the chemical reaction between phenolic resin and PVB was confirmed. The influence of IF-WS₂ and INT-WS₂ on the mechanical properties of the composites was tested on DMTA device, Charpy impact pendulum and universal tensile testing machine. The characteristics determined by these methods are the storage modulus, loss modulus and the mechanical loss factor in the function of the temperature and stress frequency, apparent activation energy, impact strength, tensile strength, modulus of elasticity. In the end, ballistic tests were successfully carried out: prepared composites were tested by shooting with two different calibers, in accordance with the standard NIJ 0101.06, and the knife resistance was tested according to the standard NIJ 0115.00. The reinforcing effect of the nanoparticles was confirmed.

It has been shown that IF-WS₂ and INT-WS₂ have a favorable effect on the thermo-mechanical and ballistic resistance of the obtained composite material, which

opens the possibility of their application both in materials for ballistic protection and in other areas, in complex systems where exceptional performance is required.

Key words: Nanocomposites, ballistic protection, poly (vinyl butyral), fullerene nanoparticles, nanotubes, tungsten disulfide, thermo-mechanical resistance, hybrid composites

Scientific area: Technological engineering

Scientific sub-area: Materials engineering

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Li na balisti ka za-tita kroz istoriju do danas	3
2.2. Zna aj balisti kog prsluka i -lema u li noj za-titnoj opremi	9
2.3. Aktuelni balisti ki kompozitni materijali	12
2.3.1. Vlakna i tkanine u izradi balisti kih kompozita. Aramidi	14
2.3.2. Polimerni materijali u balisti kim kompozitima	22
2.3.3. Fenolformaldehidna smola	23
2.3.4. Poli(vinil butiral)	24
2.4. Nove tehnologije u slufbi balisti ke za-tite	26
2.4.1. Fluidi koji o vr- avaju i fluidi koji omek-avaju pri naprezanju ó STF i SSF	28
2.4.2. Magneto-reolo-ki fluidi	32
2.4.3. Kompoziti sa efektom samozale enja	33
2.4.4. Prozirni polimerni antibalisti ki materijali	35
2.4.5. Vlakna superiornih performansi dobijena bioinflenjerstvom	36
2.4.6. Nanotehnologija u razvoju balisti kih materijala - nanomodifikovani hibridni kompoziti	37
2.5. Fulerenske nano estice i vi-eslojne nanocevi volfram disulfida	39
2.6. Savremeni na ini izrade balisti kih kompozita	48
2.6.1. Izrada pretformi toplim presovanjem	49
2.6.2. Termoformiranje	51
2.6.3. Meka balistika	53
2.7. Balisti ka otpornost	53
2.7.1. Dejstvo projektila na cilj	53
2.7.2. Stati ke i dinami ke strukturne performanse i stabilnost	55
2.7.3. Standardi ispitivanja performansi materijala za balisti ku za-titu	56
3. EKSPERIMENTALNI DEO	64
3.1. Kori- eni materijali i sirovine	64
3.2. Priprema uzoraka u formi tankog filma	68
3.3. Priprema laminiranih kompozitnih struktura	70
3.4. Mikroskopska ispitivanja uzoraka	76
3.5. Skeniraju a elektronska mikroskopija i EDS analiza	77
3.6. Analiza raspodele veli ine estica	79
3.7. Diferencijalna skeniraju a kalorimetrija - DSC	79
3.8. Analiza kompatibilnosti WS ₂ i PVB mikrokalorimetrijskom metodom	80
3.9. FTIR - infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	81
3.10. Nanoindentacija i test nanogrebanja	83
3.11. Dinami ko-mehani ka analiza	86
3.12. Ispitivanje ffilavosti TM rpjievim klatnom	90
3.13. Ispitivanje zatezne vrsto e	91

3.14. Balisti ka ispitivanjaí	93
4. REZULTATI I DISKUSIJAí	97
4.1. Rezultati SEM/EDS analizeí	97
4.1.1. SEM snimci nano estica IF-WS ₂ i nanocevi INT-WS ₂ í	97
4.1.2. SEM analiza tankih filmova PVB/WS ₂ í	98
4.1.3. Mikroskopski i SEM snimci laminiranih kompozitaí	101
4.1.4. EDS analizaí	104
4.2. Rezultati DSC analizeí	109
4.3. Rezultati analize raspodele veli ine estica ó PSAí	114
4.4. Rezultati mikrokolorimetarskog ispitivanja kompatibilnosti WS ₂ sa PVBí	115
4.5. Rezultati nanoindentacije i testa nanogrebanjaí	117
4.6. Rezultati FTIR analizeí	122
4.7. Rezultati DMTA analize tankih filmova PVB/WS ₂ í	127
4.8. Rezultati DMTA analize laminiranih balisti kih kompozitaí	134
4.9. filavost ispitanih kompozitaí	146
4.10. Zatezna svojstva kompozitaí	148
4.11. Rezultati balisti kog ispitivanjaí	155
4.11.1. Snimci ultra brzom kameromí	158
4.11.2. Snimci termovizijskom kameromí	167
4.11.3. Rezultati ispitivanja otpornosti na ubod noflemí	170
4.12. Potencijalni dalji koraci implementacije IF-WS ₂ i INT-WS ₂ u balisti kim kompozitnim materijalimaí	173
5. ZAKLJU AKí	175
LITERATURAí	177
Biografijaí	201

1. UVOD

U svojoj borbi za opstanak čovek je oduvek bio izložen napadima, bilo životinja, bilo drugih ljudi. Uvideo je da zaštita postavljena izmeđ u njegovog tela i protivnika povećava njegove šanse da preživi napad i da iz sukoba izađe kao pobednik. Prvobitno su ta zaštitna sredstva bila od drveta, slojeva kofle ili kamena i stavljala su se neposredno ispred tela kada je postojala potreba [1]. Razvojem novih oruđa ukazala se potreba za novim materijalima zaštite, tako da su već rimski legionari i srednjovekovni vitezovi nosili profilisane telesne oklope i šlemove, nalik na današnje zaštitne pancirne prsluke i balističke šlemove [2, 3]. Protiv municije vatrenog oruđa polovinom 18. veka, efikasnu zaštitu je obezbeđivao već i broj slojeva svile ili pamučne tkanine, kao preteča današnje meke balističke zaštite.

Nakon dva velika, svetska rata, kada su statistike pokazale da je više od 80 posto poginulih, najmasovnijeg i najznačajnijeg roda vojske, stradalo od streljačkog naoružanja, krhotina artiljerijskih, minobacačkih projektila i raznih minsko-eksplozivnih naprava, izrada individualne zaštitne opreme za vojnika je postala glavna preokupacija svih svetskih armija. ¹U toku sveta započela je potraga za novim materijalima koji će omogućiti izradu efikasne zaštitne opreme.

Razvojem sintetičkih vlakana velike kohezione čvrstoće, elastičnosti i tvrdoće, stvoreni su novi materijali koji većestruko prevazilaze prirodne materijale, pa se sa metalnih borbenih šlema i pancirnih prsluka prešlo na mnogo lakša i komfornija sredstva zaštite. U balističkoj zaštiti, izrađenoj od balističkih kompozitnih materijala na bazi aramida i termoplastičnih polimera, u novije vreme sa raznim dodatcima njihovim konstituentima poput ugljeničnih vlakana, STF fluida, određenih vrsta nanoestera i silikona. Danas tehnologija balističke zaštite ide u pravcu razvoja i unapređenja različitih modifikovanih hibridnih kompozita, kao i u pravcu poboljšanja tehnološkog procesa njihove izrade. Cilj je dobijanje materijala sa adekvatnim svojstvima: pouzdana balistička zaštita, dovoljna krutost koja će zaštititi nosioca od povrede usled deformacije naličja, kao i mala specifična masa materijala.

Različiti termoplasti ili termoplastični avaj i polimeri koriste se kao impregnacija aramidnih tkanina u proizvodnji balističkih zaštitnih sredstava. Kombinacija fenolformaldehidne smole i poli(vinil butirala) je esto korištena. Dihalkogenidi prelaznih metala (MoS_2 , WS_2 , NbS_2 , itd.), zahvaljujući svojim mehaničkim svojstvima, imaju širok spektar primene: za povećanje vrstene, smanjenje trenja, kao vrste lubrikanti, u antikorozijskoj zaštiti, itd. U obliku neorganskih fullerenskih estica, sa jedinstvenom morfologijom i sferičnom zatvorenom strukturom, oni su hemijski inertni i veoma elastični. Usled ovih izuzetnih svojstava, neorganski fulereni, kao što je volfram disulfid, IF- WS_2 , prepoznati su kao potencijalni avaj i punioci različitih kompozita.

U okviru ove disertacije po prvi put će biti ispitana mogućnost primene neorganskih fulerena kao avaj balističkih kompozitnih materijala na bazi aramidne tkanine i termoplastičnog polimera, poli(vinil butirala), PVB. Za potrebe istraživanja, najpre će biti izvršen izbor optimalnog organskog rastvarača i tehnike ultrazvučnog dispergovanja i deaglomeracije nano estica izabranog neorganskog fulerena - volfram disulfida, a potom će uzorci aramidnih tkanina sa slojem fenolformaldehidne smole, kao i aramida bez smole, biti impregnisani rastvorom PVB u pogodnom rastvaraču sa nano esticama IF- WS_2 u različitim koncentracijama. Ispitaće se poboljšanja termomehaničkih, reoloških i balističkih svojstava. Cilj istraživanja u okviru ove doktorske teze je poboljšanje dinamičko-mehaničkih, termičkih i antibalističkih zaštitnih svojstava aramidnih laminiranih kompozita dodatkom nano avaj u vidu neorganskih fulerena.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Lična balistička zaštita kroz istoriju do danas

Prvobitna zaštitna sredstva od drveta, slojeva kofe ili kamena, koja su se stavljala neposredno ispred tela kada je postojala potreba, postali su nedovoljni usled razvoja naoružanja, pa je postalo neophodno osmisliti sredstva zaštite koja će biti stalno na nosiocu kada je izložen pretnji, a ujedno osloboditi ruke, tako da ne mora držati štit. Rimski legionari, a potom i srednjovekovni vitezovi nosili profilisane telesne oklope i šlemove. Oklop je vrsta odela koja je dizajnirana da štiti korisnika od povreda prilikom sukoba sa neprijateljem. U početku su pravljeni od kofe i kostiju, a kasnije od bronzene i željezne plohe [4, 5].

Verifnija (ili lanara) je tip oklopa koji se sastoji od malih metalnih prstenova vezanih jedan za drugi, tako da nalikuju na mrežu (Slika 1). Ovaj oklop je pružao dobru zaštitu protiv sečenja, odnosno protiv mačeva, sekire i svih oružja koji imaju oštru ivicu, kao i od strela, ali je bio slab protiv koplja i oružja koja su koristila tup udarac. Ovaj oklop je bio dobar zato što se kroz njega nije moglo seći, srednjovekovni lekari su lako mogli da nameste polomljene kosti, dok su u borbi protiv infekcija koje su nastajale u rane enim delovima bili nemoćni. Verifnija je nastala oko 1000. godine p. n. e. a nije poznato ko je i kada prvi koristio tu vrstu oklopa. Smatra se da je razvijena nezavisno i u Japanu i u Evropi. Najraniji nađeni oklop potiče iz 5. veka p. n. e. na prostoru današnje Rumunije. Drevni Grci su ovim oklopom opremali svoju tešku konjicu. Rimljani su prvi put došli u kontakt sa ovim oklopom u svojim borbama u severnoj Italiji protiv Gala koji su ih koristili. Rimljani su adaptirali ovu tehnologiju svom načinu izrade iz čega je proistekao *lorica hamata*. Verifnija je bila veoma popularna tokom srednjeg veka, a dostigla je vrhunac u 13. veku kada je napravljeno odelo za čitavo telo od lananog oklopa. U 14. veku, lanani oklop je počeo da se kombinuje sa punim (neki delovi su bili puni, a neki lanani), dok je na kraju pun oklop skoro u potpunosti

zamenio lan ani. Mnogi vojnici, me utim, koristili su lan ani oklop ispod punog oklopa kao dodatnu za-titu.

Pun oklop je oklop koji je napravljen od velikih punih metalnih plo a. Prekriva grudi a ponekad i itavo telo. Pun oklop -titi grudi i udove. Koristili su ga drevni grci kao i rimljani i posle pada rimskog carstva izlazi iz upotrebe. Oklopi od punih metalnih plo a vra aju se u upotrebu tek krajem 13. veka i to kao potpuni oklop koji je -titio sve zglobove. Krajem 14. veka pojavili su se jo- ve i i savr-eniji puni oklopi za celo telo. Po etkom 16. veka napravljen je -lem i -titnik za vrat. Pun oklop je bio skup za proizvodnju te je bio privilegija bogatijeg sloja dru-tva. Pun oklop je dugo posle izbacivanja iz vojne upotrebe pojavom baruta, postao znak bogatstva koji su i dalje nosili plemi i i generali. Tako e postao je popularan i me u trgovcima u 16. veku. Evolucija punog oklopa je direktno uticala i na razvoj oruffja. Dok su ovi oklopi bili otporni na se enje i udarce, lako su probijani strelama ispaljenim iz mo nih samostrela i engleskih dugih lukova, i njihove slabe ta ke lako su pronalazili zao-treni dugi ma evi koji su bili dizajnirani posebno za ovu svrhu. Me utim ve ina samostrela nije mogla da probije oklop deblji od 2 mm. Tako e su kori- eni i buzdovani koji nisu probijali oklop, ve su zadavali veoma snafne tupe udarce preko samog oklopa. Jo- jedna od slabih ta aka oklopa su bile spojnice gde su noflevi i ma evi lako mogli da pro u. Zbog ovih slabosti mnogi vitezovi su ispod punog oklopa nosili i veriflnja u. Pun oklop se sastojao od -lema, ogrlice, naramenica, -titnika za kolena, -titnika za laktove, rukavica, oklopa (-titnik za grudi prednji i zadnji) i -titnika za kukove. Iako izgleda veoma teflak, neki puni oklopi su tefili samo 20 kg. Ovo tefli manje nego oprema dana-njeg pe-adinca. Teflina je bila odli no raspore ena tako da je vojnici mogao da tr i, ak i da ska e u njemu, a dana-nja istraffivanja su pokazala da se moffe ak u njima i plivati. Me utim pored svega toga vitez nije mogao da se popne na konja bez pomo i nekog drugog.

Krlju-tni oklop se sastoji od velikog broja malih plo a (Slika 1). Materijal koji se koristio za pravljenje tih plo a je mogao je biti bronza, gvofl e, kofla, kuvana kofla, rog i dr. Za vreme rimskog carstva krlju-tni oklop (*lorica squamata*) je bila vrlo popularna alternativa za lan ani oklop (*lorica hamata*), pruffao je bolju za-titu, naru ito protiv tupih udaraca. Tako e je bilo popularno na srednjem istoku kod Persijanaca i

Vizantijaca. Kod ovih zemalja ploče su obično bile kupačastog (polusfernog) oblika, ovakvi oklopi su bolje štitali od onih koji su imali okrugle ploče [4].



Slika 1. Nekadašnja zaštitna oprema: a) verifnija a, b) krljučni oklop (Vojni muzej, Beograd)

Borbeni šlem predstavlja jedan od najstarijih vidova lične oklopne zaštite dizajniran specijalno za zaštitu glave tokom bitke. Poznato je da su ih nosili još Akasani i Sumeri u 23. veku p.n.e, Mikenski Grci od 17.veka p.n.e, Asirci u 9.veku p.n.e, antički Grci i Rimljani (slika 2). Materijal izrade ovih šlema postajao je sve napredniji kako je oružje postajalo moćnije. Prvobitno su izrađivani od kofe i mesinga, a zatim bronzе i gvođa a tokom bronzanog i gvođenog doba, ubrzo se došlo do toga da se u potpunosti prave od kovanog elika u mnogim društvima, nakon 950. god p.n.e [6]. U to vreme, oni su bili isto vojna oprema, za zaštitu glave od udaraca sečiva, od strelica, itd.



Slika 2. Helmovi kroz istoriju: 1) Mikenski grčki helmet, 14. vek p.n.e, 2) Korinški helmet, Antička Grčka 500.god p.n.e, 3) Persijski helmet, 4) Safavidska vojska, 17.vek, 5) Magengalm, 6.vek, 6) Spartanski helmet, 7) Otomanski helmet, 16. vek [6]

Pronalaskom vatrenog oružja sve se promenilo i sva do tada poznata sredstva zaštite su postala neefikasna. Prva poznata i efikasna zaštita protiv vatrenog oružja pojavila se polovinom 18. veka, kada su suparnici u dvoboju oblačili ili višestruke mokre svile. Mokra svila se skupljala, povećavala otpornost svojih vlakana na proboj i tako predstavljala veću prepreku za zrna iz vatrenog oružja. Ali ta zaštita je, usavršavanjem vatrenog oružja i municije, postala nedovoljna. Prvi balistički prsluk pod nazivom *Myeonje baegab* (slika 3) izrađen je u Koreji 1867. godine a korišćen je u borbama sa Sjedinjenim državama 1871 [2]. U pitanju je bio mek prsluk otporan na metke, koji je činilo 30 slojeva pamučne tkanine.



Slika 3. Prvi balisti ki prsluk, *Myeonje baegab*, Koreja [2]

Osnovno sredstvo kojim se danas napada protivnik je vatreno oruđe koje protivni kom vojniku povrede nanosi ispaljenim metkom. Vojnik može biti povređen i gelerima artiljerijskih projektila, komadima nastalim usled rušenja objekata, razletanja zemlje, kamena i sl., kao posledica eksplozije, ali i vazdušnog udarnog talasa kao posledice povećanja (ili smanjenja) pritiska u okolini eksplozija [7]. Otud i potreba da se na adekvatan način zaštiti telo i glava, sredstvima od adekvatnih materijala koji su u stanju da spreče nastanak ozbiljne povrede. Na slici 4 može se videti kako je tekao razvoj i tehnološko-tehnički napredak u izradi borbenih šlemova zaštitnog šlema od I Svetskog rata do danas [8].



Slika 4. Novija istorija razvoja šlema: 1) Francuska pešadija M15 Adrianó prvi moderan elini šlem, 2) elimi šlem SAD mornarice - Brodie M1917; i kompozitni borbeni šlemovi SAD: 3) PAGST 4) ACH i 5) LWH [8]

Povećana upotreba artiljerije u Prvom svetskom ratu obnovila je upotrebu eličnih šlemova, kao što su francuski *Adrian helmet* i britanski *Brodie helmet*, prvi moderni šlemovi korišćeni na borbenim poljima. U 20. veku takvi šlemovi pružali su zaštitu od rana/gelera i fragmenata.

Unutar metalnog oklopnog dela prvobitno se nalazila obloga od pamuka i kofe, a kasnije, 1941. ona je zamenjena fenolnim laminatom od pamučnog tkaninom. To je već uvođena jedna vrste kompozitnih materijala u balističku zaštitnu opremu. Pamučna tkanina je 1961. zamenjena najlonom. Kasnije, sa razvojem kompozitnih i sintetičkih materijala, ove teške šlemove zamenjuju lakši, sa boljim zaštitnim mogućnostima. Ispitivana je efikasnost od staklenih vlakana i najlona u istim fenolnim oblogama.

Pojavom Kevlara, o čemu je kasnije u ovom radu više rečeno, 70-ih godina 20. veka krenulo se u novom pravcu razvoja balističke zaštitne opreme. Tako je šlem M1 zvan "Steel Pot" ("steel pot") postepeno eliminisan iz vojske SAD i 1976. zamenjen šlemom od Kevlara - Personal Armor System for Ground Troops (PASGT), Slika 4 (3). Od tada su razvijena dva nova tipa šlema. Prvi je napredni borbeni šlem - Advanced Combat Helmet (ACH), koji je prvobitno namenjen Jedinicama za specijalne operacije kao šlem sa integrisanim modularnim komunikacionim komponentama - Modular Integrated Communications Helmet (MICH). Za njegovu izradu koristi se Kevlar 129 ali sadrži i fenolne smole a većim sadržajem vlakana. Drugi tip je laki šlem mornaričkih snaga - Marine Corps Helmet, u čemu se koristi Twaron, vlakno slično Kevlaru, sa istom fenolnom smolom.

Danas vojske često koriste šlemove visokog kvaliteta izrađene od balističkih materijala na bazi aramidne tkanine impregnirane različitim termoplastičnim polimerima ili smolama, koji nude unapređenu zaštitu. Neki šlemovi takođe poseduju dobra ne-balistička svojstva, kao što je zaštita od udarnog talasa eksplozije. Mnogi od današnjih borbenih šlemova su adaptirani za potrebe modernog ratovanja, sa nadograđenim platformama za montažu video kamera, IR kamera, naročito za noćno izviđanje / noćnih vizira (Night Vision - NVG), ili komunikacione opreme. Tehnološki napredak uslovljava nadogradnju šlema raznom dodatnom opremom, pa i šlem vojnika

budu nosti - Future Force Warrior (FFW) podrazumeva integrisanje takve opreme. Od početka 20. veka, borbeni helikopteri su često opremljeni pokrivačima za vešanje u kamuflažu, i to dve osnovne vrste pokrivača, *mesh* mrežice koje su ranije bile u širokoj upotrebi, i maskirna platna koja se koriste na najsavremenijim borbenim helikopterima.

U našoj zemlji prvi zvanično uvedeni zaštitni prsluci, u bivšoj JNA, bili su britanske proizvodnje. Kasnije je domaća kompanija "Borovo" počela da proizvodi zaštitne prsluke, u početku po ugledu na britanske, a kasnije i samostalno uvode i nova rešenja i unapređenja [7]. Jedno od tih rešenja je bilo i "antitrauma jastučice" koje se nalazilo iza balističkog panela i koje je imalo svrhu da ublaži ugibanje materijala izazvano udarom projektila u prsluk i telo, a interesantan je podatak da je bilo punjeno prirodnim materijalom - perjem. Danas postoji više kompanija u Srbiji koje proizvode sredstva za ličnu balističku zaštitu (Proizvodnja Mile Dragi, Aleks Armor, Uno Martin Ultratex, YUMCOI).

2.2. Značaj balističkog prsluka i šlema u ličnoj zaštitnoj opremi

Pri izboru zaštitne opreme mora se voditi računa da ona ne sputava korisnika i ne otežava nošenje oružja i druge opreme. Zaštitna oprema smanjuje mogućnost ranjavanja pokrivenog dela tela i značajno utiče na moral korisnika, jer mu daje potrebni osećaj sigurnosti.

Danas postoji tri aspekta balističke zaštite [2]:

1. fleksibilni telesni oklop ili pancirni prsluk,
2. helikopteri za zaštitu glave,
3. oklopna vozila

Koliko je nošenje zaštitnog prsluka i šlema bitno može se zaključiti iz statistike ranjavanja iz I i II Svetskog rata, borbi u Vijetnamu, Koreji i operacija vojske SAD u Somaliji, koja je prikazana u Tabelama 1 i 2 [9].

Tabela 1. Uzroci ranjavanja [9]

Uzrok ranjavanja	1. i 2. Sv.rat, Koreja, Vijetam, Srednji Istok	Somalija
paradno dejstvo projektila	62%	29%
streljaka municija (meci)	23%	52%
opekotine	6%	3%
udarni talas	3%	10%
drugo	6%	6%

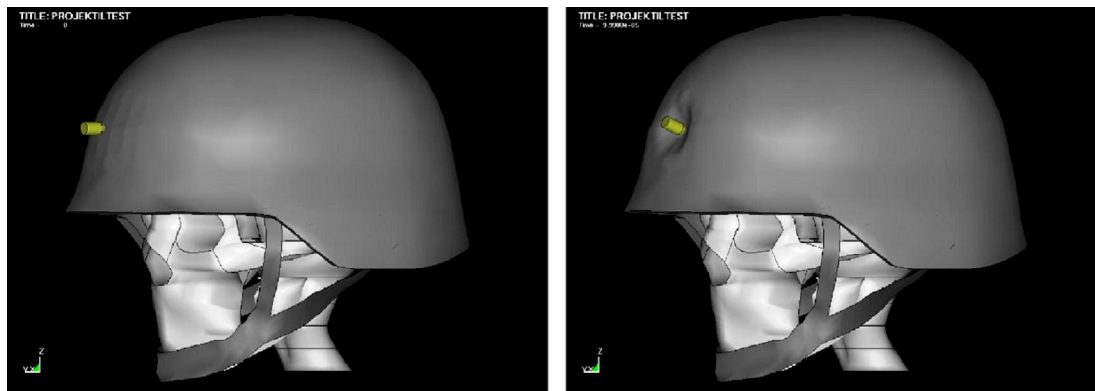
Tabela 2. Anatomija ranjavanja [9]

Pogodeno delo tela	1. i 2. Svetski rat, Koreja, Vijetam, Srednji Istok	Somalija
gornji ekstremiteti	21%	32%
donji ekstremiteti	35%	31%
abdomen	5%	3%
glava i vrat	17%	17%
grudi	13%	8%
drugo	9%	9%

Mofle se zaklju iti da su glavni uzroci ranjavanja meci i fragmenti projektila (81-85%), da je u 13% slu ajeva ranjavanja pogodeno grudni ko-, a da u 17% slu ajeva glava trpi povrede. Zbog mogu eg smrtnog ishoda ovakvog ranjavanja, ili povrede vitalnih organa, jako je vaflan razvoj i unapre enje sredstava li ne za-tite ba- za ove delove tela - za-titnih -lemova i pancirnih prsluka, odnosno permanentan rad na usavr-avanju materijala koji se koriste u njihovoj izradi.

Balisti ki udar je jedan od najve ih uzroka traumatskih povreda mozga (TBI- "traumatic brain injury"). U realnom flivotu nemogu e je koristiti ljudske subjekte za ispitivanja, pa se koriste metode zasnovane na simulacijama efekta udara balisti kih zrna o -lem i kompjutersko modelovanje (lika 5). Na modelima -lema ispitivani su efekti udara metka pod razli itim uglom. Pokazalo se da pri ve em uglu udara metka o -lem, kriterijum povrede glave je manji i manja je povreda mozga. Udar metka s le a

najopasniji je za nosioca –lema, pokazala su ispitivanja na modelu glave, –lema i metka [10].



Slika 5. FE (finite element) model glave, –lema i metka, pre i posle udara [10]

Balisti ki –lemovi pruflaju dobru za–titu, ali ipak mogu nastati povrede lobanje i mozga. Ako metak ima dovoljnu kineti ku energiju, mofle izazvati veliku deformaciju na –lemu. Za balisti ke –lemove je uobi ajeno da sistemom traka i sun erastih umetaka bude odvojen od glave nosioca, upravo radi smanjenja povrede lobanje [11]. U poslednjih nekoliko godina sistem traka koje odvajaju –lem od glave (ösling suspensionö) zamenjen je setom penastih jastu i a za pobolj–anu za–titu od blast efekta i udara. Na Slikama 6 i 7 prikazani su –lemovi sa razli itim sistemima traka ó remenika za za–titu lobanje i za fiksiranje –lema. Laki –lem - light weight helmet (LWH) koristile su mornari ke snage SAD [12]. Veoma je nalik na PASGT, ali je znatno lak–i i poseduje pobolj–anja kao ACH. Za razliku od ACH, LWH zadrflava kosi rub napred. Noviji napredni borbeni –lem - Enhanced Combat Helmet (ECH) prevazilazi mogu nosti ACH: veoma li i na ACH, ali malo je tvr i i lak–i, zavisno od veli ine. Kod ECH je primenjen vlaknasti kompozit sa polietilenom ultra-visoke molekulske mase (UHMWPE - ultra high molecular weight polyethylene), koji zna ajno unapre uje balisti ku za–titu. Sistem jastu i a za raspodelu energije udara - "padded suspension system" (lika 7), koji je trenutno u upotrebi borbenim –lemovima, pospe–uje apsorpciju balisti ke energije, mada naru–ava termalni komfor nosioca, posebno u toplim krajevima, pa je pofeljnije da postoji odre en slobodan prostor, radi hla enja glave. Kod PAGST –lema to je bilo omogu eno.



Slika 6. Borbeni šlemovi SAD: PAGST, ACH, LWH sa fiksiraju im trakama [12]

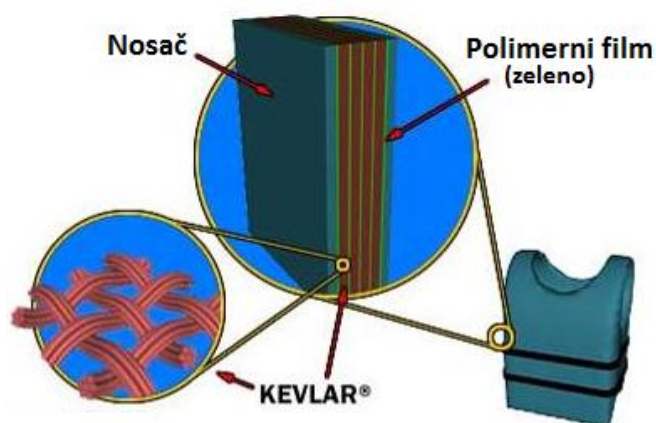


Slika 7. Sistem raspodele energije udara: sistem remenika kod PAGST, penasti jastu i i kod Gentex ACH, i Team Wendy EPIC-sistem jastu i a [12]

2.3. Aktuelni balistički kompozitni materijali

Pronalaskom raznih sintetičkih materijala pojavljuju se i prvi ozbiljniji rezultati u ovoj oblasti tokom četrdesetih godina 20. veka. Modifikovanjem raznih vrsta sintetičkih vlakana proizvode se razni oblici zaštitne opreme sa manjom ili većom otpornošću od ispaljenih metaka raznih kalibara [13]. Razvojem sintetičkih vlakana velike kohezione sposobnosti, elastičnosti i tvrdoće, stvoreni su novi materijali koji višestruko prevazilaze jačinu čelika i nisu mogli proizoići neopafeno od strane vojske i policije. Brojni pokušaji sa se napravi adekvatna zaštita za flivu borbenu silu, u istraflivanjima su se periodično smenjivali Francuzi, Amerikanci i Rusi, međutim pravi napredak je došao tek kada su američki naučnici uspeali da sintetizuju vlakno koje je višestruko otpornije od čelika - Kevlar. Ovaj materijal ne opisuje se ni kao vrh i ni tvrdi, nego otporniji, a

parametar za merenje ove otpornosti određuje se kroz reagovanje na kompleksno delovanje brzih projektila - u pitanju je, dakle, balisti ka otpornost. Brzo su ovi materijali našli put do primene u sredstvima za ličnu balisti ku zaštitu, pancirnim prslucima i šlemovima. U pancirnom prsluku nekoliko slojeva balisti ki otporne tkanine (kao što je Kevlar) upresovano je između slojeva plasti nog filma. Ovako napravljene ploče potom su ušivene unutar nosača, spoljnog sloja izrađenog od uobičajenih tekstilnih materijala (slika 8).



Slika 8. Princip izrade balisti kog prsluka [2]

Od 1970. do 2005. godine nije se mnogo menjala tehnologija izrade šlemova. Ameri ki balisti ki šlemovi su se izrađivali od tkanih aramida sa PVB/fenolnim smolama i često nisu zadovoljavali potrebne kriterijume. Proizvedeno je nekoliko prototipova šlema sa ojačanjem jezgra balisti ke ljuske, npr. poliolefin/poliamid sa ojačanjem u vidu grafitnih vlakana. Okarakterisani su strukturno i balisti ki, i zaključeno je da se kod termoplasti nih sistema dobija na smanjenju mase, i to za 10 do 25% u odnosu na konvencionalne termoumrežavane [2].

Svaki balisti ki kompozitni panel predstavlja kombinaciju polimernog matriksa i ojačanja u vidu vlakana ili tkanine. Za dovoljnu balisti ku otpornost, potreban je udeo vlakana od 65 do 85 mas.% plus opcioni polimerni matriks u koji mogu biti uključeni aditivi poput punilaca i dodatnog ojačanja. Broj slojeva u panelu zavisi od finalne primene balisti kog kompozita, odnosno željenog nivoa zaštite (slika 9).



Slika 9. Aktuelni balistički paneli različitih veličina i nivoa zaštite i kompozitni šlemovi ("Aleks Armor", Sajam naoružanja PARTNER 2015, Beograd)

2.3.1. Vlakna i tkanine u izradi balističkih kompozita. Aramidi

Razvoj sintetičkih vlakana velike kohezivne vrstovosti i tvrdoće, omogućio je osmišljavanje i proizvodnju novih kompozitnih balističkih materijala koji prevazilaze performanse metalnih materijala prvobitno korištenih u balistici zaštite. Kroz fragmentaciju, kompozit apsorbira više energije nego konvencionalni inženjerski materijali po jedinici mase. Većina konvencionalnih inženjerskih materijala, kao što su metali, apsorbiraju energiju plastičnom deformacijom tokom razaranja strukture. Kompoziti, s druge strane, mogu apsorbirati energiju procesom mikrofragmentacije. Većina industrijskih kompozita proizvodi se od krhkih vlakana i krhke polimerne matrice, što nije ohrabruje i potiče razvoj materijala koji apsorbiraju puno energije na prelomu. Međutim, u kompozitu prisustvo bezbrojnih interfejsa između konstituenata pruža mogućnost za višestruke pukotine, a kumulativni efekat nekolicine malih događaja krhkih preloma ogleda se u sposobnosti kompozitnog materijala da apsorbira energiju koja može nadmašiti vrednost monolitnih duktilnih materijala [14]. Balistički kompoziti zasnovani na organskim vlaknima, kao što su poliamid i polietilen ultra-

visoke molekulske mase, tako e mogu apsorbovati energiju deformacijom samog vlakna.

Postoji vi-e grupa vlakana od kojih se izra uju tkanine i preprezi za izradu za-titnih prsluka i -lemova.

Poliaramidi ó u ovoj kategoriji dominiraju Kevlar® (USA), Twaron® (Japan), i Heracron® (J.Koreja). DuPont kontinualno unapre uje svoj Kevlar®, i od ovih vlakana za balisti ku primenu primat imaju KM2 , Kevlar® LT i Kevlar® Mark IV.

Poliiolefini ó predstavnik je vlakno UHMWPE, Dyneema® DSM i Spectra®, Honeywell. Innegra® S vlakna (INTEGRITYÏ , 2007) su jeftina, visoko orijentisana vlakna polipropilena pogodna za vojne i policijske -lemove. Najbolje performanse u ovoj grupi ima Dyneema® HB80 sa 35% boljim performansama nego Kevlar®, a najekonomi nije je Innegra® u kombinaciji sa vlaknima Kevlar® ili Dyneema®.

Druga vlakna, kao PBO, M5, poliarenazoli, itd jo-su u fazi ispitivanja.

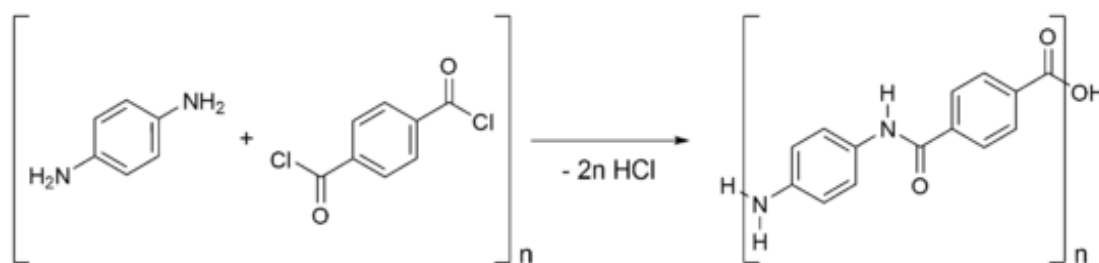
Netkani tekstili (1:1 Kevlar® + Spectra®) imaju 30% balisti ki ve i efekat nego tkanine. Ovde spadaju ArmorFelt™ (50% p-aramid, 50% UHMWPE), Kevlar®, Twaron®, Dyneema® Fraglight, Spectra®, Zylon®, itd., kao i njihove blende.

Mnoga od ovih vlakana mogu se impregnisati termoplasti nim ili termoreaktivnim polimerima u tzv. preprege (õprepregö je skra en izraz za pre-impregnisani), koji se daljim procesiranjem oblikuju u -lemove i ugra uju u balisti ke panele za za-titne prsluke [15].

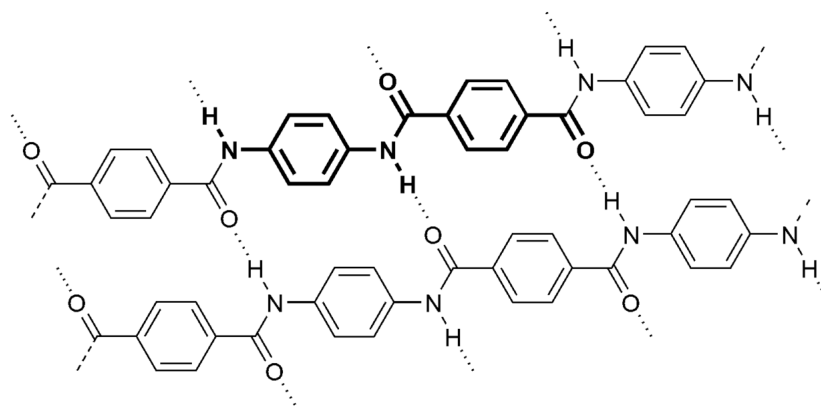
Aramidna vlakna su klasa toplotno otpornih i jakih sinteti kih vlakana [6]. Ona se koriste u vazduhoplovne i vojne svrhe, za balisti ke tkanine u pancirima i balisti kim kompozitima, a i kao zamena za azbest. Ime je kovanica od "aromati nih poliamida". Oni su vlakna u kojima su lanci molekula veoma orijentisani dufl ose vlakana, tako da se moffe eksploatisati snaga hemijskih veza. Aromati ni poliamidi su prvi put uvedeni u komercijalnu upotrebu u ranim 1960-im, sa meta-aramidnim vlaknima u produkciji DuPont kao HT-1, a zatim pod trgova kim imenom Nomex. Ova vlakna, koja su sli na normalnim vlaknima tekstilne ode e, odlikuju se odli nom otporno- u na toplotu, jer niti se topi, niti pali u normalnim nivoima kiseonika. Meta-aramid je tako e proizveden u Holandiji i Japanu, trgova ko ime Koneks.

1964. Stephanie Kwolek je u istraffiva koj laboratoriji DuPont razvila vlakno zavidnih karakteristika. Osnovna namena ovog vlakna bila je za upotrebu u auto industriji ali se uporednim testiranjem do-lo do korisnih podataka koji su promenili prvobitnu namenu ovog proizvoda. Po nazivu laboratorija i novo balisti ko vlakno dobija naziv DuPont Kevlar. Ova kompanija bila je prva koja je 1973. godine uvela para-aramidna vlakna pod nazivom Kevlar. Kevlar® je poliaramid, hemijski ta nije poli fenilen-tereftalamid, ili PPTA. Sli na vlakna pod nazivom Tvaron sa približno istom hemijskom strukturom uvedeo je Akzo 1978. Zbog ranijih patenata na proizvodnom procesu, Akzo i DuPont bili su u patentnom sporu od 1980. Tvaron je trenutno u vlasni-tvu firme Teijin Aramid.

Aramidi nastaju hemijskom reakcijom izme u aminske grupe i halidne grupe karboksilne kiseline. Ova reakcija predstavljena je –ematski na Slici 10, a kona na struktura dobijenog polimera na Slici 11. Ova reakcija polikondenzacije odvija se u rastvoru monomer 1,4-fenilen-diamina (para-fenillenediamin) sa tereftaloil hloridom. Rezultuju i polimer, *p*-fenilen tereftalamid ili *p*-aramid, ima te no-kristalini no pona-anje, i mehani kim izvla enjem polimerni lanci se orijenti-u dufl vlakana [13].

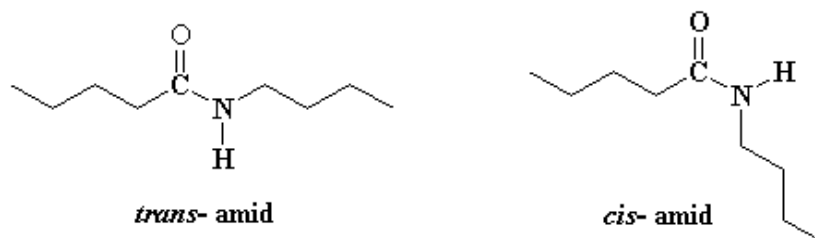


Slika 10. Reakcija izme u 1,4-fenilen-diamina (para-fenillenediamin) sa tereftaloil hloridom u kojoj nastaje *p*-aramid



Slika 11. Molekulska struktura p-aramida ó zadebljan deo ozna ava monomersku jedinicu polimera, a isprekidane linije ozna avaju vodoni ne veze

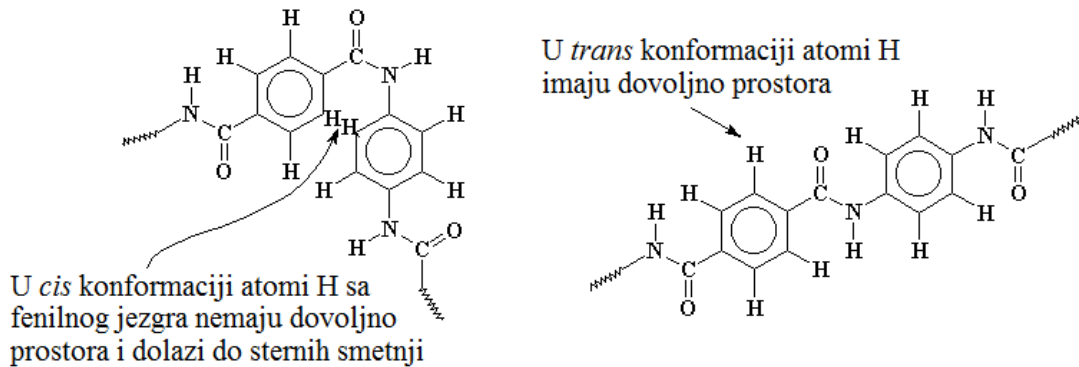
Aramidi se koriste u obliku vlakana. Oni formiraju jo– bolja vlakna nego nearomatski poliamidi, kao –to je najlon 6,6, koji se javljaju u dva razli ita oblika, ili konformacije. Na Slici 12 prikazane su konformacije molekula amida niske molekularne mase, gde se ovo mođe jasno videti. Ove dve slike predstavljaju isto jedinjenje u dve razli ite konformacije.



Slika 12. Prostorne konformacije molekulske strukture amida

Isti amidni molekul mođe se menjati izme u cis- i trans-konformacija, uz vrlo malo energije. Cis- i trans-konformacija postoje u poliamidima, tako e. Kada su svi amidne grupe u poliamidu, poput najlona 6,6, na primer, u trans-poloflaju, polimer je potpuno ispružen u pravoj liniji. To je upravo ono –to je poffeljno za vlakna, jer dugi, ravni, potpuno pro–ireni lanci savr–eno se pakuju u kristalnom obliku i daju vlakna. Ali, naflalost, uvek ima bar neka amidna veze u cis-poloflaju. Dakle, lanci najlona 6,6 nikada ne mogu biti u potpunosti produfjeni. Ali, Kevlar® je druga iji. Kada molekul poku–ava zaokret u cis-poloflaj, vodonici na velikim aromati nim grupama se na u na putu. Cis konformacija dovodi vodonike samo malo blifle jedne drugima nego –to flele da budu,

pa Kevlar® ostaje skoro u potpunosti u trans- konformaciji (Slika 13). Dakle, Kevlar® može u potpunosti da se produfi i da formira vlakna.



Slika 13. Cis i trans konformacija molekula aramida

Osnovne karakteristike aramidnih vlakana su:

- visoka otpornost na abraziju
- visoka otpornost na organske rastvarače
- neprovodljivost
- bez potrebe topljenja, degradacija počinje od 500 °C
- niska zapaljivost
- dobar integritet tkanina na povišenim temperaturama
- osetljivost na kiseline i soli
- osetljivost na ultraljubičasto zračenje
- visok Youngov modul
- velike zatezne jačine
- niske vrednosti puzanja
- niske vrednosti izduženja (~ 3.5%)

Ova vlakna zahvaljujući svojim karakteristikama imaju veoma širok spektar primene, neke od njih su:

- vatro-otporna odeća
- toplotno zaštitna odeća i kacige
- kompozitni materijali
- zamena za azbest (npr. kod kožionih obloga)

- proizvodi za filtraciju toplog vazduha
- sinteti ke gume, kao Sulfron (sumporom modifikovan Twaron)
- mehani ki armirane gume
- uflad i kablovi
- kablovski sistemi opti kih vlakana
- sportske opreme
- vlakna armiranog betona
- oja anje termoplasti nih cevi
- flice za teniske rekete
- tapovi za hokej (obi no u kombinaciji sa drugim materijalima kao drvo i ugljenik)
- skije, snowboard.

Svetski kapacitet proizvodnje p-aramida procenjuje se na oko 41.000 tona godi-nje u 2002, a pove ava se svake godine od 5-10% [6]. Postoji vi-e proizvo a a aramidnih vlakana i tkanina, pa tako postoji vi-e trgova kih imena po kojima su poznati ovi proizvodi (Kevlar, Twaron, Nomex, Heracron, New Star, Technora, Teijinconex). Kod Kevlara su sve amidne grupe razdvojene para-fenilen grupama, to jest, amidne grupe vezane na fenilni prsten nasuprot jedna drugoj, na 1 i 4 ugljenikovim atomima, -to predstavlja para-strukturu. Nomex® ima meta-fenilen grupe, amidne grupe su vezane za fenilni prsten na pozicijama 1 i 3. Kevlar® je veoma kristalini an polimer. Pokazuje odli nu dimenzionalnu stabilnost tokom dufleg vremena i na raznim temperaturama. ak na 160°C ne gubi ja inu niti postaje krtiji. Ima negativan koeficijent termalne ekspanzije ($-0.2 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). Ne topi se i ne potpomafle gorenje, a po inje da se razlaffe tek na 427°C.

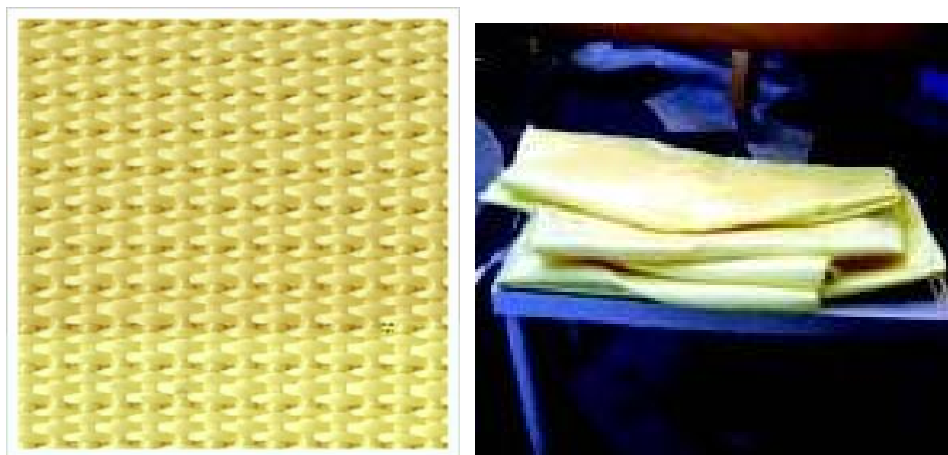
Od njegovog otkri a pa do danas razvijeno je vi-e oblika vlakana od Kevlara koji su kori- eni za izradu za-titnih prsluka i -lemova. Daljim usavr-avanjem materijala od Kevlara postignuti su zavidni rezultati u za-titnom delovanju. Kevlar vlakno poznato je po svojoj otpornosti na kidanje ali i rezanje. Tokom dugogodi-njih testova sa Kevlar platnom uspe-no su zaustavljani razni kalibri pi-toljskih, a u kasnijem periodu i

pu-anih metaka. Uporedo su razvijane i usavršavane razne varijante neprobojnog zaštitnog platna koje uspešno štite od ispaljenog metka, ali i od uboda noža.

Platno od Kevlar vlakana se može relativno jednostavno obradivati, nije teško, ne gori, ne topi se i hemijski je otporno. Jedina mana Kevlarovih zaštitnih materijala je osetljivost na sunčeve UV zrake i vlagu. Uticajem sunčevog zračenja i vlage zaštitna funkcija Kevlar vlakna se smanjuje. Dodavanjem raznih komponenti poboljšavane su osobine ovog platna ali nedostaci nisu u potpunosti otklonjeni, međutim dugi niz godina balistički Kevlar vlakna držala su primat na svetskom tržištu zaštitne opreme.

Po svojim osobinama skoro sva balistički platna funkcionišu na isti način. Kada ispaljeni metak udari u površinu zaštitnog materijala trenutno se upetljava u gustu mrežu finih vlakana što uzrokuje deformaciju ispaljenog zrna. Zbog svoje kvalitetne višeslojne izrade većina zaštitnih materijala omogućava potpunu zaštitu od penetracije ispaljenog zrna kroz spoljašnji sloj zaštitnog prsluka/šlaka. Kao pratni efekat zaustavljanja prodora ispaljenog zrna oslobađa se značajna udarna energija koja se prenosi na ljudsko telo. Zbog istih razloga često se pojavljuju razni oblici nagnječenja kao i lakših povreda rebara i mišića. Zavisno od mesta gde je zrno udarilo u zaštitni prsluk može doći i do ozbiljnije povrede unutrašnjih organa, ali do danas nije rešen problem potpune apsorpcije udarne energije zrna.

Za proizvode za balističku zaštitu Kevlar se isporučuje u obliku višeslojnog tankog sloja (Slika 14). Princip zaštite se sastoji u tome da materijal deluje kao mreža za zrno iz vatrenog oružja i sprečava njegov prodor u telo. Pri tome se materijal deformira i ulazi u telo i do 40 mm (ovaj fenomen se zbog svog oblika naziva šprst), pri čemu dolazi do pojava oteklina na telu, pa i povrede poput loma rebara. Zaštitni prsluk izrađen isključivo od Kevlara i sličnih materijala može da zaštiti od vatrenog oružja, ali ne uvek i od uboda noža (nož ima deset puta veću u probojnu moć od zrna iz vatrenog oružja). Zbog toga se u savremene pancirne prsluke ugrađuje i gusti elastični materijal koji služi za zaštitu od uboda [2].



Slika 14. Izgled tkanine izrađene od Kevlara

Dostupno je, pored više vrsta Kevlara, i više vrsta drugih vlakana za balističku upotrebu [2]:

Kevlar® 29 i 129, Kevlar® 49 i 149, Kevlar 119, Kevlar® KM2, Kevlar® LT, Kevlar® K-159, Kevlar® Mark IV, M5, Twaron® 1000, 2040, Twaron T5713, Twaron® LFT AT, UHMWPE (Dyneema), Spectra® 900,1000, Heracron®, Innegra® i S Fibers...

Uporedna svojstva ovih vlakana data su u Tabeli 3.

Tabela 3. Mehanička svojstva vlakana za izradu balističke zaštitne opreme

Vlakno/den	Zatezna vrstovna, GPa	Modul elastičnosti, GPa
PBO, Zylon	5,20	169
Spectra® 1000	2,57	120
Kevlar® KM2/600	3,40	82,16
Kevlar® KM2/850	3,34	73,7
Kevlar® 129/840	3,24	99,1
Kevlar® 29/1500	2,90	74,4
Kevlar® 29/200	2,97	91,1
Kevlar® 29/1000	2,87	78,8
Kevlar® 49/1140	3,04	120
Ugljeni vlakna	3,80	227
Najlon	0,91	9,57
M5® conservative	8,50	300
M5® goal	9,50	450
M5® 2001	3,60	271

Holandska firma Dyneema je patentirala posebnu vrstu polietilena visoke molekularne gustine (UHMWPE), sa jačinom čak 15 puta veća od visokokvalitetnog elika. Dyneema je dakle noviji i sa tehnološki napredniji koncept u proizvodnji sintetičkih materijala, a po karakteristikama i bolji materijal od Kevlara, što se može zaključiti upoređivanjem njihovih fizičko-mehaničkih karakteristika (Tabela 4).

Tabela 4. Fizičko-mehanička svojstva PPTA (Kevlar 29) i UHMWPE (Dyneema)

Materijal	Modul E (GPa)	Gustina (kg/m ³)	Zatezna vrstoa (MPa)
Kevlar laminat	9	1160	450
PE laminat	19,5	900	653

Mana polietilenskih vlakana je slaba adhezivnost polietilena za druge materijale, te izostanak mogućnosti kombinovanja sa različitim vrstama polimernih i esteričnih ojačanja. Dyneema nije vlakno prostog filamena nego cilindrične multilaminirane strukture. To znači da je veoma složena na nivou molekula i samim tim obezbeđuje unutrašnju koheziju koja je petnaest puta balistički otpornija od elika.

Poli(benzobisoksazol), PBO, ili Zylon vlakna imaju visoku zateznu vrstou i bolju penetracionu otpornost od vlakana HMWPE, ali malu kompresionu jačinu. Razlažu se na oko 550°C.

M5® vlakna hemijski su polihidrohion-diimidazopiridin, potencijalna zamena za postojeća napredna vlakna ultra-visoke vrstoe, ultra-visoke termalne i otpornosti na plamen.

2.3.2. Polimerni materijali u balističkim kompozitima

Balistički kompoziti uglavnom se izrađuju od preprega, koji kao što je ranije rečeno, predstavljaju polimerom impregnisana sintetička vlakna visokih performansi. Polimeri koji se koriste za impregnaciju uglavnom su termoplasti ili termoreaktivne (termoočvršćavajuće) smole. Nakon presovanja na povišenoj temperaturi i visokim pritiscima ovi preprezi dobijaju jedinstvena svojstva.

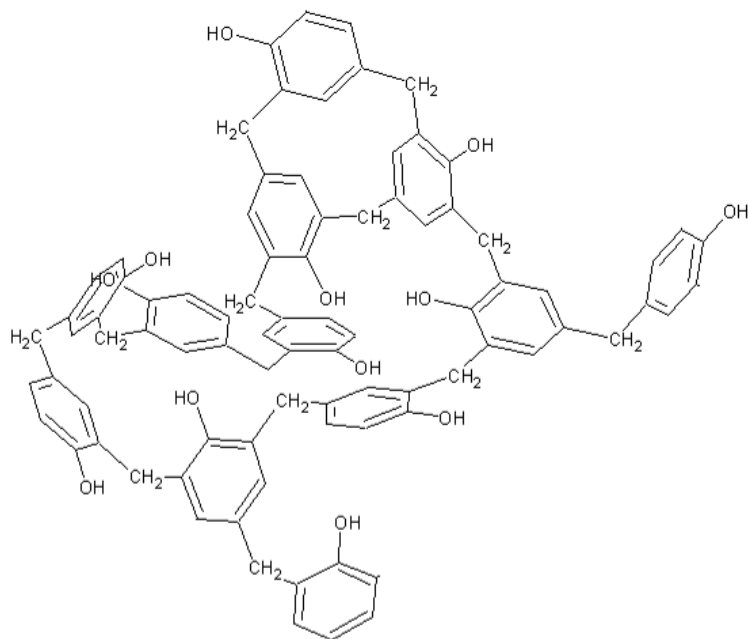
Vlakna, dakle, predstavljaju ojačanje ovih kompozita, a polimer matricu. Kao vlakna, pored najčešće korišćenog Kevlara i drugih aramida, u upotrebi su staklena

vlakna, najlon, UHMWPE. Smole koje se koriste su u opsegu od onih sa niskom temperaturom o vr-avanja do termoplasta visoke temperature o vr-avanja/umreflavanja. Od termoreaktivnih najzastupljenija je upotreba modifikovane fenolformaldehidne (ili fenolne smole), epoksi i poliestarske smole, dok su naj e- e kori- eni termoplasti polipropilen (PP), polifenilen-sulfid (PPS), bis-maleimidi (BMI) i poliuretani. I termoo vr- avaju i i termoplasti ni polimeri koji su u upotrebi imaju dobru udarnu filavost. eli ni -lem je 1970. godine zamenjen -lemom od kompozita Kevlar/PVB/fenolformaldehid, a danas se teffi razvoju bolje balisti ke za-tite sa jo-manjom masom.

Tkanina je esto impregnisana kako pojedina nim termoo vr- avaju im ili termoumreflavaju im polimerom, tako i njihovom kombinacijom. Zapravo, radi pobolj-anja performansi kompozita, pribegava se modifikaciji termoo vr- avaju ih smola dodatkom elastomera ili termoplasta. Neki od naj e- e dodavanih polimera u tu svrhu su na primer: karboksiterminirani polibutadien akrilonitril, vinilterminirani polibutadien akrilonitril, poliuretan, poli(vinil butiral) [16]. Pobolj-anje interlaminarne adhezije i vrsto e je vafno sa aspekta efikasnosti kod kompozita sa krtom matricom. Elastomer se disperguje u matricu osnovnog polimera i reguli-e mehanizam loma i spre ava krt lom smole uvo enjem plasti ne deformacije na uglovima propagiraju ih pukotina i sniflavanjem napona u okolini pukotine ispod kriti ne ta ke [17]. Na taj na in udarna otpornost i prelomna vrsto a mogu biti pobolj-ane.

2.3.3. Fenolformaldehidna smola

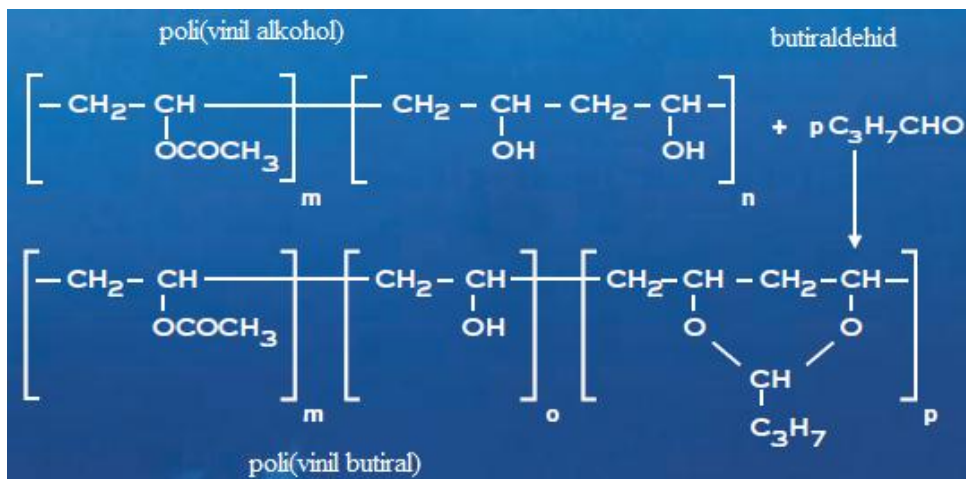
Fenolformaldehidna smola je prozirna, blede crvenkasto-sme e boje, karakteristi nog mirisa i veoma je toksi na. Osetljiva je na dejstvo jakih kiselina i baza, zapaljiva, a ina e slabo reaktivna. Slika 15 predstavlja njenu hemijsku strukturu. Fenolna smola zbog svoje krtosti ima ograni enu primenu. Mala koli ina dodatog elastomera mofle zna ajno da unapredi prelomnu vrsto u fenolne smole, formiranjem diskretnih gumastih estica koje su hemijski vezane za fenolni matriks [17]. Kombinacija fenolne smole i PVB se esto koristi, po-to je poznato da PVB dodat u fenolnu smolu dovodi do pove anja njene fleksibilnosti i adhezivnosti [8, 18-22].



Slika 15. Molekulska struktura fenolformaldehidne smole

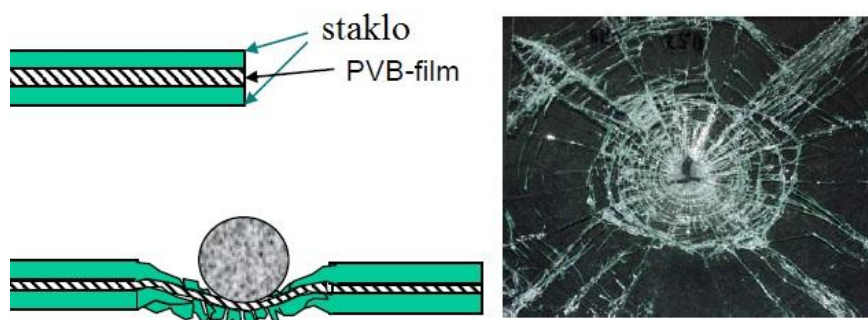
2.3.4. Poli(vinil butiral)

Poli(vinil butiral), skraćeno PVB (poli[(2-propil-1,3-dioksan-4,6-diol)metilen], $(C_8H_{14}O_2)_n$) je termoplastičan polimer odličen svojstvima i širokim primenama. PVB je žilav polimer izrađen od fleksibilnosti, kompatibilan sa brojnim smolama i aditivima, nije toksičan, blagog mirisa, ima veoma dobru adheziju na mnoge supstrate i snažno prijanja za njih. PVB ima veoma dobru otpornost na udar i zateznu vrstu u elastičnosti, otporan je na smrzavanje i starenje, dobro se rastvara u alkoholima i mnogim drugim organskim rastvaračima (metanol, etanol, n-butanol, aceton, metil etil keton, cikloheksanon, dihlormetan, hloroform, metil acetat, etil acetat, n-butil acetat...) [23]. Brzo se suši, brzo otpušta rastvarače i ima nisku retenciju (zadržavanje) rastvarača. Lako formira filmove i folije, transparentan je i bezbojan. PVB nastaje u reakciji polikondenzacije poli(vinil alkohola), PVA, i n-butiraldehida u kiselj sredini (Slika 16).



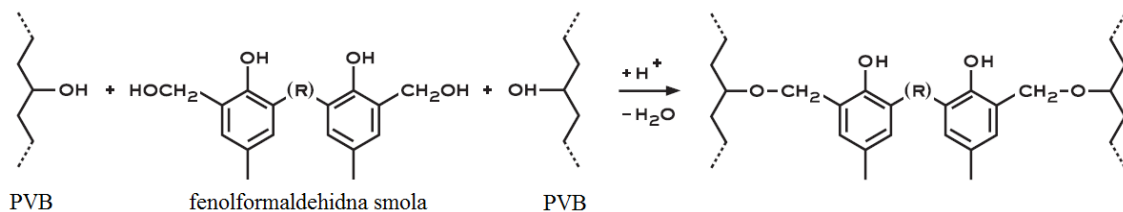
Slika 16. Hemijska reakcija nastajanja PVB [23]

Neke od njegovih primena su: u zaštiti vetrobranskih stakala, u prajmerima za metale i različitim tipovima zaštitnih premaza, privremenih veziva (Slika 17). U struji azota na temperaturi od 300 do 550 °C PVB sagoreva bez ostatka, pa se koristi i kao privremeno vezivo nosača, u tehnologiji sinterovanja keramike. Koristi se i u industriji boja i premaza sa povećanom hemijskom otpornošću i tvrdošću. PVB se danas dosta koristi i u balistici koja štiti [16, 23-25]. PVB je tu našao primenu kao vezuju i matriks aramidne tkanine u panelima za balističke prsluke i u šlemovima. Kompanija Teijin dizajnirala je prepreg Twaron® CT736 sa visokom termičkom otpornošću, kod kog je aramidna tkanina impregnisana fenolformaldehidnom smolom modifikovanom poli(vinil butiralom) [26]. Gotovo da nema razlike u performansama ovog materijala skladištenog na -20°C i +70°C ili na sobnoj temperaturi. Kompanije DuPont i Kolon takođe imaju svoje verzije preprega u vidu Kevlar i Heracron aramidne tkanine impregnisane fenolnom smolom i poli(vinil butiralom).



Slika 17. Primena PVB u zaštitnim staklima

PVB hemijski reaguje sa mnogim smolama, kao što su fenolna (fenolformaldehidna), epoksi, melaminska smola, sa dialdehidima i poliizocijanatima. Hemijska reakcija koja se odigrava između PVB i fenolne smole, na povišenoj temperaturi, prikazana je shematski na slici 18.



Slika 18. Hemijska reakcija između PVB i fenolne smole [23]

Upravo ova hemijska reakcija odigrava se prilikom presovanja preprega od aramidne tkanine impregnirane fenolformaldehidnom smolom modifikovanom poli(vinil butiral)om, u procesu izrade panela za balističku zaštitu i odbojiva. Dodatno ojačanje laminiranih kompozita namenjenih za balističku zaštitu, na bazi aramidne tkanine i PVB, može se postići i dodatkom malih koncentracija specifičnih nanopunilaca u polimerni matriks. U proteklih nekoliko godina intenzivno se istražuje u ovoj oblasti, pa su tako nastali kompoziti aramidnih tkanina impregniranih poli(vinil butiralom) ojačanim nano esticima SiO_2 , višeslojnim karbonskim nanocevima - MWCNT, modifikovanim SiO_2 itd [27-35].

U ovoj disertaciji po prvi put je istražen mogućnost da se kao ojačanje koriste nano estice volfram disulfida fullerenske strukture, kao i višeslojne nanocevi volfram disulfida.

2. 4. Nove tehnologije u službi balističke zaštite

Savremeni kompoziti za balističku zaštitu predstavljaju kombinaciju keramike, metala i polimernih kompozita. Prvobitno su razvijena dva tipa kompozita [6]: strukturni, sa visokom kompresionom vrstom, i balistički, sa visokom apsorpcijom energije projektila. Najnoviji, treći tip, predstavljaju hibridni kompoziti, kao kombinacija oba ova tipa. Dizajnirani su tako da imaju jaku adheziju između vlakana i

polimerne matrice pri strukturnim optere enjima, i slabu me upovršinsku jačinu pri balisti kim optere enjima, odnosno velikim brzinama naprezanja. Ovo je moguće posti i inovativnim manipulacijama hemijskim i fizi kim interakcijama između u matrice i vlakana. Ovakvo ponašanje materijala, poželjno je kod kompozita za vrstu balisti ku zaštite (balisti ke panele za grudni deo pancirnih prsluka i šlemove), dok je kod materijala za fleksibilnu ili meku balisti ku zaštite poželjno suprotno [1]. Dakle, dve vrste reakcije se iziskuju od ove dve grupe balisti kih materijala o o vršavanje pri izloženosti naponu, "shear thickening", i omekšavanje pri naponu, "shear-softening". Tako su u balisti koj zaštiti primenu na le dve vrste fluida neobi nog ponašanja: fluidi koji o vršavaju pri naprezanju - *Shear Thickening Fluid* (STF) i fluidi koji omekšavaju pri naprezanju - *Shear Softening Fluid* (SSF). Sa reološkog aspekta, ove osetljivosti na pritisak i naprezanje su iz nelinearne viskoelasti ne kategorije. Konkretno, STF su dilatantni ili ne-njutnovski, a SSF pseudoplasti ni fluidi.

Kada je u pitanju izrada balisti kih šlemova fleli se posti i konstrukcija koja se ne e razbiti pri udaru niske brzine, a koja e pri udaru metka ili fragmenta visoke brzine postati kru a i apsorbovati više energije. Dakle, kompozit bi trebalo da bude osetljiv na brzinu. Nakon razmotrenih materijala oja avaju ih komponentata i polimerne matrice, akcenat pada na materijal me ufaze koji povezuje prethodna dva, što e re i da ovi dvofazni kompoziti zapravo imaju u sebi tri faze [2]. Npr. u blendama dva polimera, debljina me ufaze je od 2 nm (veoma nemešljivi) do 60 nm (relativno kompatibilizovani). Da bi površinska energija bila minimizirana, me ufaza mora da se oja a, fizi kim ili hemijskim metodama. Hemijske metode zasnivaju se na hemijskoj reakciji gra enja kovalentne, jonske ili vodoni ne veze između u dve glavne komponente. Prakti no, ovo se postiše dodatkom reaktivnog kompatibilizera, ili dimenzionisanjem vlakana "fiber sizing" - hemijskim tretiranjem vlakna zarad pove anja kompatibilnosti sa matriksom. Fizi ke metode kompatibilizacije se mogu odnositi na ogrubljanje vlakana, adsorpciju i o vršavanje segmenata matriksa na veoma površinski aktivnim vrstima kristalima, na epitaksijalnu kristalizaciju, na upotrebu sistema osetljivih na napon, itd.

2.4.1. Fluidi koji očvršćavaju i fluidi koji omekšavaju pri naprezanju – STF i SSF

Najnoviji korak u razvoju pancira ide u pravcu tzv. "te nog oklopa" (eng. "Liquid Armor") koji je prvobitno razvijan u ARL (U.S. Army Research Laboratory) [9]. Ova grupa balističkih materijala laka je i fleksibilna. Ključna komponenta je STF, *shear thickening fluid*, koji je suspenzija estica vrste faze u tečnosti. Adekvatnim izborom nano estica metala i keramike koje su dispergovane u odgovarajućim fluidima i pokazuju pseudodilatantni efekat. Osnova ovog mehanizma je interakcija modifikovane površine nano estica i fluida. Kad zrno ili geler udari nano estice se skupe u klaster i fluid se momentalno pretvori u tvrdi kompozitni materijal. Proces prelaza iz te u čvrsto stanje u ovom materijalu se događa trenutno, u milisekundi. Ovo je jači udar, tj. veća je energija i brzina projektila, pancir postaje automatski čvrst i tvrdi. Po prestanku udara pancir se vraća u prvobitnu fleksibilnu formu. Kao nano estice za ovu namenu najčešće se koriste silika estice a kao tečna faza poli(etilenglikol) [14]. Tečnost, polietilen glikol, je netoksičan i podnosi različite temperature.

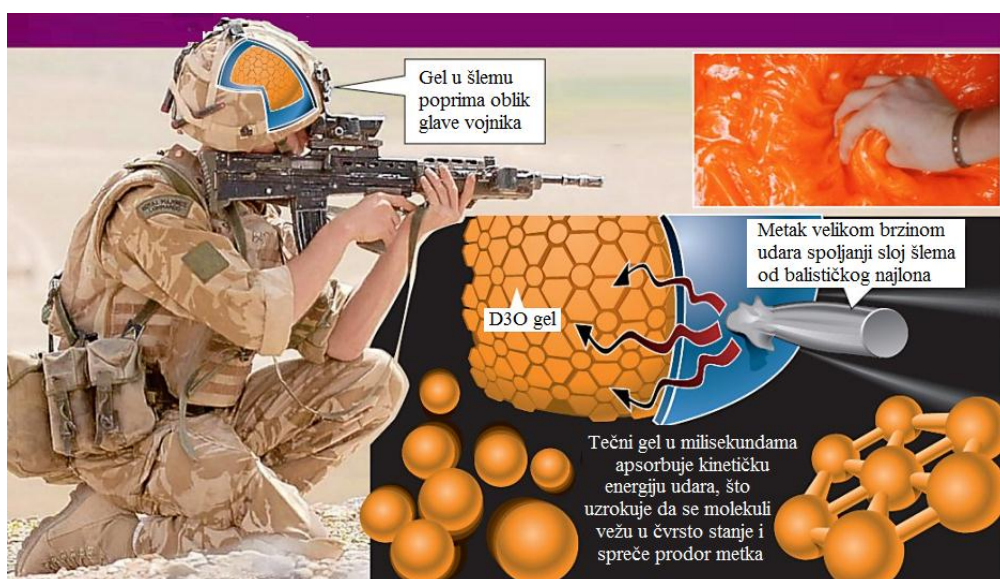
Ova kombinacija daje materijal neobičnih svojstava: u normalnim prilikama je čvrst i veoma deformabilan, ali kada ga pogodi projektil postaje čvrst i sprečava dalji prodor projektila. Tokom izrade, Kevlar se natopi STF-om i takva tkanina se potom može krojiti i kvasiti kao bilo koja druga. Ovaj oklop je mnogo otporniji na ubode hladnim oružjem od konvencionalnih pancira, a keramički ili titanijumski uložci sada postaju nepotrebni. Samim tim novi pancir je lakši i fleksibilniji, što zauzvrat smanjuje zamor korisnika [36].

Najlon ili Kevlar, suv ili natopljen *shear thickening fluidom* (STF) koji sadrži 20 do 28 mas.% nanosfera silike u polietilen glikolu (PEG), ispitivani su na zaštitu od uboda pri konstantnoj zapreminskoj masi, a sa različitim konfiguracijom kompozita [36]. Sa 4 sloja Kevlara i 1 slojem STF suspenzije nastala je 17,2 mm duboka penetracija u poredbeno glinu, dok natapanjem ova 4 sloja tkanine sa STF dubina penetracije se smanjila na 6,8 mm. Sličan efekat se dobija za silika sfere prečnika od 120 nm kao i od 450 nm. Pri testiranju na velikim brzinama 8-slojni Kevlar/STF nadmašio je 11 slojeva suvog Kevlara, 92% prema 60% disipacije energije. Pri ubadanju niskom

brzinom, ina e lo-a otpornost Kevlara je pobolj-ana, od 25 do 42 mm penetracije na povr-ínskoj gustini od 0,06 g/cm².

Mehanizam disipacije, rasipanja balisti ke energije STF impregniranih tkanina izgleda kao da "grabi" vlakna, spre avaju i pomeranja me u vlaknima na visokim brzinama, drugim re ima suspenzija se pona-a kao te nost na niskim brzinama a kao vrst materijal pri visokim brzinama.

Richard Palmer je kreirao gel d3O koji se momentalno o vr-ava pri udaru velike brzine, i tako apsorbuj u energiju udara [37]. Supstanca se oslanja na "inteligentne molekule" koji se pri udaru "zaklju avaju" u vrstu plo icu - "shock lock", a kada pritisak prestane vra aju se u svoje normalno, fleksibilno stanje. Gel radi na molekularnom nivou. Kada se pomeri kre u polako, molekuli e se kliziti jedni pored drugih, ali u pri udaru visoke energije e se "zaka iti" jedni za druge, postati vrsti, i time apsorbuj u energiju udara. Ovaj gel se ve koristi u raznovrsnoj sportskoj opremi: skija-ke rukavice, -titnici za zglobove, vrhovi baletanki, jaha a oprema. Do-lo se na ideju da se ova supstanca koja tako dobro apsorbuj e udar inkorporira u unutra-njost vojnih -lemova (Slika 19) i prepolovi kineti ku energiju metka ili fragmenta projektila i onemogu i njegovu penetraciju [38].



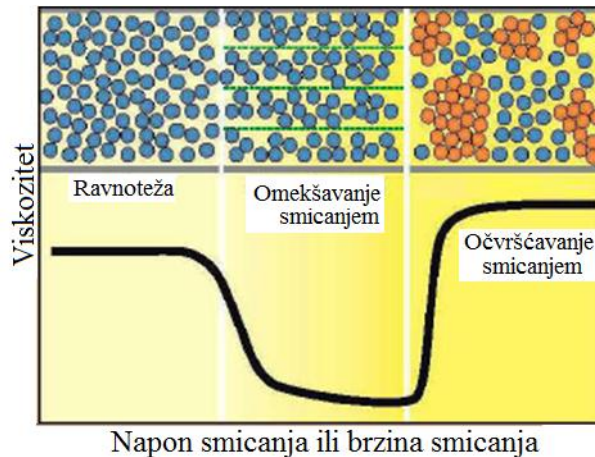
Slika 19. Borbeni -lem sa *shear thickening* fluidom (STF) [37, 38]

Sledeći sistemi su poznati kao STF:

- Suspenzija vrstih estica blizu maksimalnog udela zapreminskog pakovanja: $SH < M$.
- Za balističku primenu, sfere silike, staklena vlakna, i glina su u upotrebi. Najnaprednija je upotreba skoro monodisperznih staklenih ili keramičkih sfera. Pokazalo se da se najveća balistička efikasnost može očekivati od sfera prosečnog prenika $30 < d \text{ (nm)} < 100$.
- Gelovi i pene koje sadrže umrežene makromolekule mogu takođe pokazivati STF ponašanje. Ipak, zbog niskih modula, balistički gelovi se koriste kao simulanti ljudskog tkiva u ispitivanju reakcije na pogodak projektila. Hydrothane PU pena sa STF ponašanjem, koristi se u izradi šlemova.
- Neki polimeri pokazuju ponašanje STF, npr. poli-eter-eter-eton, PEEK ($T_g = 143$ and $T_m = 343^\circ\text{C}$). Ipak, u kombinacijama sa vrstim esticama ne daje željeni efekat. Dobre rezultate PEEK daje sa manje od 2% volfram disulfida, fulerena ili drugih nano estica.

Pseudoplastičnost ili omekšavanje pri naprezanju (SSF) je regularno ponašanje polimera pri topljenju. U balističkoj zaštiti oklopnih vozila našla se primena SSF. U ovom slučaju oni se generički smanjenjem hemijskih interakcija između vlakana i matriksa.

Svi materijali su osetljivi na vreme i brzinu deformisanja, svaki u određenom opsegu temperature i pritiska, u zavisnosti od hemijske prirode. Tako, materijal koji se smiče konstantnom brzinom može postati manje (tikotropija) ili više viskozan (reopeksija). Slično, pri smicanju povišenom brzinom može postati manje (pseudoplastičnost) ili više viskozan (dilatantnost). Ovo se odnosi na jednofazne i višefazne fluide. Prvi efekat gde molekuli otkrivaju zove se *strain hardening* (SH). Drugi efekat, *strain softening* (SS), uočen je samo kod punjenih polimera. Drugom terminologijom, pseudoplastičnost i dilatantnost fluida zamenjeni su pojmovima *shear softening fluid* (SSF) i *shear thickening fluid* (STF), redom. Na Slici 20 prikazana je zavisnost viskoznosti STF od brzine smicanja.



Slika 20. Mehanizam STF pona-anja [2]

Deformacija vrstog materijala može tako i pokazati različito ponašanje. 2003, Lee, Wetzel i Wagner, objavili su članak o balističkim karakteristikama tkanine Kevlara impregnirane sfernim nano-estercima silike (prečnika 120 ili 450 nm, dispergovane u etilen glikolu) [39]. Pokazalo se da je materijal fleksibilan i neprobojan za zaštitu metalni cilindar prečnika 5,6 mm, mase 1,1 g pri udaru brzinom od 244 m/s. Energetska apsorptivnost tkanine sa STF je proporcionalna zapremini STF. U poređenju sa sirovim Kevlarom iste mase, STF-impregnirana tkanina pruža istu balističku zaštitu a mnogo je tanja i fleksibilnija. Ispitivani su i upoređivani isti Nylon® i Kevlar® natopljeni sa 20 do 28 mas.% STF, i to suspenzijama silike i CaCO₃ kristalima. Otvorila se mogućnost zamene silike ogrankom glinom.

Wagner i saradnici su objavili više patenata iz ove oblasti, ali sumirano, tehnologija fleksibilne balističke zaštite izgleda ovako:

- Zaštitni sendvič-kompozit od tkanina visoke performanse i STF.
- Više materijala za tkanine se ispitalo (e.g., nylon, polyolefin, polyester, or polyaramid), ali su preferirani *p*-aramid, Kevlar® KM2 or Twaron®.
- STF grade vrste estice (oksidi, kalcijum karbonat, minerali, polimerne estice ili njihove mešavine) suspendovani u tečnosti (etilenglikol ili silikonsko ulje poput fenil-tri-metikona (1,1,5,5,5-heksametil-3-fenil-3-[(trimetilsilil)oksi]trisiloksan). Otvrdnjava se događa pri brzini smicanja između 100 i 1000 (1/s).

- Za depoziciju STF na tkaninu, potrebni su pomoćni rastvarači i površinski aktivna supstanca u suspenziji. Pogodan pomoćni rastvarač je etanol, ali pošto je zapaljiv zamenjen je vodom.

Odskoro, ova tehnologija se proširila na termoumrežavajuće i elastomerne polimere. Reaktivni polimer poput poliuretana, epoksi smole, ili PDMS može se umetati sa STF na sobnoj temperaturi pa potom umrežiti. Termoplastični polimeri kao PO, PA, PMMA, PVC, PEST (e.g., PET), PC, mogu se istopiti i sjediniti sa STF, pa ohladiti i tako izgraditi vrstu polimer-STF kompozit.

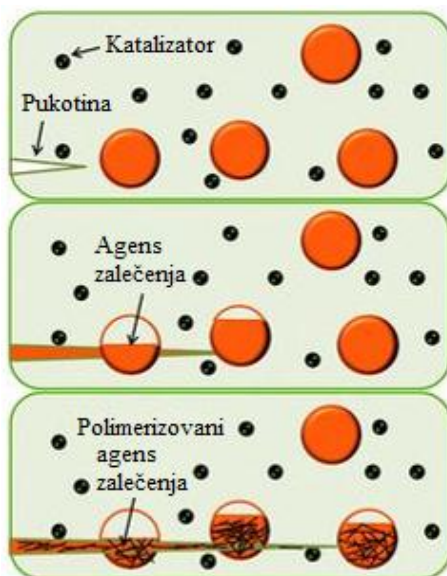
Većina STF je bazirana na staklenim sferama u PEG, mada se ispituju kombinacije drugih vrstih i te njih potencijalnih komponenata. Interesantan je primer upotrebe estica kaolin gline prečnika 500 nm u glicerolu. STF sa kaolinom (K-STF) pruža dodatna zaštitna svojstva u odnosu na STF sa sferičnim esticama (S-STF). Pokazule kontinualno ovršavanje pri naprežanju. Nakon umetanja STF u Kevlar®, raste otpornost na ubod iljka i igle, a za 50% raste otpornost na testu V50 sa istim projektilom kalibra 0,22 mm u odnosu na isti Kevlar. Sirovine za K-STF su dostupne, što ih čini ekonomičnijim.

2.4.2. Magneto-reološki fluidi

Magneto-reološki fluidi (magneto-rheological fluids - MRF) predstavljaju drugi tip nenjutnovskih fluida koji takođe spada u tzv. pametne fluide. Sastoje se iz estica feromagnetnog metala, npr. gvođa, suspendovanih u silikonskom ulju. Suspenzija se transformiše iz tečnog u vrsto stanje u milisekundi kada se primeni magnetno ili električno polje. Struja uzrokuje da se estice gvođa uniformno polarizuju, "zaključaju" i poređaju jedne iznad drugih i tako neprobojan, vrsto klaster. Koliko je vrsto/tvrdo oklopo postao zavisi od koncentracije estica, i jačine magnetnog ili električnog polja. Kada se ukloni dejstvo magnetnog polja, klasteri se otključavaju i suspenzija poprima ponovo tečno stanje. Očekuje se da MRF nađu primenu u budućim komponentama zaštitne opreme i uniformama vojnika budućnosti - *Future Force Warrior* (FFW).

2.4.3. Kompoziti sa efektom samozalečenja

Strukturni kompoziti su podložni oštećenjima u vidu mikropukotina duboko unutar strukture materijala ili na međufazi konstituenata, pa su takva oštećenja teško uočljiva i nepopravljiva. Sve te mikropukotine su prekursori lomova i veštih oštećenja. Samoizlečivi kompoziti imaju mogućnost samo-popravljanja na samim mestima mikropukotina. Ovaj efekat se postiže inkorporiranjem mikroinkapsuliranog isceljujućeg agensa i katalitičkog hemijskog oksidanta u matriks. Pukotina, nailazeći na nju, probija inkorporiranu mikročesticu ili nanokapsulu isceljujućeg agensa, oslobađajući ga u okolju pukotine kapilarnim putem. Ovaj agens onda, u dodiru sa katalizatorom oštećenja, kao na Slici 21. Međufazna struktura tada postaje aktivan sistem, kao nosilac funkcije samozalečenja. Zahvaljujući ovako unapređenoj međufazi konstituenata, ovi novi hibridni kompoziti imaju bolja mehanička svojstva, zateznu čvrstoću, krutost i otpornost na zamor.



Slika 21. Ilustracija efekta samozalečenja [2]

Na primer, metilmetakrilat (MMA), i umrežavajući agens, amin, oslobađajući se pri nastanku pukotine i formiraju polimetilmetakrilat, PMMA, koji zaceljuje pukotinu. Kompoziti sa efektom samozalečenja mogu biti kapsularni, vaskularni i intrinzični.

Picken i koautori patentirali su kompozit otporan na višestruka oštećenja, sa reversibilnim supra-molekularnim polimerom, vlaknastim ojačanjem, i nano esticama:

1. 35 do 55 mas.% reversibilni supra-molekularni polimer,
2. 25 do 60 mas.% vlakna,
3. 2 do 10 mas.% nano estice,
4. 0,2 do 7,5 mas.% površinski aktivna supstanca (interkalant),
5. aditivi.

Supra-molekularni polimer je materijal čija svojstva zavise od prisutnih povratnih supra-molekularnih interakcija, kao npr. siloksani modifikovani metalnim hidroksidima, kao PDMS modifikovan bornom kiselinom (BPDMS); reverzibilni supramolekularni polimeri na bazi metalnih liganada, i reverzibilni supramolekularni polimeri na bazi vodonične veze. Mogu biti linearni ili razgranati, polimeri ili oligomeri, ali sa završnim funkcionalnim grupama koje grade supra-molekularnu fizičku mrežu. U kombinaciji sa drugim komponentama to vodi specifičnim svojstvima ovih kompozita. Preferirani reverzibilni supramolekularni polimeri uglavnom su BPDMS. Modifikacija bornom kiselinom uobičajeno se izvodi zagrevanjem borne kiseline i siloksana na 150 do 250°C. Polimerni materijal ima dinamički uravnoteženo reverzibilno vezivanje krajnjih grupa što vodi formiranju dinamičke fizičke mreže, što rezultira veoma elastičnim ponašanjem pri visokim brzinama deformacije.

Ojačavajuća vlakna mogu biti prirodna ili veštačka, kao staklo, aramid, karbon, polietilen visoke molekulske mase i drugi. Nano estice mogu biti gline, nanocevičice, ili nanovlakna, sa najmanjom veličinom oko 1 do 10 nm i najvećom oko 0,1 do 1 μm. Dodatni sastojci ovih kompozita mogu biti površinski aktivne materije, drugi punioci, gumoliki materijali i slično. Njihove količine zavise od primene datog materijala i mogu biti i do udela od 5 mas.% ukupnog kompozita.

Samoizleivi polimeri dolaze do izražaja u slučajevima kad matrica i ojačavajući nisu kompatibilni sa aspekta fizičkih ili hemijskih svojstava, usled čega može doći do preranih lomova i oštećenja u strukturi ovih materijala. Na primer, UHMWPE vlakna slabo se kvase epoksi smolama, pa zato između njih postoji jako slaba vezujuća sila. Razvojem nanovlaknima modifikovanih matrica koje sadrže reaktivna grafitna

nanovlakna (r-GNFs) pospešilo se kvaćenje izme u matrice i odre enih vlaknastih oja anja [40].

2.4.4. Prozirni polimerni antibalistički materijali

Istraživa ki Ameri ke laboratorije za pomorsko istraživanje (NRL ó U.S. Naval Research Laboratory) razvili su i patentirali prozirni termoplasti ni elastomerni pancir, smanjene teffine, nalik ve ini stakala otpornih na metke, uz superiorna balisti ka svojstva, a ova tehnologija za-ti ena je patentom [41, 42].

Transparentni pancirni polimer, polimerni oklop, sastoji se od naizmeni nih slojeva elastomernog polimera i tvrde materije podloge. Veoma mali kristalni domeni, koji tako e pruflaju krutost, daju polimeru transparentnost. Termoplasti ni elastomeri su mekani, gumasti polimeri pretvoreni fizi kim, a ne hemijskim procesom, u vrst oblik. Shodno tome, o vr- ivanje je reverzibilno i omogu ava o-te enim povr-inama oklopa da se popravljaju na licu mesta, na terenu. Grejanje materijala iznad ta ke omek-avanja, oko 100°C, topi male kristalite, omogu avaju i da se povr-ine fraktura stope i "poprave" pomo u difuzije. To se mođe posti i pomo u vru e plo e, sli no gvoff u, koja oblikuje povr-inu koja se formira u glatku, ravnu plo u sa zanemarljivim efektom na integritet.

Do sada su nau nici NRL testirali upotrebu polimernih materijala kao premaza za postizanje pobolj-ane otpornosti tvrdih podloga na udarce. Nano-enje slojeva poliurea i poliizobutilena pobolj-ava balisti ke performanse pancira i -lemova i postifl ve u balisti ku efektivnost i ublaflavanje dejstva eksplozivnih talasa. Upotrebom ovih termoplasti nih elastomera, postiflu se superiorne balisti ke osobine poliuretskih i poliizobutilenskih premaza, uz dodatnu prednost materijala koji je providan, lak-i od konvencionalnog stakla otpornog na metke, i "popravljev". Zbog disipativnih svojstava elastomera, o-te enja usled udara projektila ograni ena su na lokalni uticaj. To zna i da je uticaj na vidljivost gotovo bezna ajan, a postifl se vi-egodi-nja za-tita.

Jedan ovakav proizvod, pod imenom PAXCON® je kreiran i razvijen od strane kompanije LINE-X® LLC kao visoko-performansni premaz, otporan na udarce, pogodan za -iroku primenu, na bazi poliuretana / poliurea [43]. Nakon udaranja u oklopnu plo u, projektil e se raspar ati u smrtonosni -rapnel koji mođe prouzrokovati dalje povrede. PAXCON dozvoljava da metak prodre u sloj, ali po-to metak pogodi

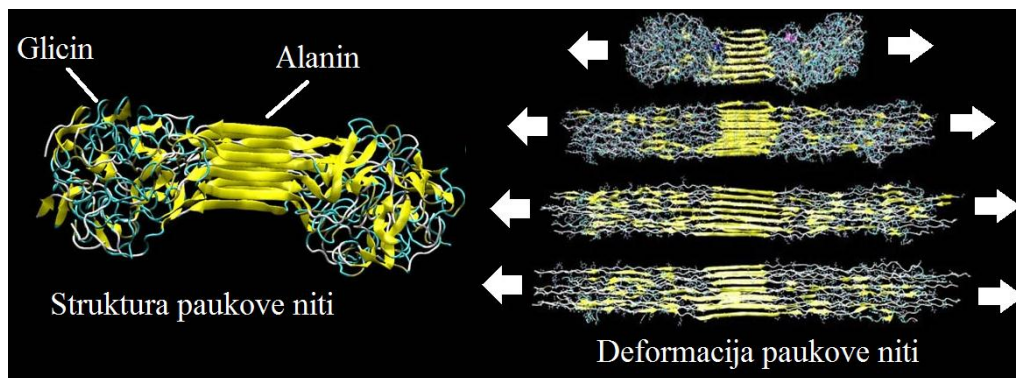
oklop i raspar a se, sloj premaza ga uhvati i zadrži fragmente. Ovaj premaz nanosi se direktno na –ti enu povr–inu istovremenim raspr–ivanjem pod visokim pritiskom dve komponente. Komponenta A je veoma reaktivan difenilmetan-4,4'-diizocijanat (MDI), a komponenta B je alfa-(2-aminometiletil)-omega-(2-animometiletoksi)-poli(oksi(metil-1,2-etandiol)), koji reaguju i grade poliureu, u veoma duga kim polimernim lancima.

2.4.5. Vlakna superiornih performansi dobijena bioinženjerstvom

Niti paukove mreže po vrstini su među najjačim supstancama u prirodi, slične po snazi Kevlaru, ali mnogo fleksibilnije. Došlo se na ideju o mogućoj primeni niti paukove mreže za izradu vlakana i tkanina superiornih performansi, kao i u različitim kompozitima, ali problem je bio obezbeđivanje potrebne količine ovih prirodnih niti [44]. Pauci ispredaju neverovatno snažne niti čak za red veličine jače od svile svilene bube - ali pauci, za razliku od svilene bube, to ne čine u kolonijama ili na farmama, jer su po prirodi kanibali [45].

Istraživači su 2000. godine prvo izolovali i sekvencirali ključne proteine paukove mreže (spidroin-1, spidroin-2 i sl.). To je omogućilo naučnicima da reprodukuju proteine iz niti paukove mreže u kvascima, bakterijama E-coli i drugim, na isti način kao što farmaceutske kompanije proizvode proteine za lekove. Ali ove metode nisu dale velike količine vlakana [45].

Ubacivanje paukove DNK u svilene bube donosi jaku tkaninu koja je mnogo fleksibilnija od Kevlar-a. *Kraig Biocraft Laboratories*, kompanija koja se bavi bioinženjerstvom, iz Ann Arbora u Michiganu, genetski je izmenila svilene bube kako bi proizvela vlakno koje je slično istoj niti paukove mreže, takozvani "Dragon Silk", za moguću upotrebu u balistici koja zahteva. Tehnologija *Dragon Silk* zasniva se na radu M. J. Fraser, D. L. Jarvis i saradnika, koji uvode određene delove paukove DNK u jajne ćelije svilene bube, stvarajući i potpuno novu vrstu svilenih buba koja može prestići veću količinu vlakna paukove mreže. Ne očekuje se da će *Dragon Silk* biti direktna zamena za Kevlar, koji ima zateznu vrstu u od 3 GPa, dok paukova ima zateznu vrstu u 2 GPa. Međutim, Kevlar ima elastičnost od 3 %, a *Dragon Silk* vlakna imaju elastičnost od 30 do 40 % pre kidanja [45-47]. Na Slici 22 prikazana je struktura i deformabilnost paukovih niti.



Slika 22. Struktura i mehanizam deformacije niti paukove

Američka vojska dodelila je 2016. godine ugovor na 100.000 američkih dolara kompaniji *Kraig Biocraft Laboratories* za razvoj genetski modifikovanog materijala paukove svile koji bi se hipotetički mogao koristiti za zaštitne oklope, a nakon prvih uspehânih istraâivanja i ugovor na 1 milion dolara. Inaâe, izveštaji ukazuju na to da je rizik od smrti od pucnjave 14 puta veći za policajce koji ne nose pancir - korisnici esto nailaze na rizik od smanjenja brzine i pokretljivosti. Dok vojnici svakodnevno nose vrstu oklop, policajci u manje riziânim situacijama esto se odluâuju za fleksibilnost i manju teâinu meke balistiâke zaštitne opreme, koji deluje tako što rasipaju tuâu traumâu tako da sila nije primljena na jednom fokusnom mestu. Meki oklop esto usporava metak ili raketu kroz slojeve ili prepletaje tkanine koje deluju kao mreâe, ili paukove mreâe. Nova tehnologija na bazi vlakana paukove upravo bi našla primenu u mekoj balistici.

2.4.6. Nanotehnologija u razvoju balistiâkih materijala - nanomodifikovani hibridni kompoziti

Polimerni nanokompoziti imaju dve osnovne komponente: polimerni matriks i nanoestice kao punjenje. Praktiâno svi polimeri (termoplasti, termoumreâavajući i elastomeri) mogu biti modifikovani dodatkom nanoestica. Stepâen oâja avaju ega efekta zavisi od svojstava komponenata kompozita, veliâine filera, oblika, homogenosti disperzije estica unutar polimera. Kljuâna za performanse je nasumiâna distribucija nanoestica u matriksu, koja je moguâa samo pri niskim koncentracijama, oko 1 do 3 mas.% punioca. Nanoestice obiâno imaju tendenciju da se aglomeriraju zbog visoke

specifične površine, zbog adhezivnih interakcija usled površinske energije materijala. Konkretno, što je manja veličina nanoestica, teže je razbiti takve aglomerate, tako da je njihova homogena raspodela unutar polimerne matrice ugrožena [48]. Bitnu ulogu igra i oblik nanoestica i one mogu biti amorfne, sferične, vlaknaste, u vidu nanofibrila, nanocevi, fullerenske strukture, itd.

Brojna su istraživanja mogući primene nanovlakana od keramike i karbonskih nanocevi na pronalasku najefikasnijeg nano-materijala za zaštitne prsluke ili rukavice. Polimerni hibridni nanokompozitni materijali su otporni na udar i pripadaju grupi balističkih funkcionalnih materijala u kojima su nanoestice ojačanje dispergovane ili u ojačavajućoj tkanini ili u osnovnoj polimernoj matrici. U polimernim nanokompozitima estice značajno menjaju svojstva polimera, što zavisi od udela, oblika i veličine estica, kao i njihove međusobne interakcije. Ugrađivanje metalnih i neorganskih estica nano dimenzija predstavlja atraktivan način za značajno modifikovanje mehaničkih, optičkih i termičkih svojstava polimernih nanokompozita čak i kad njihov udeo ne prelazi nekoliko procenata. Svojstva kompozita zavise od svojstava konstituenata, sadržaja konstituenata, interakcije konstituenata, raspodele konstituenata, geometrije i orijentacije ojačanja. Step en uticaja na svojstva kompozita zavisi od: zapreminskog udela, prečnika, oblika, raspodele i orijentacije dispergovane faze.

Svojstva polimernog materijala mogu se značajno menjati dodatkom neorganskih punila. Punila nano dimenzija, velike specifične površine, ostvaruju s obzirom na dodatu količinu veliki kontakt s polimernom matricom, te stoga veći i mala količina nanopunila značajno utiče na svojstva kompozita. Značajan problem u pripremi nanokompozita predstavlja postizanje ravnomerne raspodele estica punila u polimernoj matrici. Osim svojstava dodatih komponenata na svojstva kompozita značajno utiče i mehaničko dejstvo na kontaktu matrica-punilo. Modifikacija površine punila različitim sredstvima omogućava kreiranje svojstava međupovršine, što utiče na konačna svojstva kompozita. Na primer, najčešće korišćeni vezujuć i agensi za estice SiO_2 su silicijumorganska jedinjenja - silani. Silanizacija je opšte korišćen metod za poboljšanje disperzije nanoestica, smanjenje aglomeracije i povećanje kompatibilnosti nanoestica sa polimernim matricama. Silani kao vezujuć i agensi imaju višefaznu ulogu pri dobijanju kompozita i veoma je važna njihova uloga u smislu da poboljšaju mehanička

svojstva, obezbede hemijsku stabilnost tokom prerade, poboljšaju umećavanje i te lživost smeće sirovih materijala itd. Glavna funkcija vezuju ih agenasa je da poboljšaju disperziju i adheziju hidrofilnog punioca i hidrofobne polimerne matrice. Silan kao vezuju i agens mofle se koristiti u svim slu ajevima kada je neophodno formirati vezu izme u organskih polimera i neorganskih materijala, kao to su punioci i oja ani materijali ili staklene i metalne površine. Efekat primene silana kao vezuju eg agensa je poboljšanje mehani kih i elektri nih svojstava kompozitnih materijala, kao to su zatezna vrsto a, modul elasti nosti, elektri na konstanta itd. Prou avana su mehani ka svojstva Kevlara impregniranog sa 34,2 mas.% PVB, ili PVB sa SiO₂ ili TiO₂. Srednji pre nik estica silike i titanijumdioksida bio je 7 i 25 nm, respektivno, a koli ina uvedenog u PVB matriks dostizala je 7 mas.%. Kompoziti sa SiO₂ ili TiO₂ imali su bolja mehani ka svojstva od istog PVB [49].

Istraffivanja su ra ena i na temu efekta oja anja Kevlara uvo enjem AMEO silanom modifikovanih nano estica silike [50]. Izra en je hibridni kompozit - sistem paramid/PVB/AMEO-30 mas.% SiO₂. Ispitivana je otpornost na pogotke metaka ovih kompozita i pokazalo se da imaju bolju otpornost i bolje mehani ke karakteristike, stoga prufaju bolju zaštitu.

Od 2004, neorganski fulereni, IF, prisutni su u istraffivanjima kao novi obe avaju i materijal koji apsorbuje udar [51-58]. Volfram i molibden disulfid, WS₂ i MoS₂ nanocevi, su ultra-jaki materijali otporni na pogotke metka, ak su do 6 puta ja i od Kevlara. Bor karbid i silicijum karbid su pet puta ja i od elika, pa i oni figuriu kao potencijalni konstituenti balisti kih kompozita.

2.5. Fulerenske nanoćestice i višeslojne nanocevi volfram disulfida

Dihalkogenidi prelaznih metala (MoS₂, WS₂, NbS₂, itd.), zahvaljuju i odli nim mehani kim svojstvima, imaju širok spektar primene: za pove anje vrsto e, smanjenje trenja, kao vrsti lubrikanti, u antikorozionoj zaštiti, itd. Hemijski su inertni i veoma elasti ni. Usled ovih izuzetnih svojstava, volfram disulfid, u obliku fullerenskih nano estica, IF-WS₂, i višeslojnih nanocevi, INT-WS₂, sa jedinstvenom morfologijom i

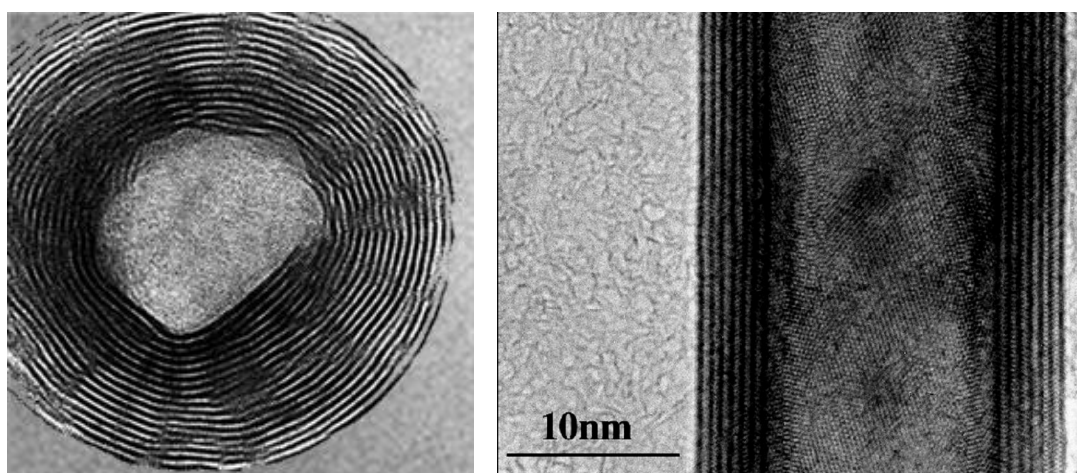
sferi nom zatvorenom vi-eslojnom strukturom, odnosno strukturom vi-eslojne -uplje nanocevi, prepoznat je kao potencijalni oja avaju i punilac razli itih kompozita.

Prelazni metalni dihalkogenidi su dobro poznati kao sredstva za suvo podmazivanje, ak i na vrlo visokim temperaturama, a mogu se koristiti kao vi-efunkcionalna oja anja za pobolj-anje termi kih i mehani kih svojstava polimera [59-61]. U pore enju sa MoS₂, WS₂ ima ve u toplotnu stabilnost i ve u maksimalnu radnu temperaturu [60]. WS₂ formira tamnosive heksagonalne kristale sa slojevitom strukturom. Kada se zapali u atmosferi koja sadrffi kiseonik, WS₂ se pretvara u volfram trioksid; a zagrevan u odsustvu kiseonika, WS₂ se ne topi, ve se razgrađuje na volfram i sumpor na 1250 ° C [62, 63]. Po prvi put, Tenne i saradnici istraffivali su neorganske materijale sa strukturom nalik na ugljenikov fuleren 1992. [64], a me u njima je i volfram disulfid. Metalni sulfidi formiraju vi-eslojne plo e koje zakrivljenjem daju skoro sferni, -uplji oblik ó fullerenske estice, ili -uplje nanotube. TMuplje nanocevi mogu se napuniti drugim materijalom, uvati ga ili nositi do fleljene lokacije [65], ili se koristiti kao oja avaju i aditivi u polimerima. Jo- 1992. godine sugerisano je da su nano estice slojevitih jedinjenja nestabilne u planarnoj formi i da imaju sklonost ka sklapanju i zatvaranju 2D nanocevi (INT) i 3D struktura poput fulerena (IF). U novije vreme ostvaren je zna ajan napredak u sintezi i potencijalnim primenama IN i IF sorte WS₂. Testovi su pokazali da fulereni WS₂ i MoS₂ imaju potencijal za primenu u automobilskoj, ma-inskoj, vazduhoplovnoj, elektronskoj, odbrambenoj, medicinskoj i drugim granama industrije [66].

Konkretno, pojedina ne nano estice neorganskih fulerena IF-WS₂ i IF-MoS₂ su izvrsni amortizeri i mogu preffiveti udarce pritisaka do 25 GPa [67, 68], dok nanocevi mogu izdrfflati udarni talas i do 21 GPa [69] i pokazuju zateznu vrsto u iznad 16 GPa [70]. Inkorporirani u matricu, predvi eno je da su takvi kompoziti nekoliko puta bolji od najboljih materijala otpornih na udar (npr. SiC, B₄C) koji se koriste u za-titnim oklopima i pancirima [71]. Jungov modul nanocevi WS₂, zna ajano svojstvo za razli ite primene, odre en je pomo u mikroskopije atomske sile (atomic force microscopy - AFM) [72]. Ispitivanjem pomo u AFM i SEM do-lo se do vrednosti Jungovog modula od 150-170 GPa. Utvr eno je da je zatezna vrsto a i 16 GPa, a maksimalna deformacija 14% [73].

Jedna od naj e- ih upotreba neorganskih fulerena je, kako je pomenuto, kao vrsti lubrikanti [74-78]. Svaki sloj koji oblikuje fuleren je slabo pri vr- en na slojeve iznad i ispod sekundarnim vezama i kovalentnim vezama u ravni. Trenje uzrokuje eksfolijaciju povr-inskog sloja -to spre ava habanje na za-ti enoj komponenti. Prirodni sferni oblik estica dovodi do toga da funkcioni-u kao nanometarski kugli ni leflajevi koji se pokre u kretanjem komponenti. Odli na mehani ka svojstva fulerena spre avaju ih da se uru-i njihova struktura dok se sabijaju sve dok se ne uklone odre eni slojevi povr-ina [64, 78, 79].

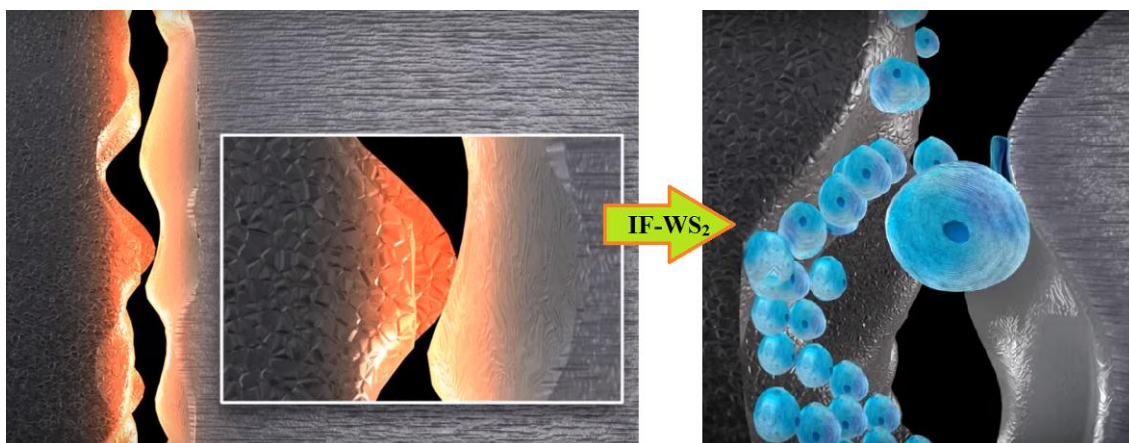
Da bi se stekao uvid u -uplju strukturu nalik glavici crnog luka, na Slici 23 je data TEM slika IF-WS₂ nano estice i vi-eslojne nanocevi, proizvo a a NanoMaterials Ltd. - Nanotech Industrial Solutions Inc., Apnanao Israel [80]. Obe vrste estica predstavljaju visoko simetri ne strukture.



Slika 23. TEM snimci IF-WS₂ i INT-WS₂ [80]

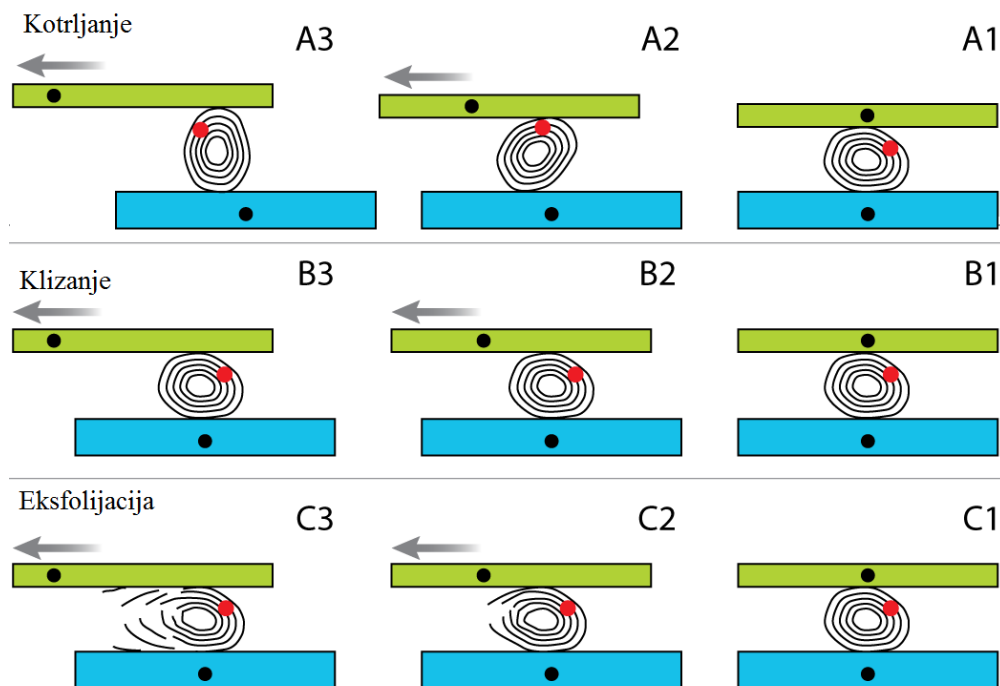
Nano estice WS₂ smanjuju trenje i zagrevanje, a time i mehani ko habanje. Istovremeno, kontaktni pritisak izaziva eksfolijaciju (ljuspanje) nano-sfera, osloba aju i tribofilmove koji se vezuju za povr-inske neravnine i -upljine, gla aju i ih i pobolj-avaju i ukupnu mehani ku efikasnost i produfluju i vek upotrebe ure aja / materijala/alata. Poznato je da ove vi-eslojne nanosfere IF-WS₂ podnose izuzetno niske i visoke temperature (-270 °C do 450 °C), a kako su otporne na udar i pritisak, to ih ini pogodnim za upotrebu u ekstremnim uslovima, od niskih do visokih temperatura, visokog pritiska do visokog vakuuma, pod velikim optere enjima i brzinama rotacije,

pri visokoj radijaciji i u korozivnoj sredini [81]. Zahvaljujući i dimenzijama (50-200 nm) i morfologiji, IF-WS₂ nano estice lako popunjavaju –upljine i nepravilnosti na površini metala omogućuju i odlično podnošenje napona / opterećenja, i smanjenje habanja (Slika 24). Pri visokim opterećenjima (>1 GPa), slojevi sfera se ljušte grade i tako tanak zaštitni monosloj WS₂ na površini metala smanjuje i tako trenje i habanje između metala.



Slika 24. Zaštitno dejstvo IF-WS₂ na metalnoj me upovršini

Nano estice IF-WS₂ sačinjene su od 20-100 koncentričnih slojeva ovog neorganskog jedinjenja. Prethodno primarne estice kreću se od 30 do 70 nm. Pod pritiskom i dejstvom trenja slojevi podležu eksfolijaciji, što je prikazano na Slici 25 koja objašnjava mehanizam njihovog dejstva [78].



Slika 25. Tri mehanizma frikcionog ponašanja vi-eslojnih nano estica IF-WS₂ [78]

Kao što se može uočiti, postoje tri glavna mehanizma smanjenja trenja i habanja kod ove vrste nano estica, o kojima se govori u literaturi [78, 82-85]:

1. Kotrljanje / valjanje - IF nano estica deluje kao kuglice na ležaju između površina u dodiru, kao na slici 25A.
2. Klizanje - s obzirom na nisku površinsku energiju bazalne (001) ravni, nano estice deluju kao separator koji obezbeđuje nisko trenje i klizanje između površina u dodiru, slika 25B.
3. Eksfolijacija i transfer filmova (treće telo) - ljuštenje slojeva sa fullerenskih nano estica, kao što je prikazano na slici 25C.

Donja površina je stacionarna dok se gornja površina kreće ulevo. Crvena tačka je referentna tačka - npr. nano estica zlatna korišćena u ovim eksperimentima [78].

Takođe je pokazano da vi-eslojne nanocevi volfram disulfida imaju izuzetne karakteristike otpornosti na udar, superiorne čak i u odnosu na nanocevi ugljenika [53]. Kristalisana tela nanocevi pokazuju izuzetnu postojanost pod dejstvom udara, što ukazuje na njihovu veliku zateznu čvrstoću i što nanocevi WS₂ mogu podneti napon

izazvan udarnim talasom čak do 21 GPa [81]. Tipične nanocevi (INT-WS₂) su debljine 30-150 nm, sa 20-30 slojeva sa razmakom od oko 0.62 nm, i dužine 1-20 μm [86]

Za razliku od organskih (ugljenikovih) fulerena, IF-WS₂ je lakši i mnogo jeftiniji za proizvodnju, ali i hemijski stabilan, mnogo manje reaktivan i manje zapaljiv. Organski fulereni su veoma toksični, za razliku od IF-WS₂, kao i većine drugih neorganskih fulerena [69, 78, 79], tako da IF-WS₂ čak ima primenu u medicini [87].

Neorganske fulerenske IF-WS₂ nanoestice i njihova potencijalna upotreba kao punila u polimernoj matrici za proizvodnju nanokompozita sa poboljšanim mehaničkim svojstvima bila su predmet višestrukih istraživanja. Mala količina IF-WS₂ dala je odlične rezultate u ojačanju najlona-12 i najlona-6 [88-90]. Kombinacija PPS / SWCNT-PEI sa IF-WS₂ je ispitana i dokazano su poboljšana mehanička svojstva PPS / SWCNT-PEI nanokompozita sa dodatkom IF-WS₂. Kao što je ranije primenjeno u PEEK hibridnim sistemima, disperzija, morfologija i mehanička svojstva PPS / SWCNT nanokompozitnih sredstava mogla bi se poboljšati uvođenjem malih količina IF-WS₂ [91-97]. Ovaj punilac je takođe proučavao značajno poboljšanje mehaničkih, triboloških i reoloških osobina u izotaktnom polipropilenu (iPP) [98, 99]. IF-WS₂ takođe utiče na značajno smanjenje stope habanja i koeficijenta trenja hibridnih kompozita PTFE / Kevlar [100]. IF-WS₂ može se koristiti kao aditiv za različite tipove zaštitnih prevlaka i premaza sa ciljem poboljšanja korozivne zaštite i otpornosti na habanje [101-109]. Nanoestice IF-WS₂ primenjene su kao ojačanje u kompozitima i adhezivima na bazi epoksi smole [108, 110-114] i polimida [115].

Budući da se ovakve nanoestice često pojavljuju u aglomerisanom stanju, važno je naglasiti da postoji visok stepen rasipanja rezultata merenja trenja maziva koja sadrže nanoestice IF-WS₂. Njihov uticaj na trenje i habanje su proučavani u lubrikantima na bazi ulja, a dokazano je da ponovljivost rezultata antifrikcije zavisi od homogenosti disperzije, veličine nanoestice IF-WS₂ u mazivu i veličine agregata IF-WS₂ [116]. Deaglomeracija nanoestice ultrazvukom procesorom je vrlo često primenjena tehnika koja je već istraživana i dokazano je da utiče na unapređenje ojačavajućeg efekta punila u kompozitima, što dovodi do poboljšanja mehaničkih

performansi kompozita [117-119]. Ultrazvuk visokog intenziteta se koristi za veoma efikasno dispergovanje praha u te nosti, ali je kompleksniji problem posti i disperziju nano estica u polimera visokog viskoziteta. Moflemo na i vrlo razli ite ili ak suprotne rezultate o optimalnim uslovima obrade nano-enja disperzije nanopartikuma u polimernim rastvorima, kao u epoksidnoj smoli [120]. Kvalitet disperzije obi no se karakteri-e metodom transmisione ili skeniraju e elektronske mikroskopije, analizom registrovane slike, ili odre ivanjem veli ine estica u suspenziji.

Na veli inu agregata - klastera u suspenzijama mogu uticati razli iti parametri, uklju uju i koncentraciju estica, koloidnu stabilizaciju (elektri ni naboj, apsorbovani povr-inski slojevi, interakcija s polimerom) [117]. Uticaj glavnih parametara ultrazvu nog dispergovanja estica, kao -to su vreme trajanja, snaga i reffim rada ultrazvu ne sonde (kontinuirano, pulsno) na veli inu klastera razli itih nano estica, ispitivani su u suspenzijama sa niskom koncentracijom u razli itim rastvara ima za polimere kao -to su poli (vinil alkohol) i polivinil butiral [117-122]. Metoda ultrazvu ne deaglomeracije i njeno trajanje su optimizovani kroz ispitivanje pona-anja MoS₂, IF-WS₂ i BN [69, 123]. Nanomehani ke i nanotribole-ke karakteristike polimernih kompozita pripremljenih ovim tehnikama (me-anje i ultrazvuk) su prou avane pomo u nanoindentacije i testa nanogrebanja ("nanoscratch" test) [122, 124]. Ultrazvu ni procesor visokog intenziteta kori-en je u ispitivanju efekata aglomerisanih i deaglomerisanih vi-eslojnih ugljeni nih nanocevi na termi ke i mehani ke karakteristike polietilen oksida, i prime ene su zna ajne razlike [124]. Uop-teno gledano, posmatraju i efekat trajanja i amplitude, ultrazvu nog deaglomerisanja utvr eno je da je dufle ultrazvu no zra enje bolje za pripremu nanofluida, a da je ve a amplitude ultrazvuka bolja za pravilnu disperziju nano estica.

Razli iti rastvara i se esto koriste u ovim postupcima disperzije i deaglomeracije, postoji i zna ajan uticaj hemijske strukture kori-enog rastvara a, polimera i nano estica. Kada se radi sa nano esticama poput fullerena, cilj mofle biti i postizanje odre enog nivoa eksfolijacije - razlistavanja slojeva. Tretiranje slojevitih jedinjenja ultrazvukom u rastvara ima generalno daje ljuspice od nekoliko slojeva sa bo nim dimenzijama od nekoliko stotina nanometara [125], a uzimaju i u obzir visoku povr-insku energiju ovih slojevitih neorganskih materijala, uspeh disperzije zavisi od povr-inskog napona i od parametara rastvorljivosti kori-enog rastvara a i polimera

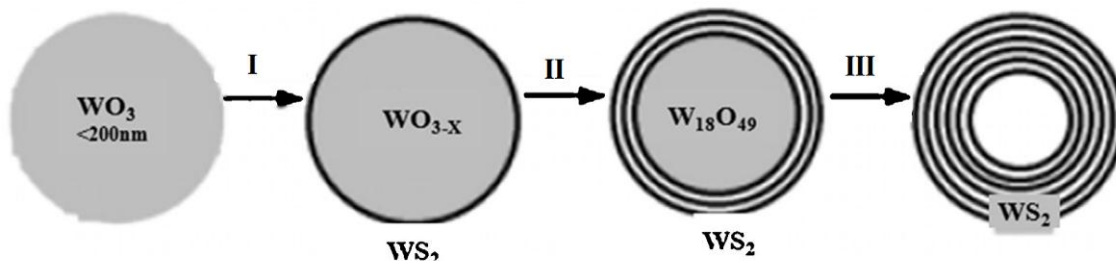
(parametri rastvorljivosti Hansena i Hildebranda) [126, 127]. Hansenovi parametri rastvorljivosti su korisni u predviđanju molekularnih afiniteta, rastvorljivosti i fenomena vezanih za rastvorljivost. Ovi parametri zasnovani su na konceptu "slično se u sličnom rastvara", i svaki molekul ima tri parametra koji se odnose na sledeće sile privlačenja: sile disperzije (δ_D), trajne dipolne trajne dipole sile (δ_P) i vodonične veze (δ_H) [128].

Fulerenske nanoestice se aglomeriraju verovatno usled površinskih strukturnih defekata indukovanih elastičnim naponom i zakrivljenjem, koja imaju tetan uticaj na njihove tribološke osobine. U literaturi postoje podaci o mogućnosti hemijske modifikacija površine IF-WS₂ molekulima alkil-silana [129]. Površinski modifikovane nanoestice IF-WS₂ pokazuju poboljšanu disperziju u suspenzijama na bazi ulja. Oblik alkil-silana smanjuje tendenciju IF-WS₂ da aglomeriraju i time poboljšava dugoročno tribološko ponašanje ulja sa dodatkom IF.

Nije jednostavno proizvesti višeslojne fullerenske nanoestice i nanotube, zapravo, postoji samo nekoliko metoda / tehnoloških postupaka [130-137]. Najbolji uslovi procesa obezbedili su maksimalne prinose visoko-kvalitetnih nanoestica iste faze sa prečnikom u rasponu od 50-75 nm ili 15-25 nm [138, 139]. Visokotemperaturna reakcija gasovito-vrstog stanja u atmosferi redukujućeg gasa je originalna metoda sinteze [94, 130], koja je hemijski prikazana na slici 26. U prvom stupnju ove reakcije, koji traje nekoliko sekundi, prethodno pripremljen WO₃ veličine estica od 0,02-0,2 μm reaguje sa gasovitim H₂S na 840 °C. Drugi stupanj traje nekoliko desetina sekundi, enkapsulirane oksidne nanoestice su pasivirane sulfidom i površina ne može dalje da raste. Posle toga, sledi treća faza koja traje nekoliko desetina minuta, a predstavlja proces sporije difuzije - celokupno oksidno jezgro nanoestice se pretvara u disulfid na visoko uniforman i pravilan način na 840-950 °C [94]. Tokom ovih visokotemperaturnih procesa dozvoljene su interakcije oksidnih nanoestica sa nosim gasovima, N₂ i H₂, ali njihova međusobna interakcija je uglavnom isključena pre nego što se pasiviraju reakcijom sa H₂S koja dovodi do formiranja zaštitnog sloja sulfida.

Direktna metoda sinteze zatvorenih nanoestica MoS₂ je razvijena [132], u kojoj mala količina toksičnog gasa H₂S, ima ulogu transporta suvišnog sumpora. Razvijena je modifikovana metoda direktne sinteze WS₂ korišćenjem H₂ umesto H₂S za odvođenje sumpora iz reakcionog sistema, kao jednostavan i ekološki postupak sinteze [133]. Tehnološka platforma dobijanja ovih super jakih višeslojnih fullerenskih estica

patentirana, a najdalja dostignu a u radu sa neorganskim fulerenima dihalogenida i njihovim vi-eslojnim nanocevima postigao je R.Tenne sa saradnicima [140-143].



Slika 26. Schematski prikaz gasovito-vrste reakcije dobijanja IF-WS₂ [94, 130]

U Tabeli 5 su uporedo data neka bitna svojstva molibdendisulfida, volfram disulfida i grafita, koja dolaze do izražaja kod njihove ugradnje u kompozite [104].

Tabela 5. Svojstva MoS₂, WS₂ i C₄

Svojstvo	MoS ₂	WS ₂	Grafit, C ₄
Molekulska masa	160,08 g/mol	248 g/mol	12 g/mol
Gustina	5,06 g/ml	7,05 g/ml	2,16 g/ml
Tvrdoća	1 ó 1,5 moh	0,5 ó 0,75 moh	1,5 ó 2 moh
Ugao kva-enja	60° u vodi	93° u vodi	85° u vodi
Površinski napon	24 din/cm	/	55 din/cm
Kompatibilnost	Sa vodom, rastvara ima, bojama, uljima, hemijski inertni		

Na tržištu ve postoje proizvodi koji sadrže IF-WS₂, uglavnom kao aditivi mazivima, ali je potreban dodatni rad kako bi se ovaj koncept proširio na mnoge druge proizvode i tehnologije. Glavna prepreka je tendencija nano estica da se aglomeriraju [120].

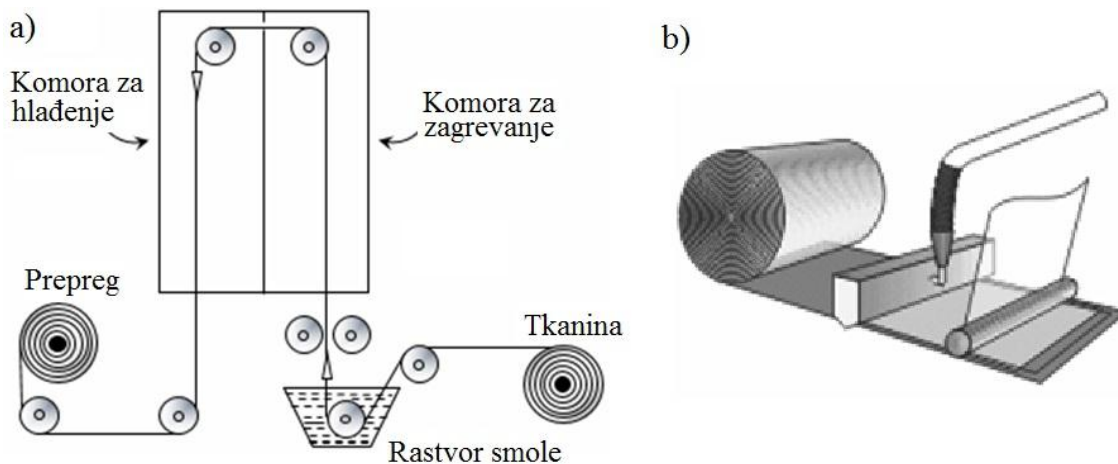
Potencijal IF-WS₂ i INT-WS₂ je ve prepoznat u dizajniranju materijala za balističku zaštitu, zajedno sa ugljenim vlaknima [121], ili u samim vlaknima polimera koji se koriste u izradi tkanina za balističke prsluke [144, 145]. Cilj je bio da se stvore materijali otporni na udar zasnovani na neorganskim strukturama volfram

disulfida i ugljeni nog nanokompozitnog materijala za za-titne oklopne sisteme - da kombinuju poznate osobine apsorbovanja energije karbonskih nanovlakana, sa karakteristikama apsorbovanja udara struktura IF-WS₂ [81]. Naglasak je stavljen na dizajniranje materijala koji e rasipati udarne talase nakon udara i spre iti traumatu usled deformacije. Dodavanje volfram disulfida dalo je izuzetan doprinos od 70% modulu i 133% porast tvrdo e u odnosu na vrednosti istih ugljeni nih nanovlakana. Kao rezultat toga, ovaj nanokompozit ima Jungov modul ve i nego normalizovan epoksid (100%). Karbonska vlakna pokazala su porast od 29% u odnosu na epoksi, sumporna vlakna pove anje od 52%, a tri optere enja volfram disulfida maksimalno pove avaju za 99%. Tvrdo a epoksida se pove ala dodatkom karbonskih nanovlakana do 114%, sa sumpornim vlaknima pove ana je za 152%, a sa volfram disulfidom je zabeleflen maksimalan porast, 248% [121, 123].

Istraffivanja u okviru ove disertaciji obuhvati e ispitivanje mogu nosti primene neorganskih fulerena kao oja anja balisti kih kompozitnih materijala na bazi aramidne tkanine i termoplasti nog polimera, poli(vinil butirala), PVB. Za potrebe istraffivanja, najpre e biti izvr-en izbor optimalnog organskog rastvara a i tehnike ultrazvu nog dispergovanja i deaglomeracije nano estica izabranog neorganskog fulerena - volfram disulfida, a potom e uzorci aramidnih tkanina sa slojem fenolformaldehidne smole, kao i aramida bez smole, biti impregnisani rastvorom PVB u pogodnom rastvara u sa nano esticama IF-WS₂ u razli itim koncentracijama. Ispita e se pobolj-anja termomehani kih, reolo-kih i balisti kih svojstava. Cilj istraffivanja u okviru ove doktorske teze je pobolj-anje dinami ko-mehani kih i termi kih svojstava aramidnih laminiranih kompozita dodatkom nanooja anja u vidu neorganskih fulerena.

2.6. Savremeni naćini izrade balistićkih kompozita

Pomenuto je da se u proizvodnji sredstava za li nu balisti ku za-titu naj e- e koriste gotovi preprezi. Da bi se oni izradili, potrebno je uniformno naneti polimerni materijal ili smolu na tkaninu, odnosno ravnomerno impregnisati tkaninu polimerom, a to je mogu e na dva na ina: iz rastvora i iz rastopa (Slika 27).



Slika 27. Tehnologija izrade preprega: impregnacija tkanine rastvorom (a) i rastopom polimera (b) [146]

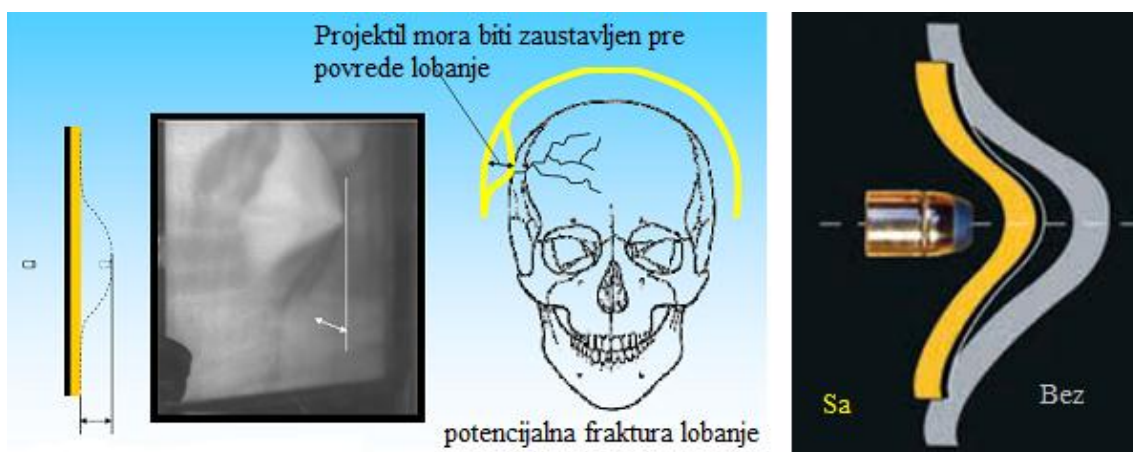
Prepreg je potom moguće isecati na željene dimenzije i potreban broj slojeva presovati u formi ravnih ili zakrivljenih panela, odnosno oblikovati lemova. Ako se flekovi i sloboda u dizajniranju performansi balističkih panela, moguće je istu tkaninu kombinovati sa polimernim filmovima, odnosno tankim folijama koje se režu između slojeva tkanine, i pod presom se tope formirajući matricu krajnjeg laminiranog kompozita.

Ovako impregnisana aramidna tkanina, tj. prepreg, dalje se procesira na različite načine prilikom izrade balističkih panela i lemova, a jedna od najčešće korištenih metoda je presovanje pod povišenom temperaturom i pritiskom [147].

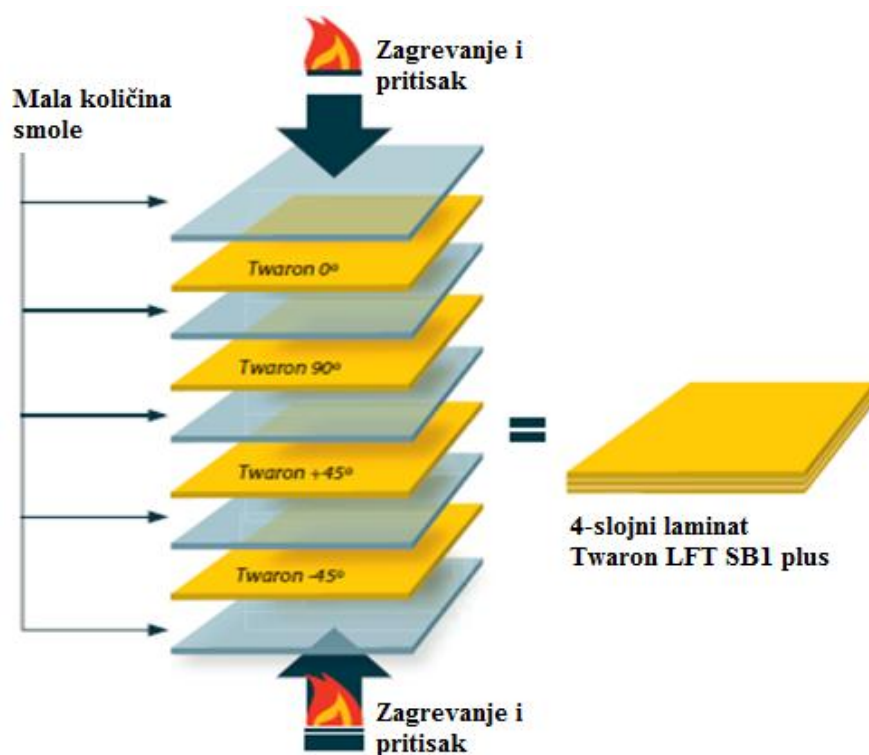
2.6.1. Izrada pretformi toplim presovanjem

Na tržištu postoje gotove pretforme za izradu sredstava balističke zaštite. Redukcija deformacije naličja - Back Face Deformation (BFD) postala je prioritet u konstrukciji modernih balističkih zaštitnih materijala. Velike deformacije materijala lemova mogu izazvati povrede lobanje, čak i frakturu kostiju lobanje, pa je potrebno ovu

pojavu minimizirati (Slika 28). Povećanje otpornosti materijala na deformacije usled udara, odnosno bolja apsorpcija energije udara, može se postići izradom pretrforme u vidu laminata od višestrukih slojeva aramida i termoplasta. Tako je u kompaniji Teijin Aramid razvijen Twaron LFT SB1 plus: kombinacija visokih balističkih performansi i komfora, fleksibilnost uz redukovanu BFD [147, 148].



Slika 28. Deformacija nalija usled udara sa i bez anti-trauma ojačanja, i moguća povreda lobanje [147]



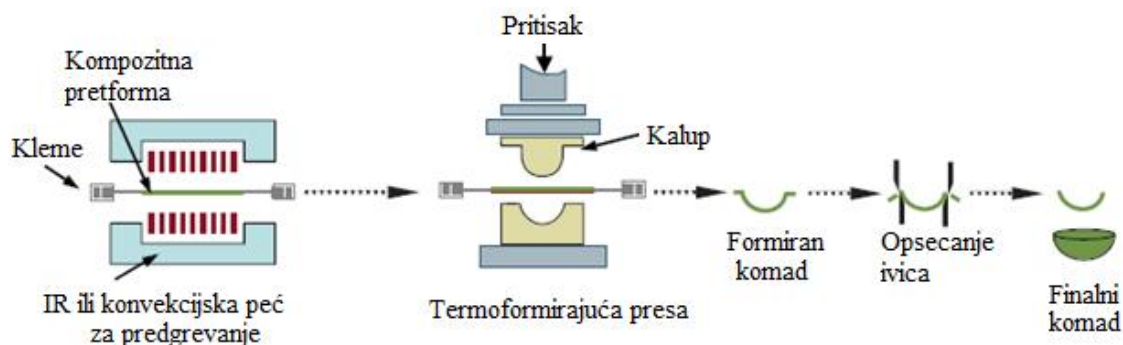
Slika 29. Priprema pretrforme presovanjem na povišenoj temperaturi [148]

LFT SB1 plus sastoji se iz 4 sloja Twaron-a, raspoređenih u orijentaciji pod uglovima od 0°, 90°, +45 i -45°, i objedinjenih u laminat malom količinom smole (Slika 29). Ovo umanjuje BFD do 30% u poređenju sa standardnim rešenjima koja ne poseduju ovaj anti-trauma sistem. Istovremeno, pruža adekvatnu balističku zaštitu, a lagan je.

2.6.2. Termoformiranje

Proces termoformiranja- *Fiberforge manufacturing process* podrazumeva toplo presovanje više slojeva u određenom alatu ili kalupu, čime se oni objedinjuju u svojevrsan kompozit. Termoplastični napredni kompozitni materijali objedinjuju ojačavajuća vlakna u matrici od termoplastične smole. Ovi materijali imaju visoku specifičnu jačinu i krutost, a nisku gustinu. Njihova velika vrstoćina ih adekvatnim za upotrebe koje zahtevaju visoku apsorpciju energije i vrstoću nakon udara. Za razliku od termoumrežljivih kompozita kod kojih je potrebno duže vreme za hemijski proces umrežavanja i ojačavanja materijala, termoplastični se procesiraju primenom toplote i pritiska, što znatno umanjuje trajanje ciklusa izrade.

Za potrebe istraživanja ARL (Army Research Laboratory) izrađen je model šelma tako što je sloj termoplastičnog polimera ojačan karbonskim vlaknima konsolidovan sa slojevima od aramida [150]. Ljuska šelma je formirana koristeći silu termoformirajuće prese od 408 tona. Ova konstrukcija šelma podrazumeva unutrašnji sloj od aramida i spoljašnji sloj u vidu termoplastične ljuske ojačane ugljenim vlaknima. Slika 30 ilustruje faze u ovakvom procesu izrade šelma.

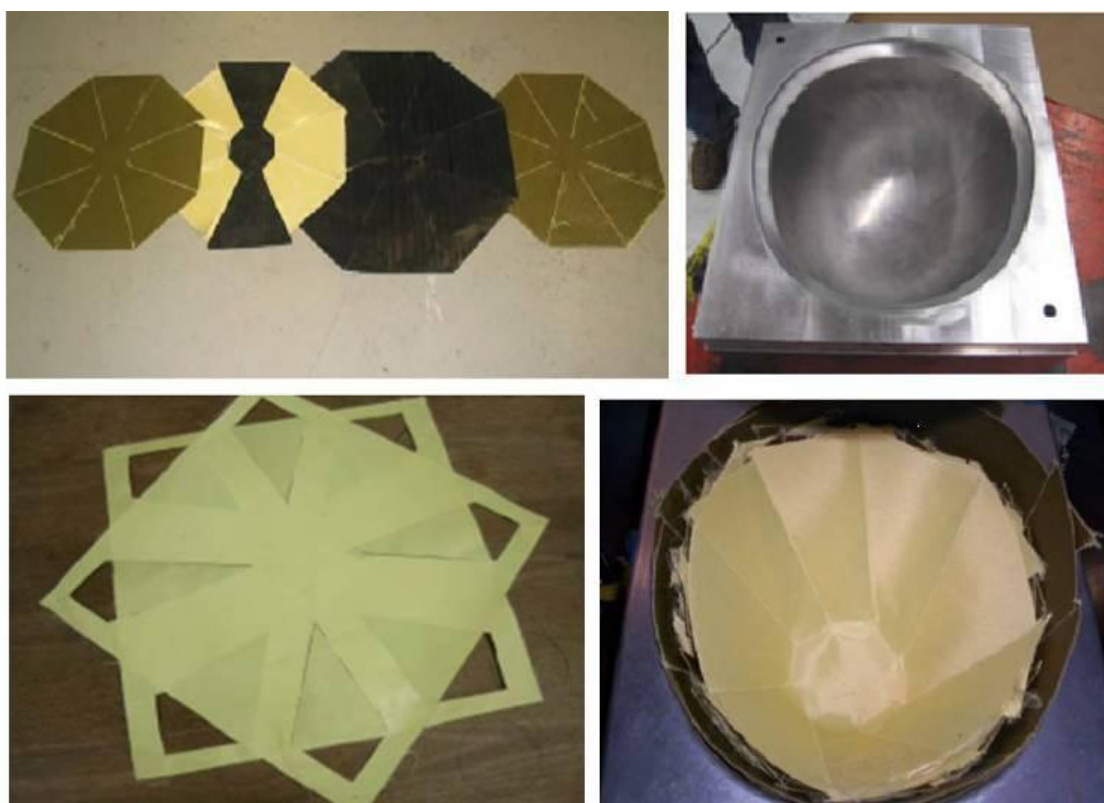


Slika 30. Faze procesa termoformiranja [150]

Da bi se gufvanje materijala pri termoformiranju (Slika 31) u kalupu svelo na minimum, plo e se isecaju u odre eni oblik, pa potom postavljaju u leffi-te kalupa (Slika 32).



Slika 31. Izgled uzorka sa ve im i manjim stepenom gufvanja [150]



Slika 32. Predforme kojima se postifle smanjenje gufvanja i njihovo pravilno postavljanje u kalup [150]

2.6.3. Meka balistika

Balistički zaštitni materijali za zaštitne prsluke, pored krute balističke ploče za zaštitu grudnog dela, izrađene od presovanog balističkog kompozita koji može biti dodatno ojačan slojem keramike ili metala, obuhvataju i elemente meke balističke zaštite. U pitanju je obično više slojeva tkanine - balističkog platna uivenog u zaštitnu foliju, koja sprema negativan uticaj vlage. Naime, prilikom pogotka metka u prsluk, odnosno ovakav zaštitni sloj, metak ne samo da teško kida nit (jer je vlakno, npr. aramidno, elastično), već i "vuče" nit iz tkanja što izaziva trenje i otpor [7]. Dakle, kombinacija otpornosti same niti na kidanje, otpor koju pruža nit prilikom izvlačenja iz tkanja, kao i gustina, u vidu većeg broja slojeva platna naslaganog jedno na drugo, zaustavljaju zrno. Više slojeva tkanine ovde ima ulogu da, po udaru projektila, čini tu traumu kao da sila nije primljena na jednom mestu, već na većoj površini. Nema rizika jer se platno "gufva" i ne dozvoljava projektilu da sklizne. Iz tog razloga skrojeni listovi platna se nikad ne porubljuju na krajevima. Da bi se ostvarila kompaktnost slojeva platna ono se delimično čepa na krajevima ili blago pročepa po sredini. Kod aramidnih vlakana izdržljivost materijala dosta zavisi od načina skladištenja i pri tome se posebno mora paziti na uticaj vlage, sunčeve svetlosti i visoke temperature, odnosno tkanina se prečišćava u neprozirno platno od kog je izrađena prsluk mora propisno zaštititi folijom, kao što je pomenuto. Upravo ove činjenice su dovele do razvoja i primene u balistici drugih materijala, kao što je Dyneema, materijal dosta otporan na spoljašnje uticaje, posebno na vlagu, UV zračenje, hemikalije i na trenje. Iz ovih razloga garancija na materijal, odnosno njegova balistička svojstva, godinama se povećala.

2.7. Balistička otpornost

2.7.1. Dejstvo projektila na cilj

Projektil (zrno) koji je ispaljen ka cilju, nosilac je kinetičke energije udara, pa je u stanju da vrši rad. Za razliku od hladnog oružja (nož, strela, koplje i sl.) koje deluje sečenjem tkiva i krvnih sudova, projektili iz vatrenog oružja to čine sabijanjem i

gnje enjem tkiva. Prolaze i kroz tkivo, projektil-zrno gubi deo kineti ke energije, koja se pretvara u rad razaranja tkiva i pokazatelj je njegovog dejstva na flivi cilj (smrtonosno ili ranjavaju e).

Dejstvo projektila male brzine:

- izazivaju malu ulaznu ranu,
- kineti ka energija zrna se gubi prilikom pogodka u cilj (nema prostrelna rane) pa se javlja tzv. "zaustavni efekat",
- razli iti efekti na cilj u zavisnosti od tipa zrna.

Dejstvo projektila velike brzine:

- izazivaju malu ulaznu a veliku izlaznu ranu,
- izazivaju veoma te-ke rane zbog velike brzine a male mase projektila,
- probijaju za-titni prsluk (bez za-titnih plo a),
- razli iti efekti na cilj u zavisnosti od tipa zrna.

Primarni zahtev koji treba da zadovolje balisti ki prsluk i -lem jeste da za-tite nosioca od mno-tva pretnji. Mora biti ograni ena mogunost perforacije metaka ili fragmenata kroz balisti ki za-titni materijal [8]. ak i kada je fragment zaustavljen, ulubljenje -lema moe izazvati povredu lobanje. Temovi PASGT koji imaju vazdu-ni zazor izme u spolja-nje i unutra-nje ljuske -lema od oko 13 mm, pa ak i ako je ulubljenje -lema ve e od ovog i ako dodje u dodir sa glavom, ne e nastati ozbiljnija ili smrtonosna povreda.

Op-ta metoda za karakterizaciju balisti kih performansi materijala je balisti ki test V_{50} [151]. Balisti ki limit V_{50} je statisti ki test koji eksperimentalno identifikuje brzinu kojom metak ima 50% -anse da prodre u testirani objekat. Osnova za koncept balisti kog limita je odnos izme u verovatno e penetracije i brzine udara projektila. Definisana je kao brzina na kojoj postoji jednaka verovatno a delimi ne ili potpune perforacije za dati materijal. Razmatraju se pretnje od malih fragmenata visoke brzine, koje je te-ko savladati, poput metka kalibra 9 mm. Evropski standardi, ina e, imaju nifle zahteve od ekvivalentnih ameri kih. Balisti ka testiranja su komplikovana

jer se razlikuje ponašanje balističkih materijala na toplom i na hladnom, npr. termoplasti ni materijali omekšavaju na toplom, pa to može poboljšati njihove balističke performanse, ali i umanjiti strukturnu krutost materijala čelama usled porasta deformabilnosti.

2.7.2. Statičke i dinamičke strukturne performanse i stabilnost

Balističke performanse kompozita odnose se na kapacitet apsorpcije energije udara visoke brzine, zavise od njegove sposobnosti da apsorbuje energiju udara lokalno i da ga distribuira kroz celu strukturu. Za tekstilna vlakna, zatezna vrstosa i izduženje pri kidanju vlakana su važni parametri koji određuju zaštitu koju mogu pružiti [1]. Za datu kombinaciju meta-projektil, balistički limit je definisan kao najniža početna brzina projektila koja će rezultirati potpunim probojem. Ponašanje laminatnog kompozita pri udaru i podnošenje opterećenja dosta zavisi od filavosti polimernog matriksa. Gustina kompozita utiče na kapacitet apsorpcije energije udara.

Faktori koji utiču na balističke performanse su:

- svojstva materijala ojačanja,
- struktura tkanine,
- mehanička svojstva matriksa,
- interakcije višeslojnih struktura: broj i redosled slojeva,
- geometrija projektila, i
- brzina projektila.

Za zaštitnu opremu najčešće se koriste tkana vlakna ili kompozitni laminati izrađeni od unidirekcionih slojeva ojačanih vlaknima, gde se sloj odnosi na lamine [152]. Lamine su generalno veoma jake u pravcu vlakna, ali slabe u pravcu normalnom na vlakna. Ovo se prevazilazi objedinjavanjem slojeva sa različitom orijentacijom vlakana. Kompoziti od tkanih vlakana, kao Kevlar, slični su laminatnim kompozitima, osim što umesto slojeva sa vlaknima različite orijentacije, imaju tkaninu od vlakana impregniranu u polimernu matricu. Lomovi kompozita pod višim naponima nisu

jo–dobro obja–njeni, pa izra unati rezultati umnogome zavise od teorije loma koja je uzeta u obzir. Za razliku od metala kod kojih je glavni mehanizam loma prekomerna plasti na deformacija, za kompozite to su kidanje vlakana, vlakno/matriks debonding, pucanje matriksa i delaminacija, su znatno manje razja–njeni i okarakterisani. Vlakno obi no popu–ta na maloj vrednosti osnovog napona ali podnosi velika osna optere enja zahvaljuju i visokom Jungovom modulu. Matriks podleffe velikim deformacijama pre pucanja ali ne moffe podneti veliki normalni napon ni silu smicanja. Vlakno/matriks debonding veoma zavisi od dimenzionisanja vlakana.

Dve uobi ajene mere za karakterisanje performanse balisti kih za–titnih sredstava su V_0 i V_{50} [152]. V_0 je maksimalna brzina pri kojoj svi projektili odre ene mase i geometrije pri normalnom udaru bivaju zaustavljeni, a V_{50} je brzina pri kojoj 50% projektila odre ene mase i geometrije potpuno probijaju za–titni materijal. e– e se koristi metoda redukcije kineti ke energije udaraju eg projektila tokom njegovog putanje kroz laminat podeljena povr–inskom masenom gustinom laminata. Druga mera je brzina pri kojoj odre eni projektil, pri normalnom udaru, probija laminat, ova brzina poznata je kao balisti ki limit. Balisti ki udar je udar koji rezultira potpunim prodiranjem kroz laminat, dok se udar koji ne prodire naziva udarom niske brzine [153]. Sem toga, –irenje talasa napona nema efekta kroz gustinu laminata u slu aju udara niske brzine. Dok projektil stupa u kontakt sa metom, talas kompresije i smicanja propagiraju od ta ke udara i doseflu pole inu materijala. Onda se reflektuju unatrag. Nakon nekoliko refleksija kroz laminat, dolazi do pomeranja ljuske, plo e. O–te enje nastalo nakon toga naziva se udar niske brzine. Memovi moraju pro i i stati ke strukturne testove. Optere enje "od uveta do uveta" od 2000 do 3500 kPa –lem mora podneti u nekoliko ciklusa bez ikakvih trajnih o–te enja ili deformacije strukture –lema. Termoumreflavaju i kompoziti ovo dobro podnose, po–to imaju visoke module matriksa u pore enju sa termoplasti nim matricama.

2.7.3. Standardi ispitivanja performansi materijala za balističku zaštitu

Pored vrste vlakna i njegovih performansi, stepen balisti ke za–tite zavisi od karakteristika prediva, konstrukcije tkanine i broja i vrsta slojeva koji se koriste u strukturi. Tip metka, geometrija metka, brzina i ugao udara tako e uti u na nivo za–tite

[1]. Zbog tih brojnih faktora koji uti u na rezultat, prilikom ispitivanja nivoa za-titnih performansi balisti kih materijala i sredstava li ne balisti ke za-tite potrebno je utvrditi set pravila i definisati jasne uslove testiranja. Potreba za preciznim utvrivanjem balisti ke otpornosti za-titnih prsluka, minimuma tehni kih zahteva koje moraju ispuniti, razgrani avanjem vidova pretnji (balisti ka otpornost, za-tita od hladnog oruffja), uslovila je propisivanje standarda za ovo specifi no podru je primene, koji propisuju uslove i metode testiranja balisti ke otpornosti i nivoa za-tite koja se pruffa krajnjim korisnicima. Razli ite drflave primenjuju razli ite propise i standarde, poput GSS (German Standard Schutzklasse), AS/NZS (Australian and New Zeland Standard), ali naj e- e se za za-titne prsluke primenjuje standard najpouzdaniji standard NIJ (National Institute of Justice) [154]. Standard NIJ formulisala je Laboratorija za standarde bezbednosti 1972. godine, u Nacionalnom birou za standarde pod upravom Ministarstva pravde SAD, pri Programu ocenjivanja tehnologija visokog kvaliteta. Tehni ka istraflivanja izvode se pri Laboratoriji za hemijske sisteme, na opitnom poligonu armije SAD u Aberdeenu. Do danas je nastao veliki broj modifikacija i dopuna ovog standarda, tako da i dalje, radi sveop-te bezbednosti krajnjih korisnika, podlefle stalnom preispitivanju i usavr-avanju. Najnoviji standard za testiranje balisti ke otpornosti za-titnih prsluka nosi oznaku NIJ 0101.06, a njemu su prethodile ranije verzije u odnosu na koje je unapre en i osavremenjen. U Vojsci Srbije je usvojen standard NIJ 0101.03 i za o ekivati je da se isti prilagodi me unarodnom standardu NIJ 0101.04 i NIJ 0101.06 [7]. Za balisti ku otpornost -lemova primenjuje se standard NIJ 0106.01 a za testiranje otpornosti balisti kih za-titnih materijala na ubod noflem ili o-trim predmetom primenjuje se standard pod oznakom NIJ 0115.00. Za ispitivanje samih materijala koji se koriste u sredstvima li ne balisti ke za-tite postoji standard NIJ 0108.01 [155-158].

Standard NIJ 0101.06

Standard za precizno testiranje balisti ke otpornosti za-titnih prsluka NIJ 0101.06 odnosi se na balisti ku otpornost, kriterijume za prijem, postupke merenja otiska u materijalu iza prsluka i zahteve vezane za obeleflavanje za-titnih prsluka. Ovaj standard ne odnosi se na prsluke koji sluffe za za-titu od nofla i predmeta sa o-trim ó tupim vrhom, jer su to druga iji vidovi pretnji, kao i za-titne prsluke koji sadrffe

dopunske elemente ili varijacije u konstrukciji balisti kih panela za malu površinu torza, radi povećanja osnovnog nivoa zaštite na ograničenim površinama.

Pre klasifikacije prsluka prema ovom standardu, potrebno je napomenuti da se za ispitivanje koristi različita municija, tj. meci različitog kalibra, različite mase i različitim oblicima, pa su tako neki od najčešće korištenih sledeći tipovi metaka:

- LRN - Lead Round Nose - potpuno olovno zrno,
- FMJ RN - Full Metal Jacketed Round Nose - zrno sa potpunom metalnom kožuljicom,
- JSP - Jacketed Soft Point - zrno sa mekanom kožuljicom,
- SJHP - Semi Jacketed Hollow Point - zrno sa polumekanom kožuljicom i zaobljenim vrhom,
- AP - armor piercing - pancirno zrno.

Važno je imati u vidu da balistička otpornost od nekog zrna zavisi od njegovog sastava, oblika, kalibra, mase, upadnog ugla i udarne brzine. Međutim, zbog širokog asortimana municije u određenom kalibru, kao i zbog postojanja ručno punjene municije, prsluci koji štite od standardnih test-zrna ne moraju da štite od municije istog kalibra, a drugog punjenja. Tako da, na primer, prsluk koji sprečava penetraciju standardnog zrna 40 S&W močve, ali ne mora, da štiti od zrna 40 S&W veće brzine. Uopšte, neki prsluk koji štiti od datog olovnog zrna ne mora da bude otporan na penetraciju drugih zrna u istom kalibru, ali različite konstrukcije ili oblika [154]. Za određena testiranja močve da se zahteva i ručno laborisana municija, radi postizanja zahtevane brzine za određeni tip balističkog zaštitnog prsluka.

Zaštitni prsluci obuhvataju standardom NIJ-0101.06 klasifikuju se u zavisnosti od nivoa balističkih zaštitnih osobina na:

- o tip I (.22 LR, .380 ACP) - štiti od olovnog zrna kal. .22 LR LRN, nominalne mase 2,6 g (40 gr), pri udarnoj brzini od 320 m/s (1050 ft/s) ili manjoj i od .380 ACP FMJ RN nominalne mase 6,2 g (95 gr), koji ima udarnu brzinu od 312 m/s (1025 ft/s) ili manju;
- o tip II-A (9 mm; 40 S&W) - štiti od zrna 9 mm FMJ RN, nominalne mase 8,0 g (124 gr), pri udarnoj brzini od 332 m/s ili manjoj i 40 S&W FMJ zrna nominalne mase 11,7 g

(180 gr), ija je udarna brzina 312 m/s (1025 ft/s) ili manja, kao i od pretnji navedenih za tip I;

ó tip II (9 mm; 357 Magnum) - -titi od zrna 9 mm FMJ RN nominalne mase 8,0 g (124 gr), ija je udarna brzina 358 m/s ili manja i 357 Magnum JSP zrna nominalne mase od 10,2 g (158 gr), ija je udarna brzina od 427 m/s ili manja. Tako e, obezbe uje za-titu od pretnji koje su navedene za tip I i II-A;

ó tip III-A (9 mm; 44 Magnum ve ih brzina) - -titi od olovnih zrna 9 mm FMJ RN, nominalne mase 8,0 g (124 gr), ija je udarna brzina 427 m/s ili manja i 44 Magnum SJHP zrna nominalne mase od 15,6 g (240 gr), ija je udarna brzina od 427 m/s ili manja. Tako e, obezbe uje za-titu od najve eg broja zrna koja su ispaljena iz pi-tolja i revolvera, kao i od pretnji za tip I, II-A i II;

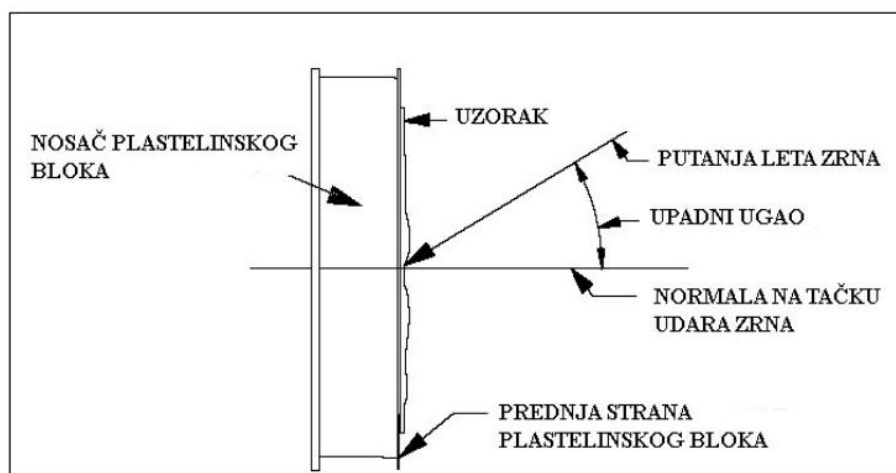
ó tip III (pu-ke velike mo i) - -titi od zrna 7,62 mm FMJ (U.S. vojne oznake M80) nominalne mase 9,6 g (148 gr), ija je udarna brzina 838 m/s ili manja. Tako e, obezbe uje za-titu od pretnji pomenutih za tip I, II-A, II i III-A;

ó tip IV (pu-ke za proboj oklopa) - -titi od zrna cal.30 AP (U.S. vojne oznake M2 AP) nominalne mase 10,8 g (166 gr), ija je brzina 869 m/s ili manja. Tako e, obezbe uje za-titu od najmanje jedne vrste zrna, koja su navedena za tip I, II-A, II, III-A i III.

ó specijalni tip, pruffa ispunjenje specijalnih zahteva krajnih korisnika, za nivo za-tite koji je vi-i od definisanog standardom NIJ 0101.06, a pre testiranja je potrebno ta no da se navede od kojih zrna je potrebna za-tita. Nijedan ispravan pogodak ili zrno pri brzinama manjim od minimalno zahtevanih ne sme da probije prsluk.

Upadni ugao je ugao izme u linije putanje leta zrna i normale na tangentu ravni do ta ke udara zrna (Slika 33). Materijal za pozadinu predstavlja blok od plastelina za modeliranje, na bazi ulja, postavljen tako da bude u kontaktu sa zadnjom stranom ispitivanog uzorka prsluka za sve vreme balisti kog ispitivanja. Deformacija je maksimalno trenutno istiskivanje zadnje strane uzorka prsluka koji se ispituje, izazvano ispravnim pogotkom koji ne prodire kroz uzorak kada je u po etnom kontaktu sa plastelinom. Dubina otiska je rastojanje mereno na materijalu za pozadinu od osnovne ó neporeme ene povr-ine, do najnifle ta ke otiska. Ispravan pogodak je onaj koji poga a prsluk pod upadnim uglom ne ve im za $\pm 5^\circ$ od planiranog upadnog ugla, ne blifle ivici prsluka od 76 mm (3,0 in) i ne blifle prethodnom pogotku (mereno od centra do centra

pogotka) na rastojanju od 51 mm (2,0 in), pri udarnoj brzini koja nije veća za 50 ft/s (15 m/s) od najmanje zahtevane brzine za testiranje. Proboj (penetracija) ispitivanog uzorka prsluka sa ispitivanim zrnom ili fragmentom zrna ili fragmentom panela, ogleda se u prisustvu zrna ili fragmenta u plastelinu ili postojanju rupe u plastelinu [154].



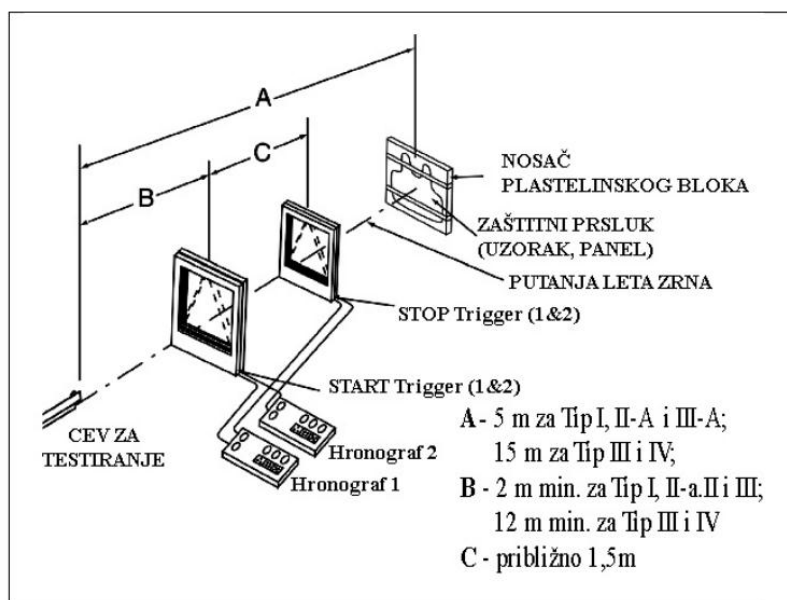
Slika 33. Šematski prikaz postavke uzorka koji se testira [154]

Pre početka ispitivanja balističke otpornosti potrebno je izvršiti uzorkovanje metodom slučajnih uzoraka, izdvajanjem određenog broja kompletnih prsluka, u zavisnosti od stepena zaštite za koji se vrši testiranje. Svaki izdvojeni prsluk treba da bude bez: nabora, mehurova, izbočina, prskotina ili poderotina (tekstilnih), pukotina, odsečaka, oštrog uglova ili drugih oštećenja. Važno je uzeti u obzir da što je veća veličina uzorka, to je veća verovatnoća da se balističko testiranje okonča na manjem broju kompletnih prsluka.

Da bi se mogla precizno izmeriti deformacija, nastala posle udara zrna u uzorak, potrebno je iza njega postaviti odgovarajući materijal, na kojem će biti moguće izmeriti nastali otisak. Taj materijal treba da bude u obliku bloka plastelina debljine 25 mm (1,0 in) do 51 mm (2,0 in), širine i dužine 254 mm × 254 mm (10,0 in × 10,0 in) i kao takav je dovoljan za kompletno naslanjanje dela prsluka koji se ispituje. Potrebno je da bude bez upljinjina i kondicioniran najmanje 3h, na temperaturi između 15°C i 30°C. Konzistencija ovog materijala treba da bude takva da se nakon pada sa visine od 2,0 metra eli nog tega cilindričnog oblika (mase 1043 g ± 5 g), prenika 63,5 mm ± 0,05 mm i poluloptastog oblika na udarnom kraju, na jednoj strani plastelina kvadratnog oblika

postigne debljina ulegnu}a (otiska) od $19 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$. Potrebno je uraditi pet ovakvih testiranja na pad tega, s tim da centar svakog mesta udara bude najmanje 152 mm ($6,0 \text{ in}$) udaljen od centra prethodnog udara i 76 mm ($3,0 \text{ in}$) od svake ivice plastelinskog bloka. Plastelin mo}e biti na bilo kojoj temperaturi u navedenom rasponu, pod uslovom da daje trafenu konzistenciju. Materijal za pozadinu postavlja se na nosa plastelinskog bloka koji je izra}en od drveta unutra-njih dimenzija $610 \times 610 \times 140 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$ ($24,0 \text{ in} \times 24,0 \text{ in} \times 5,5 \text{ in} \pm 0,06 \text{ in}$). Dozvoljene tolerancije pri izradi nosa a plastelinskog bloka su $\pm 2 \text{ mm}$ ($\pm 0,06 \text{ in}$).

Opremu za testiranje treba postaviti na na in prikazan na slici 34, tako da se cev za testiranje nalazi u horizontalnom polo}aju [154]. Prostoriju za testiranje treba zagrejati i odr}avati na temperaturi od $21^\circ\text{C} \pm 2,9^\circ\text{C}$ ($70^\circ\text{F} \pm 5^\circ\text{F}$) i relativnoj vla}nosti vazduha od $50\% \pm 20\%$. Svaki put pre i nakon ispaljivanja serije test-municije potrebno je izmeriti temperaturu i vla}nost prostorije za testiranje. Da bi se sigurno znalo da e prvo zrno pogoditi prsluk brzinom koja nije ve a za 15 m/s od najni}e zahtevane brzine, potrebno je ispaliti dovoljan broj probnih zrna pre testiranja.



Slika 34. Dispozicija opreme za testiranje balisti ke otpornosti prsluka [154]

Prvu barijeru START-TRIGGER, vezanu za hronograf, treba postaviti tako da bude udaljena najmanje 2 m od usta cevi za testiranje, a drugu barijeru (STOP-

TRIGGER) na rastojanje od prve približno za 1,5 m. Barijere treba postaviti tako da obrazuju ravni normalne na liniju putanje leta zrna. Rastojanje između u njih treba izmeriti sa preciznošću od 1mm, a rastojanje do barijera A i B, meri se od usta cevi za testiranje sa preciznošću od ± 25 mm.

Proboj ostvaren svakim ispravnim pogotkom, tj. svaka deformacija do dubine veće od 44 mm (1,73 in) ili penetracija zrnom pri brzini manjoj od najniže zadate u bilo kom testu, dovodi do odbacivanja prsluka po standardu NIJ 0101.06. Zrno koje pogodi prsluk suviše blizu ivice ili prethodnom pogotku ili je registrovana suviše velika brzina zrna ali nije došlo do proboja, smatra se ispravnim pogotkom sa aspekta penetracije.

Ako nije došlo do proboja prsluka, a pogodak se smatra ispravnim, treba izmeriti i zabeležiti dubinu otiska koja je nastala u plastelinu. Ako je izmerena dubina otiska u skladu sa zahtevima standarda NIJ 0101.06, prsluk ispunjava standard i ispravan je za korišćenje. Međutim, ako je dubina otiska veća od dopuštene, a izmerena brzina zrna premašuje za više od 15 m/s najnižu zahtevanu brzinu, plastelin treba ponovo kondicionirati, a prsluk izravnati i uraditi novo testiranje kako bi se dobio ispravan pogodak. Drugi pokušaj treba izvesti tako da se pogodi ista površina prsluka, ali za 51 mm (2 in) dalje od prethodnog pogotka i minimalno 76 mm (3 in) dalje od bilo koje ivice prsluka.

Prema izboru ispitivača, deo prsluka tipa I, II, II-A ili III-A, koji uspešno izdrži 6 ispravnih pogodaka sa jednom vrstom ispitne municije, može da bude testiran sa drugom ispitnom municijom. Međutim, ako sa drugim tipom municije dođe do proboja prsluka, potrebno je izvršiti novo testiranje.

Standard NIJ 0115.00

Ovim standardom se definiše ispitivanje otpornosti zaštitnih prsluka na rasecanje i ubode instrumentima oštrih ivica ili bljutim instrumentima, kojima se vrši napad iz ruke napadača. Prema ovom standardu predviđeno je da se ivo noževa ili piljaka udari u uzorak zaštitnog panela sa dva različita energetska nivoa. Kod prvog energetskeg nivoa maksimalna dopuštena penetracija se iva ili piljka je 7 mm (0,28 in). Ovakav limit penetracije je određen kao rezultat istraganja koje je pokazalo da bi unutrašnje povrede organa bile zanemarljive pri dubini uboda od 7 mm. Test potom zahteva

dodatno ispitivanje gde se kineti ka energija se iva nofla ili -iljka pove ava za 50%. Na ovom vi-em energetskom stanju maksimalna dopu-tena penetracija se iva ili -iljka je 20 mm (0,79 in) [157]. Ovo dodatno ispitivanje je potrebno kako bi se garantovala odgovaraju a bezbednost u dizajnu za-titnog sredstva.

Prema ovom standardu razlikuje se tri nivoa za-tite. Kod nivoa za-tite 1, telesni oklop -titi od opasnosti malih energija ija je udarna energija 24 J. Vrednost energije naknadnog ispitivanja za ovaj nivo je 36 J. Za nivo za-tite 2 telesni oklop -titi od pretnji srednje energije sa udarnom energijom od 33 J, a za naknadno ispitivanje 50 J. Nivo za-tite 3 -titi od visokoenergetskih pretnji udarne energije od 43 J, sa energetskim stanjem naknadnog ispitivanja od 65 J. Pri izvo enju ispitivanja koriste se razli iti tipovi inflenjskih noflava pri vr- eni za ure aj kojim se nofl ka ispitivanom uzorku kre e definisanom ó zadatom brzinom, odnosno noflu daje ta no definisanu energiju [34, 157].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

U okviru ove disertacije najpre je izvršeno preliminarno ispitivanje mogućnosti izrade kompozita za balističku zaštitu sa inkorporiranim fullerenskim nanocesticama volfram disulfida u polimernoj matrici kojom je aramidna tkanina impregnirana, odnosno u odabranom termoplastičnom polimeru, poli(vinil butiralu). To je učinjeno kroz odabir optimalnog organskog rastvarača za PVB, odabir najefikasnije tehnike deaglomeracije i disperzije nanocestica i kroz ispitivanje kompatibilnosti komponenata.

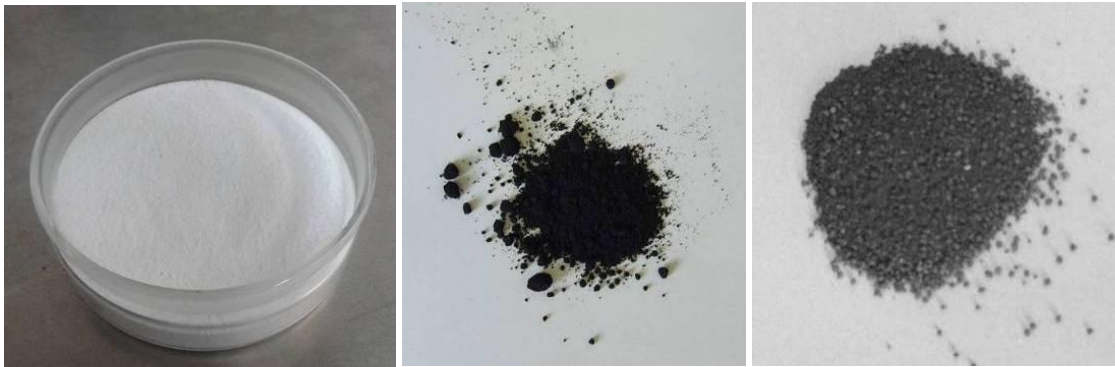
Uzorci su prvo izrađeni u formi tankog filma poli(vinil butirala) sa nanocesticama IF-WS₂, a potom i u formi laminiranih kompozitnih struktura sa aramidnom tkaninom, sa manjim brojem slojeva. Nakon toga se pristupilo izradi makroskopskih višeslojnih uzoraka za mehanička i balistička ispitivanja, i to sa fullerenskim nanocesticama i nanocesticama volfram disulfida. Na uzorcima u vidu filma PVB/WS₂ cilj je bio pokazati uticaj prisustva i koncentracije WS₂ na termomehanička i viskoelastična svojstva PVB i utvrditi koja je optimalna metoda deaglomeracije nanocestica. Kroz mehanička ispitivanja višeslojnih laminiranih struktura ispitan je uticaj IF-WS₂ i INT-WS₂ na balističke zaštitne performanse kompozita, odnosno na mogućnost kompozita da apsorbira energiju udara.

3.1. Korišćeni materijali i sirovine

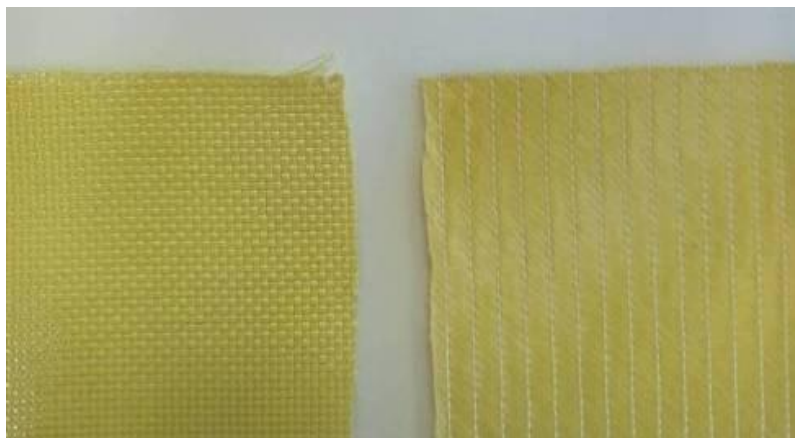
U eksperimentalnom delu ove disertacije za izradu kompozita korišćeni su sledeći materijali i sirovine:

- poli(vinil butiral) (Mowital, Kuraray GmbH), i to tri različite molarne mase: B45H, B60H, B75H [23];
- organski rastvarači:
 - etanol (Zorka Pharma),
 - 2-propanol (LachNer),

- n-butanol (BetaHem),
- 3-metilbutanol (Merck),
- etilacetat (Merck), i
- metiletilketon (Merck).
- volfram disulfid u vidu fullerenskih nano estica i nanocevi: IF-WS₂, d_{25 °C} ~ 7.5 g/cm³) i INT-WS₂ (NanoLub[®] - NanoMaterials Ltd., ApNano Materials Inc., Israel), Slika 35;
- aramidna tkanina, i to:
 - za male 4-slojne uzorke Heracron, KOLON Industries, Korea
 - za ve e uzorke za balisti ko ispitivanje DuPont Prepreg 258HPP i Kevlar XP S103, Slika 36.



Slika 35: S leva na desno: PVB, IF-WS₂, INT-WS₂



Slika 36. Dve vrste Kevlارا: levo - DuPont Prepreg 258 HPP, desno - Kevlar XP S103

Detaljni podaci o sirovinama i aramidnoj tkanini dati su u Tabelama 6-10, koje slede.

Tabela 6. Karakteristike PVB Mowital B 60 H, Kuraray GMBH

Gustina, g/cm ³	1,07		
Indeks refrakcije (na 20 ° C)	1,488		
Apsorpcija vode	ne vi- e od 4%		
Temperatura ostakljivanja, °C	70		
Temperatura omek-avanja, ° C.	60-65		
Brzina toka rastopa (MFR), na 190 °C, vreme topljenja 5 min	1,2 g / 10 min		
Srednja molarna masa i stepen polimerizacije Mw, g/mol	50000 - 60000		
Stepen polimerizacije, n	750		
Dinami ka viskoznost (prema Höppler-u, DIN 53015, 10% rastvor u 95% etanolu na 20 °C), mPa · s	175-250		
Hansenovi parametric rastvorljivosti, MPa ^{1/2}	D	P	H
	15,8	8,8	19,3
Rastvoran u: metanolu, etanolu, n-butanolu, acetonu, metil etil ketonu, cikloheksanonu, dihlorometanu, hloroformu, methyl acetatu, etil acetatu, n-butyl acetatu, itd.			

Tabela 7 Karakteristike IF-WS₂ , NanoLubÎ , NanoMaterials Ltd.

isto a, %	>99
esti na gustina na 25 °C, g/cm ³	7,5
Prividna gustina, g/cm ³	0,7-1,1
Tipi na veli ina estica, nm	40-300
Temperatura dekompozicije, °C	1250
Oksidaciona stabilnost u vazduhu, ° C	>350
Oksidaciona stabilnost u inertu, ° C	>1000
Molekulska masa, g/mol	247,98
Nerastvoran u uljima, mastima, alkoholima i gorivima.	

Tabela 8 Karakteristike INT-WS₂, INT 15-100, NanoMaterials Ltd.

isto a, %	>99
esti na gustina na 25 °C, g/cm ³	7
Prividna gustina, g/cm ³	1,7 ó 3,5
Spolja-nji pre nik nanocevi, nm	80-100
Duflina nanocevi, µm	10-20
Oksidaciona stabilnost u vazduhu, ° C	>350
Oksidaciona stabilnost u inertu, ° C	>1000
Otpornost na udarni talas, GPa	>21
Maksimalno izduflenje, %	14
Jungov modul elasti nosti, GPa	170
Molekulska masa, g/mol	247,98
Stabilan na vazduhu, u vakuumu, na niskim temperaturama	

Tabela 9. Karakteristike kori- enih rastvara a

Rastvara / Hemijska struktura	Ta ka klju anja, °C	Dielektri na konstanta	Gustina, g/ml	Dipolni momenat	Hansenovi parametri rastvorljivosti, MPa ^{1/2}		
					D	P	H
Etanol CH ₃ -CH ₂ -OH	79	24,55	0,789	1,69	15,8	8,8	19,3
2-propanol CH ₃ -CH(-OH)-CH ₃	82	18	0,785	1,66	16,0	6,8	17,4
n-butanol CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	118	18	0,810	1,63	16,0	5,7	15,8
Etilacetat CH ₃ -C(=O)-O-CH ₂ -CH ₃	77	6,02	0,894	1,78	15,8	6,1	16,4

Tabela 10. Karakteristike kori- enih aramidnih tkanina

Aramidna tkanina/prepreg	Vlakna	Impregnacija	Debljina sloja	Povr-inska masa	Tip tkanja
Heracron, KOLON Industries Inc. Korea	ST 300 Heracron HF 200	PVB modifikovana fenolna smola	0,65	460 g/m ²	Ravno tkanje
DuPont Kevlar®Prepreg 258HPP	DuPont Kevlar®K129	PVB modifikovana fenolna smola	0,4 mm	450 g/m ²	Ravno tkanje
DuPont Kevlar® XPI S103	DuPont Kevlar® XPI	/	0,46 mm	510 g/m ²	+45°/645° 2- sloja vlakana

3.2. Priprema uzoraka u formi tankog filma

Uzorci u formi tankog filma PVB i kompoziti PVB/IF-WS₂ pripremljeni su izlivanjem iz rastvarača a ó tzv. "solvent-casting" tehnikom: rastvaranjem pra-kastog PVB u organskom rastvaraču, sa ili bez WS₂, izlivanjem rastvora u plitku polipropilensku posudu sa ravnim dnom, i otparavanjem rastvarača. Za uzorak bez nano estica PVB je rastvoren u istom rastvaraču, a za uzorke sa nano esticama, one su najpre dispergovane odgovarajućom tehnikom u rastvaraču, a potom je, uz energično mešanje, postepeno dodat beli, sitno granulisan, PVB u prahu.

PVB je, radi izbora optimalnog rastvarača, rastvoren u različitim organskim rastvaračima, u masenoj koncentraciji 10 mas.%. Najpre je rastvaran PVB različitim molekulskih masa: Mowital B45H, B60H i B75H, a po izboru onog koji je pokazao najbolje svojstva sa aspekta preradljivosti ó lako e rastvaranja i oslobađanja rastvarača, i najbolje rezultate DSC analize ó najviše vrednosti T_g, nastavljen je dalji rad, sa dodavanjem nano estica i nanocevi WS₂.

Za uzorke sa nano esticama, one su prethodno dodate u rastvaraču u različitim koncentracijama: 1 i 2 mas.%, IF-WS₂ računato na masu PVB. Izmerena potrebna količina pra-kastog PVB je potom dodata u rastvaraču i rastvarana uz homogenizaciju na magnetnoj mešalici tokom 24h.

Disperzija i deaglomeracija nano estica u rastvaraču vršene su na tri načina:

- 1) mešanjem na magnetnoj mešalici,
- 2) ultrazvučnom sondom, u trajanju od 30 min, sa pulsacijama (1 s ON / 1 s OFF), na 600 W snage, pre dodatka PVB,
- 3) ultrazvučnom sondom, u trajanju od 30 min, bez pulsacija, na 300 W snage, pre dodatka PVB.

Kod ultrazvučnog dispergovanja na 600 W bitno je napomenuti da su nano estice dispergovane u polovini količine rastvarača a ukupno potrebne za pripremu rastvora PVB, a da je PVB rastvoren u drugoj polovini ukupne količine rastvarača, u koncentraciji 20 mas.%. Potom su ove dve polovine rastvora sjedinjene i homogenizovane na magnetnoj mešalici.

Ultrazvu na deaglomeracija WS_2 za uzorke u formi tankog filma izvr-ena je pomo u ultrazvu nog procesora *Sonic Vibra Cell VCX 750*, sa sondom od titanijuma, dufline 19 mm, na 20 kHz, u ledenom kupatilu da bi se spre ilo pregrevanje. Nano estice i nanocevi volfram disulfida za makroskopske laminirane aramidne kompozitne uzorke su dispergovane ultrazvu nim procesorom *Badelin SonoPuls*. Na Slici 37 prikazan je ultrazvu ni procesor *Badelin SonoPuls*, kao i posude sa esticama pre i posle ultrazvu ne deaglomeracije, i posude u kojima se rastvara PVB, a na Slici 38 prikazani su rastvori i posude sa kompozitnim filmom PVB/ WS_2 nakon otparavanja rastvara a.



Slika 37. Levo: dispergovan i nedispergovan IF- WS_2 u etanolu, desno: dispergovanje estica pomo u ultrazvu nog procesora *Badelin SonoPuls*



Slika 38. Pripremljeni rastvori i posude sa kompozitnim filmom PVB/ WS_2 nakon otparavanja rastvara a

3.3. Priprema laminiranih kompozitnih struktura

Uzorci za mehanička i balistička ispitivanja pripremljeni su tako što je aramidna tkanina najpre impregnisana rastvorom PVB u etanolu, u kom je prethodno dispergovan WS₂ pomoću ultrazvučne sonde, a nakon sušenja, odnosno otparavanja rastvarača, višeslojeva je ispresovano na hidrauličkoj presi formirajući i laminirani kompozit.

Postupak pripreme rastvora PVB sa nanoestricama i bez njih tekao je na sličan način kao pri pripremi uzoraka u vidu tankih filmova. Nakon homogenizacije smeše su direktno nanete na aramidnu tkaninu. Količina nanetog rastvora PVB/etanol merena je tako da, nakon otparavanja rastvarača, masa preostalog PVB bude jednaka 10% mase aramidne tkanine. Ova količina izabrana je u skladu sa uobičajenim masenim udelima polimerne matrice u aramidnim balističkim kompozitima [22]. Nakon sušenja na sobnoj temperaturi, uzorci su tokom noći ostavljeni u vakuum sušnici, kako bi se naneti rastvor PVB pretvorio u vrst film koji impregniše tkaninu, po otparavanju celokupne količine rastvarača.

Ovako impregnisana aramidna tkanina potom je korišćena za formiranje višeslojnih laminiranih kompozita presovanjem na hidrauličkoj presi *Belišće* (maksimalni radni opseg: pritisak do 600 bar, temperatura do 300 °C). Za uzorke za ispitivanje termomehaničkih svojstava najpre su od aramidne tkanine Heracron (Kolon, Korea) izrađeni 4-slojni uzorci dimenzija 10 cm × 10 cm, iz kojih su isecane epruvete za ispitivanje udarne čvrstoće po Charpiju, za DMTA analizu, za SEM i FTIR analizu. Kod ovih uzoraka u PVB je dodata mala koncentracija IF-WS₂: 1 mas.% i 2 mas.% na masu PVB, što je samo 0,1 mas.% i 0,2 mas.% na masu kompozita. Potom su izrađeni i veći uzorci, sa 8 slojeva aramidne tkanine Kevlar Prepreg 258HPP, za ista ispitivanja, ali pored fullerenskih nanoestrica, i sa nanocevima volfram disulfida. Kod ovih uzoraka fullerenske estice su dodate u većoj koncentraciji od 30 mas.% na masu PVB, odnosno 3 mas.% na masu kompozita. Nanocevi su dodate u nižim koncentracijama od 3 mas.% na masu PVB, a 0,3 mas.% gledano na masu kompozita. Za balistička ispitivanja izrađeni su uzorci dimenzija 25 cm x 30 cm, sa 10, 16 i 20 slojeva, o kojima su detaljni podaci

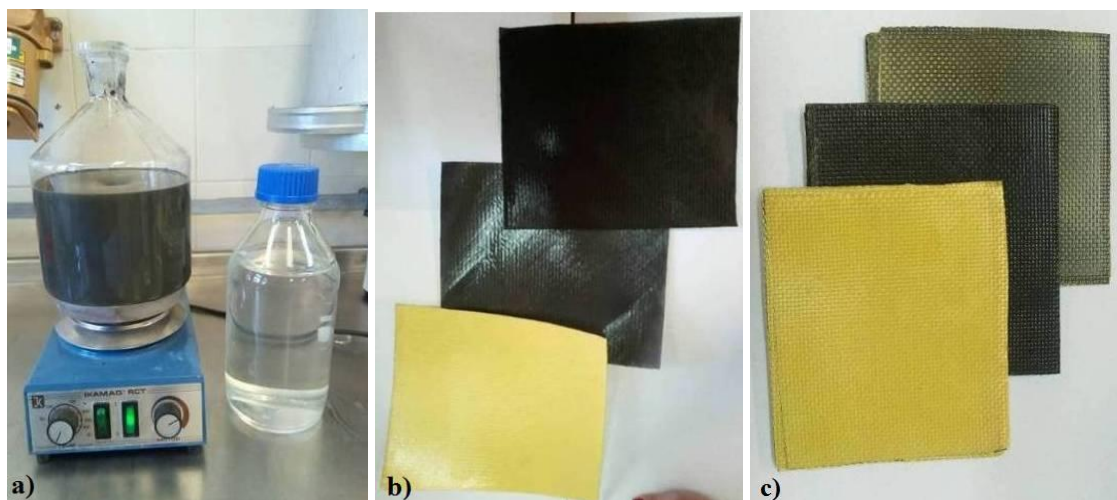
dati u tabeli. Za te svrhe korišćene su aramidne tkanine Kevlar XP S103 i Kevlar Prepreg 258HPP (proizvođača DuPont).

Za izradu laminiranih uzoraka definisani su sledeći parametri procesiranja: temperatura, pritisak i trajanje presovanja. Uzorci sa 4 i 8 slojeva presovani na 150°C, pod pritiskom od 100 bar, u trajanju 12 minuta. Prvo su uzorci podvrgnuti predpresovanju: u toku prva 4 minuta presovanja, hidraulična presa je otvorena (pritisak otpušten) 3 ó 4 puta, da bi se sprečila pojava zaostalih vazdušnih mehurova u uzorcima, odnosno kako bi se oslobodio zarobljeni vazduh i gasovi iz uzoraka. Uzorci veće dimenzije za balistička ispitivanja presovani su pod istim pritiskom, ali u trajanju 20 minuta + 4 minuta za predpresovanje. Temperatura presovanja za uzorke od Kevlara XP S103, koji su kao polimer imali samo PVB, bila je 100-150 °C a za uzorke od preprega 258 HPP bila je 165-175 °C, radi postizanja uslova za odigravanje umrežavanja odnosno reakcije između fenolformaldehidne smole i nanetog PVB. Na Slici 39. prikazana je presa, a Slike 40 - 42 prikazuju uzorke aramidne tkanine pre i posle presovanja.

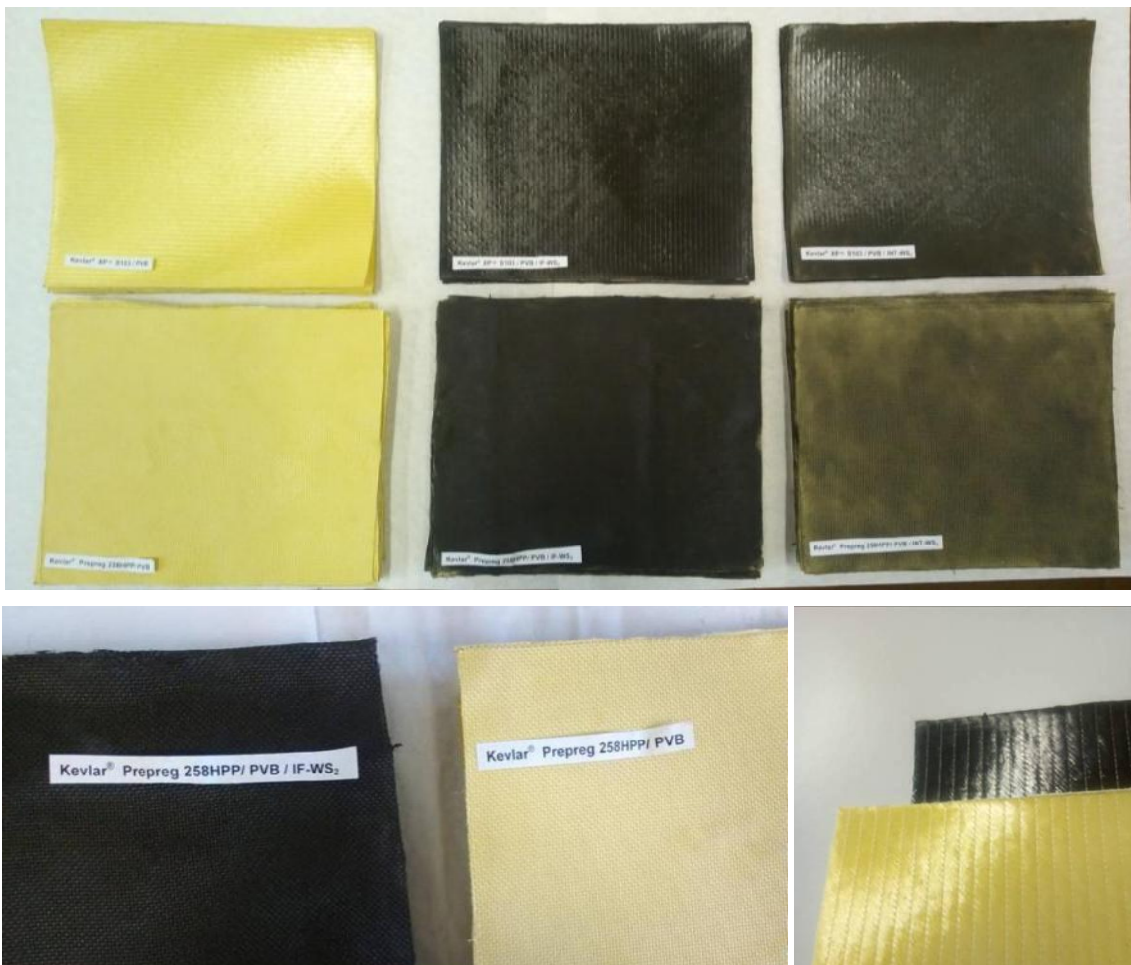
Pored presovanih uzoraka, za potrebe balističkih ispitivanja pripremljeni su i uzorci od 10 slojeva Kevlara XP S103 sa i bez WS₂ koji nisu presovani, već samo prišiveni po uglovima. Na njima nije nanet PVB, već su nanoestice i nanocestice deponovane iz rastvarača (etanola) u kom su prvo ultrazvučno dispergovane i deaglomerisane tokom 30 min. Masa nanoestica koja je naneta na Kevlar računata je tako da iznosi 3 mas.% IF-WS₂ na masu tkanine, odnosno 0,3 % INT-WS₂ na masu tkanine. Ovi uzorci prikazani su na Slici 43, a ovako formirani slojevi aramidne tkanine koriste se za meku balistiku, ušivanje u bočnu stranu balističkih prsluka, u deo za zatvaranje vrata, ramena, i u druge manje elemente.



Slika 39. Hidrauli na presa Beli- e i presovanje uzoraka za-ti enih pomo u teflonske folije



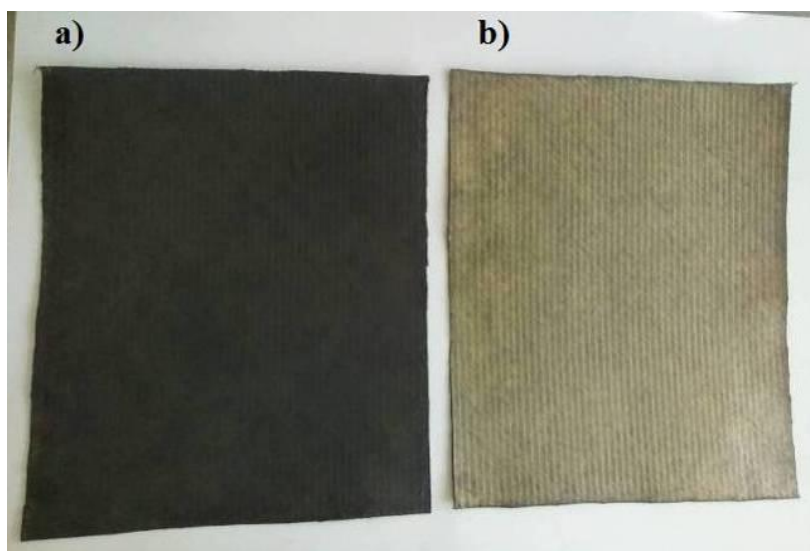
Slika 40. Rastvori PVB/IF-WS₂ i istog PVB (a), i uzorci impregnirani samo sa PVB (fluti), sa PVB/IF-WS₂ (crni) i INT-WS₂ (sivi), i to XP S103 (b) i 258HPP (c)



Slika 41. Impregnisani i osu-eni uzorci sa i bez nano estica



Slika 42. Lice i nali je presovanog uzorka Kevlar Prepreg 258HPP/PVB/IF-WS₂



Slika 43. Uzorci aramidne tkanine za meku balistiku sa WS_2 deponovanim iz rastvara a:
a) XP S103/IF- WS_2 b) XP S103/INT- WS_2

U Tabeli 11 su dati podaci o procesiranju uzoraka. Srednje vrednosti izmerenih debljina dobijenih laminiranih kompozita date su u Tabeli 12.

Tabela 11. Parametri procesiranja uzoraka

UZORAK	Br. slojeva	Tehnologija izrade / parametri procesiranja
Heracron/PVB/IF- WS_2	4	Presovanje: 12 + 4 min 165-170°C 100-120 bar
XP S103/PVB XP S103/PVB/IF- WS_2 XP S103/PVB/INT- WS_2 XP S103/PVB/ IF- WS_2 + INT- WS_2	10	Presovanje: 20 + 4 min 165-170°C 100-120 bar
Prepreg 258HPP Prepreg 258HPP/PVB/IF- WS_2 Prepreg 258HPP/PVB/INT- WS_2	20	Presovanje: 20 + 4 min 165-170°C 100-120 bar
Prepreg 258HPP/PVB/IF- WS_2 + INT- WS_2	16	
XP S103 bez PVB XP S103/ bez PVB, IF- WS_2 XP S103/ bez PVB, INT- WS_2	10	Pri-ivanje po uglovima, estice nanete iz rastvara a

Tabela 12. Debljina uzoraka

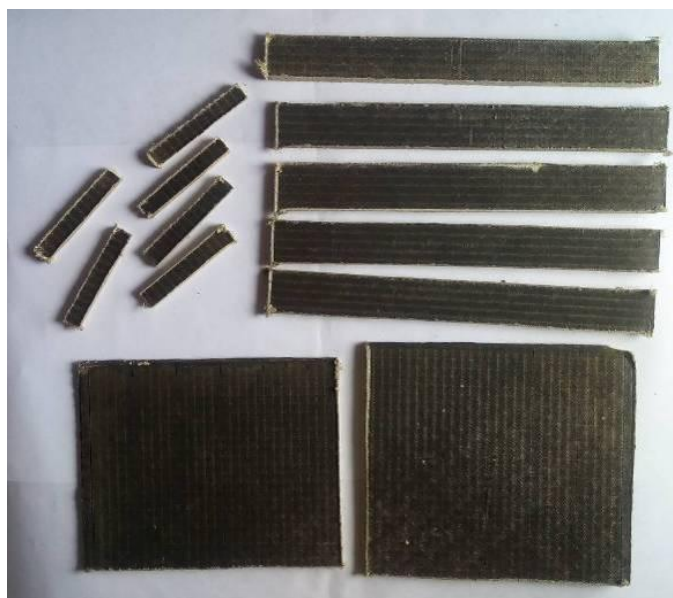
UZORAK	Br. slojeva	Srednja debljina, mm
XP S103	1	0,51
Prepreg 258HPP	1	0,60
XP S103/PVB	10	4,39
XP S103/PVB/IF-WS ₂	10	4,78
XP S103/PVB/INT-WS ₂	10	4,65
XP S103/PVB/IF-WS ₂ + INT-WS ₂	10	4,66
Prepreg 258HPP	20	3,13
Prepreg 258HPP/PVB/IF-WS ₂	20	3,37
Prepreg 258HPP/PVB/INT-WS ₂	20	3,24
Prepreg 258HPP/PVB/IF-WS ₂ + INT-WS ₂	16	2,61
Prepreg 258HPP	8	3,04
Prepreg 258HPP/PVB/IF-WS ₂	8	3,24
Prepreg 258HPP/PVB/INT-WS ₂	8	3,21
Prepreg 258HPP/PVB/IF-WS ₂ + INT-WS ₂	8	3,23

Radi pra enja kvaliteta izrade uzoraka, temperature plo a prese i povr-ine presovanog uzorka odmah po otvaranju prese kontrolisana je pirometrom za beskontaktno merenje temperature *Extech 42570 Dual Laser IR Thermometer* (merni opseg od -50 do +2200 °C), Slika 44.



Slika 44. Pra enje temperature na greja ima prese opti kim pirometrom

Ovako dobijeni laminirani kompoziti isprobani su u epruvete za fizičko-mehanička ispitivanja (Slika 45). Kvalitet impregnacije aramidne tkanine poli(vinil butiralom) ispitivan je optičkim mikroskopom, a detaljna analiza disperzije nanopunilaca SEM mikroskopom.



Slika 45. Uzorci za različita mehanička ispitivanja

3.4. Mikroskopska ispitivanja uzoraka

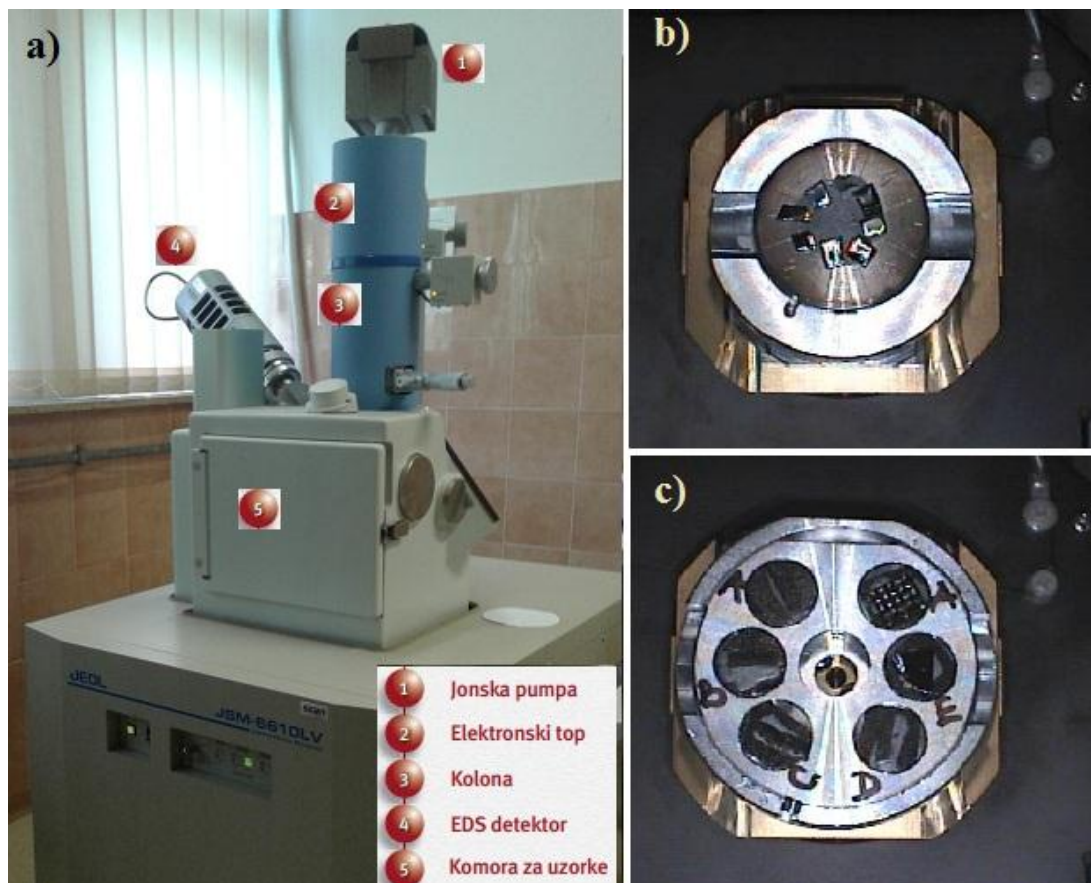
Performanse laminiranih kompozitnih struktura za balističku zaštitu sa veće postoje i nedostacima, kao što je odvajanje slojeva ili delaminacija, lošije su nego kod materijala bez nesavršenosti [159, 160]. Zbog toga je važno biti siguran da su slojevi aramidne tkanine dobro spojeni i ravnomerno impregnirani polimerom. Kvalitet impregnacije vlakana aramidnih tkanina sa PVB / fenolnom smolom / IF-WS₂ posmatran je pomoću Stereo mikroskopa *Leica* (Metalloplan, Nemačka, sa kamerom *Leica DFC295*). Morfologija uzoraka, kao i disperzija nanoestica i deaglomeracija u matrici PVB / fenolne smole, analizirani su skenirajućim elektronskim mikroskopom, SEM, povezanim sa energodisperzivnim spektrometrom, EDS.

3.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija i EDS analiza

Skenirajuća elektronska mikroskopija (Scanning Electron Microscopy - SEM) je tehnika karakterizacije materijala koja pruža informacije o morfologiji, mikrostrukturi i sastavu nanokompozita. SEM je metoda posmatranja površine uzorka pod velikim uvećanjem koristeći snop elektrona, kojom je moguće dobiti visoko rezolutivnu sliku. Usled na napredak koji se formira slika, SEM snimci imaju karakteristični, skoro trodimenzionalni izgled i daju mogućnost proučavanja strukture površine uzorka. Glavna osobina ovog mikroskopa je da se objekat može posmatrati direktno u reflektovanom snopu elektrona sa znatno boljom rezolucijom nego kod optičkog mikroskopa [161]. Elektronski top koji je smešten iznad mesta na koje se pozicionira uzorak koji se posmatra, koristi volframovo vlakno ili lantan heksaboridni filament da generiše snop elektrona. Pri udaru snopa elektrona u površinu uzorka, deo elektrona biva rasut, deo difraktovan a deo transmitovan kroz materijal. Da bi se dobila informacija o površini posmatranog uzorka, koriste se sekundarni elektroni. To su elektroni koji su izbačeni iz orbite atoma uzorka kao posledica sudara sa upadnim elektronima sa elektronskog topa. Sekundarni elektroni imaju mnogo nižu energiju nego elektroni iz elektronskog snopa, ali sadrže važne informacije o konturama površine. Drugi način detekcije je usko vezan sa generisanjem sekundarnih elektrona. Kada je elektron izbačen sa svoje pozicije u orbital, elektron sa višeg energetskeg nivoa prelazi na niži energetski nivo. Ova promena energije rezultira emitovanjem X-zraka koji je karakterističan za orbitalne uslove tog određenog atoma. Prikupljanjem ovih X-zraka moguće je identifikovati elemente prisutne u uzorku koji se posmatra SEM mikroskopom. Ovaj proces je poznat kao energodisperziona spektroskopija X-zraka (energy dispersive X-ray spectroscopy - EDX, EDS), i pored toga može se koristiti za identifikaciju elemenata, ovom tehnikom moguće se izvršiti svojevrsna semikvantitativna analiza, a moguće se analizirati i mape distribucije elemenata [162, 163].

Za ispitivanja uzoraka u okviru ove disertacije korišćen je SEM uređaj *JEOL JSM-6610 LV* (Slika 46). Ovaj skenirajući i elektronski mikroskop postiže visoku rezoluciju slike sa uvećanjima do 300.000 x, a kao izvor elektrona (katode) koristi volframsko vlakno ili kristal lantanheksaborid, LaB₆. Pored detektora za sekundarne

elektrone (SE) i povratno-rasute elektrone (BSE), ovaj mikroskop je opremljen i energetska-disperzivnim spektrometrom EDS spektrometrom *OXFORD X-Max* sa *Aztec* softverom. Koristi se uređaj za naparivanje uzoraka zlatom *Quorum Q150R ES*.



Slika 446. a) SEM JEOL JSM-6610 LV, b) i c) nosa i uzoraka sa uzorcima kompozita

Nano estice IF-WS₂ i nanocevi INT-WS₂, u stanju dobijenom od dobavljača, snimljene su skenirajući ih elektronskim mikroskopom, kako bi se sagledao stepen njihove aglomeracije i stekao uvid u njihov izgled. Disperzija estica u filmu PVB i kvalitet deaglomeracije takođe je posmatran SEM-om, ali uključujući i EDS analizu, koja je primenjena s ciljem da se same estice i nanocevi volfram disulfida identifikuju, i da se posmatranjem elementarnih mapa volframa i sumpora sagleda kvalitet disperzije i deaglomeracije nano esticnog punioca.

Kod vi-eslojnih laminiranih kompozita primenom SEM/EDS ispitani su kvalitet impregnacije aramidne tkanine smešom PVB/WS₂, potvrđen je elementarni sastav

uzoraka (semikvantitativna analiza) i posmatranjem elementarnih mapa tako e je analiziran kvalitet disperzije nano estinog punioca.

Uzorci PVB filma ili aramidnih kompozita su fiksirani na aluminijumski nosa pomo u dvostrano lepljive karbonske trake i/ili srebrnog lepka (Slika 44). Uzorci u formi laminata su ise eni i posmatran je presek kompozita. S obzirom da je u pitanju neprovodan materijal, uzorci su naparavani zlatom ili je naneta karbonska prevlaka/karbonski sprej. Uzorci su posmatrani pod razli itim uve anjima, pod naponom 10-15 kV.

3.6. Analiza raspodele veličine čestica

Srednja vrednost veli ine estica IF-WS₂ i raspodela veli ina estica odre ene su na laserskom analizatoru veli ine estica *Master-sizer 2000 (Micro Precision Hydro 2000 μ P sample dispersion unit, Malvern Instruments Ltd.)*, koji pokriva opseg veli ina estica od 0,0262000 μ m. Za potrebe ove analize estice su prethodno dispergovane i deaglomerisane u etanolu i 2-propanolu pomo u ultrazvu ne sonde.

3.7. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija - DSC

Temperatura staklastog prelaza / ostakljivanja (T_g) pripremljenih uzoraka odre ena je metodom diferencijalne skeniraju e kalorimetrije, DSC, koriste i ure aj Q20 (TA Instruments), sa programom za akviziciju podataka Universal V4.7A. Merenja su izvr ena pri protoku azota od 50 ml min⁰¹ u temperaturnom opsegu od 20 °C do 100 °C. Najpre je izvr en odabir najpovoljnije od tri vrste PVB i optimalnog rastvara a, tako to je odre ena T_g za razli ite vrste PVB, odnosno za tri razli ite molarne mase ovog polimera u istom, pra-kastom stanju, kao i u vidu filma izlivenog "solvent-casting" tehnikom iz razli itih rastvara a. Uzorci su prvo zagrevani od 20 do 100 °C, potom hla eni do 20 °C istom brzinom, i na kraju ponovo zagrevani na isti na in do 100 °C. U preliminarnom delu ispitivanja primenjene su tri razli ite brzine zagrevanja, 5, 10 i 20 °C/min, ali je pri kona nom odre ivanju T_g kompozita ra eno sa brzinom zagrevanja =10°C/min. Vrednosti temperature ostakljivanja o itane iz prvog i drugog zagrevanja su pore ene i analizirane. Potom, kao kona ne vrednosti za pore enje uticaja

prisutnog IF-WS₂ na T_g izabranog PVB uzete su vrednosti T_g očitane sa krive drugog zagrevanja.

3.8. Analiza kompatibilnosti WS₂ i PVB mikrokalorimetrijskom metodom

Svi spontani fizički i hemijski procesi povezani su sa toplotnim efektima. Praćenje toplotnog protoka može da se koristi za procenu interakcije između dva materijala u dodiru, ili za proučavanje njihove kompatibilnosti. Ova metoda je veoma zastupljena u laboratorijama koje se bave ispitivanjem hemijske kompatibilnosti eksplozivnih materija i polimera, kao i drugih materijala, korišćenjem kalorimetra toplotnog protoka, što je opisano u standardu STANAG 4147 [164]. Tako mikrokalorimetrija može da se koristi za sagledavanje stepena interakcije između bilo kojih različitih materijala.

Neki od fizičko-hemijskih procesa koji mogu biti praćeni izotermalnom kalorimetrijom su, na primer: rastvaranje, adsorpcija/desorpcija, isparavanje, drugi fazni prelazi, kristalizacija i hemijske reakcije. Ovom metodom često se utvrđuje kompatibilnost komponentata u farmaceutskoj industriji, lekovitih supstanci sa nosačima lekova [165].

U ovom istraživanju, ispitivanje je izvršeno na mikrokalorimetru *LKB Bioactivity Monitor 2277*. Uzorci (nano estice IF-WS₂, PVB prah, PVB rastvoren u etanolu i PVB rastvoren u 2-propanolu, kao i mešavine / smeše nano estica sa istim PVB i njegovim rastvorima / rastvorenim PVB) su zagrevani tokom 456 sati na 75 °C. Oslobođena toplota u vremenu je upoređena sa referentnom vrednošću, koja predstavlja sumu toplote oslobođene kada se ove materije zagrevaju zasebno / pojedinačno / odvojeno.

Na osnovu ovih merenja, određuje se energija oslobođena po jedinici mase ispitivanih materijala, pojedinačno i u mešavinama. Izražava se koeficijent kompatibilnosti D, kao relativna mera interakcije između ispitivanih materijala, prema jednačini (1):

$$D=2M/(E+S) \tag{1}$$

gde je: M ó toplota koju je oslobodila me-avina / sme-a, /g ;

E ó toplota koju su oslobodile nano estice, /g ;

S ó toplota koju je oslobodio PVB, odnosno njegov rastvor, /g.

Prema standardu STANAG 4147 postoje kriterijumi za dobijene vrednosti D , prema kojima se za određene materije može reći da li su kompatibilne ili ne, ali ovi kriterijumi su strogi u smislu kompatibilnosti eksplozivnih materija, dok se pri ispitivanju međusobne interakcije drugih materija na osnovu izraza unatih vrednosti D može tvrditi da li su ispitivane materije u većem ili manjem stepenu interakcije.

3.9. FTIR - infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena (infrared, IR) spektroskopija zasniva se na apsorpciji (ili refleksiji) zračenja iz oblasti od 1 do 1000 μm . Infracrvena spektroskopija je jedno od najmoćnijih sredstava za proučavanje građe molekula, identifikaciju prisustva jedinjenja i određivanje njihove koncentracije. Za izvođenje merenja u IR oblasti, danas postoji veliki broj usavršenih uređaja, uključujući i FTIR spektroskope (Fourier Transform Infra-Red), koji nude velike mogućnosti za tumačenje spektara, kao i za primenu veoma malih količina uzoraka.

Apsorpcija u IR oblasti nastaje kao rezultat interakcije zračenja sa monohromatskog izvora i hemijske veze unutar uzorka. Preciznije, ako su atomi koji grade kovalentnu vezu različiti, oni formiraju dipole koji osciluju specifičnom frekvencijom. Ako je na uzorak upućena svetlost te talasne dužine, desiće se interakcija tog zračenja sa hemijskom vezom. Dakle, električna komponenta elektromagnetnog talasa preneće svoju energiju ako su talasne dužine ova dva kretanja iste. Do apsorpcije IR zračenja dolazi samo ukoliko se dipolni moment menja usled sopstvenog vibracionog ili rotacionog kretanja molekula. Homonuklearni molekuli sa nepolarnim vezama ne apsorbuju (transparentni su) u IR oblasti. Kada je vibracija polarne hemijske veze ili rotacija asimetričnih molekula ista sa frekvencijom promenljivog

elektri nog polja EM zračenja dolazi do prenosa energije, tj. do apsorpcije zračenja. Postoje tri glavne grupe IR spektrofotometara: IR spektrofotometri sa Fourier-ovom transformacijom, FTIR, koji koriste neki interferometar, i oni su jednozračni; dvozračni spektrofotometri za specijalne namene; i disperzioni spektrofotometri [166].

IR spektroskopija je nedestruktivna metoda za kvalitativnu identifikaciju organskih i neorganskih jedinjenja, koja se, dakle, koristi se za proveru prisustva karakterističnih funkcionalnih grupa u organskim jedinjenjima. Tako se ovom metodom može utvrditi da li je došlo do određene hemijske reakcije, ako ona rezultira nastankom nove, specifične funkcionalne grupe u molekulu produkta reakcije.

U okviru ove disertacije, primenom FTIR spektroskopije najpre je analiziran uzorak u formi tankog filma PVB sa i bez WS_2 , da bi se potvrdilo odsustvo hemijske reakcije, odnosno da se potvrdi kompatibilnost ova dva konstituenta kompozita, a potom su analizirani FTIR spektri aramidne tkanine sa i bez fenolformaldehidne smole, sa i bez PVB, i sa i bez nano estica. Cilj je bio da se potvrdi hemijska reakcija polikondenzacije PVB i fenolformaldehidne smole. Korišćen je FTIR uređaj Nicolet iS10 sa ATR (Attenuated Total Reflection - smanjenje totalne refleksije) metodom/tehnikom uzorkovanja, prikazan na Slici 47. Snimanje uzoraka pomoću ATR je idealno za uzorke u vidu prevlaka na različitim strukturama, za laminate, polimere, uzorke u prahu, u tečnom stanju, viskozne tečnosti, čak i uzorke nepravilnog oblika ako se koristi vrsta ATR kristal, kao što je dijamant, korišćen na ovom uređaju.

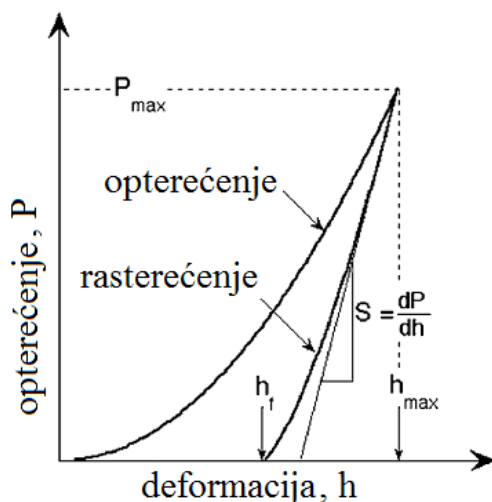


Slika 47. Ure aj FTIR sa ATR *Thermo Nicolet iS10* sa uzorkom aramidne tkanine

3.10. Nanoindentacija i test nanogrebanja

Nanoindentacija je metoda određivanja indentacione tvrdoće materijala, primenjena na malim zapreminama. Utiskivanje se vrši na nanoskali, sa vrlo preciznim oblikom utiskivača, visokom prostornom rezolucijom pozicioniranja otisaka, i daje podatke o vremenskoj zavisnosti opterećenja i otiska u površini dok indentacija traje. Kod nanoindentacionog određivanja tvrdoće koriste se mali utiskivači i primenjuju niske vrednosti opterećenja, tako da su i otisci mali, veličine svega nekoliko kvadratnih mikrometara ili čak nanometara. To predstavlja problem pri određivanju tvrdoće, jer nije lako odrediti površinu otiska. AFM ili SEM mikroskopija mogu se koristiti da bi se slikao otisak, ali to nije jednostavno. Umesto toga, koriste se indenteri sa jako preciznom geometrijom, najčešće Berkovich- oblikom trostrane piramide. Nanoindenter može da radi sa visokom preciznošću na ekstremno maloj količini materijala / veličini uzorka. Kako je nanoindenter uređaj s kontrolisanom silom / opterećenjem, pomeraj indentacionog vrha može da se meri u pikometrima. Lociranje indenta / uboda takođe može pefljljivo da se kontroliše i usmeri na određenu malu oblast na uzorku, koja je od interesa, ili da se idealno rasporedi po uzorku. U toku procesa instrumentalne indentacije registruje se i beleži dubina penetracije utiskivača u uzorak, a potom

određuje površinu otiska na osnovu poznate geometrije utiskivača. Uređaj mofle tokom ispitivanja i merenja tvrdoće materijala dati na izlazu grafički prikaz, krivu: opterećenje o deformacija, kao što je prikazano na Slici 48 [167].



Slika 48. Ispitivanje nanoindentacijom o princip

Na dijagramu opterećenje-deformacija u ova se označena elastična vrstoća rasterećenja S koja je jednaka (2):

$$S = dP / dh \quad (2)$$

i predstavlja nagib gornjeg dela krive za vreme početne faze rasterećenja. Druga važna veličina je konačna dubina h_f koja predstavlja stalnu dubinu penetracije kada je indenter u potpunosti uklonjen.

Ako se uzme u obzir poznata geometrija vrha indentera i kontaktna površina, iz ovog dijagrama mogu se odrediti mehanička svojstva materijala [167]:

- Jungov modul: Nagib krive dP/dh tokom otpuštanja opterećenja, indikuje krutost materijala. Ova vrednost uključuje doprinos oba materijala koja u estvuju: i ispitivanog, i materijala utiskivača. Krutost kontakta predstavljena je kao redukovani Jungov modul (3):

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (3)$$

– Tvrdoća je data jedna jednačinom (4):

$$H = P_{\max} / A \quad (4)$$

gde je h_c vertikalni pomeraj okoline koja je pretrpela kontakt (dubina) u odnosu na po etnu nedeformisanu površinu, bezdimenzionalni parametar β je korekcionni faktor koji se uzima za proračun kod poremećaja koji su nastali kao nedostatak simetričnosti za piramidalne indente, P sila (opterećenje), a A je kontaktna površina.

Na uzorcima u formi nanokompozitnog tankog filma IF-WS₂/PVB indentacija i test nanogrebanja su izvršeni na uređaju Hysitron TI 950 TriboIndenter, opremljenim mikroskopom SPM (*in-situ scanning probe microscopy*, SPM), sa dijamantskim vrhom/glavom tipa Berkovich sa geometrijom trostrane piramide sa uglom 142,35° i poluglom 65,35°. Indentacija je izvršena na sledeći način: 10 s opterećenje, 15 s trajanje zadržavanja, 5 s rasterećenje, silom od 1 mN. U okviru testa nanogrebanja glava indentera je prvo ubodena u uzorak na 5 s sa silom od 0 do 1 mN. Potom je pomerana konstantnom silom od 1 mN i brzinom kretanja / grebanja od 0,66 m/s tokom 15 s u jednom smeru i onda je vraćena na startnu poziciju istom brzinom i istom silom. Na kraju je izvršeno rasterećenje u toku 5 s.

Indentaciono testiranje na nano-nivou je izvršeno sa ciljem ispitivanja nanomehaničkih svojstava kompozita, uključujući i indentacionu tvrdoću (H) i redukovani modul elastičnosti (E_r). Ove veličine su izražavane iz dobijenih indentacionih krivih koristeći metodu Oliver i Pharr, tj. pre eksperimenata, funkcija oblasti glave nanoindentera je kalibrisana koristeći ovu metodu [167, 168]. Nanogrebanje (*nanoscratch*) omogućuje određivanje koeficijenta trenja (μ), sa realnom nanoskalom normalne (NF) i lateralne sile (LF). Koeficijent trenja je definisan kao odnos LF i NF. Pomoću nanoindentera je moguće odrediti i hrapavost, a to je bitno svojstvo ove vrste materijala.

3.11. Dinamičko-mehanička analiza

Dinami ko-mehani ka analiza (DMA) ili dinami ko-mehani ka-termalna analiza (DMTA) je veoma osetljiva metoda za analizu mehani kog pona-anja materijala. Princip ove metode zasniva se na pra enju viskoelasti nog odziva ispitivanog materijala na cikli no (sinusoidalno) naprezanje. DMTA je efikasna tehnika za prou avanje vremenski-, frekvenciono- i temperaturno-zavisnih mehani kih svojstava polimernih materijala [169-172] i mođe se primeniti u karakterizaciji razli itih polimera: termoplasti nih, termoo vr- avaju ih, elastomera, polimernih blendi, kao i kompozitnih materijala.

Najpre su na sobnoj temperaturi izvr-ena ispitivanja mehani kih svojstava uzoraka u zavisnosti od amplitude deformacije, u cilju odre ivanja oblasti linearne viskoelasti nosti. Naime, da bi se DMTA analizom mogla precizno odrediti termomehani ka ili viskoelasti na svojstva materijala, amplituda deformacije primenjene na ispitivanom uzorku mora se nalaziti u oblasti linearne viskoelasti nosti (LVE). Unutar ove oblasti viskoelasti an odziv materijala nezavisan je od amplitude deformacije. Oblast LVE mora biti odre ena za svaki tip polimernog materijala ili kompozita testovima gde je frekvencija konstantna, a amplituda deformacije se postepeno pove ava. Ova vrsta testa je poznata kra e kao "amplitude sweep" ili "strain sweep" test. U oblasti niskih vrednosti amplituda deformacije, u oblasti LVE, obe krive, $G'(\omega)$ i $G''(\omega)$ karakteri- u konstantne vrednosti, ali na razli itim nivoima. Ova vrsta testova se izvodi u cilju odre ivanja granice oblasti LVE. Sve dok su amplitude deformacije ispod grani ne vrednosti, ϵ_c , struktura ispitivanog uzorka ne pokazuje promene. Na ovaj na in, merenja se u oblasti LVE izvode nedestruktivnim testiranjem. Postoje dva na ina za odre ivanje granice oblasti LVE: vizuelna i automatska analiza. Ako kao dozvoljenu toleranciju odaberemo 5%, sve vrednosti na krivoj G' koje se nalaze ispod vrednosti koje ine 95% od vrednosti G' u oblasti platoa, se nalaze van oblasti LVE. Ovako dobijena grani na vrednost ϵ_c mođe se posmatrati kao maksimalno dozvoljeno izdufjenje (deformacija). Pri svakoj DMTA analizi nepoznatog uzorka, pre svega ovaj tip testa treba biti izvr-en. Ovo je veoma zna ajno s obzirom da su Hooke-ov i Newton-ov zakon validni u oblasti LVE [173].

Ispitivanje zavisnosti dinami ko-mehani kih veli ina od amplitude deformacije vr-eno je na temperaturi ~ 24 °C, pri konstantnoj frekvenciji 1 Hz. Tokom merenja veli ina deformacije varirana je u intervalu od 0,001 do 10%, tj. od 0,00001 do 0,1, za tanke filmove; i u intervalu 0,001 do 1% za vi-eslojne laminirane kompozitne uzorke. Ostala dinami ko-mehani ka merenja (ispitivanja temperaturnih i frekvencionih zavisnosti) vr-ena su u slede im uslovima:

- programirana brzina zagrevanja uzorka, 5 °C·min⁻¹,
- frekvencija, 1 Hz,
- amplituda deformacije 0,1 %,
- temperaturni opseg, od 30 /40 °C do 110/160 °C.

Izbor temperaturnog opsega ispitivanja izvr-en je tako da na najnižoj temperaturi ispitivani uzorak bude u staklastom stanju. Frekvencija je varirana u opsegu od 0,1 do 100 rads⁻¹, kroz 16 vrednosti ekvidistantnih na logaritamskoj skali. Prva temperatura merenja bila je uslovljena temperaturom ostakljivanja, a temperaturni korak je iznosio 10 K.

Opseg frekvencija u kojem je eksperimentalno vr-eno odre ivanje svojstava materijala, pro-iren je primenom principa ekvivalentnosti delovanja vremena i temperature, odnosno frekvencije i temperature. Ovaj princip zasnovan je na saznanjima da je, kod viskoelasti nih materijala, efekat promene temperature ekvivalentan efektu promene brzine deformacije, odnosno vremena [173, 174]. Za izraflavanje uticaja vremena, temperature i brzine deformacije na viskoelasti na svojstva polimernih materijala primenjuje se princip temperaturno-vremenske superpozicije (Time-Temperature Superposition, TTS), koji se zasniva na postojanju ekvivalentnosti izme u temperature i vremena. Prema ovom principu, na pona-anje materijala snifljenje temperature ima isti efekat kao i skra enje vremena, odnosno pove anje brzine deformacije, i obrnuto [171, 175]. Na taj na in, TTS omogu ava da se na osnovu kratkotrajnih laboratorijskih eksperimenata mogu odrediti vrednosti parametara za razli ite temperature i vremena, odnosno brzine deformacije. Merenja se izvode kroz nekoliko logaritamskih dekada frekvencije (vremena), -to ne mofle da prekrije kompletan opseg viskoelasti nog pona-anja ispitivanog materijala. Zato se teffilo iznalafnjenju metode ekstrapolacije kojom bi se vremenski interval mogao da pro-iri do

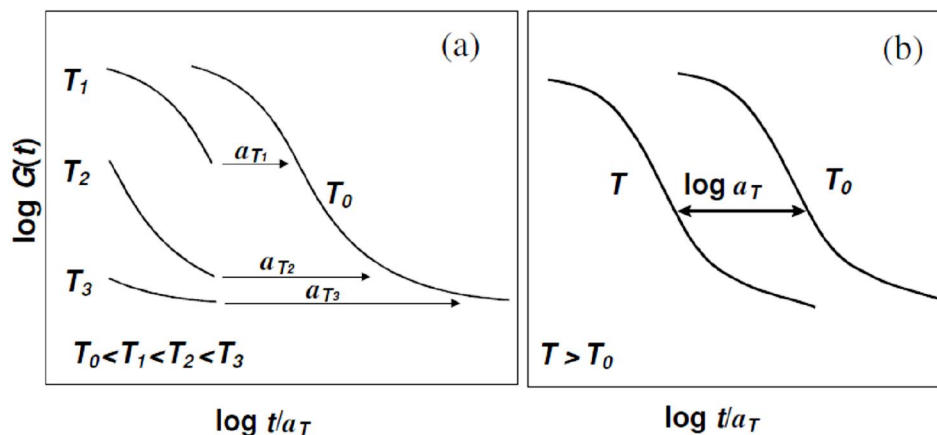
zadovoljavaju eg obima [173] na osnovu principa ekvivalentnosti delovanja temperature i vremena [175].

Prema principu temperaturno-vremenske superpozicije viskoelasti no pona-anje polimera na jednoj temperature u vezi je sa viskoelasti nim pona-anjem na drugim temperaturama preko pomeraja u frekvenciji samo na vremenskoj na skali [176]. Poznata i priznata matemati ka formulacija principa tTSP jeste WilliamsóLandelóFerry (WLF) jedna ina [169], koja defini-e factor pomeraja a_T , u zavisnosti od promene temperature, prema jedna ini (5):

$$\log(a_T(T)) = \frac{-C_1 \cdot (T - T_o)}{C_2 + T - T_o} \quad (5)$$

gde je: a_T ó faktor pomeraja (predstavlja odnos izme u vremena potrebnog da se odigra neki fenomen na odre enoj temperaturi T i vremena potrebnog za odigravanje istog fenomena na referentnoj temperaturi, T ó temperatura testa, T_0 ó referentna temperatura, C_1, C_2 ó WLF konstante, koje zavise od referentne temperature.

Na osnovu vrednosti G' , eksperimentalno odre enih na razli itim temperaturama, konstruisana je jedinstvena izotermna kriva za svaki ispitan uzorak, primenom principa temperaturno-vremenske superpozicije, koji je -ematski prikazan na Slici 49. Ove tzv. master krive pokrivaju mnogo -iri interval frekvencija od onog u kom je izvr-eno ispitivanje.



Slika 49. Zbirne (master) krive: a) formirane pomeranjem izotermalnih segmenata, b) na razli itim izabranim temperaturama T_0 [173]

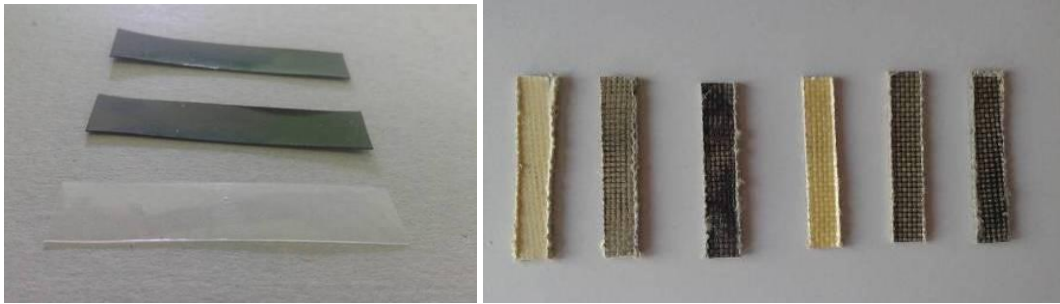
Za svaku temperaturu merenja i izabranu deformaciju, pored programirane brzine deformacije-frekvencije, proučene su sledeće veličine:

- G' - modul sačuvane energije pri smicanju,
- G'' - modul izgubljene energije pri smicanju i
- $\tan(\delta)$ - tangens ugla gubitaka / faktor mehaničkih gubitaka.

Ispitivanja temperaturnih kao i frekvencionih zavisnosti dinamičkih mehaničkih i termičkih svojstava kompozitnih uzoraka izvršena su na uređaju "MCR-302" kompanije Anton Paar (Slika 50), pri dinamičkom smicanju izazvanom uvijanjem, u cilju sagledavanja visko-elastičnog ponašanja kompozita. Kompoziti na bazi tankog filma i višeslojnih aramidnih laminiranih struktura isprobani su na uzorke oblika pravougaonog preseka, približnih dimenzija 54 x 10 x 0,4 mm i 54 x 10 x 3 mm (Slika 51).



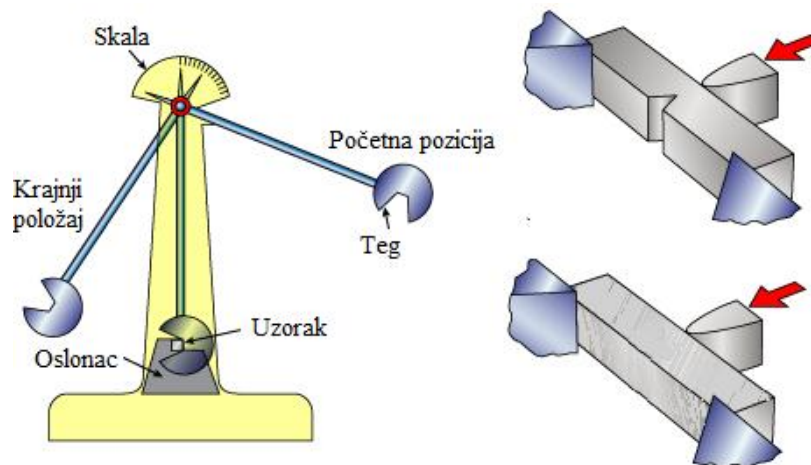
Slika 50. Modular Compact Rheometer MCR-302, Anton Paar, sa komorom za regulisanje temperature, sa uzorkom u klemama



Slika 51. Uzorci u vidu tankog filma i laminiranog kompozita ise ni za DMTA test

3.12. Ispitivanje žilavosti Šarpijevim klatnom

Odre ivanje energije udara i ispitivanje filavosti izvodi se na Šarpijevom klatnu. filavost po Šarpiju defini-e se kao utro-eni rad po jedinici povr-ine epruvete, da bi se ista slomila od jednog udarca. Na Slici 52 dat je -ematski prikaz rada Šarpijevog klatna.



Slika 52. Šematski prikaz Šarpijevog klatna i epruvete sa i bez zareza

Deo klatna koji neposredno udara epruvetu izra en je u obliku nofla. Obrtanje klatna oko osovine treba da se obavlja sa najmanjim mogućim trenjem. Brzina tega klatna u trenutku udara na epruvetu treba da iznosi 5 do 7 m/s. Rad utro-en za prelom epruvete može se o itati na izbafldarenoj skali. filavost se izra unava kao uto-eni rad po jedinici povr-ine, a izraflava se u J/cm^2 . Za ispitivanje filavosti po Šarpiju primenjuju se epruvete prizmatnog oblika, kvadratnog ili pravougaonog popre nog preseka, sa

zarezmom na sredini, ili bez zareza. Ako ima zarez, epruveta se postavlja na oslonce tako da zarez dođe u sredinu između oslonaca, i to sa suprotne strane od one koju udara teg klatna pri padu. Dimenzije uzoraka - epruveta su definisane standardima, i razlikuju se u zavisnosti od vrste materijala. Najčešće se ispitivanje udarne filavosti vrši prema nekom od sledećih standarda: ASTM A370, EN 10045-1 i EN ISO 148-1 [177-179].

U okviru ove disertacije, ispitivanje udarne filavosti izvršeno je na sobnoj temperaturi ($\sim 20^{\circ}\text{C}$), na tržišnom klatnu *Zwick* (Karl Frank, GmbH) maksimalne energije udara 7,5 J. Ispitani su uzorci iseceni u epruvete bez zareza, približnih dimenzija 55 mm \times 10 mm \times 3-4 mm (8 i 10 slojeva aramida) i približnih dimenzija 63 mm \times 12 mm \times 2 mm (4 sloja aramida). Filavost je određena primenom jednačine (6):

$$U_T = E/A \quad (6)$$

gde je:

- U_T - filavost,
- E - apsorbovana energija udara (koja se očitava sa skale klatna),
- A - površina poprečnog preseka epruvete.

3.13. Ispitivanje zatezne čvrstoće

Ispitivanje jednoosnim zatezanjem je izvršeno je na kraljici *Shimadzu ServoPulser* (max 120 kN), Slika 53, na sobnoj temperaturi ($\sim 24^{\circ}\text{C}$), pri brzini zatezanja $v = 5, 10$ i 80 mm/min. Epruvete isecene iz kompozitnih ploča bile su dimenzija približno 200 mm \times 25 mm \times 3-4 mm (Slika 54). Za svaki tip kompozita ispitano je po pet epruveta. Takođe su ispitana zatezna svojstva same aramidne tkanine Prepreg 258 HPP i Kevlar XP s103, epruvete dimenzija 200 mm \times 25 mm.



Slika 53. Kidalica Shimadzu ServoPulser



Slika 54. Uzorci za ispitivanje zatezne vrsto e

3.14. Balistička ispitivanja

Balistička zaštitna svojstva izrađenih kompozita ispitana su prema NIJ standardu 0101.06 [155], u laboratoriji Vojnotehničkog instituta. Radni prostor u laboratoriji za balističko ispitivanje obuhvata pomoćnu prostoriju za bezbedno posmatranje ispitivanja kroz pancirno staklo, i glavnu prostoriju u kojoj se vrši ispitivanje, gde se nalaze uređaji iz kojih se gađa, na koji se postavljaju opitne cevi različitog kalibra zavisno od metaka koji se koriste, uređaj koji meri brzinu metka, odnosno njegovu kinetičku energiju, a po potrebi mogu se postaviti i kamere sa reflektorima za snimanje eksperimenta (Slika 55).

Gađanje je vršeno iz uređaja konstruisanog i izrađenog u kompaniji "Prvi Partizan", sa mogućnošću upotrebe različitih opitnih cevi i sa laserskim nišanom. U ovom ispitivanju korišćene su sledeće opitne cevi:

- ó kalibra 9 mm,
- ó kalibra 0,357 in.

Korišćena je sledeća municija:

- ó 9 mm-P-CZ 99, sa zrnom FMJ, proizvođača "Prvi partizan" Uffice,
- ó .357 Magnum sa zrnom FMJ (full-metal-jacket).

Gađanje je izvršeno sa udaljenosti 5 m, a brzina zrna je merena na 2,5 m od usta opitne cevi, u skladu sa zahtevima standarda NIJ 0101.06.

Na Slikama 55-57 prikazana je eksperimentalna postavka, uređaji za gađanje sa mogućnošću promene opitne cevi, uređaji za merenje brzine zrna, kao i nosač uzorka, u koji se postavlja balistička glina zahtevanog nivoa kvaliteta *Roma plastilina*, proizvođača *PurPur Technology* Beograd i na njoj ispitivani uzorak.



Slika 55. Postavka uređaja za gađanje, uređaja za merenje brzine zrna, uzorka na nosaču i ultra-brze kamere



Slika 56. Uredjaj za merenje brzine zrna / metka: RS-4M
 (-4 " " -)

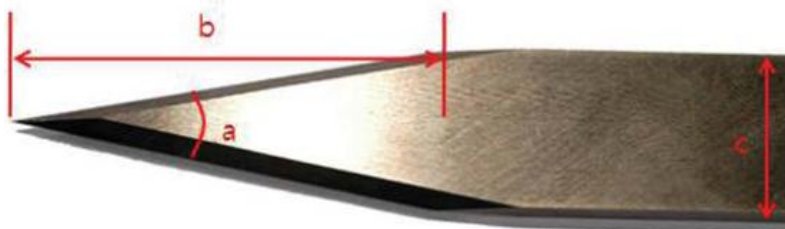


Slika 57. Uredjaj za gadjanje sa mogu no– u upotrebe razli itih opitnih cevi (levo) i nosa uzoraka sa balisti kom glinom i postavljenim uzorkom (desno)

Ispitivanje je snimano ultra-brzom kamerom *Phantom V9*, brzinom 13000 frejmova u sekundi, kao i termovizijskom kamerom *FLIR 7200*.

Ispitivanje otpornosti kompozita na ubod nožem

Ispitivanje otpornosti dobijenih kompozita za balisti ku za-titu na ubod noflem izvr-eno je prema standardu NIJ 0115.00 [157], na *Instron* ure aju sa upravlja kom elektronikom *FastTrack 8800*, koriste i inflenjski nofl sa se ivom tipa S1 (Slika 58). Na uzorcima je izvedeno po tri uboda.



Slika 58. Nofl tipa S1, dimenzija: $a=23^\circ$, $b=49,2$ mm, $c=20,0$ mm

Uzorak je bio fiksiran izme u dve plo e - dva eli na nosa a, sa pravougaonim otvorom za prolaz nofla dimenzija $4\text{ cm} \times 6\text{ cm}$, u kom je balisti ka glina (Slika 59). Nofl se kretao pod pravim uglom u odnosu na ispitivani materijal, brzinom od 10 mm/min i 100 mm/min , sa visinom (pomerajem) od 50 mm .



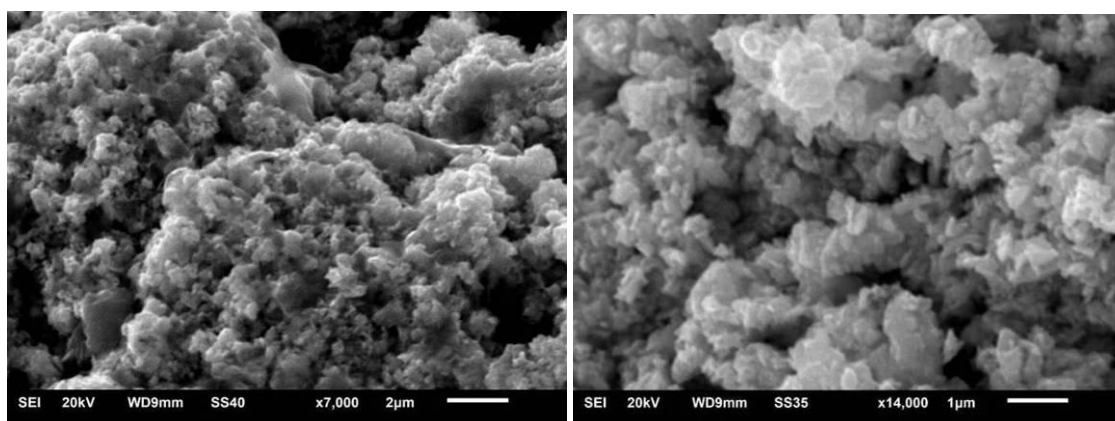
Slika 59. Ispitivanje otpornosti kompozita na ubod noflem

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati SEM/EDS analize

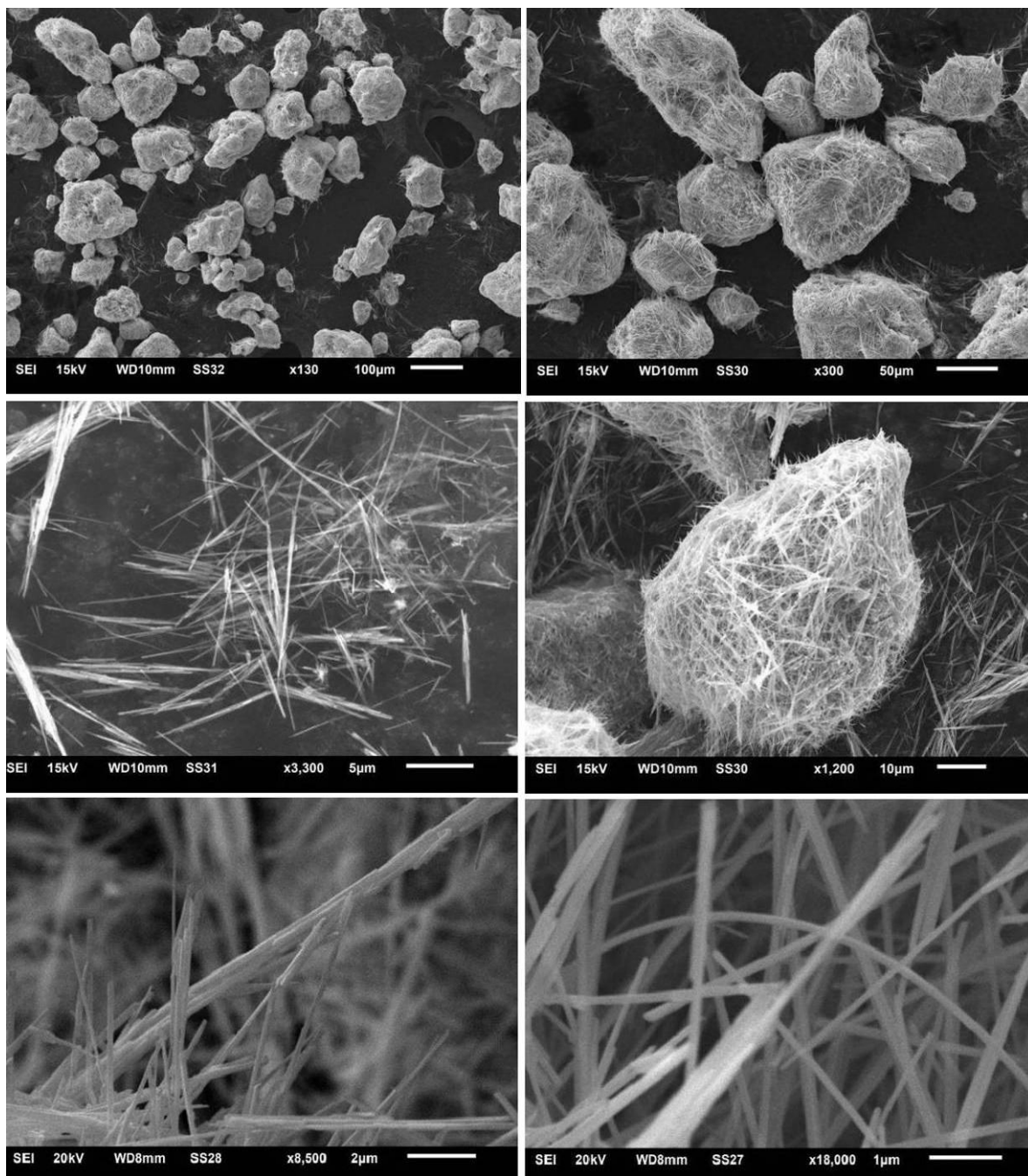
4.1.1. SEM snimci nanočestica IF-WS₂ i nanocevi INT-WS₂

Snimci istog volfram disulfida u vidu fullerenskih nanočestica ukazuju na visok stepen aglomeracije, što je prikazano na Slici 60.



Slika 60. SEM snimak pod različitim uvećanjima aglomerisanih čestica IF-WS₂

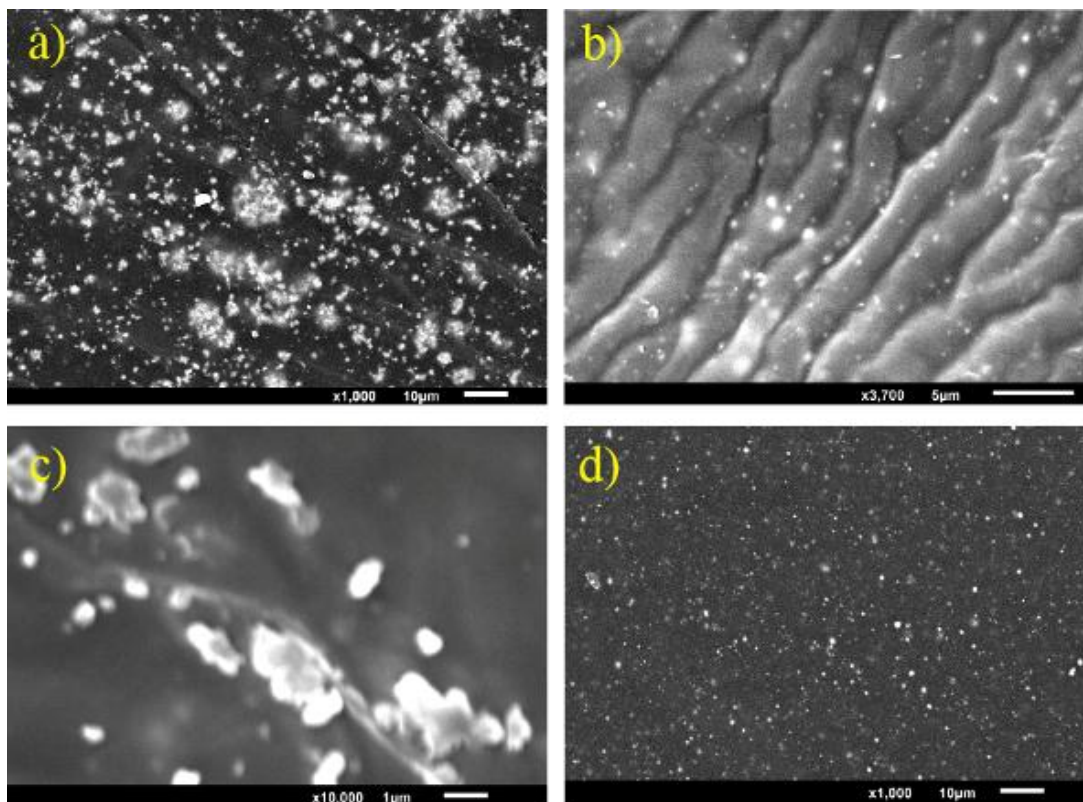
Aglomeracija je takođe veoma izražena kod INT-WS₂ što se uočava na SEM snimcima datim na Slici 61, snimljenim sa različitim uvećanjima.



Slika 61. SEM snimci nanocevi INT-WS₂ pri razli itim uve anjima

4.1.2. SEM analiza tankih filmova PVB/WS₂

Na Slici 62 prikazani su SEM snimci uzoraka u formi tankog filma sa nano esticama IF-WS₂ dispergovanim razli itim tehnikama.



Slika 62. SEM snimci tankog filma PVB/2 mas.% IF-WS₂ izra eni razli itim tehnikama deaglomeracije: a) magnetnom me–alicom, b) i c) ultrazvu no na 600 W, sa pulsacijama, d) ultrazvu no na 300 W bez pulsacija.

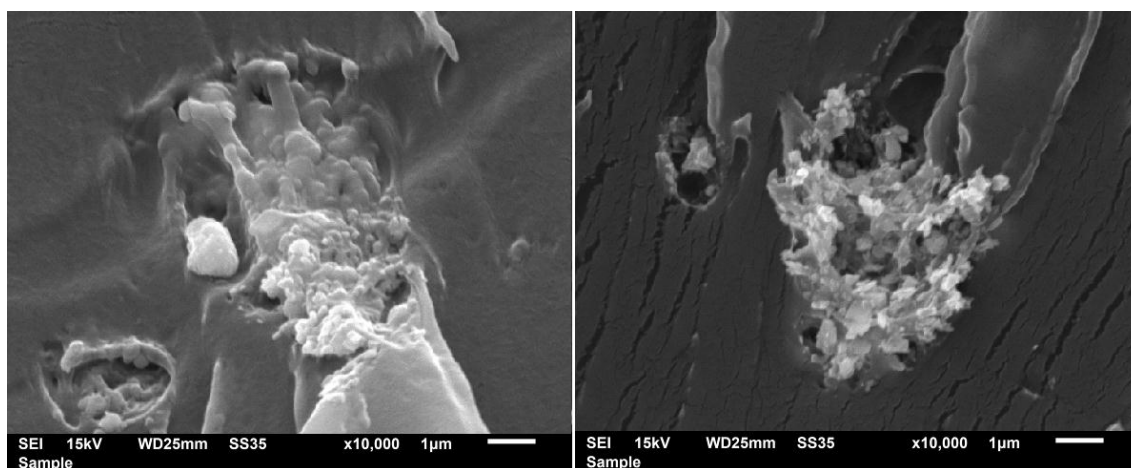
SEM slike nanokompozita tankih filmova izra enih razli itom tehnikom deaglomeracije nano estica pokazuju da se u kompozitu nano estice aglomeriraju u razli itoj meri u zavisnosti od na ina pripreme uzorka.

Izabrane reprezentativne SEM slike pripremljenih tankih filmova nanokompozita sa 2 mas.% IF-WS₂/PVB/EtOH, pripremljene kori– enjem razli itih tehnika deaglomeracije, analizirane su u programu *Image-Pro Plus*, i neki vaŕni parametri su izra unati u ovom softveru. Za uzorak pripremljen pomo u magnetne me–alice (Slika 62 a) utvr eno je da se nano estice aglomeriraju u velikim klasterima, veli ine 0,48 - 9,8 μm (srednji pre nik aglomerata) i veoma nepravilnog oblika - sferi nost do 9,30, 90% ukupnog broja aglomerata od 0,5 do 1,5 mikrona. To pokazuje da metoda magnetne me–alice ne obezbe uje dobru deaglomeraciju. Drugi metod, ultrazvuk na 600 W tokom 30 min, sa pulsacijama, obezbe uje bolju deaglomeraciju (Slika 62 b): ovde su srednji pre nici estica od 64 nm do 1,57 μm , a sferi nost do 1,97.

Linije nalik na bore su vidljive na slikama uzoraka pripremljenih ovim tehnikom, tako da ovi uzorci imaju najnepravilnije mikrostrukture. Ovakva nehomogenost uzorka je posledica ponašanja polimera (s obzirom da su nano estice dispergovane u polovini količine rastvarača a ukupno potrebne za pripremu rastvora PVB, a da je PVB rastvoren u drugoj polovini ukupne količine rastvarača, a potom su ove dve polovine rastvora sjedinjene, što je objašnjeno u poglavlju 3.2). Takođe, još uvek postoje veliki broj aglomerata unutar nabora (Slika 62 c), veličine preko 2 mikrona i nepravilnog oblika (sferičnost 4,12). Ultrazvučna deaglomeracija bez pulsiranja pri 300 W daje najbolje rezultate u pogledu deaglomeracije i disperzije nano estica (Slika 62 d): veličine estica / malih aglomerata od 58 nm do 1,45 μm , sa preko 75% ukupnog broja estica / malih aglomerata manjih od 400 nm.

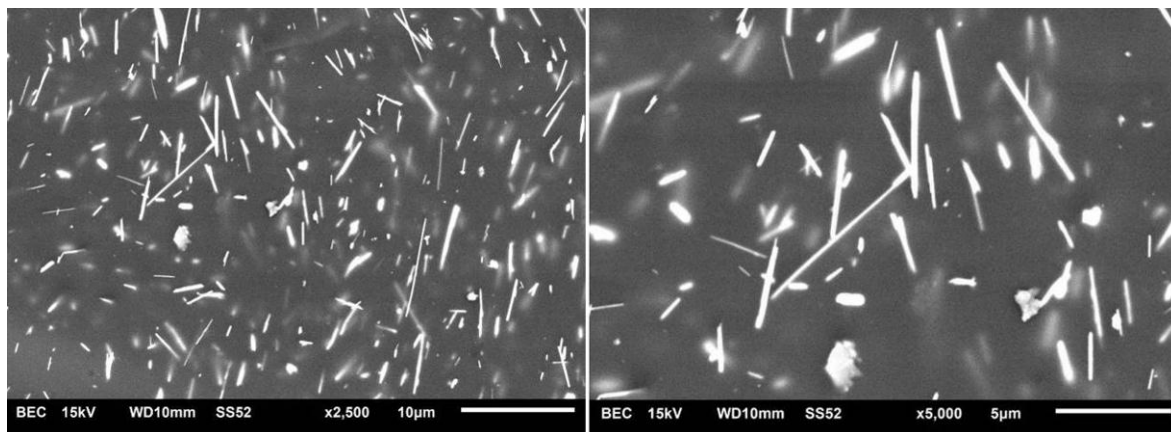
SEM analiza pripremljenih uzoraka ukazuje na bolju distribuciju estica i deaglomeraciju IF-WS₂ u PVB-u za nisku koncentraciju nanopunila.

Slike snimljene s lica tankog filma delimično su mutne, odnosno oblik estica i obrisi njihovih aglomerata nisu sasvim jasni, iz razloga što su estice prekrivene slojem poli(vinil butirala). Zato su posmatrani i preseki tankog filma, gde se jasno uoči avaju ogoljeni aglomerati estica, prikazani na Slici 63. Ovi aglomerati najveći su i najizraženiji za uzorke pripremljene na magnetnoj mešalici, s obzirom da tu nije primenjen ultrazvuk kojim bi se razbili aglomerati.



Slika 63. Aglomerati nano estica IF-WS₂ ó SEM snimak poprečnog preseka uzorka 2% IF-WS₂/PVB pripremljen na magnetnoj mešalici

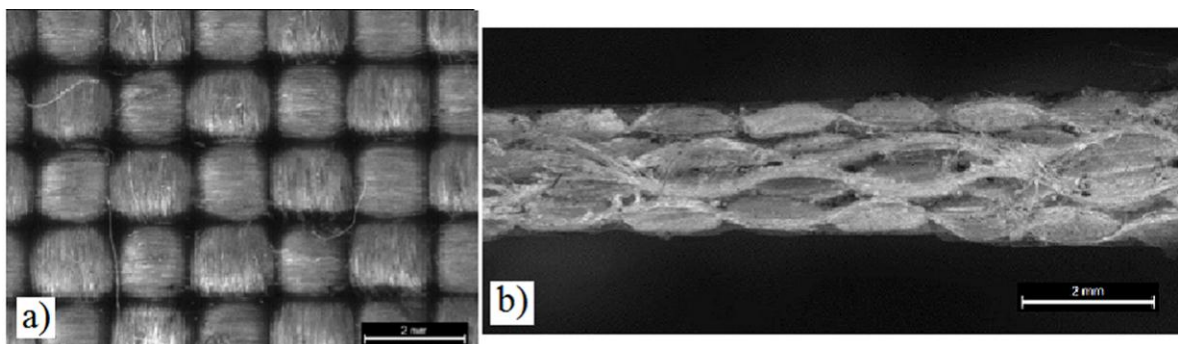
Na Slici 64 prikazani su uzorci tankog filma PVB sa 3 mas.% INT-WS₂ na kojima se uo čava dobra disperzija i odli na deaglomeracija nanocevi volfram disulfida.



Slika 64. SEM snimci tankog filma PVB sa INT-WS₂

4.1.3. Mikroskopski i SEM snimci laminiranih kompozita

Opti kim mikroskopom Leica potvr čena dobra impregnacija i homogenost uzoraka (Slika 65)

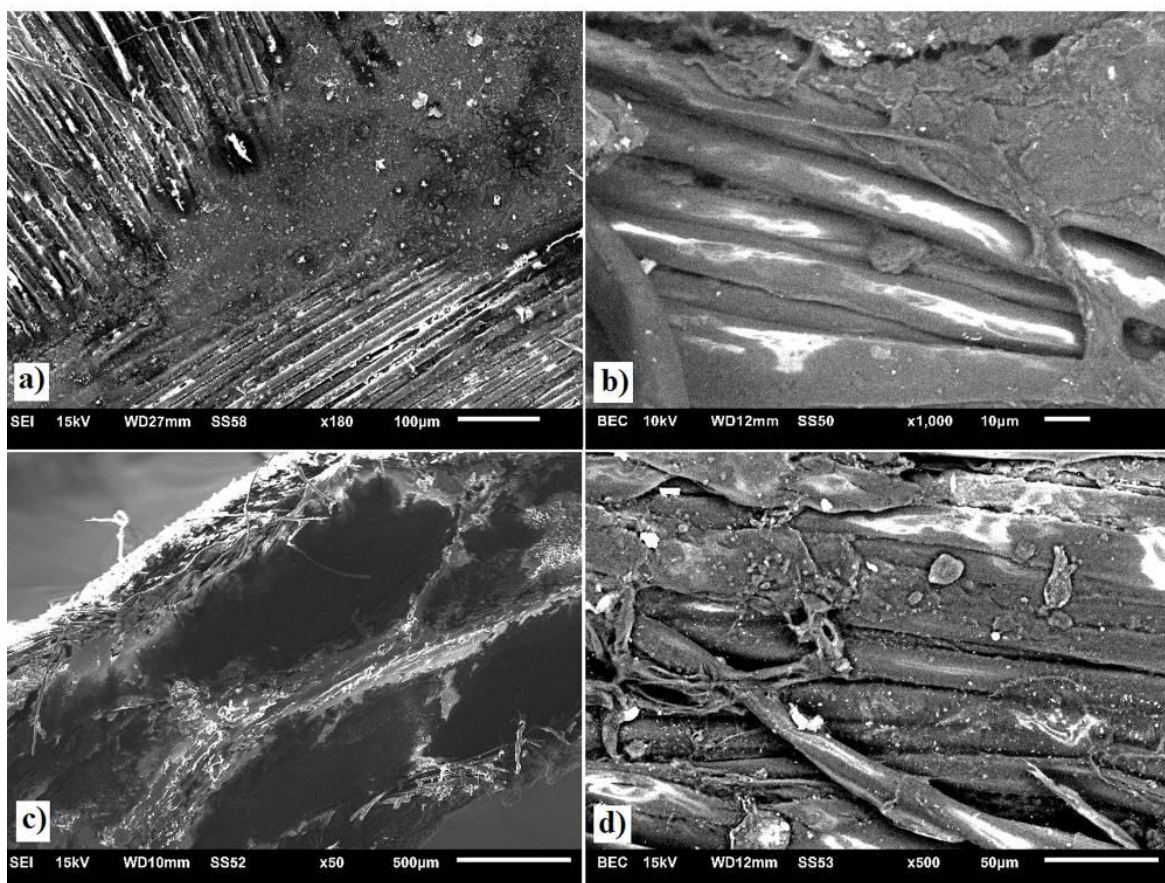


Slika 65. Slika na injena na stereo mikroskopu Leica, uzorak aramid/fenolformaldehid/PVB/1 mas.% IF-WS₂: a) prednja strana, b) popre ni presek laminiranog kompozita

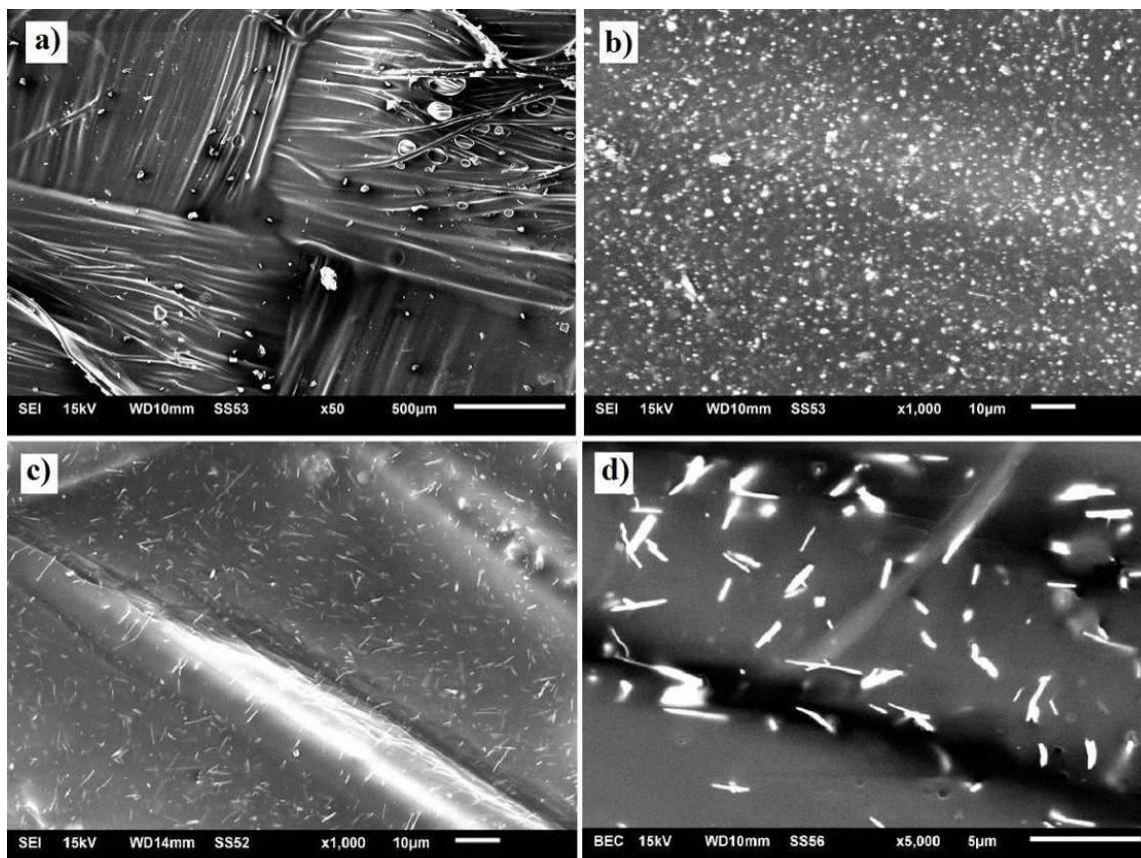
Slike prednje strane i popre nog preseka laminatnog kompozita pokazuju da je aramidna tkanina dobro impregnisana sme–om fenolne smole / PVB / IF-WS₂, da su slojevi dobro sastavljeni bez delaminacije (Slika 63 a i b), –to zna i da su uzorci

kompozitnog materijala uspešno pripremljeni i mogu se koristiti za dalje ispitivanje mehaničkih svojstava.

Na Slici 66 prikazani su SEM snimci 4-slojnog kompozita Heracron aramidne tkanine impregnirane fenolformaldehidom i rastvorom PVB sa 1 mas.% IF-WS₂ koji ukazuju na kvalitetnu impregnaciju aramidne tkanine poli(vinil butiral)om, bez delaminacije, kao i na dobru disperziju nano estica. Na Slici 67 prikazani su SEM snimci laminiranog kompozita sa Prepregom 258 HPP impregniranim rastvorom PVB sa 30 mas.% IF-WS₂ i sa 3 mas.% INT-WS₂ koji takođe ukazuju na kvalitetnu impregnaciju tkanja polimernom matricom, veoma dobru disperziju i deaglomeraciju nanocevi, ali i na prisustvo aglomerata fullerenskih estica, koje je posledica njihove znatno veće koncentracije.

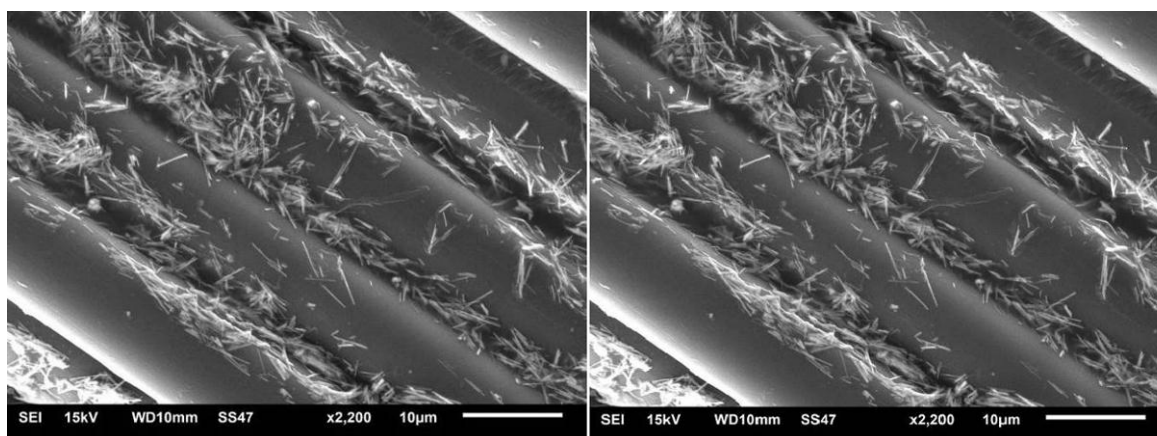


Slika 66. SEM snimci kompozita Aramid/PVB/IF-WS₂

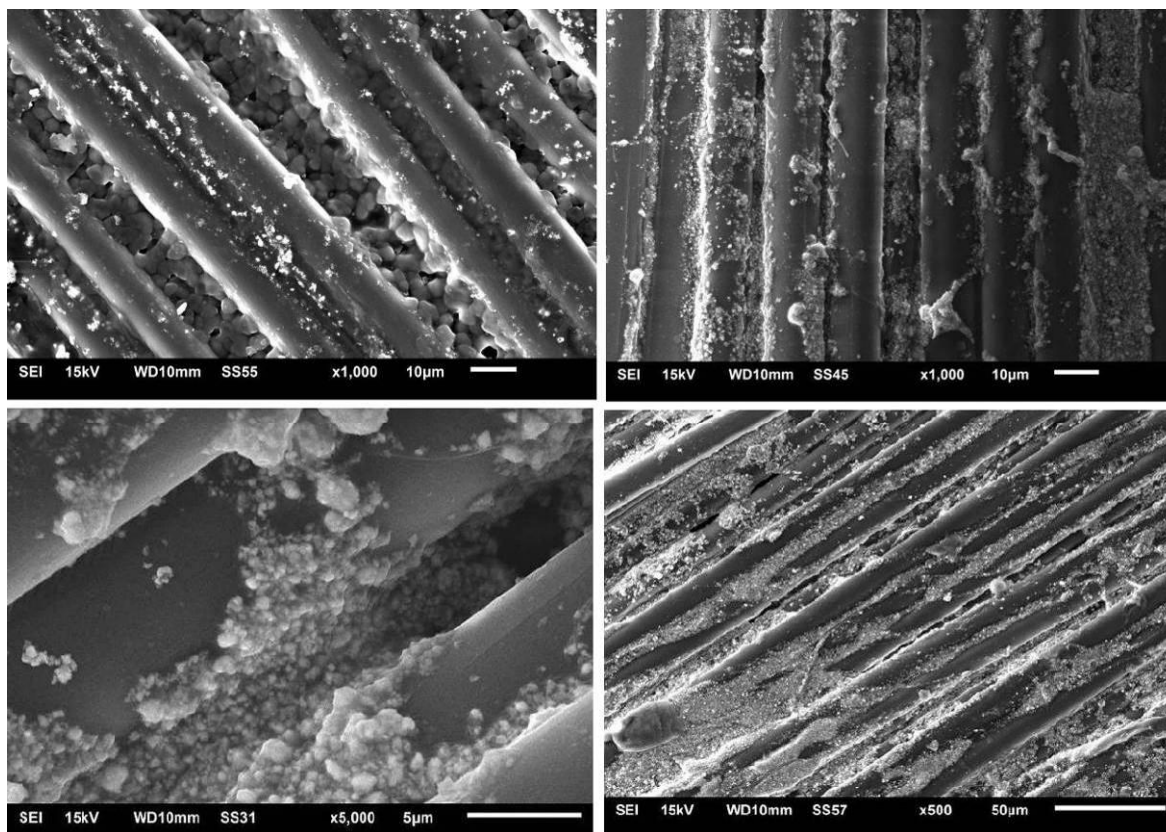


Slika 67. SEM snimci kompozita: a) i b) Aramid/PVB/IF-WS₂, c) i d) Aramid/PVB/INT-WS₂

Kako su sa aramidom za meku balistiku izrađeni uzorci bez PVB, na Slikama 68 i 69 dati su je njihovi snimci na kome se nano estice i nanocevi znatno bolje vide nago kada je prisutan i PVB.



Slika 68. SEM snimci uzorka Aramid/INT-WS₂

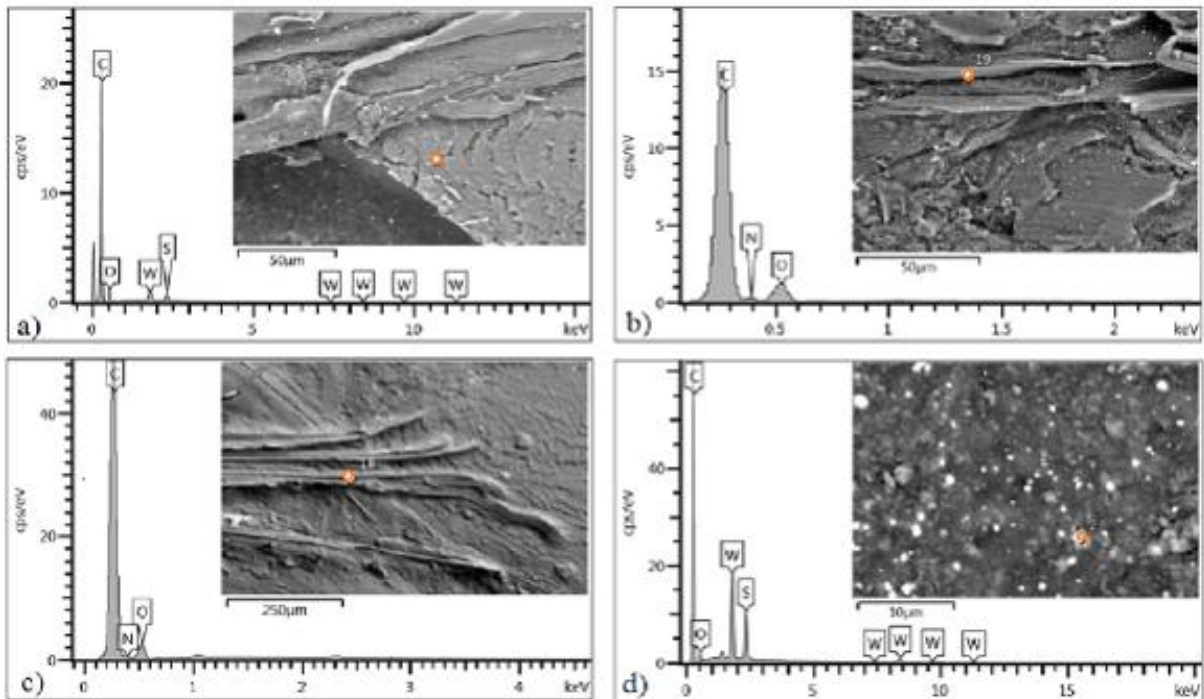


Slika 69. SEM snimci uzorka Aramid/ IF-WS₂

4.1.4. EDS analiza

EDS analizom identifikovane su nano estice u kompozitu (slika 70), kao i aramidna vlakna.

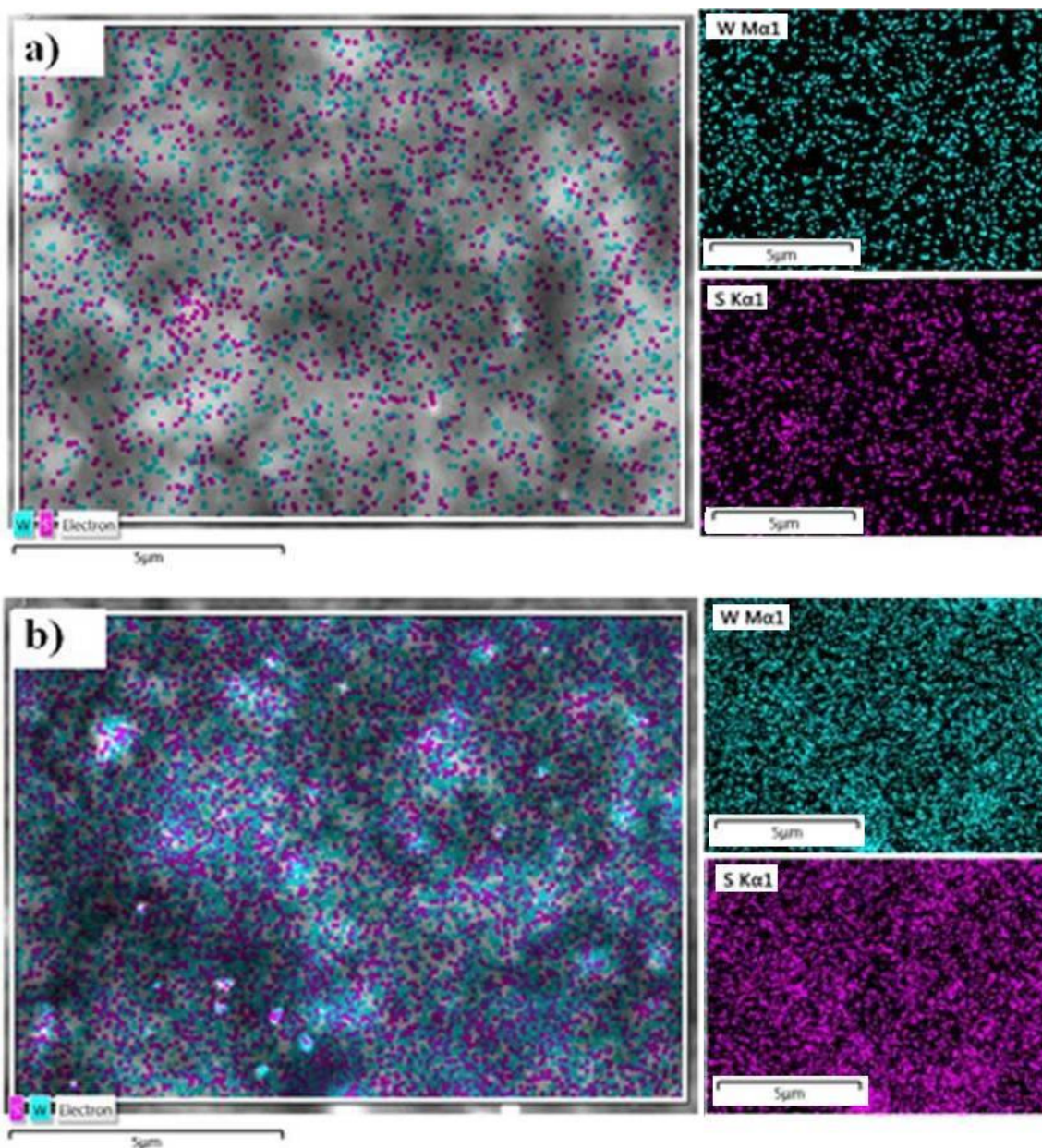
Na Slikama 70 a) i d) jasno se uo čava prisustvo nano estica IF-WS₂, dok Slike 68 b) i c) prikazuju aramidna vlakna, –to je potvr čeno registrovanjem elemenata koji su glavni konstituenti molekula aramida, pored vodonika to su jo – C, N, O (hemijska struktura aramida je ranije data ranije, na Slici 11). PVB (hemijska formula (C₈H₁₄O₂)_n) ne pokazuje druge specifične elemente sem C i O, tako da su njegovi rezultati sjedinjeni/ preklopljeni sa rezultatima za vlakna po pitanju ova dva elementa.



Slika 70. SEM/EDS analiza uzoraka Aramid/PVB/IF-WS₂: Aramid/ PVB/1 mas.% IF-WS₂ (a and b); Aramid/ PVB (c); Aramid/ PVB/2 mas.% IF-WS₂ (d)

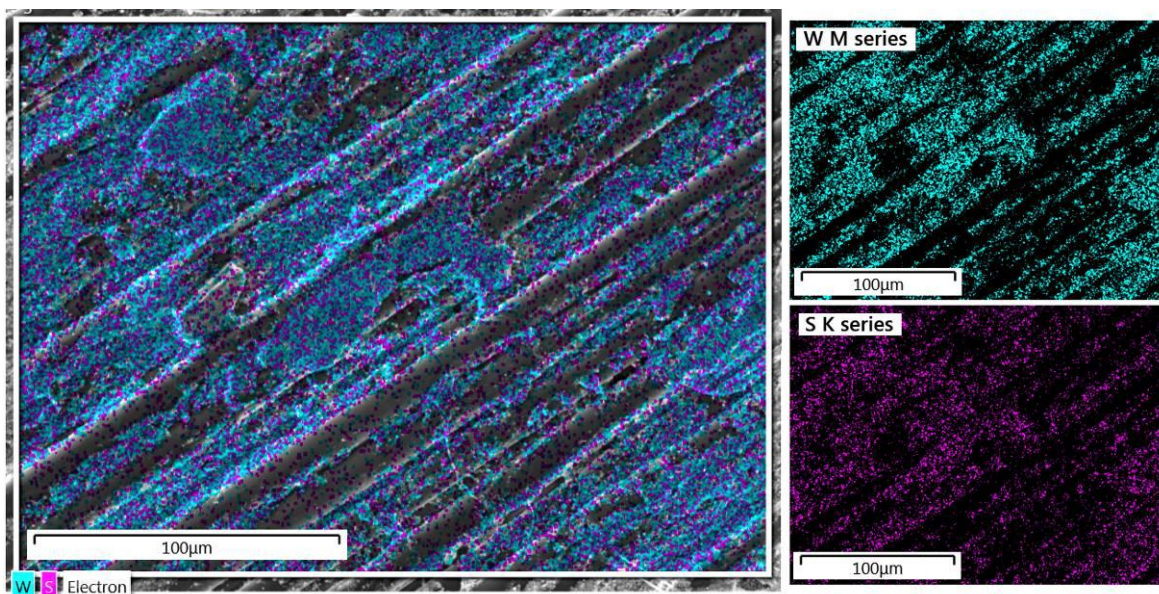
EDS analizom je ispitana distribucija hemijskih elemenata kroz elementarno mapiranje i identifikovane su nano estice i nanocevi volfram disulfida inkorporirane u ispitivanim kompozitima.

Mape elemenata W i S dobijene EDS analizom su date na Slici 71 a i b, zabelelene pri istom uve anju (x10000) za oba uzorka. O igledno je da se uzorcima sa obe koncentracije nano estica postifle veoma dobra disperzija IF-WS₂, ali se uo aava i delimi na aglomeracija koja je izraflenija kod uzorka sa ve im sadrflajem IF-WS₂.



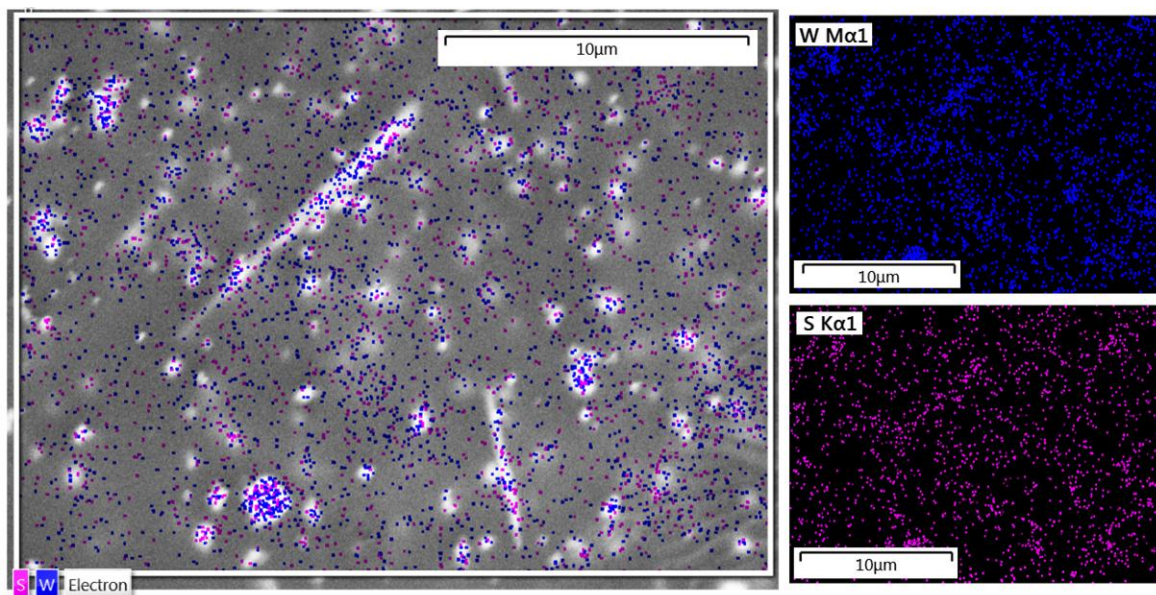
Slika 71. EDS mape W i S, x10000: a) aramid/ff/PVB/1 mas.% IF-WS₂ i b) aramid/ff/PVB/2 mas.% IF-WS₂

Na Slici 72 su prikazane mape elemenata volframa i sumpora, koje potvrđuju ravnomernost impregnacije vlakana rastvorom PVB u kom su dispergovane nano estice.



Slika 72. EDS mape elemenata W i S na delu površine uzorka Aramid/ff/PVB/IF-WS₂

Slika 73 tako e ukazuje da su u sistemu koji sadrži i nano estice i nanocevi obe vrste nanopunioca kvalitetno dispergovane u uzorku. U ovom uzorku tako e se zapaflaju krupni aglomerati fullerenskih nano estica volfram disulfida.

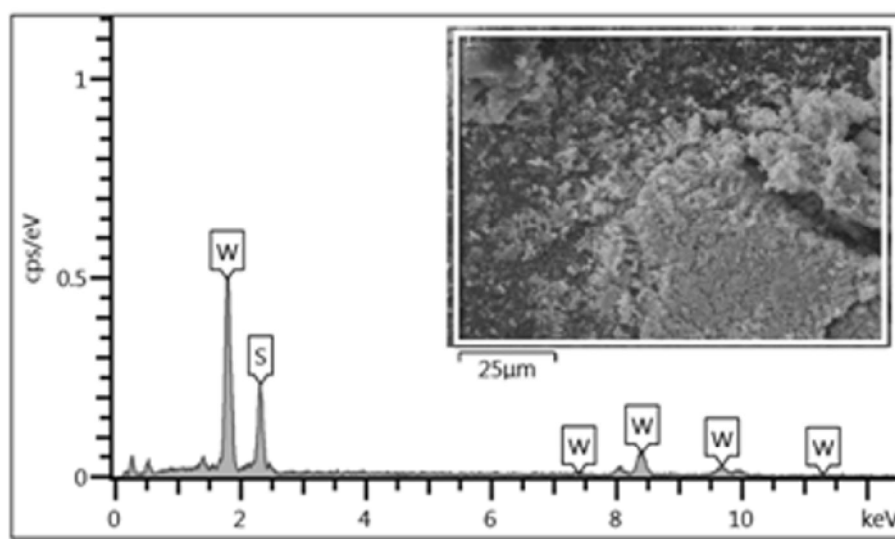


Slika 73. EDS mape W i S na delu površine uzorka Aramid/ff/PVB/IF+INT-WS₂

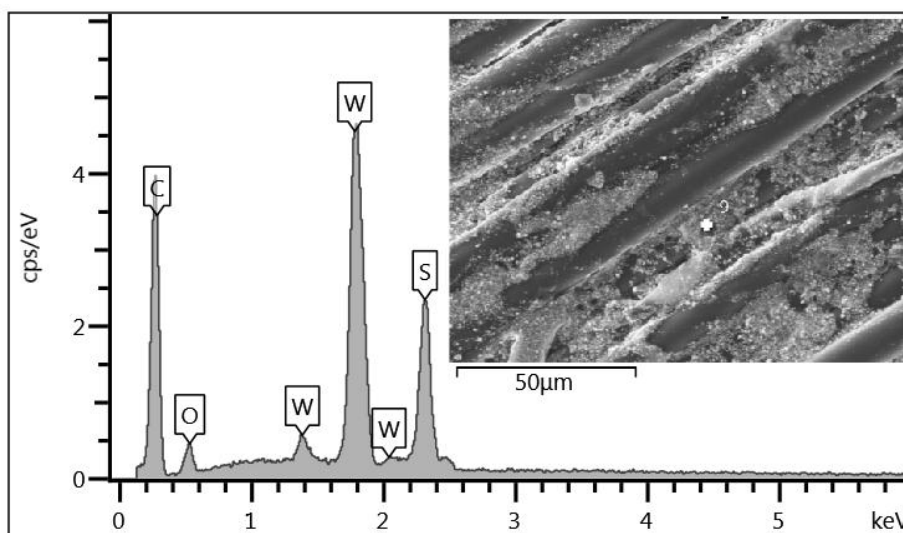
Isklju uju i druge elemente, a zadržavaju i samo W i S mogu e je odrediti odnos njihovog masenog i atomskog procenta [180, 181]. Kako je molekulska masa

volframa približno jednaka 184 g/mol, a sumpora 32 g/mol, onda je odnos ova dva elementa u jedinjenju WS_2 (bilo da su nano estice ili nanocevi u pitanju) jednak $184 : (32 \cdot 2) = 2,875$, ili kada se uzme da zajedno ine 100 mas.%, taj odnos se svodi na 74,2 : 25,8.

EDS signali za W i S u analiziranim delovima površine uzorka (Tabela 13) približno odgovaraju ovom o ekivanom masenom odnosu (Slike 74 i 75), kao i atomskom odnosu 1: 2 (tj. 33,33 : 66,67).



Slika 74. EDS spektar za izabran deo površine uzorka aramid/ff/PVB/1 mas.% IF- WS_2



Slika 75. EDS spektar za izabran deo površine uzorka aramid/ff/PVB/30 mas.% IF- WS_2

Tabela 13. Maseni i atomski odnos W i S dobijeni iz EDS spektra izabranog dela površine uzoraka sa Slike 74 i 75 za kompozit Aramid/ff/PVB/IF-WS₂

Element	Slika 74		Slika 75	
	Maseni udeo %	Atomski udeo %	Maseni udeo %	Atomski udeo %
W	74,06	33,25	75,32	34,73
S	25,94	66,75	24,68	65,27
Ukupno:	100,00	100,00	100,00	100,00

4.2. Rezultati DSC analize

U Tabelama 14-16 date su vrednosti temperatura ostakljivanja registrovanih iz prvog i drugog ciklusa zagrevanja, za tri vrste PVB (različitih molekulskih masa), rastvarane u dva rastvarača.

Tabela 14. T_g za PVB B45H rastvaran u različitim rastvaračima, °C

Brzina zagrevanja, °C/min	PVB prah		PVB/etanol		PVB/2-propanol	
	1. gr.*	2. gr.	1. gr.	2. gr.	1. gr.	2. gr.
5	61,08	70,77	51,46	57,59	42,09	47,94
10	63,60	70,48	54,51	56,83	35,50	47,38
20	66,08	72,70	56,13	53,79	34,76	48,20

gr.* - zagrevanje

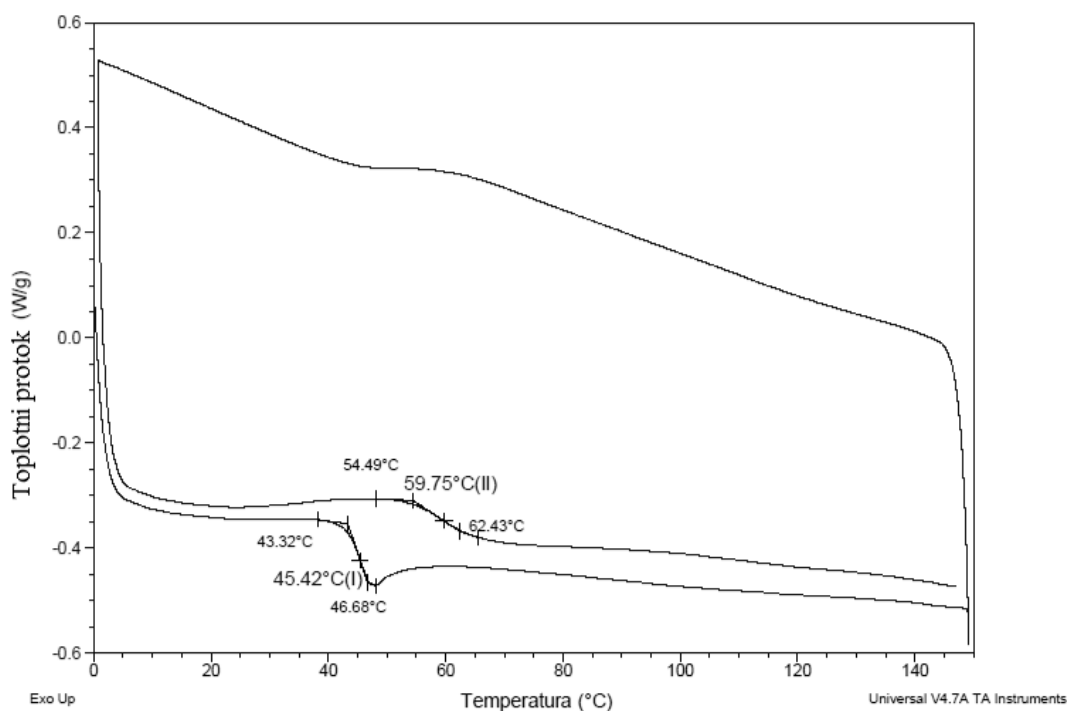
Tabela 15. T_g za PVB B60H rastvaran u različitim rastvaračima, °C

Brzina zagrevanja, °C/min	PVB prah		PVB/etanol		PVB/2-propanol	
	1. gr.	2. gr.	1. gr.	2. gr.	1. gr.	2. gr.
5	58,13	67,02	51,88	58,47	41,61	60,60
10	63,34	66,60	53,59	60,78	45,42	59,75
20	65,32	68,61	58,09	61,62	50,96	57,32

Tabela 16. T_g za PVB B75H rastvaran u razli itim rastvara ima, °C

Brzina zagrevanja, °C/min	PVB prah		PVB/etanol		PVB/2-propanol	
	1. gr.	2. gr.	1. gr.	2. gr.	1. gr.	2. gr.
5	57,44	73,84	50,39	59,48	29,68	36,49
10	56,59	73,89	52,70	64,73	33,25	36,99
20	66,05	75,48	57,97	63,75	37,67	40,84

Uvi a se da postoje zna ajne razlike za isti sistem PVB/rastvara u zavisnosti od toga da li se T_g o itava iz prvog ili drugog ciklusa grejanja, ili kojom se brzinom uzorak zagreva; to je na Slici 76 ilustrovano na primeru uzorka PVB B60H/2-propanol, za zagrevanje uzorka brzinom 10 °C/min.

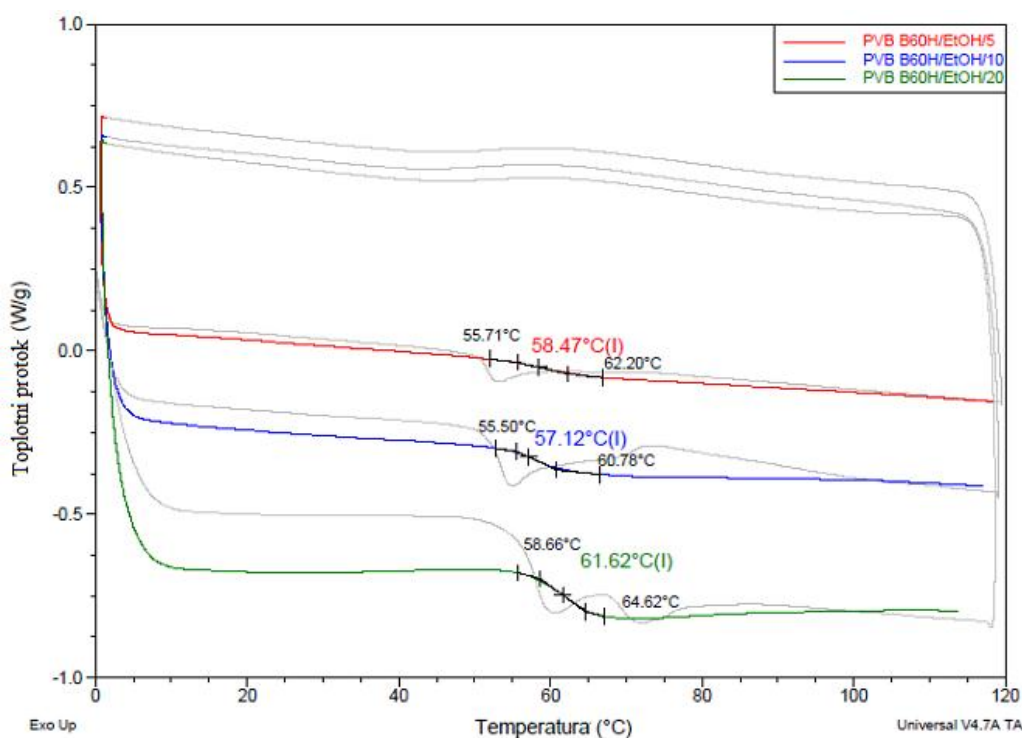


Slika 76. DSC termogrami za I i II ciklus zagrevanja uzorka PVB B60H/2-propanol zagrevan brzinom 10 °C/min

Iz rezultata prikazanih u tabelama, mođe se zaklju iti da su kod svih uzoraka vi-e vrednosti T_g registrovane u drugom ciklusu za sve tri brzine zagrevanja. U drugom zagrevanju PVB rastvoren u 2-propanolu ima najvi-u zabeleflenu T_g pri brzini 5°C/min,

dok isti PVB prah i PVB iz etanola imaju najvišu T_g pri zagrevanju brzinom $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Kada je reč o prvom ciklusu zagrevanja, najviše vrednosti T_g su zabeležene za brzinu zagrevanja $20^\circ\text{C}/\text{min}$, i to za oba rastvarača i sve tri molekulske mase PVB.

Za sve tri brzine zagrevanja uočava se da su uniformnije vrednosti T_g očitane iz drugog ciklusa zagrevanja, dok kod prvog zagrevanja postoji značajnija disperzija rezultata. Zato su u daljem radu vrednosti T_g očitavane iz drugog ciklusa zagrevanja. PVB izliven iz etanola ima međusobno bliske vrednosti T_g zabeležene iz prvog i drugog ciklusa zagrevanja, što ukazuje na to da su za ovaj rastvarač dobijeni reproduktivniji i pouzdaniji rezultati.



Slika 77. DSC termogrami za PVB B60H/EtOH za različite brzine zagrevanja

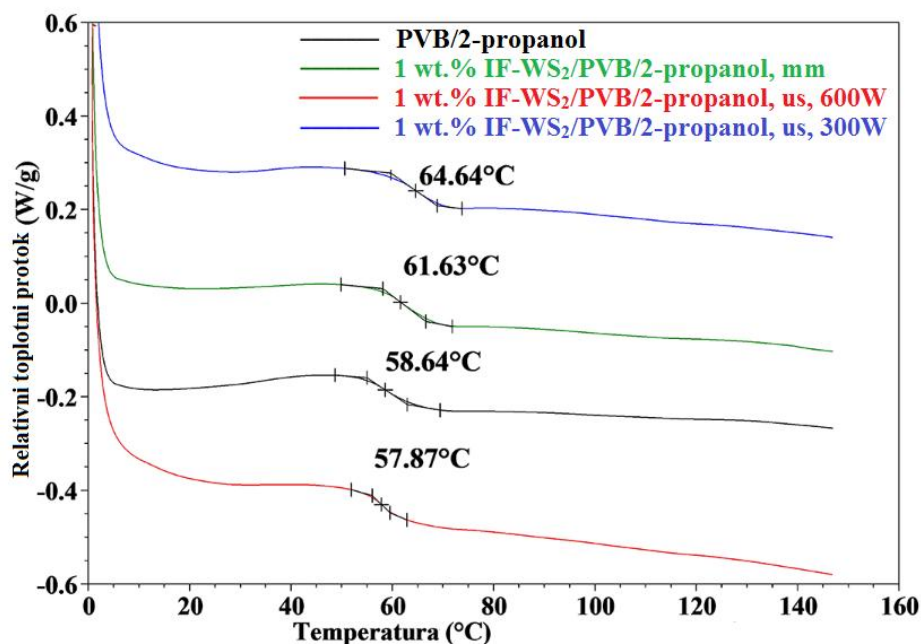
PVB oznake Mowital B60H je odabran za dalji rad zbog povoljne brzine rastvaranja i dobrih DSC rezultata. Pored tri rastvarača za koje je urađena detaljna DSC analiza sa 3 vrste PVB i zagrevanjem na 3 različite brzine, posmatrana je mogućnost rastvaranja PVB i u etilacetatu, metiletilketonu, n-butanolu i 3-metilbutanolu (Tabela 17), pri čemu su temperature ostakljivanja očitane iz 2. zagrevanja, pri brzini $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela 17. T_g za PVB B60H u različitim rastvaračima

Uzorak	T_g , °C
suv PVB prah	66,76
PVB/etanol	60,78
PVB/2-propanol	58,64
PVB/n-butanol	38,25
PVB/etilacetat	31,31
PVB/metiletilketon	32,12
PVB/3-metilbutanol	25,28

Zbog visoke temperature isparavanja 3-metilbutanol i n-butanol nisu se pokazali kao pogodni sa aspekta tehnologije izrade uzoraka s previše dugo traje otparavanje rastvarača a pri izradi tankog filma. Metiletilketon je agresivan rastvarač, koji se vrlo brzo rastvara PVB, rastvara i plastičnu (polipropilensku) posudicu u kojoj se filmovi izlivaju iz rastvarača. Uvija se, dakle, da rastvaranje u metiletilketonu, n-butanolu, 3-metilbutanolu i etilacetatu nepovoljno utiče na temperaturu ostakljivanja PVB, pa su, za sada, za dalji rad odabrani etanol i 2-propanol.

Utjecaj tehnike deaglomeracije IF-WS₂ na T_g ilustriran je termogramima na Slici 78. U Tabelama 18 i 19 su date vrijednosti T_g dobijene DSC analizom uzoraka sa dodatim fullerenskim volfram disulfidom, i analizirani su sa aspekta tehnike deaglomeracije i koncentracije nanoestričnog punioca.



Slika 78. DSC termogrami, II grejanje brzinom 10 °C/min, za PVB rastvaran u 2/propanolu, sa 1 mas.% IF-WS₂ deaglomerisanim razli itim tehnikama

Tabela 18. T_g, °C za razli ite tehnike deaglomeracije IF-WS₂

Uzorak	T _g , °C
1 mas.% IF-WS ₂ /PVB/2-propanol, ms	61,63
1 mas.% IF-WS ₂ /PVB/2-propanol us, 600W	57,87
1 mas.% IF-WS ₂ /PVB/2-propanol us, 300W	64,64
ms - magnetna me- alica, us ó ultrazvu na sonda	

Tabela 19. T_g, °C za razli ite koncentracije IF-WS₂

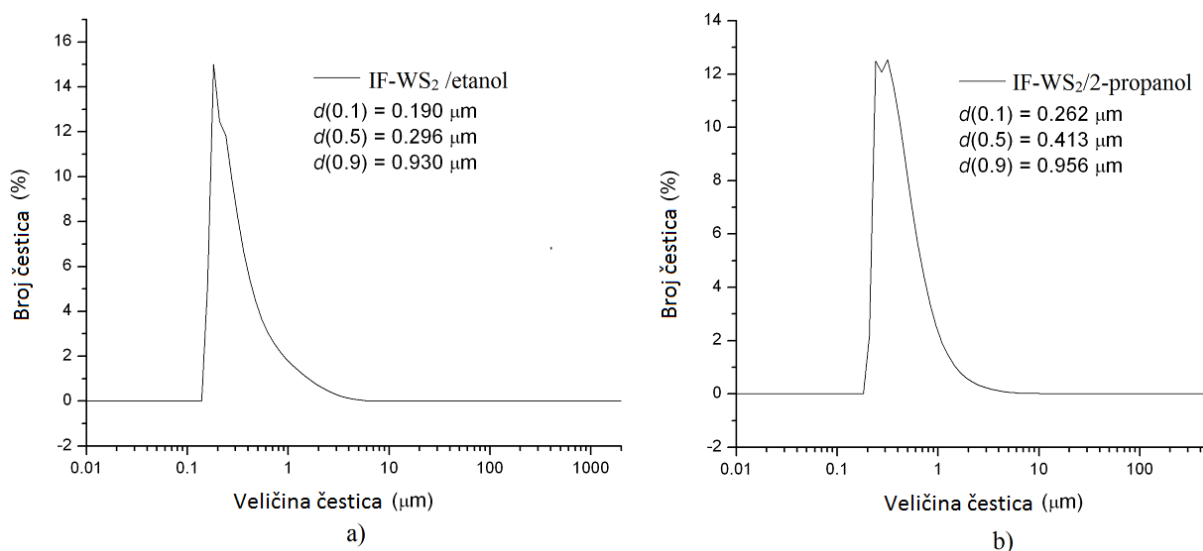
Uzorak	T _g , °C
1 mas.% IF-WS ₂ / PVB/2-propanol us, 600W	57,87
2 mas.% IF-WS ₂ / PVB/2-propanol us, 600W	60,91
1 mas.% IF-WS ₂ / PVB/2-propanol ms	61,63
2 mas.% IF-WS ₂ / PVB/2-propanol ms	62,37
1 mas.% IF-WS ₂ /PVB/etanol us, 300W	61,27
2 mas.% IF-WS ₂ /PVB/etanol us, 300W	67,65

Evidentno je da su najbolji rezultati postignuti ultrazvu nim dispergovanjem na 300 W bez pulsacija, a najl-iji ultrazvu nim dispergovanjem na 600 W sa pulsacijama.

S porastom koncentracije nano estica raste i temperatura ostakljivanja PVB, što je potvrda povoljnog uticaja IF-WS₂ na termalna svojstva materijala kom su dodate.

4.3. Rezultati analize raspodele veličine čestica – PSA

Na Slici 79 su dati dijagrami raspodele veličine nano estica IF-WS₂ u etanolu i 2-propanolu.



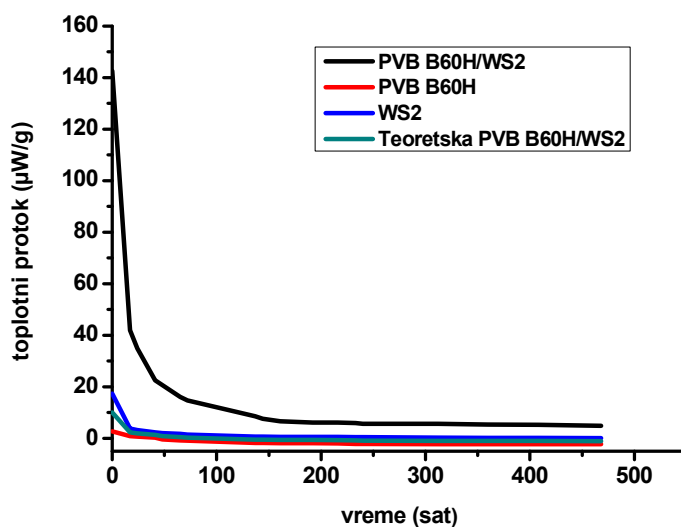
Slika 79. Dijagrami raspodele veličine nano estica IF-WS₂ u: (a) etanolu, (b) 2-propanolu

Dijagrami ukazuju da su estice i dalje aglomerisane u određenoj meri, ali da su aglomerati znatno manje veličine u etanolu. Iz dijagrama se vidi da je u etanolu prečnik 50% estica (d_{50}) 296 nm a u 2-propanolu 50% estica ima prečnik 413 nm.

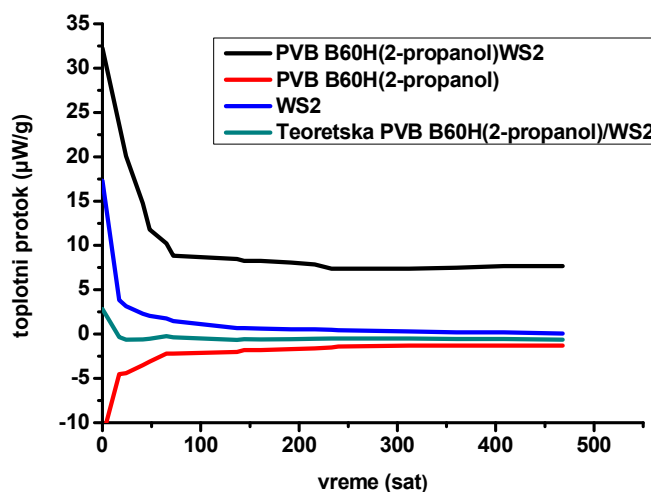
To znači da se mnogo bolja disperzija i uspešnija deaglomeracija nano estica IF-WS₂ postigne u etanolu, pa je efektivnije koristiti ovaj rastvarač radi postizanja homogenosti svojstava kompozita.

4.4. Rezultati mikrokolorimetarskog ispitivanja kompatibilnosti WS₂ sa PVB

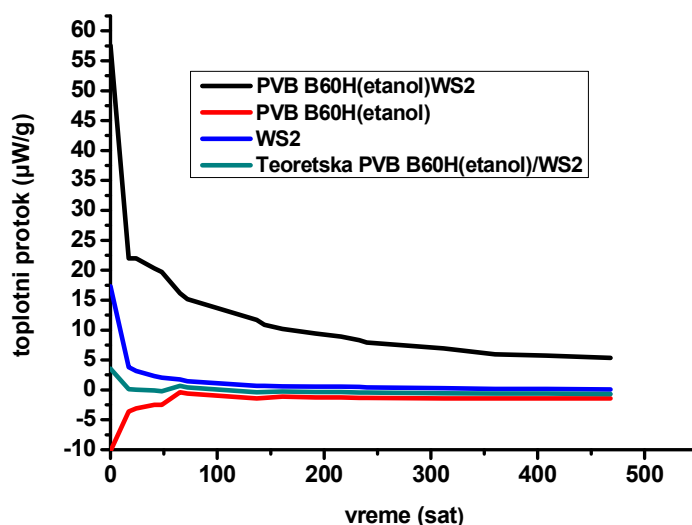
Rezultati individualnih mikrokolorimetarskih merenja za nano estice IF-WS₂, PVB prah, PVB rastvoren u etanolu i 2-propanolu, kao i sme-u IF-WS₂ sa PVB odnosno njegovim rastvorima, u vidu dijagrama registrovanih toplotnih protoka pojedina njih komponentata i njihovih sme-a, kao i računski dobijene teoretske kriva sme-e, dati su na Slikama 80-82.



Slika 80. Krive toplotnog protoka komponentata i mešavine PVB B60H/ IF-WS₂



Slika 81. Krive toplotnog protoka komponentata i mešavine PVB B60H (2-propanol)/ IF-WS₂



Slika 82. Krive toplotnog protoka komponenta i me-avine PVB B60H (etanol)/ IF-WS₂

Kao površina ispod ovih krivih dobijene su vrednosti oslobođene toplotne energije. U Tabeli 20 date su izračunate vrednosti energije za ispitane materijale i smeše, i na osnovu njih izračunate vrednosti koeficijenta kompatibilnosti/ relativne interakcije, D.

Tabela 20. Vrednosti oslobođene toplotne energije i koeficijenti kompatibilnosti ó mikrokalorimetrijski rezultati za PVB B60H/IF-WS₂

Uzorak		Oslobođena energija, J/g	Koeficijent kompatibilnosti, D
1	PVB prah	2,78	6,13
	IF-WS ₂	1,77	
	PVB prah/ IF-WS ₂	19,96	
2	PVB /etanol	2,72	8,11
	IF-WS ₂	1,77	
	PVB/etanol/ IF-WS ₂	18,21	
3	PVB /2-propanol	3,36	8,77
	IF-WS ₂	1,77	
	PVB/2-propanol/ IF-WS ₂	15,73	

Poređenjem teoretske i eksperimentalno dobijenih krivih toplotnog protoka, kao i razlika u mehaničkim svojstvima, uočeno je da je vrednost D za IF-WS₂ u smešama sa istim PVB bliska vrednosti D za PVB rastvoren u etanolu nego vrednosti D za PVB rastvoren u 2-propanolu. Takođe se može uočiti da su vrednosti oslobođene energije veoma slične za PVB prah i za PVB rastvoren u etanolu, dok postoji značajna razlika između vrednosti oslobođene energije za PVB prah i PVB rastvoren u 2-propanolu.

Na osnovu ovih zapažanja, kao i rezultata PSA i DSC, može se zaključiti da je prikladniji rastvarač etanol. Stoga, u daljem eksperimentalnom radu je korišćen ovaj rastvarač, odnosno nanoestice volfram disulfida su inkorporirane u sistem PVB/etanol. Ovo ispitivanje nije potrebno raditi i za INT-WS₂ jer je ovde u pitanju hemijska kompatibilnost jedinjenja volfram disulfida i poli(vinil butirala), na koju ne bi uticala fizička struktura estica.

4.5. Rezultati nanoindentacije i testa nanogrebanja

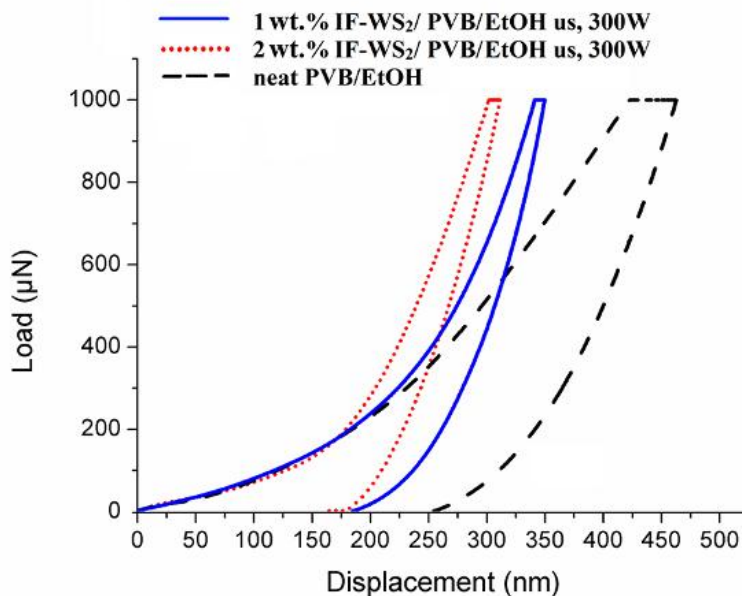
Rezultati nanoindentacije su poređeni i diskutovani sa aspekta koncentracije nanoestica volfram disulfida i sa aspekta tehnike deaglomeracije. Rezultati su dati u Tabeli 21. Standardna devijacija je takođe data kako bi se sagledala greška merenja.

Tabela 21. Rezultati nanoindentacije: vrednosti E_r , H i odnos E_r/H za ispitane uzorke u funkciji koncentracije i tehnike deaglomeracije IF-WS₂

Uzorak	E_r , GPa \pm St.dev	H, GPa \pm St.dev	E_r/H
PVB/EtOH	$3,84 \pm 0,49$	$0,22 \pm 0,04$	17,5
1 mas.% IF-WS ₂ /PVB/ EtOH, ms	$3,86 \pm 1,17$	$0,26 \pm 0,13$	14,8
1 mas.% IF-WS ₂ /PVB/ EtOH, us, 600W	$4,28 \pm 0,32$	$0,21 \pm 0,02$	20,4
1 mas.% IF-WS ₂ /PVB/ EtOH, us, 300W	$7,31 \pm 0,37$	$0,47 \pm 0,02$	15,6
1 mas.% IF-WS ₂ /PVB/ EtOH, ms	$4,40 \pm 0,54$	$0,29 \pm 0,05$	15,2
1 mas.% IF-WS ₂ /PVB/ EtOH, us, 600W	$4,52 \pm 0,59$	$0,19 \pm 0,05$	23,8
1 mas.% IF-WS ₂ /PVB/ EtOH, us, 300W	$8,54 \pm 0,42$	$0,59 \pm 0,07$	14,5

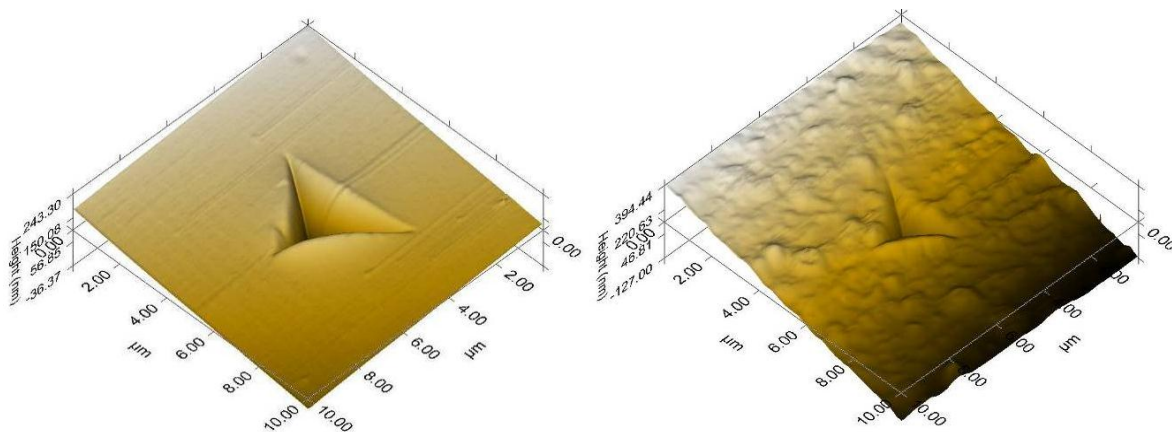
Kao što je otkriveno, uzorci sa dodatim nano esticama pokazali su poboljšanje u vrednostima redukovanog modula elastičnosti i indentacione tvrdoće. E_r i H su pokazali značajan porast sa povećanjem koncentracije nanopunioaca. Međutim, u slučaju deaglomeracije estica ultrazvučnom sondom sa pulsacijama na 600 W, pokazalo se suprotno. Vrednosti E_r and H su najviše za uzorke kod kojih su estice ultrazvučno dispergovane na 300 W bez pulsacija, a najniže na 600 W sa pulsacijama. Višestruko nano estica ima povoljan uticaj na uzorke pripremljene prvom i trećom tehnikom, ali negativan na uzorke pripremljene drugom tehnikom, ultrazvuk sa pulsacijama, gde dodatak punioaca umanjuje mehaničku otpornost materijala.

Krivice zavisnosti napon od deformacija (udubljenje) dobijene kao rezultat nanoindentacije za uzorke PVB rastvaran u etanolu, za kompozite 1 mas.% IF-WS₂/PVB/EtOH i 2 mas.% IF-WS₂/PVB/EtOH (ultrazvučno dispergovane na 300 W) date su na Slici 83. Poboljšanje E_r iznosi 90,4% za 1 mas.% dodatog nanopunioaca, a 122,4% za 2 mas.% nanopunioaca. Za H , poboljšanje je još značajnije: 113,6% za 1 mas.% i 168,2% za 2 mas.% nano estica dodatih u PVB rastvoren u etanolu.



Slika 83. Zavisnosti napon od deformacija za uzorke sa različitom koncentracijom IF-WS₂ ultrazvučno dispergovane na 300 W

In-situ slike indentacionog otiska u filmu PVB rastvaranom u etanolu i kompozita 2 mas.% IF-WS₂/ PVB/EtOH, ultrazvu no dispergovanog na 300 W data je na Slici 84.



Slika 84. In-situ slika otiska sa nanoindentera: levo PVB, desno PVB/IF-WS₂

Iz slike se vidi izostanak tzv. "pile-up" formacija i mikroprslina oko jasnog otiska plasti ne deformacije. To ukazuje da je test nanoindentacije uspešno izveden. Sa slike je očigledno da dodatak IF-WS₂ utiče na povećanje indentacione tvrdoće i povećanje hrapavosti površine materijala. R_q hrapavost, ili "Root mean-squared" - RMS, određena je nanoindentacijom [182-184] i za čist PVB rastvoren u etanolu iznosi 5,203 nm, a za kompozit 2 mas.% IF-WS₂/PVB/EtOH R_q hrapavost iznosi 37,533 nm.

Odnos E_r/H determiniše udeo plastičnosti u kontaktnom regionu. Za metale i keramičke materijale tipična vrednost ove veličine je oko 100 ili veća, dok za polimere iznosi oko 10 [185]. Posledično, deformacija na kontaktu je plastična. Sile trenja su pretežno adhezione, deformacione i histerezis je elastičan. Adhezioni odgovor kod polimera rezultat je slabih veza kao što su Van der Waalove sile i vodonične veze, koje su odgovorne i za koheziju između polimernih lanaca unutar materijala. Odnos E_r/H ima najnižu vrednost za uzorke pripremljene ultrazvučnom deaglomeracijom na 300 W, a najviše vrednosti na 600 W. Nema značajne razlike u vrednosti odnosa E_r/H uzoraka sa 1 mas.% i 2 mas.% IF-WS₂: ove vrednosti su blago višje za veće koncentracije nanoestica koje su dispergovane magnetnom metodom i ultrazvučnom na 600 W, a suprotno je za slučaj ultrazvučnog dispergovanja na 300 W. Najniža vrednost E_r/H zabeležena je za uzorak sa 2 mas.% IF-WS₂.

Test nanogrebanja izveden je prvo pomeranjem vrha indentera u jednom smeru, a potom u suprotnom, do startne pozicije, tako da su registrovane dve vrednosti koeficijenta trenja: μ_1 iz prvog grebanja, tj. scratch-a i μ_2 iz drugog. Vrednosti koeficijenta trenja, $\mu = LF/NF$ (N_1/N_2), za oba smera, date su u tabeli 22.

Tabela 22. Koeficijenti trenja dobijeni nanogrebanjem u funkciji koncentracije i tehnike deaglomeracije IF-WS₂

Uzorak/tehnika deaglomeracije	Koeficijenti trenja	
	μ_1 ($\mu N/\mu N$)	μ_2 ($\mu N/\mu N$)
PVB/EtOH	0,53-0,56	0,47-0,50
1 mas.% IF-WS ₂ / PVB/EtOH, mm	0,48-0,50	0,45-0,47
2 mas.% IF-WS ₂ / PVB/EtOH, mm	0,42-0,45	0,39-0,41
1 mas.% IF-WS ₂ /PVB/EtOH, us 600W	0,38-0,41	0,51-0,53
2 mas.% IF-WS ₂ /PVB/EtOH, us 600W	0,37-0,39	0,50-0,51
1 mas.% IF-WS ₂ /PVB/EtOH, us 300W	0,35-0,37	0,36-0,37
2 mas.% IF-WS ₂ /PVB/EtOH, us 300W	0,27-0,31	0,26-0,30

Frikciono ponašanje PVB/IF-WS₂ nanokompozita je analizirano sa aspekta koncentracije nanopunioca i metode deaglomeracije estica.

Smanjenje koeficijenta trenja uoava se za sve uzorke sa volfram disulfidom, ali najizraženije je za uzorke kod kojih su nano estice ultrazvučno dispergovane na 300 W. Sa veim udelom nano estica smanjuje se koeficijent trenja. U drugom prolazu indentera, tj. u povratnom scratch-u koeficijent trenja ima niže vrednosti, sem u slučaju uzoraka ultrazvučno dispergovanih na 600 W sa pulsacijama, kod kojih je suprotno.

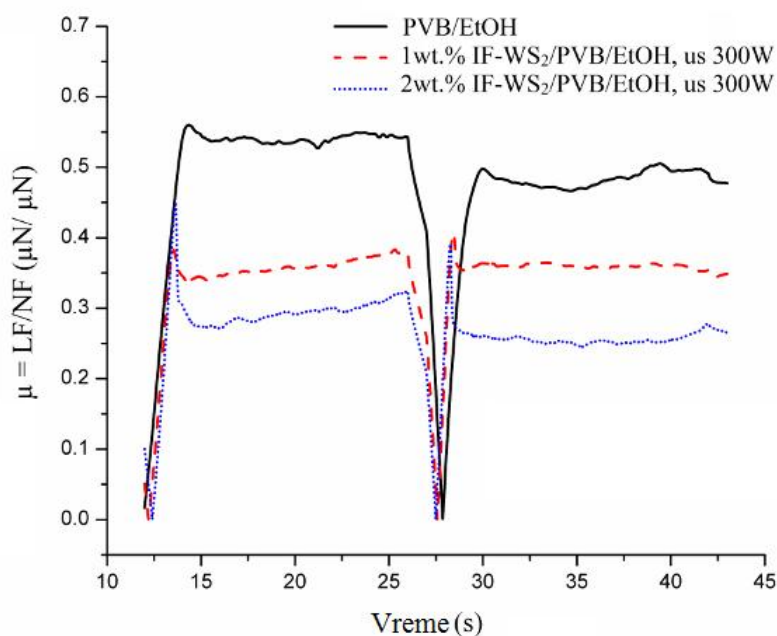
Za PVB rastvaran u etanolu, za uzorak sa 1 mas.% nano estica postignuto je smanjenje koeficijenta trenja za 10,1% u prvom prolazu indentera i za 15,6% u povratnom prolazu. Za uzorak pripremljen istom metodom sa 2% nano estica smanjenje koeficijenta trenja u prvom prolazu je 20,2% i 26,6% u drugom.

Za ultrazvučnu disperziju na 600 W takođe je uočeno smanjenje koeficijenta trenja u oba smera, i to 27,5% za PVB sa 1 mas.% IF-WS₂, i 30,3% sa 2 mas.% IF-WS₂. Za isti PVB rastvoren u etanolu vrednost μ_1 je blago niža od vrednosti μ_2 . Ova razlika u

vrednosti koeficijenta trenja u dva smeru verovatno je posledica nabora i aglomerata nano estica.

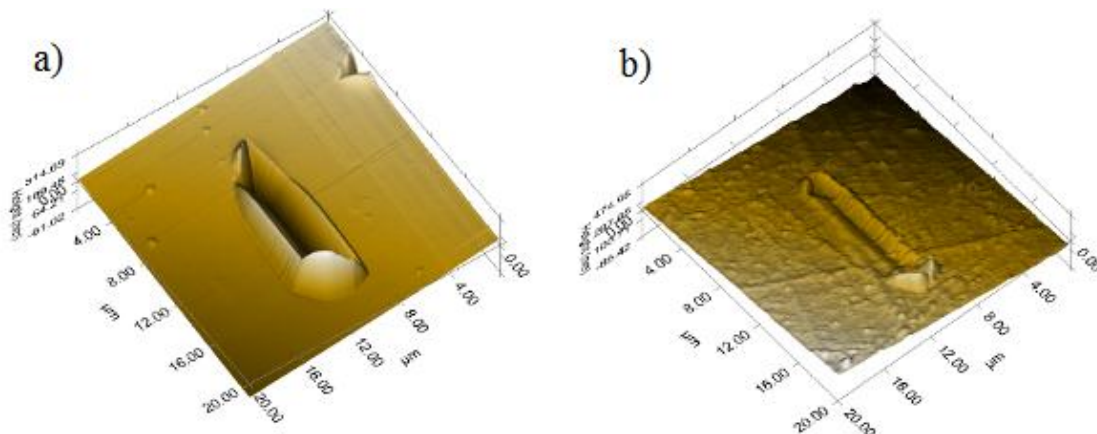
Test nanogrebanja ("scratch" test) ukazuje da dodatak IF-WS₂ i metoda ultrazvu ne deaglomeracije na 300 W najpovoljnije uti u na smanjenje koeficijenta trenja. Za uzorak sa 1 mas.% of estica koeficijent trenja je smanjen približno 34% u oba smeru izvo enja testa, a za uzorak sa 2 mas.%, smanjenje iznosi 48%. Približno jednake vrednosti koeficijenata trenja u oba smeru kod uzoraka ultrazvu no dispergovanih na 300 W ukazuju na to da su estice dobro dispergovane i deaglomerisane, pa obezbe uju pouzdanu otpornost na trenje.

Na Slici 85 izdvojeni su najbolji postignuti rezultati: 1 mas.% i 2 mas.% IF-WS₂/PVB/EtOH ultrazvu no dispergovani na 300 W u pore enju sa istim PVB iz rastvora u etanolu: zavisnost koeficijenta trenja u vremenu, gde prvi deo krivih predstavlja prvi trag nanogrebanja - "scratch", izme u 10. i 25. sekunde, a drugi "scratch", u suprotnom smeru, je deo krivih od 30. do 45. sekunde.



Slika 85. Dijagrami μ -t za PVB rastvoren u etanolu sa ultrazvu no dispergovanim IF-WS₂ na 300 W

Na Slici 86. je dat in-situ snimak otisaka nakon testa za uzorke PVB rastvaran u etanolu i kompozit 2 mas.% IF-WS₂/ PVB/EtOH (ultrazvu no dispergovan na 300 W).



Slika 86. In-situ snimak otisaka nakon testa nanogrebanja za uzorke PVB/EtOH (a) i 2 mas.% IF-WS₂/ PVB/EtOH (b)

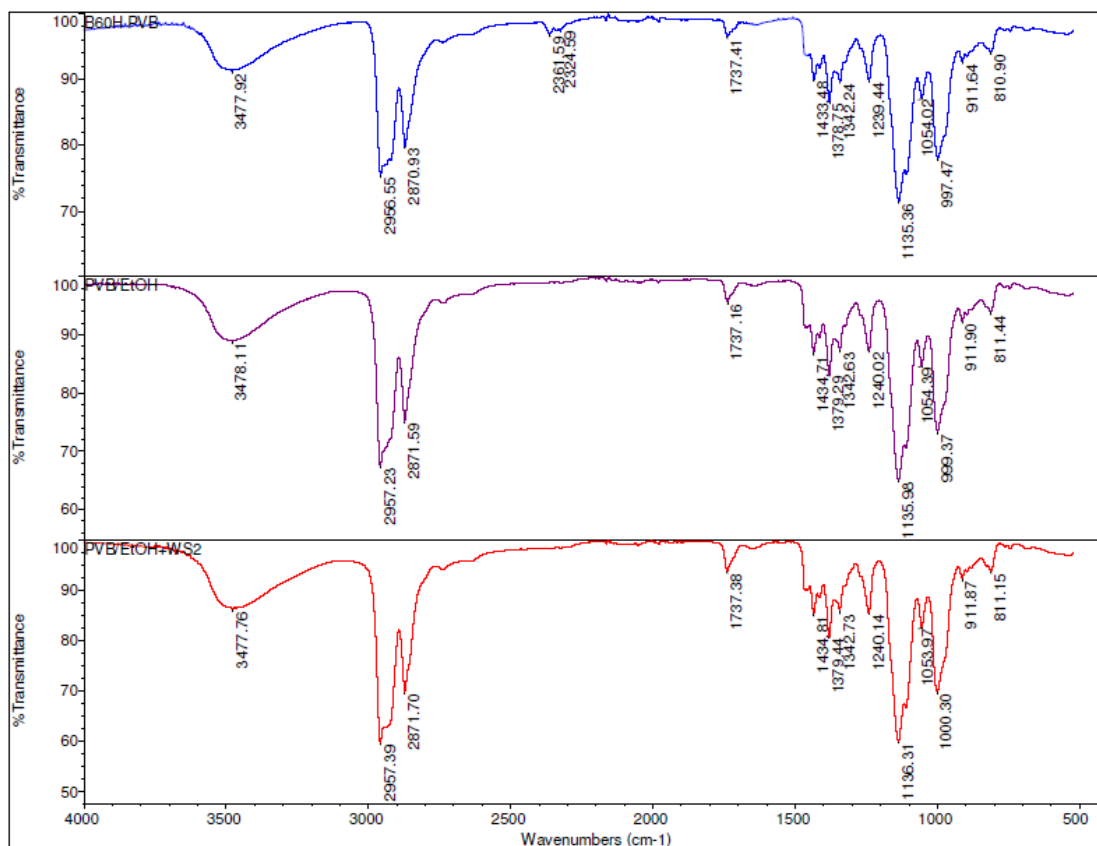
Prime uje se da je otisak uzorka bez nano estica znatno izrafleniji, –to zna i da je kompozit sa nanopuniocem otporniji na trenje i habanje.

Posmatraju i dobijene rezultate, mofle se zaklju iti da dodatak male koli ine IF-WS₂ zna ajno uti e na pobolj–anje indentacionih karakteristika i na frikciono pona–anje materijala, pa se dobijeni kompozit mofle primeniti u vidu prevlaka i materijala sa dobrim anti-habaju im i anti-frikcionim svojstvima.

4.6. Rezultati FTIR analize

FTIR analizom pojedina nih komponenata i njihovih sme–a/kompozita, mofle se ste i uvid u interakcije me u komponentama kompozita. Pristupom korak-po-korak uvi aju se uzro no-posledi ne veze izme u strukture i svojstava materijala. Vafno je naglasiti da je p-aramid u balisti kim kompozitima zapravo strukturni element sa ograni enim mogu nostima hemijske interakcije, svedenim pretefno na slabe fizi ke veze (Van der Valsove, elektrostaticke i -veze).

FTIR spektri za uzorak istog PVB B60H u prahu, PVB filma dobijenog izlivanjem iz etanola, i filma PVB/EtOH/2 mas.% IF-WS₂ dati su uporedo na Slici 87.



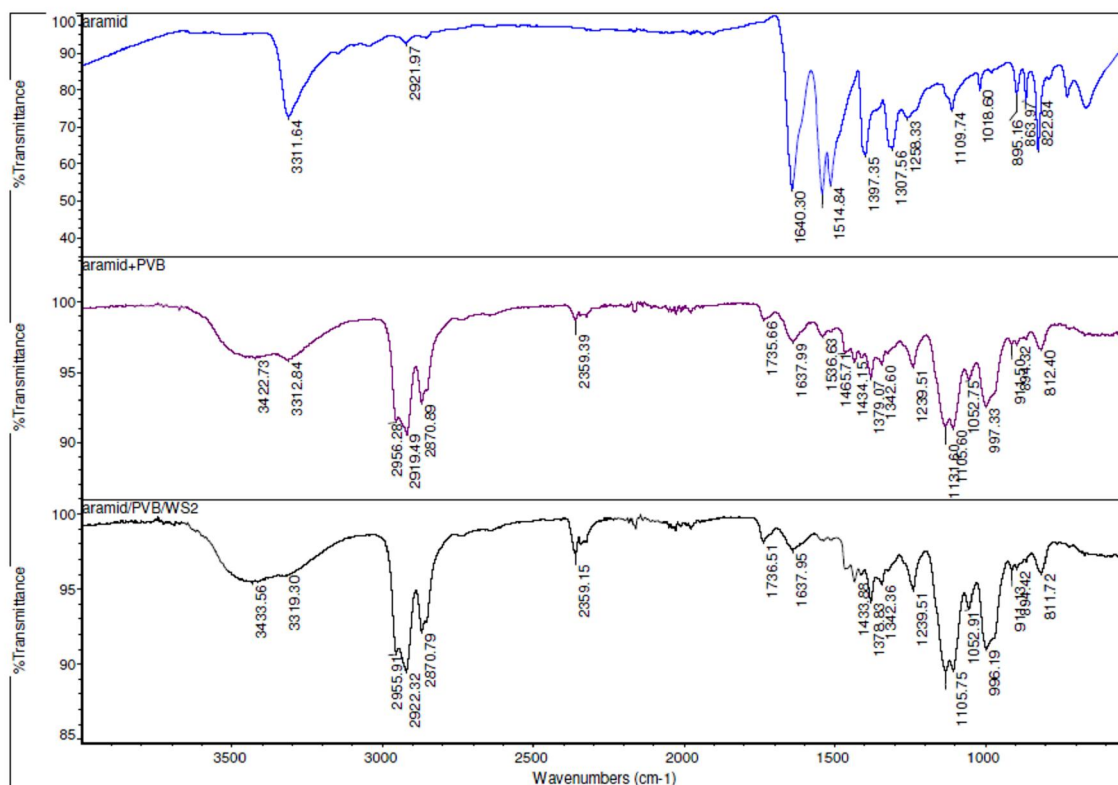
Slika 87. FTIR spektri istog PVB u prahu, filmova PVB i PVB/2 mas.% IF-WS₂

Iz FTIR spektara za PVB prah i PVB film dobijen izlivanjem iz etanola zaključuje se da nema interakcije između u ovom polimera i rastvarača, s obzirom da se u ovaj avaju isti pikovi. Ovom analizom potvrđena je inertnost volfram disulfida, odnosno nepostojanje hemijske reakcije između u WS₂ i PVB, s obzirom da na spektru PVB filma sa volfram disulfidom nema novih pikova koji već nisu u ovi na prethodna dva spektra.

Na sva tri spektra sa Slike 87 prisutni su pikovi karakteristični za hemijsku strukturu PVB: u ova se pik na oko 3478 cm⁻¹, koji odgovara istezanju OH grupe. Prisutnost ovog pika ukazuje na različite vodonične veze između u OH segmentima u polimernim lancima. Ove veze uzrokuju distribuciju vibracija u oblasti 3000-3700 cm⁻¹. Slobodne OH grupe, s druge strane, nisu obuhvaćene vodoničnim vezama, rezoniraju u uskim frekventnim regionima, i karakteristični su ih ovi tri pikovi. Pikovi na 2957 cm⁻¹ i 2871

cm^{-1} odgovaraju asimetričnim i simetričnim vibracionim istezanjima CH_2 i CH_3 grupa. Pikovi na 1737 cm^{-1} odgovaraju vibracionim istezanjima estarske grupe $\text{C}=\text{O}$, dok trake na 1240 i 1136 cm^{-1} odgovaraju valentnim vibracijama estarske grupe $\text{C}-\text{O}$ preklapljene sa cikličnim etarskim skeletom. Dodatni pik za $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ vibraciono istezanje uoava se u području od $997-1000 \text{ cm}^{-1}$. Pik veoma slabog intenziteta uoava se na oko 2360 cm^{-1} posledica je kisele sredine u kojoj je sintetisan poli(vinil butiral).

Na Slici 88 su dati spektri za istu aramidnu tkaninu, aramidnu tkaninu impregnisanu poli(vinil butiralom), i aramidnu tkaninu impregnisanu rastvorom PVB/ WS_2 .



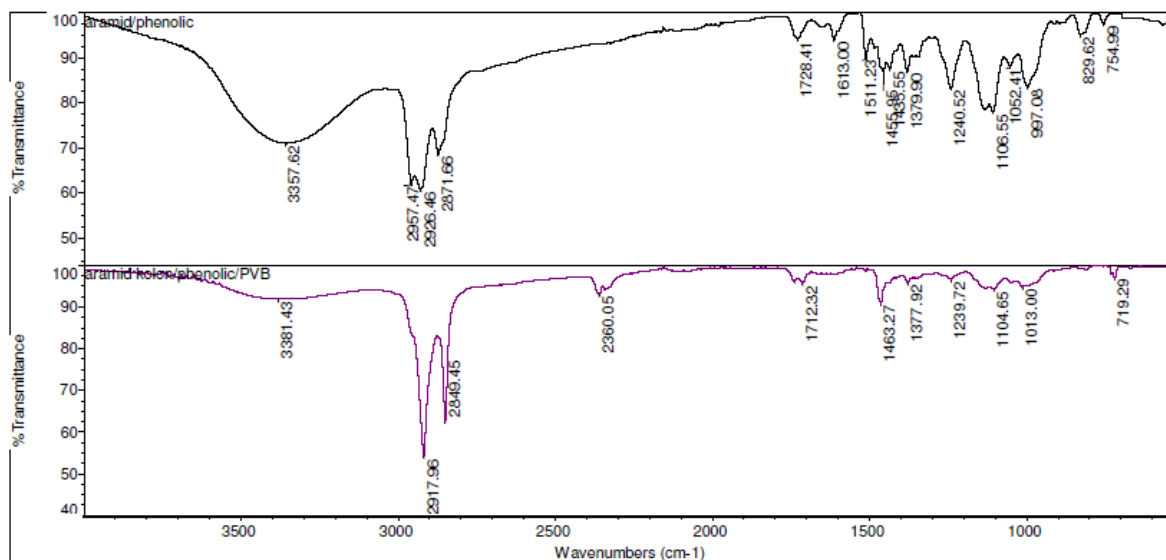
Slika 88. FTIR spektri za istu aramidnu tkaninu, aramidnu tkaninu impregnisanu fenolformaldehidnom smolom i PVB, i aramidnu tkaninu impregnisanu fenolformaldehidnom smolom i rastvorom PVB/ WS_2

Na FTIR spektru p-aramidne tkanine uoavaju se pikovi karakteristični za hemijsku strukturu molekula p-aramida. Pik na 3311 cm^{-1} koji odgovara istezanju NH , blago je pomeren na niže vrednosti usled vodonične veze između visoko-orijentisanih

polimernih lanaca dufl ose vlakana. Na poziciju pika zna ajan uticaj ima trans konfiguracija amidne grupe u poli(p-fenilen tereftalamidu), koja omogu uje jaku vodoni nu vezu izme u karbonilnog kiseonika i vodonika iz veze N6H. Identifikovani su vibracioni pikovi amidne grupe: na oko 1640 cm⁻¹ pik koji odgovara C=O vibracionom istezanju preklopljenom sa C=C istezanjem; zatim pik na oko 1514 cm⁻¹ koji odgovara kombinovanom N6H savijanju i C6N istezanju, i pik na 1307 cm⁻¹ koji odgovara valentnim C6N vibracijama udrufenim sa N6H vibracijama. Pik na 822 cm⁶¹ odgovara C6H vibracijama van ravni aromatskog prstena (aromatskoj para supstituciji).

Iz spektra uzorka aramidna tkanina/fenolformaldehidna smola/PVB izuzev karakteristi nih pikova za konstituente, mogu se uo iti trake povezane sa supstuisanim prstenovima na oko 1239 i 812 cm¹. Druga razlika u odnosu na pojedina ne komponentete i umrefen polimer je pojava 3 dodatna pika na oko 997 cm⁶¹, 1433 cm⁶¹ i 1736 cm⁶¹, -to se mofle pripisati karakteristi nim vibracijama aril6O6alkil veza, C6H deformaciji i karboksilnim grupama.

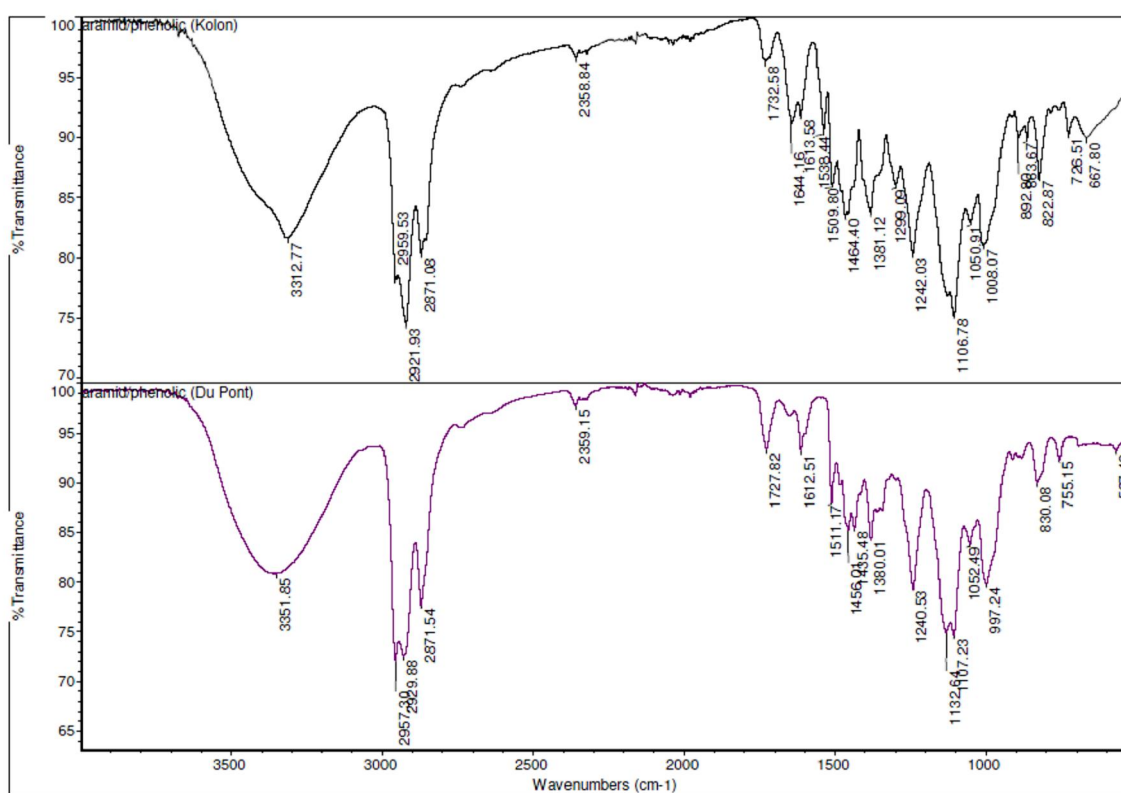
Na Slici 89 su dati spektri za aramidnu tkaninu impregnisanu fenolformaldehidnom smolom, i rastvorom PVB/WS₂ nakon presovanja tj. nakon reakcije polikondenzacije i umreflavanja.



Slika 89. FTIR spektri aramidne tkanine impregnisane fenolformaldehidnom smolom i ff smolom i PVB-om nakon umreflavanja

Iz spektralne krive za aramidnu tkaninu bez PVB, Slika 87, mođe se uo iti ve i intenzitet hidroksilnog pika (3500-3300 cm^{-1}). Nakon dodatka PVB i presovanja, na spektru se mođe uo iti smanjenje intenziteta hidroksilnog pika, usled reakcije umreflavanja [186, 187].

Na Slici 90 dati su spektri za aramidnu tkaninu impregnisanu fenolformaldehidnom smolom modifikovanom poli(vinil butiralom), od dva razli ita proizvo a a (Kolon i DuPont).

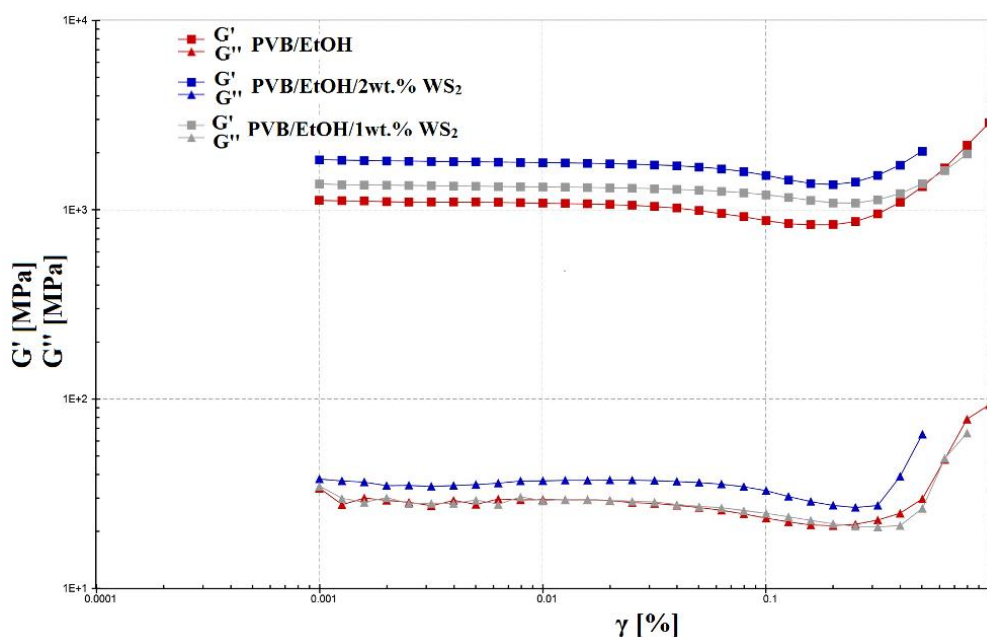


Slika 90. FTIR spektri za aramidnu tkaninu impregnisanu ff smolom modifikovanom sa PVB, od dva razli ita proizvo a a

Jedina razlika se uo ava u -irini i zaobljenosti pika koji odgovara OH grupi i istežanju NH grupe, a mođe biti posledica razli ite molekulske mase PVB i odnosa koli ina prisutne fenolne smole i PVB.

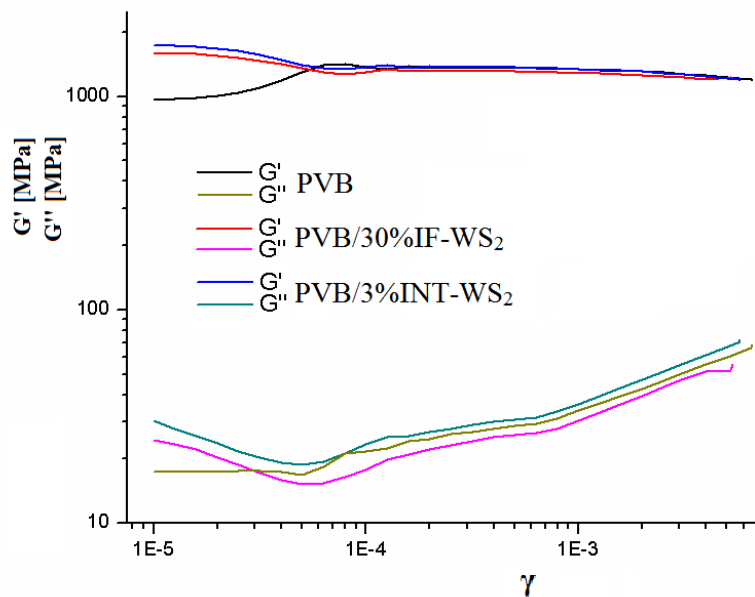
4.7. Rezultati DMTA analize tankih filmova PVB/WS₂

Na Slici 91 prikazane su zavisnosti modula sa uvane i izgubljenje energije i faktora gubitaka od amplitude deformacije, dobijene "amplitude sweep" testom, na osnovu kojih je utvrđena oblast LVE za dalja DMTA ispitivanja uzoraka u formi tankih filmova PVB sa različitom koncentracijom IF-WS₂, dobijenih iz rastvora PVB u etanolu.



Slika 91. "Amplitude sweep" test: Modul sa uvane i izgubljene energije u zavisnosti od napona smicanja za tanke filmove sa različitim koncentracijama IF-WS₂

Na Slici 92 prikazani su rezultati "amplitude sweep" testa za uzorke tankih filmova sa 3 mas.% INT-WS₂ i sa većom koncentracijom IF-WS₂.



Slika 92. "Amplitude sweep" test: Modul sa uvane i izgubljene energije u zavisnosti od napona smicanja za tanke filmove sa IF-WS₂ i INT-WS₂

Krive G' i G'' ostaju skoro konstantne u ve em delu, odnosno struktura ispitivanog uzorka ne pokazuje zna ajne promene pri niskim deformacijama. Tako e, uo ava se da su, bez obzira na nivo deformacije, vrednosti G' vi-e kod uzoraka koji sadrfe ve u koncentraciju IF-WS₂ (Slika 91). Vrednost G' je mera sa uvane energije deformacije, uskladi-tene u polimeru tokom procesa smicanja, koje pokazuje povratno deformaciono pona-anje. Porast vrednosti G' je povezan sa smanjenjem pokretljivosti polimernih lanaca, a to moffe biti izazvano pove anim stepenom umreflavanja, ili, kao ovde, interakcijom polimernog veziva/matrice i esti nog punioca [175, 188-190]. Sli an trend se uo ava kod krivih za G'' . Modul gubitaka predstavlja deformacionu energiju koja se rasipa usled unutra-njih frikcionih procesa. Porast vrednosti G'' ukazuje na uve anje udela deformacione energije koja je utro-ena pre finalnog o-te enja unutra-nje strukture. Ovo moffe biti posledica relativnog kretanja me u molekulima, pokretanja pojedina nih estica, aglomerata ili struktura koje nisu vezane ili na drugi na in fiksirane u polimernoj mreffi.

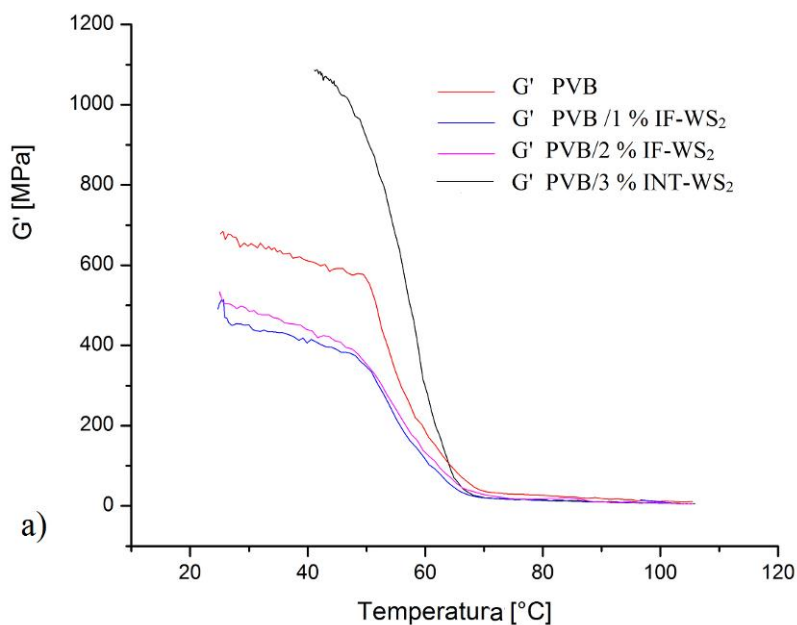
Uzimanje deformacije na nivou u kom je polimer unutar oblasti LVE garantuje da e rezultati merenja / ispitivanja metodom DMTA zavisiti isklju ivo od svojstava materijala, kao -to je njegova molekulska struktura, a ne od permanentne deformacije materijala.

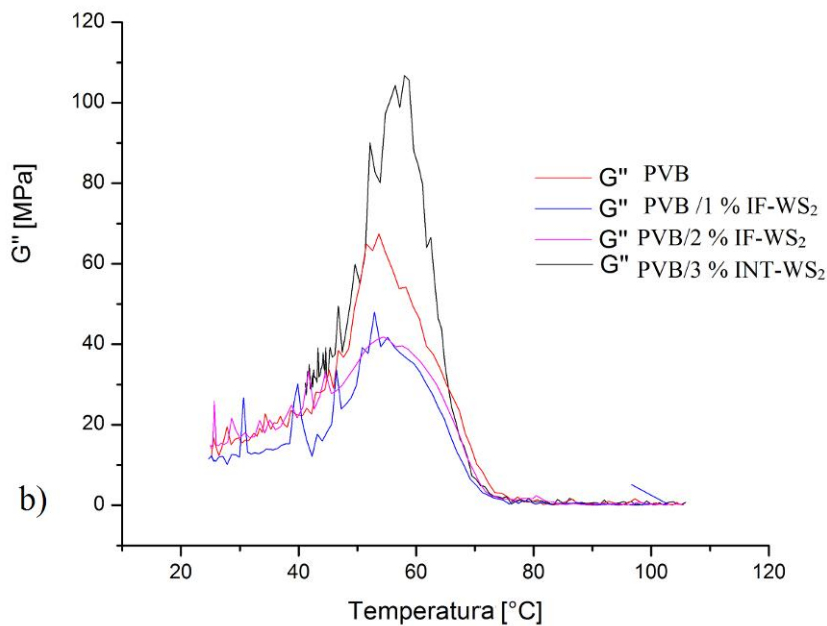
Granica oblasti LVE definisana je kao grani na vrednost napona ili deformacije pri kojoj dijagram posmatrane funkcije (G' ili G'') odstupa od linearnosti, odnosno kriva odstupa višeg od određenog, zadanog procenta, obično 3 ili 5%, nekada čak i 10%, od konstantne (plato) vrednosti, predstavlja poetak odstupanja od linearne viskoelastičnosti [166, 191].

Iz dijagrama na Slici 91 vidi se da za amplitude napona do 0,1% moduli G' i G'' ostaju približno linearni. Grani na amplituda deformacije iznad koje je promena G' veća od 5% iznosi 0,1%, odnosno 0,001. Zato je za dalje analize uzeta ova vrednost zadate deformacije. U okviru opsega LVE može se reći da je ispitivanje "nedestruktivno" [175, 188]. Ovde elastičnost ponašanje prevladava nad viskoznom.

Može se zaključiti da na sobnoj temperaturi, na kojoj je vršeno ispitivanje, modul savijene energije je veći za uzorke sa nano esticama, zahvaljujući njihovom ojačavajućem efektu, jer estice imaju veću krutost od polimerne matrice.

Na Slici 93 (a i b) prikazane su temperaturne zavisnosti G' i G'' za uzorke u formi tankih filmova, dobijene u "T ramp" testu.



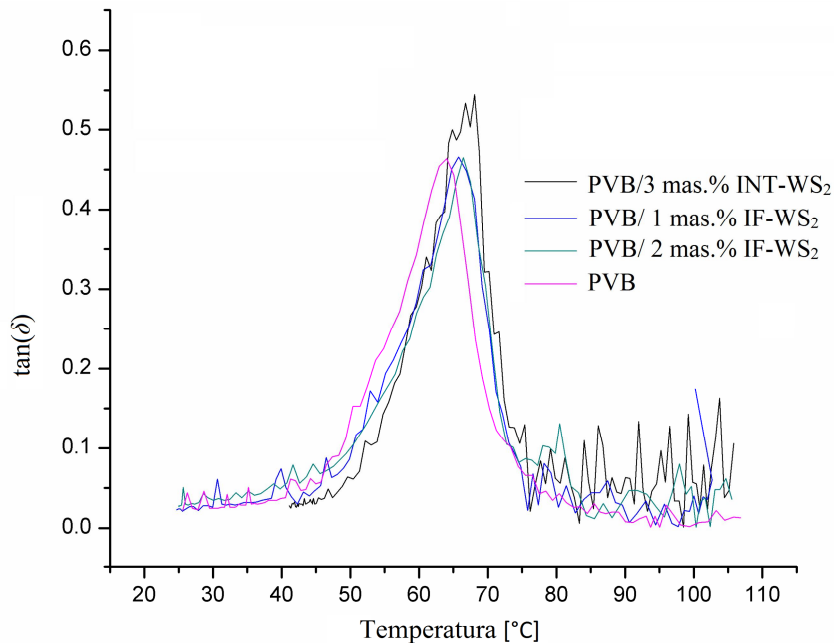


Slika 93. Temperaturne zavisnosti G' (a) i G'' (b)

U staklastom stanju, sa pove anjem temperature, vrednosti G' svih ispitanih uzoraka ostaju gotovo konstantne, dok se G'' vrednosti blago pove avaju u regionu u blizini i oko T_g . Dalji porast temperature uzrokuje smanjenje oba modula. Ovo je tipično pona anje ove vrste polimera u prelaznoj oblasti. G' je elasti na komponenta, mera krutosti materijala i energija koja se oporavlja kada se napon oslobodi, mera energije deformacije koja se skladi ti u kompozitnom materijalu tokom smicanja, pokazuju i potpuno reverzibilno pona anje deformacije, dok je G'' viskozna komponenta, i predstavlja energiju izgublenu kroz trenje i pokrete molekula [191]. Pove anje vrednosti G'' ukazuje na pove an deo energije deformacije koji se utro i pre nego to do e do kona nog razaranja/loma unutra nje strukture. To se mo e dogoditi usled relativnog kretanja izme u molekula, pokretanja pojedina nih estica, aglomerata ili struktura koje nisu vezane ili na drugi na in fiksirane u mreffi [175, 188, 189]. Dobra adhezija me u konstituentima je veoma vaflna za kompozite, naro ito na temperaturama iznad temperature ostakljivanja polimera, odnosno polimerne matrice [192].

Molekulska interpretacija viskoelasti nog pona anja mo e se dati sa aspekta faktora gubitaka, $\tan(\delta)$, koji opisuje regione molekulske reorganizacije, koji odgovaraju

polimernim frakcijama razliite pokretljivosti [193]. Pozicija i visina pikova krivih $\tan(\delta)$, Slika 94, ukazuju na strukturu i svojstva kompozita [189, 194, 195].



Slika 94. Temperaturne zavisnosti $\tan(\delta)$ tankih filmova

Tabela 23. T_g vrednosti dobijene za maksimum vrednosti $\tan(\delta)$

Uzorak	$\tan(\delta)_{\max}$	T_g [°C]
PVB	0,464	64,01
PVB/ 1 mas.% IF-WS ₂	0,466	65,78
PVB/ 2 mas.% IF-WS ₂	0,407	66,47
PVB/ 3 mas.% INT-WS ₂	0,545	68,11

Vrednosti T_g za $\tan(\delta)_{\max}$, date u Tabeli 23, uslovljene su segmentnom pokretljivošću u polimernih lanaca. To su manja ograničenja pokreta polimernih lanaca, to su veće vrednosti $\tan(\delta)_{\max}$.

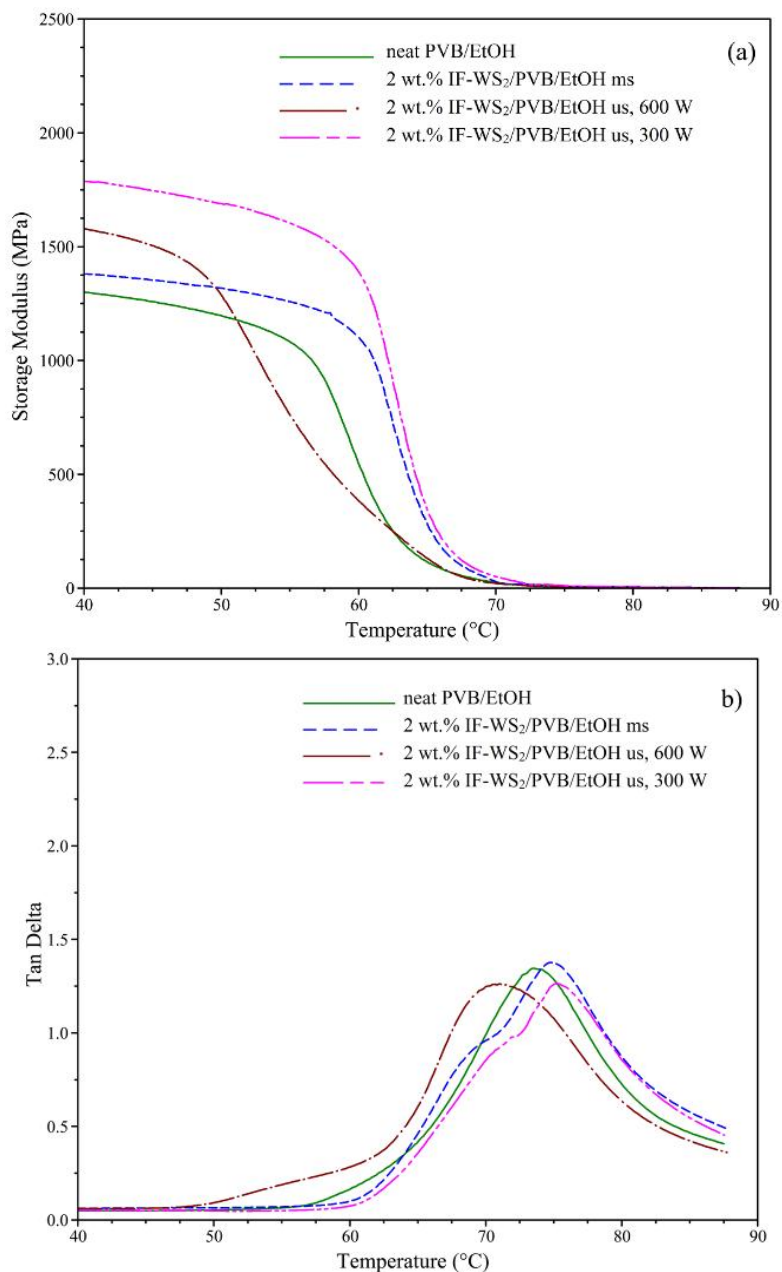
Kao i pikovi krivih G'' , pikovi $\tan \delta$ za uzorke sa nano esticama pomereni su udesno. To može ukazivati na slabu interakciju na dodirnim me upovršinama konstituenata kompozita [193]. Kako niži pikovi ukazuju na dobru me upovršinsku adheziju, iz prikazanih rezultata zaključuje se da je adhezija između nano estic i polimerne matrice slaba. Iz prikazanih dijagrama uočava se pomeranje vrednosti T_g ka višim temperaturama sa većim sadržajem nano estica, usled ograničenja

pokretljivosti polimernih molekula na me upovr-ini / u me ufazi. To mofe biti posledica inhibicije relaksacionog procesa segmenata polimernih lanaca u kompozitu usled pove anja krutosti segmenata s porastom heterogenosti materijala [193]. Vi-e T_g su zapaflene za uzorke sa IF- WS_2 , -to je dokaz pobolj-anja termalnih svojstava ove vrste kompozita zahvaljuju i nano esti nom puniocu.

DMTA ispitivanja kompozita u vidu tankih filmova u cilju analize uticaja deaglomeracije nano estica IF- WS_2 u PVB na pona-anje izra enih kompozita izvr-ena su na DMTA ure aju *Q800 TA Instruments*, USA. Ovi DMTA testovi su izvedeni u reflimu istezanja filma ó "*film tension clamp mode*", pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz i amplitude deformacije od 20 m, u temperaturnom opsegu od 25 °C do 100 °C, brzinom grejanja od 3 °C/min u atmosferi azota, na uzorcima dimenzija 25 mm × 6 mm × 0,3-0,4 mm, sa ciljem odre ivanja temperaturnog efekta na modul sa uvane energije (ovde ozna en E') i faktor mehani kih gubitaka, $\tan(\delta)$. Modul sa uvane energije pokazuje sposobnost kompozita da skladi-te elasti nu energiju povezanu sa povratnim elasti nim deformacijama. Zajedno sa $\tan(\delta)$ modul skladi-tene energije pokazuje pona-anje kompozita u definisanom temperaturnom opsegu. Eø i $\tan(\delta)$ su odre eni za uzorke 2 mas.% IF- WS_2 /PVB/EtOH pripremljene razli itim tehnikama deaglomeracije.

Na Slici 95 prikazane su zavisnosti modula sa uvane energije i faktora gubitaka od temperature, a vrednosti T_g odre ene kao maksimumi krivih $\tan(\delta)$, za uzorke pripremljene razli itim tehnikama deaglomeracije, date su u Tabelama 24 i 25.

Na sobnoj temperaturi modul sa uvane energije vi-i je za uzorke koji sadrfe IF- WS_2 kao posledica njihovog oja avaju eg efekta. Krive modula izgubljene energije dostiflu vi-e maksimume za uzorke sa vi-e nanopunioca. Pikovi ovih krivih pomereni su udesno/ka vi-im vrednostima sa ve im sadrflajem nano estica. Nano estice su uzrokovale i suflavanje ovih pikova, -to je povezano s relaksacionim procesom u kompozitu.



Slika 95. Rezultati T-ramp testa ("film tension clamp mode"): a) E' i b) E'' u zavisnosti od temperature

Tabela 24. Modul sa uvane energije na razli itim temperaturama kao funkcija tehnike deaglomeracije nano estica IF-WS₂

Uzorak	$E'_{40^{\circ}\text{C}}$, Pa	$E'_{60^{\circ}\text{C}}$, Pa
PVB/EtOH	1299	548
2 mas.% IF-WS ₂ /PVB/EtOH, mm	1381	1113
2 mas.% IF-WS ₂ /PVB/EtOH, us, 600W	1577	379
2 mas.% IF-WS ₂ /PVB/EtOH, us, 300W	1787	1413

Tabela 25. Vrednosti T_g kao funkcija tehnike deaglomeracije nano estica IF-WS₂

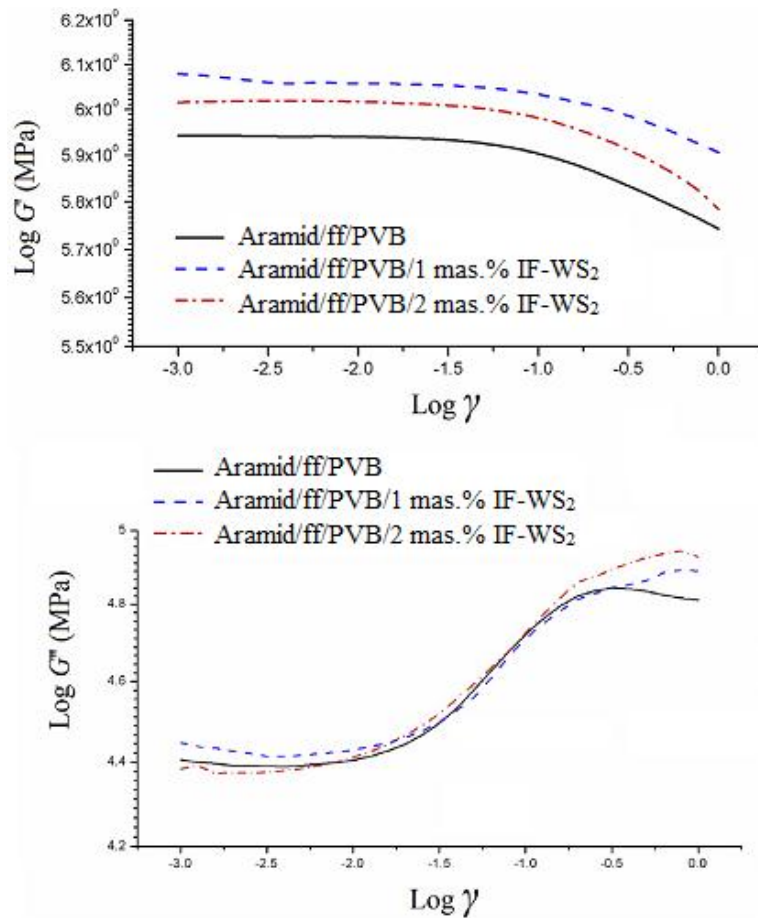
Uzorak	T_g , °C	$\tan \delta_{max}$
PVB/EtOH	73,34	1,344
2 mas.% IF-WS ₂ /PVB/EtOH, mm	74,69	1,376
2 mas.% IF-WS ₂ /PVB/EtOH, us, 600W	70,50	1,259
2 mas.% IF-WS ₂ /PVB/EtOH, us, 300W	75,21	1,264

Uo ova se da je uzorak pripremljen ultrazvu nom deaglomeracijom nano estica IF-WS₂ na 300 W dao najvi-e vrednosti T_g i modula E' Ovakav rezultat DMTA je u skladu sa rezultatima prethodnih metoda ispitivanja kompozita PVB/IF-WS₂ Na temperaturama ispod T_g , modul E' je vi-i za uzorke sa nano esticama usled njihovog oja avaju eg efekta.

4.8. Rezultati DMTA analize laminiranih balističkih kompozita

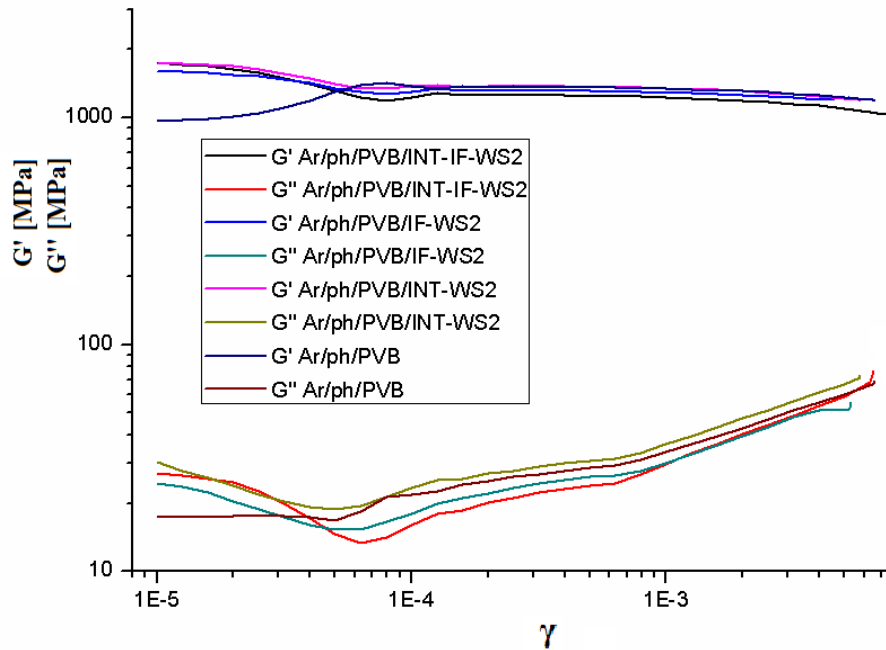
Amplitude sweep test

Na slici 96 prikazane su zavisnosti modula sa uvane i izgubljenje energije od amplitude deformacije, na osnovu kojih je utvr ena oblast LVE za 4-slojne laminirane kompozite aramid/PVB/IF-WS₂ sa razli itom koncentracijom fullerenskih nano estica.



Slika 96. Rezultati amplitude sweep testa (rectangular bar torsion mode)

Na Slici 97 prikazane su zavisnosti modula sa uvane i izgubljenje energije od amplitude deformacije, na osnovu kojih je utvrđena oblast LVE za 8-slojne laminirane kompozite sa fullerenskim nano esticama i nanocevima volfram disulfida.



Slika 97. Rezultati amplitude sweep testa (rectangular bar torsion mode) za 8-slojne uzorke aramid/PVB/ IF-WS₂/INT-WS₂

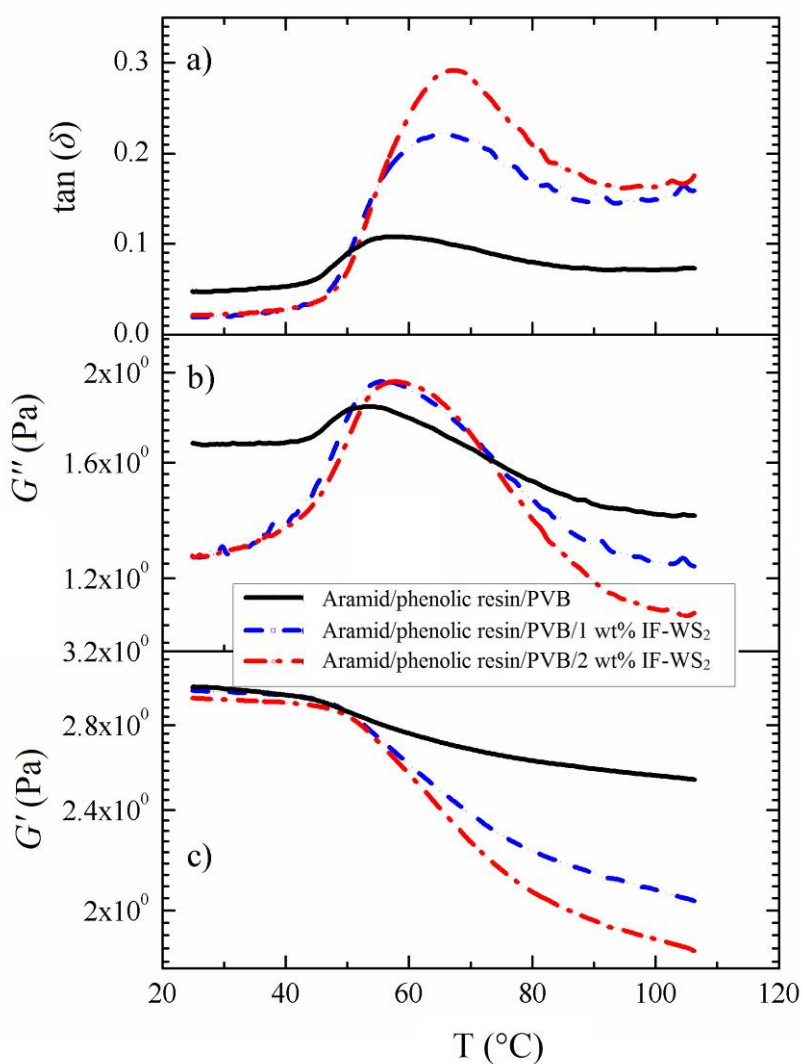
Pri većim deformacijama vrednost modula sa uvane energije opada, dok modul izgubljene energije dostiže maksimalnu vrednost. Ovaj fenomen zavisnosti svojstava materijala od deformacije, poznat kao nelinearno viskoelastično ponašanje, najverovatnije je povezan sa prisustvom estica punioca [173].

U određivanju LVE uzeto je odstupanje modula sa uvane energije od 5%. Iz dijagrama G' u zavisnosti od amplitude deformacije, određena je granica oblasti LVE na sobnoj temperaturi za 4-slojne uzorke. Za uzorak sa 2 mas.% IF-WS₂ modul sa uvane energije prevazilazi 5% devijacije na deformaciji 0,00632. Za druga dva uzorka može se reći da na svim primenjenim deformacijama, od 0,00001 do 0,01, kriva nema devijaciju van zadate tolerancije, odnosno kompozit je u oblasti LVE. Uzorak bez nano estica ima najveću devijaciju, 4,72%, pri naponu smicanja 0,01, a uzorak sa 1 mas.% IF-WS₂ dostiže devijaciju od 4,24% pri naponu smicanja oko 0,008. Stoga, granična vrednost amplitude $\gamma_c = 0,00632$ predstavlja granicu oblasti LVE. Za daljnje DMTA testove 4-slojnih laminiranih kompozita uzet je nivo napona smicanja / deformacije od 0,005 (0,5%), na kom svi testirani uzorci zasigurno ostaju unutar oblasti LVE. Za daljnje

DMTA testove 8-slojnih laminiranih kompozita o itan je grani ni napon smicanja 0,001 (0,1%).

T-ramp test

Slika 98 a) - c) predstavlja dijagrame G' , G'' i (δ) u funkciji temperature i koncentracije fullerenskih nano estica, za 4-slojne kompozitne uzorke ispitane T-ramp testom koji je izveden pri amplitudi deformacije 0,005%, dok je izabrana frekvencija 1 Hz a brzina grejanja $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Slika 98. Temperaturne zavisnosti a) $\tan(\delta)$, b) G'' i c) G' za 4-slojne kompozite ("rectangular bar torsion mode")

Kako se temperatura poveća, G' se smanjuje za sve kompozite i to se može pripisati povećanju molekularne pokretljivosti polimernih lanaca.

G' i G'' se smanjuju s povećanjem temperature, što može biti uzrokovano omekšavanjem matrice na višim temperaturama. Krive modula gubitaka dosežu veće vrednosti maksimuma za uzorke koji sadrže nano estice. Nano estice su tako i prouzrokovale blago sužavanje pikova modula gubitaka koji se pripisuje procesu relaksacije unutar kompozita (Slika 98). Odnos između modula gubitka i modula skladištenja, koji se naziva faktor gubitka ili $\tan(\delta)$, takođe ima veće vrednosti maksimuma za uzorke sa nano esticama.

T_g uzoraka koji sadrže IF-WS₂ pomešani su prema višim temperaturama, zbog ograničene pokretljivosti molekula polimera na mekšavi. Intenzitet T_g , $\tan(\delta)_{max}$, utiče na segmentalno kretanje polimernih lanaca. Iako su manja ograničenja mobilnosti polimernim lancima, to su veće vrednosti $\tan(\delta)_{max}$. Ovo takođe može ukazati na to da značajan broj lanaca segmenta ispitanih kompozita koji sadrže nano estice ne učestvuju u ovom staklastom prelazu. Površina pod $\tan(\delta)$ krivom je dobar indikator ukupne energije koju apsorbira materijal: što je veća površina pod $\tan(\delta)$ krivom, to je veći stepen molekularnog preuređenja, što omogućava materijalu da bolje upija i rasipa energiju [56]. Iz Slike 98 očigledno je da se površina pod $\tan(\delta)$ krivom povećava s povećanjem sadržaja IF-WS₂. Vrednosti temperature staklastog prelaza za testirane uzorke, uzete na maksimumu $\tan(\delta)$, date su u Tabeli 26.

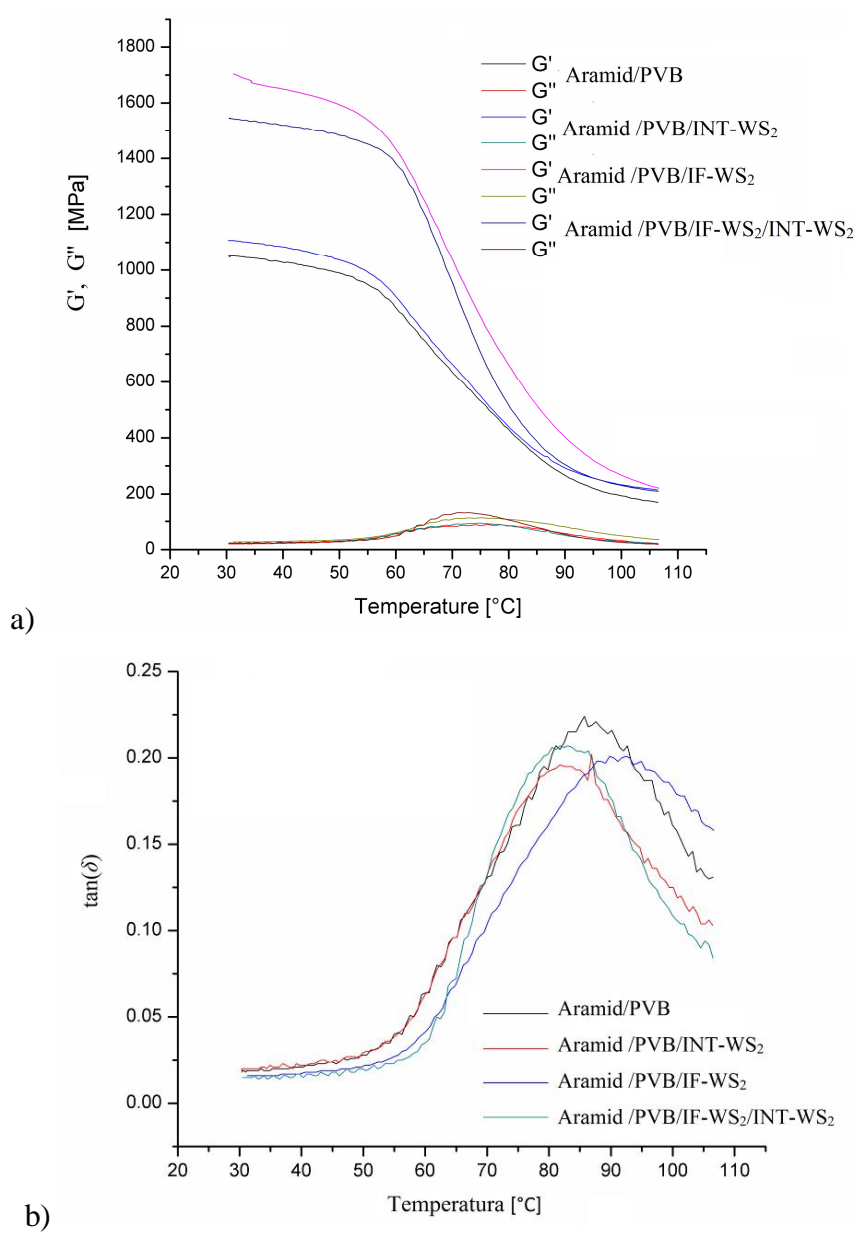
Tabela 26. T_g 4-slojnih uzoraka očitanih za maksimum krive $\tan(\delta)$

Uzorak	$\tan(\delta)_{max}$	T_g (°C)
Aramid (Heracron)/ff/PVB	0,108	57,25
Aramid/ff/PVB/1 mas.% IF-WS ₂	0,223	65,07
Aramid/ff/PVB/2 mas.% IF-WS ₂	0,292	67,22

Veće temperature ostakljivanja koje su primećene za uzorke koji sadrže nano estice IF-WS₂ ukazuju na poboljšanje termičkih osobina ove vrste kompozitnih materijala usled prisustva IF-WS₂.

Povr-ina ispod krive $\tan(\delta)$ je dobar pokazatelj ukupne energije apsorbovane od strane materijala: -to je ova povr-ina ispod krive $\tan(\delta)$ ve a, ve i je stepen molekularne reorganizacije/relaksacije, koji omogu uje da materijal bolje apsorbuje i rasipa energiju [195]. Sa Slike 98 (a) evidentno je da povr-ina ispod krive $\tan(\delta)$ raste s porastom koncentracije IF-WS₂.

Slika 99 prikazuje temperaturne zavisnosti za 8-slojne uzorke kompozita.



Slika 99. Temperaturne zavisnosti a) G'' i G' , b) $\tan(\delta)$ za 8-slojne kompozite ("rectangular bar torsion mode")

I kod ovih uzoraka uočava se ojačavajući i efekat dodatog nano estri nog punioca, naročito fullerenskog volfram disulfida. Krive prate sličan trend kao kod uzoraka sa manjim brojem slojeva i nižim koncentracijama punioca.

U Tabeli 27 su date vrednosti T_g za maksimalne vrednosti faktora gubitaka. Najviša vrednost temperature ostakljivanja uočena je za uzorak sa dodatim IF-WS₂.

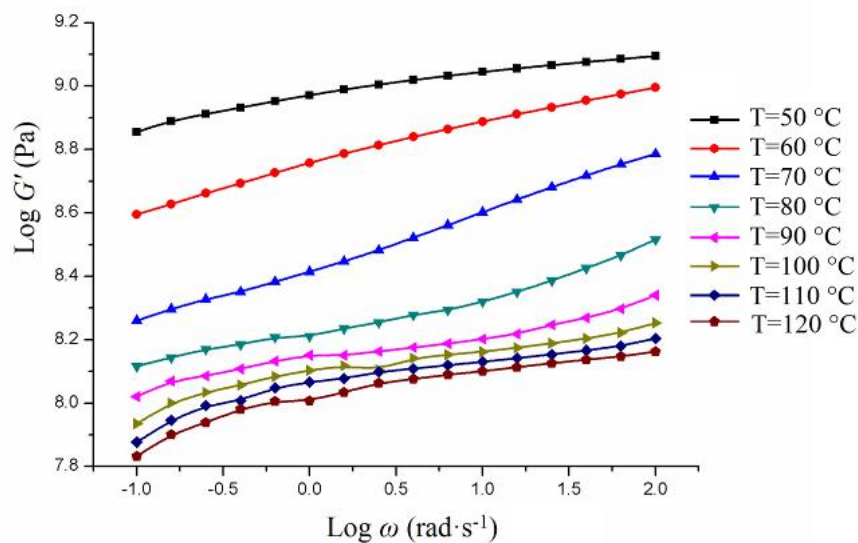
Tabela 27. T_g 8-slojnih uzoraka očitano za maksimum krive $\tan(\delta)$

Uzorak	$\tan(\delta)_{\max}$	T_g (°C)
Aramid(258 HPP)/ff/PVB	0,221	87,59
Aramid/ff/PVB/30 mas.% IF-WS ₂	0,200	91,76
Aramid/ff/PVB/3 mas.% INT-WS ₂	0,202	86,92
Aramid/ff/PVB/ IF-WS ₂ + INT-WS ₂	0,207	83,03

Frekvencione zavisnosti dinamičkih mehaničkih svojstava uzoraka

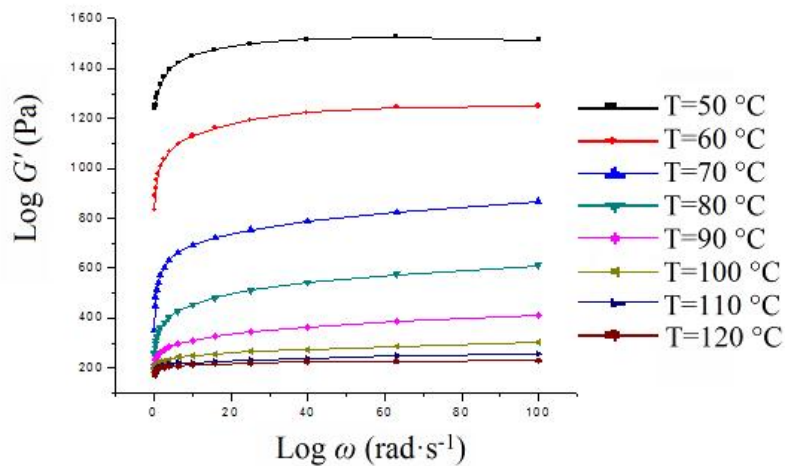
Kompozitni materijali uglavnom se koriste u sredstvima lične balistike za zaštitu u eksploataciji trpe udare visoke energije i tom prilikom prolaze kroz deformaciju veoma velike brzine. Brzina metka je reda veličine 400 m/s. Ovako visoke brzine deformacije veoma teško se postižu u realnim uslovima ispitivanja. Dinamičko-mehaničkim merenjima pri malim deformacijama moguće je dobiti informacije o ponašanju materijala i pri tako velikim brzinama deformacije [173]. Frekvenciona zavisnost reoloških parametara na izabranoj konstantnoj (referentnoj) temperaturi, predstavlja osnovu za detaljniju analizu ponašanja ispitivanih uzoraka u svim oblastima viskoelastičnog ponašanja.

Efekat temperature i frekvencije na modul savane energije kompozita ispitan je kroz *frequency sweep* testove na različitim izotermalnim temperaturama. Dijagrami G' za ispitivanje na različitim temperaturama u funkciji promene frekvencije za 4-slojni uzorak aramid/PVB/2 mas.% IF-WS₂ dati su na Slici 100.



Slika 100. Frequency sweep test ó Frekvencione zavisnosti modula sa uvane energije pri smicanju 4-slojnog uzorka aramid/PVB/2 mas.% IF-WS₂

Dijagrami G' za ispitivanje na razli itim temperaturama u funkciji promene frekvencije za 8-slojne uzorke sa fullerenskim nano esticama i nanocevima dati su na Slici 101.



Slika 101. Frequency sweep test ó Frekvencione zavisnosti modula sa uvane energije pri smicanju 8-slojnih uzorka

Za sve uzorke G' raste s porastom frekvencije, a opada s porastom temperature. To navodi na zaključak da je moguće izvršiti superponiranje podataka principom temperaturno-vremenske superpozicije.

Konstrukcija master krive dinamičkih veličina

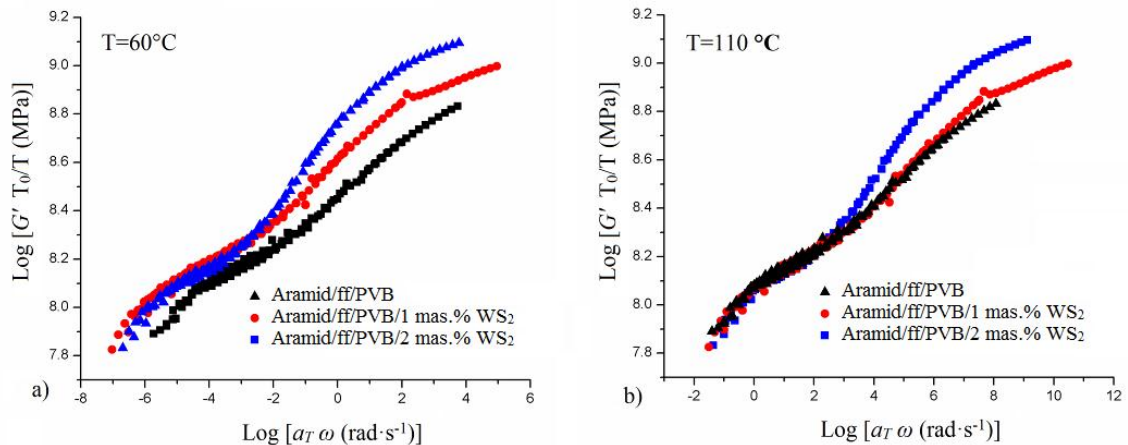
Na osnovu vrednosti G' , eksperimentalno određenih na različitim temperaturama, konstruisana je jedinstvena izotermna zbirna (master) kriva, koja prekriva znatno širi interval frekvencija u odnosu na onaj u kome je vršeno merenje. Korišćenjem zavisnosti date jednačinom (7):

$$G'_o = \frac{G' T_0 \rho_0}{T \rho} = f(\omega a_T) \quad (7)$$

pojedinačne krive prikazane na Slici 100 i 101 pomeraju se duž osi $\log G'$ i $\log \omega$ dok se ne preklape u jedinstvenu zbirnu krivu na izabranoj referentnoj temperaturi T_0 . Rastojanje za koje svaka kriva mora da se pomeri da bi se realizovalo zadovoljavajuće preklapanje rezultata naziva se faktor pomeraja, označava se sa a_T , gde indeks "T" označava njegovu temperaturnu zavisnost. Vrednost logaritma a_T je nula za referentnu temperaturu, T_0 , pozitivna za temperature iznad i negativna za temperature ispod T_0 . Faktor pomeraja definisan je jednačinom (8):

$$a_T = \frac{G' T_0 \rho_0}{G'_o T \rho} \quad (8)$$

gde je: ρ - gustina na temperaturi ispitivanja T i ρ_0 - gustina na referentnoj temperaturi T_0 . Korekcija promene gustine je veoma mala i u najvećem broju slučajeva se zanemaruje, što je uinjeno i u ovom radu. Rezultat navedenog postupka za ispitane 4-slojne uzorke kompozita prikazan je na Slici 102 (a i b), koja sadrži master krive za referentnu temperaturu $T_0 = 60^\circ\text{C}$ i 110°C , sa novim koordinatama dobijenim nakon uvođenja faktora pomeraja, a_T .



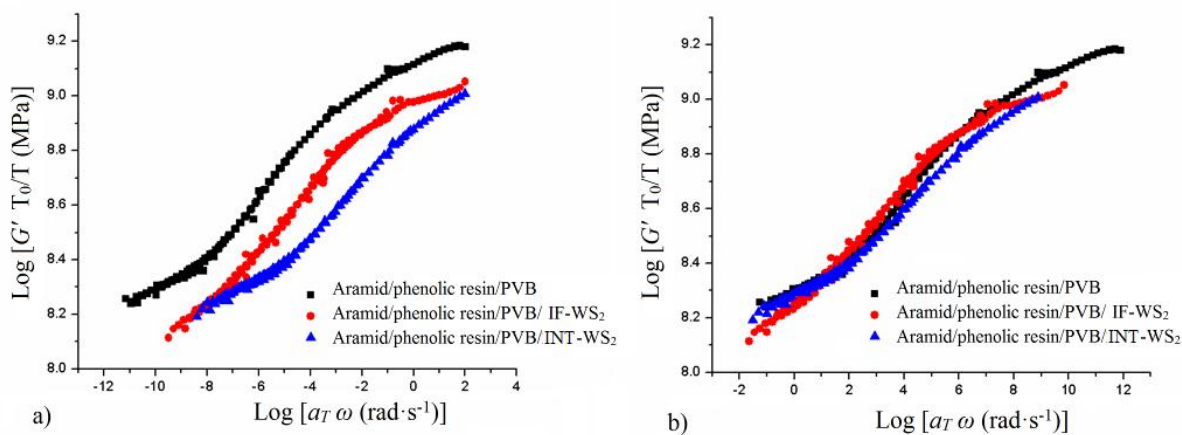
Slika 102. Master krive za 4-slojne uzorke na 60°C (a) i 110°C (b)

Realizacija zadovoljavajuće preklapanja eksperimentalnih rezultata sa jedinstvenom zbirnom krivom dobijene su korišćenjem računarskog programa CFS ver. 1.3 [196]. Odabir referentne temperature treba vršiti tako da se ona nalazi u sredini temperaturnog opsega, a da se podaci dobijeni na ostalim temperaturama superponiraju na ovu temperaturu [169]. Izbor referentne temperature utiče na položaj zbirne krive, ali ne i na njen oblik [173]. Zbirna kriva nastala redukovanjem vrednosti G' na višim referentnu temperaturu pomešana je ka višim frekvencijama. Prva od dve izabrane referentne temperature uzeta je tako da bude bliska temperaturama ostakljivanja ispitanih kompozita, a druga je izabrana tako da pripada oblasti daleko iznad temperature staklastog prelaza, tako da je $T_g \approx T_0 = 50^\circ\text{C}$ [170, 176, 195].

Konstrukcija master krivih ima smisla samo ako nema makromolekulskih strukturnih reorganizacija s promenom temperature, kao što su fazne transformacije, i ako su ispitivanja sprovedena unutar oblasti LVE. U ovom slučaju, na Slici 100 krive su kontinualne za obe odabrane referentne temperature, što znači da dolazi do adekvatnog preklapanja i nastavljanja izoterma jedne na drugu prilikom njihove superpozicije. Polimerni materijal može sadržati određene koncentracije krutih punilaca koji sami po sebi ne pokazuju zavisnost svojstava od vremena i temperature. Prema literaturi, ako i sam punilac pokazuje zavisnost svojstava od vremena-temperature, dobijeni kompozit je dvofazan i nije termo-reološki jednostavan materijal. Ali, ako zapreminski udeo krutog punioca nije mnogo veliki (kao što je ovde slučaj), onda punilac nema uticaja, a kompozit sledi ponašanje polimerne matrice u skladu sa WLF jednačinom [197].

Posmatraju i konstruisane master krive uvi a se da pojedina ne krive iz kojih su konstruisane lefe na master krivoj, tj. da viskoelasti no pona-anje ispitanih kompozita sledi princip superpozicije vremena i temperature. To zna i da bi svojstva materijala bila dobro procenjena pristupom Williams-Landel-Ferry [198]. Slika 102 prufla uvid u viskoelasti an odgovor testiranih kompozita: za sva tri kompozita, na niskim temperaturama (visokim frekvencijama) nagib krive $G\delta$ je maksimalan.

Na Slici 103 date su master krive konstruisane za temperature 50/60 C (a) i 110 C (b) za 8-slojne uzorke sa fullerenskim nano esticama u ve oj koncentraciji i sa nanocevima volfram disulfida.



Slika 103. Master krive za 8-slojne uzorke na 60°C (a) i 110°C (b)

Krive imaju isti trend kao i za 4-slojne uzorke, -to ukazuje na sledstvenost u pona-anju kompozita. Ove krive potvr uju i pozitivan efekat nanocevi volfram disulfida.

Vrednosti empirijskih konstanti C_1 i C_2 su odre ene za obe referentne temperature i date u Tabeli 28. Za 4-slojne uzorke, na 60 °C vrednost C_1 raste s porastom udela nano estica IF-WS₂, a C_2 blago opada, ali gotovo da je konstantna. Na 110 °C obe posmatrane konstante imaju najvi-e vrednosti za uzorak aramid/ff/PVB/1 mas.% IF-WS₂. U temperaturnoj oblasti ispod temperature ostakljivanja Arenijusova jedna ina je generalno pogodna za opisivanje odnosa izme u faktora pomeraja master krive i temperature [199]. Baziraju i se na vrednostima konstanti C_1 i C_2 , odre ena je

prividna energija aktivacije viskoelasti ne relaksacije, E_a , konvencionalnom metodom [170, 176, 199, 200] korise i jedna inu izvedenu iz Arenijusovog zakona (9)

$$E_a = R \left(\frac{d \ln a_T}{d(1/T)} \right) = 2.303 \left[\frac{C_1 C_2 T^2}{(C_1 + T - T_0)} \right] \quad (9)$$

gde je:

- E_a prividna energija aktivacije viskoelasti ne relaksacije
- R univerzalna gasna konstanta
- T_0 referentna temperatura u Kelvinima.

Izra unate vrednosti E_a , za referentne temperature 60 °C i 110 °C, date su u Tabeli 28.

Tabela 28. Vrednosti prividne energije aktivacije i koeficijenata WLF jedna ine C_1 i C_2

Uzorak	$T_0 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$			$T_0 = 110 \text{ }^\circ\text{C}$		
	C_1	$C_2(\text{ }^\circ\text{C})$	$E_a \text{ (J/mol)}$	C_1	$C_2(\text{ }^\circ\text{C})$	$E_a \text{ (J/mol)}$
aram./ff/PVB	0,08	7,94	0,556	1,81	69,26	119,1
aram./ff/PVB/1 mas.% WS ₂	0,10	7,93	0,993	5,56	100,51	952,3
aram./ff/PVB/2 mas.% WS ₂	0,12	7,91	1,185	2,18	67,70	206,6

Uo va se da za obe referentne temperature energija aktivacije ima vi-e vrednosti kod uzoraka sa dodatim IF-WS₂, -to ukazuje da je vi-e energije potrebno za bi se deformisali ovi kompoziti, tj. nano esti ni punilac pobolj-ava sposobnost kompozita da se odupre udaru ve e energije. Na 110 °C daleko bolji rezultat je dobijen za uzorak sa niflom koncentracijom IF-WS₂, verovatno usled aglomeracije estica koja je izraflenija kod ve e koncentracije IF-WS₂.

Prikazani rezultati ukazuju da mala koli ina nano estica inkorporiranih u strukturu polimernog matriksa uti e na pokretljivost segmenata polimernih lanaca i uzrokuje promene energije aktivacije [194], tj. uti e na viskoelasti no pona-anje kompozita. Uo ava se da prisustvo IF-WS₂ pove ava sposobnost kompozita da apsorbuje udar ve e energije.

4.9. Žilavost ispitanih kompozita

Rezultati dobijeni ispitivanjem filavosti kompozita na TMrpijevom klatnu, srednje vrednosti apsorbovanih energija udara (sa standardnom devijacijom merenja), i izraunate vrednosti filavosti, dati su u Tabelama 29 i 30.

Tabela 29. filavost uzoraka sa aramidnom tkaninom Heracron Kolon, 4 sloja

Uzorak	Apsorbovana energija udara \pm st.dev., E (J)	filavost, U_T (J/cm ²)
Heracron/PVB	1,73 \pm 0,03	4,81
Heracron /PVB/1 mas.% WS ₂	2,12 \pm 0,12	5,89
Heracron /PVB/2 mas.% WS ₂	1,22 \pm 0,03	3,39

Tabela 30. filavosti kompozita sa aramidnom tkaninom Kevlar DuPont, 10 i 8 slojeva

Uzorak	Srednja vrednost \bar{r} irine, mm	Srednja vrednost debljine, mm	Apsorbovana energija udara \pm st.dev., E (J)	filavost, U_T (J/cm ²)
XP S103/PVB	9,74	4,45	2,55 \pm 0,52	5,60
XP S103/PVB/INT-WS ₂	9,86	4,55	2,97 \pm 0,41	6,65
XP S103/PVB/IF-WS ₂ /INT-WS ₂	9,26	4,65	2,47 \pm 0,32	5,88
258 HPP/PVB	9,56	3,07	4,60 \pm 0,77	15,65
258 HPP/PVB/IF-WS ₂	9,36	3,20	6,09 \pm 0,47	20,31
258 HPP/PVB/INT-WS ₂	9,09	3,10	5,96 \pm 0,64	21,25
258 HPP/PVB/IF-WS ₂ /INT-WS ₂	9,04	3,23	5,62 \pm 0,29	19,26

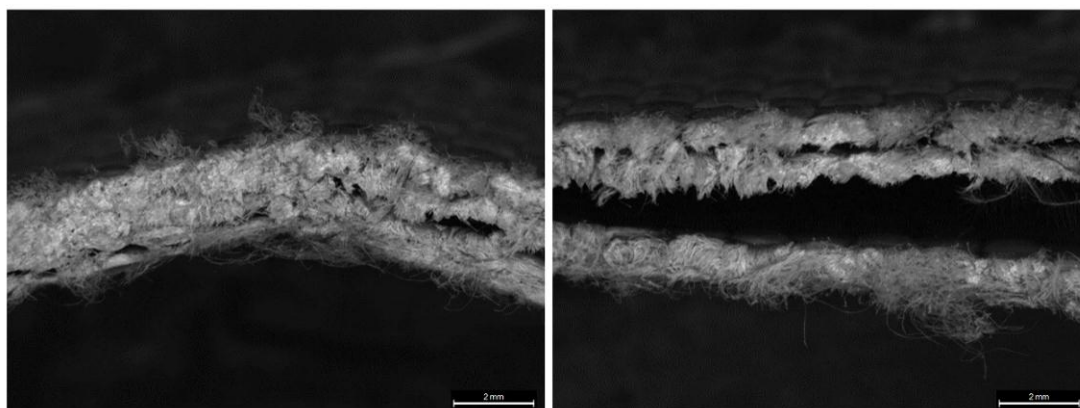
Ako se uporede uzorci sa 4 sloja aramidne tkanine koji sadrfe razliitu koncentraciju fullerenskih nanoestica, uviada se da najviuvrednost filavosti ima uzorak sa niflim sadrflajem IF-WS₂. Ako se posmatraju uzorci sa 10 slojeva Kevlara XP S103 i 8 slojeva Preprega 258 HPP, uoava se da nanocevi volfram disulfida povoljnije uti u

na filavost kompozita nego fullerenske nano estice. Najbolji rezultat postife se sa dodatkom INT-WS₂: udarna filavost uve ana je za 35,8%.

Ispitani uzorci nisu se nakon udara TMarpijevog klatna razdvojili na dva dela kao što biva sa metalnim ili nekim drugim materijalima, već su se samo prelomili i savili na sredini (Slika 104). Izgled prelomljenog laminiranog 4-slojnog kompozitnog uzorka nakon ispitivanja na TMarpijevom klatnu, snimljen optičkim mikroskopom Leica prikazan je na Slici 105.



Slika 104. Uzorci nakon udara TMarpijevog klatna



Slika 105. Snimak optičkim mikroskopom preloma uzorka Aramid/phenolic resin/PVB/2 mas.% IF-WS₂

Iz slika sa optičkog mikroskopa može se uočiti da je tipičan mehanizam loma, nastupio pri ovom ispitivanju, zapravo u vidu delaminacije i raslojavanja kompozitne strukture. To je i očekivano, s obzirom da mehanizam loma kompozita na bazi tkanine ojačane smolom, ili vi-eslojnih kompozitnih struktura za balističku zaštitu, uključuje,

pre svega, delaminaciju i razdvajanje tkanine od matrice, pored kidanja vlakana, pucanja matrice i izvlačenja prediva [201-205].

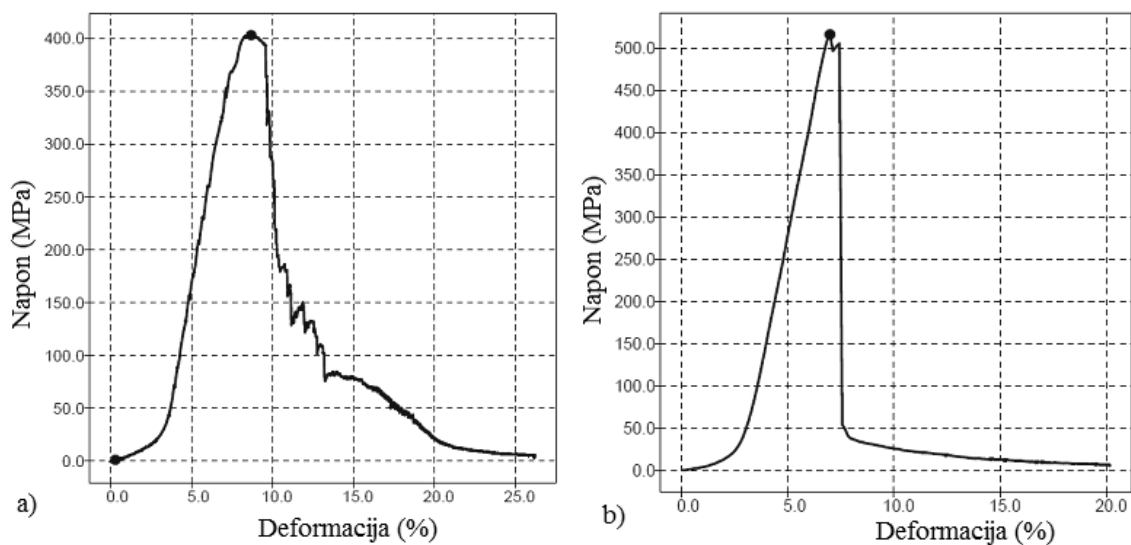
4.10. Zatezna svojstva kompozita

U Tabeli 31 dati su rezultati ispitivanja zateznih svojstava dve vrste korišćenih aramidnih tkanina, a na Slici 106 i 107 dati su dijagrami deformacije.

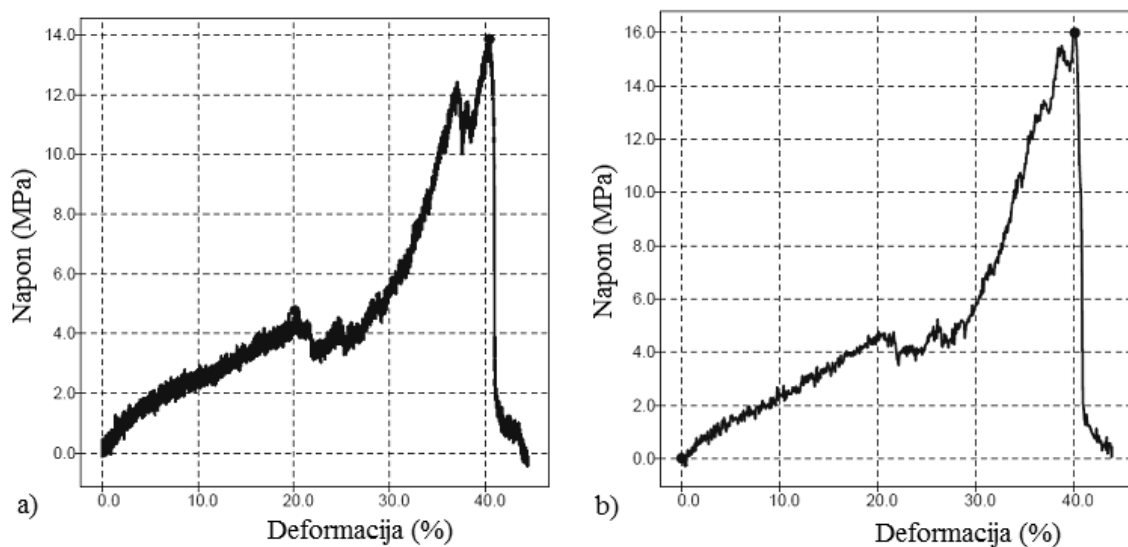
Tabela 31. Zatezna svojstva aramidne tkanine Kevlar XP S103 i preprega 258 HPP

Uzorak	r.br.	Deblina, mm	Deblina, mm	Brzina zatezanja, mm/min	E [MPa]	Maksimalna sila F_{max} [kN]	Zatezna vrstosa [MPa]	Deformacija pri F_{max} [%]	
258 HPP	1	23,41	0,56	10	10973,00	5,08	387,48	5,98	
	2	25,74		10	7262,76	5,31	368,49	9,13	
	3	24,94		10	9243,58	5,39	386,24	8,5	
	4	24,87		10	9062,60	5,62	403,24	8,7	
	5	26,23		80*	11127,20	7,57	515,72	6,99	
	srednja vrednost					9135,49	5,35	386,36	8,08
	standardna devijacija					1516,64	0,22	14,21	1,42
XP S103	1	24,59	0,50	5*		0,17	13,86	40,42	
	2	24,89		10		0,20	15,20	40,07	
	3	25,74		10		0,19	14,54	39,16	
	4	25,60		10		0,17	14,30	39,14	
	5	24,97		10		0,20	16,00	40,18	
	srednja vrednost						0,19	15,01	39,64
	standardna devijacija						0,01	0,75	0,54

Napomena: vrednosti označene zvezdicom (*) nisu uzete u obzir pri izračunavanju srednjih vrednosti, zbog različite brzine kidalice



Slika 106. Dijagram deformacije za Prepreg 258 HPP pri brzini zatezanja 10 mm/min (a) i 80 mm/min (b)



Slika 107. Dijagram deformacije za Kevlar XP S103 pri brzini zatezanja 5 mm/min (levo) i 10 mm/min (desno)

Iz Slika 106 i 107 vidi se da pri bržem deformisanju uzorci tkanine postiflu manje maksimalno izduženje a ve e vrednosti maksimalne zatezne vrsto e. Uo ava se da dve vrste tkanja Kevlar vlakana koje su kori–ene imaju znatno razli it oblik dijagrama deformacije. Materijal XP S103 je duktilniji, postife velika izduženja, ali ima znatno manju zateznu vrsto u u odnosu na Prepreg 258 HPP.

U Tabelama 32 i 33 dati su rezultati ispitivanja zateznih svojstava kompozita na bazi dve vrste kori- enih aramidnih tkanina, dok su reprezentativni dijagrami deformacije prikazani na Slikama 108 - 110. Uzorci kompozita sa prepregom 258HPP izra eni su sa 8 slojeva ove aramidne tkanine, a uzorci sa Kevlarom XP S103 izra eni su sa 10 slojeva ovog materijala.

Tabela 32. Zatezna svojstva kompozita na bazi preprega 258 HPP

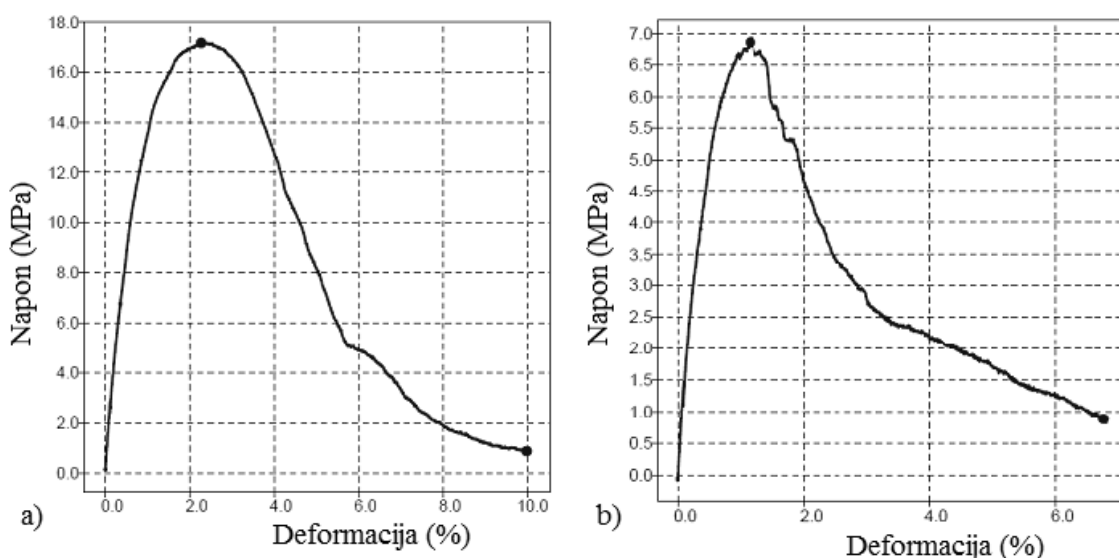
Uzorak	r.br.	T_{fina} , mm	Debl ina, mm	E [MPa]	Maksimalna sila F_{max} [kN]	Zatezna vrsto a [MPa]	Deformacija pri F_{max} [%]
258 HPP/ PVB	1	23,87	3,10	18656,10	42,44	567,57	5,46
	2	23,89	3,13	18883,90	39,56	534,66	5,3
	3	24,18	3,14	18831,60	42,37	558,06	5,49
	4	24,49	3,14	18601,00	41,41	538,44	5,27
	5	24,00	3,16	17726,50	42,63	562,07	5,52
	srednja vrednost			18539,82	41,68	552,16	5,41
	standardna devijacija			469,65	1,28	14,71	0,11
258 HPP/ PVB / IF-WS2	1	24,90	3,37	13448,50	31,57	376,22	5,86
	2	24,38	3,39	13836,90	30,46	368,56	5,48
	3	24,28	3,37	14151,20	31,99	391,03	5,63
	4	24,01	3,37	13809,70	27,87	344,44	5,34
	5	24,90	3,37	13879,50	29,99	357,43	5,85
	srednja vrednost			13825,16	30,38	367,54	5,63
	standardna devijacija			250,75	1,62	17,78	0,23
258 HPP/ PVB / INT-WS2	1	24,76	3,26	16918,00	41,45	513,55	5,34
	2	24,56	3,25	17940,00	42,46	534,20	5,36
	3	23,48	3,24	17064,00	40,51	510,73	5,24
	4	24,96	3,23	17993,00	43,36	537,90	5,37
	5	24,30	3,24	17567,80	39,02	495,64	5,19
	srednja vrednost			17496,56	41,36	518,40	5,30
	standardna devijacija			492,44	1,69	17,54	0,08

Tabela 33. Zatezna svojstva kompozita na bazi Kevlara XP S103

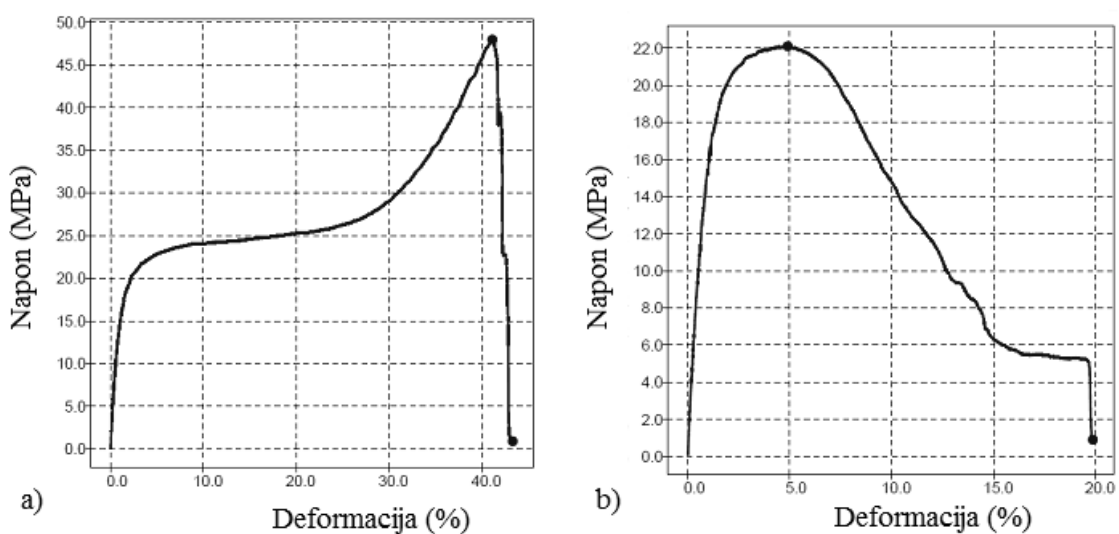
Uzorak	r.br.	Trina, mm	Deblina, mm	E [MPa]	Maksimalna sila F_{max} [kN]	Zatezna vrstosa [MPa]	Deformacija pri F_{max} [%]
XP S103 / PVB	1	22,99	4,61	1854,61	1,80	17,01	3,05
	2	25,08	4,65	2115,17	2,15	18,40	3,05
	3	24,56	4,71	2060,50	1,98	17,17	2,27
	srednja vrednost			2010,09	1,98	17,53	2,79
	standardna devijacija			137,40	0,18	0,76	0,45
XP S103 / PVB / IF WS2	1	24,64	4,65	2015,86	0,76	6,62	1,24
	2	24,49	4,81	1405,75	0,81	6,87	1,15
	3	24,28	4,86	1530,66	0,92	7,77	1,14
	4	25,25	4,79		1,04	8,61	1,02
	srednja vrednost			1650,76	0,88	7,47	1,14
	standardna devijacija			322,30	0,13	0,91	0,09
XP S103 / PVB / INT-WS2	1	24,06	4,69	1741,26	2,16	19,13	4,44
	2	25,41	4,49	2023,18	2,52	22,11	4,91
	3	24,38	4,62	2012,65	2,42	21,47	3,82
	4	23,90	4,68	2142,15	2,58	23,09	3,91
	5	24,43	4,75	2195,90	2,85	24,57	4,12
	srednja vrednost			2023,03	2,51	22,07	4,24
	standardna devijacija			175,77	0,25	2,02	0,44
XP S103 / PVB / INT WS2/IF-WS2	1	25,09	4,69	1660,58	5,30	45,05	41,43
	2	25,04	4,66	1834,28	5,23	44,81	40,12
	3	24,35	4,66	1989,02	5,37	47,29	41,28
	4	24,52	4,68	2044,10	5,51	47,98	41,16
	5	24,69	4,63	2067,30	5,52	48,34	42,01
	srednja vrednost			1919,06	5,39	46,69	41,20
	standardna devijacija			170,66	0,13	1,66	0,69

Iz rezultata se moze zakljuciti da prisustvo fullerenskih nano estica uzrokuje znaajno smanjenje zatezne vrstose i smanjenje maksimalnog izdufenja kod uzoraka kompozita sa obe vrste Kevlara. Prisustvo nanocevi WS₂ kod XP S103 uzrokuje porast

zatezne vrste i za oko 25,9 %, a porast maksimalnog izduženja za oko 52 %. Prisustvo kombinacije fullerenskih estica sa nanocevima utiče na značajan porast zatezne vrste i - za oko 166,3 % kod kompozita sa ovom vrstom Kevlara, i na porast maksimalnog izduženja čak oko 15 puta. Kod kompozita sa Prepregom 258 HPP i nano estice i nanocevi snižavaju zateznu vrstu, a na veličinu maksimalnog izduženja nemaju značajan uticaj. Vrednosti standardnih devijacija merenja su niske, što potvrđuje kvalitet epruveta, ponovljivost rezultata i validnost ispitivanja.

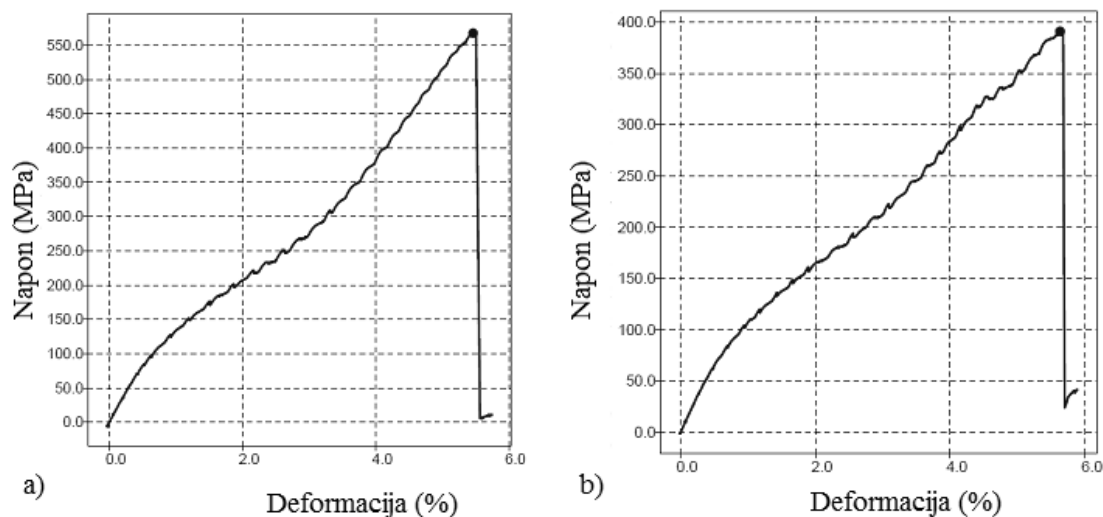


Slika 108. Krive deformacije: a) XP S103/PVB; b) XP S103/PVB/IF-WS₂



Slika 109. Krive deformacije: a) XP S103/PVB/INT-WS₂; b) XP S103/PVB/INT-WS₂/IF-WS₂

Iz dijagrama za uzorke sa XP S103 može se reći da fullerenske nano estice snižavaju maksimalnu zateznu vrsto σ i maksimalno izduženje, a nanocevi znatno podižu vrednost zatezne vrsto ϵ , a kod uzorka koji pored nanocevi sadrži i fullerenske nano estice utiče i na uvećanje maksimalnog izduženja.



Slika 110. Krive deformacije: a) Prepreg 258 HPP/PVB; b) Prepreg 258 HPP/PVB/IF-WS₂

Kod uzoraka sa prepregom 258 HPP nema promene oblika krive, ali uočava se pad maksimuma zatezne vrsto σ .

Na Slikama 111 i 112 dat je izgled epruveta tkanine i kompozita u toku i nakon ispitivanja zatezanjem. Epruvete od tkanine pri ispitivanju su zaštićene podmetačima od filca, kako se ne bi oštetile u eljustima kidalice. Kod kompozitnih epruveta nije bilo potrebe za ovim vidom zaštite, s obzirom da je sam kompozit izrađen presovanjem pod pritiskom od 100-120 bara, a pritisak u eljustima klema pri ispitivanju zateznih svojstava iznosio je 11 bara.



Slika 111. Uzorci aramidne tkanine Prepreg 258HPP u toku i nakon ispitivanja istežanjem



Slika 112. Izgled uzorka Aramid/PVB i Aramid/PVB/IF-WS₂ nakon ispitivanja zatezne vrste i u klemama kidalice po nastanku loma

Iako su epruvete pljosnate (trakastog, ravnog oblika) pravougaonog poprečnog preseka, jasno se uočava suženje, odnosno formiranje tzv. "vrata" u središnjem delu epruvete, što ukazuje da je ispitivanje validno, tj. da nije došlo do oštećenja ispitivanog

materijala u eljustima kidalice. Pri zatezanju pljosnatih epruveta, kod kojih je –irina nekoliko puta ve a od debljine, plasti na nestabilnost se manifestuje pojavom "difuznog vrata", tj. lokalizacije deformacije malog intenziteta na velikoj duflini. Zbog velike –irine u odnosu na debljinu epruvete, o-tra lokalizacija deformacije u pravcu –irine je oteflana, i odvija se postupno na ve em delu epruvete, tako da se mofle smatrati difuznom [206]. Zahvaljuju i tome, u oblasti difuznog vrata se mofle ostvariti znatan stepen izduflenja, kao –to je ovde slu aj. Uvi a se da je mehanizam loma, kao i kod ispitivanja na TMarpijevom klatnu, najpre delaminacija, zatim lom polimerne matrice, i potom izvla enje i kidanje vlakana.

4.11. Rezultati balističkog ispitivanja

Uzorci su testirani ga anjem u skladu sa standardom NIJ 0101.06 i to municijom za dva nivoa za-tite: II i IIIA. Nakon upucavanja, za uzorke kompozita koji su zaustavili metak, pomi nim kljunastim merilom vr-eno je merenje dubine uboja ó otiska u balisti koj glini. Sam uboj, odnosno otisak u glini je razli it kod uzoraka XP S103 koji su samo pri-iveni ó kod njih se javlja guflvanje i ve a deformacija materijala pri udaru metka, a BFS pored udubljenja pokazuje i ispup enje gline po obodu, dok se kod uzoraka kompozita na bazi Preprega 258 HPP uo ava pli e udubljenje, sa tragom teksture tkanja (Slika 113).



Slika 113. Merenje dubine uboja (levo), uboj Kevlara za meku balistiku (sredina) i kompozita za vrstu balistiku (desno)

U Tabeli 34 prikazani su rezultati balisti kog ispitivanja pripremljenih kompozita sa aramidnom tkaninom Kevlar XP S103.

Tabela 34. Rezultati balisti kog ispitivanja uzoraka sa Kevlarom XP S103

UZORAK	Tehnologija izrade uzorka	Hitac	9 mm FMJ		.357 Magnum	
			Brzina, m/s	Rezultat	Brzina, m/s	Rezultat
XP S103/PVB	10 slojeva, presovan	1	387	– Proboj	-	-
		2	391	– Proboj	-	-
		3	391	– Proboj	-	-
XP S103/PVB/IF-WS ₂	10 slojeva, presovan	1	398	– Proboj	-	-
		2	392	– Proboj	-	-
XP S103 bez PVB	10 slojeva, pri-iven	1	391	✓ na 3.sloju, 27 mm	439	– Proboj
		2	393	✓ na 3.sloju, 24 mm	445	– Proboj
		3	381	✓ na 3.sloju, 26 mm	433	– Proboj
XP S103/ bez PVB, IF-WS ₂ estice nanete iz rastvara a	10 slojeva, pri-iven	1	387	✓ na 5.sloju, 31 mm	-	-
		2	389	✓ na 5.sloju, 31 mm	-	-
		3	386	– Proboj	-	-
XP S103/ bez PVB, INT-WS ₂ estice nanete iz rastvara a	10 slojeva, pri-iven	1	387	✓ na 3.sloju, 33 mm	439	na 5.sloju, 45 mm
		2	391	✓ na 4.sloju, 29 mm	437	– Proboj
		3	398	✓ na 5.sloju, 34 mm	-	-

Iz rezultata se uvi a da uzorci XP S103 koji su presovani nisu zaustavili nijedan metak, i zato se mofle tvrditi da ova vrsta Kevlara, ina e namenjenog za meku balistiku, nije pogodna za izradu balisti kih kompozita tehnologijom presovanja. Uzorci koji su samo pri-iveni po obodu uspe-no su zaustavili hice kalibra 9 mm, ali nema zna ajne razlike u rezultatima uzoraka sa i bez nano estica i nanocevi WS₂. Ga anje mecima Magnum 357 pokazalo je da 10 slojeva ovog Kevlara nije dovoljno da ih zaustavi. Uzorak XP S103 bez PVB sa INT-WS₂ je zaustavio metak na 5. sloju tkanine, ali je deformacija nali ja 45 mm, -to je ve e od maksimalne dozvoljene deformacije koja iznosi 44 mm.

U Tabeli 35 prikazani su rezultati balisti kog ispitivanja pripremljenih kompozita sa prepregom 258HPP.

Tabela 35. Rezultati balisti kog ispitivanja kompozita sa Prepregom 258HPP

UZORAK	Tehnologija izrade uzorka	Hitac	9 mm FMJ		.357 Magnum	
			Brzina, m/s	Rezultat	Brzina, m/s	Rezultat
Prepreg 258HPP	20 slojeva, presovan	1	387	✓ 16 mm	441	14 mm
		2	387	✓ 15 mm	430	– Proboj
		3	391	✓ 15,5 mm	-	-
Prepreg 258HPP/PVB/IF-WS ₂	20 slojeva, presovan	1	387	✓ 17 mm	436	✓ 17.5 mm
		2	388	✓ 17 mm	433	✓ 23 mm
		3	395	✓ 17 mm	433	✓ 20 mm
Prepreg 258HPP/PVB/INT-WS ₂	20 slojeva, presovan	1	382	✓ 15 mm	438	✓ 16 mm
		2	387	✓ 13 mm	438	✓ 16 mm
		3	393	✓ 13,5 mm	439	✓ 11 mm
Prepreg 258HPP/PVB/IF-WS ₂ + INT-WS ₂	16 slojeva, presovan	1	394	✓ 19 mm	444	– Proboj
		2	395	✓ 21,5 mm	-	-
		3	397	✓ 18 mm	-	-

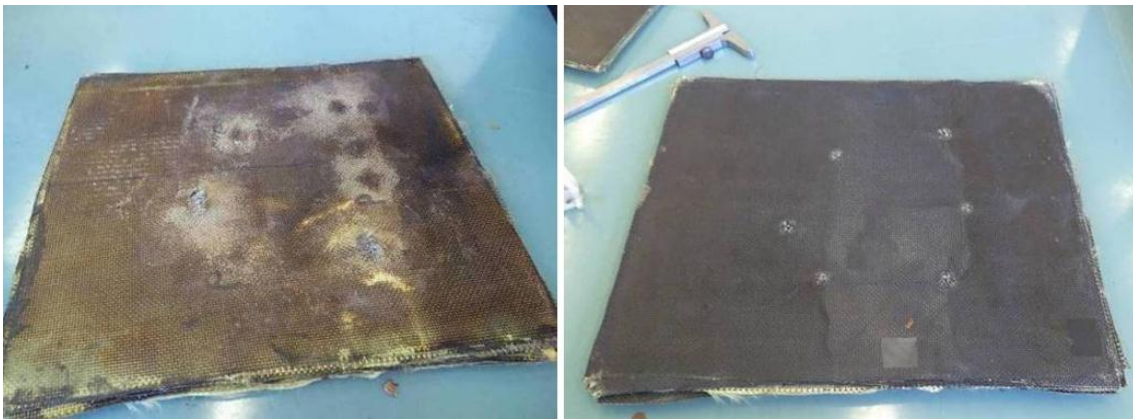
Rezultati ga anja mecima 9 mm ukazuju na to da, iako su svi uzorci uspešno zaustavili metke, najmanja deformacija nali ja je izmerena za kompozit Prepreg 258HPP/PVB/INT-WS₂.

Zna ajno je ista i rezultat uzorka sa samo 16 slojeva preprega, kompozit Prepreg 258HPP/PVB/IF-WS₂+INT-WS₂ koji je 20% lak-i od ostalih uzoraka, a dovoljno efikasan za ovaj kalibar. Kada je re o mecima Magnum .357, ovaj uzorak nije bio efikasan, kao ni uzorak sa 20 slojeva preprega bez dodatih nano estica ili nanocevi. Ponovo je najbolji rezultat registrovan za uzorak sa INT-WS₂ ó najmanje deformacije nali ja i efikasna za-tita i od ovog kalibra.

Izgled nekih od ispitanih uzoraka nakon ga anja prikazan je na Slikama 114 i 115.



Slika 114. Uzorci za meku balistiku nakon upucavanja, XP S103/IF-WS₂



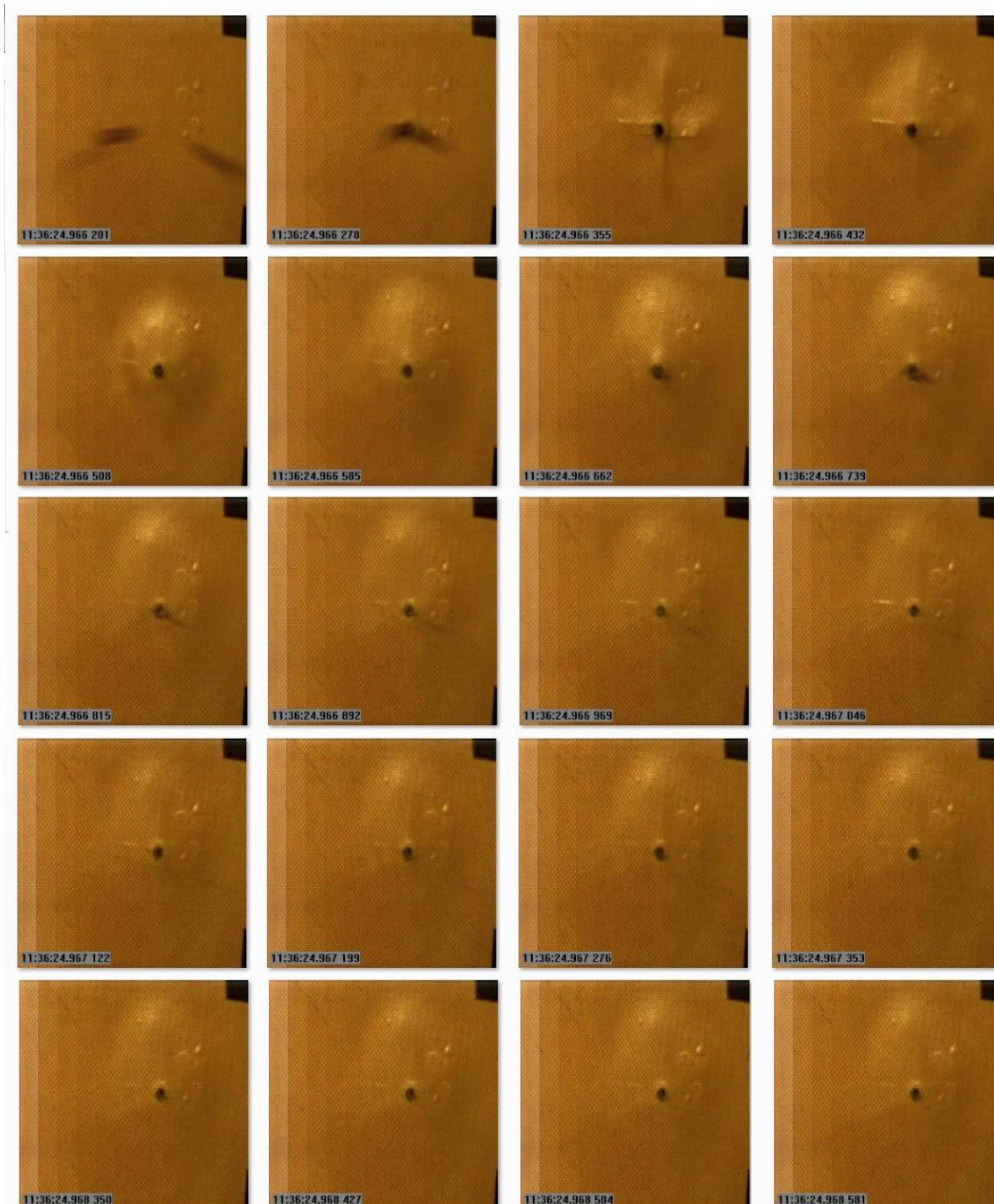
Slika 115. Uzorci za vrstu balistiku nakon gađanja

Iz prikazanih rezultata zaključuje se da je sa dodatkom IF-WS₂ i INT-WS₂ moguće postići i bolji nivo zaštite sa istim brojem slojeva materijala, ili isti nivo sa manjim brojem slojeva u kompozitu.

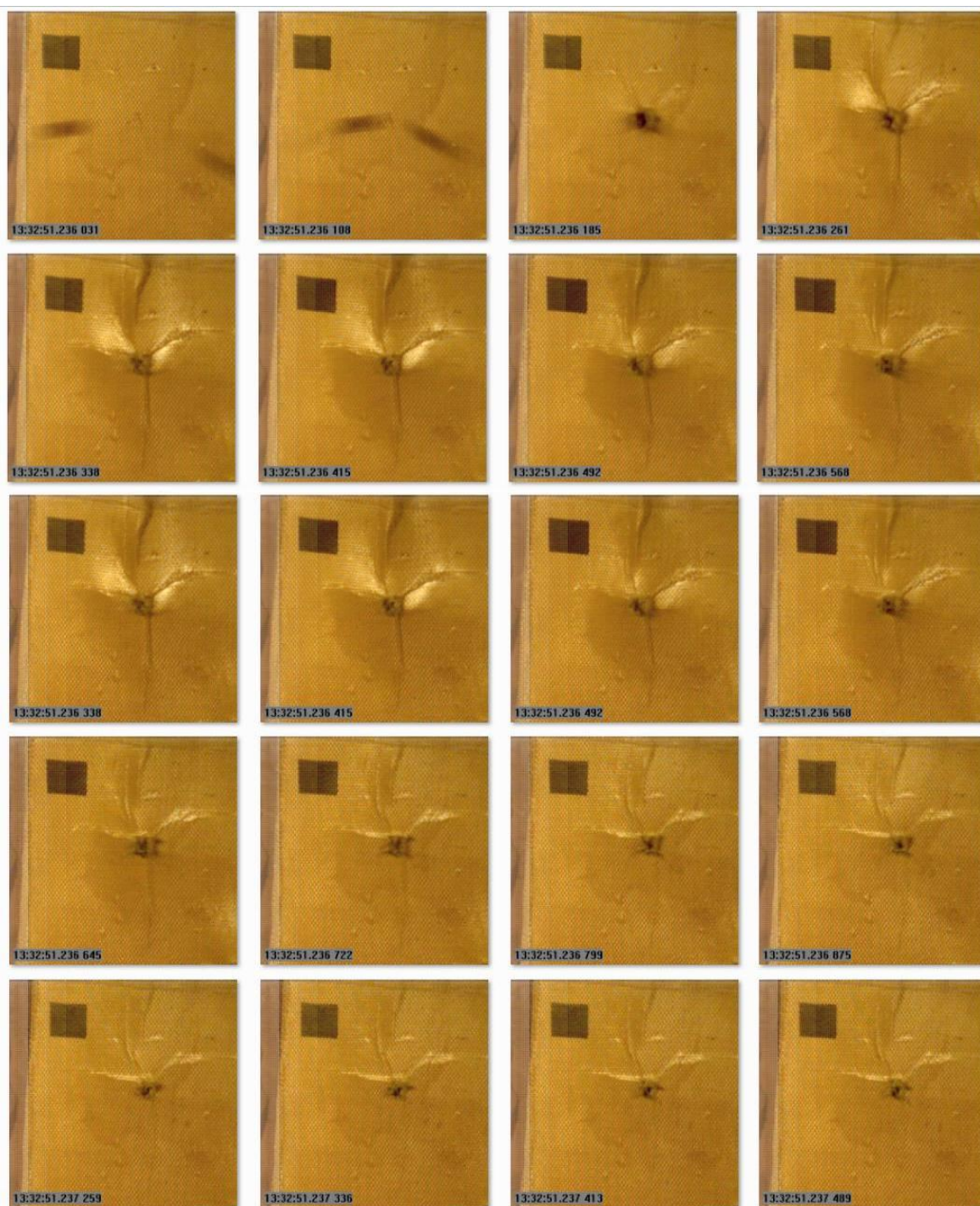
4.11.1. Snimci ultra brzom kamerom

Posmatranjem video-zapisa sa ultra brze (UB) kamere *Phantom V-9* jasno se vidi razlika u ponašanju kompozita pri udaru metka, bilo da je u pitanju pogodak koji je rezultirao penetracijom ili zadržavanjem zrna u kompozitu; vidi se odgovor materijala u vidu raslojavanja u zoni udara visoke energije. Frekvencija snimanja od 13000 snimaka u sekundi dovoljna je da se uoči trenutak nailaska zrna i njegovog prodiranja u

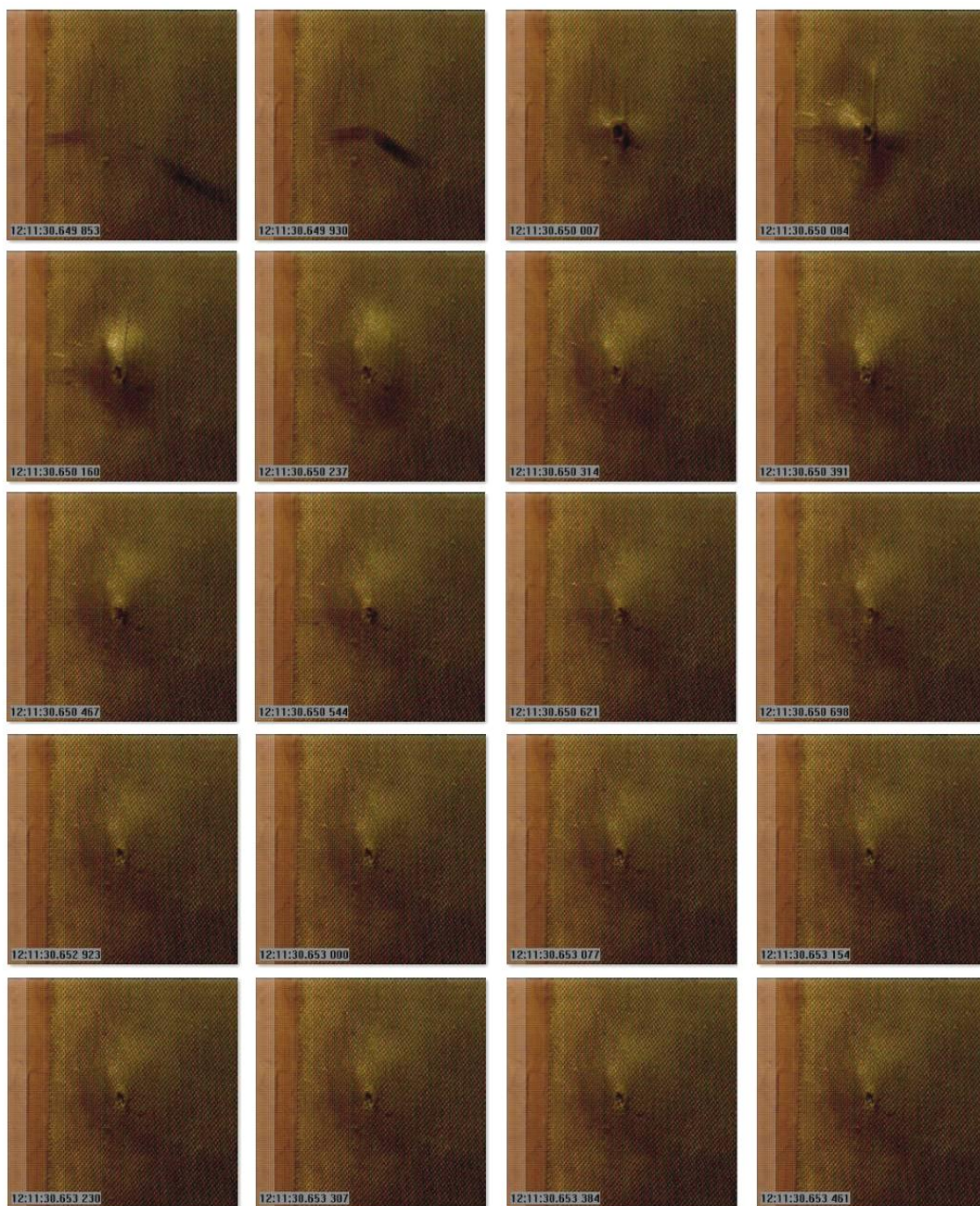
materijal. Izdvojeni frejmovi reprezentativnih snimaka ove kamere za uzorke sa 20 presovanih slojeva Preprega 258 HPP, i uzorka Kevlara za meku balistiku, koji nije presovan, prikazani su na Slikama 116-121.



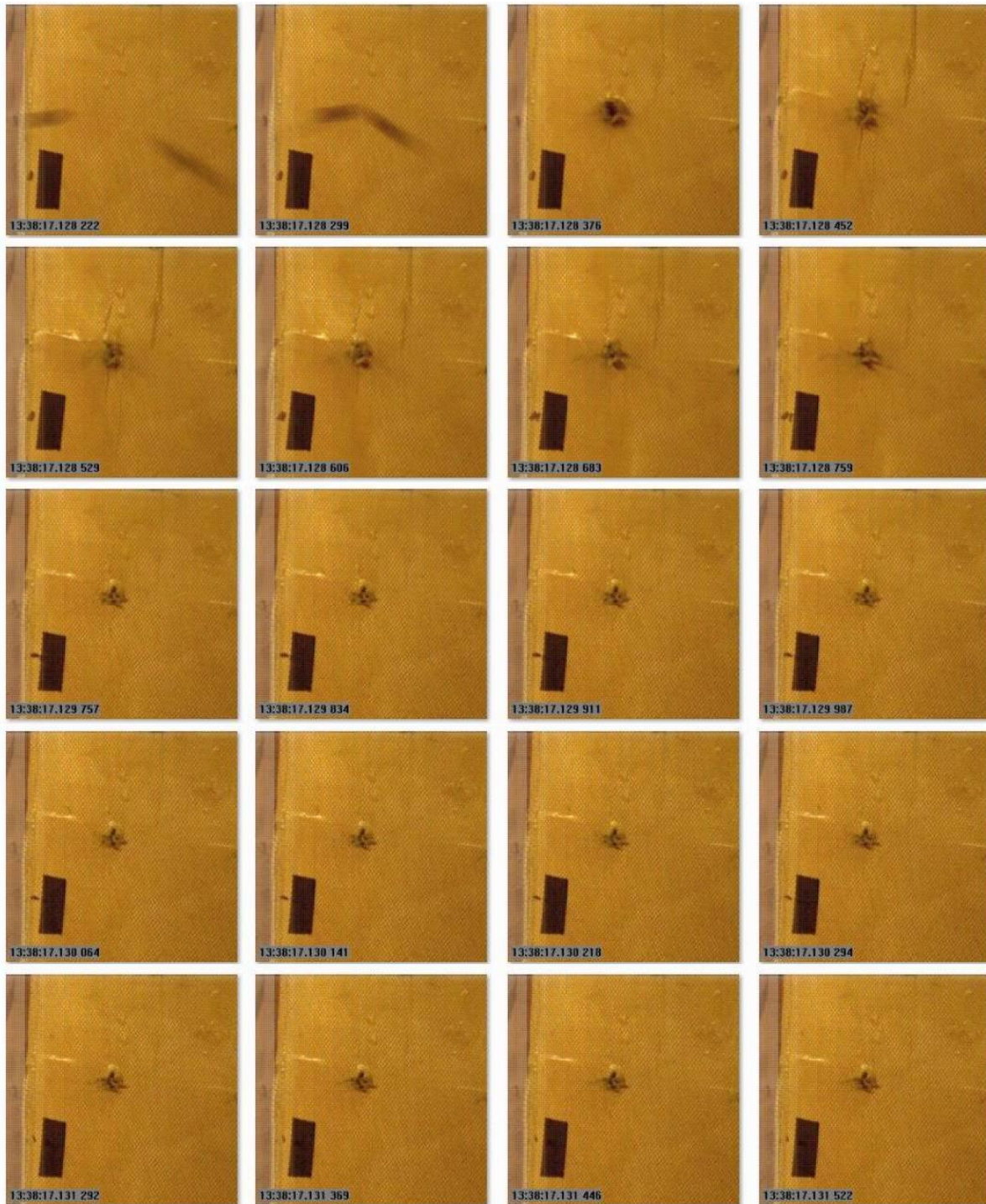
Slika 116. Snimci UB kamere - presovani kompozit Preprega 258 HPP/PVB koji je zaustavio metak 9 mm



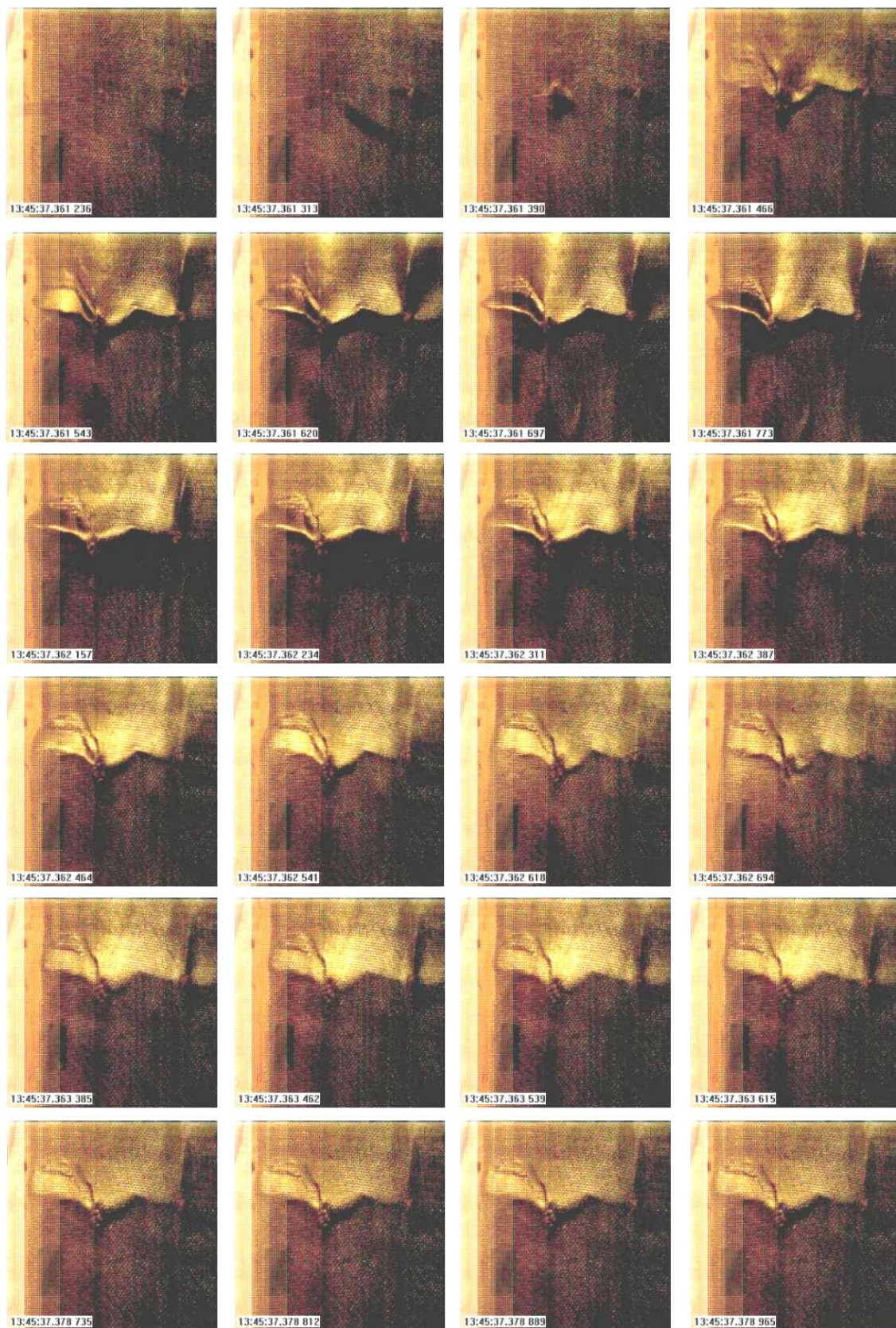
Slika 117. Snimci UB kamere - presovani kompozit Preprega 258 HPP/PVB koji je zaustavio metak .357 Magnum



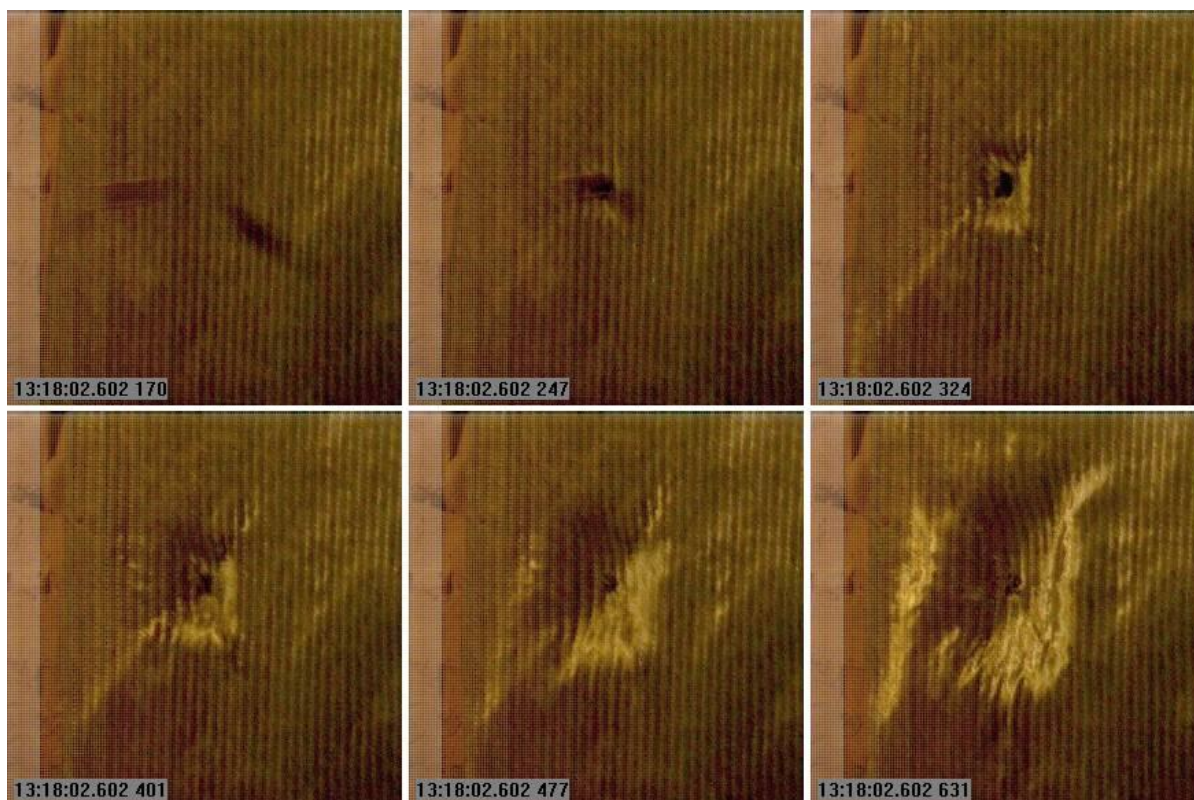
Slika 118. Frejmovi snimka UB kamerom ó kompozitni uzorak 258HPP/PVB/INT-WS2 koji je zaustavio metak 9 mm



Slika 119.Snimci UB kamere - presovani kompozit Preprega 258 HPP/PVB koji nije zaustavio metak .357 Magnum



Slika 120. Frejmovi snimka UB kamere: ga anje uzorka koji je zaustavio metak .357
Magnum, kompozit Prepreg 258HPP/PVB/IF-WS₂



Slika 121. Snimci UB kamere - pri-iveni slojevi XP S103

Snimci pokazuju kako se materijal ponaša pri udaru i prodiranju metka kroz slojeve materijala.

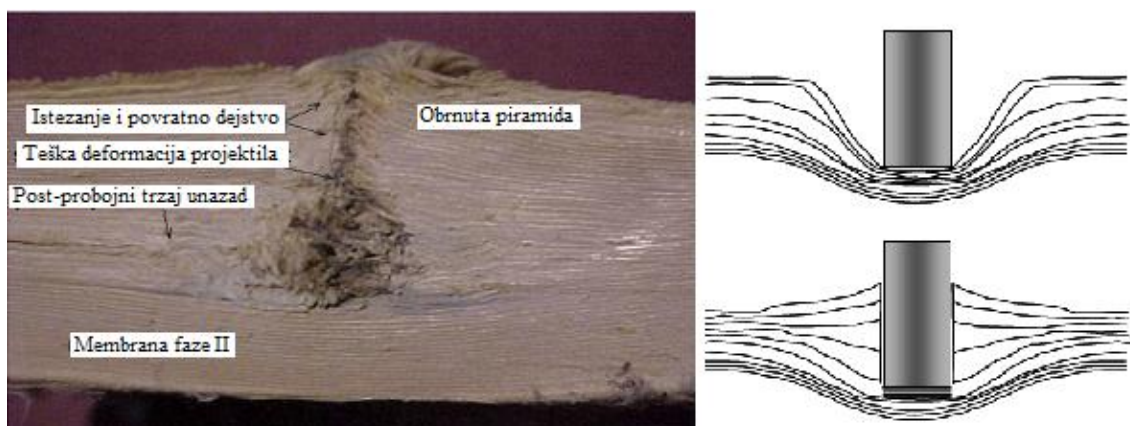
Kod presovanog uzorka koji je zadržao metak pri upucavanju vidi se da u nekoliko navrata materijal ima kretanje napred-nazad, dok kod uzorka koji je probijen toga nema, jasnije se vidi penetracija a uzorak miruje. Uzorci koji uspešno zaustave metak usled njegove energije udara imaju veću delaminaciju među slojevima, kao i vidno ispupčenje s prednje strane.

Uzorci kod kojih dolazi do potpune penetracije ostaju ravni s prednje strane, koja se posmatra ultrabrzom kamerom. Kod metka .357 Magnum deformacija materijala pri zaustavljanju zrna je veća. Kod nepresovanih uzoraka dolazi do značajnog gužvanja i do elastičnog deformisanja materijala.

Snimci ultra brzom kamerom u skladu su sa literaturnim podacima o ponašanju kompozita [207-214]: kada je ova vrsta kompozita izložena udaru projektila visoke brzine, kinetička energija se prenosi sa projektila na kompozit. Postojanje dve komponente, tkanine i matrice, kao i njihovog interfejsa, utiče na ponašanje

apsorpcije energije, i ini mehanizam apsorpcije energije udara kompleksnijim nego u slu aju same balisti ke tkanine.

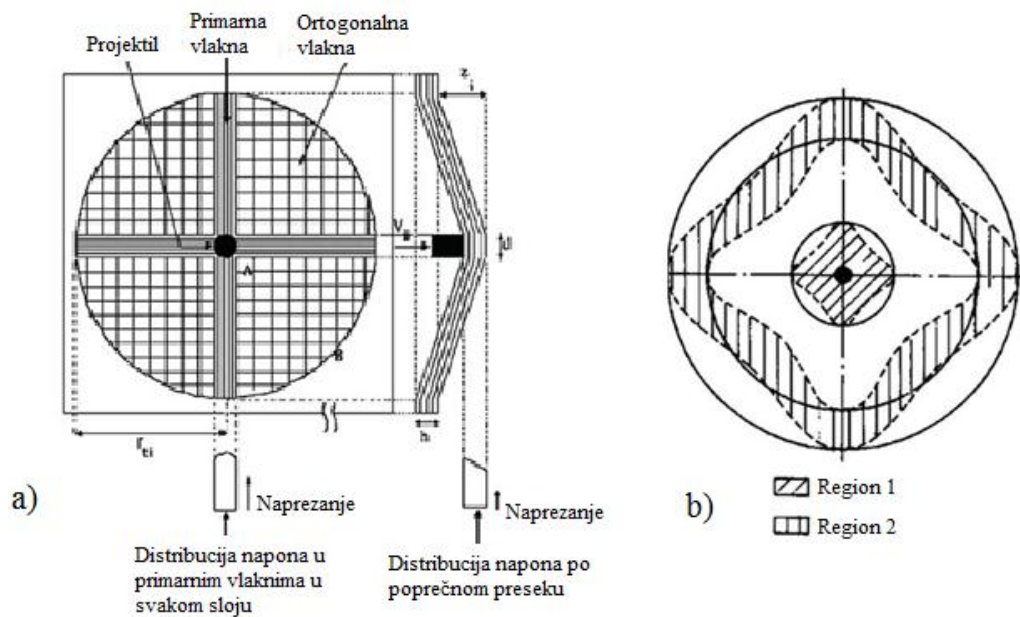
Kao i kod samih balisti kih tkanina, i kod kompozita impregniranih polimerom deformacija se javlja u vidu formiranja konusa na nali ju. Z. Guoqi i koautori [209] su, koriste i brzu fotografiju, posmatrali formiranje zona deformacije u obliku konusa na površini kompozitnih Kevlar / poliesterskih laminata tokom balisti kog udara tupog projektila, a S. Morye [210] i koautori pratili su vremensku evoluciju deformacije ovog mehanizma balisti kog pona-anja najlonske tkanine impregnisane matricom od me-avine fenol formaldehidne smole i polivinil butirala, Slika 122.



Slika 122. Prikaz o-te enja vlakana nakon zaustavljanja metka u balisti kom kompozitu [5, 210]

Delaminacione pukotine se spajaju kako bi se formirao "klin", potom klin dislocira, to rezultira pove anom delaminacijom, izbo inom na zadnjoj strani. U slofenim laminatima, postoji zna ajan dokaz o istezanju vlakana, ak i u prvih nekoliko slojeva. Vlakna se uvla e u osnovne slojeve pre nego to propadnu, odbijaju i formiraju obrnutu piramidu na površini udara [3]. Ispod projektila, materijal je komprimovan, a preostali slojevi formiraju membranu, koja apsorbuje preostalu energiju kroz elongaciju vlakana i izvla enje vlakana.

Slika 123. prikazuje shemu formiranja konusa u kompozitu sa dvodimenzionalno tkanim vlaknima pri udaru projektila.



Slika 123. a) Formiranje konusa tokom balisti kog udara, b) Tematski prikaz delaminiranih regiona: Region 1: oblast o-te ena u prvom periodu nakon udara; Region 2: oblast o-te ena u vremenskom intervalu $(i + 1)$ [207, 208]

Formiranje konusa u kompozitu sa dvodimenzionalno tkanim vlaknima prilikom udarca projektila odvija se tako što se najpre prediva koja metak direktno poga, primarna prediva, odupiru penetraciji i prolaze kroz deformacije, a potom se javlja uzdufni talas pritiska koji nastaje nakon udarca. Ovaj talas propagira napolje dufl pravca prediva, formiraju i kvazi-kruflni oblik. Koni ni deo se pomera unazad i uva kineti ku energiju svojim pokretom.

Kada kompozit trpi balisti ki udar, primarna prediva se deformi-u i pruflaju otpor prodoru projektila. Ostala, ortogonalna prediva, tako e se deformi-u, ali u manjoj meri. Ovaj proces skladi-ti kineti ku energiju. Tokom formiranja konusa, napon je najvi-i dufl srednjih primarnih prediva u svakom sloju kompozita. Najve i ukupni napon je u ta ki udara, a opada dufl radijalnih pravaca. Nakon formiranja konusa, gornji slojevi laminiranog kompozita su komprimovani, -to dovodi do pove anja zatezne vrsto e. Mofe se pretpostaviti da postoji linearna relacija izme u napona i dubine dufl pravca popre nog preseka (Slika 123 a).

Tokom balisti kog udara, formiraju talasi koji se kre u ka bo nim stranama / smeru od ta ke udara (koji imaju i uzduflnu i popre nu polarizaciju) i nazivaju se

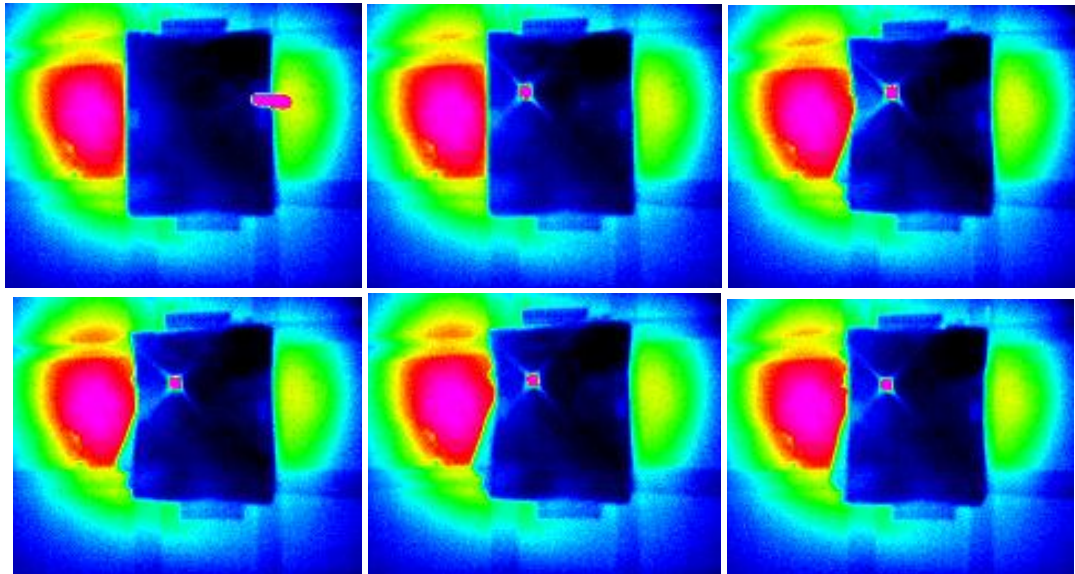
transverzalni ili poprečni, i talasi koji se prostiru duž pravca udara projektila, a nazivaju se longitudinalni ili uzdužni talasi. Konus deformacije, u obliku kvazi-lemniskate, je formiran usled transverzalnih talasa [214]. Kako se uzdužni talasi propagiraju duž prediva, došlo je do slabljenja, što je dovelo do radijalne varijacije napona od mesta pogotka.

Matrica ima mehanička svojstva različita od vlakana, ali ona mora podnositi iste deformacije da ne dođe do delaminacije ili klizanja zbog slabe adhezije između tkanine i matrice. Kako je zatezna vrsta vlakana veća od vrste matrice, dolazi do pucanja matrice, ona se deformira i nastaviće se delaminacija do potpune perforacije [214]. Istraživanje je pokazalo da se inicijacija i širenje delaminacije dešavaju duž pravca osnove i potke tkanine nego u odnosu na druge pravce. U poređenju sa konvencionalnim materijalima, kompozitni materijali sadrže brojne mehanizme upovratne između matrice i vlakana, pružaju i više lokacija na kojima može doći do pucanja /lomova. Apsorpcija energije se odvija kroz kombinaciju pucanja, delaminacije, i savijanja usled smicanja (koje zavisi od plastičnosti matrice i vlakana). Tipični oblici delaminiranih područja nakon udara su prikazani na Slici 123 (b), a to je oblik nije krufni pripisuje se anizotropnoj prirodi ovih materijala (različite dužine koje treba da pređu talas naprezanja, stoga i različite udaljenosti koje informacija o naprezanju mora preći).

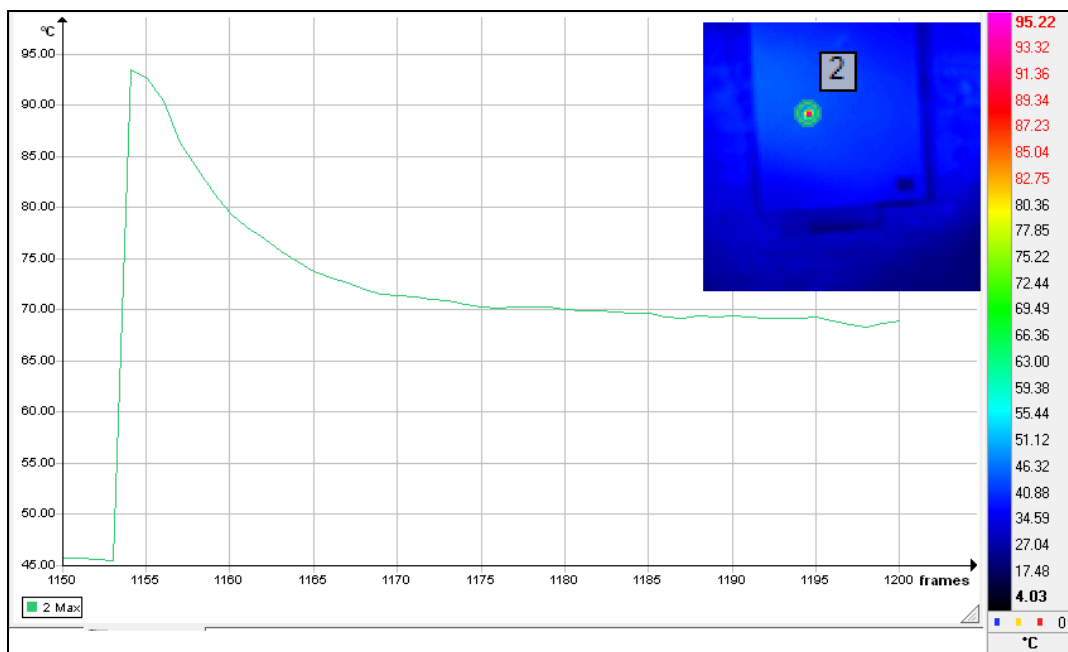
Upravo taj oblik, nalik na četvrtast, uočava se na snimcima ultra brzom kamerom kod uzoraka za meku balistiku, Slika 121.

4.11.2. Snimci termovizijskom kamerom

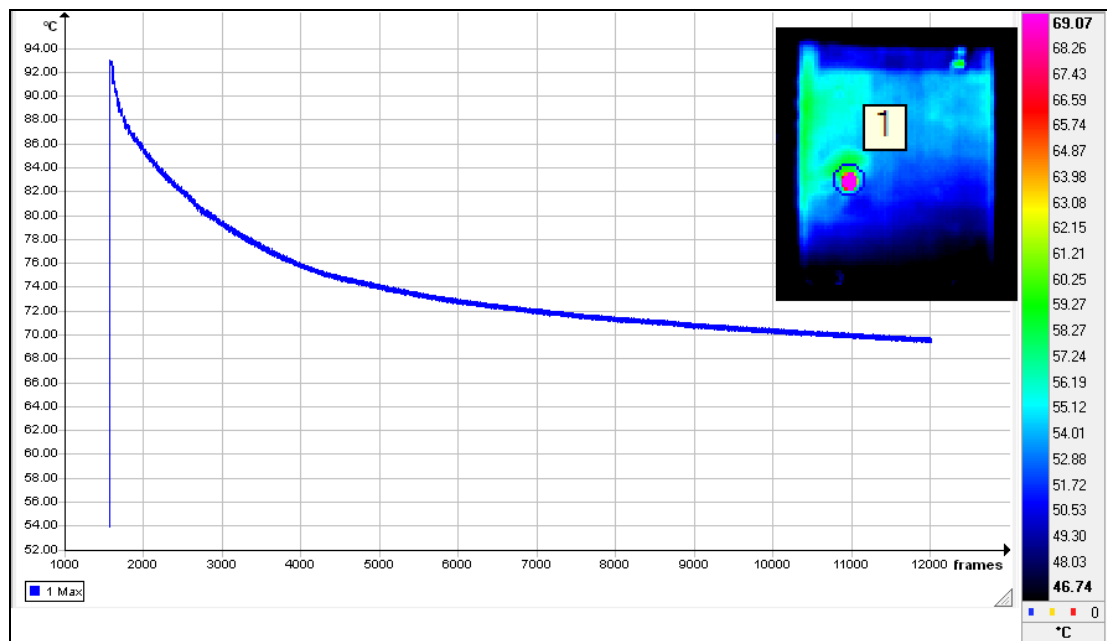
Snimci termovizijskom kamerom FLIR 7200 za reprezentativne uzorke izdvojeni su na Slici 124, a registrovane temperature prikazane su na vremenskim dijagramima za tačke pogotka za dva izabrana uzorka, na Slikama 125 i 126.



Slika 124. Izdvojeni frejmovi termovizijskog snimka ga anja kompozita Prepreg 258HPP (20 slojeva), metkom .357 Magnum



Slika 125. Vremenski dijagram temperature registrovane u ta ki pogotka; 160/128px@555Hz, za Prepreg 258HPP, 20 slojeva, Magnum .357



Slika 126. Vremenski dijagram temperature registrovane u ta ki pogotka; 160/128px@555Hz, za Prepreg 258HPP/INT-WS₂, 20 slojeva, metak Magnum .357

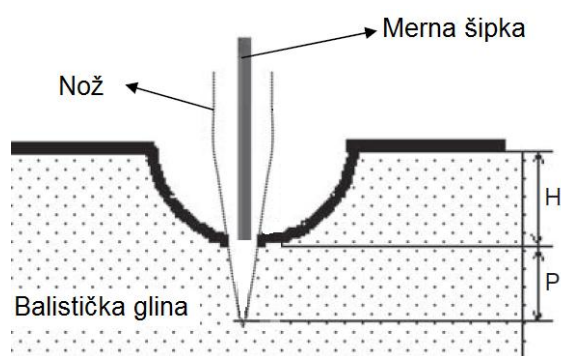
Iz termovizijskih snimaka i vremenskih dijagrama registrovane temperature uvi a se razlika izme u uzorka koji je zaustavio metak i onog koji nije. Za uzorak bez nano estica, kod kog je metak Magnum .357 potpuno probio materijal i zavr-io duboko u balisti koj glini, temperatura pri pogotku naglo ska e ali i brzo opada. S druge strane, za uzorak koji je zaustavio metak temperatura veoma sporo opada jer je pri udaru metka koji ostao u materijalu deo njegove kineti ke energije utro-en na probijanje nekoliko slojeva aramidne tkanine, a deo je pretvoren u toplotnu energiju, koju je termovizijska kamera registrovala. Ako, radi pore enja, posmatramo vreme u kome je registrovana temperatura iznad neke zadate vrednosti, recimo 70°C, iz vremenskog dijagrama registrovanih temperatura za uzorak bez nano estica vidi se da temperature ostaju iznad ove zadate vrednosti tokom 22 frejma, a to je pri frekvenciji 555 Hz oko 0,039 s. Za uzorak sa nanocevima volfram disulfida ove temperature se zadrflavaju na oko 8000 frejmova, -to je pri istoj frekvenciji snimanja oko 14,4 s, ak oko 370 puta dufle.

Ovakvo pra enje balisti kog ispitivanja pomafle da se brfle i efikasnije obavi ovo ispitivanje ósnimanjem ultrabrzom i termovizijskom kamerom mogu e je zaklju iti da li je metak zadrflan u meterijalu ili je do-lo do penetracije, pa doneti odluku da li ga ati

slede i hitac ili ne. Na ovaj način, posmatraju i vremenske dijagrame registrovane temperature u okolini mesta pogotka, prati se zapravo i energija udara koju je testirani materijal apsorbirao [215].

4.11.3. Rezultati ispitivanja otpornosti na ubod nožem

Nakon uboda nožem merena je dubina deformacije u balističkoj glini, kao na slici 127 [216], gde je H merena dubina nakon povlačenja noža, P je perforacija u glini a ukupna trauma je zadata ukupnim pomerajem noža - 50 mm = H + P. Ovde dubina P nije od interesa, pošto je uslovljena maksimalnim hodom noža, dok merena vrednost H može da se posmatra kao deformacija materijala pri ubodu noža dok ne dođe do presecanja.



Slika 127. Tema merenja dubine uboda nakon povlačenja noža

Izgled uzoraka nakon uboda noža i otiska u balističkoj glini prikazan je na Slici 128.



Slika 128. Uzorci nakon uboda noža i otisak u balističkoj glini

U originalnom standardu, kao materijal na koji se oslanja ispitivani uzorak, postavlja se nekoliko slojeva neoprenskog sun era, polietilenske pene specijalnih karakteristika i gume [157], ali se u ispitivanjima tako e koristi i balisti ka glina [216]. Postoje i modifikovane metode ispitivanja, bez takvog materijala u kom bi se merio otisak, gde se pribegava indirektnom odre ivanju deformacije, na primer analizom 3D slike zone uboda [35, 217].

Rezultati ispitivanja otpornosti kompozita na ubod noflem dati su u Tabeli 36: srednje vrednosti dubine deformacije, srednje vrednosti maksimalne registrovane sile (F_{max}) i srednje vrednosti izra unatih apsorbovanih energija uboda. Apsorbovana energija uboda predstavlja integral, odnosno površinu koja se nalazi izme u krive zavisnosti sila-deformacija i x-ose, a njena vrednost predstavlja rad ili meru filavosti materijala [34, 35, 217, 218].

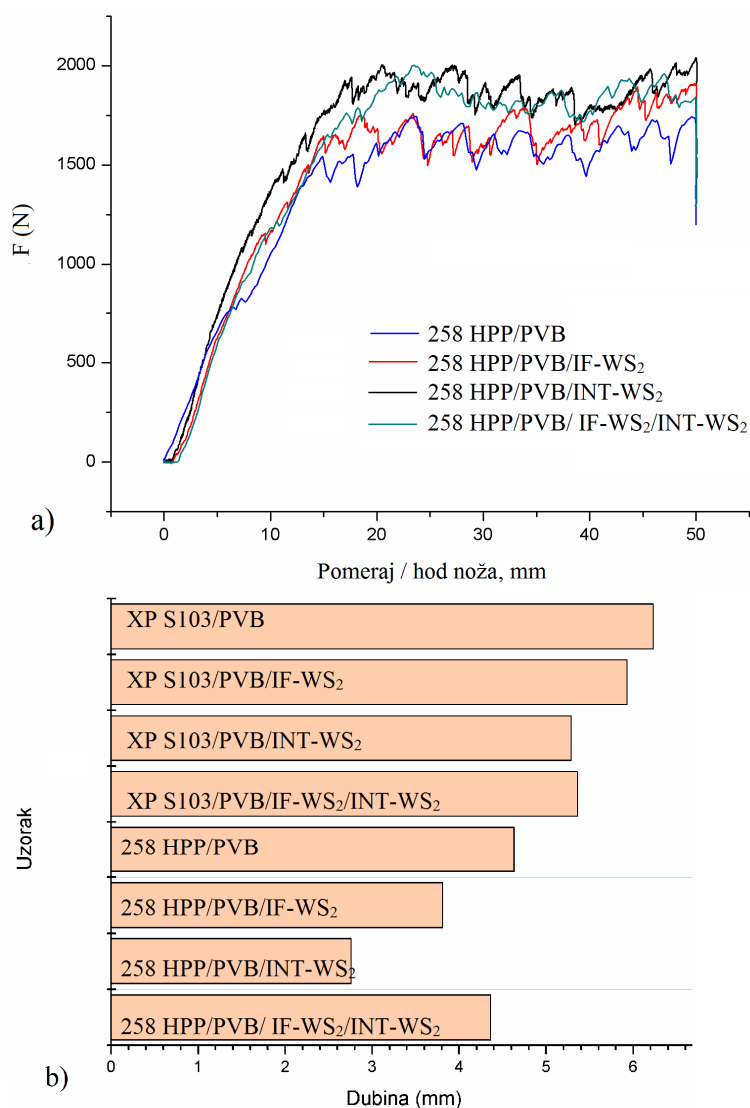
Tabela 36. Otpornost ispitanih kompozita na ubod noflem

Uzorak	Br. slojeva	Debljina uzorka, mm	Dubina uboja, mm	F_{max} , N	Apsorbovana energija, E (J)
XP S103/PVB	10	4,45	6,23	1544	55753
XP S103/PVB/IF-WS ₂		4,50	5,93	966	29623
XP S103/PVB/INT-WS ₂		4,65	5,29	1491	53938
XP S103/PVB/IF-WS ₂ /INT-WS ₂		4,60	5,36	1375	52978
258 HPP/PVB	8	3,17	4,63	1820	69890
258 HPP/PVB/IF-WS ₂		3,20	3,81	1784	69609
258 HPP/PVB/INT-WS ₂		3,10	2,76	1910	75858
258 HPP/PVB/ IF-WS ₂ /INT-WS ₂		3,15	4,36	1943	73647

Iako su uzorci Kevlara XP S103 izra eni presovanjem 10 slojeva, i stoga bili deblji, uo ava se da su za tanje, 8-slojne uzorke Preprega 258 HPP registrovane zna ajno ve e maksimalne sile, znatno ve e apsorbovane energije, i znatno manje dubine ubojne deformacije. Zapafla se da kod vi-eslojnih uzoraka Kevlara namenjenog za meku balistiku, koji je presovan, nema pozitivnog uticaja nanopunilaca, -to jo-jednom potvr uje da ovaj Kevlar i ne treba tako procesirati. Vafno je napomenuti da se, za razliku od obi nog "plain weave" tkanja aramidne tkanine koje se koristi u mekoj i

vrstoj balistici, za za-titu od uboda nofem uglavnom koriste tkanine specijalnih tkanja, zapravo pletene 2D i 3D strukture [216, 219].

Drugi tip Kevlara, prepreg 258HPP, dao je zna ajno povoljnije rezultate. Najve e vrednosti maksimalne registrovane sile i apsorbovane energije zabelefone su za uzorke sa nanocevima volfram disulfida, 258 HPP/PVB/INT-WS₂. Ovaj uzorak ima najmanju dubinu uboja i najve u apsorbovanu energiju. Tako e, uzorak koji sadrfli kombinaciju fullerenskih nano estica i nanocevi volfram disulfida pokazao je dobre rezultate - ovaj uzorak ima najve u srednju vrednost maksimalne sile. Dijagrami zavisnosti sile od pomeraja za uzorke 258HPP/PVB/WS₂ prikazani su na Slici 129 (a), a dubine uboja u ispitanim uzorcima na Slici 129 (b).



Slika 129. Dijagrami zavisnosti sile od hoda nofla (a), dubina uboja u uzorcima (b)

Oblik dijagrama napon-deformacija je gotovo isti za sve uzorke, a u skladu sa zadatim parametrima ispitivanja, može se reći da je u pitanju kvazi-statičko ispitivanje, s obzirom da je rečeno relativno malim zadatim brzinama nopta [217, 218]. Interesantno je primetiti da za obe vrste aramidne tkanine, XP S103 i preprega 258 HPP, najmanju dubinu uboja imaju uzorci sa dodatim nanočesticama volfram disulfida.

Prikazani rezultati ispitivanja otpornosti kompozita na ubod nožem još jedna su potvrda opravdanosti primene ovog nanočestica u kompozitima za balističku zaštitu, i daju razlog za detaljnija dalja istraživanja u ovoj oblasti.

4.12. Potencijalni dalji koraci implementacije IF-WS₂ i INT-WS₂ u balističkim kompozitnim materijalima

Rezultati do kojih se došlo u ispitivanjima predstavljenim u ovoj disertaciji ohrabruju primenu fulerenskih nanočestica i višeslojnih nanočestica volfram disulfida u kompozitima za balističku zaštitu.

U cilju implementacije ovih rezultata i praktične primene u realnoj industrijskoj proizvodnji, nanočestice i nanočestice volfram disulfida bi trebalo ugraditi u strukturu preprega pri samoj njegovoj izradi, kontinuiranim prevlačenjem aramidne tkanine polimerom u kome su prethodno dispergovane i adekvatno deaglomerisane fulerenske nanočestice ili višeslojne nanočestice volfram disulfida, odnosno kontrolisanim impregnisanjem rolne aramidnog tkanja rastopom ili rastvorom fenolformaldehidne smole/PVB sa česticama nanočestica (kao što je objašnjeno u poglavlju 2.6, i –ematski prikazano na Slici 27 a). Tako bi se obezbedila ravnomerna debljina polimerne prevlake sa česticama po aramidnoj tkanini i uniformna disperzija nanopunilaca, odnosno homogenost kompozita nakon procesiranja presovanjem u kasnijoj izradi sredstava lične balističke zaštite.

Mogla bi se, s druge strane, ispitati i mogućnost inkorporiranja nano estica i nanocevi volfram disulfida u samu strukturu aramidnih vlakana, na primer elektrosprednjem, kao što je ostvareno sa vlaknima UHMWPE i PMMA [144, 145].

U svakom slučaju, postignuta poboljšanja termomehaničkih i antifrikcioničkih svojstava samog PVB kao polimera koji ima širok spektar primene, a naročito rezultati postignuti u balističkim kompozitima - ostvarena značajna poboljšanja složenih kompozitnih struktura na bazi aramida, sa dodatkom IF-WS₂ i INT-WS₂ u malim koncentracijama, dovoljan su podsticaj za dalji razvoj ove vrste kompozita i njihovu primenu u proizvodima za balistiku zahteva.

5. ZAKLJUČAK

Danas tehnologija balističke zaštite prati trend razvoja i unapređenja različitih modifikovanih hibridnih kompozita, kao i poboljšanja tehnološkog procesa njihove izrade, sve u cilju dobijanja materijala sa adekvatnim svojstvima: pouzdana balistička zaštita, dovoljna krutost koja štiti nosioca od povrede usled deformacije naličja, mala specifična masa materijala.

U ovoj disertaciji po prvi put je ispitana mogućnost ojačanja PVB, kao i ojačanja višeslojnog laminiranog kompozita na bazi aramida i PVB, dodatkom IF-WS₂ i INT-WS₂. Ispitivanje je realizovano kroz preliminarnu analizu uticaja dodatka nanoestica IF-WS₂ na termomehanička, viskoelastična i frikciona svojstva samog poli(vinilbutirala), i kompozita aramid/PVB/IF-WS₂, uz upotrebu različitih rastvarača i tehnika dispergovanja/deaglomeracije IF-WS₂, sa različitim koncentracijama nanoestica. Izvršen je postupni izbor optimalnog organskog rastvarača za PVB, koji ne narušava termomehanička svojstva polimera, a u kom se nanoestice neorganskog fullerenskog punioca adekvatno disperguju i deaglomeriraju primenom optimalne ultrazvučne tehnike, i u kom nanopunilac u najvećoj meri doprinosi poboljšanju termomehaničkih svojstava PVB. Najbolji rezultati postignuti su ultrazvučnim dispergovanjem u etanolu na 300W.

Ispitivanjem strukture i morfologije najpre uzoraka tankog filma, a potom i kvaliteta impregnacije aramidnih tkanina pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije i EDS analize, utvrđeno je da veće koncentracije nanoestica ostaju u izvesnoj meri aglomerisane u uzorcima i nakon ultrazvučne disperzije i da su slojevi aramidne tkanine u kompozitu kvalitetno impregnisani sistemom fenolformaldehid/PVB/WS₂.

Postignuto je značajno povećanje redukovanog modula elastičnosti (za 122,4%) i indentacione tvrdoće PVB (čak za 168,2%) sa dodatkom samo 2 mas.% IF-WS₂, kao i značajno smanjenje koeficijenta trenja PVB (do 48%).

Dodatak IF-WS₂ i INT-WS₂ uslovio je poboljšanje termalnih svojstava - povećanje temperature ostaklivanja kompozita, što je potvrđeno DSC i DMTA analizom. Ostvareno je povećanje modula sa uvane energije polimernih filmova (do 37,5 %) i višeslojnih kompozita aramid/PVB i aramid/fenolformaldehid/PVB sa dodatkom fullerenskih nanoestica i nanocevi volfram disulfida.

Povećana je filavost, odnosno apsorbirana energija udara materijala sa dodatim IF-WS₂ i INT-WS₂ u odnosu na uzorke bez nano estica (uvećanje filavosti do 35,8 %).

Dobijene višeslojne laminirane kompozitne strukture su testirane u balisti kim testovima u skladu sa aktuelnim NIJ standardima u oblasti balističkih zaštitnih materijala. Pokazalo se da dodatak nano estica i nanocevi volfram disulfida poboljšava balističku otpornost kompozita. Naravno su se istakli uzorci sa dodatim nanocevima volfram disulfida, kod kojih su zapaženi najbolji rezultati ispitivanja gadjanjem mećima kalibra 9 mm i .357 Magnum, kao i najbolji rezultati ispitivanja otpornosti na ubod noćem. Moguće je postići i bolji nivo zaštite sa istim brojem slojeva materijala, ili isti nivo sa manjim brojem slojeva u kompozitu koji sadrži nano estice i nanocevi. Kod uzoraka sa nanoćevima pri ispitivanju otpornosti na ubod noćem registrovane su do 8,6 % veće apsorbirane energije i čak do 40,4 % manje dubine ubojne deformacije.

Postignuti rezultati prikazani u ovoj disertaciji, sa po prvi put primenjenim fullerenskim nano esticama i nanocevima volfram disulfida u poli(vinil butiralu) i u aramidnim laminiranim strukturama, podstiću upotrebu novodobijenih nanokompozita kao materijala sa poboljšanim termo-mehanićkim svojstvima u balistićkoj zaštiti i u mnogim područjima primene gde se zahtevaju visoke performanse kompozita.

LITERATURA

- [1] L. Wang, S. Kanesalingam, R. Nayak, R. Padhye: Recent trends in ballistic protection, *Textiles and Light Industrial Science and Technology* 3 (2014) 37-47.
- [2] L. A. Utracki: Rigid ballistic composites, NRC Publications Archive, Canada, 2010.
- [3] B. A. Cheeseman, Travis A. Bogetti, Ballistic impact into fabric and compliant composite laminates, *Composite Structures* 61 (2003) 1616173. doi:10.1016/S0263-8223(03)00029-1
- [4] <http://www.arheo-amateri.rs/2012/03/vrste-oruzja-i-opreme-kroz-vekove> (datum pristupa 30.04.2017.)
- [5] S.M. Walsh, B.R. Scott, D.M. Spagnuolo, J.P. Wolbert: Hybridized thermoplastic aramids: enabling material technology for future force headgear, U.S. Army Research Laboratory Weapons & Materials Research Directorate, Maryland, 2006
- [6] Combat helmet, https://en.wikipedia.org/wiki/Combat_helmet (datum pristupa 16.08.2017.)
- [7] V. M. Radonji , D. M. Jovanovi , G. fi. fiivanovi , B. V. Resimi : Unapre enje balisti kih karakteristika i odrflavanja za-titnih balisti kih prsluka, *Vojnotehni ki Glasnik/Military Technical Courier*, 2014., Vol. LXII, No. 4, p. 89-103, DOI: 10.5937/vojtehg62-4992
- [8] 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 Report number ARL-TR-3700, U.S. Army Research Laboratory, 2005
- [9] A. Mutavdffi , Panciri kroz istoriju: Za korak ispred metka, *Odbrana ó Magazin Ministarstva odbrane Republike Srbije*, broj 22, 2006.
- [10] J. J. Yang, J. Dai, Simulation-Based Assessment of Rear Effect to Ballistic Helmet Impact, *Computer-Aided Design and Applications* 7 (2010) 59-73.

- [11] M. Aare, S. Kleiven, Evaluation of head response to ballistic helmet impacts using the finite element method, *International Journal of Impact Engineering* 34 (2007) 596-608
- [12] A. Przekwas, X.G. Tan, V. Harrand, D. Reeves, Z.J. Chen, K. Sedberry: *Integrated Experimental and Computational Framework for the Development and Validation of Blast Wave Brain Biomechanics and Helmet Protection*, CFD Research Corporation, USA
- [13] N. Klin evi : Pojava i razvoj zatitnih prsluka, Digitalno izdanje magazina Zrno, <http://www.zrno.ba/zrno/sigurnost/48-sigurnost/289-pojava-i-razvoj-zatitnih-prsluka.html> (datum pristupa 12.05.2017.)
- [14] P. J. Hogg, *Composites in Armor*, Science 2006, 314, 1100-1101.
- [15] B.E. Klamecki, E. Paul DeGarmo, J T. Black, R.A. Kohser: *Materials and process in manufacturing*, 9th Edition, John Wiley & Sons, Inc. 2003.
- [16] I.N Ismail, Z.A.M. Ishak, M.F. Jaafar, S.Omar, M.F. Zainal Abidin, F Ahmad Marzuki, Thermo-mechanical properties of toughened phenolic resin, *Solid State Science and Technology*, Vol. 17, No 1 (2009) 155-165.
- [17] Y. Takahashi, Viscoelastic properties of the phenolic resin/polyvinyl butyral system, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 5, Issue 16, 1961, Pages 468-477, DOI: 10.1002/app.1961.070051613
- [18] D. Dimeski, V. Srebrenkoska, The design of nylon fiber/phenolic ballistic composites by the implementation of the full factorial experimental design, *Advanced technologies* 2014; 3: 54-58.
- [19] C. T. L Lin., L. G. Wilson: High strength, ballistic resistant composites, US Patent 5.690.526 A, United States, 1997.
- [20] T. K. Cwik, L. Iannucci, P. Curtis, D. Pope: Design and ballistic performance of hybrid composite laminates, *Applied Composite Materials* 24 (2017) 717-733 <https://doi.org/10.1007/s10443-016-9536-x>

- [21] Sapozhnikov S.B., Kudryavtsev O.A., Zhikharev M.V.: Fragment ballistic performance of homogenous and hybrid thermoplastic composites, *International Journal of Impact Engineering* 81 (2015) 8-16. <http://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2015.03.004>
- [22] Dimko Dimeski, Gordana Bogoeva-Gaceva, Vineta Srebrenkoska: Resin content and pressure influence on ballistic properties and trauma effect of aromatic amide fibers composites, *Zbornik radova Tehnolo-kog fakulteta u Leskovcu*, ISSN 0352-6542, 20 (2011), 192-200.
- [23] <http://www.kuraray.eu/en/produkte/product-groups/polyvinyl-butyralk/> (datum pristupa 12.05.2017.)
- [24] F. Folgar, B. R. Scott, S. M. Walsh, J. Wolbert: Thermoplastic matrix combat helmet with graphite-epoxy skin, 23rd International symposium on ballistics, Tarragona, Spain 16-20 april 2007, p.883.
- [25] Hooper P. A., Blackman B. R. K., Dear J. P., The mechanical behaviour of poly(vinyl butyral) at different strain magnitudes and strain rates, *Journal of Materials Science* 47 (2012) 356463576. DOI 10.1007/s10853-011-6202-4
- [26] Marzena Fejdy , Marcin / andwijt, Wiesław Habaj, Marcin H. Struszczyk: Ballistic Helmet Development Using UHMWPE Fibrous Materials, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 23(1):89-97, 2015
- [27] Torki, A.M., fiivkovi , I., Radmilovi , V.R., Stojanovi , D.B., Radojevi , V.J., Uskokovi , P.S., Aleksi , R.R. (2010) Dynamic mechanical properties of nanocomposites with poly (vinyl butyral) matrix. *International Journal of Modern Physics B*, 24(06n07): 805-812
- [28] Torki, A.M., Stojanovi , D.B., fiivkovi , I.D., Marinkovi , A., Tkapin, S.D., Uskokovi , P.S., Aleksi , R.R. (2012) The viscoelastic properties of modified thermoplastic impregnated multiaxial aramid fabrics. *Polymer Composites*, 33(1): 158-168
- [29] D.B. Stojanovi , M. Zrili , R. Jan i -Heinemann, I. fiivkovi , A.Kojovi , P.S. Uskokovi , R. Aleksi , Mechanical and anti-stabbing properties of modified

thermoplastic polymers impregnated multiaxial p-aramid fabrics, *Polymers for Advance Technologies* 24 (2013) 7726776.

[30] V. Obradovi , D. B. Stojanovi , I. fiivkovi , V. Radojevi , P. S. Uskokovi , R. Aleksi , Dynamic mechanical and impact properties of composites reinforced with carbon nanotubes , *Fibers and Polymers*, 2015, Volume 16, Issue 1, pp 1386145

[31] Obradovi Vera M., Stojanovi Du-ica B., Radojevi Vesna J., Uskokovi Petar S., Aleksi Radoslav R., Impact testing with controlled energy of multiaxial aramid fabrics with various types of reinforcement, *Tehnika* 2015, vol. 70, iss. 4, pp. 585-589 (in Serbian), doi:10.5937/tehnika1504585O

[32] Danica Simi , Du-ica B. Stojanovi , Aleksandar Kojovi , Mirjana Dimi , Ljubica Totovski, Petar S. Uskokovi , Radoslav Aleksi , Inorganic fullerene-like IF-WS₂/PVB nanocomposites of improved thermo-mechanical and tribological properties, *Materials Chemistry and Physics* 184 (2016) 335-344 (2016), doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.09.060

[33] Danica M. Simi , Du-ica B. Stojanovi , Sa-a J. Brzi , Ljubica Totovski, Petar S. Uskokovi , Radoslav R. Aleksi , Aramid hybrid composite laminates reinforced with inorganic fullerene-like tungsten disulfide nanoparticles, *Composites Part B* 123 (2017) 10-18, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.002>

[34] Vera M. Obradovi , Procesiranje i karakterizacija hibridnih nanokompozitnih materijala pove ane otpornosti na udar, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu, Tehnolo-ko-metalur-ki fakultet Beograd, 2016.

[35] Vera Obradovi , Du-ica B. Stojanovi , Bojan Joki , Milorad Zrili , Vesna Radojevi , Petar S. Uskokovi , Radoslav Aleksi : Nanomechanical and anti-stabbing properties of Kolon fabric composites reinforced with hybrid nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*, Volume 108, 2017, Pages 143-152. doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.095

[36] <http://defensivetechnology.blogspot.com/2011/03/liquid-body-armor.html> (datum pristupa 12.05.2017.)

- [37] <http://www.telegraph.co.uk/news/uknews/defence/4862103/Military-to-use-new-gel-that-stops-bullets.html> (datum pristupa 12.05.2017.)
- [38] Victoria Gill: Liquid armour can stop bullets, BBC News, 09.10.2010. <http://www.bbc.com/news/10569761> (datum pristupa 12.05.2017.)
- [39] Y. S. Lee, E. D. Wetzel, N. J. Wagner, The ballistic impact characteristics of Kevlar® woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid, *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 2825 ó 2833
- [40] Yong X. Gan, Effect of Interface Structure on Mechanical Properties of Advanced Composite Materials, *International Journal of Molecular Science* 10 (2009) 5115-5134.
- [41] <https://www.nrl.navy.mil/media/news-releases/2017/NRL-Develops-Lighter-Field-Repairable-Transparent-Armor> (datum pristupa 16.08.2017.)
- [42] U.S. Patent #9,285,191; öPolymer Coatings for Enhanced and Field-Repairable Transparent Armor.ö Charles M. Roland, Raymond M. Gamache US9285191 B2, Application number US 14/320,846, 2016, <https://www.google.com/patents/US9285191>
- [43] US Patent App. 13/743,203, Co-cured gel coats, elastomeric coatings, structural layers, and in-mold processes for their use, Scott Lewit, <https://www.google.com/patents/US20140199551>, 2014.
- [44] Craig Vierra, Yang Hsia, Eric Gnesa, Simon Tang, Felicia Jeffery: Spider Silk Composites and Applications, (2011) *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, Dr. John Cuppoletti (Ed.), ISBN:978-953-307-353-8, InTech, <http://www.intechopen.com/books/metal-ceramic-and-polymericcomposites-for-various-uses/spider-silk-composites-and-applications>
- [45] <https://www.defensetech.org/2016/07/20/army-to-test-dragon-silk-armor-for-soldiers/> (datum pristupa 05.08.2017.)
- [46] <http://www.defenseone.com/technology/2016/07/army-testing-genetically-engineered-spider-silk-body-armor/129814/> (datum pristupa 05.08.2017.)

- [47] Florence Teulé, Yun-Gen Miao, Bong-Hee Sohn, Young-Soo Kim, J. Joe Hull, Malcolm J. Fraser, Jr., Randolph V. Lewis, and Donald L. Jarvis, Silkworms transformed with chimeric silkworm/spider silk genes spin composite silk fibers with improved mechanical properties, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS*, vol. 109, no. 3, 9236928, doi: 10.1073/pnas.1109420109
- [48] Giulio Malucelli, Francesco Marino, Abrasion Resistance of Polymer Nanocomposites ó A Review, Politecnico di Torino, DISMIC Italy, Abrasion Resistance of Materials, Dr Marcin Adamiak (Ed.), InTech, 2012. DOI: 10.5772/27960.
- [49] A.M. Torki, D.B. Stojanovi , I.D. fiivkovi , A. Marinkovi , S.D. Tŕkapin, P.S. Uskokovi , R.R. Alekski , The Viscoelastic Properties of Modified Thermoplastic Impregnated Multiaxial Aramid Fabrics *Polymer Composites* 33 (2012) 158-168. DOI: 10.1002/pc.21260
- [50] Vera Obradovi , Du-ica B. Stojanovi , Irena fiivkovi , Radmila Jan i Hajneman, Vesna Radojevi , Petar S. Uskokovi , Radoslav Alekski , Ballistic resistance of nanomodified hybrid thermoplastic composites, 5th International scientific conference on defensive technologies OTEH 2012
- [51] Zhu, Y.; Sekine, T.; Li, Y.; Fay, M.; Zhao, Y.; Poa, C.; Wang, W.; Roe, M.; Brown, P.; Fleischer, N.; *et al.* Shock-absorbing and failure mechanisms of WS₂ and MoS₂ nanoparticles with fullerene-like structures under shock wave pressure. *Journal of American Chemical Society* 127 (2005) 16263616272.
- [52] Zhu, Y.; Sekine, T.; Li, Y.; Wang, W.; Fay, M.; Edwards, H.; Brown, P.; Fleischer, N.; Tenne, R. WS₂ and MoS₂ Inorganic fullerenesô super shock absorbers at very high pressures. *Advanced Materials* 17 (2005) 150061503.
- [53] Zhu, Y.; Sekine, T.; Brigatti, K.; Firth, S.; Tenne, R.; Rosentsveig, R.; Kroto, H.; Walton, D. Shock-wave resistance of WS₂ nanotubes. *Journal of American Chemical Society* 125 (2003) 132961333.

- [54] Claudia C. Luhrs , Michael Moberg, Ashley Maxson, Luke Brewer and Sarath Menon, IF-WS₂/Nanostructured Carbon Hybrids Generation and Their Characterization, *Inorganics* 2014, 2, 211-232; doi:10.3390/inorganics2020211
- [55] Volkova, E.I.; Jones, I.A.; Brooks, R.; Zhu, Y.; Bichoutskaia, E. Meso-scale Modelling of Shock Wave Propagation in a SiC/Al nanocomposite reinforced with WS₂-inorganic fullerene nanoparticles. *Composite Structures* 96 (2013) 6016605.
- [56] Ma, T.; Zhang, T.; Gao, P.G.; Zhang, J.C. Synthesis and properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/WS₂ nanoparticle fiber for bullet-proof materials. *Chinese Scientific Bulletin* 58 (2013) 9456948.
- [57] Kaplan-Ashiri I, Tenne R. Mechanical properties of WS₂ nanotubes. *Journal of Cluster Science* 18 (2007) 5496563
- [58] Tenne R, Redlich M. Recent progress in the research of inorganic fullerene-like nanoparticles and inorganic nanotubes. *Chemical Society Review*, 2010, 39: 142361434
- [59] H.E. Sliney, Solid lubricant materials for high temperatures - a review, *Tribology International* 15 (1982) 3036315.
- [60] T.W. Scharf, S.V. Prasad, M.T. Dugger, P.G. Kotula, R.S. Goeke, R.K. Grubbs, Growth, structure, and tribological behavior of atomic layer-deposited tungsten disulphide solid lubricant coatings with applications to MEMS, *Acta Materialia* 54 (2006) 473164743.
- [61] K. Zhou, Y. Hu, J. Liu, Z. Gui, S. Jiang, G. Tang, Facile preparation of layered double hydroxide/MoS₂/poly(vinyl alcohol) composites, *Materials Chemistry and Physics* 178 (2016) 1-5
- [62] Olga Shepelev, Sam Kenig, Hanna Dodiuk, *Nanotechnology Based Thermosets, Handbook of Thermoset Plastics*, 2014 Elsevier Inc. 623-695. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00016-6>
- [63] Lassner E, Shubert WD. *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element alloys, and chemical compounds*. Springer; 1994. p. 394

- [64] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, Polyhedral and Cylindrical Structures of Tungsten Disulfide, *Nature*, 360 (1992) 444-446.
- [65] Kreizman R, Enyashin A, Deepak FL, Albu-Yaron A, Popovitz-Biro R, Seifert G, et al. Synthesis of core-shell inorganic nanotubes. *Advanced Functional Materials* 20 (2010) 2459-2468.
- [66] Tenne R, Remskar M, Enyashin A, Seifert G. Inorganic nanotubes and fullerene-like structures (IF). *Applied Physics* 111 (2008) 631-671.
- [67] Zhu, Y. Q.; Sekine, T.; Li, Y. H.; Wang, W. X.; Fay, M. W.; Edwards, H.; Brown, P. D.; Fleischer, N.; Tenne, R. WS₂ and MoS₂ Inorganic Fullerenes-Super Shock Absorbers at Very High Pressures. *Advanced Materials* 17 (2005) 1500 1503.
- [68] Zhu, Y. Q.; Sekine, T.; Li, Y. H.; Fay, M. W.; Zhao, Y. M.; Poa, C. H. P.; Wang, W. X.; Roe, M. J.; Brown, P. D.; Fleischer, N.; Tenne, R. Shock-Absorbing and Failure Mechanisms of WS₂ and MoS₂ Nanoparticles with Fullerene-Like Structures Under Shock Wave Pressure. *Journal of American Chemical Society* 127 (2005),16263 16272.
- [69] Zhu, Y. Q.; Sekine, T.; Brigatti, K. S.; Firth, S.; Tenne, R.; Rosentsveig, R.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. Shock-Wave Resistance of WS₂ Nanotubes. *Journal of American Chemical Society* 125 (2003), 1329 1333.
- [70] Kaplan-Ashiri, I.; Tenne, R. Mechanical Properties of WS₂ Nanotubes. *Journal of Cluster Science* 18 (2007) 549 563.
- [71] Genuth, I.; Yaffe, T. Protecting the Soldiers of Tomorrow; <http://www.isracast.com/article.aspx?id=28> (accessed August 10, 2016).
- [72] Kaplan-Ashiri I, Cohen S, Gartsman K, Rozentsveig R, Seifert G, Tenne R. Mechanical behavior of individual WS₂ nanotubes. *Journal of Materials Research* 19 (2004) 454-459.
- [73] Seifert G, Wagner D, Kaplan-Ashiri I, Tenne R. Inorganic sulfide nanotubes: mechanical behavior, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 2nd ed. 2008. p. 1617-1626

- [74] Zhu Y, Sekine T, Brigatti KS, Firth S, Tenne R, Rosentsveig R, et al. WS₂ and MoS₂ inorganic fullerenes: super shock absorber at very high pressures. *Advanced Materials* 17(2005) 1500 - 1503.
- [75] M. J. Moberg, Carbon fiber and tungsten disulfide nanoscale architectures for armor applications, Thesis, Naval Postgraduate School Monterey, United States Naval Academy, United states, 2012.
- [76] V.N. Bakunin, A.Yu. Suslov, G.N. Kuzmina, O.P. Parenago, Synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components ó a review, *Journal of Nanoparticle Research* 6 (2004) 2736284.
- [77] H. Yang, S. Liu, J. Li, M. Li, G. Peng, G. Zou, Synthesis of inorganic fullerene-like IF-WS₂ nanoparticles and their lubricating performance, *Nanotechnology* 17 (2006) 151261519.
- [78] O. Tevet, Mechanical and tribological properties of inorganic fullerene-like (IF) nanoparticles, Weizmann Institute of science, Rehovot, Israel, 2011.
- [79] O. Tevet, P. Von-Huth, R. Popovitz-Biro, R. Rosentsveig, H. D. Wagner, R. Tenne, Friction mechanism of individual multilayered nanoparticles, *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.*, 108 (2011), 19901-19906.
- [80] R. TENNE, Inorganic fullerene-like structures and inorganic nanotubes from 2-D layered compounds, in *The chemistry of nanostructured materials*, editor: Peidong Yang, University of California, Berkeley, USA, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. ISBN 981-238-405-7, ISBN 981-238-565-7 (pbk), 2003
- [81] Fang Xu, Takamichi Kobayashi, Zhuxian Yang, Toshimori Sekine, Hong Chang, Nannan Wang, Yongde Xia, Yanqiu Zhu: How the Toughest Inorganic Fullerene Cages Absorb Shockwave Pressures in a Protective Nanocomposite: Experimental Evidence from Two In Situ Investigations, *ACS Nano* 2017, 11, 8114 8121, DOI: 10.1021/acsnano.7b02943

- [82] Wu J F, Zhai W S, Jie G F Preparation and tribological properties of WS₂ nanoparticles modified by trioctylamine. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology 223 (2009)695-703.
- [83] Fischer, A. Well-founded selection of materials for improving wear resistance. Wear 194:238-245. (1996)
- [84] Rapoport L, et al. Friction and wear of fullerene-like WS₂ under severe contact conditions: friction of ceramic materials. Tribology Letters 19 (2005) 143-149.
- [85] Rapoport L, et al. Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state lubricants. Nature 387:791-793. (1997)
- [86] Chaganti Srinivasa Reddy, Alla Zak, Eyal Zussman, WS₂ nanotubes embedded in PMMA nanofibers as energy absorptive material, Journal of Materials Chemistry, 2011, 21, 16086616093, DOI: 10.1039/c1jm12700d
- [87] A. R. Adini, M. Redlich, and R. Tenne, Medical applications of inorganic fullerene-like nanoparticles, Journal of Materials Chemistry 21 (2011) 15121-15131
- [88] F. Xu, Large Scale Manufacturing of IF-WS₂ Nanomaterials and Their Application in Polymer Nanocomposites, University of Exeter, Devon, UK, 2013 (<https://ore.exeter.ac.uk/repository/handle/10871/8986>, last date of access 2nd January 2016).
- [89] F. Xu, C. Yan, Y. Shyng, H. Chang, Y. Xia, Y. Zhu, Ultra-toughened nylon 12 nanocomposites reinforced with IF-WS₂, Nanotechnology 25 (2014) 325701-325711
- [90] M. Naffakh, C. Marco, M. A. Gómez, I. Jiménez, Novel melt-processable nylon-6/inorganic fullerene-like WS₂ nanocomposites for critical applications, Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 6416648
- [91] M. Naffakh, A. M. Díez-Pascual, C. Marco, G. Ellis, Morphology and thermal properties of novel poly(phenylene sulfide) hybrid nanocomposites based on single-walled carbon nanotubes and inorganic fullerene-like IF-WS₂ nanoparticles, Journal of Materials Chemistry 22 (2012) 1418-1425.

- [92] Naffakh M, Marco C, Gomez M A, et al. Unique isothermal crystallization behavior of novel polyphenylene sulfide/inorganic fullerene-like WS₂ nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 14819614828
- [93] Naffakh M, Marco C, Gomez M A, et al. Use of inorganic fullerene-like WS₂ to produce new high-performance polyphenylene sulfide nanocomposites: Role of the nanoparticle concentration. *Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009) 10104610111
- [94] Naffakh, M.; Díez-Pascual, A.M.; Marco, C.; Ellis, G.J.; Gomez-Fatou, M.A. Opportunities and challenges in the use of inorganic fullerene-like Nanoparticles to Produce Advanced Polymer Nanocomposites, *Progressive Polymer Science* 38 (2013), 116361231.
- [95] Naffakh, M.; Díez-Pascual, A.M.; Gomez-Fatou, M.A. New Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes, inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles and poly(ether ether ketone) (PEEK). *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 742567433.
- [96] Naffakh, M.; Díez-Pascual, A.M.; Marco, C.; Gomez, M.A.; Jimenez, I. Novel melt-processable poly (ether ether ketone) (PEEK)/inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles for critical applications, *Journal of Physical Chemistry B* 114 (2010) 11444611453.
- [97] Díez-Pascual, A.M.; Naffakh, M.; Marco, C.; Ellis, G. Rheological and tribological properties of carbon nanotube/thermoplastic nanocomposites incorporating inorganic fullerene-Like WS₂ Nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry* 116 (2012) 795967969.
- [98] Díez-Pascual, A.M.; Naffakh, M. Mechanical and thermal behaviour of isotactic polypropylene reinforced with inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles: Effect of Filler Loading and Temperature, *Materials Chemistry and Physics* 141 (2013) 9796989.
- [99] M. Naffakh, A. M. Díez-Pascual, C. Marco, G. Ellis, Novel polypropylene/inorganic fullerene-like WS₂ nanocomposites containing a -nucleating agent: Mechanical, tribological and rheological properties, *Materials Chemistry and Physics* 144 (2014) 98-106.

- [100] H. Li, Z. Yin , D. Jiang, Y. Huo, Y. Cui, Tribological behavior of hybrid PTFE/Kevlar fabric composites with nano-Si₃N₄ and submicron size WS₂ fillers, Tribology International 80 (2014) 1726178.
- [101] Neme P. I.: Nanocomposite coatings for anticorrosion protection of some metals, PhD Thesis, Universitatea Babe -Bolyai, Cluj Napoca, 2013.
- [102] Dragana S. Lazi , Danica M. Simi , Aleksandra D. Samolov, Effect of IF-WS₂ nanoparticles addition on physical-mechanical and rheological properties and on chemical resistance of polymeric coating and polyurethane paint, 7th International Scientific Conference on Defensive Technologies OTEH 2016, Belgrade, 6-7 October 2016, Proceedings, ISBN 978-86-81123-82-9, p. 609-613.
- [103] Dragana Lazi , Danica Simi , Aleksandra Samolov, Effect of IF-WS₂ nanoparticles addition on physical-mechanical and rheological properties and on chemical resistance of water-based paints, The eighteenth annual conference YUCOMAT 2016, Herceg Novi, Montenegro, September 5-10, 2016, page 87.
- [104] Technical Memorandum No. MERL-2011-37, Investigation of Molybdenum Disulfide and Tungsten Disulfide as Additives to Coatings for Foul Release Systems, Materials Engineering and Research Laboratory, Technical Service Center, 2011 US
- [105] NANOLUBRICANTS, Edited by Jean Michel Martin, Nobuo Ohmae, 2008 John Wiley & Sons Ltd, England
- [106] Danica . Simi , Dusica B. Stojanovi , Aleksandar Kojovi , Mirjana Dimi , Petar Uskokovi , Radoslav Aleksi : Tribomechanical and thermal properties of PVB thin films reinforced with nano IF-WS₂, COST MP1402 Scientific Workshop "ALD and related ultra-thin film processes for advanced devices", 29-30 August, 2017, Belgrade, Book of Abstracts / p.28, ISBN 978-86-81405-22-2, COBISS.SR-ID 242328076
- [107] Dragana Lazi , Danica Simi , Aleksandra Samolov: Effect of nano-IF-WS₂ and INT-WS₂ on physical-mechanical and camouflage properties of military coatings, COST MP1402 Scientific Workshop "ALD and related ultra-thin film processes for

advanced devices", 29-30 August, 2017, Belgrade, Book of Abstracts / p.30, ISBN 978-86-81405-22-2, COBISS.SR-ID 242328076

[108] Kocsis B. Method for restoring a surface of metal substrate. US Patent 6524646. 2003. Serial No 09/940,218.

[109] Sugasawa T, Hirokawa Y. Surface coating member. US Patent 5376454 .1994, Serial No 07/983,247.

[110] Chan J, Kocsis B. Tungsten disulfide modified epoxy. US Patent 5316790. 1994. Ser No 08/014,297.

[111] Shneider, M.; Dodiuk, H.; Tenne, R.; Kenig, S. Nanoinduced morphology and enhanced properties of epoxy containing tungsten disulfide nanoparticles, *Polymer Engineering and Science* 53 (2013) 262462632.

[112] Shneider, M.; Rapoport, L.; Moshkovich, A.; Dodiuk, H.; Kenig, S.; Tenne, R.; Zak, A. Tribological performance of the epoxy-based composite reinforced by WS₂ fullerene-like nanoparticles and nanotubes. *Physica Status Solidi A* 210 (2013) 22986 2306.

[113] Zohar, E.; Baruch, S.; Shneider, M.; Dodiuk, H.; Kenig, S.; Tenne, R.; Wagner, H.D. The Effect of WS₂ nanotubes on the properties of epoxy-based nanocomposites, *Journal of Adhesives Science and Technology* 25 (2011) 160361617.

[114] Shneider, M.; Dodiuk, H.; Kenig, S.; Tenne, R. The Effect of Tungsten Sulfide Fullerene-Like Nanoparticles on the toughness of epoxy adhesives, *Journal of Adhesives Science and Technology* 4 (2010) 108361095.

[115] Chan J, Kocsis B. Tungsten disulfide modified bismaleimide. US. Patent 5516548. Issued May 14, 1996. Serial No 08/377,072.

[116] A. Moshkovitha , V. Perfiliev, A. Verdyan, I. Lapsker, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, L. Rapoport, Sedimentation of IF-WS₂ aggregates and a reproducibility of the tribological data, *Tribology International* 40 (2007) 1176124.

- [117] V. S. Nguyen, D. Rouxel, B. Vincent, Dispersion of nanoparticles: From organic solvents to polymer solutions, *Ultrasonic Sonochemistry* 21 (2014) 1496153.
- [118] I.M. Mahbul, R. Saidur, M.A. Amalina, E.B. Elcioglu, T. Okutucu-Ozyurt, Effective ultrasonication process for better colloidal dispersion of nanofluid, *Ultrasonic Sonochemistry* 26 (2015) 3616369.
- [119] J. Lin, G. Bai, Z. Liu, L. Niu, G. Li, C. Wen, Effect of ultrasonic stirring on the microstructure and mechanical properties of in situ Mg₂Si/Al composite, *Materials Chemistry and Physics* 178 (2016) 112-118.
- [120] B. Bittmann, F. Hauptert, A.K. Schlarb, Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin, *Ultrasonic Sonochemistry* 16 (2009) 6226628.
- [121] C. A. Charitidis, E. P. Koumoulos, M. Giorcelli, S. Musso, P. Jagdale, A. Tagliaferro, Nanomechanical and Tribological Properties of Carbon Nanotube/Polyvinyl Butyral Composites, *Polymer Composites* 34, Issue 11 (2013) 195061960.
- [122] E. P. Koumoulos, P. Jagdale, I. A. Kartsonakis, M. Giorcelli, A. Tagliaferro, C. A. Charitidis, Carbon nanotube/polymer nanocomposites: A study on mechanical integrity through nanoindentation, *Polymer Composites* 36, Issue 8 (2015) 143261446.
- [123] F. Pu, High Yield Production of Inorganic Graphene-like Materials (MoS₂, WS₂, BN) Through Liquid Exfoliation Testing Key Parameters, Massachusetts Institute of Technology, United States 2012.
- [124] K. A. Narh, L. Jallo, K. Y. Rhee, The effect of carbon nanotube agglomeration on the thermal and mechanical properties of polyethylene oxide, *Polymer Composites* 29 (2008) 8096817.
- [125] G. Cunningham, M. Lotya, C. S. Cucinotta, S. Sanvito, S. D. Bergin, R. Menzel, M. S. P. Shaffer, J. N. Coleman, Solvent Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides: Dispersibility of Exfoliated Nanosheets Varies Only Weakly between Compounds, *ACS Nano*, 6 (2012), 346863480.

- [126] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmelio, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science*, 331 (2011), 568-571.
- [127] J. Shen, Y. He, J. Wu, C. Gao, K. Keyshar, X. Zhang, Y. Yang, M. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P. M. Ajayan, Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by Directly Probing and Matching Surface Tension Components, *Nano Letters*, 15 (2015), 544965454.
- [128] C.M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, second ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, 2007.
- [129] C. Shahar, D. Zbaida, L. Rapoport, H. Cohen, T. Bendikov, J. Tannous, F. Dassenoy, R. Tenne: Surface Functionalization of WS₂ Fullerene-Like Nanoparticles *Langmuir* 26, 4409-4414 (2010). DOI: 10.1021/la903459t
- [130] L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homiyonfer, S.R. Cohen, R. Tenne, Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state lubricants, *Nature* 387 (1997) 7916793.
- [131] F. Xu, *Large Scale Manufacturing of IF-WS₂ Nanomaterials and Their Application in Polymer Nanocomposites*, University of Exeter, Devon, UK, 2013, (<https://ore.exeter.ac.uk/repository/handle/10871/8986>, last date of access 2nd January 2016).
- [132] P.Z. Si, M. Zhang, Z.D. Zhang, X.G. Zhao, X.L. Ma, D.Y. Geng, Synthesis and structure of multi-layered WS₂(CoS), MoS₂(Mo) nanocapsules and single-layered WS₂(W) nanoparticles, *Journal of Materials Science* 40 (2005) 428764291.
- [133] Ping-Zhan Si, Chul-Jin Choi, Jae-Wook Lee, Dian-Yu Geng, Zhi-Dong Zhang, Synthesis, structure and tribological performance of tungsten disulphide nanocomposites, *Materials Science and Engineering A* 443 (2007) 1676171

- [134] Wiesel I, Arbel H, Albu-Yaron A, et al. Synthesis of WS₂ and MoS₂ fullerene-like nanoparticles from solid precursors, Nano Research 2 (2009) 4166424.
- [135] Alexander Margolin, Ronit Popovitz-Biro, Ana Albu-Yaron, Lev Rapoport, Reshef Tenne, Inorganic fullerene-like nanoparticles of TiS₂ Chemical Physics Letters 411 (2005) 1626166.
- [136] R. Rosentsveig, A. Margolin, Y. Feldman, R. Popovitz-Biro, R. Tenne: WS₂ Nanotube Bundles and Foils, Chemistry of Materials 14 (2002) 471-473, doi: 10.1021/cm010630f
- [137] Reshef Tenne, Sung You Hong, Ronen Kreizman, Francis Leonard Deepak: Inorganic Multilayered Nanostructures, Google Patents, US Patent App. 13/126,471, 2011. <https://www.google.com/patents/US20110206596>
- [138] Margolin A, Deepak F, Popovitz-Biro R, Bar-Sadan M, Feldman Y, Tenne R. Fullerene-like WS₂ nanoparticles and nanotubes by the vapor-phase synthesis of WCl(n) and H₂S. Nanotechnology 2008;19:9.
- [139] Remskar M, Virsek M, Jesih A. WS₂ nanobuds as a new hybrid nanomaterial. Nano Letters 8 (2008) 76-80.
- [140] Tenne, R. and Margolin, A. and Popovitz-Biro, R. and Rapoport, L., Process and apparatus for producing inorganic fullerene-like nanoparticles, Google Patents WO Patent App. PCT/IL2006/000,434, 2007. <https://www.google.com/patents/WO2006106517A3?cl=es>,
- [141] Tenne, R. and Hong, S.Y. and Kreizman, R. and Deepak, F.L. Inorganic multilayered nanostructures, <https://www.google.com/patents/US20110206596>, 2011, Google Patents, US Patent App. 13/126,471.
- [142] Reshef Tenne, Yishay Feldman, Alla Zak, Rita Rosentsveig, Reactors for producing inorganic fullerene-like tungsten disulfide hollow nanoparticles and nanotubes, PATENT US 20040105808 A1, US Patent App. 10/220,688 <http://www.google.com/patents/US20040105808>, 2004. Google Patents

- [143] Tenne, R. and Deepak, F.L. and Cohen, H. and Cohen, S.R. and Rosentsveig, R. and Yadgarov, L., Fullerene-like nanostructures, their use and process for their production, <https://www.google.com/patents/US8329138>, 2012. Google Patents, US Patent 8,329,138.
- [144] MA Tian, Zhang Tao, GAO PengGang, Zhang JianChun, Synthesis and properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/WS₂ nanoparticle fiber for bullet-proof materials, *Chin Sci Bull* (2013) Vol.58 No.8 pp 945-948, doi: 10.1007/s11434-012-5555-7
- [145] Reddy C, Zak A, Zussman E. WS₂ nanotubes embedded in PMMA nanofibers as energy absorptive material. *J Mater Chem* 2011;21(40):16086_93. DOI: 10.1039/c1jm12700d
- [146] Dimko Dimeski, Vineta Srebrenkoska, Advanced prepreg ballistic composites for military helmets, 6th International Scientific Conference on Defensive Technologies OTEH 2014, Belgrade, 09-10 october 2014. Proceedings, p. 418-424, ISBN 978-86-81123-71-3.
- [147] D. Bhattacharyya: Composite Sheet Forming, Composite materials series 11 (1997), Elsevier ISBN 0-444-82641-6.
- [148] Ballistics material handbook, <http://www.teijinaramid.com/wp-content/uploads/2016/05/Teijin-Aramid-Ballistics-Material-Handbook.pdf> (datum pristupa 08.05.2017.)
- [149] Shawn M. Walsh, James Wolbert, Impact and Ballistic Response of Hybridized thermoplastic Laminates, Lionel Vargas-Gonzalez, Army Research Laboratory -MR-0769, 2011
- [150] D. Thomas Campbell, David R. Cramer, Hybrid thermoplastic composite ballistic helmet fabrication study, Fiberforge Corporation, Colorado
- [151] D. Dimeski, D. Spaseska, V. Srebrenkoska: Balisti ka vrsto a tkanina namenjenih za li nu za-titu / Ballistic strength of woven fabrics for personal protection, *Journal of Engineering & Processing Management*, Volume 1, No.2, 2009, p. 31-44.

- [152] Joseph Edward Callahan, Analysis of Composite Helmet Impact by the Finite Element Method, September 5, 2011. Blacksburg, VA
- [153] Rozaini Bin Othman, Finite element analysis of composite Ballistic helmet subjected to high Velocity impact, Universiti Sains Malaysia, 2009
- [154] uro Jovanovi , Testiranje otpornosti balisti kih prsluka, Vojnotehni ki glasnik 2/2006, 214-226, ISSN: 0042-8469.
- [155] NIJ Standard 0101.06 Ballistic resistance of body armor, National institute of justice, U.S. Department of Justice, 2008.
- [156] NIJ Standard 0106.01 Ballistic resistance of protective helmets, National institute of justice, U.S. Department of Justice, 1981.
- [157] NIJ Standard 0115.00 Stab resistance of personal body armor, National institute of justice, U.S. Department of Justice, 2000.
- [158] NIJ Standard 0108.01 Ballistic resistant protective materials, National institute of justice, U.S. Department of Justice, 1985.
- [159] Tan P., Numerical simulation of the ballistic protection performance of a laminated armor system with pre-existing debonding/delamination, Composites Part B 59 (2014) 50659. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.080>
- [160] E.K. Oberg, J. Dean, T.W. Clyne, Effect of inter-layer toughness in ballistic protection systems on absorption of projectile energy, International Journal of Impact Engineering 76 (2015) 75-82, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2014.09.006>
- [161] Radisa Peri , Zoran Karastojkovi , Zorica Kova evi , Dragan Guskovi , Skeniraju a elektronska mikroskopija legure zlata $Au_{585}Ag_{90}Cu_{264}Zn_{61}$ za proizvodnju nakita, Za-tita Materijala 56 (3) 373 - 377 (2015)
- [162] Ljubica Totovski, Energy dispersive spectrometry microanalysis of steel, 5th International Scientific Conference on Defensive Technologies, OTEH 2012, Belgrade, 18-19 september 2012. Proceedings, p. 562-566, ISBN 978-86-81123-58-4

- [163] Ljubica Totovski, Accuracy of EDS/SEM microanalysis of aluminium and copper alloys, 6th International Scientific Conference on Defensive Technologies OTEH 2014, Belgrade, 09-10 october 2014. Proceedings, p. 784-789, ISBN 978-86-81123-71-3
- [164] STANAG 4147 (Edition 2), Chemical Compability of Ammunition Componentes with Explosives (Non-Nuclear Application), June 2001.
- [165] Eric A. Schmitt, Kendall Peck, Yang Sun, Jean-Marie Geoffroy, Rapid, practical and predictive excipient compatibility screening using isothermal microcalorimetry, *Thermochimica Acta* 380 (2001) 175-183.
- [166] Vesna Raki , Infracrvena spektroskopija - teorijske osnove, tehnike i primena, predavanja, Poljoprivredni fakultet Beograd, autorizovana skripta 2012.
- [167] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research* 19 (2004) 3-20.
- [168] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564-1583.
- [169] Ferry J. D.: *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, USA 1980.
- [170] Sepe M. P.: *Dynamic mechanical analysis for plastics engineering*, William Andrew Publishing/Plastics Design Library 1998.
- [171] Menard K. P., *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, CRC Press, Washington, DC, USA 1999.
- [172] Nielsen L. E., Landel R. F.: *Mechanical properties of polymers and composites*, 2nd ed., rev. and expanded, Marcel Dekker, Inc., United States, New York 1994.
- [173] Sa-a J. Brzi , *Uticaj tri(2,3-epoksiopropil)izocijanurata kao vezuju eg agensa na karakteristike kompozitnih raketnih goriva*, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnolo-ko-metalur-ki fakultet Beograd, 2016.

- [174] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, *Journal of American Chemical Society* 77 (1955) 3701-3707.
- [175] Mezger, G.T.: *The Rheology Handbook*, 4th Edition, Vincentz Network, Hanover, 2014.
- [176] Kazakeviciute-Makovska R., Özarmut A. Ö., Steeb H., Characterization of shape memory polymer estane by means of dynamic mechanical thermal analysis technique, *Smart Materials Research* 2014; 9 pages. <http://doi.org/10.1155/2014/250258>
- [177] ASTM A370 Standard - Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products
- [178] EN 10045-1 Charpy impact test on metallic materials. Test method (V- and U-notches)
- [179] ISO 148-1 Metallic materials - Charpy pendulum impact test - Part 1: Test method
- [180] Tapan Chatterjee Stacey Kerwien Elias Jelis: Technical Report Armet-TR-09026 Electron Microscopy Of Tungsten Disulphide Inorganic Nanomaterials, U.S. Army Armament Research, Development And Engineering Center, Munitions Engineering Technology Center, Picatinny Arsenal, New Jersey, 2009.
- [181] Danica M. Simi , Du-ica B. Stojanovi , Mirjana Dimi , Ljubica Totovski, Sa-a Brzi , Petar S. Uskokovi , Radoslav R. Aleksi , *Preliminary analysis of the possibility of preparing PVB/IF-WS₂ composites. Effect of nanoparticles addition on thermal and rheological behavior of PVB*, 7th International Scientific Conference on Defensive Technologies OTEH 2016, Belgrade, 6-7 October 2016, Proceedings, ISBN 978-86-81123-82-9, p. 618-623.
- [182] F.A. Alzarrug, M.M. Dimitrijevi , R.M. Jan i Heinemann, V. Radojevi , D.B. Stojanovi , P.S. Uskokovi , R. Aleksi , The use of different alumina fillers for improvement of the mechanical properties of hybrid PMMA composites, *Materials Design* 86 (2015) 575-581.

- [183] Y. Xia, M. Bigerelle, J. Marteau, P.-E. Mazeran, S. Bouvier, A. Iost, Effect of surface roughness in the determination of the mechanical properties of material using nanoindentation test, *Scanning* 36 (2014) 134-149.
- [184] Y. Xia, M. Bigerelle, S. Bouvier, A. Iost, P.-E. Mazeran, Quantitative approach to determine the mechanical properties by nanoindentation test: application on sandblasted materials, *Tribology International* 82 (2015) 297e304.
- [185] B. Bhushan, *Introduction to Tribology*, second ed., John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- [186] I.N Ismail, Z.A.M. Ishak, M.F. Jaafar, S.Omar, M.F. Zainal Abidin, H.F Ahmad Marzuki, Thermomechanical properties of toughened phenolic resol resin, *Solid State Science and Technology*, Vol. 17, No 1 (2009) 155-165 ISSN 0128-7389
- [187] C. Nirmal, S.N. Maithi, T. Padmavathi (2006), Studies on Hydroxyl Terminated Polybutadiene Toughened Phenolic Resin, *High Performance Polymers*, 18, 57-69.
- [188] J.L. De La Fuente, M.F. Garcia, M.L. Cerrada: Viscoelastic Behavior in a Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Gum and Its Highly Filled Composites: Effect of the Type of Filler on the Relaxation Processes. *Journal of Applied Polymer Science* 88 (2003) 1705-1712.
- [189] Bohn, M.A.: Impacts on the Loss Factor Curve and Quantification of Molecular Rearrangement Regions from it in Elastomer Bonded Energetic Formulations, *Energetics Science & echnology in Central Europe*, University of Maryland, 2012, 195-235.
- [190] Tsagaropoulos, G., Eisenberg, A. Dynamic Mechanical Study of the Factors Affecting the Two Glass Transition Behavior of Filled Polymers. Similarities and Differences with Random Ionomers. *Macromolecules* 28 (1995) 6067-6077.
- [191] Kaboorani A, Blanchet P. Determining the linear viscoelastic region of sugar maple wood by dynamic mechanical analysis, *Bioresources* 9 (2014) 4392-409. <http://doi.org/10.15376/biores.9.3.4392-4409>.

- [192] Grujić A, Talić N, Stojanović D, Stajić Trošić J, Burzić Z, Balanović L, et al. Mechanical and magnetic properties of composite materials with polymer matrix, *Journal of Mining and Metallurgy B* 46 (2010) 25-32.
- [193] H. L. Ornaghi, Jr., A. Sonaglio Bolner, R. Fiorio, A. Jose Zattera, S. Campos Amico, Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding, *Journal of Applied Polymer Science* 118 (2010) 8876896.
- [194] Kohga M. Viscoelastic behavior of hydroxyl terminated polybutadiene containing glycerin, *Journal of Applied Polymer Science* 122 (2011) 706-713. <http://doi.org/10.1002/app.33811>.
- [195] Almagableh A, Mantena PR, Alostaz A, Liu W, Drzal LT. Effects of bromination on the viscoelastic response of vinyl ester nanocomposites. *Express Polymer Letters* 3 (2009) 724-32. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.90>.
- [196] M. Gergesova, B. Zupan i , I. Saprunov, I. Emri. The closed form t-T-P shifting (CFS) algorithm, *Journal of Rheology* 55 (2011) 1-16.
- [197] Emri I. Rheology of solid polymers, *Rheology reviews*, The British Society of Rheology; 2005. p. 49-100.
- [198] I. M. Ward, J. Sweeney: *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd. 2004.
- [199] Abraham T, Banik K, Karger-Kocsis J. All-PP composites (PURE®) with unidirectional and cross-ply lay-ups: dynamic mechanical thermal analysis, *Express Polymer Letters* 1 (2007) 519-26. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.74>.
- [200] B.K. Bihari, V.S. Wani, N.P.N. Rao, P.P. Singh, B. Bhattacharya: Determination of Activation Energy of Relaxation Events in Composite Solid Propellants by Dynamic Mechanical Analysis, *Defence Science Journal*, Vol. 64, No. 2, 2014, pp. 173-178, DOI : 10.14429/dsj.64.3818
- [201] R. J. Young, M. C. Andrews, N. Rallis, Deformation micromechanics in high volume-fraction aramid/epoxy composites, *Composites Part A* 27A (1996) 889-894.

- [202] Bandaru A. K., Ahmad S., Modeling of progressive damage for composites under ballistic impact, *Composites Part B* 93 (2016) 75-87.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.053>
- [203] Min S., Chen X., Chai Y., Lowe T., Effect of reinforcement continuity on the ballistic performance of composites reinforced with multiply plain weave fabric, *Composites Part B* 90 (2016) 30-36.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.12.001>
- [204] Fernanda Santos da Luz, Edio Pereira Lima Junior, Luis Henrique Leme Louro, Sergio Neves Monteiro: Ballistic Test of Multilayered Armor with Intermediate Epoxy Composite Reinforced with Jute Fabric, *Materials Research* 18 (2015) 170-177, DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.358914>
- [205] Sapozhnikov S.B., Kudryavtsev O.A., Zhikharev M.V.: Fragment ballistic performance of homogenous and hybrid thermoplastic composites, *International Journal of Impact Engineering* 81 (2015) 8-16. <http://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2015.03.004>
- [206] Endre Romhanji: *Mehanika i metalurgija deformacije metala*, Tehnolo–ko-metalur–ki fakultet, ISBN 86-7401-147-0, Beograd 2001.
- [207] N.K. Naik, P. Shrirao, B.C.K. Reddy, Ballistic impact behavior of woven fabric composites: Formulation, *International Journal of Impact Engineering* 32 (2006) 1521-1552
- [208] N.K. Naik, P. Shrirao, B.C.K. Reddy, Ballistic impact behaviour of woven fabric composites: Parametric studies, Aerospace Engineering Department, Indian Institute of Technology Bombay, Powai, Mumbai
- [209] Guoqi, Z., W. Goldsmith, C.K.H. Dharan. Zhu G, Goldsmith W, Dharan CK. Penetration of laminated Kevlar by projectiles I. Experimental investigation. *International Journal of Solids and Structures* 29(4): 399-420.
- [210] Morye S. S., Hine P.J, Duckett R.A, Carr D.J, Ward I.M. Modelling of the energy absorption by polymer composites upon ballistic impact. *Composites Science and Technology* 60 (14): 2631-2642.

- [211] Edison E. Haro, Akindele G. Odeshi, Jerzy A. Szpunar, The energy absorption behavior of hybrid composite laminates containing nano-fillers under ballistic impact, *International Journal of Impact Engineering* 96 (2016) 11622
- [212] Ala Tabiei, Gaurav Nilakantan, Ballistic Impact of Dry Woven Fabric Composites: A Review, *Applied Mechanics Reviews*, January 2008, DOI: 10.1115/1.2821711
- [213] C.R. Cor, P.W. Foster, The ballistic performance of narrow fabrics, *International Journal of Impact Engineering* 34 (2007) 4956508
- [214] Opportunities in Protection Materials Science and Technology for Future Army Applications, The National Academies Press, Washington, DC 20001 ISBN-13: 978-0-309-21285-4
- [215] Carton, E.P. · Roebroeks, G.H.J.J. Thermal imaging during ballistic testing of armour materials, 27th International Symposium on Ballistics, Freiburg, Germany, 22-26 April 2013, 1079-1089.
- [216] Tuba Alpyildiz, Maryline Rochery, Arif Kurbak, Xavier Flambard: Stab and cut resistance of knitted structures: a comparative study, *Textile Research Journal* 81(2) 2056214. DOI: 10.1177/0040517510383617
- [217] Du-ica B. Stojanovi , Milorad Zrili , Radmila Jan i -Heinemann, Irena Zivkovi , Aleksandar Kojovi , Petar S. Uskokovi , Radoslav Aleksi : Mechanical and anti-stabbing properties of modified thermoplastic polymers impregnated multiaxial p-aramid fabrics, *Polymers for Advanced Technologies* 24 (2013), 7726776, DOI: 10.1002/pat.3141.
- [218] Hodong Kim, Inwoo Nam: Stab Resisting Behavior of Polymeric Resin Reinforced p-Aramid Fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, Vol. 123, 273362742, DOI 10.1002/app.34890.
- [219] Kadir Bilisik: Two-dimensional (2D) fabrics and three-dimensional (3D) preforms for ballistic and stabbing protection: A review, *Textile Research Journal* 2016, 1630, DOI: 10.1177/0040517516669075.

Biografija

Danica M. Simi, dipl. inž. tehnologije, rođena je 11.02.1984. godine, u Beogradu, gde je završila osnovnu školu Nikola Tesla u Vinici, a potom i Mestu beogradsku gimnaziju. Osnovne akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na odseku za organsku hemijsku tehnologiju i polimerno inženjerstvo završila je kao redovan student u predviđenom roku, 2009. godine sa prosečnom ocenom 8,38, a diplomski rad odbranila je sa ocenom 10. Doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu upisala je školske 2010/2011. godine, na smeru inženjerstvo materijala. Ispite predviđene programom doktorskih studija položila je sa prosečnom ocenom 9,77.

Od 18.04.2010. godine zaposlena je u Vojnotehničkom institutu u Beogradu, na mestu istraživača-saradnika u Sektoru za materijale i zaštitu, u Odeljenju za energetske materijale, Odsek za eksplozive i pirotehniku. Angažovana je na istraživačkim zadacima: "Istraživanje u oblasti eksploziva, pirotehnike, baruta i raketnih goriva", "Istraživanje uticaja primene nanomaterijala na sredstvima naoružanja i vojne opreme", a kao saradnik angažovana je i na drugim istraživačkim, funkcionalnim i razvojnim zadacima u Vojnotehničkom institutu. U Odseku za eksplozive i pirotehniku radi na poslovima vezanim za problematiku proizvodnje i karakterizacije eksplozivnih materijala (definisanje novih sastava kompozitnih eksploziva nove generacije PBX - Polymer Bonded Explosives, termobaričnih živih eksploziva, izrada programa poligonskih ispitivanja eksploziva, organizacija i izvođenje poligonskih ispitivanja eksploziva). U oblasti nanotehnologija angažovana je na istraživanjima u oblasti primene nanomaterijala u različitim kompozitima za balističku zaštitu i prevlakama namenjenim za sredstva naoružanja i vojne opreme.

Angažovana je na projektu Ministarstva nauke, prosvete i tehnološkog razvoja, pod nazivom: "Primena nanomaterijala u unapređenju sredstava respiratorne i perkutane zaštite u uslovima ekološkog disbalansa izazvanog radioaktivnom, hemijskom i biološkom kontaminacijom", evidencioni br. TR34034. Pohađala je kurs iz oblasti izrade energetskih materijala, "Manufacture and formulations of explosives" 2011. godine, na Defence Academy u Krenfildu, u Velikoj Britaniji. Takođe je 2012. godine

poha la me unarodni kurs "Bezbednost u radu sa ubojnim sredstvima, skladi-tenje, uvanje i uni-tavanje ubojnih sredstava".

Danica Simi je izabrana u nastavno zvanje asistenta odlukom NN ve a Vojne akademije 2014. godine. U istraffiva ko zvanje istraffiva a-saradnika izabrana je odlukom Nu nog ve a Vojnotehni kog instituta 2013. godine, a reizabrana 2016. godine, za oblast energetskih materijala. Tokom 2014. i 2015. god., kao asistent na predmetima vezanim za eksplozivne materije, u estvovala je u prakti noj nastavi, eksperimentalnim ispitivanjima i drflanju veflbi za polaznike master studija, u izvo enju pokaznih veflbi za polaznike Policijske akademije, Vojne akademije, kao i u obuci polaznika post-diplomskih studija i razli itih kurseva za vi-e ino-partnera sa kojima Vojnotehni ki institut ima saradnju.

Bila je sekretar 6. Me unarodne konferencije iz oblasti odbrambenih tehnologija OTEH 2014, i lan sekretarijata 5. Me unarodne konferencije iz oblasti odbrambenih tehnologija OTEH 2012. Dva puta je nagra ena otkako je zaposlena u Vojnotehni kom institutu, za postignute uspehe u nau no-istraffiva kom radu i vr-enju sluffbe. Te no govori engleski i francuski jezik.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a Danica Simi

broj indeksa 4014/2010

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

BALISTIČKI HIBRIDNI NANOKOMPOZITNI MATERIJALI OJAČANI NEORGANSKIM FULERENIMA

- rezultat sopstvenog istraffiva kog rada,
- da predloflena disertacija u celini ni u delovima nije bila predloflena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visoko-kolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kr-~~io~~/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 11.09.2017.

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Danica M. Simi

Broj indeksa 4014/2010

Studijski program Inženjerstvo materijala

Naslov rada Balistički hibridni nanokompozitni materijali od organskih i neorganskih fulerenima

Mentor dr Petar Uskoković, red. prof.

Potpisani/a Danica Simi

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 11.09.2017.

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćenjem Univerzitetsku biblioteku "Svetozar Marković" da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

BALISTIČKI HIBRIDNI NANOKOMPOZITNI MATERIJALI OJAČANI NEORGANSKIM FULERENIMA

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo

2. Autorstvo - nekomercijalno

3. Autorstvo o nekomercijalno o bez prerade

4. Autorstvo o nekomercijalno o deliti pod istim uslovima

5. Autorstvo o bez prerade

6. Autorstvo o deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, 11.09.2017.

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnoflavanje, distribuciju i javno saop-tavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na na in odre en od strane autora ili davaoca licence, ak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. Autorstvo ó nekomercijalno. Dozvoljavate umnoflavanje, distribuciju i javno saop-tavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na na in odre en od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. Autorstvo - nekomercijalno ó bez prerade. Dozvoljavate umnoflavanje, distribuciju i javno saop-tavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na na in odre en od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograni ava najve i obim prava kori- enja dela.

4. Autorstvo - nekomercijalno ó deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnoflavanje, distribuciju i javno saop-tavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na na in odre en od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sli nom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. Autorstvo ó bez prerade. Dozvoljavate umnoflavanje, distribuciju i javno saop-tavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na na in odre en od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnoflavanje, distribuciju i javno saop-tavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na na in odre en od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sli nom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Sli na je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.