

## Ispitivanje udarima kontrolisane energije multiaksijalnih aramidnih lamina sa različitim tipovima ojačanja

VERA M. OBRADOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

DUŠICA B. STOJANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

VESNA J. RADOJEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

PETAR S. USKOKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

RADOSLAV R. ALEKSIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 531.58

66.018

DOI: 10.5937/tehnika15045850

*Fizička i mehanička svojstva šest uzoraka poliuretan/p-aramidnih multiaksijalnih tkanina (Kolon lamina) su analizirana pomoću impakt tester uređaja. Uzorci su impregnisani sa 10 mas.% rastvorom poli(vinil butiral)(PVB)/etanol i modifikovani 2 mas.% rastvorom  $\gamma$ -aminopropiltrioksosilana (AMEO silan) u etanolu. Nemodifikovane silika ( $\text{SiO}_2$ ) nanočestice, volfram disulfid ( $\text{WS}_2$ ) nanočestice i višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT) su korišćene kao ojačanja multiaksijalnih Kolon lamina. Maseni udeo ojačanja  $\text{SiO}_2$ /PVB je bio 10 mas.%, dok su maseni udeli  $\text{WS}_2$ /PVB i MWCNT/PVB bili 1 mas.%. Rezultati pokazuju povećanje maksimalne udarne sile i ukupne apsorbovane energije kod svih uzoraka u odnosu na nemodifikovani Kolon uzorak i mogućnosti primene ovih materijala za antibalističku zaštitu.*

**Ključne reči:** kolon lamine, nanoojačanja, AMEO silan, ispitivanje otpornosti na udar

### 1. UVOD

Kompozitne strukture koje se koriste za antibalističku zaštitu mogu biti izložene različitim udarnim opterećenjima i ukoliko nisu konstruisane na odgovarajući način mogu pretrpeti katastrofalni lom. Postoje dva tipa oštećenja kod kompozitnih struktura koje se koriste za antibalističku zaštitu. Oštećenje može biti u vidu potpunog proboja laminata sa balističkim projektilima koji su velikih brzina i male mase. Do prodora ne mora doći u slučaju da su udari izvedeni pomoću tečnog mlaza ili otpadaka nanetih vetrom [1].

Lomovi kod matrica koji nastaju na površinama između slojeva uzrokuju unutrašnju delaminaciju u kompozitima posle udarnog opterećenja. Udari malih brzina mogu oslabiti čvrstoću laminatnih slojeva jer do-

lazi do stvaranja delaminacija duž njihove debljine [2]. Lom se uglavnom ne pojavljuje kod pojedinačnog udara male brzine i kinetičke energije koje ne mogu da izazovu penetraciju. Ipak, određena oštećenja mogu da nastanu ponavljanjem udara čak i kada je njihova energija jako mala [3]. Ukupna energija udara je jednaka sumi inicijalne energije loma i energiji širenja (propagacije) loma. Krti materijali poseduju velike vrednosti inicijalne energije loma i male vrednosti energije propagacije loma, dok je kod žilavih materijala obrnuto [4].

Procena udarnih oštećenja materijala je od izuzetnog značaja u automobilske, elektronske i drugim industrijama jer se time pravi njihova selekcija, kao i kontrola kvaliteta što je od velike važnosti za efikasnost i pouzdanost proizvoda. Ispitivanje u vidu proboda materijala se izvodi na uzorku ravne površine sa šilom (strajkerom) koje ima polusferičan vrh. Ispitivanjem na impakt tester uređaju dobijaju se rezultati kao što je zavisnost sile u odnosu na pomeraj ili vreme, ili zavisnost apsorbovane energije u odnosu na pomeraj ili vreme.

Adresa autora: Vera Obradović, Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd, Karnegijeva 4

Rad primljen: 12.02.2015.

Rad prihvaćen: 15.05.2015.

Poslednjih godina *p*-aramidne tkanine (lamine) imaju veliku primenu u formiranju različitih kompozitnih struktura koje se koriste za proizvodnju antibalističke zaštitne opreme za telo. Njihova odlična mehanička svojstva su postignuta pomoću dugačkih, pravih vlakana poli (parafenilen tereftalamida). Lamine koje sadrže *p*-aramidna vlakna imaju odnos čvrstoće prema težini pet puta veći u odnosu na čelik iste mase. Njih odlikuje velika toplotna otpornost. Pored njihovih primena u balistici oni se upotrebljavaju kod creva, guma, proizvoda za zaštitu od toplote i kompozita [5, 6].

Poli (vinil butiral) (PVB) predstavlja fleksibilan i industrijski značajan polimer koji se sintetizuje kondenzacijom poli (vinil alkohola) (PVA) sa *n*-butiraldehidom u kiseloj sredini. Ovaj polimer ima veliku udarnu čvrstoću na niskim temperaturama, veliku sposobnost apsorbovanja udarne energije i odlična adhezijska svojstva sa različitim materijalima (kao što su staklo, metal i plastika). Oko 65% svih PVB polimera se koristi u automobilske industriji kako bi se osigurala bezbednost stakla [7].

U ovom radu je ispitana mogućnost korišćenja nemodifikovanih silika i volfram disulfid nanočestica i višeslojnih karbonskih nanocevi kao ojačanja u cilju poboljšanja mehaničkih svojstava materijala za antibalističku zaštitu. Takođe je ispitana otpornost na udar različitih uzoraka poliuretan/*p*-aramidnih multiaksijalnih tkanina (Kolon lamina) pomoću impakt tester uređaja.

## 2. EKSPERIMENTALNI RAD

Polimerni prah poli (vinil butiral), PVB, (Mowital B60H, Kuraray Specialities Europe) i apsolutni etanol (Zorka Pharma, Šabac) su korišćeni za pripremu rastvora PVB-a. Ugljenične nanocevi, MWCNT, (Cheap Tubes Inc., USA), silika nanočestice, SiO<sub>2</sub>, (Evonik-Degussa, Aerosil 380) i volfram disulfid, WS<sub>2</sub>, (NanoLub R WS<sub>2</sub>, NanoMaterials) su ultrazvučno dispergovani u rastvoru etanola.

Koristile su se multiaksijalne aramidne lamine (Martin Ballistic Mat, Ultratex, Serbia) sa *p*-aramidnim tipom vlakana Kolon (Heracron, Kolon Industries, Inc., Korea). Svaka lamina se sastojala od četiri sloja snopova vlakana različite orijentacije: +45°, 0°, 90° i -45° (podaci dobijeni od Martin Ballistic Mat-a). U unutrašnjosti su vlakna bila impregnisana poliuretanskim filmom (Desmopan, Bayer) i pričvršćena lakim poliesterskim koncem (Korteks, Turska) [5]. Jedna Kolon lamina je sadržala 95 mas.% aramidnih vlakana i 5 mas.% poliuretana.

Za modifikaciju površine aramidnih lamina je korišćen  $\gamma$ -aminopropiltrioksosilan, Dynasylan® AMEO ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>, Degussa-Evonik). Sva ojačanja

(SiO<sub>2</sub>, MWCNT i WS<sub>2</sub>) su se koristila u nemodifikovanom obliku.

Masa jedne Kolon lamine je bila 4,5 g i za impregnisanje se koristio 10 mas.% rastvor PVB-a u etanolu. Kod četiri uzorka, lamine su prvo bile impregnisane rastvorom AMEO silan/etanol radi modifikacije njihovih površina. Modifikacija se izvodila sa 2 mas.% rastvorom AMEO silana u etanolu. Rastvor se mešao 10 minuta na magnetnoj mešalici zbog hidrolize AMEO silana. Lamine su se sušile 24 sata nakon impregnisanja.

Maseni udeo ojačanja SiO<sub>2</sub>/PVB je bio 10 mas.% dok su maseni udeli WS<sub>2</sub>/PVB i MWCNT/PVB u oba slučaja bili 1 mas.%. Da bi se poboljšala disperzija i deaglomeracija ojačanja, korišćena je ultrazvučna sonda (Ultrasonics Vibra Cell, VCX 750, 20 kHz, amplituda - 50 %) sa Ti-sondom u pulsnom režimu od 1s i efektivnom vremenskom intervalu od 30 minuta.

Posle procesa dispergovanja odgovarajuća ojačanja u etanolu su dodata u 20 mas.% rastvor PVB-a u etanolu kako bi se napravio 10 mas.% PVB/etanol rastvor. Novonastali rastvor se preko noći mešao na magnetnoj mešalici čime je postignuto dobro dispergovanje ojačanja. Nakon toga su uzorci impregnisani različitim rastvorima sa obe strane *p*-aramidne lamine.

Ukupno je napravljeno šest uzoraka:

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

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

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

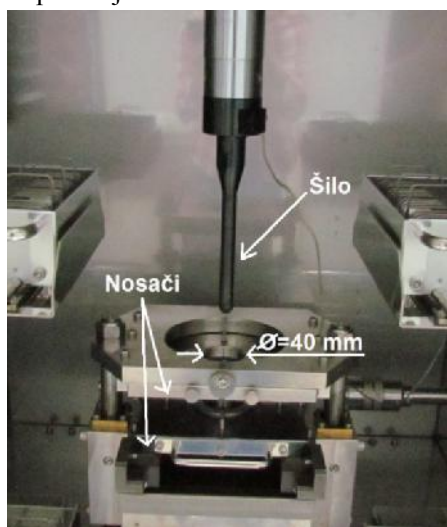
Br. 4 - Kolon lamina impregnisana rastvorom AMEO silana i 10 mas.% SiO<sub>2</sub>/PVB rastvorom (Kolon/AMEO/PVB/10 mas.% SiO<sub>2</sub>)

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

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

Šest nabrojanih uzoraka za ispitivanje su bili kvadratnog oblika, dimenzija 10 cm × 10 cm. Ispitivanje udarima kontrolisane energije (otpornosti na udar) se izvodilo na impakt tester uređaju velikih brzina Hydroshot HITS-P10, proizvođača Shimadzu Corporation. Ovaj uređaj može da se koristi u intervalu brzina od 1 m/s do 20 m/s i temperaturnom opsegu od - 40 °C do 150 °C [8]. U ovom radu, unutrašnji prečnik spojnice koje su držale uzorke je bio 40 mm. Prečnik šila je iznosio 12.7 mm, dok je udarna brzina bila 5 m/s. Eksperiment je izvođen na sobnoj temperaturi, na

impakt tester uređaju koji je prikazan na slici 1, zajedno sa svim prikazanim delovima koji su sastavni deo komore za ispitivanje.

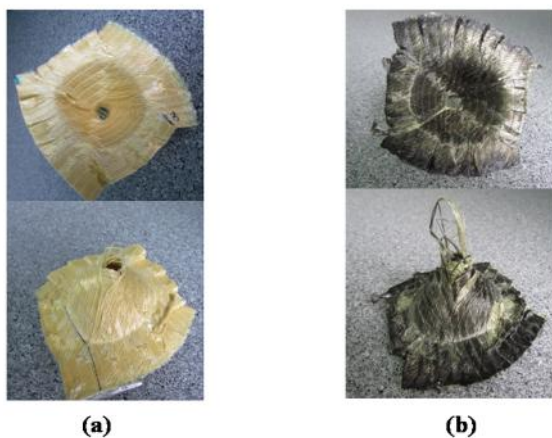


Slika 1 - Impakt tester uređaj

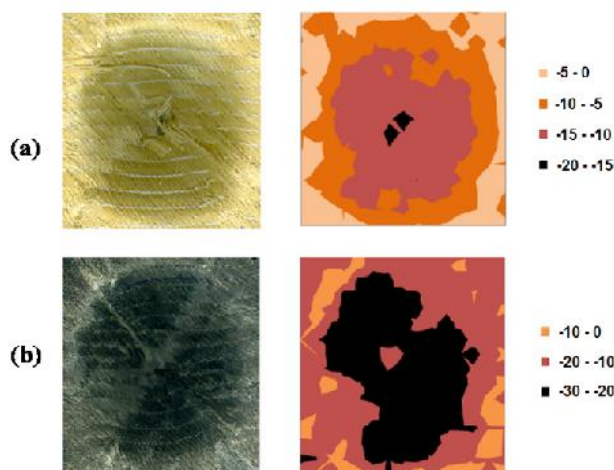
### 3. REZULTATI

Kod svih uzoraka je došlo do njihovog proboja šilom posle ispitivanja, što se može uočiti na slici 2. Izvlačenje *p*-aramidnih vlakana i njihov mali lom su posledica ispitivanja. Na slici 2 su prikazani kompozitni uzorci Kolon/PVB i Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT posle ispitivanja na udar.

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



Slika 2 - Fotografije unutrašnje i spoljašnje strane uzoraka posle ispitivanja otpornosti na udar: (a) Kolon/PVB i (b) Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT



Slika 3 - Analiza slike različitih vrsta uzoraka: (a) Kolon/PVB i (b) Kolon/AMEO/PVB/ 1 mas.% MWCNT

Ispitivanja udarima kontrolisane energije su pokazala da je dubina penetracije od 28 mm ostvarena kod uzorka Kolon/AMEO/PVB/ 1 mas.% MWCNT dok je kod ispitivanja Kolon/PVB uzorka dubina penetracije bila 20 mm (slika 3).

Dobijeni rezultati potvrđuju povećanu žilavost materijala sa ugljeničnim nanocevima i povećanje vremenskog intervala za penetraciju ovog uzorka.

Kod ispitivanja udarima kontrolisane energije kao rezultat se dobijaju uobičajeni oblici krive za silu i krive za apsorbovanu energiju, koje se mogu uočiti i na osnovu eksperimentalnih rezultata (slike 4 i 5).

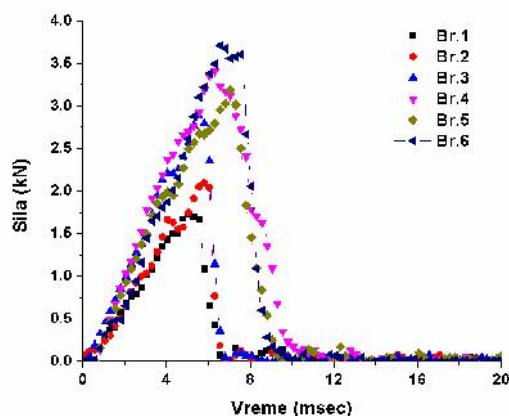
Kriva za silu se do početne tačke ponaša linearno (početna sila-incipient load -  $P_1$  i apsorbovana energija -  $E_i$ ). Kod tekstilnih kompozita do ove tačke kompozit trpi veoma male elastične deformacije i ta zona predstavlja elastičnu zonu.

Posle te tačke dolazi do promene nagiba krive za silu, i njenim povećanjem kao i povećanjem apsorbovane energije dolazi do pojave trajnih deformacija kompozita.

Zatim nastupa maksimum sile (maximum load -  $P_m$  ( $F_{max}$ )) kao i odgovarajuća apsorbovana energija za tu silu -  $E_m$ .

Posle ove tačke dolazi do naglog pada sile i pojave porasta delaminacije sa porastom apsorbovane energije, sve do tačke kada nastupa prelom (failure load -  $P_f$  i odgovarajuća energija -  $E_f$ ).

Kako se ispitivanje privodi kraju, sila postaje jednaka nuli ( $P_t = 0$ ), dok apsorbovana energija u ovoj tački predstavlja ukupnu (totalnu) energiju apsorbovanu u kompozitu -  $E_t$ , koja postiže na kraju konstantnu vrednost [9, 10].



Slika 4 - Zavisnost sile u odnosu na vreme za različite vrste uzoraka

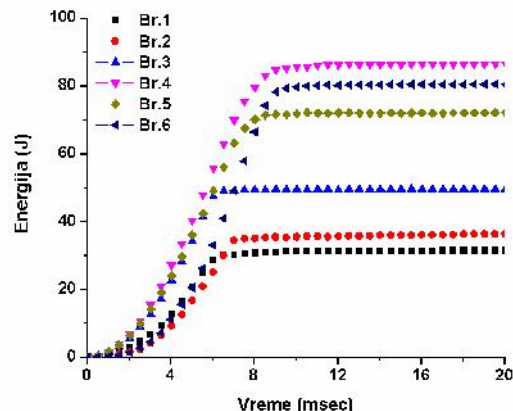
Tabela 1. Vrednosti maksimalne sile i ukupne apsorbovane energije za različite vrste uzoraka

Broj uzorka	F <sub>max</sub> (kN)	Ukupna apsorbovana energija, E <sub>t</sub> (J)
1	1,76	31,42
2	2,15	36,04
3	2,95	49,62
4	3,42	86,38
5	3,19	72,00
6	3,73	80,42

Vrednost maksimalne sile,  $F_{max}$ , za Kolon uzorak je bila 1,76 kN i ona je rasla sa dodatkom ojačanja (tabela 1, slika 4). Ova vrednost se kod drugih uzoraka povećala i sa modifikacijom površine lamina AMEO silanom zbog jakih hemijskih veza između silana i Kolon/PVB površine. Rezultati pokazuju da je najveća vrednost maksimalne sile (3,73 kN) postignuta za Kolon/AMEO/PVB/1 mas.% MWCNT uzorak i ona je za 112 % veća u odnosu na silu kod nemodifikovanog Kolon uzorka.

Slično vrednostima za maksimalnu silu, i ukupna apsorbovana energija se povećavala sa impregnisanjem uzoraka pomoću AMEO silana, kao i sa dodatkom ojačanja (tabela 1, slika 5). Najveće povećanje apsorbovane energije je dobijeno kod Kolon/AMEO/PVB/10 mas.% SiO<sub>2</sub> uzorka. Vrednost te energije je iznosila 86,38 J i bila je za 175% veća u odnosu na nemodifikovani Kolon uzorak (31,42 J). Dobijeni rezultati pokazuju da najveću apsorbovanu energiju udara (što je mera žilavosti materijala) ima uzorak impregnisan sa nemodifikovanim silika nanočesticama kao ojačanjima. Na osnovu naših prethodnih istraživanja može se pretpostaviti da je povećanje žilavosti kompozitnih *p*-aramidnih lamina modifikovanih AMEO silanom i ojačanjima u vidu SiO<sub>2</sub> nanočestica, posledica hemijskih veza koje su se formirale između AMEO silana, polimerne matrice i aramidnih vlakana,

sa jedne strane i poboljšane disperzije pomenutog ojačanja, sa druge strane [11]. Pokazano je da su prethodni rezultati u saglasnosti sa ranije dobijenim rezultatima i da se dodatkom ojačanja poboljšavaju mehanička i termička svojstva *p*-aramidnih lamina.



Slika 5 - Zavisnost ukupne apsorbovane energije uzorka u odnosu na vreme za različite vrste uzorka

#### 4. ZAKLJUČAK

Predmet ovog rada je dizajniranje strukture i dobijanje nanokompozitnih materijala za antibalističku zaštitu sa gledišta poboljšanja njihovih svojstava otpornosti pri udarima kontrolisane energije. U radu je prezentovana mogućnost upotrebe nemodifikovanih silika nanočestica, volfram disulfid nanočestica i višeslojnih ugljeničnih nanocevi u hibridnim nanokompozitnim materijalima za antibalističku zaštitu. Njihovim dodatkom u vidu ojačanja i modifikacijom aramidne tkanine sa AMEO silanom značajno su poboljšana mehanička svojstva ispitivanih hibridnih nanokompozita. Ispitivanjem udarima kontrolisane energije uzorka sa nemodifikovanim silika nanočesticama, postignuto je maksimalno povećanje ukupne apsorbovane energije od 175% u odnosu na nemodifikovani Kolon uzorak bez ojačanja.

#### 5. ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj pomoći na projektima TR 34011 i III 45019.

#### LITERATURA

- [1] Sevkat, E, Liaw, B, Delale, F, Raju, B. B, Compos. Pt. B-Eng., 41, p. 403-413, 2010.
- [2] Belingardi, G, Cavatorta, M. P, Paolino, D. S, Int. J. Impact. Eng., 35, p. 609-619, 2008.
- [3] de Moraes, W. A, Monteiro, S. N, d'Almeida, J. R. M., Compos. Struct., 70, p. 223-228, 2005.

- [4] Chircor, M, Dumitrache, R., Dumitrache Cosmin, L., "Proc. of the 3rd International Conference on Maritime and Naval Science and Engineering", Romania, p. 45-50, 2010.
- [5] Torki, A. M, Stojanović, D. B, Živković, I. D, Marinković, A, Škapin, S. D, Uskoković, P. S, Aleksić, R. R, Polym. Compos., 33, p. 158-168, 2012.
- [6] Stojanović, D. B, Zrilić, M., Jančić- Heinemann, R, Živković, I, Kojović, A, Uskoković, P. S, Aleksić, R, Polym. Adv. Technol., 24, p. 772-776, 2013.
- [7] Torki, A. M, Živković, I, Radmilović, V. R, Stojanović D. B, Radojević, V. J, Uskoković, P. S, Aleksić, R. R, Int. J. Mod. Phys. B, 24, p. 805-812, 2010.
- [8] <http://www.shimadzu.com/an/test/impact/impahits-p10.html>
- [9] Padaki, N. V, Alagirusamy, R, Deopura, B. L, Indian J. Fiber Text., 33, p. 189-202, 2008.
- [10]Majumdar, A., Butola, B. S, Srivastava, A, Mater. Design, 51, p. 148-153, 2013.
- [11]Obradovic, V, Stojanovic, D. B, Jancic-Heinemann, R, Živkovic, I., Radojevic, V, Uskokovic, P. S, Aleksic, R, J Eng Fiber Fabr, 9(4), p. 97- 107, 2014.

## SUMMARY

### IMPACT TESTING WITH CONTROLLED ENERGY OF MULTIAXIAL ARAMID FABRICS WITH VARIOUS TYPES OF REINFORCEMENT

*The physical and mechanical properties of the six samples of polyurethane/p-aramid multiaxial fabric forms (Kolon fabrics) were analysed by high speed impact tester. The samples were impregnated with 10 wt.% poly (vinyl butyral) (PVB)/ethanol solution and modified with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (AMEO silane)/ethanol solution. Unmodified silica ( $\text{SiO}_2$ ) nanoparticles, tungsten disulfide ( $\text{WS}_2$ ) nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) were used as reinforcement for multiaxial Kolon fabrics. The  $\text{SiO}_2$ /PVB mass fraction was 10 wt.%, while the  $\text{WS}_2$ /PVB and MWCNT/PVB mass fractions were the same - 1 wt.%. The results revealed the increase of the maximal impact force and the total energy absorbed for all the samples compared to the unmodified Kolon fabric sample and the application possibilities of these materials for the antiballistic protection.*

**Key words:** Kolon fabrics, Nanoreinforcement, AMEO silane, Impact resistance testing