

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata Danice Simić

Odlukom br. 35-249 od 06.07.2017. godine, imenovani smo za članove Komisije za pregled i ocenu doktorske disertacije kandidata Danice Simić, dipl.inž. tehnologije, pod naslovom

"Balistički hibridni nanokompozitni materijali ojačani neorganskim fulerenima"

Posle pregleda dostavljene disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa Kandidatom, Komisija je sačinila sledeći

R E F E R A T

1. UVOD

1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

- Školske **2010/2011.** godine Danica Simić, dipl. inž. tehnologije, upisala je doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, profil Inženjerstvo materijala.
- **01.09.2016.** Danica Simić je prijavila temu doktorske disertacije pod naslovom: „Balistički hibridni nanokompozitni materijali ojačani neorganskim fulerenima”.
- **15.09.2016.** godine, na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka (br. 35/442) o imenovanju članova Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata Danice Simić za izradu doktorske disertacije i naučne zasnovanosti teme „Balistički hibridni nanokompozitni materijali ojačani neorganskim fulerenima”.
- **29.09.2016.** Nastavno-naučno veće Tehnološko-metalurškog fakulteta je donelo Odluku (br. 35/471) o prihvatanju referata Komisije za ocenu podobnosti teme „Balistički hibridni nanokompozitni materijali ojačani neorganskim fulerenima” kandidata Danice Simić za izradu doktorske disertacije. Za mentora ove doktorske disertacije imenovan je dr Petar Uskoković, redovan profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.
- Na molbu studenta, a uz saglasnost mentora, dekan Fakulteta doneo je Rešenje broj 20/133 od **06.10.2016.** godine o produženju roka za završetak studija za dva semestra šk. 2016/2017. godine
- **31.10.2016.** na 30.-oj sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu jednoglasno je data saglasnost (odluka br. 61206-5438/2-16) na predlog teme doktorske

disertacije Danice Simić, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Balistički hibridni nanokompozitni materijali ojačani neorganskim fulerenima”.

- **06.07.2017.** Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka (br. 35-249) o imenovanju članova Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije Danice Simić, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Balistički hibridni nanokompozitni materijali ojačani neorganskim fulerenima”. Komisija za ocenu doktorske disertacije je za predsednika Komisije izabrala dr Petra Uskokovića, red. prof.

1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo i užoj naučnoj oblasti Inženjerstvo materijala, za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Mentor je dr Petar Uskoković, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, koji je, na osnovu dosadašnjih objavljenih publikacija i iskustva, kompetentan da rukovodi izradom ove disertacije.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

Danica M. Simić, dipl. inž. tehnologije, rođena je 11.02.1984. godine, u Beogradu, gde je završila osnovnu školu Nikola Tesla u Vinči, a potom i Šestu 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, u septembru 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.

Danica Simić je od aprila 2010. godine zaposlena 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 materija (definisanje novih sastava kompozitnih eksploziva nove generacije PBX - Polymer Bonded eXplosives, termobaričnih livenih eksploziva, izrada programa poligonskih ispitivanja eksploziva, organizacija i izvođenje poligonskih ispitivanja eksploziva). Učestvovala je u izradi predloga projekata modernizacije proizvodnih kapaciteta odbrambene industrije Srbije i u izradi investicionog projekta industrijskog pogona za proizvodnju livenih kompozitnih eksploziva i kompozitnih raketnih goriva. Vodila je verifikaciju kvaliteta livenih PBX kroz primenu u projektilu i uporedna ispitivanja sa kovencionalnim eksplozivnim punjenjem na bazi TNT u poligonskim uslovima, i izradila tehnokoekonomsku analizu opravdanosti zamene konvencionalnih eksploziva livenim PBX eksplozivom. 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 the explosives" 2011. godine, na Defence Academy u Krenfildu, u Velikoj Britaniji. Takođe je 2012. godine pohađala međunarodni kurs "Bezbednost u radu sa ubojnim sredstvima, skladištenje, čuvanje i uništavanje ubojnih sredstava".

Danica Simić je izabrana u nastavno zvanje asistenta odlukom NN veća Vojne akademije br. 60-443 od 04.06.2014. godine, za naučnu oblast Opasne materije, a reizabrana 27.04.2017. godine, odlukom br. 52-361 (08-1/72). U istraživačko zvanje istraživača-saradnika izabrana je odlukom Naučnog veća Vojnotehničkog instituta br.01\251-143 od 11.07.2013. godine, a reizabrana odlukom br. 01/156-105 od 23.06.2016. godine, za oblast energetskih materijala. Tokom 2014. i 2015. godine, kao asistent na predmetu Eksplozivne materije, učestvovala je u praktičnoj nastavi, eksperimentalnim ispitivanjima i držanju vežbi za polaznike master studija iz Alžira, u izvođenju pokaznih vežbi za polaznike Policijske i Vojne akademije, kao i u obuci polaznika post-diplomskih studija iz Ujedinjenih Arapskih Emirata i drugih kurseva za više ino-partnera sa kojima Vojnotehnički institut ima saradnju.

Bila je sekretar 6. Međunarodne konferencije iz oblasti odbrambenih tehnologija OTEH 2014, i član sekretarijata 5. Međunarodne konferencije iz oblasti odbrambenih tehnologija OTEH 2012. Otkako je zaposlena u Vojnotehničkom institutu dva puta je nagrađena za postignute uspehe u naučno-istraživačkom radu i vršenju službe. Do sada je publikovala 37 radova u časopisima i na konferencijama. Tečno govori engleski i francuski jezik.

2. OPIS DISERTACIJE

2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija kandidata Danice Simić, dipl.inž. tehnologije, pisana je na srpskom jeziku i sadrži 214 strana A4 formata, 129 slika, 36 tabela i 219 literaturnih navoda. Doktorska disertacija sadrži sledeća poglavlja: Rezime (na srpskom i engleskom jeziku), Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Zaključak, Literatura, Biografija i Prilozi. Prilozi sadrže izjavu o autorstvu, izjavu o istovetnosti štampane i elektronske verzije rada i izjavu o korišćenju. Po svojoj formi i sadržaju, podneti rad zadovoljava sve standarde Univerziteta u Beogradu za doktorsku disertaciju.

2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U *Uvodu* je dat kratak osvrt na oblast istraživanja i definisan predmet rada, istaknut značaj istraživanja, cilj rada, doprinos i aktuelnost istraživanja ove doktorske disertacije. Istraživanja u okviru ove disertaciji odnose se na ispitivanje mogućnosti primene neorganskih fulerena kao ojačanja balističkih kompozitnih materijala na bazi aramidne tkanine i termoplastičnog polimera, poli (vinil butirala), PVB. Za potrebe istraživanja, izrađeni su uzorci kompozita, najpre u formi tankog filma PVB sa dodatkom fullerenskih nanočestica volframdisulfida, IF-WS₂, i višeslojnih nanocevi volfram disulfida, INT-WS₂; a potom i višeslojne laminirane kompozitne strukture na bazi aramidne tkanine impregnisane fenolformaldehidnom smolom i rastvorom PVB u kom su dispergovane čestice

nanopunioca u malim koncentracijama. Ispitana su svojstva izrađenih kompozita i pokazalo se da su dodatkom nanoojačanja u vidu neorganskih fulerena postignuta očekivana poboljšanja dinamičko-mehaničkih i termičkih svojstava kompozita, kao i nivoa balističke zaštite, čime je ostvaren cilj istraživanja u okviru ove doktorske teze.

Teorijski deo je podeljen u 5 tematskih celina: *Lična balistička zaštita kroz istoriju do danas, Nove tehnologije u službi balističke zaštite, Fulerenske nanočestice i višeslojne nanocevi volfram disulfida, Savremeni načini izrade balističkih kompozita, Balistička otpornost*. Razvojem sintetičkih vlakana velike kohezije čvrstine, žilavosti i tvrdoće, stvoreni su novi materijali koji višestruko prevazilaze jačinu čelika, pa se sa metalnih borbenih šlemova i pancirnih prsluka prešlo na mnogo lakša i komfornija sredstva za ličnu balističku zaštitu, izrađena od balističkih kompozitnih materijala na bazi aramida i termoplastičnih polimera, u novije vreme sa raznim ojačavajućim konstituentima poput ugljeničnih vlakana, određenih vrsta nanočestica i slično. Danas tehnologija balističke zaštite ide u pravcu razvoja i unapređenja različitih modifikovanih hibridnih kompozita. Cilj je dobijanje materijala sa adekvatnim svojstvima: pouzdana balistička zaštita, kao i mala specifična masa materijala. U *Teorijskom delu* dat je pregled aktuelnih tehnologija izrade balističkih kompozita, kao i najčešće korišćenih sirovina – materijala u izradi sredstava lične balističke zaštite. Poseban akcenat je stavljen na aramidne tkanine kao osnovu modernih balističkih kompozita, na termoplastične i termo-očvršćavajuće polimere koji se koriste kao impregnirajuća matrica, kao i na primenu nanotehnologija u službi balističke zaštite. Različiti termoplastični ili termo-očvršćavajući polimeri koriste se kao impregnacija aramidnih tkanina u proizvodnji balističkih zaštitnih sredstava. Kombinacija fenolformaldehidne smole i PVB je često korišćena. Opisana su svojstva i mogućnosti primene neorganskih fulerena, a naročito volfram disulfida, kao potencijalnog ojačanja u kompozitnim materijalima. Takođe su opisani tehnološki postupci dobijanja kompozita za balističku zaštitu, kao balistički testovi koji se primenjuju za ispitivanje balističkih zaštitnih sredstava.

U *Eksperimentalnom delu* navedeni su materijali i sirovine korišćeni za izradu uzoraka, a date su i njihove karakteristike. Bitno je istaći da su korišćeni materijali vrhunskog kvaliteta, renomiranih proizvođača: korišćeno je tri vrste aramidne tkanine, odnosno aramidnog preprega, i to proizvođača Kolon Industries i DuPont; korišćene su nanočestice i nanocevi volfram disulfida proizvođača ApNano Materials Inc., a polivinilbutiral proizvođača Kururay GmbH. Detaljno je opisan proces pripreme uzoraka u vidu tankih filmova PVB upotrebom različitih organskih rastvarača i različitih tehnika deaglomeracije i disperzije neorganskog fulerena, a zatim i tehnološki postupak dobijanja višeslojnih laminiranih kompozitnih struktura aramid/PVB i aramid/fenolformaldehyd/PVB, sa i bez IF-WS₂ nanočestica. Takođe, u ovom poglavlju navedene su metode karakterizacije, a dat je i detaljan opis eksperimentalnih procedura, opis metoda i opreme korišćenih u okviru doktorske disertacije za karakterizaciju i testiranje kompozitnih materijala.

Rezultati i diskusija su prikazani u okviru jednog poglavlja, koje se sastoji iz više tematskih celina, shodno podeli istraživanja: analiza odabira adekvatnog organskog rastvarača za PVB i optimalne tehnike deaglomerisanja i disperzije nanočestica IF-WS₂, ispitivanje kompatibilnosti konstituenata planiranih kompozitnih uzoraka, DSC analiza, analiza rezultata testa nanoindentacije i nanogrebanja – "nanoscratch test" na tankim filmovima PVB sa i bez IF-WS₂, analiza DMTA rezultata, ispitivanja udarne žilavosti i zateznih karakteristika, kao i analiza rezultata balističkih testova za višeslojne laminirane kompozitne strukture aramid/PVB i aramid/fenolformaldehyd/PVB, sa i bez nanočestica IF-WS₂ i INT-WS₂. Najpre su analizirane SEM slike samih nanočestica IF-WS₂ i

nanocevi INT-WS₂, potom tankih filmova PVB/WS₂, i višeslojnih laminiranih kompozita, sa aspekta aglomeracije čestica pri različitim koncentracijama i sa aspekta primenjenih različitih tehnika deaglomeracije. Mikroskopski snimci i SEM snimci laminiranih kompozita, kao i EDS analiza, potvrdili su kvalitet impregnacije aramidne tkanine polimernom matricom, u kojoj su dispergovane nanočestice i nanocevi WS₂. Rezultati DSC analize dokazali su uticaj prisutnih fullerenskih nanočestica na porast temperature ostakljivanja polivinilbutirala, ali i na uticaj pojedinih rastvarača na ovu karakteristiku polimera – pokazalo se da najviše vrednosti temperature ostakljivanja PVB ima u etanolu. Rezultati analize raspodele veličine čestica (particle size analysis, PSA) potvrdili su da su čestice bolje deaglomerisane u etanolu. Rezultati mikrokolorimetarskog ispitivanja kompatibilnosti WS₂ sa PVB potvrdili su da je etanol najpogodniji rastvarač za dalji rad. Rezultati nanoindentacije i testa grebanja ukazuju da prisustvo veoma malih koncentracija IF-WS₂, 1 mas.% i 2 mas.% utiče na značajno povećanje redukovanog modula i indentacione tvrdoće, kao i na značajno smanjenje koeficijenta trenja PVB. Rezultati FTIR analize potvrdili su hemijsku inertnost nanočestičnog punioca. Iscrpna DMTA analiza obuhvatila je određivanje oblasti viskoelastičnosti za izrađene kompozitne uzorke, praćenjem modula sačuvane i izgubljene energije i mehaničkog faktora gubitaka na sobnoj temperaturi pri različitim amplitudama deformacije, zatim ispitivanje ovih karakteristika pri konstantnoj deformaciji u zadatom temperaturnom opsegu od interesa, i na kraju ispitivanjem pri različitim frekvencijama za zadate temperature, u cilju konstruisanja master-krivih i određivanja prividne energije aktivacije. Rezultati DMTA analize tankih filmova PVB/IF-WS₂ i DMTA analize laminiranih balističkih kompozita u saglasnosti su sa rezultatima DSC – potvrđen je uticaj nanopunioca na povećanje temperature ostakljivanja, ali i na povećanje modula sačuvane energije. Ovom analizom dokazan je povoljan uticaj nanočestičnog punioca na prividnu energiju aktivacije, odnosno na sposobnost materijala da apsorbuje udar veće energije. Udarne žilavost ispitanih kompozita određena na Šarpijevom klatnu i zatezna svojstva kompozita određena na univerzalnoj kidalici takođe idu u prilog dodatku nanočestičnog ojačanja. Rezultati balističkog ispitivanja dali su konačnu potvrdu ojačavajućeg efekta fullerenskih nanočestica WS₂ i njegovih višeslojnih nanocevi – višeslojne laminirane aramidne strukture sa dodatkom IF-WS₂ i INT-WS₂ pokazuju bolju balističku otpornost. Na kraju, dati su snimci balističkog ispitivanja snimljeni ultra brzom kamerom i termovizijskom kamerom, na kojima je moguće analizirati reakciju materijala na pogodak metkom za slučaj prodora metka kroz kompozit bez volframdisulfida i za slučaj uspešno zadržanog metka u kompozitu sa dodatkom ovog nanočestičnog punioca.

U Zaključku su sumirani dobijeni rezultati iz prikazanih istraživanja i razmotrene moguće primene novih balističkih kompozitnih materijala ojačanih neorganskim fulerenima.

Literatura sadrži navode citirane u disertaciji kao i radove proistekle istraživanjem u okviru disertacije.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Danas tehnologija balističke zaštite ide u pravcu razvoja i unapređenja različitih modifikovanih hibridnih kompozita, kao i u pravcu poboljšanja tehnološkog procesa njihove izrade. Razvojem

sintetičkih vlakana velike kohezije čvrstoće, žilavosti i tvrdoće, stvoreni su novi materijali koji višestruko prevazilaze jačinu čelika, pa se sa metalnih borbenih šlemova i pancirnih prsluka prešlo na mnogo lakša i komfornija sredstva za ličnu balističku zaštitu, izrađena od balističkih kompozitnih materijala na bazi aramida i polimera (najčešće se primenjuje kombinacija fenolformaldehidne smole i polivinilbutirala), u novije vreme sa raznim ojačanjima poput ugljeničnih vlakana, STF fluida, određenih vrsta nanočestica itd. Cilj je dobijanje materijala sa adekvatnim svojstvima: pouzdana balistička zaštita i mala specifična masa materijala. Usled izuzetnih mehaničkih svojstava, neorganski fulereni, kao što je volfram disulfid, prepoznati su kao potencijalni ojačavajući punioci različitih kompozita. U obliku neorganskih fullerenskih čestica, sa jedinstvenom morfologijom i sferičnom zatvorenom strukturom, IF-WS₂ je hemijski inertan i veoma elastičan, pa kao takav, ima širok spektar primene: za povećanje čvrstoće, smanjenje trenja, kao čvrsti lubrikant, u antikorozijskoj zaštiti, itd. Izuzetna mehanička svojstva poseduju i višeslojne nanocevi ovog jedinjenja, te je u ovom radu, pored fullerenskih nanočestica, korišćen volframdisulfid i takve strukture.

Istraživanja u okviru ove disertaciji obuhvatila su, dakle, ispitivanje mogućnosti primene neorganskih fulerena kao ojačanja balističkih kompozitnih materijala na bazi aramidne tkanine i polivinilbutirala. Za potrebe istraživanja, najpre je izvršen izbor optimalnog organskog rastvarača i tehnike ultrazvučnog dispergovanja i deaglomeracije nanočestica izabranog neorganskog fulerena - IF-WS₂, a potom su uzorci aramidnih tkanina sa slojem fenolformaldehidne smole impregnirani rastvorom PVB u pogodnom rastvaraču sa nanočesticama IF-WS₂ i INT-WS₂ različitih koncentracija. Ispitana su termo-mehanička svojstva i balistička otpornost izrađenih kompozitnih materijala. Pokazalo se da su dodatkom nanoojačanja u vidu neorganskih fulerena postignuta očekivana poboljšanja dinamičko-mehaničkih i termičkih svojstava aramidnih laminiranih kompozita, čime je ostvaren cilj istraživanja u okviru ove doktorske teze.

Na osnovu pregleda savremene stručne literature, može se reći da sprovedena istraživanja u okviru ove doktorske disertacije spadaju u veoma aktuelno polje istraživanja u oblasti kompozitnih materijala koji se koriste za antibalističku zaštitu. Fullerenske nanočestice i višeslojne nanocevi volfram disulfida ispitane su kao ojačanje različitih polimernih materijala, ali do sada u svetu nisu primenjene kao ojačanje polivinilbutirala niti u složenim strukturama kao što su kompoziti za balističku zaštitu, pa je sa tog aspekta ova disertacija originalna i savremena.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U okviru doktorske disertacije citirano je ukupno 219 referenci, koje ukazuju na aktuelnost istraživanja u ispitivanoj oblasti. Većina referenci predstavlja naučne radove objavljene u vrhunskim međunarodnim časopisima sa tematikom značajnom za izradu doktorske disertacije, publikovanih u poslednjoj deceniji. Istraživanja prikazana u navedenim referencama su korišćena za planiranje eksperimentalnog rada, analizu i tumačenje rezultata dobijenih tokom izrade doktorske disertacije i izvođenje zaključaka. Takođe, u navedenoj literaturi navedene su knjige i relevantni pregledni radovi ranijeg datuma, koji predstavljaju bazična saznanja iz predmetne oblasti i polaznu osnovu za tumačenje eksperimentalnih rezultata. U okviru navedene literature nalaze se i publikacije kandidata Danice Simić, proistekle iz istraživanja u vezi sa ovom disertacijom i koje su objavljene u međunarodnim časopisima i na konferencijama. Pregledana obimna literatura i priloženi objavljeni radovi ukazuju na adekvatno poznavanje predmetne oblasti istraživanja.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

U okviru realizacije eksperimentalnog dela doktorske disertacije korišćene su kako već poznate tako i situaciji prilagođene metode za izradu i procesiranje kompozita, kao i brojne metode za karakterizaciju hibridnih nanokompozitnih materijala:

– Pri izradi uzoraka primenjeno je ultrazvučno dispergovanje i deaglomeracija IF-WS₂ i INT-WS₂ pomoću ultrazvučnih procesora *Sonic Vibra Cell VCX 750* i *Badelin SonoPuls* u rastvaraču u kom je kasnije rastvoren PVB, a homogenizacija nastavljena na magnetnoj mešalici. Iz dobijenih rastvora napravljeni su uzorci u formi tankog filma *solvent-casting* metodom. Ovi rastvori korišćeni su i za impregnaciju aramidne tkanine za potrebe izrade višeslojnih laminiranih kompozitnih struktura;

– Presovanje na hidrauličnoj presi *Belišće*: uzorci aramidnih tkanina, nakon što su impregnisani rastvorom PVB sa nanočesticama IF-WS₂ i INT-WS₂, podvrgnuti su presovanju u kontrolisanim uslovima - pod definisanim pritiskom i na definisanoj temperaturi, u trajanju definisanog vremena, kako bi formirali kompaktne višeslojne laminirane kompozitne strukture;

– Određivanje veličine i raspodele veličina nanočestica IF-WS₂ u različitim rastvaračima izvršeno je primenom uređaja *Master-sizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.)*.

– Ispitivanje kompatibilnosti konstituenta kompozita je izvršeno na mikrokolorimetru *LKB Bioactivity Monitor 2277*. Nanočestice IF-WS₂, PVB prah, rastvori PVB, kao i fizičke smeše nanočestica s čistim PVB i njegovim rastvorima, su zagrevani tokom zadatog vremena na zadatoj temperaturi. Oslobođena toplota u vremenu je upoređena s referentnom vrednošću, koja predstavlja sumu toplote oslobođene kada se ove materije zagrevaju zasebno. Na osnovu ovih merenja, određena je energija oslobođena po jediničnoj masi ispitivanih materijala, zasebno i u smešama. Izračunat je koeficijent kompatibilnosti D, kao mera interakcije između ispitivanih materijala;

– Primenom FTIR spektroskopije (infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom) najpre je analiziran uzorak u formi tankog filma PVB sa i bez WS₂, 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 nanočestica. Cilj je bio da se potvrdi hemijska reakcija polikondenzacije PVB i fenolformaldehidne smole. Korišćen je FTIR uređaj Nicolet iS10 sa ATR metodom/tehnikom uzorkovanja (Attenuated Total Reflection - smanjenje totalne refleksije);

– Analiza kvaliteta disperzije i deaglomeracije nanočestica WS₂ u PVB, kao i kvaliteta impregnacije aramidne tkanine sistemom PVB/IF-WS₂ ili PVB/INT-WS₂ primenom skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetsko-disperzivnim spektrometrom, SEM/EDS. Korišćen je SEM uređaj *JEOL JSM-6610 LV* sa EDS spektrometrom *OXFORD X-Max* sa *Aztec* softverom;

– Određivanje temperature ostakljivanja PVB sa i bez nanočestica, primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, DSC, koristeći uređaj Q20 (TA Instruments), sa programom za akviziciju podataka Universal V4.7A. Rađeno je u tri različita režima rada – tri brzine grejanja uzoraka, u definisanom temperaturnom opsegu, uz kontrolisano hlađenje, i ponovno zagrevanje, odnosno temperature ostakljivanja su očitane iz dva ciklusa grejanja;

– Određivanje nanomehaničkih svojstava (redukovano modula elastičnosti, indentacione tvrdoće i koeficijenta trenja) primenom nanoindentacije i nanoscratch testa na uzorcima tankih filmova PVB/WS₂. Indentacija i test grebanja su izvršeni na uređaju Hysitron TI 950 TriboIndenter,

opremljenim mikroskopom SPM (in-situ scanning probe microscopy, SPM) kojim je posmatrana površina uzorka i otisci indentera u materijalu nakon ispitivanja;

– Dinamičko-mehanička termička analiza (DMTA) izvršena je u cilju sagledavanja viskoelastičnog ponašanja i reoloških svojstava tankih filmova PVB/IF-WS₂, PVB/INT-WS₂, ali i višeslojnih laminiranih balističkih kompozita, određivanjem modula sačuvane i izgubljene energije, mehaničkog modula gubitaka i temperature ostakljivanja. Opsežno DMTA ispitivanje sprovedeno je kroz sistematizovan set testova, kako na sobnoj temperaturi, tako i u širem opsegu temperatura: "amplitude-sweep" test, "T-ramp" test, "frequency-sweep" test, a na kraju su, na osnovu principa vremensko-temperaturne superpozicije, konstruisane master krive iz kojih su određene prividne energije aktivacije dobijenih kompozita, primenom William-Landel-Ferry metode. Korišćen je DMTA uređaj nove generacije, Modular Compact Rheometer MCR-302, Anton Paar.

– Određivanje udarne žilavosti kompozita sa i bez nanočestičnog ojačanja izvršeno je na Šarpijevom klatnu *Zwick* (Karl Frank, GmbH),

– Ispitivanje zatezne čvrstoće kompozita sa i bez nanočestičnog ojačanja izvršeno je jednoosnim zatezanjem na kidalici *Shimadzu ServoPulser*

– Balističko ispitivanje uzoraka višeslojnih aramidnih struktura, sa većom koncentracijom IF-WS₂ i niskom koncentracijom INT-WS₂, izvršeno je u skladu sa standardom NIJ 0101.06. Dve vrste metka su se koristile u ispitivanju: kalibra 9 mm i .357 Magnum. U svaki uzorak se pucalo sa po tri metka obe vrste. Korišćeni su uređaj za gadjanje sa mogućnošću upotrebe različitih opitnih cevi, konstruisan i izradjen u kompaniji "Prvi Partizan", uređaj za merenje brzine zrna / metka: RS-4M ("Nanoteh" Senkt-Petersburg) i nosač balističke gline u skladu sa zahtevima standarda.

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

– Ispitivanje otpornosti kompozita na ubod nožem izvršeno je specijalnim inženjerskim nožem na Instron uređaju u skladu sa NIJ standardom 0115.00.

Iz navedenih metoda, može se zaključiti da je u okviru eksperimentalnog dela disertacije sprovedena postupna, opsežna i temeljna analiza ispitivanih kompozitnih materijala, od preliminarne analize tehnološkosti izrade kompozita i ispitivanja kompatibilnosti prekursora, do detaljne karakterizacije makroskopskih uzoraka novodobijenih balističkih kompozitnih materijala. Primenjene su savremene metode karakterizacije i uređaji nove generacije, a balistička ispitivanja su sprovedena u skladu sa standardima za ispitivanje sredstava balističke zaštite. Ispitivanja su vršena na dovoljnom broju uzoraka, pa se može reći da su dobijeni rezultati statistički i suštinski validni.

3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

Eksperimentalni podaci i istraživanja sprovedena u okviru ove disertacije značajno doprinose boljem razumevanju uticaja fullerenskih nanočestica i nanocevi volfram disulfida na termo-mehanička svojstva kako samog termoplastičnog polimera PVB, tako i na antibalističke performanse višeslojnih laminiranih kompozitnih struktura na bazi aramidnih tkanina, fenolformaldehidne smole i PVB. Istraživanja u okviru ove disertaciji obuhvatila su temeljno ispitivanje mogućnosti primene neorganskih fulerena kao ojačanja balističkih kompozitnih materijala na bazi aramidne tkanine i PVB. Za potrebe istraživanja, najpre je izvršen izbor optimalnog organskog rastvarača i tehnike

ultrazvučnog dispergovanja i deaglomeracije nanočestica izabranog neorganskog fulerena - volfram disulfida, a potom su uzorci aramidnih tkanina sa slojem fenolformaldehidne smole, kao i aramida bez smole, impregnirani rastvorom PVB u pogodnom rastvaraču (etanolu) sa nanočesticama IF-WS₂ u različitim koncentracijama. Ispitana su poboljšanja termo-mehaničkih, reoloških i balističkih svojstava. Na osnovu analize eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da je ostvaren veliki doprinos unapređenju mehaničkih karakteristika i otpornosti na udar materijala za antibalističku zaštitu. Naročito su bitna fundamentalna saznanja do kojih se došlo po pitanju optimalnih tehnika deaglomeracije i disperzije nanočestičnog punioca, poželjnih koncentracija, pogodnih rastvarača koje je poželjno koristiti u radu sa poli (vinil butiralom) i nanočesticama i nanocevima volfram disulfida, zatim po pitanju uticaja nanočestičnog punioca na tribološka i termo-mehanička svojstva samog PVB koji, inače, ima veoma širok spektar primene. Cilj istraživanja u okviru ove doktorske teze, poboljšanje dinamičko-mehaničkih i termičkih svojstava aramidnih laminiranih kompozita dodatkom nanoojačanja u vidu neorganskih fulerena, uspešno je realizovan, čime se otvara mogućnost primene novodobijenih kompozitnih struktura u balističkoj zaštiti, tako i u drugim oblastima gde su potrebne izuzetne performanse materijala i izražena moć apsorbovanja udara. Moguća je i primena rezultata do kojih se došlo u komercijalnim proizvodima, u saradnji sa privrednim subjektima.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat Danica Simić, dipl. inž. tehnologije, je tokom izrade doktorske disertacije ispoljila visok nivo samostalnosti i stručnost u pripremi i realizaciji eksperimenata, korišćenju različitih tehnika karakterizacije dobijenih uzoraka kompozitnih materijala i analizi rezultata, kao i u pisanju naučnih radova koji su publikovani u vrhunskim međunarodnim časopisima i na konferencijama. Na osnovu dosadašnjeg rada i pokazanih rezultata tokom doktorskih studija, kao i u okviru naučnoistraživačkog rada u Vojnotehničkom institutu, Danica Simić je pokazala izuzetnu sklonost i sposobnost za bavljenje naučno-istraživačkim radom. Komisija smatra da kandidat poseduje sve kvalitete koji su neophodni za samostalan naučni rad.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

U doktorskoj disertaciji su ostvareni sledeći naučni doprinosi:

- Po prvi put je primenjen volfram disulfid u formi fulerenskih nanočestica i višeslojnih nanocevi kao ojačanje poli (vinil butirala), odnosno kao ojačanje balističkih kompozita – višeslojnih laminiranih struktura aramidne tkanine i matrice na bazi fenolformaldehidne smole i PVB;
- Optimizovana je tehnologija deaglomerisanja i postignuta kvalitetna disperzija nanočestica neorganskog fulerenskog punioca, primenom adekvatne ultrazvučne tehnike i kroz postupni izbor optimalnog organskog rastvarača za PVB, koji neće narušiti termo-mehanička svojstva polimera, a u kom će nanopunilac u najvećoj meri doprineti poboljšanju termo-mehaničkih svojstava PVB. Najbolji rezultati postignuti su ultrazvučnim dispergovanjem u etanolu;

- Postignuto je značajno povećanje redukovanog modula elastičnosti i indentacione tvrdoće PVB dodatkom IF-WS₂, kao i značajno smanjenje koeficijenta trenja PVB sa dodatkom IF-WS₂;
- Postignuto je povećanje modula sačuvane energije višeslojnog laminiranog kompozitnog sistema aramid/PVB i aramid/fenolformaldehid/PVB sa dodatkom nanočestica;
- Postignuto je povećanje temperature ostakljivanja kompozita dodatkom IF-WS₂ i INT-WS₂;
- Poboljšana su termo-mehanička svojstva kompozita dodatkom neorganskog fulerena;
- Povećana je udarna žilavost, odnosno apsorbovana energija udara materijala sa dodatim IF-WS₂ i INT-WS₂ u odnosu na uzorke bez nanočestičnog ojačanja;
- Rezultati balističkog ispitivanja gađanjem mecima dva različita kalibra i rezultati testiranja otpornosti kompozita na ubod nožem pod uslovima kontrolisane energije ukazuju na povećanje apsorbovane energije nakon dodatka IF-WS₂, odnosno da je uspešno realizovan cilj disertacije: dobijanje hibridnog nanokompozitnog materijala boljih antibalističkih performansi zahvaljujući dodatku neorganskih fulerenskih nanočestica i nanocevi volfram disulfida.

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Istraživanja sprovedena u okviru ove doktorske disertacije spadaju u veoma aktuelno polje istraživanja u oblasti kompozitnih materijala i uopšte, u oblasti odbrambenih tehnologija. Predmet disertacije je dobijanje nanokompozitnih materijala za antibalističku zaštitu sa poboljšanim mehaničkim svojstvima i povećane balističke otpornosti. Pored ohrabrujućih rezultata ispitivanja efekta fulerenskih nanočestica volfram disulfida na svojstva PVB, rezultati karakterizacije kompozita različitim metodama (DMTA, ispitivanje udarne žilavosti i zateznih karakteristika) i ključni rezultati dobijeni balističkim ispitivanjem novih kompozitnih materijala gađanjem mecima dva različita kalibra i rezultati testiranja otpornosti kompozita na ubod nožem pod uslovima kontrolisane energije, ukazuju na povećanje apsorbovane energije nakon dodatka IF-WS₂, odnosno INT-WS₂. To znači da je uspešno realizovan cilj disertacije: dobijanje hibridnog nanokompozitnog materijala boljih antibalističkih performansi zahvaljujući dodatku neorganskih fulerenskih nanočestica i nanocevi volfram disulfida.

Oslanjanjem na dosadašnja saznanja o izuzetnim mehaničkim svojstvima fulerenskih nanočestica i višeslojnih nanocevi volfram disulfida, koje su u dostupnoj literaturi ispitane kao ojačanje različitih polimernih materijala, došlo se na ideju o njihovoj primeni kao ojačanja u kompozitnim materijalima koji se koriste za antibalističku zaštitu. Kako do sada u svetu nisu korišćene u složenim strukturama kao što su kompoziti za balističku zaštitu, može se izvesti zaključak da su rezultati u ovoj doktorskoj disertaciji originalni, inovativni i značajni sa naučnog aspekta. Procesiranje, karakterizacija uzoraka i balistička ispitivanja izvršeni su na najsavremenijim uređajima na Tehnološko-metalurškom fakultetu i u Vojnotehničkom institutu. U izradi uzoraka novih kompozitnih materijala koji su predmet ispitivanja u eksperimentalnom delu ove disertacije, korišćeni su materijali svetski poznatih i priznatih proizvođača, visokog kvaliteta. Rezultati istraživanja ove doktorske disertacije značajno unapređuju postojeća naučna znanja iz oblasti kompozitnih materijala za antibalističku zaštitu. Sagledavanjem ciljeva i postavljenih hipoteza u odnosu na dobijene rezultate, može se konstatovati da prikazana istraživanja u potpunosti zadovoljavaju kriterijume jedne doktorske disertacije. Uvidom u dostupnu literaturu iz predmetne oblasti, kao i u rezultate koji su dobijeni primenom adekvatne metodologije, može se konstatovati da su korišćene metode u skladu sa savremenim metodama i relevantnim standardima.

4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

Kandidat Danica Simić je svoje rezultate potvrdila objavljivanjem radova u međunarodnim časopisima i na konferencijama. Iz disertacije je proisteklo više radova publikovanih u časopisima i na konferencijama, od toga dva rada u vrhunskim međunarodnim časopisima.

Objavljeni naučni radovi i saopštenja kandidata:

Kategorija M21a - Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti:

1. **Danica M. Simić**, Dušica B. Stojanović, Saša J. Brzić, Ljubica Totovski, Petar S. Uskoković, Radoslav R. Aleksić: *Aramid hybrid composite laminates reinforced with inorganic fullerene-like tungsten disulfide nanoparticles*, Composites: Part B: Engineering 123 (2017) 10-18, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.002>, ISSN 1359-8368, IF (2016) = 4.727

Kategorija M21 - Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu:

1. **Danica Simić**, Dušica B. Stojanović, Aleksandar Kojović, Mirjana Dimić, Ljubica Totovski, Petar S. Uskoković, Radoslav Aleksić, *Inorganic fullerene-like IF-WS₂/PVB nanocomposites of improved thermo-mechanical and tribological properties*, Materials Chemistry and Physics 184 (2016) 335-344, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.09.060, ISSN 0254-0584, IF (2016) = 2.084.

Kategorija M 33 - Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini:

1. **Danica M. Simić**, Dušica B. Stojanović, Mirjana Dimić, Ljubica Totovski, Saša Brzić, Petar S. Uskoković, Radoslav R. Aleksić, *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.
2. Dragana S. Lazić, **Danica M. Simić**, 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, ISBN 978-86-81123-82-9, p. 609-613.

Kategorija M 34 - Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu:

1. **Danica M. Simić**, Dusica B. Stojanović, Aleksandar Kojović, Mirjana Dimić, Petar Uskoković, Radoslav Aleksić, *Tribomechanical and thermal properties of PVB thin films reinforced with nano IF-WS₂*, Book of Abstracts / COST MP1402 Scientific Workshop "ALD and related ultra-thin film processes for advanced devices", 29-30 August, 2017, Belgrade, p. 28, ISBN 978-86-81405-22-2, COBISS.SR-ID 242328076 (the workshop is organized as a satellite event of VI International School and Conference on Photonics PHOTONICA'17).
2. Dragana Lazić, **Danica Simić**, Aleksandra Samolov *Effect of nano-IF-WS₂ and INT-WS₂ on physical-mechanical and camouflage properties of military coatings*, Book of Abstracts / COST MP1402 Scientific Workshop "ALD and related ultra-thin film processes for advanced devices", 29-30 August, 2017, Belgrade, p. 30, ISBN 978-86-81405-22-2.

3. **Danica M. Simić**, Dušica B. Stojanović, Ana Tasić, Petar S. Uskoković, Radoslav R. Aleksić, *Effect of IF-WS₂ nanoparticles addition on thermo-rheological and mechanical behavior of aramid/phenolic resin/PVB composite material*, The eighteenth annual conference YUCOMAT 2016, Herceg Novi, Montenegro, September 5-10, 2016, page 89.
4. Dragana Lazić, **Danica Simić**, 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.
5. **Danica Simić**, Dušica B. Stojanović, Aleksandar Kojović, Ljubica Totovski, Zijah Burzić, Petar S. Uskoković, Radoslav Aleksić, *Ultrasonic deagglomeration of tungsten disulfide nanoparticles (WS₂) in different solvents for enhancing nanomechanical properties in poly (vinyl butyral) (PVB) nanocomposites*, The sixteenth annual conference YUCOMAT 2014, Herceg Novi, Montenegro, September 1-5, 2014, page 101.

Kategorija M 51 - Rad u vrhunskom časopisu nacionalnog značaja:

1. **Danica M. Simić**, Dušica B. Stojanović, Mirjana Dimić, Ljubica Totovski, Saša Brzić, Petar S. Uskoković, Radoslav R. Aleksić: *Preliminary analysis of the possibility of preparing PVB/IF-WS₂ composites. Effect of nanoparticles addition on thermal and rheological behavior of PVB*, Scientific Technical Review, 2016, Vol. 66, No.4, pp. 15-21, YU ISSN 1820 0206. (uredništvo je odabralo ovaj rad kao jedan od 10 u celosti preuzetih s konferencije OTEH 2016 i štampanih u časopisu)

Kategorija M 63 - Rad saopšten na skupu nacionalnog značaja štampan u celini:

1. **Danica M. Simić**, Dušica B. Stojanović, Ljubica Totovski, Petar S. Uskoković, Radoslav Aleksić, *Aramid/PVB/WS₂ advanced composite material thermo-rheological properties*, 29. Međunarodni kongres o procesnoj industriji PROCESING 16 Beograd, 2-3. jun 2016. ISBN 978-86-81505-81-6, p. 113-125.

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Rezultati istraživanja u okviru doktorske disertacije kandidata Danice Simić, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom „Balistički hibridni nanokompozitni materijali ojačani neorganskim fulerenima“, doprinose povećanju nivoa znanja o kompozitnim materijalima za balističku zaštitu i proširuju postojeće mogućnosti uvođenjem ojačanja dodatkom male količine fullerenskih nanočestica i/ili nanocevi volfram disulfida.

Pregledom doktorske disertacije, Komisija je konstatovala da podneta doktorska disertacija ima sve neophodne sadržaje i rezultate, kao i da je izloženi materijal sistematizovan u dobro organizovane celine. Predmet i cilj istraživanja su jasno navedeni, ostvareni rezultati i doprinos istraživanja su verifikovani kroz odgovarajući broj naučnih publikacija: brojnim radovima objavljenim u naučnim časopisima i saopštenjima na konferencijama.

Na osnovu svega izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta da prihvati ovaj Referat i da se doktorska disertacija pod nazivom „Balistički hibridni nanokompozitni materijali ojačani neorganskim fulerenima“, kandidata Danice Simić, dipl. inž. tehnologije, prihvati, izloži na uvid javnosti i nakon isteka zakonom predviđenog roka, uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, te nakon završetka procedure, pozove kandidata na usmenu odbranu doktorske disertacije pred Komisijom u istom sastavu.

U Beogradu, 11.09.2017. godine

ČLANOVI KOMISIJE

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

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

.....
3. Prof. dr Aleksandar Kojović, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
4. dr Dušica Stojanović, viši naučni saradnik
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
5. dr Zijah Burzić, naučni savetnik
Vojnotehnički institut, Beograd