

Eksperimentalna analiza deformacija polimernih uzoraka u uvjetima puzanja

Kozak, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:190:109033>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-05**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**EKSPERIMENTALNA ANALIZA DEFORMACIJA POLIMERNIH
UZORAKA U UVJETIMA PUZANJA**

Rijeka, srpanj 2024.

Ivona Kozak

0152209644

SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**EKSPERIMENTALNA ANALIZA DEFORMACIJA POLIMERNIH
UZORAKA U UVJETIMA PUZANJA**

Mentor: Prof. dr. sc. Marino Brčić

Rijeka, srpanj 2024.

Ivona Kozak

0152209644

Rijeka, 15. ožujka 2024.

Zavod: **Zavod za tehničku mehaniku**
Predmet: **Eksperimentalno ispitivanje u mehanici konstrukcija i strojeva**
Grana: **2.15.06 tehnička mehanika (mehanika krutih i deformabilnih tijela)**

ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: **Ivona Kozak (0152209644)**
Studij: **Sveučilišni diplomski studij strojarstva**
Modul: **Računarska mehanika i inženjerstvo**

Zadatak: **Eksperimentalna analiza deformacija polimernih uzoraka u uvjetima puzanja**

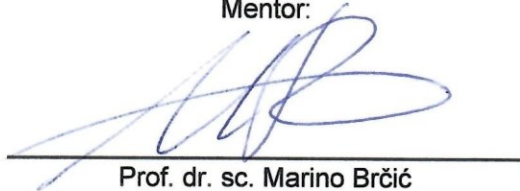
Opis zadatka:

Izvršiti eksperimentalnu analizu ponašanja polimernih uzoraka pripremljenih upotrebom tehnike aditivne proizvodnje (3D ispisom) u uvjetima puzanja, za različite razine naprežanja. Pripremiti uzorke različitih polimernih materijala i kombinacija polimernih materijala, sa različitim ispunama. S obzirom na dobivene eksperimentalne rezultate, predložiti analitičke izraze za modeliranje procesa puzanja polimernih materijala.

Rad mora biti napisan prema Uputama za pisanje diplomskih / završnih radova koje su objavljene na mrežnim stranicama studija.

Zadatak uručen pristupniku: 20. ožujka 2024.

Mentor:



Prof. dr. sc. Marino Brčić

Predsjednik povjerenstva za
diplomski ispit:

Izv. prof. dr. sc. Igor Bonefačić

I. AUTOR

Ime i prezime: Ivona Kozak

Mjesto i datum rođenja: Slavonski Brod, 18.04.1997.

Adresa: Nikole Zrinskog 10, 35000 Slavonski Brod

TEHNIČKI FAKULTET U RIJECI

II. DIPLOMSKI RAD

Naslov: **Eksperimentalna analiza deformacija polimernih uzoraka u uvjetima puzanja**

Naslov na engleskom jeziku: **Experimental strain analysis of polymer specimens under creep conditions**

Ključne riječi: puzanje, polimeri, 3D ispis, Norton – Bailey model, mehanička svojstva, eksperimentalna analiza, deformacija, dugotrajno opterećenje

Ključne riječi na engleskom jeziku: creep, polymers, 3D printing, Norton – Bailey model, mechanical properties, experimental analysis, deformation, long – term loading

Broj stranica: 103 slika: 62 tablica: 10 priloga: 0 bibliografskih izvora: 14

Ustanova i mjesto gdje je rad izrađen: TEHNIČKI FAKULTET U RIJECI

Stečen akademski naziv: **Sveučilišna magistrica inženjerka strojarstva**

Mentor rada: prof. dr. sc. Marino Brčić

Obranjeno na **Tehničkom fakultetu** u Rijeci

dana: _____

Oznaka i redni broj rada: _____

IZJAVA

Izjavljujem da sam diplomski rad izradila samostalno, koristeći se vlastitim znanjem, literaturom i provedenim eksperimentima.

ZAHVALA

U radu mi je pomagao savjetima i uputama mentor diplomskog rada prof. dr. sc. Marino Brčić te mu iskreno zahvaljujem. Eksperimentalna mjerenja su provedena u Laboratoriju za cjelovitost konstrukcija Tehničkog fakulteta u Rijeci. Srdačno zahvaljujem voditelju laboratorija prof. dr. sc. Marinu Brčiću na osiguravanju ispitnih uzoraka i potrebne opreme za mjerenja te savjetima tijekom izrade rada.

Zahvaljujem i svojoj obitelji na njihovoj neizmornoj podršci i razumijevanju tijekom svih ovih godina studija. Vaša vjera u mene i stalna podrška omogućili su mi da se posvetim studiju i ostvarim svoje ciljeve.

Također, izražavam svoju duboku zahvalnost svom zaručniku, za njegovu neizmjernu podršku, razumijevanje i strpljenje. Bez tvoje nesebične podrške, ovaj rad ne bi bio moguć.

SAŽETAK

Ovaj diplomski rad pod nazivom "Eksperimentalna analiza deformacija polimernih uzoraka u uvjetima puzanja" bavi se istraživanjem mehaničkog ponašanja polimernih materijala pod dugotrajnim opterećenjem odnosno u uvjetima puzanja. S obzirom na sve veću primjenu polimera u raznim industrijama, razumijevanje njihovih dugotrajnih svojstava, kao što je puzanje, postaje sve važnije. Uz to, tehnike aditivne proizvodnje, posebno 3D ispis, donijele su revoluciju u načinu proizvodnje složenih geometrija, što dodatno naglašava potrebu za istraživanjem mehaničkih svojstava ovih materijala.

Glavni cilj ovog istraživanja bio je provesti eksperimentalnu analizu deformacija puzanja polimernih uzoraka pripremljenih tehnikom 3D ispisa. Cilj je bio pripremiti uzorke različitih polimernih materijala, provesti eksperimentalna ispitivanja puzanja na različitim razinama naprežanja te razviti i validirati analitičke modele, s posebnim naglaskom na Norton – Bailey model.

Eksperimentalna analiza provedena je na uzorcima pripremljenim tehnikom 3D ispisa. Uzorci su bili izloženi dugotrajnom opterećenju na 70 % naprežanja maksimalno postignute sile kako bi se proučilo njihovo ponašanje pri puzanju. Dobiveni eksperimentalni podaci korišteni su za validaciju analitičkih modela, pri čemu se posebno primjenljiv pokazao Norton – Bailey model.

Rezultati ispitivanja pokazali su da polimerni uzorci pokazuju različite stupnjeve deformacija ovisno o vrsti materijala i geometriji samog kompozita. Norton – Bailey model uspješno je opisao eksperimentalne podatke za većinu ispitivanih uzoraka, iako su uočena određena odstupanja koja ukazuju na potrebu za dodatnim istraživanjima i prilagodbama modela.

Validacija Norton – Bailey modela provedena je pomoću eksperimentalnih podataka. Usporedba eksperimentalnih rezultata i predikcija modela pokazala je dobro slaganje, što potvrđuje valjanost modela za predviđanje ponašanja polimernih materijala pri puzanju. Međutim, manja odstupanja ukazuju na potrebu za dodatnim prilagodbama modela.

Na temelju provedenih istraživanja može se zaključiti da su polimerni materijali izrađeni tehnikom 3D ispisa podložni puzanju, a njihovo ponašanje pri puzanju može se uspješno predvidjeti korištenjem

analitičkih modela poput Norton – Bailey modela. Rezultati ovog rada pridonose razumijevanju dugotrajnih svojstava 3D ispisanih polimernih materijala, što je ključno za njihovu industrijsku primjenu i optimizaciju procesa proizvodnje.

Daljnja istraživanja trebala bi se usmjeriti na detaljniju analizu uzroka odstupanja između eksperimentalnih podataka i modela te na razvoj novih i poboljšanih modela za preciznije predviđanje ponašanja polimernih materijala pri puzanju. Također, istraživanje bi trebalo uključivati širi spektar materijala i uvjeta testiranja kako bi se dobili sveobuhvatniji rezultati.

ABSTRACT

This thesis, titled "Experimental Analysis of Creep Deformations in Polymer Samples," focuses on the mechanical behaviour of polymer materials under long-term loading conditions, namely creep conditions. With the increasing use of polymers in various industries, understanding their long-term properties, such as creep, is becoming more crucial. Additionally, additive manufacturing techniques, particularly 3D printing, have revolutionized the production of complex geometries, further highlighting the need to investigate the mechanical properties of these materials.

The primary objective of this research was to conduct an experimental analysis of creep deformations in polymer samples prepared using 3D printing techniques. The study aimed to prepare samples of different polymer materials, perform experimental creep testing at various stress levels, and develop and validate analytical models, with a specific focus on the Norton – Bailey model.

Experimental analysis was carried out on samples prepared using 3D printing. The samples were subjected to long-term loading at 70 % of maximum stress level to study their creep behaviour. The experimental data obtained were used to validate the analytical models, particularly the Norton-Bailey model.

The results of the tests showed that polymer samples exhibit different degrees of deformation depending on the material type and composite structure. The Norton – Bailey model successfully described the experimental data for most of the tested samples, although some deviations were observed, indicating the need for further research and model adjustments.

The validation of the Norton – Bailey model was performed using experimental data. The comparison between experimental results and model predictions showed good agreement, confirming the validity of the model for predicting the creep behaviour of polymer materials. However, minor discrepancies observed suggest the need for further refinement of the model.

Based on the conducted research, it can be concluded that polymer materials made using 3D printing techniques are susceptible to creep, and their creep behaviour can be successfully predicted using analytical models like the Norton – Bailey model. The findings of this study contribute to the

understanding of the long-term properties of 3D – printed polymer materials, which is crucial for their industrial application and optimization of the manufacturing process.

Further research should focus on a detailed analysis of the discrepancies between experimental data and models, and the development of new and improved models for more precise prediction of polymer creep behaviour. Additionally, the research should include a broader range of materials and testing conditions to obtain more comprehensive results.

Sadržaj

SAŽETAK.....	8
ABSTRACT	10
1. U V O D	16
1.1 Definicija problema.....	16
1.2 Ciljevi istraživanja.....	16
1.3 Hipoteze	17
2. OSNOVE POLIMERA I KOMPOZITNIH MATERIJALA.....	18
2.1 Osnovni pojmovi i terminologija	18
2.2 Podjela polimera.....	18
2.2.1 Plastomeri.....	19
2.2.2 Duromeri	19
2.2.3 Elastomeri.....	19
2.2.4 Elastoplastomeri	19
2.3 Molekulska struktura polimera (mikroskopska organizacija).....	20
2.4 Nadmolekulska struktura polimera	23
2.4.1 Amorfni polimeri.....	24
2.4.2 Kristalni i kristalasti polimeri.....	25
2.5 Nemehanička svojstva polimernih materijala	27
2.5.1 Polimerizacija.....	27
2.5.2 Stupanj polimerizacije.....	28
2.5.3 Fizikalna i deformacijska stanja polimera.....	29
2.6 Osnovne karakteristike kompozitnih materijala.....	32
2.6.1 Definicija i podjela polimernih kompozita.....	32
2.6.2 Struktura	33
2.6.3 Laminati	35

2.6.4	„Sendvič paneli“	36
2.7	Primjena polimernih kompozita	39
3.	TEHNIKA ADITIVNE PROIZVODNJE - 3D PRINTANJA.....	40
3.1.	Načini ispisa 3D printerom i vrste materijala	40
3.1.1	FDM/FFF (eng. <i>Fused Deposition Modeling/Fused Filament Fabrication</i>).....	40
3.1.2	SLS (eng. <i>Selective Laser Sintering</i>).....	41
3.1.3	Vrste materijala	42
3.2	Specifičnosti 3D ispisanih polimernih laminiranih kompozita	44
4.	MEHANIČKA SVOJSTVA POLIMERA.....	45
4.1	Uvodna razmatranja o mehaničkim svojstvima polimernih materijala.....	45
4.2	Naprezanje.....	46
4.3	Deformacija.....	49
4.4	Tipovi deformacija polimernih materijala (elastična, plastična i viskoelastična).....	50
4.4.1	Elastična deformacija	51
4.4.2	Viskoelastična deformacija	53
4.4.3	Plastična deformacija	54
5.	TEORIJSKE OSNOVE POJMA PUZANJA	55
5.1	Fenomen viskoelastičnosti polimera	55
5.1.1	Linearna viskoelastičnost	56
5.1.2	Nelinearna viskoelastičnost.....	58
5.2	Osnovni pojmovi o puzanju materijala	58
5.2.1	Definicija i matematički opis puzanja.....	58
5.2.2	Viskozna deformacija	60
5.2.3	Viskoelastična deformacija	61
5.2.4	Oporavak	62
5.2.5	Relaksacija naprezanja	62

5.3	Mehanizmi puzanja	64
5.4	Eksperimentalne metode za ispitivanje puzanja.....	66
5.4.1	Uvodna razmatranja	66
5.4.2	Ispitivanje puzanja vlačnim testom.....	68
5.5	Teorijski (fizikalno - matematički) nelinearni modeli puzanja.....	71
5.5.1	Norton – Bailey model puzanja.....	71
5.5.2	Schaperyjev model puzanja.....	72
6.	EKSPERIMENTALNA ANALIZA DEFORMACIJA	73
6.1	Vrste materijala i podaci o uzorcima za vlačno ispitivanje.....	73
6.1.1	Vrste materijala i njihova svojstva	73
6.1.2	Podatci o ispitnim uzorcima i geometriji polimernog kompozita	74
6.2	Opis eksperimentalnih postupaka i opreme	78
6.2.1	Opis 3D printera Raise3D Pro2 Plus i ispis ispitnih uzoraka.....	78
6.2.2	Opis vlačnog ispitivanja na kidalici Shimadzu AGS – X i rezultati ispitivanja.....	82
7.	EKSPERIMENTALNI PODACI ISPITIVANJA PUZANJA	89
8.	VALIDACIJA NORTON – BAILEY MODELA POMOĆU DOBIVENIH EKSPERIMENTALNIH PODATAKA.....	92
8.1	Uvod u validaciju podataka.....	92
8.1.1	Teorijski opis postupka u programu Excel	92
8.1.2	Prikaz eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih Norton – Bailey modelom puzanja	95
9.	REZULTATI I DISKUSIJA	97
9.1	Usporedba eksperimentalnih rezultata i Norton – Bailey modela.....	97
9.1.1	Rezultati za čisti ABS.....	97
9.1.2	Rezultati za kompozit KOMP_1	98
9.1.3	Rezultati za kompozit KOMP_2	98
9.1.4	Rezultati za kompozit KOMP_HEXA	99

10.	ZAKLJUČAK	100
11.	LITERATURA	102

1. U V O D

1.1 Definicija problema

U današnjoj industriji, polimerni materijali sve se više koriste zbog svojih prednosti kao što su niska težina, visoka otpornost na koroziju i mogućnost oblikovanja. Međutim, polimeri su podložni deformacijama tijekom vremena kada su izloženi dugotrajnim opterećenjima, što je poznato kao puzanje. Ova karakteristika može značajno utjecati na dugotrajnu pouzdanost i performanse proizvoda izrađenih od polimera.

U međuvremenu, tehnike aditivne proizvodnje, posebice 3D ispis, revolucionirale su način na koji se proizvodi dizajniraju i proizvode. 3D ispis omogućava stvaranje složenih geometrija i prilagođenih struktura, ali mehanička svojstva 3D ispisanih materijala, uključujući njihovo ponašanje pri puzanju, još uvijek nisu dovoljno istražena i dokumentirana.

Ne postoje razrađena sustavna istraživanja o ponašanju 3D tiskanih polimernih materijala pri puzanju stoga će zadatak ovog diplomskog rada biti provesti eksperimentalnu analizu deformacija polimernih uzoraka pripremljenih tehnikom 3D ispisa u uvjetima puzanja, te razviti analitičke modele za predviđanje ponašanja ovih materijala.

Značaj problema se odnosi prvenstveno na industrijsku primjenu razumijevanja puzanja 3D ispisanih polimernih materijala što je ključno za projektiranje dugotrajnih proizvoda i dijelova. Rezultati istraživanja mogu pomoći u optimizaciji materijala i proizvodnje te razumijevanju mehanizama puzanja u aditivno proizvedenih polimerima i razvoju analitičkih modela za predviđanje ovih pojava.

1.2 Ciljevi istraživanja

Glavni cilj ovog istraživanja je provesti eksperimentalnu analizu deformacija polimernih uzoraka pripremljenih 3D printanjem u uvjetima puzanja i razviti analitičke modele za predviđanje njihovog ponašanja. Specifični ciljevi će uključivati: pripremu uzoraka različitih polimernih materijala i kombinacija materijala s različitim tehnikama ispune, provedbu eksperimentalnih ispitivanja puzanja

za različite razine naprezanja, analizu dobivenih eksperimentalnih podataka za identifikaciju utjecaja materijala i tehnika ispune na puzanje te razvoj i validaciju analitičkih modela za predviđanje puzanja polimernih materijala izrađenih tehnikom 3D ispisa.

1.3 Hipoteze

Ovo istraživanje se temelji na nekoliko hipoteza. Prva hipoteza jest da će se ponašanje pri puzanju polimernih uzoraka izrađenih tehnikom 3D ispisa razlikovati ovisno o vrsti polimera korištenog u ispitivanju. Druga hipoteza se također odnosi na same polimerne uzorke i tehnike ispune gdje se očekuju različiti rezultati ovisno o gustoći i uzorku ispune. Treća, no ne i manje bitna pretpostavka jest da je moguće razviti analitičke modele koji će precizno predvidjeti ponašanje pri puzanju na temelju eksperimentalnih podataka.

2. OSNOVE POLIMERA I KOMPOZITNIH MATERIJALA

2.1 Osnovni pojmovi i terminologija

Prema definiciji, polimeri i njihove mješavine su visoko molekularni spojevi sastavljeni od velikog broja atomskih skupina povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama. Ponavljajuće skupine atoma tvore konstitucijske ili strukturne jedinice. Preciznija definicija je: polimeri su kondenzirani sustavi makromolekula, što znači da postoje u čvrstom i tekućem stanju, ali ne mogu postojati u plinovitom agregatnom stanju. Sustav znači da polimer čine strukturni elementi (makromolekule ili polimerne molekule) koji su u međusobnoj svezi. S druge strane, svaki strukturni element ima relativno visoki stupanj individualnosti (može se jednoznačno uočiti u odnosu na ostale strukturne elemente), ali postoji i međusobni utjecaj strukturnih elemenata jednih na druge. Makromolekula u konačnici nije samo molekula s velikim brojem atoma, nego molekula u kojoj je veliki broj atoma organiziran tako da je ona sastavljena od velikog broja strukturnih jedinica koje se ponavljaju, a nazivaju se ponavljane jedinice ili meri. Broj tipova ponavljanih jedinica u jednoj makromolekuli je malen, najčešće samo jedan ili dva. [4]

2.2 Podjela polimera

Polimeri mogu prema porijeklu biti prirodni i sintetski. Mnogi polimeri nalaze se u prirodi, primjerice celuloza, lignin, škrob, bjelančevine, kaučuk, dok se danas, usprkos ekologiji proizvodi na stotine sintetskih polimera. Polimeri su tvorevine novijeg doba čija se široka primjena razvija od šezdesetih godina dvadesetoga stoljeća. Sintetski polimeri opći je naziv za poliplaste koji uključuje plastomere, duromere, elastomere i elastoplastomere. Sintetska vlakna i pomoćni polimerni materijal (obično se upotrebljavaju u obliku otopina ili disperzija) također su poliplasti, ali kod kojih su posebnim načinom prerade postignuta karakteristična specijalna svojstva kojima se taj materijal razlikuje od ostalih poliplasta.

Obzirom na svojstva poliplasti se dijele na plastomere, duromere, elastomere i elastoplastomere.

2.2.1 Plastomeri

Plastomeri grijanjem omekšavaju, a hlađenjem prelaze u čvrsto stanje. Ciklus zagrijavanja i hlađenja može se ponavljati bezbroj puta ukoliko pri zagrijavanju ne dođe do kemijskih reakcija koje bi izazvale djelomičnu promjenu strukture. Struktura plastomernih makromolekula je linearna, molekule mogu eventualno imati tek nešto poprečnih veza.

2.2.2 Duromeri

Duromeri zagrijavanjem ne omekšavaju. Imaju umreženu strukturu nastalu kovalentnim povezivanjem polimernih lanaca, tj. povezivanjem funkcionalnih skupina dvaju odvojenih lanaca. Broj poprečnih veza određuje svojstva polimera. Umreženi polimeri općenito, nemaju primjetno staklište, T_g , ne mogu se otopiti, taliti ili preoblikovati. Naime, pri prvom oblikovanju podliježu kemijskim reakcijama kojima nastaju intenzivno umrežene trodimenzijske strukture te nepovratno očvrstnu (postaju netopljivi i netaljivi). Duromeri su tipično "tvrđi" polimeri. Tvrdoća, koja je rezultat nedovoljne molekularne gibljivosti, omogućava primjenu ovih poliplasta kao konstrukcijskih materijala.

2.2.3 Elastomeri

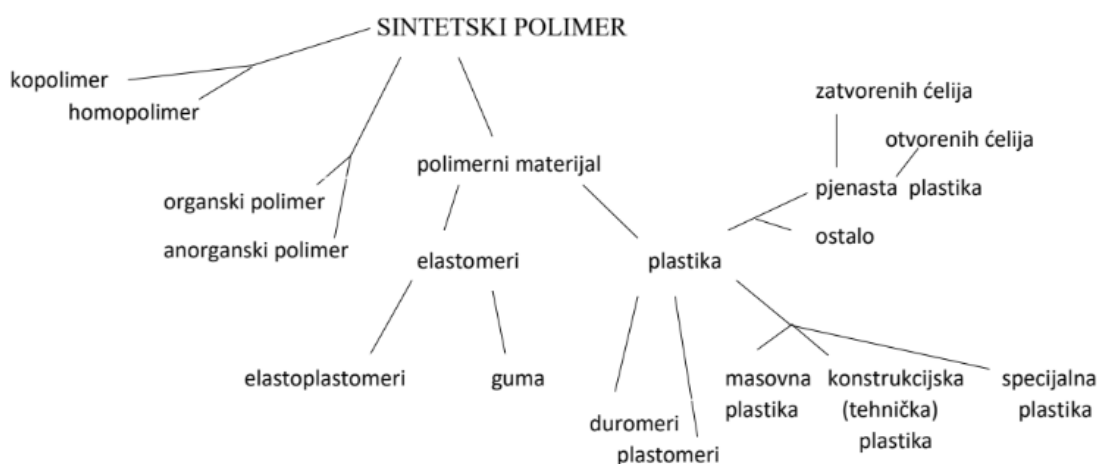
Elastomeri (prirodni i sintetski kaučuci, silikoni, poliuretani) na sobnoj se temperaturi mogu istezati do najmanje dvostruke početne duljine i trenutno se vraćaju na početnu duljinu nakon prestanka djelovanja vanjske sile. Makromolekule elastomera slične su opruzi pa te klupčaste strukture podliježu istezanju do 100% njihove početne duljine.

2.2.4 Elastoplastomeri

Elastoplastomeri su skupina poliplasta koji se pri sobnoj temperaturi imaju svojstva elastomera, a pri povišenim temperaturama svojstva plastomera. Toj skupini, među ostalima, pripadaju i ionomeri. Strukturu ionomera čine makro molekularni lanci s bočno vezanim skupinama koje nose ionske

naboje i koje omogućuju poprečno povezivanje molekula jakim ionskim ili elektrostatskim vezama (ionska umreženost). Privlačne sile među lancima rezultiraju svojstvima svojstvenim kovalentno umreženim polimerima. Budući da su ionske veze termo – reverzibilne, zagrijavanjem slabe, a hlađenjem se ponovno stvaraju, ionomeri se pri povišenim temperaturama ponašaju kao plastomeri i prerađuju konvencionalnim postupcima prerade plastomera. Također, obzirom da ionska veza slabi porastom temperature, ionomerni materijal se može preoblikovati i uporabiti. [4]

Na slici 2.1 prikazana je općenita podjela sintetskih polimera odnosno poliplasta gdje su jasno vidljive već gore spomenute skupine.

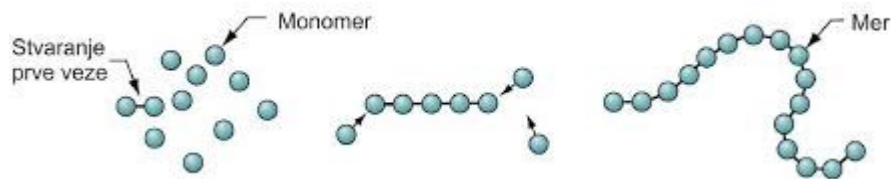


Slika 2.1. Podjela sintetskih polimera (poliplasta)

Prema slici 2.1., sintetski polimerni materijali se prema podrijetlu dijele na organske i anorganske, prema svojstvima na elastomere, plastomere, duromere i elastoplastomere, a prema vrsti monomera koji čine polimerni lanac na kopolimere i homopolimere.

2.3 Molekulska struktura polimera (mikroskopska organizacija)

Struktura polimera je složen koncept koji obuhvaća kako mikroskopsku organizaciju pojedinačnih molekula, tako i makroskopsku nadmolekulsku strukturu. U ovom poglavlju detaljno će biti objašnjena molekulska struktura polimera. Većina polimernih lanaca temelji se na ugljikovim atomima povezanim jednostrukim kovalentnim vezama, formirajući osnovu na koju se vežu bočni ogranci.



Slika 2.2. *Formacija polimernog lanca povezivanjem mera*

Meri, ili osnovne strukturne jedinice koje se ponavljaju unutar polimernog lanca, nastaju povezivanjem monomera putem procesa polimerizacije, koji može biti adicijski (dodavanje monomera bez stvaranja nusprodukata) ili kondenzacijski (povezivanje monomera uz oslobađanje malih molekula poput vode).

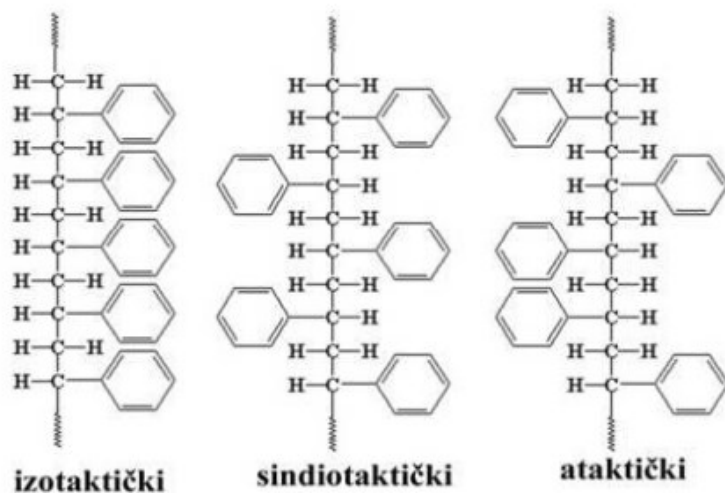
Cjelokupna struktura polimera ovisi o prirodi kemijskih veza unutar molekula i načinu organizacije makromolekula. Tijekom procesa polimerizacije, atomi se povezuju primarnim kovalentnim vezama, dok se makromolekule međusobno drže sekundarnim vezama poput Van der Waalsovih sila, vodikovih veza, Londonovih disperzijskih sila i dipol-dipol interakcija.

Strukturu pojedinačnih molekula definiraju tri ključna aspekta: konstitucija, konformacija i konfiguracija. Konstitucija se odnosi na kemijski sastav i redoslijed monomera. Konformacija opisuje prostorni raspored atoma i atomskih skupina, koji je fleksibilan zbog prevladavajućih jednostrukih veza između ugljikovih atoma. Polimerne makromolekule teže konformacijama s minimalnom potencijalnom energijom, poput planarne, cik-cak ili izdužene strukture.

Konfiguracija, koja proizlazi iz visoke stereoselektivnosti tijekom polimerizacije, odnosi se na fiksni prostorni raspored atoma oko pojedinih ugljikovih atoma.

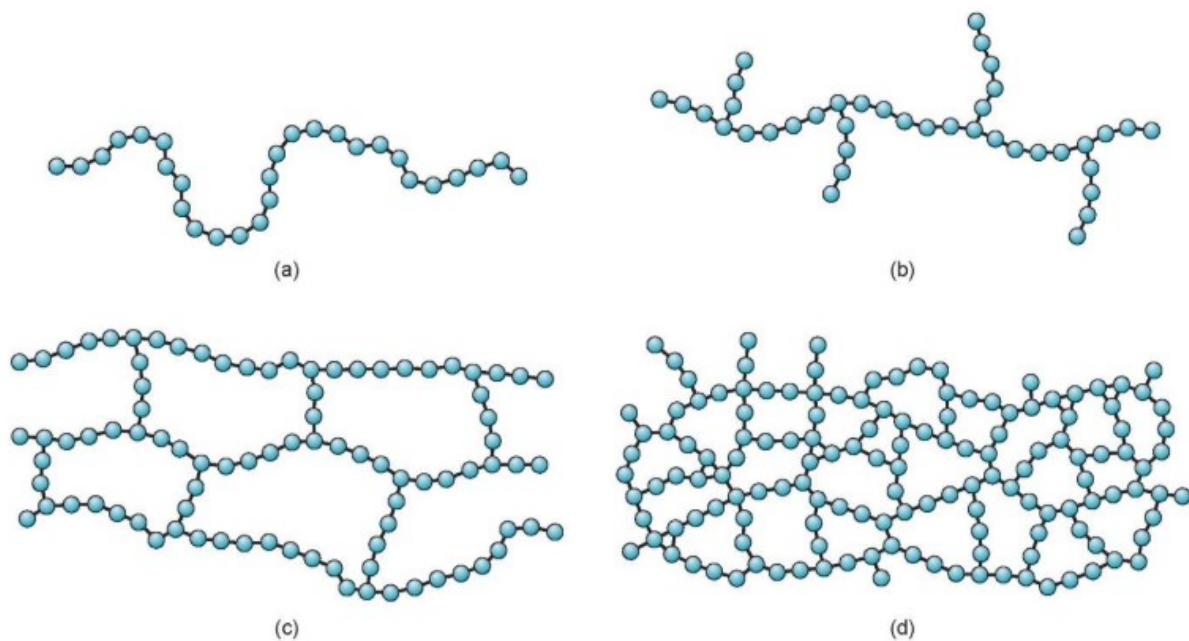
S obzirom na stereokemiju, polimeri se klasificiraju kao izotaktički (bočni ogranci na istoj strani ravnine osnove), sindiotaktički (bočni ogranci naizmjenično raspoređeni) ili ataktički (nasumičan raspored bočnih ograna). Izotaktički i sindiotaktički polimeri najčešće nastaju anionskom polimerizacijom, dok radikalna polimerizacija obično rezultira ataktičkim polimerima.

Pravilnost u rasporedu monomera i ukupnoj strukturi polimera općenito poboljšava svojstva materijala. Međutim, zbog izuzetne veličine i kompleksnosti polimernih makromolekula, postizanje potpune pravilnosti u strukturi predstavlja značajan izazov u praksi.



Slika 2.3. Prikaz različitih struktura polimera obzirom na stereokemiju

Polimerizacijom nastaju različite vrste polimera: linearni, djelomično granati, umreženi (trodimenzionalne polimerne strukture) i slično. Najčešći su umreženi polimeri, koji se formiraju dodavanjem atoma ili atomskih skupina linearnom lancu, uz primjenu topline ili zračenja, ili kada se monomerne molekule spontano povežu u mrežu.



Slika 2.4. Shematski prikaz struktura polimernih materijala, a) linearni, b) granati, c) djelomično umreženi, d) potpuno umreženi

Struktura makromolekula može varirati od jednostavnih linearnih lanaca do složenih umreženih struktura. Linearne makromolekule karakterizira jednostavan niz merova, gdje je svaki mer povezan s dva susjedna, osim na krajevima lanca gdje se nalaze dvije krajnje skupine.

Granate makromolekule predstavljaju složeniju strukturu. One se sastoje od glavnog lanca na koji su vezani bočni lanci. Kada su ti bočni lanci relativno kratki u usporedbi s glavnim lancem, svojstva granate makromolekule ostaju slična onima linearne makromolekule. Međutim, kako bočni lanci postaju duži i brojniji, počinju značajno utjecati na svojstva polimera, posebno kada njihova ukupna duljina nadmaši duljinu glavnog lanca i kada se počnu međusobno ispreplitati.

Daljnja evolucija strukture događa se kada se bočni lanci počnu kemijski vezati jedni s drugima. U tom slučaju, koncept glavnog lanca postupno nestaje, a struktura prelazi u trodimenzionalnu mrežu. Ova mreža može varirati u gustoći umreženja, od djelomično do gusto umreženih struktura. Takvi umreženi polimeri pokazuju značajno drugačija svojstva u usporedbi s linearnim polimerima, što je posljedica njihove jedinstvene trodimenzionalne strukture. Progresija od linearnih preko granatih do umreženih struktura ilustrira kako promjene u molekularnoj arhitekturi mogu dramatično utjecati na makroskopska svojstva polimernih materijala.

2.4 Nadmolekulska struktura polimera

Nadmolekulska struktura predstavlja organizaciju materije na razini višoj od pojedinačnih atoma i molekula. Ona se formira kao rezultat međumolekularnih privlačnih sila koje uzrokuju prostorno uređenje molekula. Ova struktura može varirati u stupnju uređenosti, od relativno neuređenih stanja kao što su tekućine i amorfne čvrste tvari, do visoko uređenih kristalnih struktura.

U tekućinama i amornim čvrstim tvarima, postoji samo kratkoročni poredak koji se odnosi na neposredne susjedne molekule. Nasuprot tome, kristali pokazuju dalekosežni poredak, gdje se strukturni motiv periodično ponavlja u tri dimenzije, stvarajući uređenost koja se proteže stotinama ili tisućama molekularnih razmaka. Termodinamički gledano, kristalno stanje predstavlja stanje najniže energije za sustav atoma. Amorfne tvari su stoga u metastabilnom stanju i imaju tendenciju prelaska u kristalno stanje kada se ostvare povoljni uvjeti poput odgovarajuće pokretljivosti atoma i molekula te pravilne strukture i povezanosti međumolekularnim silama.

Međutim, nepovoljni uvjeti mogu spriječiti kristalizaciju tijekom hlađenja tekućine, rezultirajući fiksiranjem trenutne strukture tekućine na nižoj temperaturi. Zbog toga se amorfne tvari mogu smatrati pothlađenim tekućinama. Između krajnosti bliskog i dalekog poretka postoje mnogi među stupnjevi uređenosti. To uključuje jednodimenzionalnu ili dvodimenzionalnu uređenost (orijentiranost) te uređenost unutar većih strukturnih elemenata, što je karakteristično za kristalaste tvari. Morfologija makromolekula izravno je povezana s različitim nadmolekularnim strukturama polimera.

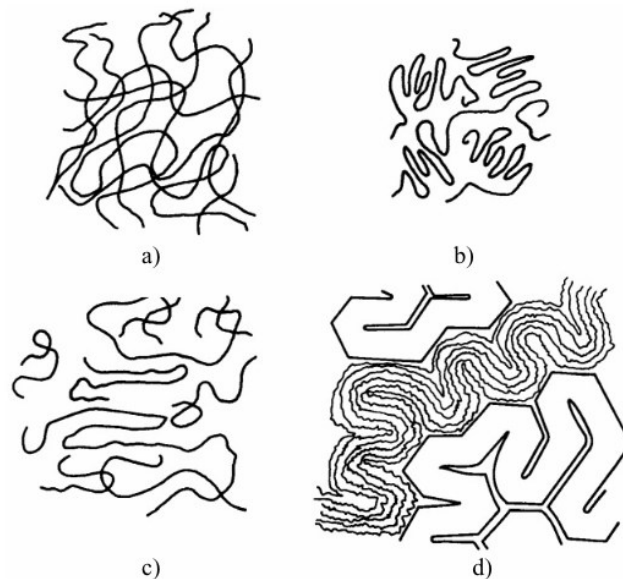
S obzirom na nadmolekulsku strukturu, polimeri se mogu klasificirati kao amorfni, kristalni, kristalasti ili tekući kristalni. Ova raznolikost u nadmolekulskoj strukturi značajno utječe na fizikalna i kemijska svojstva polimernih materijala, čineći razumijevanje ovih struktura ključnim za razvoj i primjenu polimernih materijala.

2.4.1 Amorfni polimeri

Amorfna polimerna struktura karakterizira se odsutnošću pravilnog rasporeda molekula, što rezultira stalnim stanjem nereda. U čvrstom stanju, amorfni polimeri mogu biti staklasti ili, ako su im lanci poprečno povezani kao kod elastomera, gumasti. Važno je napomenuti da kristalni polimeri prelaze u amorfno stanje iznad svoje temperature tališta.

Tradicionalno se makromolekule u amorfnom stanju opisuju modelom statističkog klupka, koji ih prikazuje kao skup isprepletenih makromolekula. Međutim, potpuno razumijevanje nadmolekulne strukture amorfnih polimera još uvijek je predmet istraživanja.

Neke teorije sugeriraju da čak i u amorfnim polimerima postoje elementi dalekog poretka, s određenim stupnjem paralelnosti između polimernih lanaca unutar bliskog poretka. Kao rezultat toga, razvijeni su alternativni modeli koji opisuju zbijenu nadmolekularnu strukturu ili različite stupnjeve savijanja lanaca u amorfnom stanju.



Slika 2.5. Nadmolekulska struktura amorfnih polimera: a) model statičkog klupka, b) konformacija statistički savijenog lanca, c) model resastih micela od savijenih lanaca, d) model vijugave strukture [4]

Ovi modeli se mogu rangirati prema rastućem stupnju reda, od modela statističkog klupka do modela s višim stupnjem uređenosti. Međutim, znanstvena zajednica još uvijek nije postigla konsenzus o točnoj prirodi amorfne polimerne strukture. Dok neki eksperimentalni rezultati podupiru pretpostavke o većem redu, drugi govore u prilog stanju nereda. Time se dodatno naglašava kompleksnost polimerne strukture i potreba za daljnjim istraživanjima kako bi se u potpunosti razumjela nadmolekulna organizacija amorfnih polimera.

2.4.2 Kristalni i kristalasti polimeri

Formiranje kristalnih polimera primarno ovisi o dvije ključne karakteristike: konfiguracijska regularnost makromolekula i konformacije visoke geometrijske pravilnosti. Ova svojstva omogućuju pravilno poravnanje makromolekularnih segmenata, što je osnova za stvaranje kristalne strukture. Intenzitet međumolekularnih privlačenja također igra značajnu ulogu u formiranju kristalnih područja. Jače sekundarne veze između linearnih makromolekula povećavaju tendenciju stvaranja uređenih kristalnih područja, posebno tijekom procesa hlađenja iz taline.

Neki polimeri, poput polietilena, poli(oksimetilena) i poliamida 66, kao i polimeri s regularnom izotaktičnom ili sindiotaktičnom konfiguracijom, pokazuju veću sklonost kristalizaciji. Međutim, visok stupanj granatosti, kao što je slučaj kod nekih vrsta polietilena, može otežati formiranje uređene kristalne strukture.

Nasuprot tome, kruti polimeri kao što su polistiren i poli(vinil-klorid) pokazuju nizak stupanj kristalnosti ili su potpuno amorfni. Razlog tome leži u krutim skupinama unutar ponavljajućih jedinica njihovih makromolekula, koje ograničavaju fleksibilnost i sprječavaju postizanje višeg stupnja uređenosti.

Umreženi polimeri, zbog svoje izrazite krutosti, potpuno su nesposobni formirati kristalna područja. Slično tome, materijali s vrlo visokom elastičnošću, poput elastomera, također ostaju amorfni zbog nemogućnosti održavanja stabilne kristalne strukture.

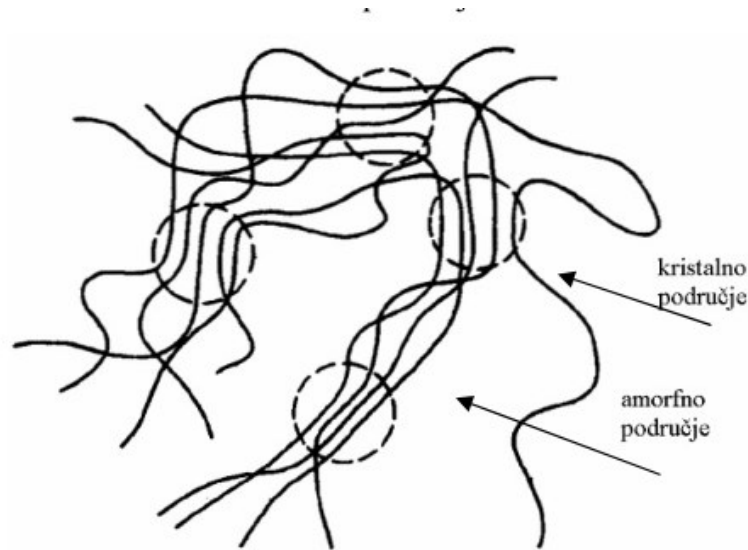
Većina polimernih sustava pokazuje kristalastu strukturu, što znači da se sastoje od kombinacije kristalnih i amorfni područja. Kristalna područja karakterizira trodimenzionalna uređenost s pravilno savijenim lancima, dok amorfna područja sadrže nasumično zapletene lance bez pravilnog rasporeda.

Prema teoriji savijenog lanca, amorfne regije se smatraju defektima unutar kristalne faze. Ovi defekti mogu uključivati nepravilno savijene dijelove lanaca, petlje koje se protežu izvan površine kristala, slobodne krajeve lanaca, i zapletene dijelove lanaca.

Starija teorija, poznata kao teorija resastih micela, nudi alternativni pogled na strukturu kristalastih polimera. Prema ovoj teoriji, budući da duljina makromolekula može biti i do 1000 puta veća od veličine kristalnih područja, pojedinačni polimerni lanac može prolaziti kroz više kristalnih i amorfni područja.

Ovakva kombinacija kristalnih i amorfni područja u polimerima rezultira materijalima koji mogu imati karakteristike i kristalnih i amorfni tvari, što im daje širok spektar primjena u različitim industrijskim i tehnološkim područjima.

Razumijevanje složenih struktura polimera vrlo je važno za objašnjenje mnogih jedinstvenih svojstava polimernih materijala, uključujući njihovu mehaničku čvrstoću, fleksibilnost i otpornost na različite uvjete okoline.



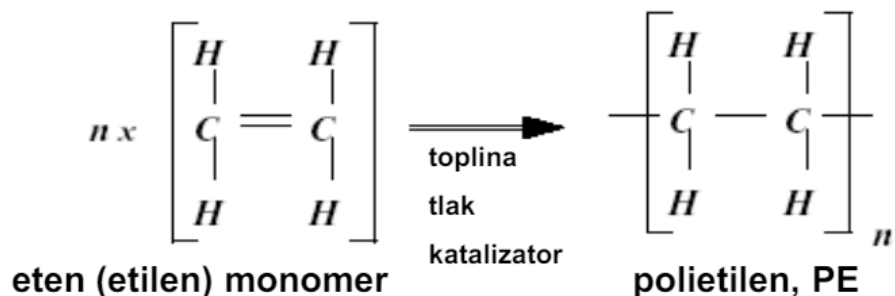
Slika 2.6. Model kristalastog polimera prema teoriji resastih micela [4]

2.5 Nemehanička svojstva polimernih materijala

2.5.1 Polimerizacija

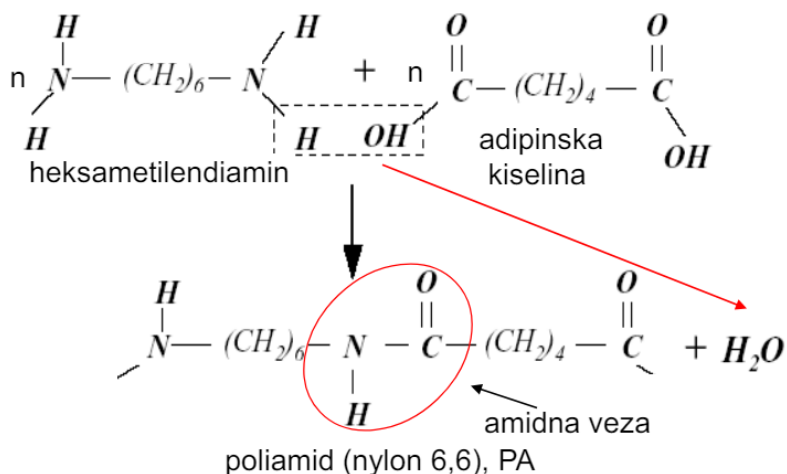
Polimerizacija je kemijski proces u kojem se male molekule, poznate kao monomeri, povezuju kako bi stvorile velike molekule zvane polimeri. Tijekom polimerizacije, monomeri se kemijskim reakcijama vežu u duge lance ili mreže, što rezultira materijalima s različitim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Osnovni mehanizmi polimerizacije su adicijska polimerizacija i kondenzacijska polimerizacija.

Adicijska polimerizacija se odvija stupnjevito odnosno nastupa inicijalnom reakcijom spajanja, zatim rastom makro molekulskog lanca i na kraju završetkom rasta lanca. Stoga se može zaključiti da se proces adicijske polimerizacije sastoji od tri koraka: inicijacije, propagacije i terminacije. Primjer adicijske polimerizacije polietilena prikazan je na slici 2.7.



Slika 2.7. Adicijska polimerizacija polietilena [6]

Kondenzacijska polimerizacija još nazvana i stupnjevita za razliku od adicijske mora imati barem po dvije funkcionalne skupine da bi njihovom reakcijom nastala velika molekula (polimerni lanac) uz istovremeno izdvajanje neke male molekule kao nusprodukta (voda, alkohol ili kiselina). U usporedbi s adicijskom polimerizacijom, ovaj proces uključuje sporiju reakciju. Primjer kondenzacijske polimerizacije poliamida prikazan je na slici 2.8. Reakcijama kondenzacijske polimerizacije dobivaju se plastomeri i duromeri.



Slika 2.8. Kondenzacijska polimerizacija poliamida [6]

2.5.2 Stupanj polimerizacije

Stupanj polimerizacije polimera je broj monomernih jedinica povezanih u polimernom lancu. To je ključna veličina koja određuje molekularnu masu polimera i ima značajan utjecaj na njegova fizikalna

i mehanička svojstva. Veći stupanj polimerizacije znači bolja mehanička svojstva polimera. Stupanj polimerizacije određuje se prema izrazu:

$$DP = \frac{\text{molekulska masa polimera}}{\text{molekulska masa monomera}}$$

2.5.3 Fizikalna i deformacijska stanja polimera

Moguća su dva fazna stanja polimera: čvrsto i kapljevito. Međutim, polimere nije moguće u potpunosti opisati tim stanjima. Polimeri u čvrstom stanju mogu biti kristalni i amorfni, a isto tako i u kapljevitom gdje su vrlo viskozni. Fizikalna stanja polimera posljedica su pokretljivosti kinetičkih jedinica, segmenata i čitavih makromolekula, zbog djelovanja topline. Ovisno o temperaturi moguća su tri fizička stanja polimera; staklasto ili kristalno, viskoelastično ili gumasto i viskofluidno ili kapljevito. Prijelazi iz jednog u drugo fizikalno stanje karakterizirani su temperaturama prijelaza i to su staklišće ili temperatura staklastog prijelaza (T_g), prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje, talište (T_m), temperatura taljenja kristalne faze i tecište (T_t) prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje.

Kristalno stanje polimera označava stanje u kojem polimeri postaju tvrdi i kruti, ali imaju visok stupanj uređenosti makromolekula. U staklastom stanju energija toplinskog gibanja nije dovoljno velika da bi segmenti mogli savladati potencijalnu barijeru interakcije s drugim segmentima (vlastitih i drugih makromolekula), makromolekule su "zamrznute" u statističkoj konformaciji. Ne postoji pokretljivost ni segmenata niti čitavih makromolekula, prisutno je samo vibracijsko gibanje atoma oko ravnotežnog položaja. Deformacija je elastična, mala je po iznosu, nastaje i nestaje trenutačno, a ostvaruje se promjenama valentnih veza i kutova pa su njihove amorfne nadmolekulne strukture slične staklu ili keramici. [7]

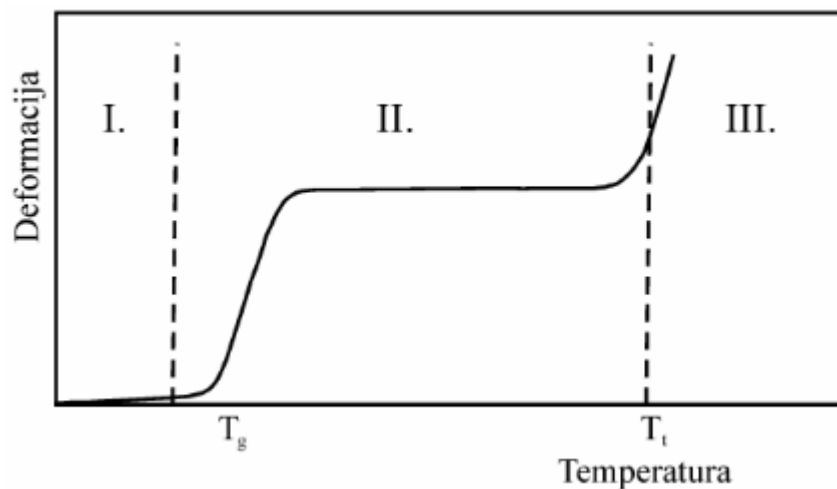
Deformacija ε , polimernog tijela ovisi o naprezanju σ , temperaturi T , i vremenu t , u kojemu se deformacija promatra te o brzini kojom se vanjska sila mijenja ili primjenjuje. Ovisnost deformacije o temperaturi: $\varepsilon = f(T)$ najbolje je izražena termo – mehaničkom krivuljom, koja se dobije zagrijavanjem ispitnog uzorka pri konstantnoj temperaturi zadanom brzinom uz konstantno naprezanje (iznos naprezanja je mali da sila ne bi izazvala promjene početne strukture materijala).

Tipična termo – mehanička krivulja linearnog amorfno polimera (slika 2.9.) pokazuje da s obzirom na veličinu i tip deformacije postoje tri izrazito različite skupine deformacijskih stanja (koja po svojim značajkama jesu fizikalna stanja, pa se uobičajilo da se deformacijska stanja naprosto nazivaju fizikalnim stanjima):

I. staklasto

II. viskoelastično ili gumasto

III. viskofluidno ili kapljevito



Slika 2.9. Termo – mehanička krivulja amorfno polimera; I. staklasto, II. viskoelastično ili gumasto, III. viskofluidno ili kapljevito stanje [7]

Zagrijavanjem polimera dolazi do povećanja pokretljivosti, najprije segmenata, a zatim i cijelih lanaca. Linearni čvrsti polimer tada prelazi iz staklastog ili kristalnog stanja kroz viskoelastično stanje u viskofluidno stanje. Snižavanjem temperature polimer prolazi kroz sva tri stanja u obrnutom smjeru. Na slici 2.9. prikazana su termo – mehanička stanja amorfno polimera: staklasto, viskoelastično i viskofluidno.

U viskoelastičnom stanju, toplinska energija segmenata omogućava im savladavanje potencijalnih barijera i interakcija s drugim segmentima, čineći polimerni lanac fleksibilnim i mijenjajući konformaciju makromolekule. Pod utjecajem vanjske sile, molekule se orijentiraju u izdužene konformacije, a po prestanku sile vraćaju se u početno stanje. Ova viskoelastična deformacija zahtijeva određeno vrijeme za razvijanje i nestajanje, poznato kao relaksacijsko vrijeme. Maksimalna

deformacija se postiže kada su svi segmenti uključeni u promjene konformacija, što se vidi kao plato na termo – mehaničkoj krivulji.

Prijelazi između deformacijskih stanja polimera ne događaju se naglo pri određenoj temperaturi, već unutar prijelaznih temperaturnih područja širine 20 – 30 °C. Kod manje pokretljivih makromolekula, ovo područje može biti široko i stotinjak stupnjeva. Širina prijelaznog područja rezultat je postupnog uključivanja kinetičkih jedinica u deformaciju. Prijelazne temperature polimera povezuju strukturu sa svojstvima materijala.

Staklište (T_g) je prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje, pri kojem dolazi do koordinativnog gibanja segmenata makromolekula. Ispod T_g , materijal je tvrd i krt, dok je iznad T_g fleksibilan zbog rotacija segmenata u amorfnim područjima. Vrijednost T_g ovisi o faktoru poput slobodnog volumena, međumolekulnih sila i molekulske mase. Na slici 2.10. prikazane su temperature staklišta nekih polimera.

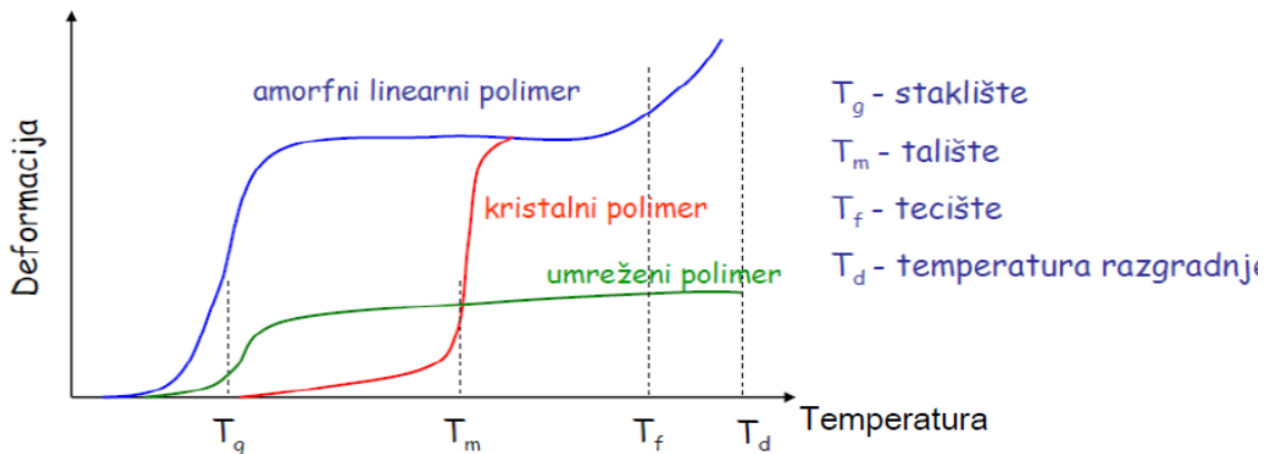
Polymer	T_g (°C)
Polytetrafluoroethylene	-97
Polypropylene (isotactic)	+100
Polystyrene	+100
Poly(methylmethacrylate) (atactic)	+105
Nylon 6,6	+57
Polyethylene (LDPE)	-120
Polyethylene (HDPE)	-90
Polypropylene (atactic)	-18
Polycarbonate	+150
Poly(vinyl acetate) (PVAc)	+28
Polyester(PET)	+69
Poly(vinyl alcohol) (PVA)	+85
Poly(vinyl chloride) (PVC)	+87

Slika 2.10. Staklište nekih polimera [8]

Talište (T_m) je fazni prijelaz pri kojem kristalni polimer prelazi u taljevinu, a entalpija i entropija se mijenjaju. Talište izravno ovisi o pokretljivosti makromolekulnih lanaca i označava maksimalnu temperaturu uporabe kristalne faze.

Tecište (T_t) je temperatura pri kojoj polimer doživljava ireverzibilnu deformaciju.

Na slici 2.11 prikazana je ovisnost deformacije o temperaturi za različite vrste polimera. Iz slike se može zaključiti da ako je staklište (T_g) ispod sobne temperature, odnosno temperature uporabe polimera, materijal ima gumastu strukturu. Ako je pak staklište iznad sobne temperature, materijal ima staklastu strukturu.



Slika 2.11. Ovisnost deformacije o temperaturi za različite vrste polimera [6]

2.6 Osnovne karakteristike kompozitnih materijala

2.6.1 Definicija i podjela polimernih kompozita

Polimerni kompozit je mješavina više od dva polimera s različitim svojstvima koja u određenom omjeru omogućuju sinergijsko djelovanje (poput fizikalno – kemijskih, termičkih i separacijskih svojstava) u konačnom materijalu. U ovim kompozitima, pojedinačne komponente ostaju povezane fizičkim ili kemijskim interakcijama, ali zadržavaju svoje fizičke ili kemijske identitete, pokazujući superiornost u odnosu na svoje izvorno stanje. Polimerni kompoziti se proizvode u različitim oblicima i veličinama prema potrebama primjene raznim metodama. Danas se polimerni kompoziti mogu proizvesti u različitim strukturama, kao što su ravne ploče, tanki filmovi, mikrosfere/mikročestice, šuplja vlakna, nanovlakna, nanočestice, gelovi, spužve i pjene.

Kompoziti se mogu podijeliti na nekoliko vrsta. Prvi i najpoznatiji su kompoziti s česticama, zatim kompoziti ojačani vlaknima (kontinuiranim ili diskontinuiranim) i slojeviti kompoziti koji se još dijele

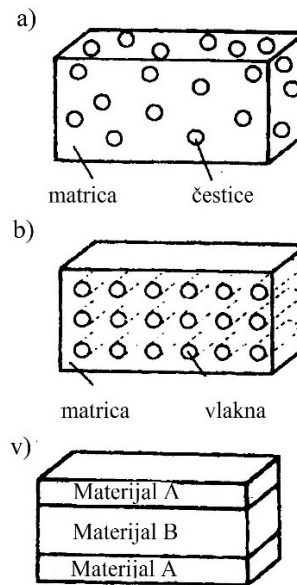
na laminate i „sendvič“ panele. Upravo ove dvije vrste polimernih kompozita će se razmatrati u daljnjim poglavljima.

2.6.2 Struktura

Kompoziti se sastoje od matrice i ojačanja u kojem matrica predstavlja kontinuiranu fazu u koju je ugrađena jedna ili više diskontinuiranih faza. Diskontinuirana faza je obično kruća, tvrđa i jača od kontinuirane faze i naziva se ojačanje ili ojačavajući materijal. Kompoziti s krućom matricom od ojačanja su gumom modificirani polimeri, dok su kompoziti s krutim matricama i krutim ojačanjem karbon-karbon kompoziti i kompoziti s keramičkim matricama.

Naime, svojstva kompozita ovise od svojstava konstituenata, sadržaja konstituenata, interakcije konstituenata (sinergijski efekt), raspodjele konstituenata te geometrije i orijentacije ojačanja. Tako, na primjer, pri opisivanju kompozita, pored specifikacije konstituenata i njihovih svojstava, treba specificirati geometriju ojačanja. Pri tome se geometrija ojačanja opisuje oblikom, veličinom i raspodjelom veličine ojačanja. Treba nadalje imati u vidu da se kompozitni sustavi s identičnom geometrijom osnovne jedinice ojačanja razlikuju sadržajem, raspodjelom sadržaja i orijentacijom ojačanja.

Oblik diskretne jedinice diskontinuirane faze često se aproksimira sferom (čestice), cilindrom (vlakna) i pravilnom prizmom ili štapićima (liskun, glina, čestice stakla). Veličina i raspodjela veličine ojačanja definiraju teksturu, a zajedno s volumenskim udjelom ojačanja određuju vrstu i opseg interakcije između ojačanja i matrice.



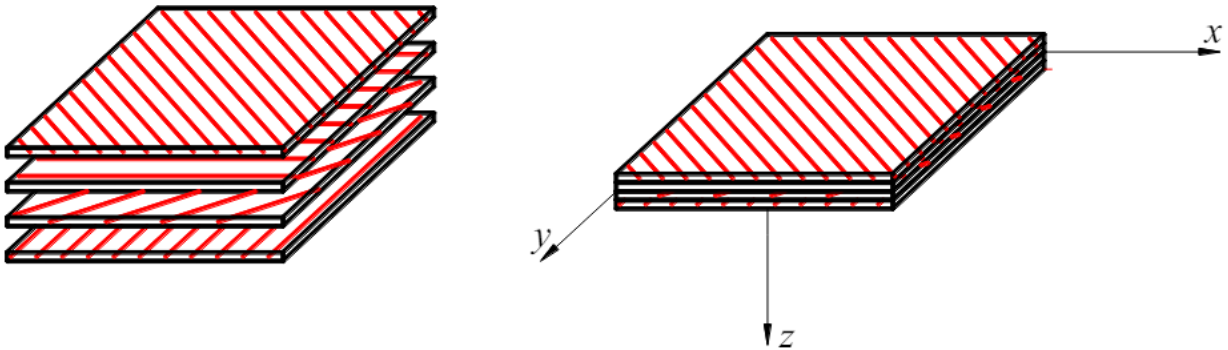
Slika 2.12. Vrste kompozitnih materijala a) ojačani česticama, b) ojačani vlaknima, c) laminirani

Sadržaj ojačanja predstavlja se preko volumenskog udjela ili udjela mase i on je sigurno najvažniji parametar koji, uz svojstva konstituenata, određuje svojstva kompozita. On predstavlja lako kontroliranu promjenljivu veličinu, preko koje se mijenjaju svojstva kompozita. Raspodjela sadržaja ojačanja je mjera homogenosti i uniformnosti sustava. Neuniformnost kompozita treba izbjegavati, jer ona smanjuje vrijednost onog svojstva sustava koje određuje najslabija veza u materijalu. Tako, na primjer, ukupnu čvrstoću kompozita određuje njegov najslabiji dio.

Orijentacija ojačanja utječe na izotropnost sustava. Ojačanje od čestica jednakih dimenzija određuje potpunu izotropnost svojstava kompozita. Ako dimenzije čestica nisu identične, kompozit je izotropan samo kad su čestice nasumično orijentirane, kakav je slučaj kod kompozita ojačanih nasumično orijentiranim, kratkim vlaknima. Ako se u tijeku izrade (na primjer, lijevanja kompozita s kratkim vlaknima) sve čestice orijentiraju u istom pravcu, inducira se anizotropnost. Kompoziti ojačani dugim vlaknima pokazuju izrazitu anizotropnost svojstava, ali se ista može kontrolirati u fazi projektiranja i u proizvodnji. [15]

2.6.3 Laminati

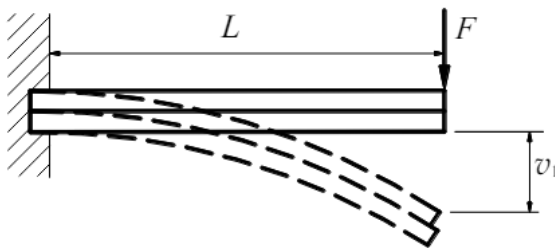
Laminati su kompoziti sastavljeni od dva ili više slojeva u kojemu su slojevi međusobno slijepljeni, a spajanje je idealno. Debljina ljepila između slojeva je jednaka nuli te nema proklizavanja između slojeva. Na slici 2.13. prikazan je laminat s četiri različita sloja različite orijentacije.



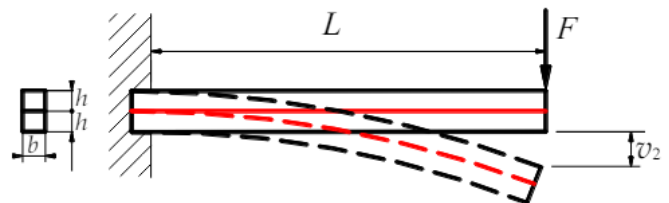
Slika 2.13. Laminat s četiri sloja [9]

Laminati pružaju veću savojnu (fleksijsku krutost) što se može i dokazati primjerom dvaju konzola gdje su slojevi spojeni i gdje slojevi nisu spojeni. Na slici 2.14. prikazana je (lijevo) greda s dva sloja koji nisu slijepljeni, a desno greda istih dimenzija sa slijepljenim slojevima.

a) Grede nisu spojene



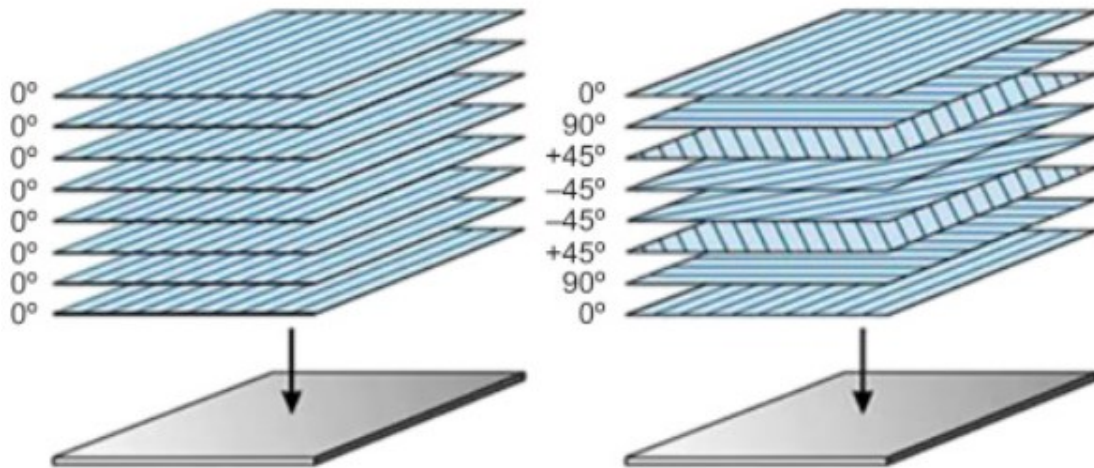
b) Grede su spojene



Slika 2.14. Greda a) nespojenih slojeva, b) spojenih slojeva [9]

Iz slike 2.14. se može zaključiti da je progib v_1 veći od progiba v_2 što označava da se greda koja nije spojena deformirala više od grede koja ima spojene slojeve. Upravo je ova pojava razlog laminiranja polimernih kompozita. Laminirani kompoziti se označavaju ovisno o tome pod kojim kutom je

usmjerena mreža ispune. Pa tako postoje različite podvrste laminata: laminati sa slojevima jednakih debljina, laminati sa slojevima različitih debljina, simetrični laminati, ponavljajući laminati i uravnoteženi laminati. Na slici 2.15. prikazan je uravnotežen laminat i simetrični laminat.



Slika 2.15. Različite podvrste laminata: slika lijevo - uravnotežen laminat, slika desno - simetričan laminat

Laminirani kompoziti imaju važne i nezamjenjive primjene u suvremenoj aeronautici. Imaju izvanredna svojstva, poput visoke čvrstoće, krutosti i male težine.

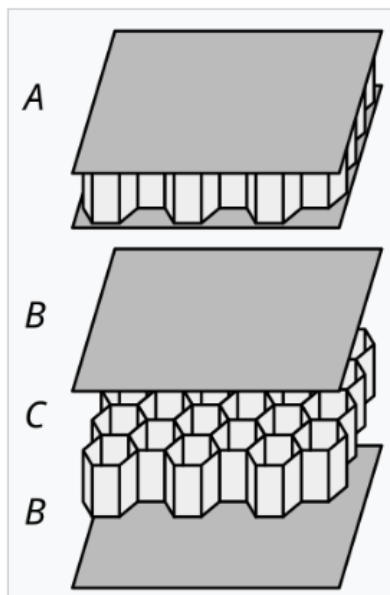
2.6.4 „Sendvič paneli“

Strukturni sendvič je poseban oblik laminiranog kompozita koji se sastoji od kombinacije različitih materijala spojenih kako bi se iskoristila svojstva svakog pojedinog dijela za strukturnu prednost cijele konstrukcije. Tipično, sendvič kompozit se sastoji od tri glavna dijela: dvije tanke, krute i čvrste vanjske površine koje su odvojene debelom, laganom i slabijom jezgrom. Površine su ljepljivo povezane s jezgrom kako bi se omogućio prijenos opterećenja između komponenti.

Dizajn sendvič kompozita temelji se na principu I - grede, koja je efikasna strukturna forma jer se većina materijala postavlja u pojasnice koje su najudaljenije od središta savijanja ili neutralne osi. Samo dovoljno materijala ostaje u poveznjoj mreži kako bi pojasnice djelovale zajedno i kako bi se oduprle smicanju i opterećenjima zbog savijanja. U sendviču, vanjske površine zamjenjuju pojasnice,

dok jezgra zamjenjuje mrežu. Razlika je u tome što je jezgra sendviča izrađena od drugačijeg materijala nego površine i raširena je kao kontinuirana potpora za površine, umjesto koncentrirana u uskoj mreži. Površine djeluju zajedno kako bi formirale efikasan moment otpora koji se suprotstavlja vanjskom momentu savijanja. Jezgra se odupire smicanju i stabilizira površine protiv savijanja ili gužvanja. Veza između površina i jezgre mora biti dovoljno jaka da izdrži smicanje i vlačna naprezanja između njih. Ljepilo koje povezuje površine s jezgrom od presudne je važnosti.

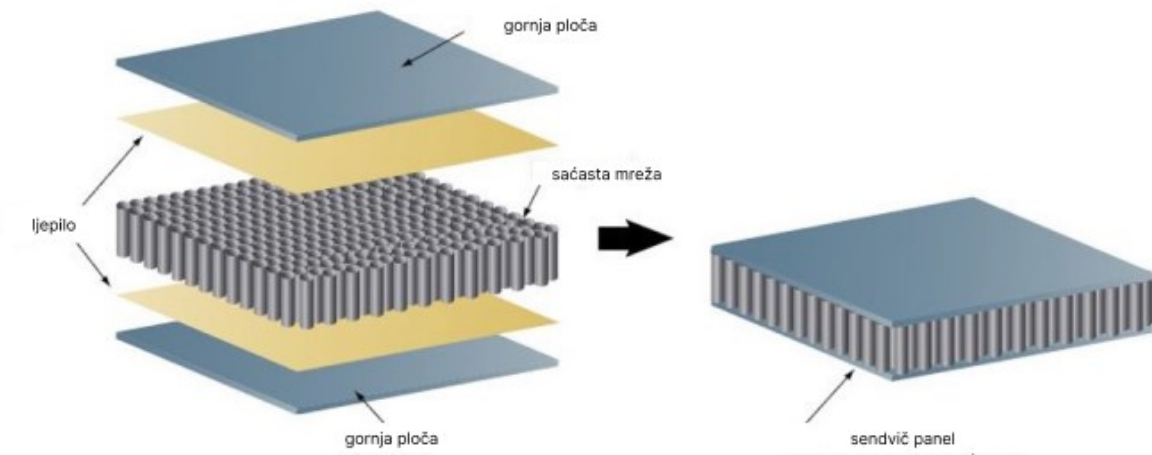
Primarna prednost sendvič kompozita je vrlo visok omjer krutosti prema težini i visok omjer savojne čvrstoće prema težini. Sendvič konstrukcija povećava savojnu krutost strukture bez dodavanja značajne težine. U raznim primjenama, sendvič strukture su pokazale otpornost na zamor, akustičnu izolaciju i dodatnu toplinsku izolaciju. Apsorpcija mehaničke energije može u nekim modovima deformacije biti višestruko veća u usporedbi s monokoknim strukturama zbog kraćih modova gužvanja. Korištenje jezgri s ćelijskom strukturom uklanja potrebu za dodatnom toplinskom izolacijom, osiguravajući nisku težinu konstrukcije, budući da većina ćelijskih jezgri ima nisku toplinsku vodljivost. [10]



Slika 2.16. Saćasta struktura laminiranog kompozita [11]

Saćasta struktura sendvič panela jedna je od najpoznatijih geometrija jezgre kompozita. U kombinaciji s dvije vanjske ploče primijenjene na saće, konstrukcija nudi sendvič panel s izvrsnom krutošću uz minimalnu težinu. Ponašanje saćastih struktura je ortotropno, što znači da paneli reagiraju različito

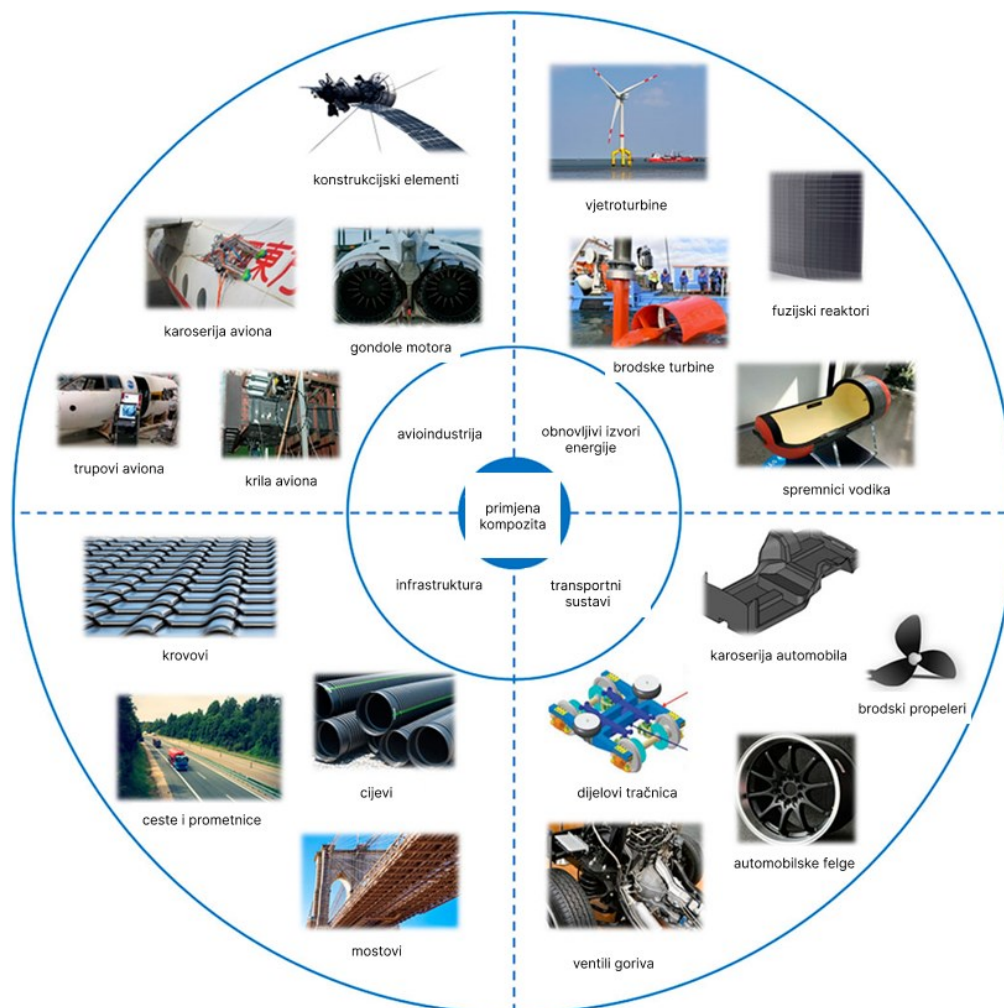
ovisno o orijentaciji strukture. Stoga je potrebno razlikovati smjerove simetrije, takozvane L i W smjerove. L – smjer je najjači i najkrući smjer. Najslabiji smjer je pod kutom od 60° u odnosu na L - smjer (u slučaju pravilnog heksagona), dok je najsavitljiviji smjer W – smjer. Još jedno važno svojstvo saćaste sendvič jezgre je njena čvrstoća na tlak. Zbog učinkovite heksagonalne konfiguracije, gdje se zidovi međusobno podupiru, čvrstoća na tlak saćastih jezgri obično je veća (uz istu težinu) u usporedbi s drugim sendvič jezgrama kao što su, na primjer, pjenaste ili valovite jezgre.



Slika 2.17. Presjek saćaste strukture kompozita

2.7 Primjena polimernih kompozita

Primjena kompozitnih laminata dramatično je porasla zbog nekoliko čimbenika. Prvo, upotreba kompozita ojačanih prirodnim vlaknima, poput svile i vune, dobila je na značaju kao ekološki prihvatljiva alternativa tradicionalnim materijalima. Osim toga, ugradnja nanočestica, poput rijetkih zemljinih elemenata, poboljšala je ojačanje i učvršćivanje kompozitnih materijala, poboljšavajući njihove među površinske performanse i mehanička svojstva među slojevima. Nadalje, laminirani kompoziti nude niz prednosti, uključujući viši omjer čvrstoće prema težini, poboljšanu otpornost na koroziju i habanje, povoljne toplinske i električne karakteristike te nižu komercijalnu cijenu. Također, razvoj kompozitnih laminata s visokom čvrstoćom i kompatibilnošću s različitim materijalima, kao što su plastika ojačana vlaknima, staklo i keramika, proširio je njihovu primjenu u spajanju i manje opterećenim konstrukcijama. Ovi napreci pridonijeli su značajnom porastu uporabe kompozitnih laminata u raznim industrijama.



Slika 2.18. Prikaz primjene polimernih kompozita

3. TEHNIKA ADITIVNE PROIZVODNJE - 3D PRINTANJA

3D ispis je proces u kojem se digitalni model, stvoren pomoću softvera za računalno potpomognuto projektiranje (CAD), pretvara u fizički trodimenzionalni objekt dodavanjem materijala sloj po sloj. Postoje mnoge metode za taljenje ili omekšavanje materijala kako bi se proizveli slojevi. Iako je tehnologija prisutna već 30 godina, tek u posljednjih 5 godina, s porastom upotrebe stolnih 3D pisaa, ljudi su postali svjesni njezina revolucionarnog potencijala u svim industrijama.

Također je poznata kao aditivna proizvodnja i ona danas značajno mijenja način proizvodnje i dizajna, i to ne samo u industriji. Inovativni dizajni koriste se za razvoj dijelova strojeva, implantata, održivih stambenih objekata pa čak i 3D – ispisanih lijekova.

3.1. Načini ispisa 3D printerom i vrste materijala

3.1.1 FDM/FFF (eng. *Fused Deposition Modeling/Fused Filament Fabrication*)

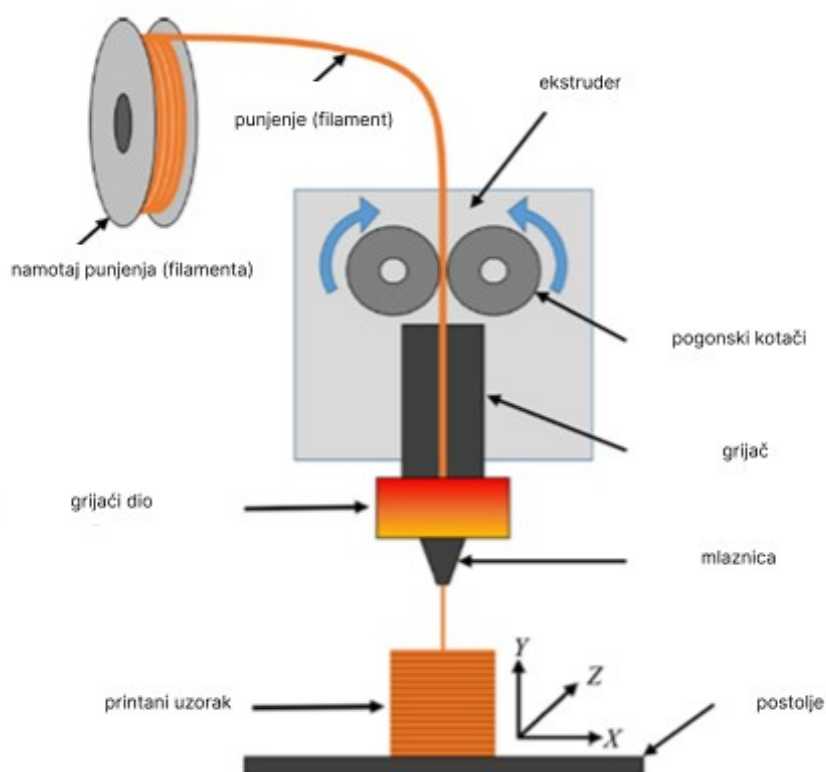
Najraširenija tehnologija 3D ispisa je FDM (eng. *Fused Deposition Modeling*), no budući da je *Stratasys* registrirao zaštitni znak za ovaj naziv, često se koristi i oznaka FFF (eng. *Fused Filament Fabrication*), i to ne samo u komercijalne svrhe. U oba slučaja radi se o istom principu rada 3D pisaa, a većina stolnih 3D pisaa koristi ovu tehnologiju.

FDM/FFF tehnologija funkcionira na principu topljenja materijala koji se obično dovodi u obliku plastične niti, tzv. filamenta. Filament je smješten na kalem u spremniku pisaa, odakle se postupno odmotava i uvlači u glavu pisaa, gdje se topi. Glava pisaa zatim slaže sloj po sloj materijala kako bi stvorila fizički 3D model prema digitalnom dizajnu preuzetom s računala, memorijske kartice ili aplikacije. Ova tehnologija 3D ispisa vrlo je slična tehnologiji ink – jet pisaa, gdje glava ubrizgava malu količinu tinte na papir, dok glava 3D pisaa stavlja rastaljeni materijal na podlogu sloj po sloj, stvarajući model.

FDM/FFF tehnologija ispisa je najpovoljnija tehnologija 3D ispisa, što je glavni razlog njezine popularnosti. Stolni FDM/FFF 3D pisaa za kućnu upotrebu se može nabaviti za manje od 500 eura.

Prednost je i to što većina filamenata tijekom topljenja ne proizvodi ili proizvodi minimalan miris, pa je moguće koristiti pisac u neprozračenoj prostoriji, a jedini nedostatak je buka koja se stvara tijekom ispisa.

Nedostaci ove tehnologije uključuju dugo vrijeme ispisa, veliku varijaciju u kvaliteti ispisa koja ovisi o modelu pisaca i korištenom materijalu, te određena ograničenja u dizajnu (npr. rastaljeni materijal mora očvrnuti, pa je za složenije modele potrebno planirati ispis). Također, povremeno mogu nastati pogreške tijekom ispisa, primjerice zbog netočnih postavki pisaca, što može dovesti do netočnog slaganja slojeva i neispravnog izgleda konačnog modela. To može uzrokovati velike gubitke vremena, materijala i energije.

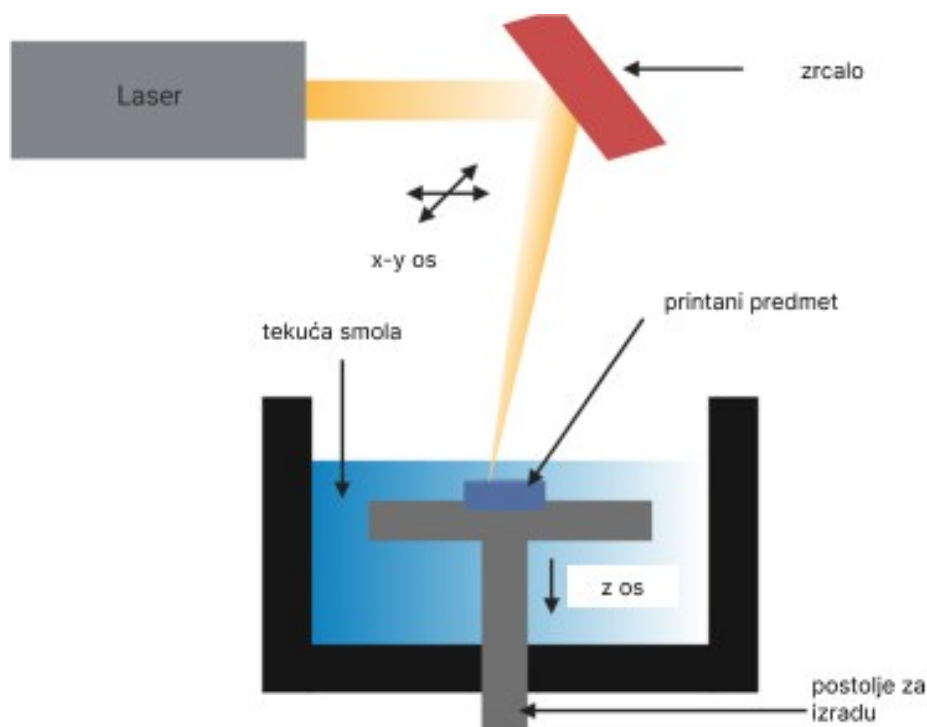


Slika 3.1. Dijelovi 3D printera koji printa FFF tehnologijom

3.1.2 SLS (eng. *Selective Laser Sintering*)

Drugi tip 3D ispisa koji će se razmatrati u ovom radu jest široko rasprostranjen i naziva se SLS (stereolitografija). Ova tehnologija koristi LED diode ili UV zrake za stvrđavanje polimerne smole u određeni oblik. Glavna prednost SLS tehnologije je njezina iznimna preciznost, koja značajno

nadmašuje rezoluciju FDM/FFF printera. Međutim, visoka točnost dolazi s relativno visokom cijenom, koja je neusporedivo viša od FDM/FFF modela sličnih maksimalnih dimenzija ispisa. Drugi ozbiljan problem je oslobađanje otrovnih plinova tijekom stvrdnjavanja smole, što zahtijeva učinkovitu ventilaciju kako bi se izbjeglo trovanje. Zbog toga su SLS printeri dimenzionalno zahtjevniji, s tiskovnom površinom koja je zatvorena i povezana na ventilacijski sustav (barem kod većih modela gdje postoji realna opasnost od trovanja). Stoga, prilikom kupnje jačeg SLS printera, potrebno je razmotriti i moguće konstrukcijske izmjene prostorije u kojoj će se printer koristiti.



Slika 3.2. Dijelovi 3D printera koji printa SLS tehnologijom

3.1.3 Vrste materijala

3D ispis koristi širok raspon materijala, od kojih svaki ima jedinstvena svojstva i primjene. Odabir pravog materijala za 3D ispis je vrlo bitan korak jer izravno utječe na kvalitetu, trajnost i funkcionalnost ispisanih objekata. Svaki materijal ima svoje specifične prednosti i nedostatke, što znači da je važno razumjeti snage i slabosti svake opcije. Ovo poglavlje će obuhvatiti najčešće i najviše upotrebljive materijale koji se koriste za 3D ispis, njihova svojstva i njihove primjene.

U tablici 3.1. vidljivi su različiti materijali koji se mogu printati uz pomoć 3D printera, njihove prednosti i njihovi nedostaci.

Tablica 3.1. Pregled materijala za 3D ispis, njihove prednosti i nedostaci

MATERIJAL	PREDNOSTI	NEDOSTACI
ABS (Akrilonitril butadien stiren)	Otporan na udarce, otporan na habanje, niska cijena	Teško za ispisivanje zbog savijanja, slabo prianjanje za podlogu
ASA (Akril stiren akrilonitril)	Otporan na UV zrake, otporan na udarce, otporan na habanje	Visoka cijena, ispušta opasne plinove tijekom ispisa
PP (Polipropilen)	Otporan na udarce, otporan na zamor, dobra površinska obrada, dobra kemijska otpornost	Teško za ispisivanje zbog savijanja i slabog prianjanja za podlogu
PLA (Polilaktična kiselina)	Jeftin i jednostavan za ispis	Lomljiv, degradira u vanjskim uvjetima
Karbonska vlakna	Visokokvalitetni dijelovi	Može začepiti mlaznice, visoka cijena
Najlon (Sintetički polimeri)	Izvrсна mehanička svojstva, nisko trenje	Upija vlagu
HIPS (Visokoudarni polistiren)	Niska težina, može se otopiti otapalom	Visoka temperatura ispisa
PC (Polikarbonat)	Jedan od najčvršćih 3D printer filamenata, proziran	Teško za ispisivanje, visoka cijena
PVA (Polivinil alkohol)	Otopi se u vodi	Može se koristiti samo za podršku materijalu
Smole	Glatka površina, svestrane	Ograničenja dizajna, visoka cijena
TPU95 (Termoplastični poliuretan)	Visoka elastičnost i fleksibilnost, otpornost na habanje i oštećenja, širok raspon temperatura, otpornost na kemikalije, bio kompatibilnost	Veća cijena, složeniji proces ispisa, osjetljivost na UV zračenje, apsorpcija vlage, niža krutost
Fleksibilni (izrađeni od termoplastičnih elastomera)	Gumeni izgled	Visoka cijena, teško za ispis
Filamenti s metalnim punjenjem	Estetski ugodan završni sloj	Loša ukupna čvrstoća
PETG (Glikol modificirana verzija PET-a)	Izvrсна mehanička svojstva, lakše za ispis od ABS-a	Loše prianjanje slojeva

Od spomenutih materijala u tablici, materijali koji će se koristiti u ovom diplomskom radu su ABS i TPU te će kao takvi biti detaljnije objašnjeni.

ABS je jedan od najčešće korištenih materijala za 3D ispis zbog svoje izdržljivosti, čvrstoće i otpornosti na visoke temperature. Koristi se za izradu Lego kockica, zaštitnih maski za telefone i biciklističkih kaciga. Iako je povoljan i ima dobar omjer čvrstoće i težine, teško ga je printati zbog sklonosti savijanju i ispuštanja štetnih isparavanja. Preporučuje se ispis u dobro ventiliranim prostorima ili unutar zatvorenih komora.

Termoplastični poliuretan (TPU) je fleksibilan i elastičan materijal poznat po visokoj otpornosti na habanje, abraziju i oštećenja. Koristi se u 3D ispisu za izradu zaštitnih pokrova, elastičnih spojnica, brtvi i zaštitnih elemenata. TPU zadržava svoja svojstva u širokom rasponu temperatura, što ga čini pogodnim za razne industrijske i medicinske primjene.

Raznolikost materijala za 3D ispis omogućuje širok spektar primjena s različitim karakteristikama i svojstvima. ABS i TPU će još biti detaljnije prikazani u narednim poglavljima.

3.2 Specifičnosti 3D ispisanih polimernih laminiranih kompozita

Laminiranje kompozita pomoću FFF tehnologije danas je područje koje se aktivno istražuje [12]. Višestruke slojeve različitih materijala moguće je spojiti kako bi se stvorio laminat kompozita, što rezultira poboljšanom čvrstoćom, krutosti i otpornošću na toplinu u usporedbi s dijelom izrađenim od jednog materijala. Ahmad i sur. [13] su ukazali na to da kompozitni lim od PLA ojačan ugljičnim vlaknima i ABS-om ima veću krajnju čvrstoću od pojedinačnih limova. Na temelju ovog nalaza, predložena je primjena metode kompozitnog lima za proizvodnju funkcionalnih komponenti s poboljšanim svojstvima. Shi i sur. [14] istraživali su izradu dvoslojnog kompozitnog materijalnog sustava od PLA/ABS i PLA/termoplastičnog poliuretana (TPU) koristeći FFF tehniku miješanja i laminiranja. Rezultati su pokazali da su čvrstoća i rastezanje do loma oba kompozitna sustava od PLA-a izravno povećani s povećanjem volumenskog udjela ABS-a i TPU-a. Međutim, dodavanje ABS-a i TPU-a PLA-u smanjilo je T_g , kristalnost i modul PLA kompozita za više od 7%. Osim toga, mehanička svojstva laminiranih kompozita bila su bliža teorijskim predviđanjima, što ukazuje na učinkovitost laminacijske metode putem FFF tehnologije.

4. MEHANIČKA SVOJSTVA POLIMERA

4.1 Uvodna razmatranja o mehaničkim svojstvima polimernih materijala

Mehanička svojstva polimera često igraju ključnu ulogu u njihovoj primjeni. Sukladno tome, zahtjevi za testiranje ovako izvedenih struktura su iznimno visoki i mogu biti ispunjeni samo ako se u pristupu strategija testiranja uzmu u obzir temeljni principi mehaničkog ponašanja, kako iz perspektive mehanike kontinuuma, tako i iz perspektive znanosti o materijalima.

Postoje brojne opsežne studije koje opisuju ponašanje materijala općenito, a posebno polimera. Pod "mehaničkim ponašanjem" podrazumijevamo reakciju bilo kojeg materijala pod mehaničkim opterećenjem. Kada sila djeluje na tijelo, rezultat je deformacija. Način na koji se tijelo deformira ovisi o njegovom mehaničkom ponašanju i geometriji, kao i o vrijednosti i smjeru opterećenja.

Za opisivanje ponašanja materijala pod mehaničkim opterećenjem, korisno je razmotriti utjecaj geometrije uvođenjem parametara opterećenja u obliku naprezanja i deformacije. Ovi parametri omogućuju standardizirano opisivanje mehaničkih svojstava materijala, neovisno o specifičnoj geometriji uzorka ili načinu primjene sile.

Pojmovi deformacije i naprezanja uključuju ne samo poznavanje osnovnih mehaničkih svojstava, već i razumijevanje kako se ta svojstva mijenjaju pod različitim uvjetima npr. temperature i drugih okolišnih faktora.

Testiranje mehaničkih svojstava polimera stoga zahtijeva sofisticirane metode koje mogu precizno mjeriti i analizirati ove složene odnose između opterećenja i deformacije. Ispitivanja moraju biti pažljivo dizajnirana kako bi pružila pouzdane i ponovljive rezultate koji se mogu primijeniti u stvarnim uvjetima upotrebe polimernih materijala.

Polimeri se obično opisuju kao viskoelastični materijali, što naglašava njihov srednji položaj između viskoznih tekućina i elastičnih krutina. Idealno linearno elastično čvrsto tijelo poštuje Hookeov zakon,

odnosno naprezanje je proporcionalno deformaciji. Idealna viskozna tekućina poštuje Newtonov zakon, gdje je naprezanje proporcionalno brzini promjene deformacije.

Mehanička svojstva čvrstih polimera se obično razmatraju kroz dva pristupa:

1. Mikroskopski opis: Fokusira se na pojedine aspekte ponašanja polimera na mikroskopskoj razini.
2. Molekularni opis: Koristi kemijski sastav i strukturu za objašnjenje svojstava.

Mikroskopski pristup omogućuje uvid u ponašanje polimera na razini pojedinačnih molekula i njihovih interakcija, dok molekularni pristup povezuje kemijsku strukturu i fizička svojstva s makroskopskim ponašanjem materijala.

4.2 Naprezanje

Naprezanje definiramo kao silu F koja djeluje po jedinici površine na ravninu u materijalu. Ovisno o smjeru opterećenja, razlikujemo dva glavna slučaja. Kada su normala referentne ravnine i smjer opterećenja paralelni, govorimo o normalnom naprezanju σ . Ova vrsta naprezanja javlja se, primjerice, u poprečnom presjeku prizmatičnih štapova pod jednoosnim opterećenjem.

Za jednostavan primjer prikazan na slici 4.1, vrijedi izraz:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (4.1)$$

gdje je:

σ - normalno naprezanje, MPa

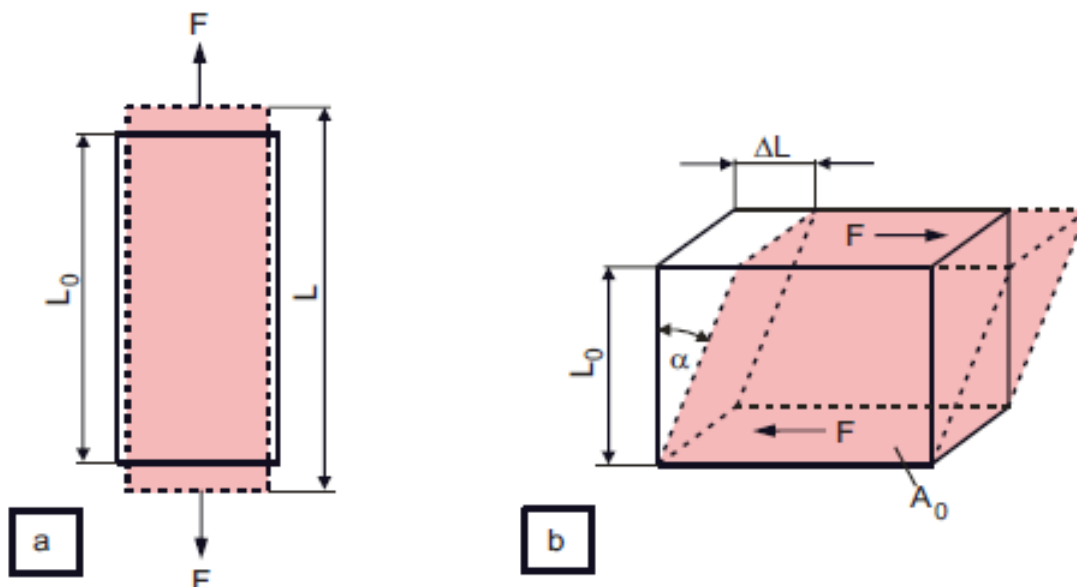
F - primijenjena sila, N

A_0 - površina poprečnog presjeka nedeformiranog uzorka, mm².

Važno je napomenuti da se A_0 koristi kao referentna veličina i predstavlja početnu, nedeformiranu površinu poprečnog presjeka uzorka.

Ovaj koncept normalnog naprezanja omogućava kvantificiranje intenziteta unutarnjih sila koje se javljaju u materijalu kao odgovor na vanjsko opterećenje, neovisno o veličini uzorka.

Razumijevanje normalnog naprezanja posebno je važno u inženjerstvu materijala i mehanici, jer omogućuje predviđanje ponašanja materijala pod različitim uvjetima opterećenja, što je osnova za dizajn i analizu strukturnih komponenti i proizvoda. [5]

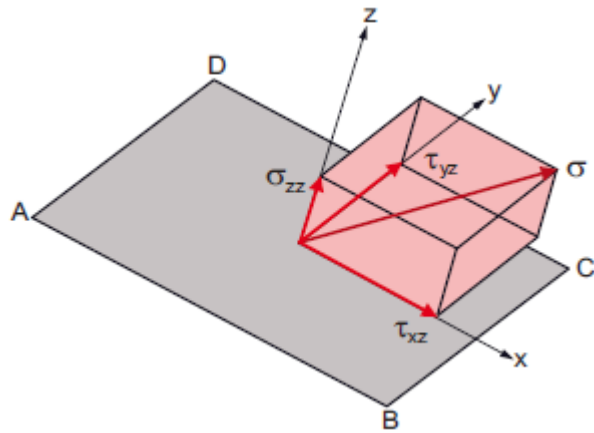


Slika 4.1. Dijagram deformacije, a) pod opterećenjem normalnim napreznjem i b) pod opterećenjem smičnim napreznjem [5]

Ako su smjer opterećenja i normala referentne ravnine međusobno okomiti, kao na slici 4.1. b), rezultirajuće napreznje se naziva smično napreznje τ . Analogno jednadžbi 4.1, tada vrijedi:

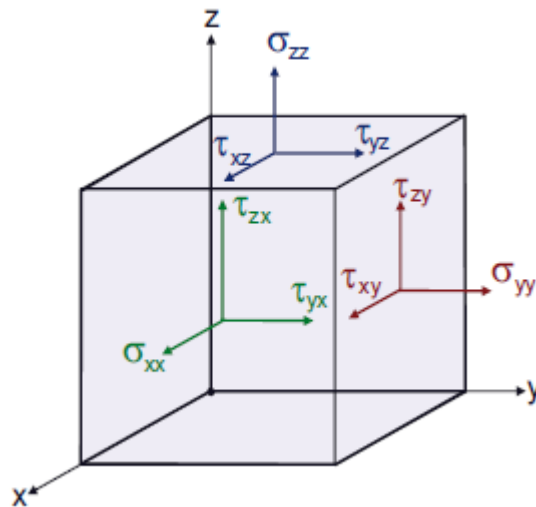
$$\tau = \frac{F}{A_0} \quad (4.2)$$

Općenito, kada su vektor napreznja (vektor sile po jedinici površine) i normala referentne ravnine orijentirani niti paralelno niti okomito jedan na drugoga, pravila vektorske analize mogu se koristiti za razlaganje napreznja na komponentu normalnog napreznja σ_{zz} i dvije okomite komponente smičnog napreznja τ_{xz} i τ_{yz} . To je prikazano na slici 4.2.



Slika 4.2. Razlaganje naprezanja σ koje djeluje na referentnu ravninu ABCD na komponentu normalnog naprezanja σ_{zz} i komponente smičnog naprezanja τ_{xz} i τ_{yz} [5]

Pod složenim uvjetima opterećenja, potrebno je opisati prostorno stanje naprezanja neovisno o bilo kojoj konkretnoj referentnoj ravnini. Da bi se to postiglo, potrebno je devet komponenti naprezanja koje djeluju na sučeljima beskonačno malog kubnog volumena, kako je prikazano na slici 4.3. Jednaka naprezanja djeluju na suprotne plohe volumenskih elemenata kako bi se održala ravnoteža sila, ali u suprotnim smjerovima.



Slika 4.3. Trodimenzionalno stanje naprezanja [5]

Komponente naprezanja mogu se predočiti kao tenzor drugog reda:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

Zbog simetričnih svojstava tenzora ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$), broj nezavisnih komponenti naprezanja smanjuje se na šest. Korištenjem transformacije koordinata, veličina komponenti naprezanja može se izračunati u odnosu na različito orijentirane koordinatne sustave x, y, z . Posebno je važan koordinatni sustav u kojem sve komponente tangencijalnog naprezanja nestaju ($\tau_{ij} = 0$ za sve $i \neq j$). Osi ovog koordinatnog sustava nazivaju se glavnim osima 1, 2, 3, a preostala normalna naprezanja (σ_{ij} s $i = j$) su glavna naprezanja $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$. Na temelju invarijanata I_1, I_2 i I_3 tenzora naprezanja, stanje naprezanja može se opisati neovisno o odabranom koordinatnom sustavu:

$$\begin{aligned} I_1 &= \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} \\ I_2 &= \sigma_{xx}\sigma_{yy} + \sigma_{yy}\sigma_{zz} + \sigma_{zz}\sigma_{xx} - \tau_{xy}^2 - \tau_{yz}^2 - \tau_{zx}^2 \\ I_3 &= \sigma_{xx}\sigma_{yy}\sigma_{zz} + 2\tau_{xy}\tau_{yz}\tau_{zx} - \sigma_{xx}\tau_{yz}^2 - \sigma_{yy}\tau_{zx}^2 - \sigma_{zz}\tau_{xy}^2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

4.3 Deformacija

Zbog djelovanja naprezanja, u mehanički opterećenim tijelima javljaju se relativne promjene oblika koje nazivamo deformacijama (normalne ili duljinske deformacije) i smične deformacije (smične ili kutne deformacije). Za jednostavan slučaj jednoosnog opterećenja, prikazan na slici 4.1 a), normalna deformacija ε je bezdimenzijska funkcija promjene duljine $\Delta L = L - L_0$ i početne duljine neopterećenog tijela L_0 :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (4.5)$$

Alternativno, omjer rastezanja λ i stvarna deformacija (Henckyjeva deformacija) ε_w često se koriste za opisivanje relativno velikih deformacija:

$$\lambda = \frac{L}{L_0} = 1 + \varepsilon \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_w = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_0} = \ln \lambda = \ln 1 + \varepsilon \quad (4.7)$$

Dakle, u slučajevima jednostavnog smičnog opterećenja (slika 4.2. b)), za smičnu deformaciju γ vrijedi:

$$\gamma = \frac{\Delta L}{L_0} = \tan \alpha \quad (4.8)$$

Pod složenijim uvjetima opterećenja, relativna pomicanja susjednih točaka mase moraju se precizno analizirati kako bi se opisalo stanje deformacije. Kao rezultat takve analize, stanje deformacije opisuje se tenzorom deformacije $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}$ čije su komponente raspoređene u obliku simetrične matrice, analogno tenzoru naprezanja (jednadžba 4.9):

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Relativne promjene duljine sustava u odnosu na osi x, y, z koordinatnog sustava opisane su normalnim deformacijama: $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}$ i ε_{zz} . S druge strane, promjene kuta rezultiraju smičnim komponentama: γ_{xy}, γ_{yz} i γ_{zx} .

Tenzor deformacije ima svojstva formalno slična svojstvima tenzora naprezanja. Stoga je moguće pretpostaviti sustav glavnih osi 1, 2, 3 u kojem smične komponente nestaju i postoje samo glavne deformacije: $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ i ε_3 . Nadalje, moguće je odrediti tri invarijante, kao i razlikovati hidrostatsku komponentu promjene volumena od devijatorske (komponente promjene oblika).

4.4 Tipovi deformacija polimernih materijala (elastična, plastična i viskoelastična)

Veza između parametara mehaničkog opterećenja, naprezanja i deformacije, određena je svojstvima materijala i opisana konstitutivnim jednadžbama. Ova veza varira ovisno o strukturnom stanju istraživanog materijala i uvjetima opterećenja. Na primjeru polimera, raspon obuhvaća krute, lomljive, amorfne polimere u staklastom stanju, fleksibilne polukristalne termoplastike te meke elastomere koji podsjećaju na tekuće stanje polimera u otopljenom obliku. Zbog raznolikosti opaženih fenomena, teško je postići jedinstven opis. Umjesto toga, koriste se pojednostavljene pretpostavke kako bi se definirali osnovni tipovi mehaničkog ponašanja, omogućujući približan opis veze naprezanja i deformacije unutar uskog raspona valjanosti.

4.4.1 Elastična deformacija

Mehaničko ponašanje materijala naziva se elastičnim sve dok je veza između stanja naprezanja i deformacije takva da je deformacija potpuno reverzibilna u mehaničkom i termodinamičkom smislu. S obzirom na različite termodinamičke uzroke, razlikujemo energetska elastičnost i entropijsku elastičnost.

Energetska elastičnost nastaje zbog promjene prosječnih među atomskih udaljenosti i kutova veza pod utjecajem mehaničkog opterećenja. Potrebni mehanički rad pohranjuje se kao potencijalna energija (povećanje unutarnje energije) i u potpunosti se vraća kada se opterećenje ukloni (prvi zakon termodinamike). Zbog svojih strukturnih uzroka, energetska elastičnost ograničena je na relativno male deformacije, pri čemu postoji linearni odnos između naprezanja i deformacije opisan Hookeovim zakonom:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (4.10)$$

Konstanta proporcionalnosti između naprezanja i deformacije naziva se modul elastičnosti E . Alternativno, može se odrediti sukladnost (ili podatljivost) C :

$$\varepsilon = C \cdot \sigma \quad (4.11)$$

Osim promjene duljine, uzorak pod opterećenjem doživljava i smanjenje presjeka, opisano Poissonovim omjerom ν . Za jednoosno opterećenje vrijedi:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \quad (4.12)$$

U općem slučaju višeosnog opterećenja, energetska elastičnost se opisuje generaliziranim Hookeovim zakonom, gdje su komponente tenzora naprezanja σ_{ij} linearno ovisne o komponentama tenzora deformacije ε_{kl} :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (4.13)$$

Proporcionalne konstante između komponenata tenzora naprezanja i deformacije tvore tenzor četvrtog reda, također poznat kao tenzor elastičnosti \mathbf{C}_{ijkl} ili tenzor sukladnosti \mathbf{D}_{ijkl} . Ovaj tenzor ima 81 komponentu, ali samo 21 je neovisna u statičkoj ravnoteži. Simetrijska svojstva materijala mogu dodatno smanjiti broj neovisnih komponenti. Dvije komponente su dovoljne za potpuno opisivanje tenzora elastičnosti i/ili sukladnosti izotropnog materijala:

$$\mathbf{C}_{11} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (4.14)$$

$$\mathbf{C}_{12} = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (4.15)$$

Iz modula elastičnosti E i Poissonovog omjera ν mogu se izračunati dodatni parametri materijala kao što su modul smicanja G i modul kompresije K :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (4.16)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (4.17)$$

Energija elastične deformacije je dominantna za opis ponašanja polimernih materijala pri relativno malim deformacijama, posebno pri niskim temperaturama i visokim brzinama opterećenja. Teorija energije elastične deformacije značajno doprinosi razumijevanju ponašanja deformacija i omogućava približna rješenja za kvantitativni opis odnosa naprezanja i deformacije.

Za energiju elastične deformacije je karakteristično da su naprezanje i deformacije u izravnoj korelaciji na način da kada se primijenjeno opterećenje ukloni, u materijalu ne ostaje trajna deformacija, što znači da je deformacija reverzibilna. Ova vrsta elastičnosti opisana je Hookeovim zakonom, gdje je naprezanje proporcionalno deformaciji, a E je modul elastičnosti materijala.

Entropijska elastičnost označava tendenciju makromolekula da se nakon deformacije vrate u svoje entropijski najpovoljnije, tj. spiralno stanje. Kada se polimerni materijal s fleksibilnim lancima podvrgne mehaničkom opterećenju, njegove makromolekule se orijentiraju u polju naprezanja, što dovodi do smanjenja entropije sustava. Ako se spriječi nepovratno klizanje lanaca, npr. umrežavanjem, molekule nastoje maksimizirati entropiju (drugi zakon termodinamike) nakon

otpuštanja te zauzimaju trajno neuređeno ravnotežno stanje. Entropijsko – elastično ponašanje može se primijetiti do deformacija od nekoliko stotina posto, pri čemu je veza između naprezanja i deformacije nelinearna. Jednostavne analize mehanike kontinuuma i molekularno – statistički modeli dovode do sljedeće relacije:

$$\sigma = 3E \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (4.18)$$

Parametar elastičnog modula materijala E određen je gustoćom umreženja N ili prosječnom molekularnom težinom između umreženih točaka M_C . Također ovisi o temperaturi T , Boltzmannovoj konstanti k i univerzalnoj plinskoj konstanti R :

$$E = 3NkT = \frac{3RT}{M_C} \quad (4.19)$$

Ova jednadžba ilustrira bitne fenomene mehaničkog ponašanja vulkanizirane gume, ali njezina kvantitativna valjanost često je ograničena na deformacije manje od 100%. Zato je teorija elastičnosti za gumu kao materijal i dalje u razvoju.

Entropijska elastičnost nije ograničena na kovalentno umrežene polimere. Također je važna iznad temperature staklastog prijelaza u amorfim i polukristalnim termoplastima dovoljno velike molekularne težine, gdje molekularna zapetljavanja igraju ulogu privremenih umreženih točaka.

4.4.2 Viskoelastična deformacija

Viskoznost i elastičnost su karakteristična svojstva tekućina i čvrstih tijela kod materijala niske molekularne mase. Kod polimera, ta svojstva predstavljaju samo granice širokog spektra svojstava koja karakterizira istovremena pojava viskoznih i elastičnih efekata, poznata kao viskoelastičnost. Karakteristično obilježje viskoelastičnog ponašanja je vremenska ovisnost svojstava materijala, što se očituje, na primjer, kroz fenomene relaksacije i kašnjenja pod statičkim opterećenjem.

Postoje dvije vrste viskoelastičnosti: linearna i nelinearna. Obzirom da je pojam viskoelastičnosti usko povezan s puzanjem materijala, bit će objašnjen u narednim poglavljima (poglavlje 5.1).

4.4.3 Plastična deformacija

Plastična deformacija ili viskozno tečenje je trajna deformacija koja nastaje zbog ireverzibilnog premještanja molekula u odnosu na druge. Ova deformacija se događa kooperativnim gibanjem segmenata makromolekula i premještanjem centra mase makromolekula, dok se male molekule premještaju kao cjelina. Viskozno tečenje se javlja u tekućinama i čvrstim tvarima, s različitom prirodom unutarnjih sila ovisno o fizičkom i faznom stanju tvari. Ključne karakteristike viskofluidne deformacije uključuju nelinearnu ovisnost između naprezanja i brzine deformacije (ne – Newtonova ovisnost), osim pri vrlo malim brzinama naprezanja kada ta ovisnost postaje linearna (Newtonovo tečenje). Deformacija se razvija postupno i neograničeno kroz vrijeme.

Tečenje se javlja kod amorfni polimera iznad tecišta (T_t), pod uvjetom da je T_t ispod temperature razgradnje (T_d), te u taljevinama kristalnih polimera. Materijali kod kojih je viskofluidna deformacija dominantna nazivaju se elastoviskoznim tijelima, jer je uz viskofluidnu deformaciju prisutna i viskoelastična deformacija. Za razliku od elastičnih i viskoelastičnih deformacija koje se opisuju različitim modulima (naprezanje/deformacija), viskofluidna deformacija se opisuje viskoznošću, η (naprezanje/brzina deformacije). Svojstva tečenja polimernih taljevina nazivaju se reološkim svojstvima.

5. TEORIJSKE OSNOVE POJMA PUZANJA

5.1 Fenomen viskoelastičnosti polimera

Viskoelastičnost je svojstvo materijala da pri deformiranju pokazuju i viskozne i elastične karakteristike. Viskozan materijal pokazuje vremenski ovisno ponašanje kada se primijeni opterećenje, deformirajući se konstantnom brzinom, i nakon uklanjanja opterećenja zadržava deformirani oblik jer 'zaboravlja' svoju prvotnu konfiguraciju. S druge strane, elastičan materijal se trenutno deformira kada se rastegne i 'pamti' svoju prvotnu konfiguraciju, vraćajući se u prvotno stanje nakon uklanjanja opterećenja. Viskoelastični materijali imaju elemente oba svojstva i pokazuju vremenski ovisnu deformaciju sa 'izbljedjelim pamćenjem'. Takvo ponašanje može biti linearno (gdje su naprezanje i deformacija proporcionalni) ili nelinearno. Dok je elastičnost obično rezultat istezanja veza duž kristalnih ravnina u uređenom čvrstom tijelu, viskoelastičnost je rezultat difuzije atoma ili molekula unutar amorfno materijala.

Polimeri se odlikuju time što je njihovo ponašanje pod opterećenjem ili deformacijom u velikoj mjeri vremenski ovisno čak i na sobnoj temperaturi. Štoviše, njihov odgovor na opterećenje ili deformaciju može ovisiti o prethodnom opterećenju, deformaciji ili temperaturnoj povijesti. Ova vremenska ovisnost manifestira se na nekoliko načina: dva od njih su puzanje, tj. progresivno povećanje deformacije pod konstantnim opterećenjem, i relaksacija naprezanja tj. postupno smanjenje naprezanja pod konstantnom deformacijom. Oba ova fenomena utječu i često ograničavaju primjenu plastike u dijelovima nosivih konstrukcija.

Ponekad se plastični dio namjerno deformira kako bi prenio mehaničku silu zbog svoje elastičnosti. Tako će npr. opruga držati ili podupirati neki predmet sve dok vanjske sile koje djeluju na predmet budu manje od sile opruge. Ako je držač ili opruga napravljena od plastičnog materijala, doći će do relaksacije naprezanja i sila koju pruža, kada je deformirana, će se s vremenom progresivno smanjivati te više neće biti sposobna suprotstaviti se vanjskim silama. Sličan problem može se pojaviti s čepovima boca; oni ostaju na mjestu zahvaljujući činjenici da su rastegnuti: ako je prisutna relaksacija naprezanja, ovi čepovi na kraju mogu popustiti. Svojstvo relaksacije naprezanja ne isključuje upotrebu

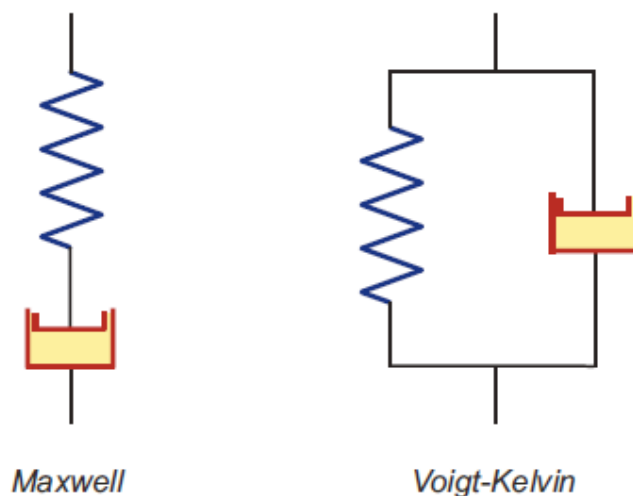
plastike za ovu vrstu primjene, ali je poznavanje stupnja do kojeg se to događa pod različitim uvjetima ključno za dizajn.

Općenito, temeljem rezultata odgovarajućih laboratorijskih pokusa o ponašanju polimera pod dugotrajnim naprežanjem ili deformacijom, moguće je ipak primjenjivati strukturne dijelove izrađene od termoplastike. Proučavanje fenomena puzanja i relaksacije stresa također je od velike važnosti u ispitivanju temeljnih viskoelastičnih svojstava polimera i može dovesti do određivanja osnovnih viskoelastičnih konstanti poput vremena retardacije i relaksacije. [1]

5.1.1 Linearna viskoelastičnost

Linearno – viskoelastično ponašanje materijala se javlja kada svojstva materijala ovise samo o vremenu, a ne o razini opterećenja. Ovo ponašanje točno je definirano samo za vrlo mala opterećenja. U praksi, za čvrste polimere linearna viskoelastičnost vrijedi za deformacije manje od 1%, dok za polimerne taljevine može doseći i do 100%.

Ovo ponašanje može se objasniti kombinacijom linearnih elastičnih i viskoznih procesa, prema Hookeovom i Newtonovom zakonu. Mehanički modeli, koji prikazuju elastično ponašanje s oprugom i viskozno ponašanje s klipom, koriste se za ilustraciju. Najjednostavniji modeli imaju ove elemente raspoređene serijski ili paralelno, kako je prikazano na slici 5.1.



Slika 5.1 Mehanički modeli za opisivanje linearne viskoelastičnosti [5]

Maxwellov model, koji se sastoji od serijski spojenih opruge i klipa, koristi se za opisivanje fenomena relaksacije naprezanja, što je reakcija materijala na naglu promjenu deformacije. Ključna karakteristika ovog modela je da se komponente elastične i viskozne deformacije zbrajaju.

Voigt-Kelvinov model, koji se sastoji od paralelno spojenih opruge i klipa, opisuje retardacijsko ponašanje materijala, odnosno njegovu reakciju na naglu promjenu naprezanja. Slično kao kod Maxwellovog modela, usklađenost se može izračunati kao funkcija koja predstavlja karakterističnu vrijednost ovog modela.

Uz Maxwellov i Voigt-Kelvinov model, u reologiji se koristi niz drugih reoloških modela za opisivanje linearno – viskoelastičnog ponašanja. Bez obzira na korišteni pristup, matematički opis tih modela rezultira linearnom diferencijalnom jednadžbom koja služi kao osnova za teoriju linearne viskoelastičnosti. Ova teorija predstavlja teoretski temelj za niz pravila, a njihova primjenjivost je doprinijela širokom prihvaćanju teorije.

Neki od još poznatih modela modeliranja linearnog viskoelastičnog ponašanja su Boltzmannov princip superpozicije i princip superpozicije temperatura – vrijeme.

Boltzmannov princip superpozicije koristi se za opisivanje ponašanja linearno – viskoelastičnih materijala pod promjenjivim opterećenjem. Prema ovom principu, ukupni odgovor materijala na složeno opterećenje može se dobiti zbrajanjem odgovora na pojedinačna opterećenja. To znači da se deformacija u svakom trenutku može izraziti kao zbroj deformacija uzrokovanih svakim djelomičnim opterećenjem koje je primijenjeno u prošlosti. Ovaj princip omogućava predviđanje ponašanja materijala pod složenim uvjetima opterećenja na temelju poznatih odgovora na jednostavnija opterećenja.

Princip vrijeme – temperatura (eng. *Time – Temperature Superposition Principle*) koristi se za predviđanje dugoročnog ponašanja polimernih materijala na temelju kratkoročnih ispitivanja. Ovaj princip kaže da su učinci vremena i temperature na viskoelastično ponašanje materijala međusobno zamjenjivi do određene mjere. Povećanje temperature ima sličan učinak kao produljenje vremena ispitivanja, i obrnuto. Korištenjem ovog principa, eksperimentalni podaci dobiveni na višim

temperaturama mogu se "preslikati" na dulja vremena ispitivanja pri nižim temperaturama, što omogućuje ekstrapolaciju podataka i bolje razumijevanje dugoročnog ponašanja materijala.

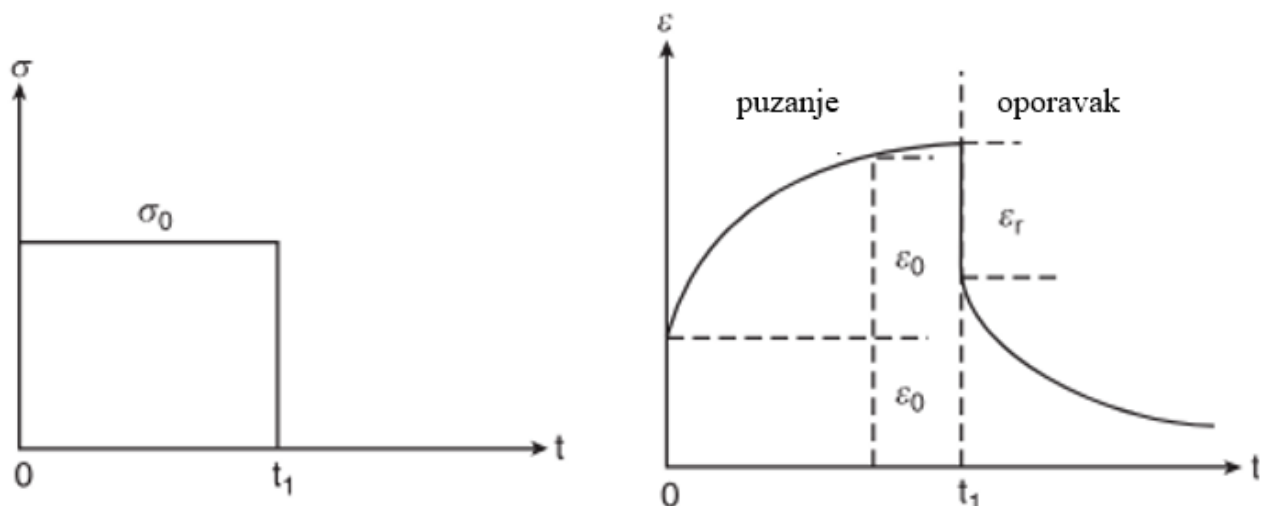
5.1.2 Nelinearna viskoelastičnost

Nakon što se prekorači granica valjanosti linearne viskoelastičnosti, vremenski i temperaturno ovisna viskoelastična svojstva dodatno su pod utjecajem intenziteta opterećenja. Stoga se mehaničko ponašanje više ne može opisati linearnom diferencijalnom jednačbom jer je rješenje rezultirajućih nelinearnih diferencijalnih jednačbi matematički izuzetno složeno i ne može se riješiti bez pojednostavljenja. Nelinearna viskoelastičnost će upravo biti svojstvo polimera koji će se razmatrati u ovom radu te će iz toga razloga ovi principi biti objašnjeni u narednim poglavljima.

5.2 Osnovni pojmovi o puzanju materijala

5.2.1 Definicija i matematički opis puzanja

Puzanje je spora, kontinuirana deformacija materijala pod stalnim naprežanjem odnosno pod djelovanjem konstantne sile. Za razliku od metala, polimeri podliježu puzanju čak i na sobnoj temperaturi. Puzanje materijala pod djelovanjem konstantne sile u vremenu $t = 0$ s prikazano je na slici 5.2.



Slika 5.2. Puzanje materijala: (slika lijevo) djelovanje konstantne sile, (slika desno) deformacija

Trenutačna vremenski neovisna deformacija (ε_0) proporcionalna primijenjenom naprezanju promatra se nakon primjene opterećenja i nakon toga slijedi progresivno povećanje naprezanja kao što je prikazano na slici 5.2 (desno). Ukupna deformacija u bilo kojem trenutku vremena predstavljena je kao zbroj trenutne elastične deformacije i deformacije puzanja, tj.:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon_c \quad (5.1)$$

gdje je:

$\varepsilon(t)$ deformacija u ovisnosti o vremenu,

ε_0 trenutačna deformacija,

ε_c deformacija puzanja [1].

Omjer primijenjenog konstantnog naprezanja σ_0 i ukupne deformacije $\varepsilon(t)$ naziva se modul puzanja i definiran je kao:

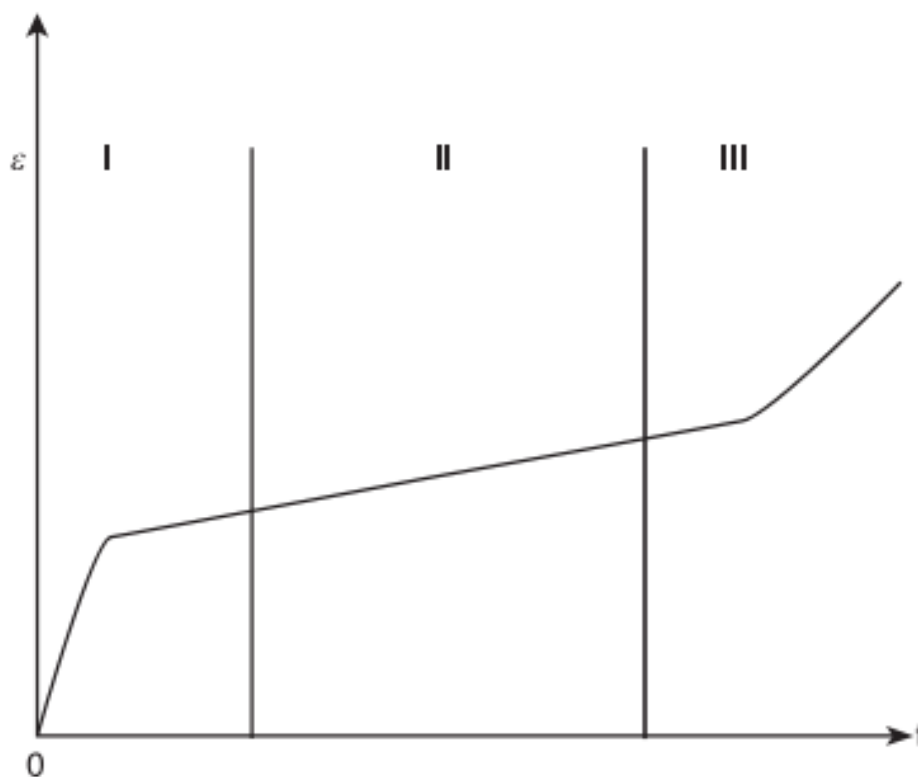
$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (5.2)$$

Modul puzanja u bilo kojem trenutku je zbroj:

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) = E(0) + \Delta E(t) \quad (5.3)$$

Gdje je E_0 trenutni modul puzanja, a $\Delta E(t)$ prijelazna komponenta modula puzanja.

Iz jednadžbe (5.1) može se zaključiti da je puzanje vremenski ovisna ireverzibilna deformacija materijala koja se može podijeliti na tri jasno vidljive faze s različitim brzinama porasta deformacije. Općenito, puzanje materijala se može opisati u tri faze: primarna, sekundarna i tercijarna. Prva faza (glavno puzanje, prijelazno puzanje, elastično puzanje) započinje velikom brzinom, a materijal se s vremenom deformira sve manjom brzinom. Dakle brzina deformacije se smanjuje, kako se vrijeme povećava. U drugom stadiju slijedi područje u kojem se deformacija odvija gotovo konstantnom brzinom i naziva se stacionarno puzanje. Trajanje druge faze je najduže, a definirana je linearnim porastom deformacije. Lom obično nastupa u trećem odnosno tercijarnom stadiju gdje brzina deformacije nekontrolirano raste te u materijalu izaziva razorna oštećenja. Faze puzanja prikazane su na slici 5.3.



Slika 5.3. Faze puzanja

5.2.2 Viskozna deformacija

Kod viskozne deformacije (slika 5.4.), deformacija nije trenutna i vremenski je ovisna. Deformacija se nastavlja povećavati s vremenom pod primjenom konstantnog opterećenja, što znači da je proces oporavka odgođen. Kada se opterećenje ukloni, materijal se ne vraća u svoje izvorne dimenzije potpuno, odnosno, ova deformacija je nepovratna. Može se opisati izrazom:

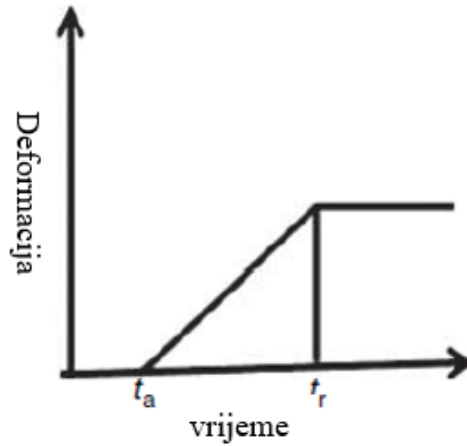
$$\sigma = \gamma \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (5.4)$$

Gdje je:

γ – viskoznost, Pa·s

$\frac{d\varepsilon}{dt}$ – promjena deformacije u vremenu.

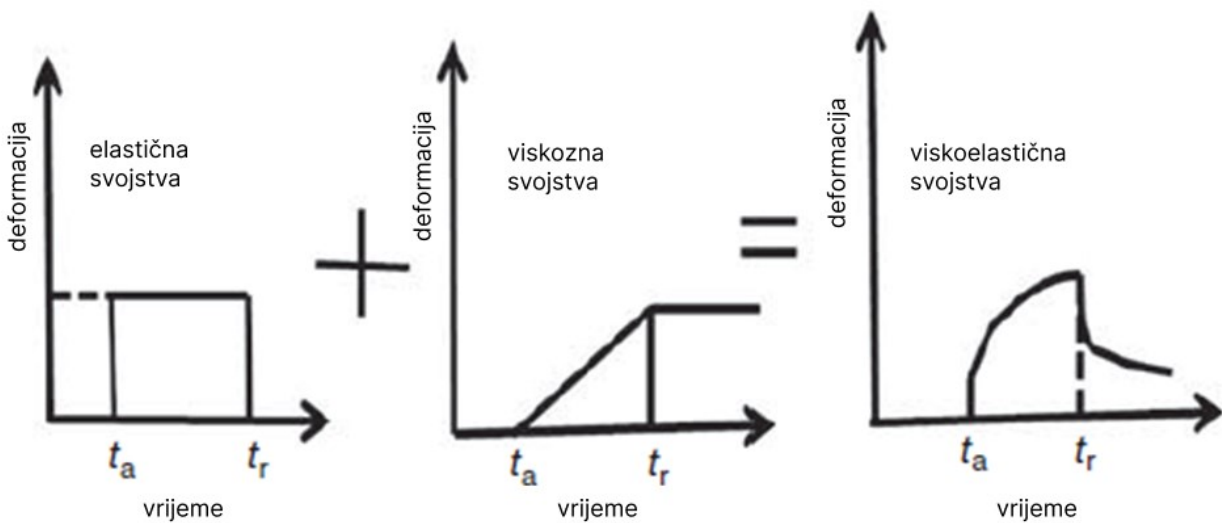
Na slici 5.4. prikazana je viskozna deformacija odnosno linearna ovisnost porasta deformacije o vremenu.



Slika 5.4. Viskozna deformacija [8]

5.2.3 Viskoelastična deformacija

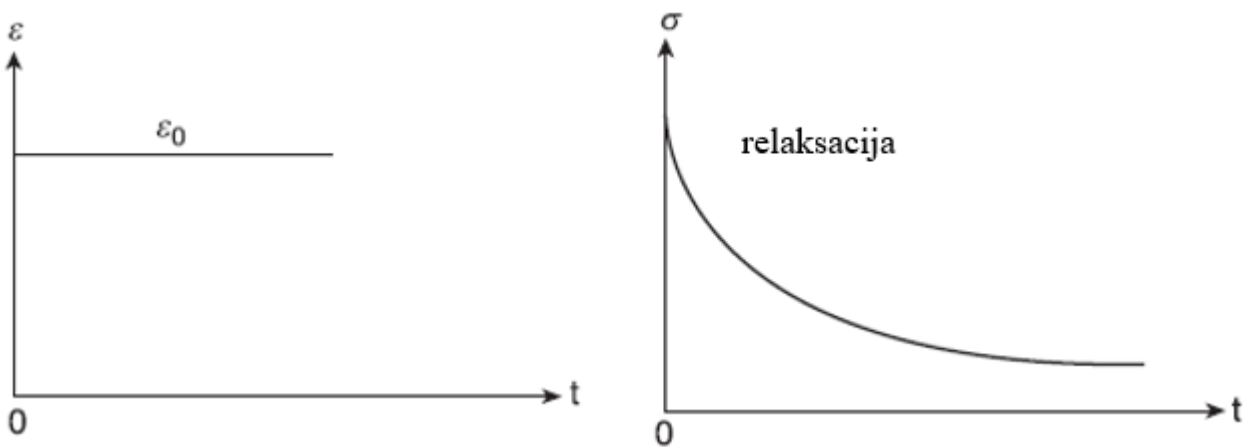
Obično polimeri pokazuju kombinirano ponašanje elastične i plastične deformacije (slika 5.5.) ovisno o temperaturi i brzini deformacije. Pri niskim temperaturama i visokim brzinama deformacije, primjećuje se elastično ponašanje, dok pri visokim temperaturama i niskim brzinama deformacije, primjećuje se viskozno ponašanje. Kombinirano ponašanje viskoznosti i elastičnosti primjećuje se pri srednjim vrijednostima temperature i brzine deformacije. Ovo ponašanje naziva se viskoelastičnost, a polimer koji sadrži svojstva jednaka spomenutima naziva se viskoelastičnim.



Slika 5.5. Viskoelastična deformacija [8]

5.2.4 Oporavak

Kada se opterećenje ukloni, dolazi do povratne elastične deformacije, nakon čega slijedi oporavak dijela puzanja pri stalno padajućoj brzini. Količina vremenski ovisne deformacije koja se može povratiti tijekom oporavka obično je vrlo mali dio vremenski ovisne deformacije kod metala, dok kod plastike može predstavljati veliki dio vremenski ovisne deformacije koja se dogodila (Slika 5.6. desno). Neke plastike mogu pokazati potpuni oporavak ako im se da dovoljno vremena za oporavak. Oporavak deformacije također se naziva odgođena elastičnost.

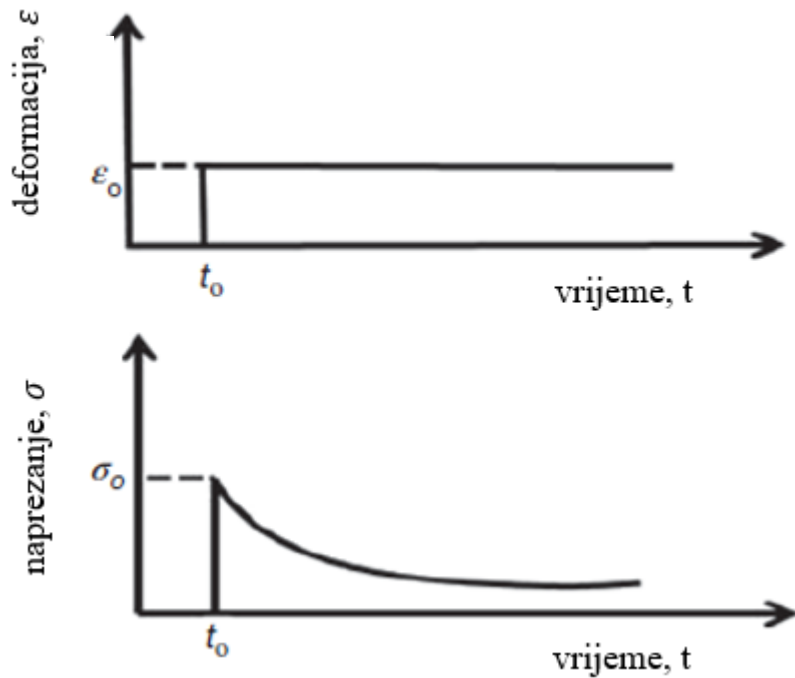


Slika 5.6. Konstantna deformacija – slika lijevo, relaksacija – slika desno

5.2.5 Relaksacija naprezanja

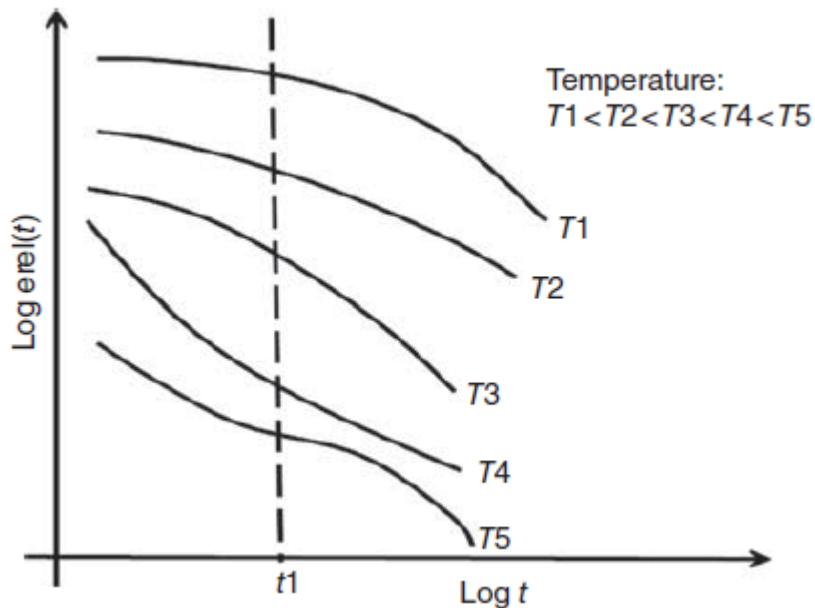
Viskoelastični materijali izloženi konstantnoj deformaciji će se opustiti pod konstantnom deformacijom (slika 5.6. lijevo), tako da naprezanje postupno opada kao što je prikazano na slici 5.6. desno.

Pri zadanoj temperaturi, kada se polimer deformira do određene vrijednosti, naprezanje potrebno za održavanje te deformacije s vremenom opada. To se naziva relaksacija naprezanja (slika 5.7.). Naprezanje potrebno za održavanje konstantne vrijednosti deformacije smanjuje se s vremenom jer se molekule polimera s vremenom opuštaju, i za održavanje razine deformacije dovoljno je nešto niže naprezanje (slika 5.7.).



Slika 5.7. Relaksacija naprezanja kod polimernih materijala [8]

Na slici 5.8 prikazana je upravo varijabilnost relaksacije naprezanja ovisno o temperaturi i vremenu gdje je vidljiva logaritamska ovisnost između relaksacije naprezanja i temperature. Pri višim temperaturama relaksacija naprezanja postiže veće vrijednosti dok analogno tome pri nižim temperaturama vrijednost relaksacije naprezanja se smanjuje.



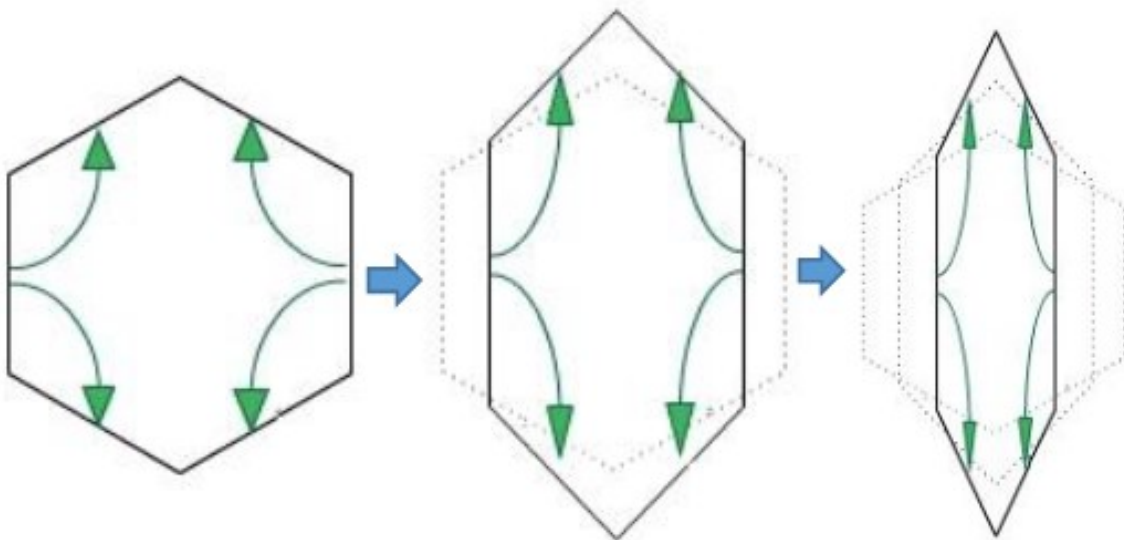
Slika 5.8. Varijacije relaksacije naprezanja ovisno o vremenu i temperaturi [8]

5.3 Mehanizmi puzanja

Mehanizmi puzanja predstavljaju načine na koje se deformacija pojavljuje unutar materijala na razini atoma odnosno lanaca kojima su polimeri povezani u cjelinu. Tako postoji šest mehanizama puzanja koji se pojavljuju kod polimera, a mogu se podijeliti na difuzijska i dislokacijska puzanja: Nabarro – Herringovo puzanje i Cobleovo puzanje te klasična dislokacijska puzanja i viskoelastična puzanja. Difuzijska puzanja su uzrokovana difuzijom atoma dok su dislokacijska puzanja uzrokovana kretanjem (migriranjem) dislokacija.

5.3.1 Nabarro – Herringovo puzanje

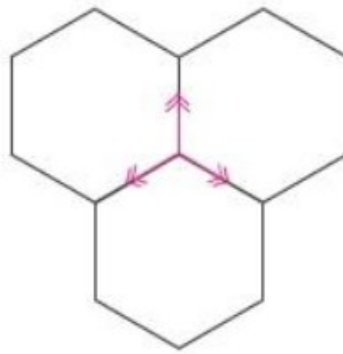
Nabarro – Herringovo puzanje općenito se može kategorizirati kao difuzijsko puzanje. Ovaj mehanizam puzanja javlja se prvenstveno pri niskim naprezanjima i visokim temperaturama. Nastaje kada atomi prodiru (difundiraju) unutar kristalne rešetke zrna zbog praznina koje se stvaraju kako temperatura raste. Praznine se formiraju tamo gdje je granica zrna u napetosti, tj. u skladu s primijenjenim naprežanjem. Granice zrna okomite na primijenjeno naprežanje bit će pod pritiskom. Što je veća veličina zrna, to je sporija brzina puzanja. [2]



Slika 5.9. Shematski prikaz Nabarro – Herringovog puzanja

5.3.2 Cobleovo puzanje

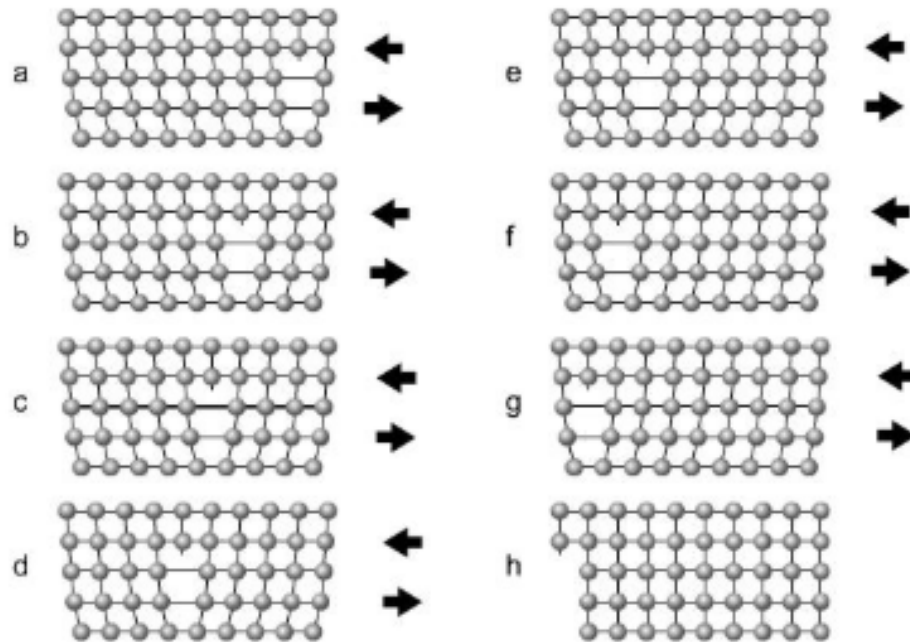
Cobleovo puzanje je vrsta difuzijskog puzanja. Ovaj mehanizam puzanja nastaje primarno na nižim temperaturama jer je lakše doći do slobodnih mjesta na granici zrna nego u zrnju. Za razliku od Nabarro – Herringovog puzanja, Cobleovo puzanje se događa kada se prazna mjesta pomiču od granice zrna okomito na primijenjeno naprežanje do granica zrna paralelnih s primijenjenim naprežanjem umjesto kroz samo zrnje.



Slika 5.10. Cobleovo puzanje

5.3.3 Dislokacijsko puzanje

Ovaj mehanizam puzanja uključuje gibanje dislokacija kroz materijal, te se pojavljuje pri visokim naprežanjima. Mehanizmu dislokacijskog puzanja je potrebno malo topline da bi se pokrenulo kretanje dislokacija, te se može odvijati pri niskim temperaturama. Kretanje dislokacija omogućuje plastičnu deformaciju materijala, slično kao u metalima, ali u kontekstu polimera to može uključivati molekularno klizanje i lančane pomake. [2]



Slika 5.11. *Dislokacijsko puzanje*

5.4 Eksperimentalne metode za ispitivanje puzanja

5.4.1 Uvodna razmatranja

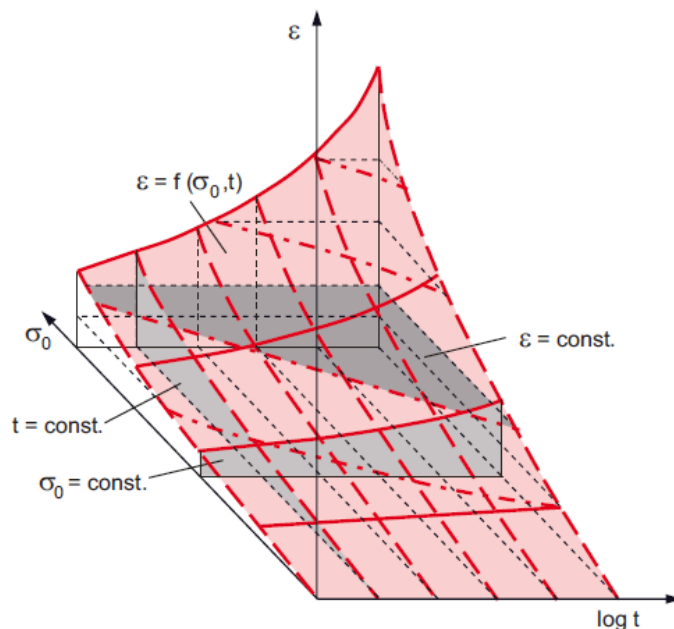
Kako bi se projektirali dijelovi i proizvodi od polimera koji će biti pouzdani pod dugotrajnim opterećenjem, potrebne su informacije o ponašanju materijala pod dugotrajnim statičkim opterećenjem. Dugotrajni eksperimenti mogu se provoditi pod vlačnim, tlačnim i savojnim opterećenjem kao funkcije temperature i opterećenja. Ove metode ispitivanja posebno su važne za polimere, budući da oni jasno pokazuju nelinearno viskoelastično ponašanje čak i na sobnoj temperaturi.

Iznenadna primjena statičkog opterećenja uzrokuje da plastika promijeni svoj oblik, ovisno o svojoj krutosti, isprva na linearno – elastičan način. Pri konstantnoj razini opterećenja i s povećanjem vremena opterećenja, linearno – elastična komponenta deformacije preklapa se s drugom, vremenski ovisnom komponentom deformacije, tj. viskoelastičnom. Ponašanje puzanja (hladno tečenje) kvalitativno opisuje ukupnu vremenski i o naprežanju ovisnu deformaciju.

Analogno tome, dolazi do postepenog, vremenski određenog pada napreznja pri zadanoj konstantnoj deformaciji kojoj je dodijeljena određena vrijednost napreznja, nazvana relaksacija. Dakle, statičko dugoročno ponašanje plastičnih komponenata karakteriziraju retardacija i relaksacija napreznja određene molekularnom strukturom. Zbog razlika u strukturi, npr. za termoplastike s amorfnom ili polukristalnom strukturom i trodimenzionalnim umrežavanjem u termosetima, postoje značajne razlike u statičkom dugoročnom ponašanju među pojedinim skupinama materijala.

Do loma materijala može doći uslijed vremenski ovisne pojave puzanja. Dugo prije loma zbog puzanja, trajnost plastičnih komponenti je značajno ograničena pojavom prekomjernih vremenski ovisnih deformacija puzanja koje mogu dovesti do neprihvatljivih odstupanja u obliku i dimenzijama, te tako do gubitka funkcionalnosti komponente. Za karakterizaciju ponašanja puzanja plastike, vremenski ovisni materijalni parametri određeni su na temelju standardiziranih ispitivanja.

Cilj testova puzanja je uspostaviti višestruko parametarsku vezu između napreznja, deformacije i vremena, koja se može prikazati u obliku trodimenzionalne ilustracije (slika 5.12). Odnos $\varepsilon = f(\sigma_0, t)$ opisan kao objektivna funkcija eksperimenata puzanja tvori prostornu, trodimenzionalnu ravninu u dijagramu deformacija – napreznje – vrijeme, ilustrirajući složenu interakciju parametara pod opterećenjem i mjerenih parametara.



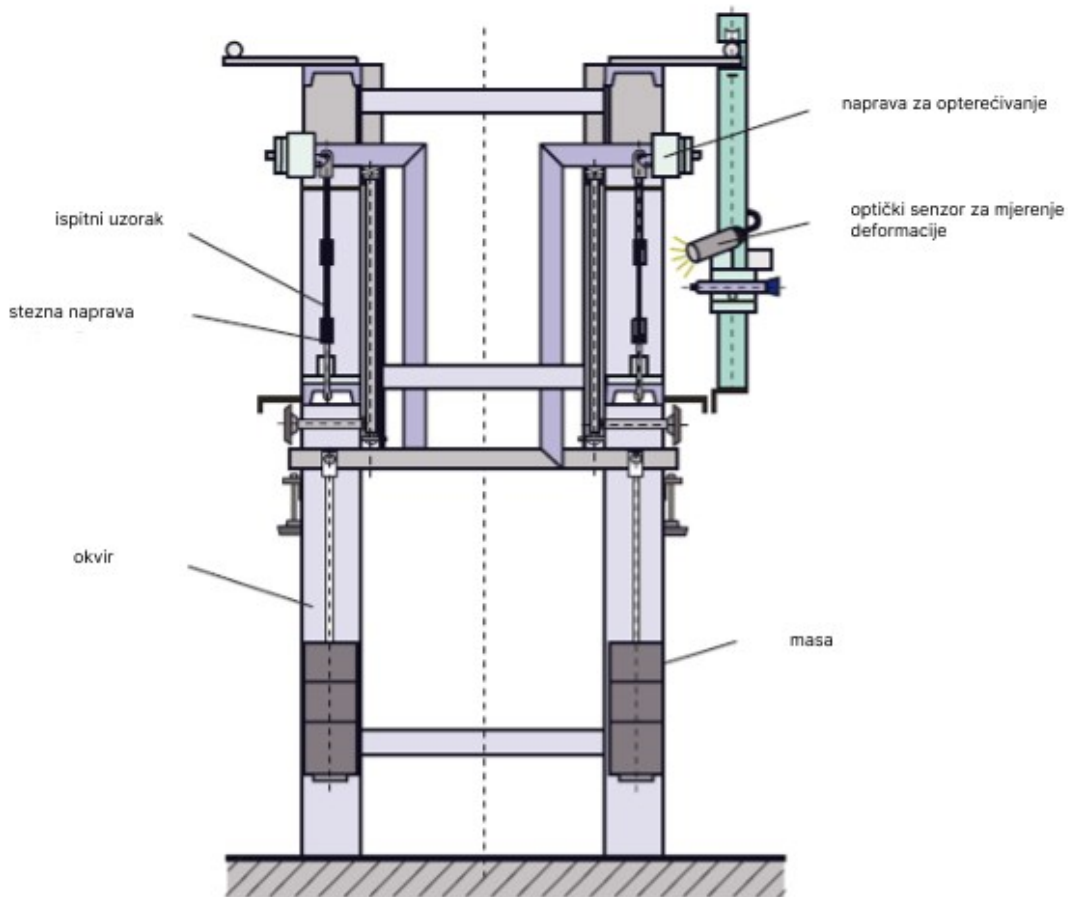
Slika 5.12 Dijagram deformacija – napreznje – vrijeme u ispitivanju puzanja [5]

5.4.2 Ispitivanje puzanja vlačnim testom

Ponašanje plastike pod puzanjem određuje se eksperimentalno pomoću testa vlačnog puzanja pod statičkim jednoosnim vlačnim opterećenjem prema standardu ISO 899-1, koji se najčešće koristi za određivanje dugotrajnog mehaničkog ponašanja plastike.

Općenito, koriste se uzorci tipa kakvi se koriste u vlačnom testu prema ISO 527, pri čemu se preporučuju tipovi 1A i 1B. Ovi uzorci odgovaraju višenamjenskim uzorcima prema ISO 3167, koji se uglavnom koriste za ispitivanje amorfnih ili polukristalnih termoplasta.

Glavne komponente opreme za ispitivanje puzanja su naprava za stezanje uzoraka, sustav za opterećenje i uređaj za mjerenje deformacija (Slika 5.13.).



Slika 5.13. Primjer opreme nužne za vlačno ispitivanje puzanja [5]

Pri izvođenju eksperimenata puzanja, posebnu pažnju treba posvetiti tome da se djelovanje sile na početku provede bez udara, da se deformacija uzorka mjeri kontinuirano i bez kontakta te da se uvjeti okoliša održavaju konstantnima tijekom cijelog razdoblja ispitivanja. Uz pomoć mjerne opreme se bilježi povećanje vremenski ovisnog produljenja:

$$\Delta L(t) = L(t) - L_0 \quad (5.5)$$

Iz čega se deformacija uzrokovana puzanjem dobiva kao:

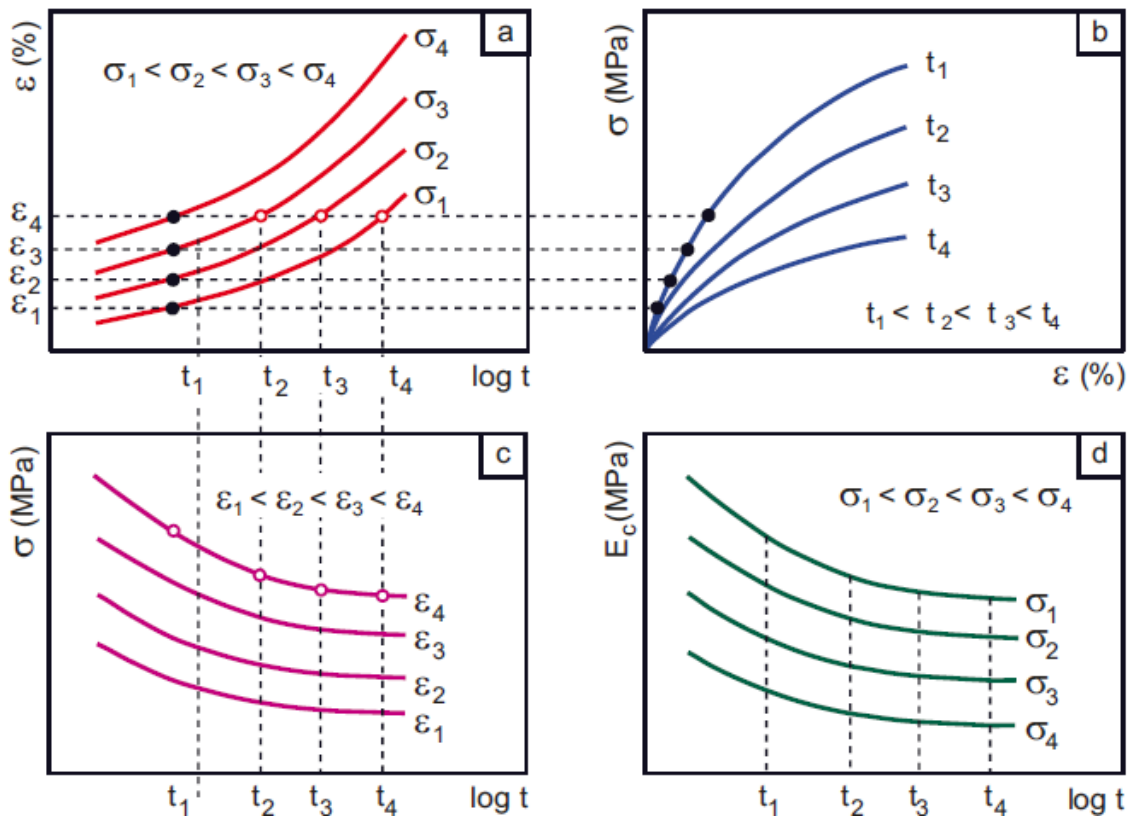
$$\varepsilon(t) = \frac{\Delta L(t)}{L_0} \cdot 100 = \frac{L(t) - L_0}{L_0} \cdot 100 (\%) \quad (5.6)$$

Vrijednosti vremenski ovisne deformacije dobivene testom puzanja pod konstantnim opterećenjem (naprezanjem) nazivaju se krivulje puzanja, iz kojih se mogu izvesti odnosi prikazani na slici 5.14.

Krivulje puzanja (dijagram puzanje-vrijeme) $\varepsilon = f(t)$ sa $\sigma = const. (\sigma_1, \sigma_2, \dots)$ pružaju osnovu za izvođenje dijagrama puzanja i izokronih (u istom vremenu) $\sigma - \varepsilon$ dijagrama (slika 5.14.a)). Krivulje puzanje – vrijeme su linearne kada je opterećenje u linearno – viskoelastičnom rasponu.

Izokroni dijagrami naprezanje – deformacija proizlaze iz krivulja puzanje – vrijeme dodavanjem okomitih presjeka u određenim vremenskim trenucima (slika 5.14.b)). Svaka od ovih $\sigma - \varepsilon$ krivulja odgovara određenom razdoblju opterećenja, npr. 1, 100, 10.000 sati.

Dijagrami puzanja $\sigma = f(t)$ za $\varepsilon = const. (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots)$ dobivaju se iz polja puzanje – vrijeme dodavanjem horizontalnih presjeka pri određenim deformacijama (slika 5.14. c)). U ekstremnim slučajevima, krivulja vrijeme – naprezanje je krivulja loma puzanjem.



Slika 5.14. Dijagram ovisnosti prilikom ispitivanja puzanja: a) krivulje puzanja (puzanje - vrijeme), b) izokroni $\sigma - \varepsilon$ dijagrami, c) dijagram puzanja (krivulje vrijeme - naprezanje), d) krivulje modula puzanja [5]

Kao što je navedeno u poglavlju 5.2.1 moduli puzanja se uvode kako bi se mogla opisati vremenska ovisnost svojstava polimera. Još jedna važna veličina u ispitivanju puzanja jest brzina puzanja, $d\varepsilon/dt$ koja se koristi za opisivanje statičkog dugoročnog ponašanja; i definira se kao omjer promjene deformacije u vremenu:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = \frac{\varepsilon_{t_2} - \varepsilon_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad (5.7)$$

Kako bi se postigao cilj određivanja svojstava materijala u uvjetima puzanja za potrebe razvoja i konstruiranja, standard za testiranje ISO 899 – 1 preporučuje testiranje u "širokom rasponu naprezanja, vremena i uvjeta okoliša". Ispunjavanje ove smjernice mora se uzeti u obzir prilikom planiranja skupih i vremenski zahtjevnih eksperimenata puzanja. To se može postići ako se preferira veći broj testnih naprezanja s pojedinačnim uzorcima u odnosu na izvođenje paralelnih testova pri jednom naprezanju.

5.5 Teorijski (fizikalno - matematički) nelinearni modeli puzanja

5.5.1 Norton – Bailey model puzanja

Model Norton – Bailey često se koristi pri simulaciji metodom konačnih elemenata (FEM) kako bi se opisalo ponašanje materijala izloženog dugotrajnom statičkom opterećenju. Model se matematički opisuje uz pomoć sljedeće relacije:

$$\varepsilon_{cr} = A \cdot \sigma^b \cdot t^d \quad (5.8)$$

gdje je:

ε_{cr} – deformacija nastala puzanjem, - (%)

A – materijalna konstanta

σ – naprezanje, MPa

b – eksponent naprezanja, -

t – vrijeme, h

d – eksponent vremena, -

Model pretpostavlja da se akumulacija deformacije događa kao potencijalna funkcija vremena s eksponentom d . Nadalje, ovisnost akumulacije deformacije o naprezanju dana je putem parametra b . Parametar A je skalirajući parametar koji pomiče deformaciju na osi y . Model opisuje nelinearan odnos između deformacije, naprezanja i vremena. Terminologija vremenskog očvršćivanja dolazi od činjenice da deformacija pokazuje opadajući tok s povećanjem vremena, tj. materijal se deformira neproporcionalno tijekom vremena.

U slučaju kada d ima vrijednost 1, dobiva se linearna ovisnost deformacije o vremenu. Tada je brzina puzanja konstantna po naprezanju i Bailey – Norton

model prelazi u Nortonov model, koji se često koristi za opisivanje procesa puzanja u metalnim materijalima. Zbog svog matematičkog oblika, Bailey – Norton model je pogodan za prikaz prve i druge faze puzanja. Model ne može opisati povećanje brzine puzanja u trećoj fazi puzanja do početka

loma. Ovo ograničenje raspona valjanosti treba imati u vidu prilikom određivanja parametara modela i interpretaciju rezultata simulacije, kako će se prikazati u nastavku.

5.5.2 Schaperyjev model puzanja

Schaperyjev model puzanja je model koji se koristi za opisivanje dugotrajnog mehaničkog ponašanja polimernih materijala pri visokim temperaturama. Osnovni izraz za Schaperyjev model puzanja je:

$$\dot{\varepsilon}_{cr} = A \cdot \sigma^b \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (5.9)$$

gdje je:

$\dot{\varepsilon}_{cr}$ - brzina deformacije (puzanja), 1/s

A - pred – aktivacijska energija, ovisna o materijalu,

σ – naprezanje, MPa

b – eksponent naprezanja, -

Q - aktivacijska energija, J/mol

R - univerzalna plinska konstanta, J/kmol·K

T – apsolutna temperatura, K

Model se primjenjuje u područjima kao što su proračuni dugotrajnog opterećenja kod polimernih materijala koji su izloženi stalnom opterećenju pri povišenim temperaturama, kao što su materijali za inženjerske konstrukcije koji rade na povišenim temperaturama ili u specifičnim industrijskim aplikacijama gdje je ključna dugotrajna stabilnost materijala.

6. EKSPERIMENTALNA ANALIZA DEFORMACIJA

6.1 Vrste materijala i podaci o uzorcima za vlačno ispitivanje

6.1.1 Vrste materijala i njihova svojstva

ABS (akrilonitril – butadien – stiren) je termoplastični polimer poznat po svojoj otpornosti na udarce i čvrstoći. Također je izdržljiv i otporan na habanje zbog čega je idealan za različite primjene. ABS se često koristi u automobilskoj industriji za interijer, elektronicu, kao plastično kućište elektroničkih uređaja te u proizvodnji igračaka i kućanskih aparata. ABS također ima dobra svojstva za 3D ispis zbog stabilnosti bez deformacija, te mogućnosti postizanja detalja i glatkoće površine. U tablici 6.1. prikazana su mehanička svojstva ABS – a.

Tablica 6.1. *Mehanička svojstva akrilonitril – butadien – stirena (ABS)*

Svojstvo	Vrijednost
Gustoća	1.10 - 1.15 g/cm ³
Vlačna čvrstoća	33.3 ± 0.8 MPa
Elongacija pri lomu	2.7 ± 0.4%
Modul elastičnosti	2200 ± 100 MPa
Udarna žilavost (Charpy)	Izuzetno visoka
Temperatura tališta	220 °C

Termoplastični uretan (TPU) je fleksibilan i elastičan materijal otporan na trošenje, abraziju i oštećenja. Koristi se u 3D ispisu za izradu zaštitnih pokrova, elastičnih spojnica, brtvi i zaštitnih elemenata. TPU zadržava svoja svojstva u širokom rasponu temperatura, što ga čini pogodnim za razne industrijske i medicinske primjene. Prednosti TPU – a uključuju visoku elastičnost, otpornost na kemikalije i bio kompatibilnost. Nedostaci su veća cijena, složeniji proces ispisa, osjetljivost na UV zračenje i vlagu. TPU je svestran materijal idealan za primjene koje zahtijevaju trajnost i otpornost. Mehanička svojstva TPU – a prikazana su u tablici 6.2.

Tablica 6.2. *Mehanička svojstva termoplastičnog uretana (TPU)*

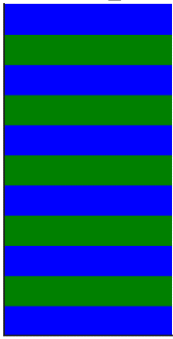
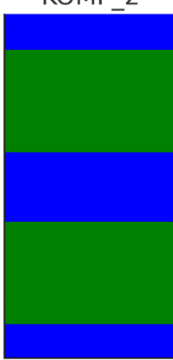

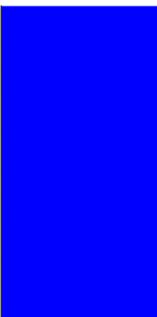
Svojstvo	Vrijednost
Gustoća	1.20 - 1.24 g/cm ³
Vlačna čvrstoća	29.0 ± 2.8 MPa
Elongacija pri lomu	330.1 ± 14.9%
Shore A tvrdoća	95
Otpornost na habanje	Vrlo visoka
Otpornost na kemikalije	Otporan na mnoge kemikalije
Bio kompatibilnost	Pogodan za medicinske primjene

6.1.2 Podatci o ispitnim uzorcima i geometriji polimernog kompozita

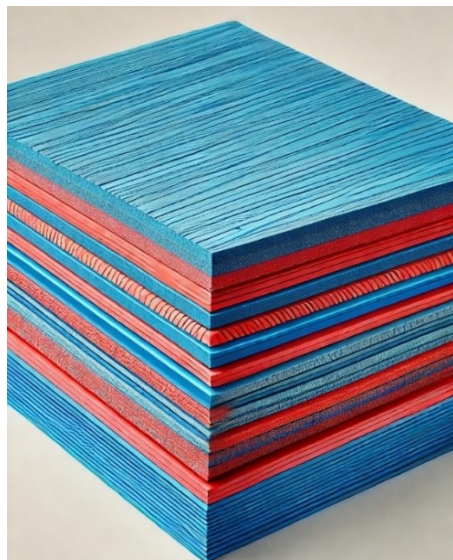
U tablici 6.3. navedeni su podatci o broju i redosljedu slojeva, ukupnoj debljini slojeva i o volumnom udjelu pojedinih materijala unutar ispitnih uzoraka. Izabrane su četiri različite vrste ispitnih uzoraka od koji su dva od njih laminirani kompoziti, treći je kombinacija ABS – a i TPU - a, ali isprintan sa saćastom (heksagonalnom) geometrijom, i posljednji, četvrti, je čisti ABS uzorak.

Ispuna KOMP_1 i KOMP_2 je napravljena po uzorku mreže unutar koje je svaki od slojeva izrađen od po dva pod sloja. Pod slojevi su napravljeni po uzorku mreže s usmjerenjem pod 45° i 135°.

Tablica 6.3. Podaci o ispitnim uzorcima

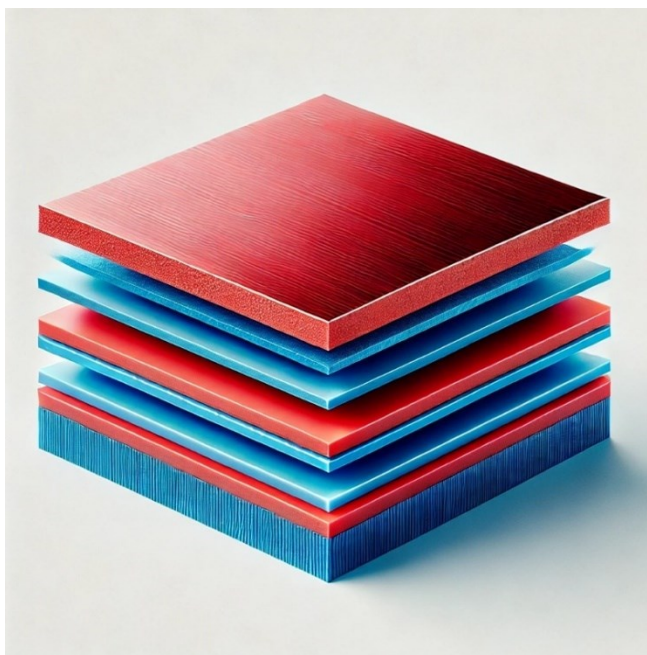
Kombinacija uzoraka	Broj slojeva i redoslijed	Ukupna debljina	Volumni udio	Standard	
KOMP_1	11 slojeva (ABS, TPU, ABS, TPU, ABS, TPU, ABS, TPU, ABS, TPU, ABS)	4.4 mm	$V_f(\text{ABS}) = 54.55\%$, $V_f(\text{TPU}) = 45.45\%$	ASTM D638	<p>KOMP_1</p> 
KOMP_2	10 slojeva (ABS, TPU, TPU, TPU, ABS, ABS, TPU, TPU, TPU, ABS)	4 mm	$V_f(\text{ABS}) = 40\%$, $V_f(\text{TPU}) = 60\%$	ASTM D638	<p>KOMP_2</p> 
KOMP_HEXA	10 slojeva (ABS, ABS, TPU, TPU, TPU, TPU, ABS, ABS)	4 mm	$V_f(\text{ABS}) = 40\%$, $V_f(\text{TPU}) = 60\%$	ASTM D638	<p>KOMP_HEXA</p> 
Čisti ABS uzorak	-	4 mm	-	ASTM D638	<p>Čisti ABS uzorak</p> 

Ispitni uzorci KOMP_1 sastoje se od naizmjeničnih slojeva ABS i TPU od kojih je svaki pojedini sloj debljine 0.4 mm. Ako se pogleda volumni udio, nešto je veći postotak ABS – a (~9% više). Na slici 6.1 prikazan je shematski prikaz KOMP_1.



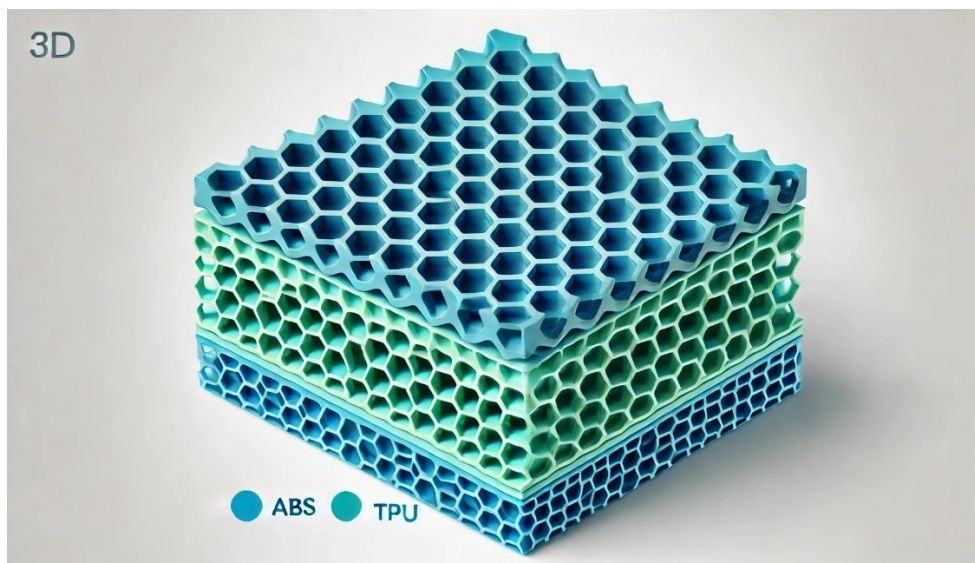
Slika 6.1. Shematski prikaz KOMP-1 (ABS – crveno, TPU – plavo)

Kompozit KOMP_2 sastoji se od 10 slojeva ABS i TPU po redoslijedu sloj ABS pa tri sloja TPU. Svaki pojedini sloj je debljine 0.4 mm. U ovom slučaju volumni udio TPU (60 %) je veći od volumnog udjela ABS (40 %). Na slici 6.2 je shematski prikaz KOMP_2.



Slika 6.2. Shematski prikaz KOMP-2 (ABS – crveno, TPU – plavo)

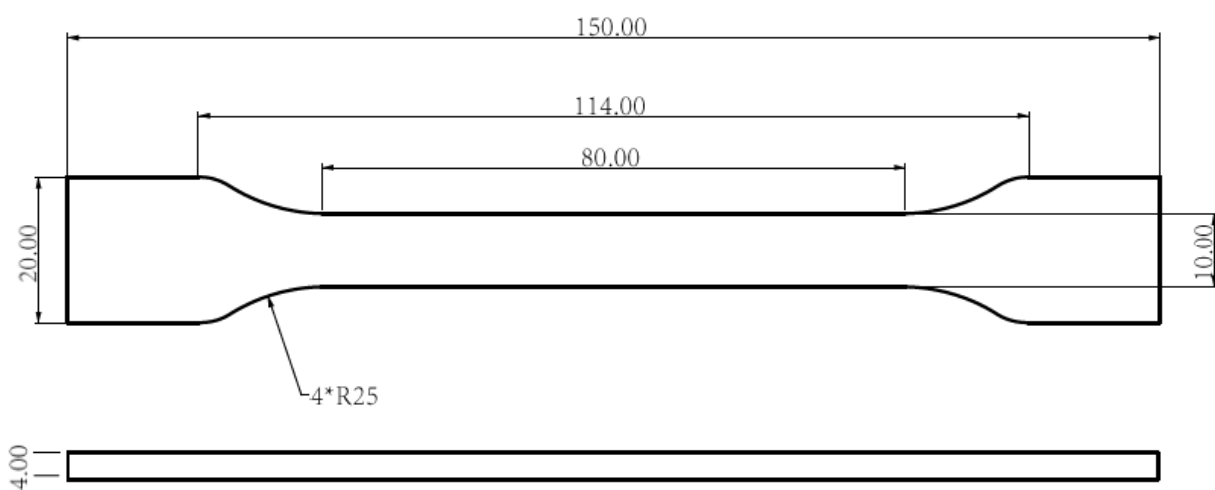
Kompozit KOMP_HEXA jest kompozit heksagonalne TPU ispune. Sastoji se od 10 slojeva, debljine po 0.4 mm. Udio ABS i TPU je jednak kao i u prethodnom kompozitu, 40 % ABS i 60 % TPU.



Slika 6.3. Shematski prikaz KOMP - HEXA

Čisti ABS uzorak se sastoji samo od slojeva materijala postavljenih pod kutovima od 45° i 135° .

Dimenzije ispitnog uzorka odnosno epruvete su standardne dimenzije ispitnih uzoraka prema standardu ISO 527 – 2 koji definira dimenzije ispitnih uzoraka materijala za vlačna ispitivanja.



Slika 6.4. Dimenzije ispitnih uzoraka prema standardu ISO 527 - 2

6.2 Opis eksperimentalnih postupaka i opreme

6.2.1 Opis 3D printera Raise3D Pro2 Plus i ispis ispitnih uzoraka

Raise3D Pro2 Plus je napredni 3D printer dizajniran za profesionalnu i industrijsku upotrebu. Ovaj printer je poznat po svojoj visokoj preciznosti, velikoj zapremini ispisa, te mogućnosti dvostrukog ekstrudiranja. Ove značajke omogućavaju izradu složenih geometrija i dijelova od više različitih materijala.

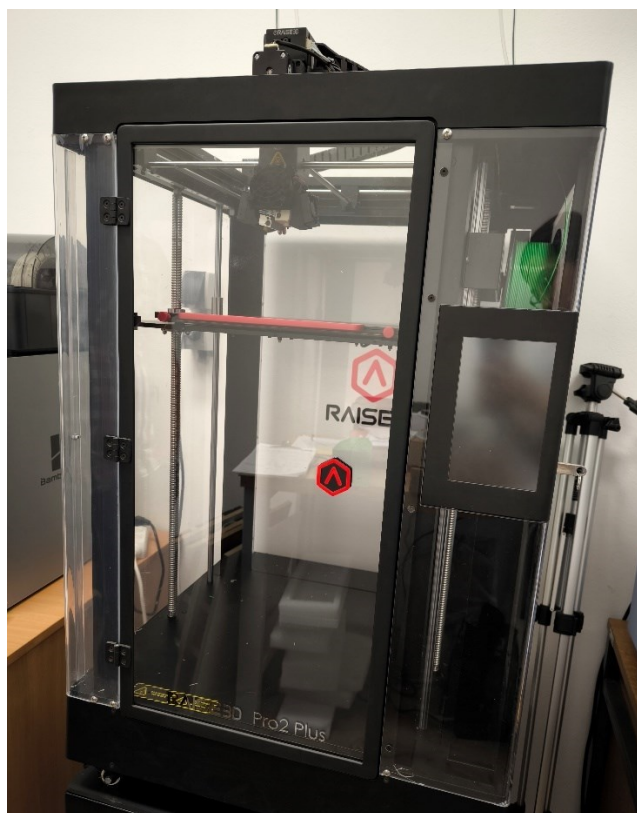
Raise3D Pro2 Plus printer omogućava izradu velikih dijelova zahvaljujući svojoj impresivnoj zapremini ispisa, koja doseže maksimalne dimenzije od 305 x 305 x 605 mm, omogućavajući korisnicima izradu velikih dijelova u jednom komadu.

Posebna prednost Raise3D Pro2 Plus printera je dvostruko ekstrudiranje, koje omogućava istovremeni ispis s dva različita materijala ili boje. Ova funkcija je osobito korisna za izradu kompozitnih dijelova i složenih struktura, povećavajući fleksibilnost u konstruiranju i proizvodnji.

Printer se također ističe visokom preciznošću, s mogućnošću podešavanja rezolucije slojeva od 0.01 do 0.25 mm. To omogućava vrlo detaljan ispis s glatkim površinama, što je idealno za izradu dijelova s visokim zahtjevima za točnošću i kvalitetom površine.

Raise3D Pro2 Plus je opremljen 7-inčnim dodirnim zaslonom osjetljivim na dodir, koji omogućava jednostavno upravljanje i praćenje procesa ispisa. Intuitivan kontrolni sustav čini rad s printerom učinkovitijim i pristupačnijim, omogućujući korisnicima brz pristup postavkama i informacijama o ispisu.

Konačno, printer je kompatibilan s širokim rasponom materijala, uključujući PLA, ABS, TPU, PETG, najlon, polikarbonat i mnoge druge. Široka kompatibilnost omogućava korisnicima izbor najprikladnijeg materijala za svoje projekte, ovisno o specifičnim zahtjevima i željenim svojstvima gotovog proizvoda.



Slika 6.5. 3D printer Raise3D Pro2 Plus

Prije nego što se započne ispis ispitnih uzoraka potrebno je izraditi 3D model samih ispitnih uzoraka u nekom od CAD softvera. U ovom slučaju ispitni uzorak je nacrtan po dimenzijama koje su dane u poglavlju 6.1.2. Model se zatim sprema u STL (eng. *Stereolithography*) formatu, koji je standard za 3D ispis. STL datoteka sadrži informacije o geometriji objekta kroz mrežu trokuta.

Nakon što je STL datoteka pripremljena, potrebno ju je uvesti u softver uz pomoć koje se generira programski kod (G – kod) gdje se nalaze svi najvažniji parametri za ispis poput uputa za kretanje ekstrudera, temperature, brzine ispisa i ostalih parametara. Softver korišten za postavljanje parametara ispisa je *Raise3D ideaMaker*.

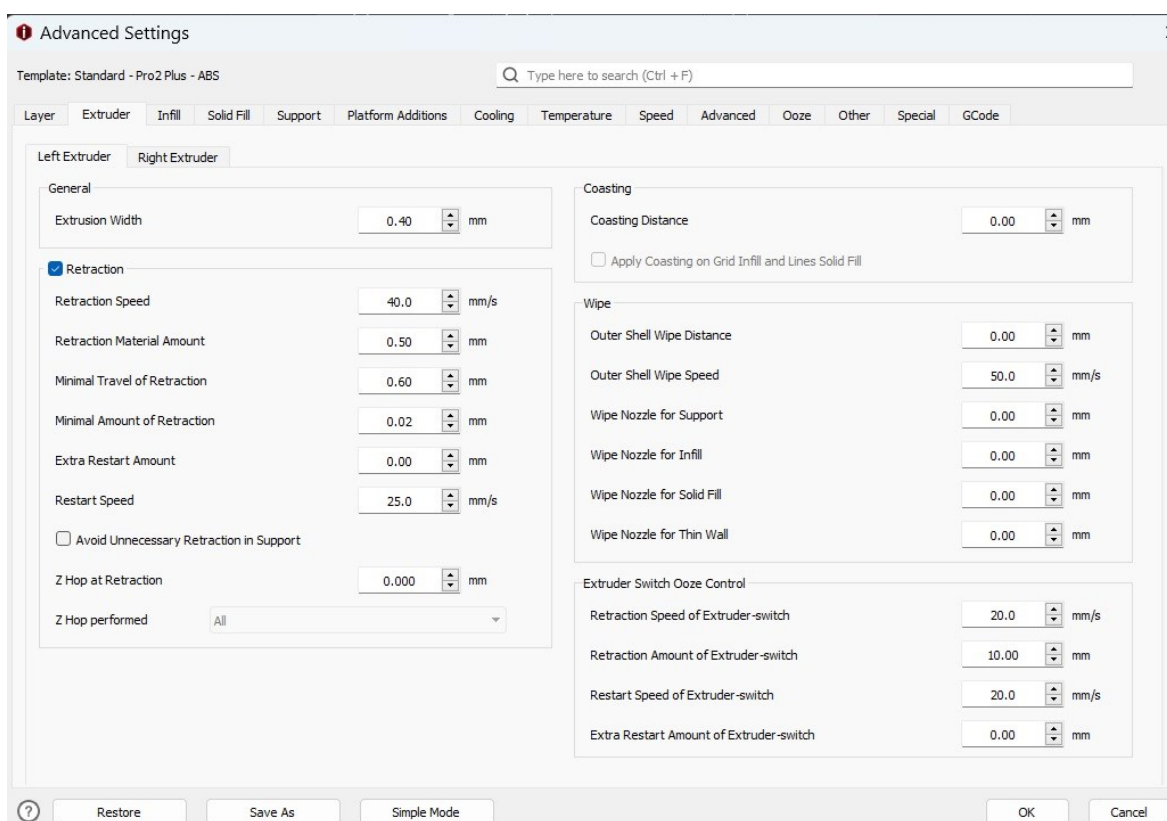
Parametri su prikazani na slici 6.6. i na slici 6.7. Širina ekstruzije odnosi se na širinu materijala koji izlazi iz mlaznice ekstrudera. Postavljena je na 0.40 mm, što je standardna vrijednost za većinu FDM/FFF 3D printera. Širina ekstruzije utječe na adheziju slojeva i ukupnu snagu ispisanog dijela.

Temperatura ekstruzije je ključna postavka koja određuje koliko će se materijal zagrijati prije nego što se ekstruzira kroz mlaznicu. Za ABS je postavljena na 255 °C, što omogućava pravilno taljenje i

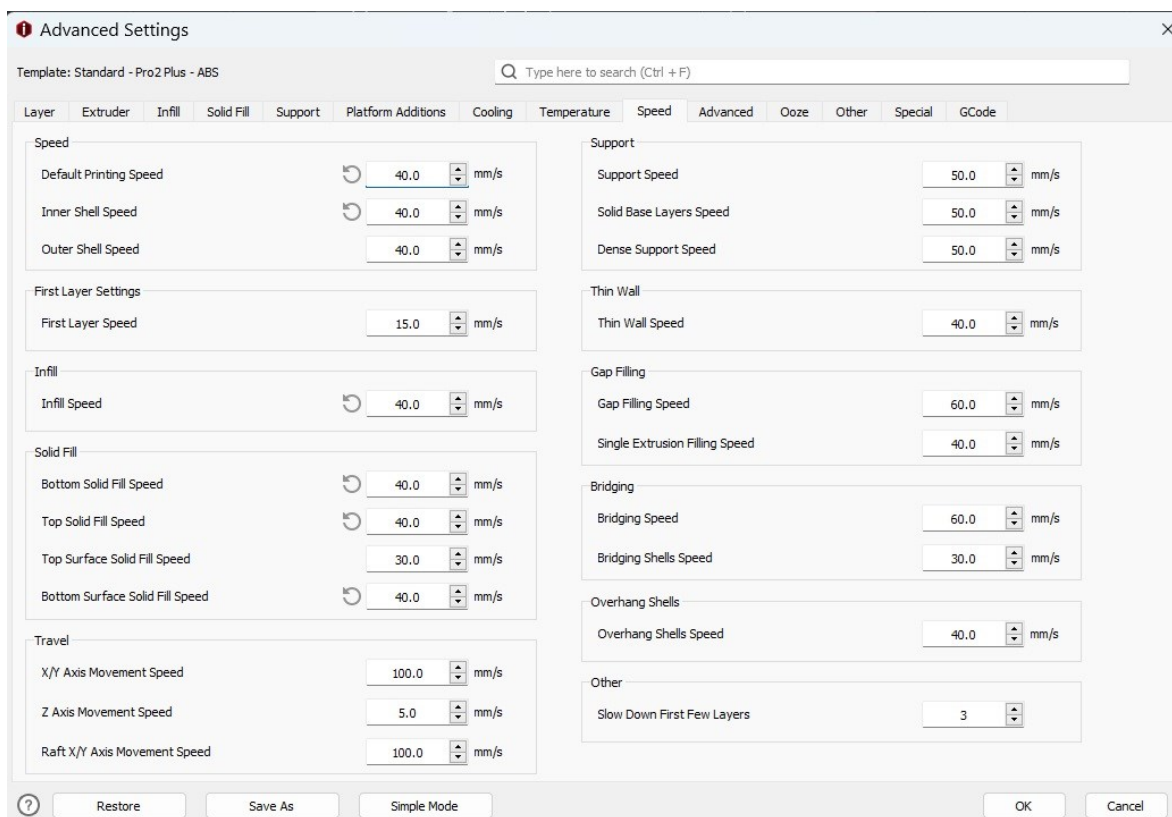
ekstruziju materijala. Za TPU je postavljena na 225 °C, što je optimalna temperatura za taj materijal kojom se postiže dobra adhezija slojeva bez degradacije materijala.

Zadana brzina ispisa od 40 mm/s koristi se za većinu ispisa, balansirajući između kvalitete i vremena ispisa. Veće brzine mogu skratiti vrijeme ispisa, ali mogu smanjiti kvalitetu površine i preciznost. Brzina povlačenja (eng. *retraction*) određuje koliko brzo se filament povlači iz mlaznice kako bi se spriječilo curenje materijala tijekom premještanja ekstrudera. Postavljena je na 40 mm/s, što smanjuje mogućnost stvaranja niti.

Brzinom ispisa unutarnje i vanjske školjke od 40 mm/s se osigurava konzistentna kvaliteta unutarnjih struktura i glatka površina dijela koji se printa. Brzina ispisa prvog sloja postavljena je na 15 mm/s kako bi se osigurala bolja kontrola ekstruzije i prijanjanje prvog sloja.



Slika 6.6. Parametri ispisa



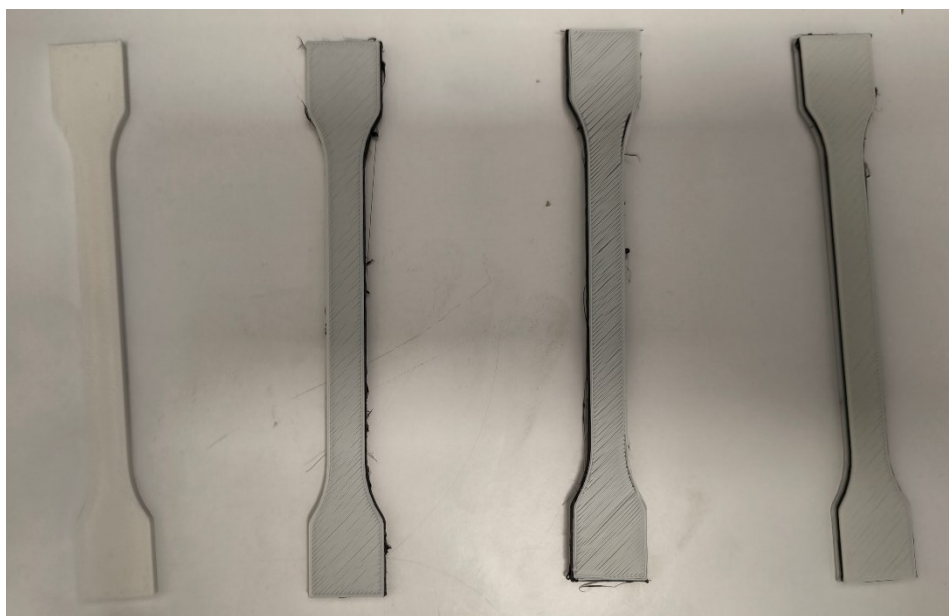
Slika 6.7. Parametri ispisa

Nakon postavljanja parametara, softver generira G – kod datoteku koja se prenosi na 3D printer putem SD kartice, USB – a ili Wi – Fi mreže.

Priprema samog 3D printera sastoji se od kalibracije i umetanja filamenata. Prije početka ispisa, potrebno je kalibrirati platformu za ispis kako bi se osigurala ravnomjerna visina slojeva. Raise3D Pro2 Plus koristi automatsku ili ručnu kalibraciju platforme. Filamenti (ABS i TPU) se umeću u odgovarajuće ekstrudere. Potrebno je osigurati da su ekstruderi čisti i spremni za rad.

Ispis započinje pokretanjem G-kod datoteke na 3D printeru putem kontrolnog panela. Raise3D Pro2 Plus koristi FFF (eng. *Fused Filament Fabrication*) tehnologiju koja omogućava taljenje i nanošenje materijala sloj po sloj. Tijekom ispisa, važno je nadzirati proces kako bi se osiguralo da nema problema poput pomicanja slojeva, nepravilnosti u ekstruziji ili zapinjanja filameta. Nakon završetka ispisa, uzorci se pažljivo uklanjaju s platforme kako bi se izbjeglo oštećenje. Potrebno je koristiti odgovarajuće alate za odvajanje uzoraka od podloge. Uzorci se prvo pregledavaju vizualno kako bi se provjerila kvaliteta površine, točnost slojeva i prisutnost eventualnih defekata. Dimenzije uzoraka

mjere se koristeći kalibre ili 3D skenere kako bi se osigurala točnost ispisa prema crtežu. Na slici 6.8 prikazani su isprintani ispitni uzorci sve četiri vrste materijala.



Slika 6.8. Isprintani ispitni uzorci, s lijeva na desno: čisti ABS, KOMP-1, KOMP-2, KOMP-HEXA

6.2.2 Opis vlačnog ispitivanja na kidalici Shimadzu AGS – X i rezultati ispitivanja

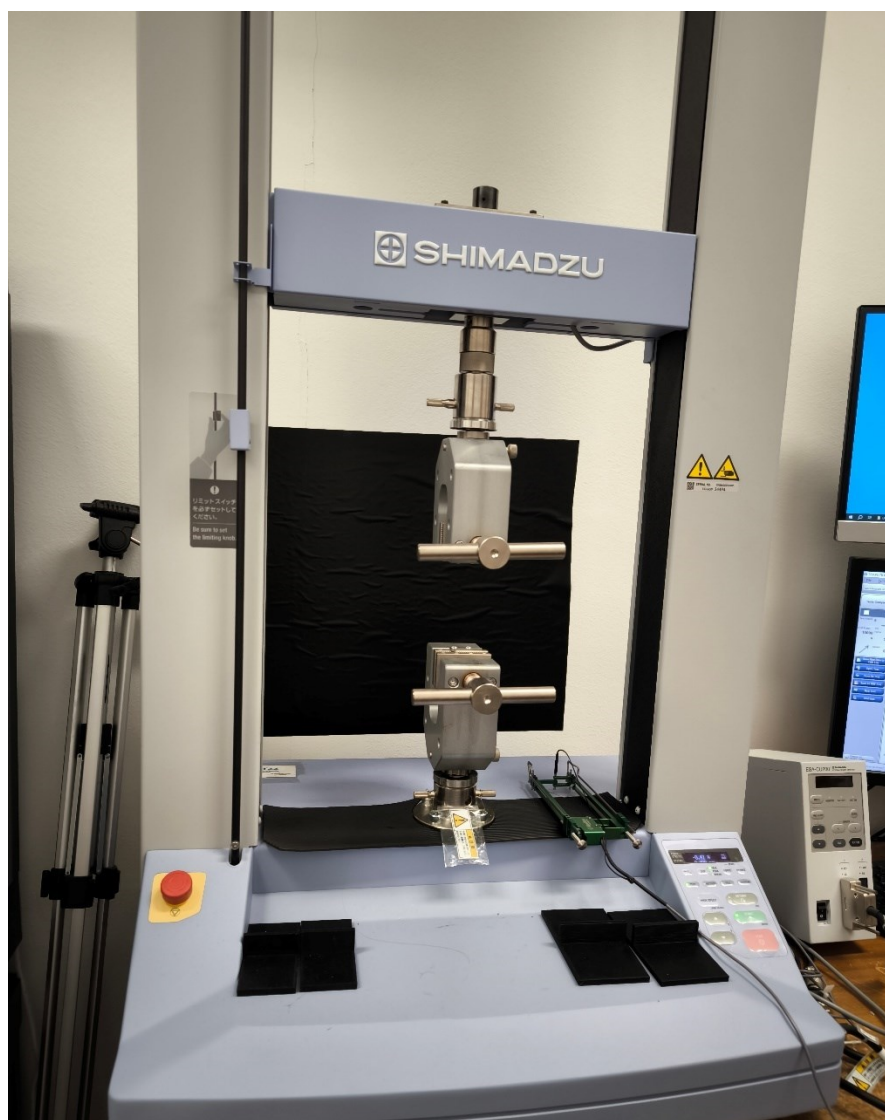
Kidalica Shimadzu AGS - X je univerzalni uređaj za vlačna ispitivanja, dizajniran za precizno mjerenje mehaničkih svojstava materijala. Ova kidalica je poznata po svojoj visokoj preciznosti, pouzdanosti i jednostavnosti korištenja. Neke od specifikacija kidalice prikazane su u tablici 6.4.

Tablica 6.4. Tehničke specifikacije kidalice Shimadzu AGS - X

Specifikacija	Vrijednost
Maksimalna sila	10 kN
Točnost mjerenja sile	± 0.5%
Raspon brzine kretanja	0.001 - 1000 mm/min
Maksimalno izduženje	1000 mm
Tip kontrole	Digitalna kontrola sa zatvorenim petljom (eng. <i>Closed – loop</i>)
Softver	TRAPEZIUMX

Prije svakog ispitivanja, potrebno je kalibrirati kidalicu kako bi se osigurala točnost mjerenja. To se radi pomoću kalibracijskog utega koji se postavlja na uređaj, a softver TRAPEZIUMX provodi kalibraciju automatski. U softveru se odabire opcija „Calibration“ i slijede se upute za postavljanje kalibracijskog utega i pokretanje kalibracije.

Uzorak se postavlja između čeljusti kidalice. Posebnu pažnju je nužno obratiti na centriranje uzorka kako bi se izbjegle ekscentrične sile koje mogu utjecati na rezultate ispitivanja. Prilikom stezanja čeljusti, također se treba osigurati da je uzorak čvrsto uhvaćen kako bi se spriječilo klizanje tijekom ispitivanja. U softveru TRAPEZIUMX odabire se opcija „Setup Specimen“ i unose se podatci o dimenzijama i materijalu ispitnog uzorka.

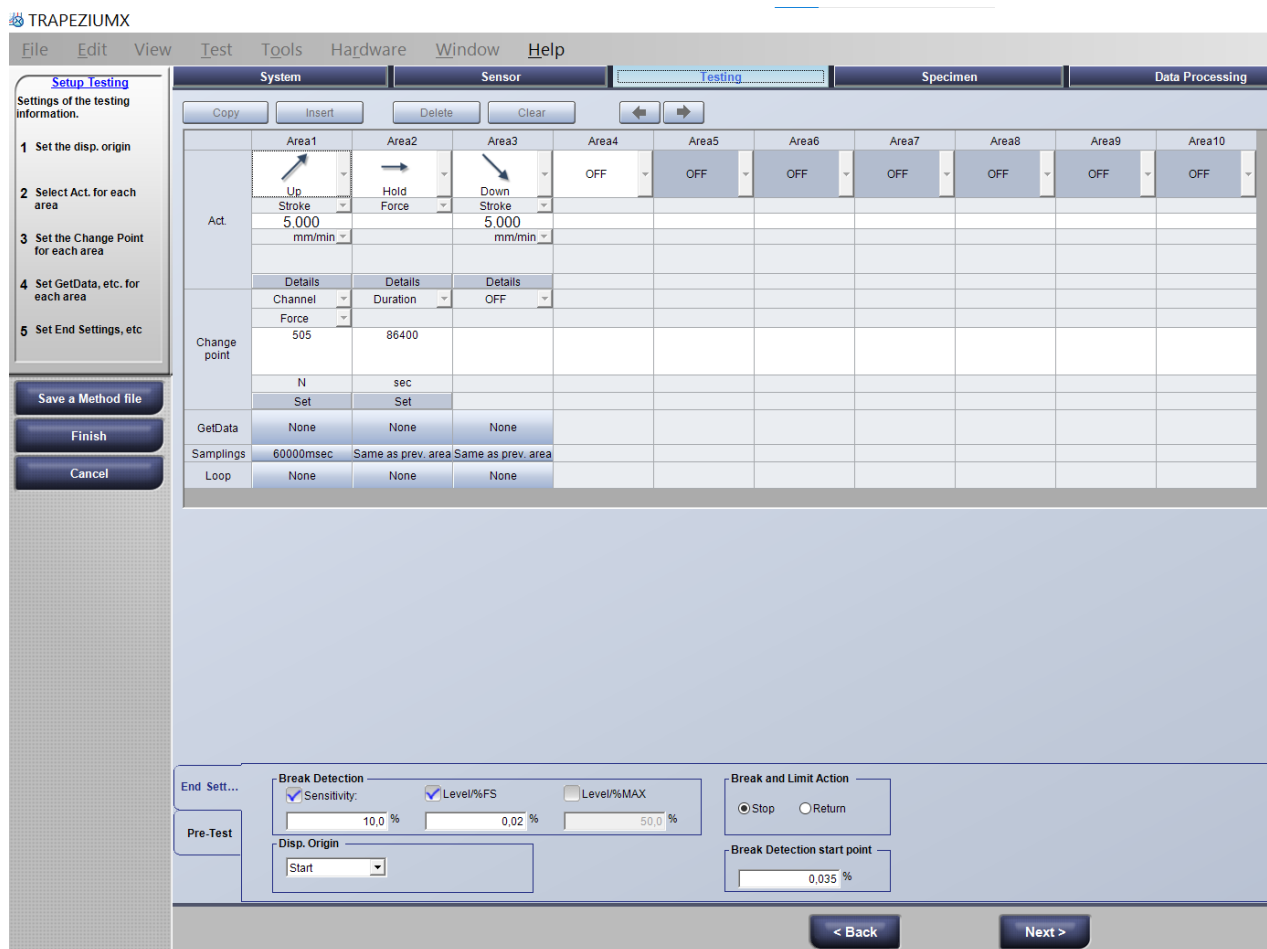


Slika 6.9. Kidalica Shimadzu AGS - X

Postupak vlačnog ispitivanja na kidalici sastoji se od tri faze: postavljanje parametara ispitivanja, pokretanje ispitivanja i analiza rezultata. U softveru TRAPEZIUMX odabire se opcija „Test Setup“. Unose se potrebni parametri kao što su:

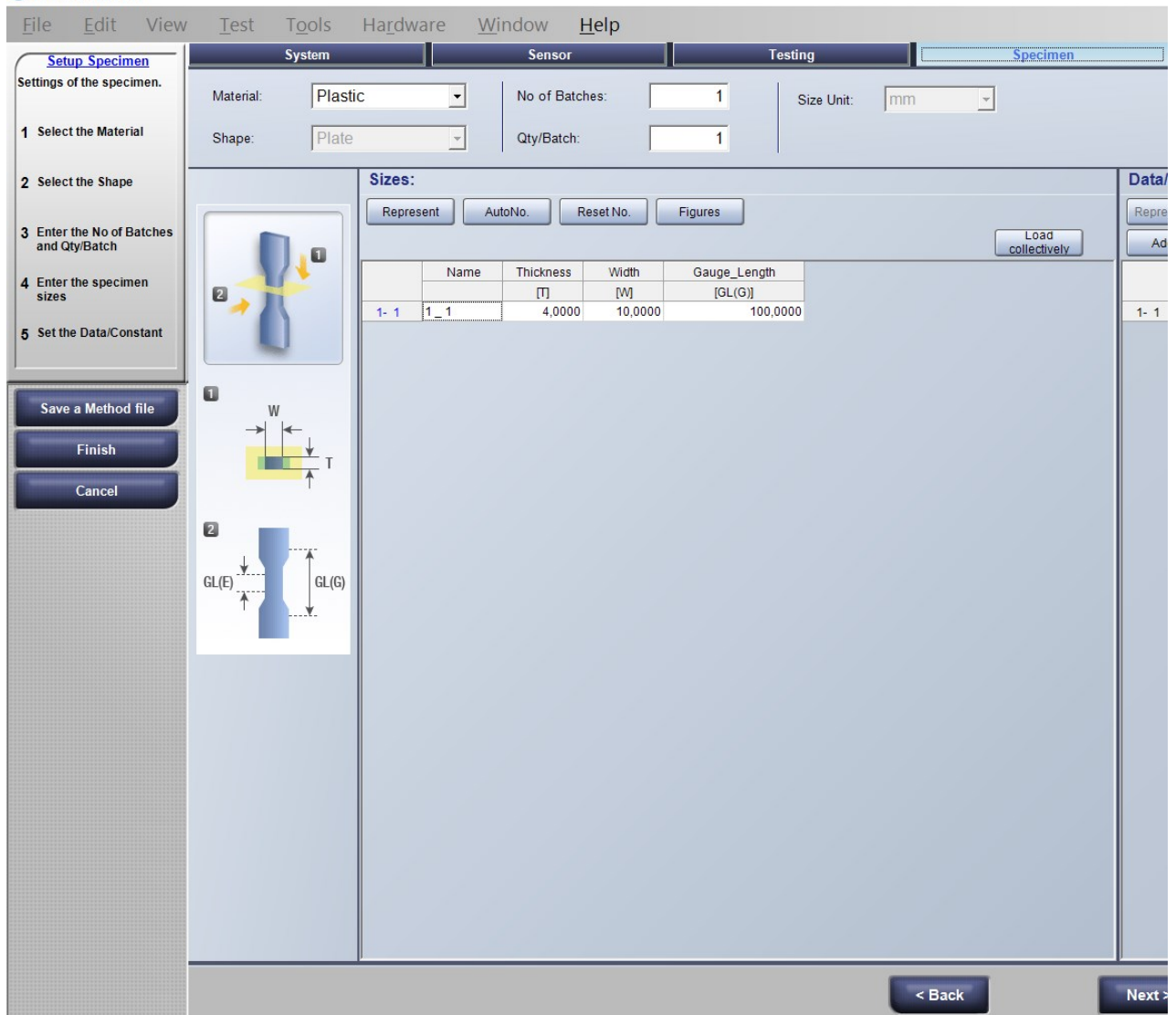
- brzina kretanja: postavljena na 5 mm/min za ovo ispitivanje.
- maksimalna sila: 10 kN
- tip ispitivanja: vlačno ispitivanje (eng. *Tensile Testing*)
- mjerne jedinice: odabir odgovarajuće jedinice za silu, izduženje i naprezanje.

Na slici 6.10. prikazano je okno softvera TrapeziumX gdje su postavljeni parametri testiranja koji su gore navedeni.



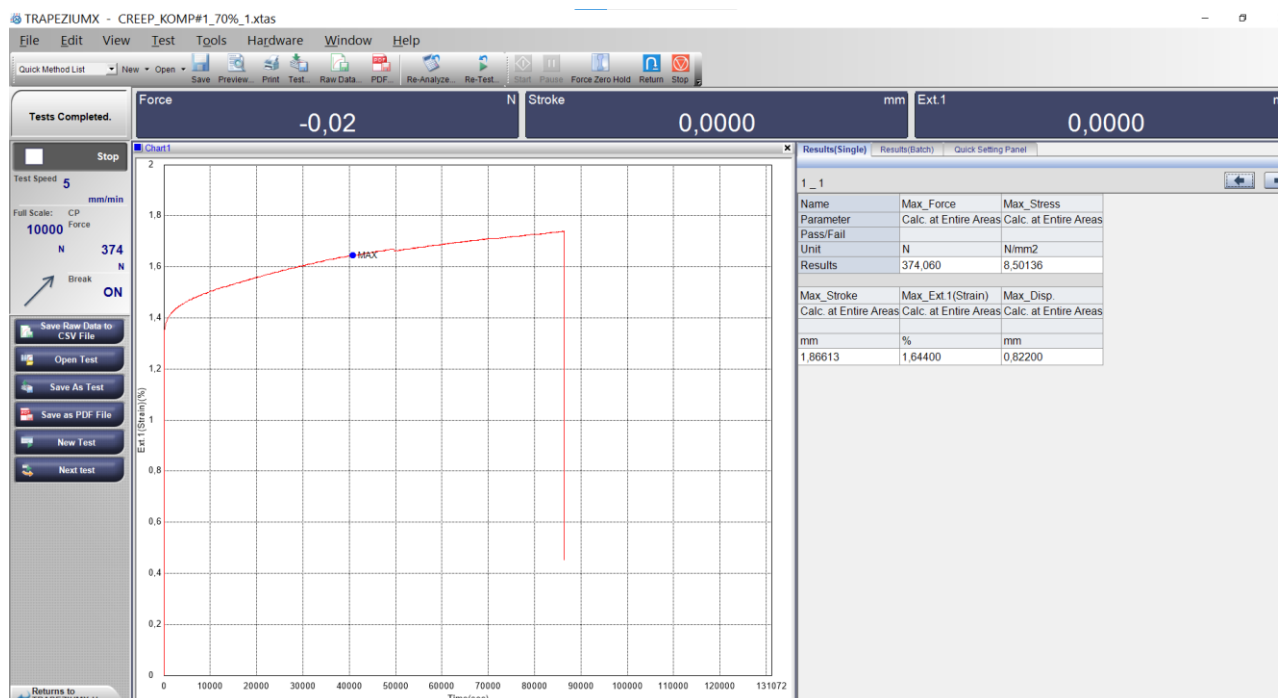
Slika 6.10. Postavljanje parametara testiranja u oknu softvera TrapeziumX

Na slici 6.11 prikazane su karakteristike ispitnog uzorka.



Slika 6.11. Karakteristike ispitnog uzorka

Nakon što su parametri postavljeni, ispitivanje započinje klikom na „Start Test“. Kidalica će automatski početi primjenjivati silu na uzorak dok ne dođe do loma ili do postizanja maksimalne sile. Tijekom ispitivanja, softver će kontinuirano bilježiti podatke o sili i produljenju uz pomoć senzora. Na slici 6.12 su prikazani dobiveni rezultati za KOMP_1 kao primjer.



Slika 6.12. Sučelje rezultata ispitivanja

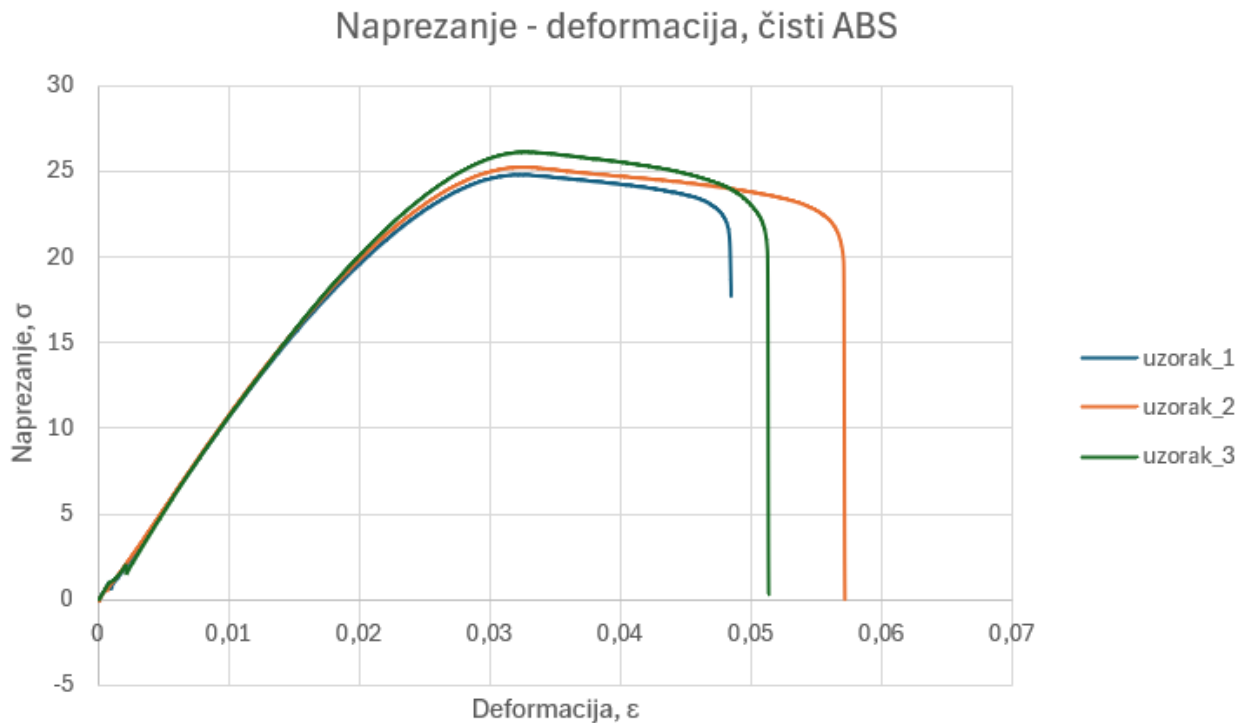
Nakon završetka ispitivanja, podaci se analiziraju pomoću softvera TRAPEZIUMX. Grafikoni sile i izduženja prikazuju se na ekranu, a korisnik može pregledavati maksimalne vrijednosti, točke prekida i druge ključne podatke. Rezultati se mogu spremiti u različitim formatima za daljnju analizu ili izvještavanje.

Obzirom da cilj samog rada nije dobiti rezultate vlačnog ispitivanja, već dobivene rezultate iskoristiti za modeliranje puzanja, dobiveni rezultati će se prikazati tablično u tablici 6.5. i kao dijagrami naprezanje deformacija ($\sigma - \varepsilon$).

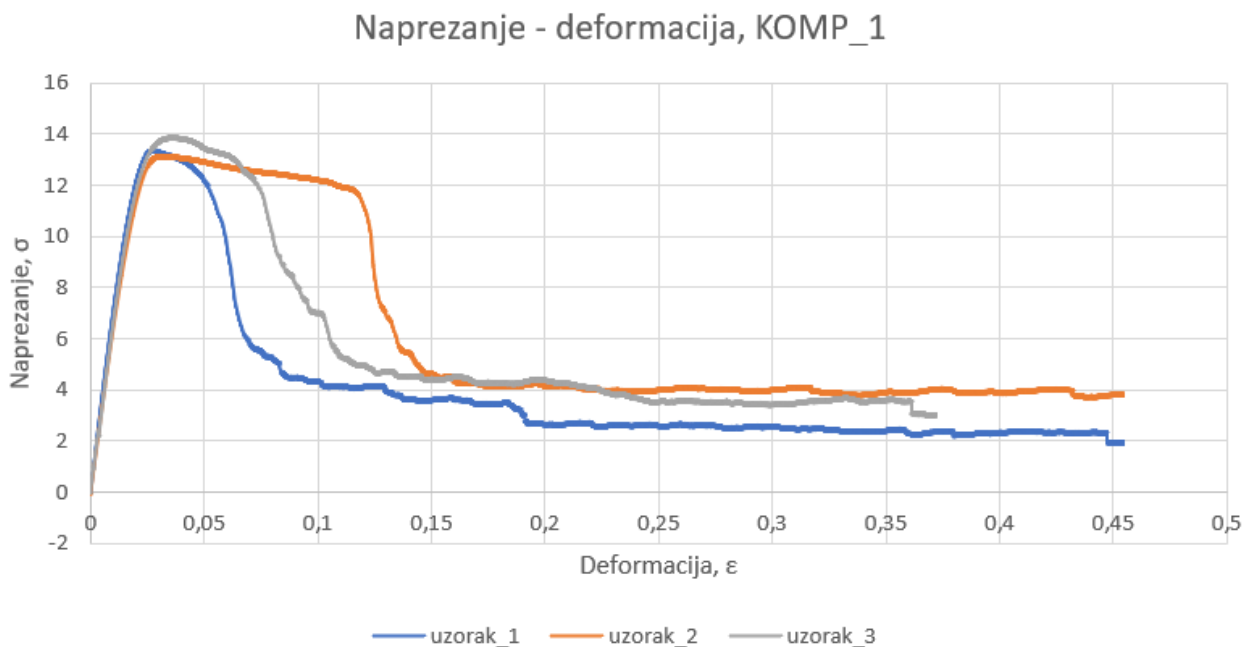
Tablica 6.5. Rezultati vlačnog ispitivanja za sve uzorke

	Max. sila Uzorak_1:	Max. sila Uzorak_2:	Max. sila Uzorak_3:	Max. sila (N)	50% max. sile	70% max. sile	90% max. sile
ČISTI ABS	991,4 N	1009,4 N	1044 N	1010	505	707	909
KOMP_#1	534 N	525 N	554 N	534	267	374	480
KOMP_#2	596 N	586 N	-	596	298	417	536
KOMP_HEXA	437 N	483 N	-	483	241	338	435

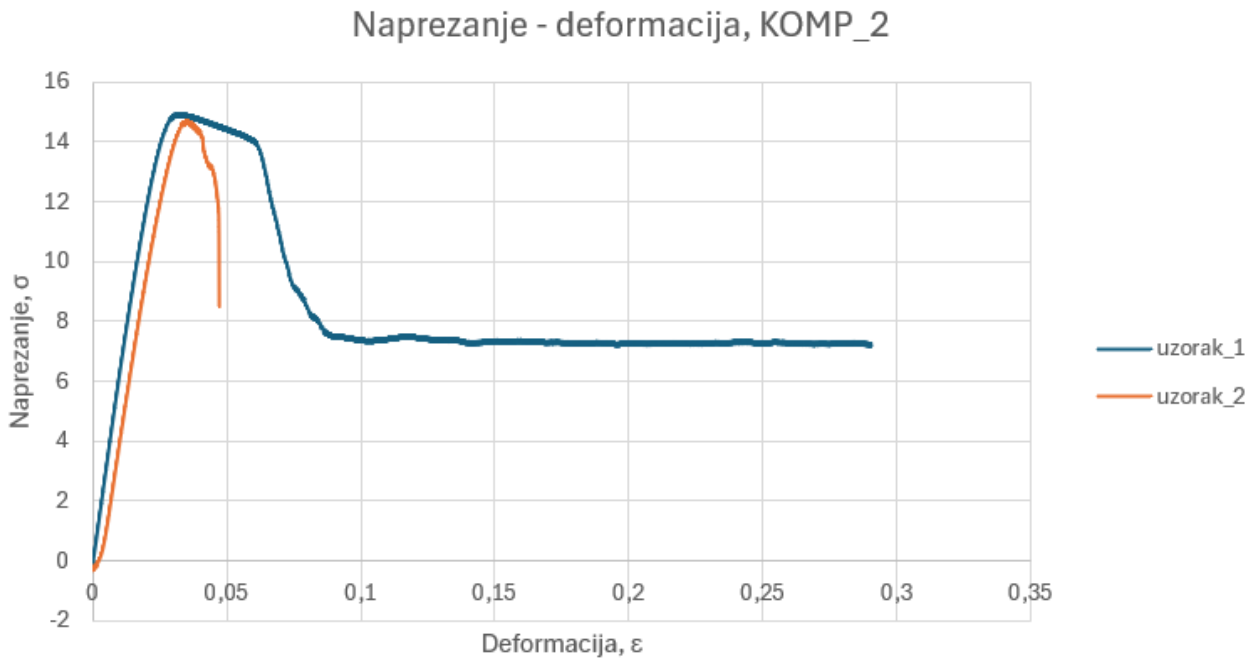
Maksimalna sila za čisti ABS uzeta je kao približna sila aritmetičke sredine svih triju uzoraka, dok je za ostale materijala uzeta maksimalna postignuta sila. Uzorci za KOMP_2 i KOMP_HEXa su bili prekrhki i nisu uzeti u daljnje razmatranje.



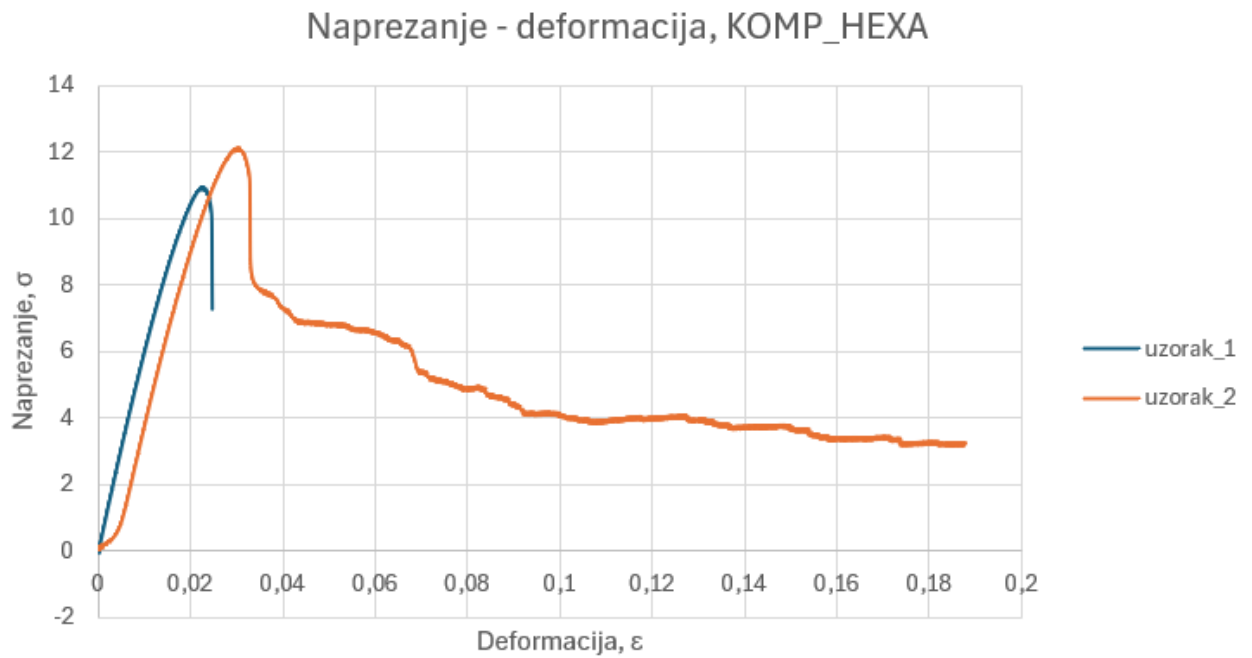
Slika 6.13. $\sigma - \epsilon$ dijagram za sva tri uzorka čistog ABS - a



Slika 6.14. $\sigma - \epsilon$ dijagram za sva tri uzorka KOMP-1



Slika 6.15. $\sigma - \epsilon$ dijagram za dva uzorka KOMP-2



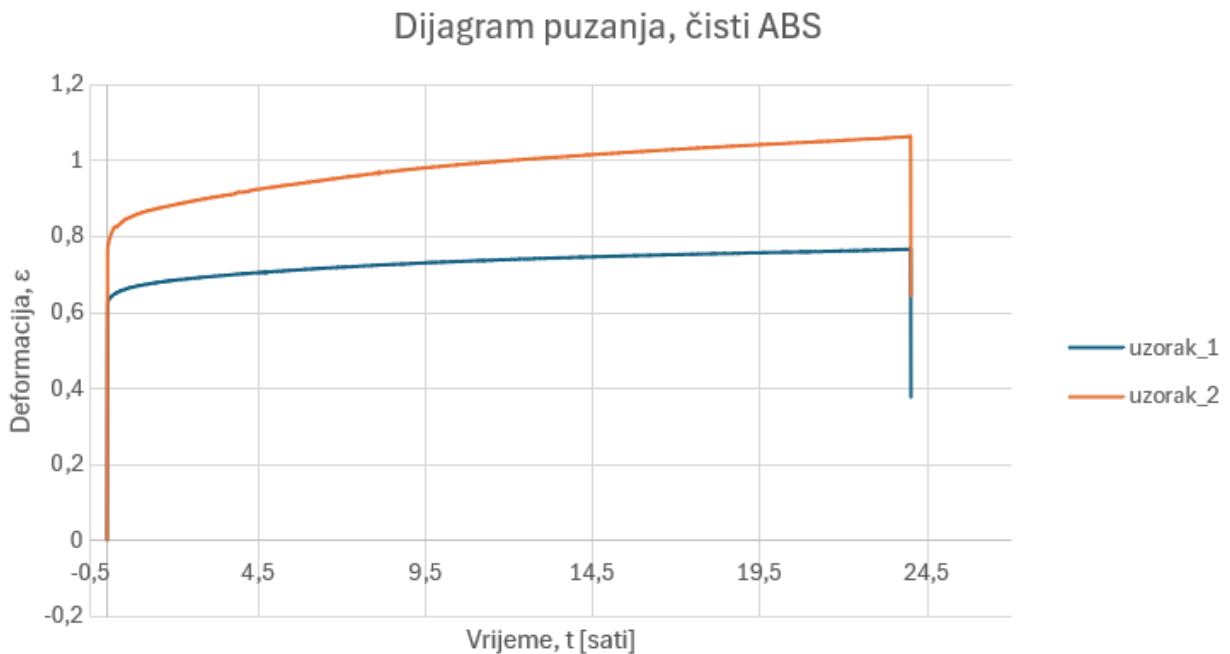
Slika 6.16. $\sigma - \epsilon$ dijagram za dva uzorka KOMP-HEXA

7. EKSPERIMENTALNI PODACI ISPITIVANJA PUZANJA

U ovom poglavlju razmatrat će se eksperimentalno dobiveni podaci ispitivanja na puzanje, prethodno objašnjenih ispitnih uzoraka. Nakon provedenog vlačnog ispitivanja dobivene su vrijednosti maksimalnog opterećenja (sile) koje su ispitni uzorci laminiranih polimera podnijeli. Svi ispitni uzorci su opterećeni sa 70% opterećenja maksimalno postignute sile vlačnim ispitivanjem.

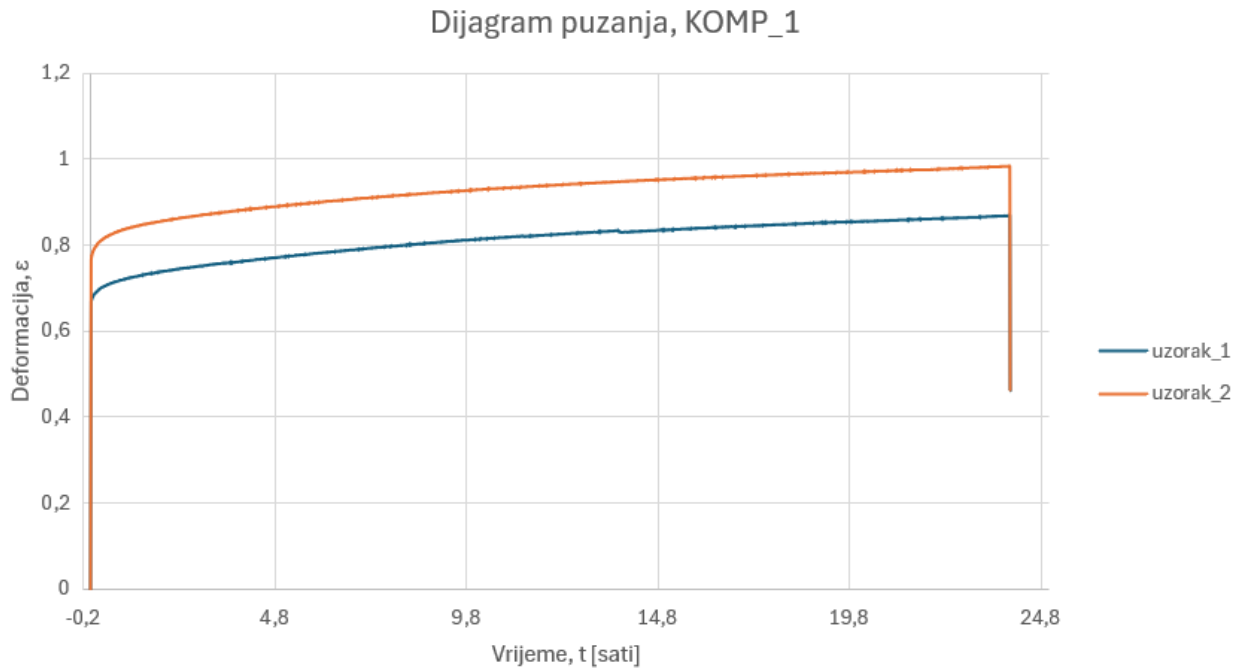
Postupak ispitivanja puzanjem se ne razlikuje puno od postupka vlačnog ispitivanja. Priprema samog ispitnog uzorka i njegovo pozicioniranje je jednako. Najveća razlika jest upravo opterećenje koje će u ovom slučaju iznositi 70% maksimalne sile koju je materijal podnio vlačnim ispitivanjem. Ovaj kriterij je uzet zbog realnih rezultata samog eksperimenta koji će se kasnije moći iskoristiti za modeliranje puzanja. U prethodnom poglavlju je za svaki ispitni uzorak izračunata maksimalna sila u tablici 6.3. Za sve materijale u obzir su uzeta samo dva ispitna uzorka zbog lakše prilagodbe modela i ekonomičnosti.

Prvo će biti prikazani eksperimentalni rezultati za sve ispitne uzorke u obliku krivulje puzanja materijala.

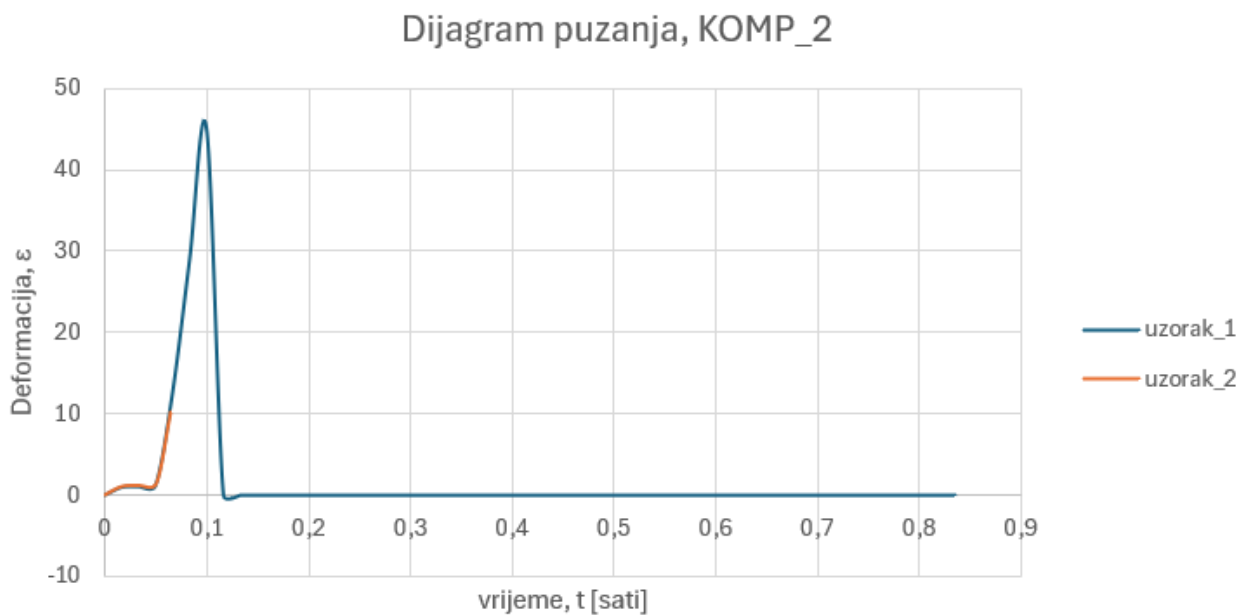


Slika 7.1. Dijagram puzanja za čisti ABS pod opterećenjem od 70% maksimalne sile

Na slici 7.1 prikazan je dijagram puzanja za dva ispitna uzorka čistog ABS – a. Vidljivo je ispitnim uzorcima trebalo čak 24 sata do loma. Ispitni uzorak_2 je postigao nešto veće produljenje (za 0,2 mm).

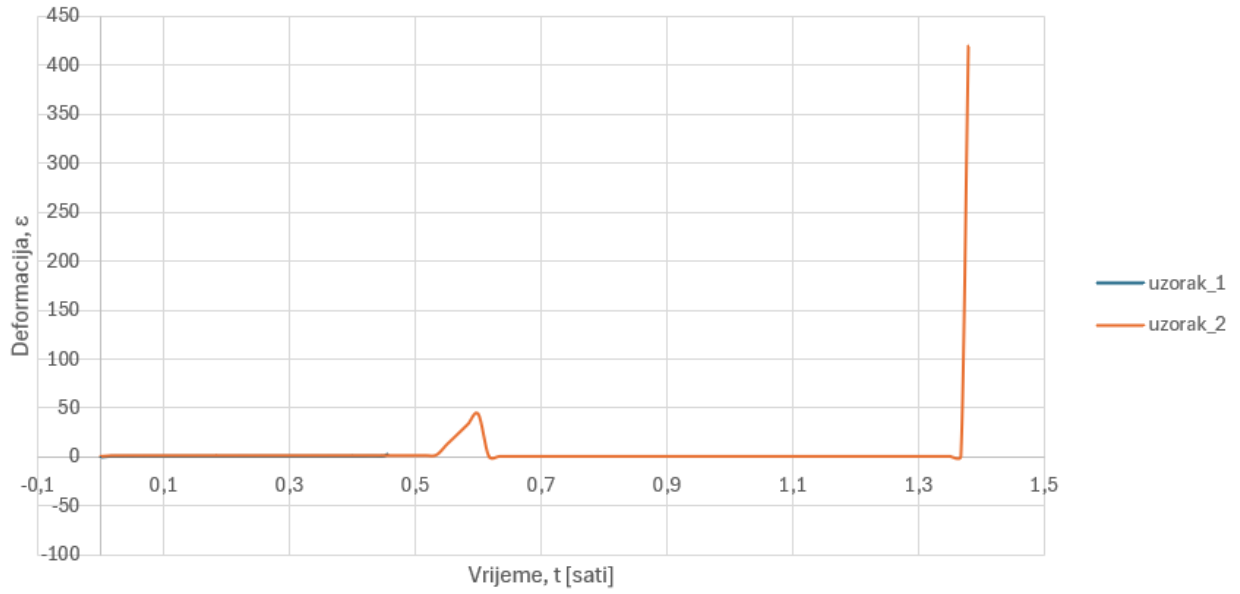


Slika 7.2. Dijagram puzanja za KOMP-1 pod opterećenjem od 70% maksimalne sile



Slika 7.3. Dijagram puzanja za KOMP-2 pod opterećenjem od 70% maksimalne sile

Dijagram puzanja, KOMP_HEXA



Slika 7.4. Dijagram puzanja za KOMP-HEXA pod opterećenjem od 70% maksimalne sile

8. VALIDACIJA NORTON – BAILEY MODELA POMOĆU DOBIVENIH EKSPERIMENTALNIH PODATAKA

8.1 Uvod u validaciju podataka

8.1.1 Teorijski opis postupka u programu Excel

Validacija modela je ključan korak u svakom znanstvenom istraživanju, posebno u području znanosti o materijalima. U ovom poglavlju fokus će biti na validaciji Norton-Bailey modela puzanja polimernih uzoraka koristeći eksperimentalne podatke dobivene tijekom vlačnog ispitivanja.

Norton-Bailey model je poznat po svojoj sposobnosti da predvidi dugotrajno ponašanje materijala pod konstantnim opterećenjem, posebno u kontekstu puzanja. Model se temelji na parametrima koji opisuju kako se materijal deformira tijekom vremena pod utjecajem stalnog naprezanja. Parametri modela uključuju konstantu a , eksponent naprezanja b i eksponent vremena d .

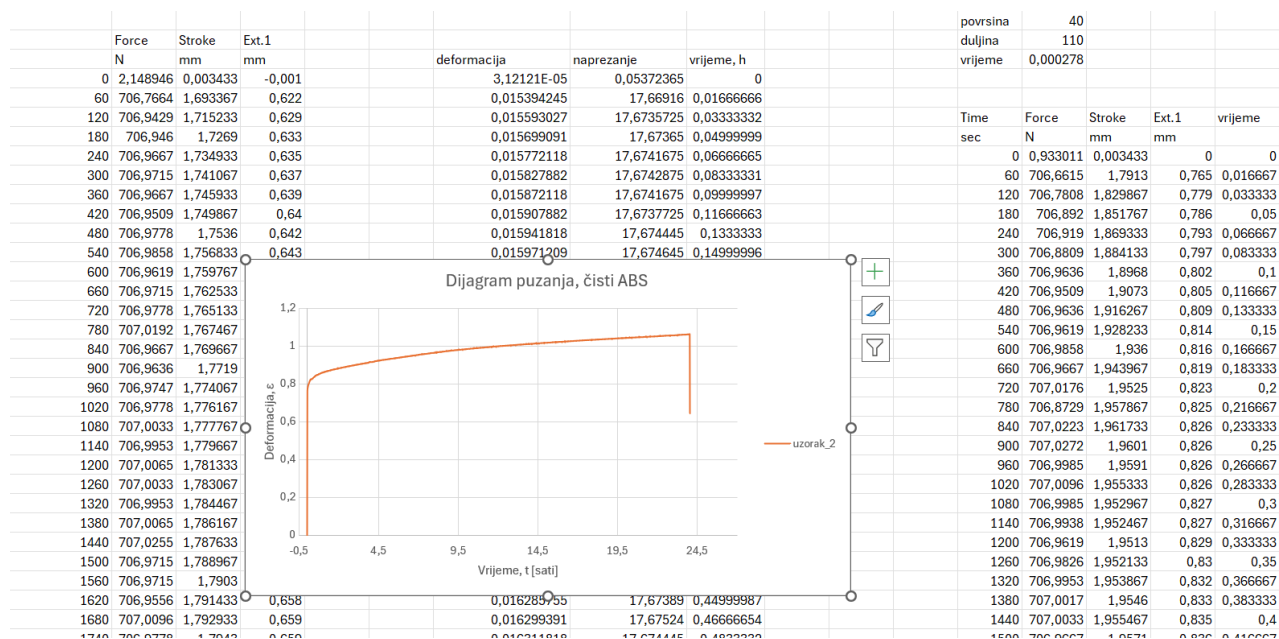
Kako bi se osigurala točnost modela i njegova primjenjivost na stvarne materijale, koristit će se eksperimentalni podatci dobiveni vlačnim ispitivanjem. Eksperimentalni podaci pružaju stvarne vrijednosti deformacija tijekom vremena, koje se zatim uspoređuju s vrijednostima predviđenim Norton – Bailey modelom. Proces validacije uključuje prilagodbu modela eksperimentalnim podacima, procjenu rezidualnih razlika i konačno, optimizaciju modelskih parametara kako bi se postigla najbolja moguća usklađenost.

Cilj ovog poglavlja je provjeriti točnost Norton-Bailey modela u predviđanju puzanja polimernih uzoraka, posebice onih izrađenih od ABS i TPU materijala, te kombiniranih kompozita. Kroz detaljnu analizu i prilagodbu modelskih parametara nastojat će se postići visok stupanj korelacije između modeliranih i eksperimentalnih podataka.

Svi podaci su uneseni u proračunski softver Excel. Prikaz primjera proračuna je prikazan na slici 8.1. Unutar Excela korišten je poseban rješavač za optimizaciju parametara puzanja. Nakon optimizacije, dobiveni su grafovi na kojima su prikazane eksperimentalne krivulje puzanja i Norton – Bailey

krivulje puzanja. U tablici 7.1. navedeni su referentni ispitni uzorci i prikazan je dijagram puzanja spomenutih uzoraka zbog jasnije predodžbe rezultata.

Solver je moćan dodatak u Microsoft Excelu koji omogućuje rješavanje problema optimizacije. Koristi se za pronalaženje optimalnih vrijednosti varijabli koje maksimiziraju ili minimiziraju funkciju cilja, uzimajući u obzir zadana ograničenja. U kontekstu znanstvenih istraživanja i inženjerskih analiza, Solver je izuzetno koristan alat za prilagodbu modelskih parametara kako bi se postigla najbolja usklađenost s eksperimentalnim podacima. Unutar ovog diplomskog rada rješavač je korišten za minimiziranje reziduala. Reziduali su razlika između eksperimentalne vrijednosti (stvarno dobivenog podatka eksperimentom) i vrijednosti predviđene modelom. Koriste se u ovom slučaju za procjenu točnosti samo modela. Što su reziduali manji, to je procjena bolja.



Slika 8.1. Validacija modela uz pomoć proračunskog softvera Excel

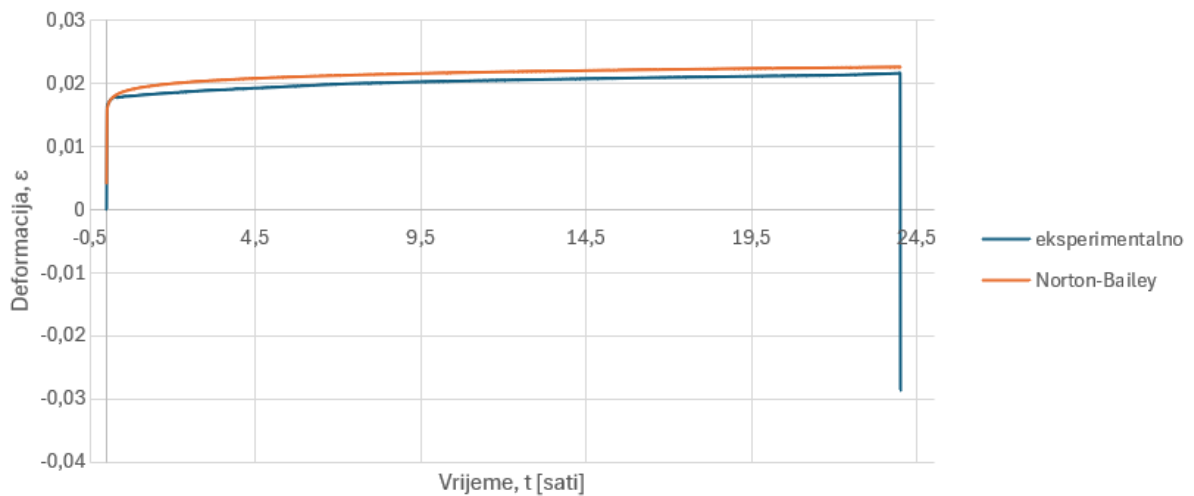
Tablica 7.1. Relevantni uzorci i njihovi dijagrami puzanja

<p>Čisti ABS_uzorak_2</p>	<p>Dijagram puzanja, čisti ABS</p>
<p>KOMP_1_uzorak_2</p>	<p>Dijagram puzanja, KOMP_1</p>
<p>KOMP_2_uzorak_1</p>	<p>Dijagram puzanja, KOMP_2</p>
<p>KOMP_HEXA_uzorak_1</p>	<p>Dijagram puzanja, KOMP_HEXA</p>

8.1.2 Prikaz eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih Norton – Bailey modelom puzanja

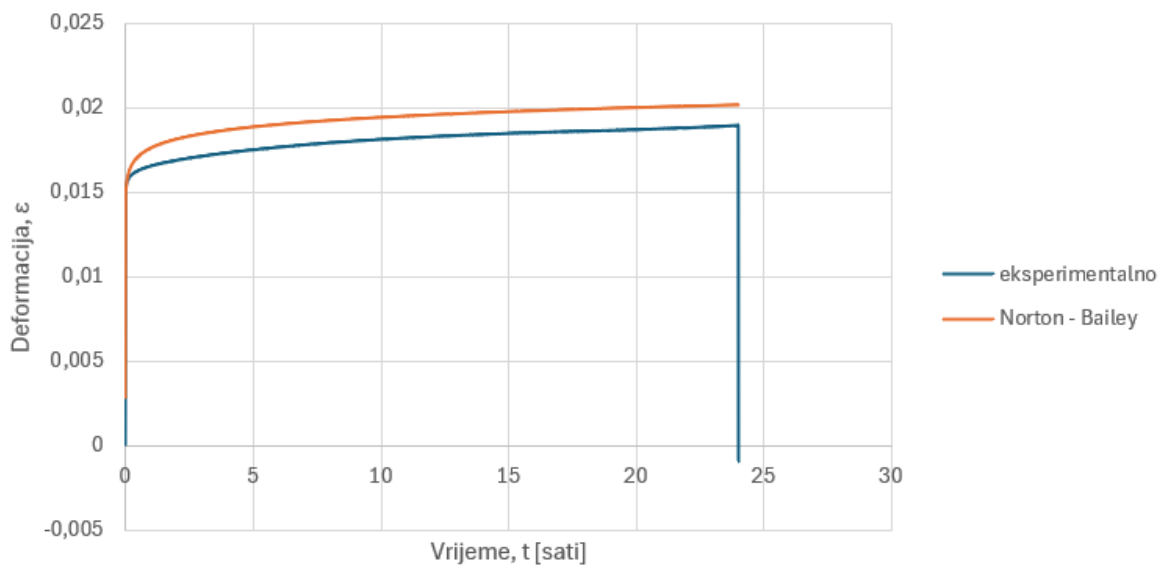
Na slikama 8.1 do 8.4 su prikazani dijagrami validacije eksperimentalno dobivenih rezultata puzanja Norton – Baileyjevim modelom.

Dijagram puzanja za čisti ABS uzorak pri 70% opterećenja



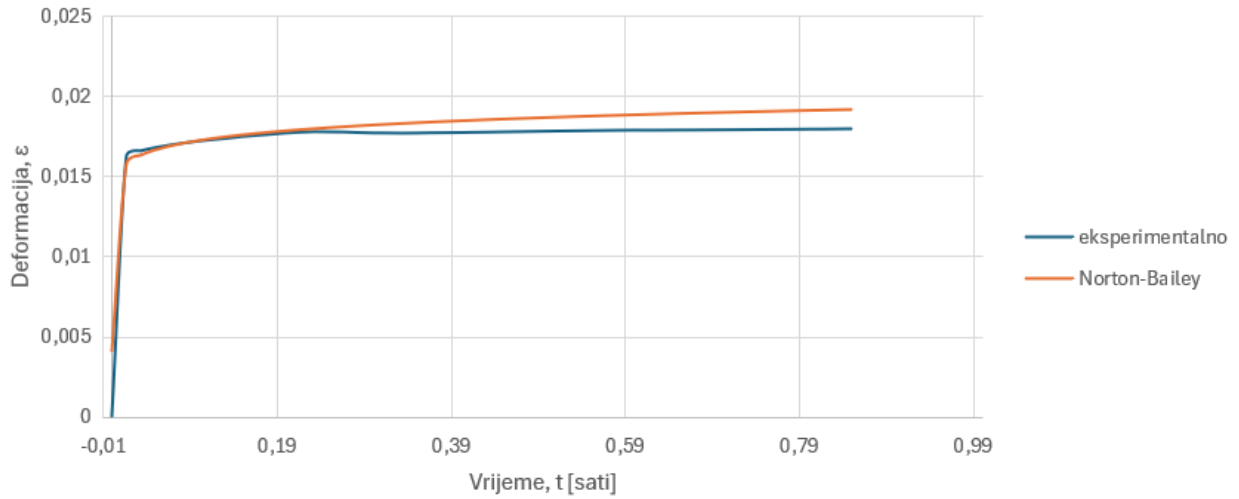
Slika 8.1. Dijagram puzanja za čisti ABS uzorak, validacija eksperimentalnih rješenja, uzorak-2

Dijagram puzanja za KOMP_1 uzorak pri 70% opterećenja



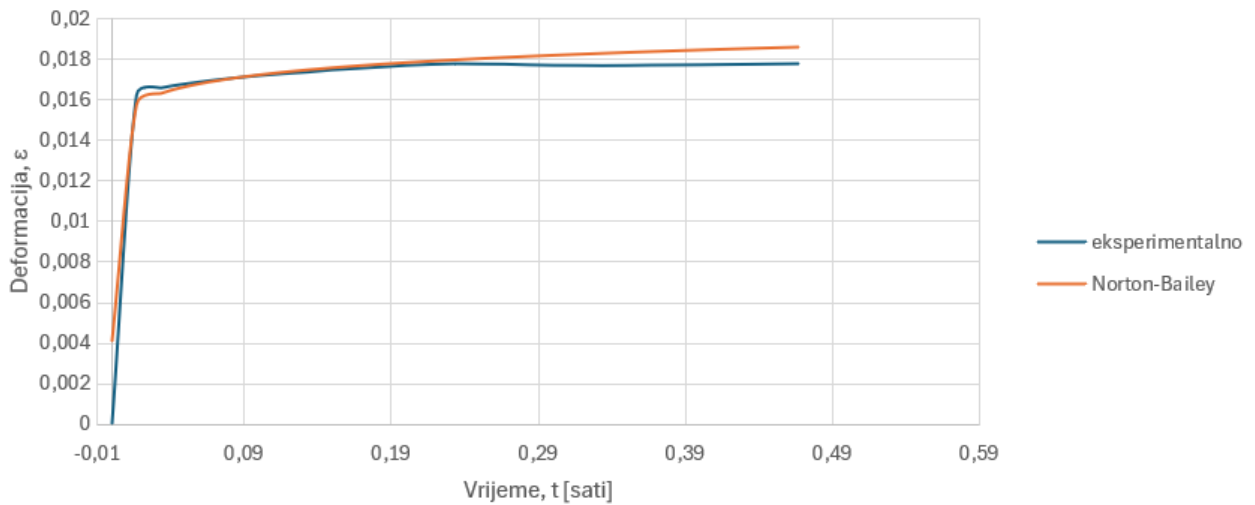
Slika 8.2. Dijagram puzanja za čisti ABS uzorak, validacija eksperimentalnih rješenja, uzorak-2

Dijagram puzanja za KOMP_2 uzorak pri 70% opterećenja



Slika 8.3. Dijagram puzanja za KOMP-2 uzorak, validacija eksperimentalnih rješenja, uzorak-1

Dijagram puzanja za KOMP_HEXA uzorak pri 70% opterećenja



Slika 8.4. Dijagram puzanja za KOMP-HEXA uzorak, validacija eksperimentalnih rješenja, uzorak-1

9. REZULTATI I DISKUSIJA

9.1 Usporedba eksperimentalnih rezultata i Norton – Bailey modela

U ovom poglavlju analizirat će se podatci dobiveni eksperimentalnim ispitivanjima te će ih se usporediti s pretpostavkama dobivenim pomoću Norton – Bailey modela. Usporedbom će se procijeniti točnost i pouzdanost modela u predviđanju dugoročnog ponašanja materijala pod opterećenjem. Norton – Bailey model koristi tri ključna parametra (a , b , d) za predikciju deformacije tijekom vremena pod konstantnim opterećenjem. Početne vrijednosti za ove parametre su prilagođene na temelju eksperimentalnih podataka.

9.1.1 Rezultati za čisti ABS

Kao što je prikazano u poglavlju 8.1.2 eksperimentalni podaci pokazuju značajnu deformaciju tijekom vremena pod konstantnim opterećenjem. Početna deformacija je brza, nakon čega slijedi stabilnije puzanje materijala u trajanju nešto više od 24 sata. Norton – Bailey model predviđa početnu brzu deformaciju, ali s tendencijom da precjenjuje dugoročne deformacije. Eksperimentalni podaci i model pokazuju sličan trend u početnoj fazi. Međutim, model precjenjuje dugoročne deformacije, što sugerira potrebu za dodatnom kalibracijom parametara modela. Početna deformacija iznosila je 0.01628, a nakon 600 sekundi deformacija je narasla na 0.01760. Maksimalna izmjerena sila bila je 706.9858 N. Vrijednost reziduala između eksperimentalnih i modelskih podataka na 600 sekundi iznosila je 0.00181.

Podatci o parametrima prikazani su u tablici 8.1.

Tablica 8.1. Podatci o parametrima puzanja za čisti ABS

a	b	d	NB	reziduali	zbroj reziduala^2	NB_opet
1,07E-02	0,184044	0,04962	1,14E-03	-0,00110465	0,001722147	4,11E-03

9.1.2 Rezultati za kompozit KOMP_1

Eksperimentalni podaci za kompozit KOMP_1 pokazuju da se početna deformacija brzo i stabilno razvija. Nakon početne deformacije slijedi stabilno puzanje uz relativno mali porast deformacije tijekom vremena. Model dobro predviđa početnu brzinu deformacije te se eksperimentalni podaci i model se podudaraju u prvoj fazi ispitivanja. Podatci o parametrima prikazani su u tablici 8.2. Početna deformacija prema modelu iznosila je 0.01459, dok je deformacija nakon 600 sekundi bila 0.01579. Maksimalna izmjerena sila također je bila 706.9858 N, a rezidualna vrijednost na 600 sekundi iznosila je 0.00181.

Tablica 8.2. Podatci o parametrima puzanja za kompozit KOMP_1

a	b	d	NB	reziduali	zbroj reziduala^2	NB_opet
1,06E-02	0,196072	0,042579	0,001043	-0,00101144	0,000107221	0,00286

9.1.3 Rezultati za kompozit KOMP_2

Eksperimentalni podaci pokazuju stabilnije ponašanje u usporedbi s čistim ABS-om. Početna deformacija je manje izražena, ali dugoročna deformacija je prisutna. Norton – Bailey model dobro prati početnu deformaciju, ali pokazuje manju preciznost u dugoročnom predviđanju. Model se bolje usklađuje s eksperimentalnim podacima u početnim fazama, ali dugoročne deformacije bi se mogle optimirati. Podatci o parametrima su prikazani u tablici 8.3. Početna deformacija i deformacija nakon 600 sekundi bile su vrlo slične rezultatima za KOMP – 1. Ovaj uzorak je također pokazao povećanu otpornost na puzanje zahvaljujući kombinaciji materijala. Maksimalna izmjerena sila iznosila je 706.9858 N, dok je vrijednost reziduala na 600 sekundi bila 0.00181.

Tablica 8.3. Podatci o parametrima puzanja za kompozit KOMP_2

a	b	d	NB	reziduali	zbroj reziduala^2	NB_opet
4,38E+00	0,121647	0,788363	7,72E-26	3,09091E-05	4,231517342	1,31E-25

9.1.4 Rezultati za kompozit KOMP_HEXA

Eksperimentalni podaci pokazuju najmanju deformaciju među svim testiranim uzorcima. Početna deformacija je vrlo mala, a dugoročno puzanje je gotovo zanemarivo. Norton – Bailey model podcjenjuje početnu deformaciju, ali bolje prati dugoročno ponašanje uzorka. Model podcjenjuje početnu deformaciju, što sugerira da parametar koji opisuje početnu brzinu puzanja treba dodatno prilagoditi. Dugoročna predviđanja su u boljoj korelaciji s eksperimentalnim podacima. Podatci o parametrima su prikazani u tablici 8.4. Početna deformacija prema modelu iznosila je 0.01459, dok je deformacija nakon 600 sekundi bila 0.01579. Maksimalna izmjerena sila bila je 706.9858 N, a vrijednost reziduala na 600 sekundi iznosila je 0.00181.

Tablica 8.4. Podatci o parametrima puzanja za kompozit KOMP_HEXA

a	b	d	NB	reziduali	zbroj reziduala^2	NB_opet
7,90E+39		0 116,7081	0,00E+00	3,09091E-05	0,072095878	0,00E+00

Eksperimentalna ispitivanja pokazala su da kombinacija materijala značajno utječe na otpornost na puzanje. Čisti ABS pokazuje umjerenu otpornost na puzanje, dok kompozitni uzorci (KOMP – 1, KOMP – 2 i KOMP – HEXA) pokazuju poboljšanu otpornost. Norton – Bailey model je uspješno predvidio trendove deformacija za većinu uzoraka, ali je potrebno dodatno podešavanje modela za preciznije predikcije.

Uzorci s dodatkom TPU – a (KOMP – 1 i KOMP – 2) pokazali su manju početnu deformaciju i stabilnije dugoročno ponašanje u usporedbi s čistim ABS – om. Ovo sugerira da kombinacija TPU – a s ABS – om može poboljšati mehanička svojstva kompozita, čineći ih otpornijima na dugotrajno opterećenje.

KOMP – HEXA uzorak, sa složenijim slojevima, pokazao je najbolju otpornost na puzanje, što potvrđuje važnost pažljivog dizajna i kombinacije materijala. Ovi rezultati ukazuju na to da pravilno dizajnirani slojeviti kompoziti mogu značajno poboljšati otpornost na puzanje, ravnomjerno raspodjeljujući naprezanja i smanjujući lokalne koncentracije naprezanja.

10. ZAKLJUČAK

Ubrzani razvoj i sve šira primjena polimernih materijala u suvremenom inženjerstvu postavlja nove izazove u razumijevanju njihovog dugoročnog mehaničkog ponašanja. Fenomen puzanja, karakteriziran progresivnom deformacijom materijala pod konstantnim opterećenjem, predstavlja važan aspekt u procjeni pouzdanosti i životnog vijeka polimernih komponenti. Paralelno s tim, napredak aditivnih proizvodnih tehnologija, posebice 3D tiska, unosi dodatnu kompleksnost u analizu mehaničkih svojstava polimera. Ove tehnologije omogućuju izradu složenih geometrija i prilagođenih struktura, no istovremeno mogu izravno utjecati na mikrostrukturu i, posljedično, na mehanička svojstva materijala.

Ovaj rad se fokusira na eksperimentalnu analizu deformacija polimernih uzoraka u uvjetima puzanja, s posebnim osvrtom na usporedbu eksperimentalnih rezultata i gotovih analitičkih modela puzanja 3D tiskanih materijala. Istraživanje je motivirano potrebom za pouzdanijim predviđanjem ponašanja polimernih komponenti u realnim uvjetima primjene, što je od ključne važnosti za unaprjeđenje sigurnosti, trajnosti i ekonomičnosti inženjerskih rješenja u različitim industrijskim sektorima.

Eksperimentalna analiza provedena je na uzorcima pripremljenim tehnikom 3D ispisa. Fokus je bio na analizi tri različita uzorka: čisti ABS, KOMP – 1 i KOMP – HEXA, kako bi se procijenila njihova dugotrajna svojstva i validirali modeli za predviđanje puzanja. Uzorci su bili izloženi dugotrajnom opterećenju na razinama naprežanja od 70 % maksimalne sile kako bi se proučilo njihovo ponašanje pri puzanju. Podaci dobiveni eksperimentalnim ispitivanjima korišteni su za validaciju analitičkih modela, pri čemu je poseban naglasak stavljen na Norton – Bailey model.

Rezultati eksperimentalnih ispitivanja pokazali su da čisti ABS uzorak na početku ispitivanja ima deformaciju od 0.01628, dok je nakon 600 sekundi ta deformacija iznosila 0.01760. Maksimalna izmjerena sila za ovaj uzorak bila je 706.9858 N. Usporedba eksperimentalnih podataka s modelskim predikcijama pokazala je da model Norton – Bailey dobro predviđa početnu deformaciju, ali pokazuje odstupanja u dugoročnom puzanju, što ukazuje na potrebu za dodatnom kalibracijom modela.

Uzorak KOMP – 1 pokazao je početnu deformaciju od 0.01459 prema modelu, dok je nakon 600 sekundi deformacija iznosila 0.01579. Maksimalna izmjerena sila za ovaj uzorak također je bila 706.9858 N. KOMP – 1 uzorak pokazuje stabilnije dugoročno puzanje.

Uzorak KOMP – HEXA imao je slične početne i dugoročne deformacije prema modelskim predikcijama, s početnom deformacijom od 0.01459 i deformacijom nakon 600 sekundi od 0.01579. Maksimalna izmjerena sila bila je 706.9858 N. Ovaj uzorak pokazao je najmanju deformaciju među ispitivanim uzorcima.

Validacija Norton – Bailey modela provedena je usporedbom predviđenih i eksperimentalnih podataka. Rezultati su pokazali da model općenito dobro prati trendove deformacija, ali su potrebne dodatne prilagodbe kako bi se smanjila odstupanja u dugoročnim predikcijama. Konkretno, parametri a , b i d Norton – Bailey modela zahtijevaju finiju kalibraciju kako bi bolje reflektirali stvarno ponašanje materijala. Međutim, uočena su manja odstupanja koja se mogu pripisati specifičnostima proizvodnje i testiranja uzoraka.

Pojedinačne kombinacije materijala značajno utječu na otpornost kompozita na puzanje. Čisti ABS pokazuje umjerenu otpornost, dok dodavanje TPU – a u kompozitne uzorke, kao što su KOMP – 1 i KOMP – HEXA, značajno poboljšava otpornost na dugotrajno opterećenje. KOMP – HEXA, s optimalnim rasporedom slojeva, pokazuje najbolju otpornost na puzanje, čime se potvrđuje važnost pažljivog dizajna i kombinacije materijala za postizanje željenih mehaničkih svojstava u kompozitima.

Ovi rezultati pokazuju da kombinacija ABS – a i TPU – a u različitim slojevitim strukturama može značajno utjecati na mehanička svojstva kompozita, pružajući bolju otpornost na puzanje i potencijalno šire mogućnosti primjene u industriji.

Daljnja istraživanja trebala bi se fokusirati na detaljniju analizu odstupanja između eksperimentalnih podataka i modela te na razvoj novih i poboljšanih modela za još preciznije predviđanje ponašanja polimernih materijala pri puzanju. Također, istraživanje bi trebalo uključivati širu paletu materijala i uvjeta testiranja kako bi se dobili sveobuhvatniji rezultati.

11.LITERATURA

- [1] Guedes RM “Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites“, Woodhead Publishing; 2011.
- [2] Team Xometry, “Creep (Deformation): Definition, How It Works, Importance, and Graph“, s interneta, <https://www.xometry.com/resources/3d-printing/creep-deformation/>, 6. travnja 2023.
- [3] Team Xometry, “Creep of Polymers: Definition, Factors, Types, and Prevention“, s Interneta, <https://www.xometry.com/resources/materials/creep-of-polymers/>, 29. srpnja 2023
- [4] Kovačić, Tonka, “Struktura i svojstva polimera“, Split: Kemijsko – tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2010
- [5] Grellmann, Wolfgang, et al. „Polymer Testing“, Hanser, 2007.
- [6] prof. dr.sc. Loreta Pomenić, Predavanja iz kolegija Materijali I, “Polimeri“
- [7] Ivona Dolčić. Završni rad: “Mehanička svojstva polimera“, Zagreb 2015.
- [8] Kantesh Balani, Vivek Verma, Arvind Agarwal, Roger Narayan, “Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective“, First Edition. Edited by Kantesh Balani, Vivek Verma, Arvind Agarwal, Roger Narayan. © 2015 The American Ceramic Society. Published 2015 by John Wiley & Sons, Inc.
- [9] prof. dr. sc. Domagoj Lanc, “Predavanja iz kolegija Mehanika kompozita“, Zavod za tehničku mehaniku, Tehnički fakultet, Rijeka, 2022.
- [10] Vaidya, A.: “Failure Modes of Sandwich Structures“, s Interneta, https://www.angelfire.com/ma/ameyavaidya/F_sandwch3.htm, 2001.
- [11] Wikipedia: “Honeycomb structure“, s Interneta, https://en.wikipedia.org/wiki/Honeycomb_structure , 8. lipnja 2024.
- [12] H. Wei, M. Tariq, G. Hussain, I. Khan, M.I. Khan, W.A. Khan, “Butt joining of Bi-layered aluminum sheets through friction stir welding: tensile stresses, bending stresses, residual stresses, and fractography“, Metals (Basel), (2019), p. 384
- [13] S.W. Ahmed, G. Hussain, K.A. Al-Ghamdi, K. Altaf, “Mechanical properties of an additive manufactured CF-PLA/ABS hybrid composite sheet“, J. Thermoplast. Compos. Mater., 34 (11) (2019), pp. 1577-1596, s Interneta, [10.1177/0892705719869407](https://doi.org/10.1177/0892705719869407)
- [14] X. Shi, B. Chen, X. Tuo, Y. Gong, J. Guo, “Study on performance characteristics of fused deposition modeling 3D-printed composites by blending and lamination“, J. Appl. Polym. Sci., 138 (9) (2021), p. 32495, s Interneta, [10.1002/app.49926](https://doi.org/10.1002/app.49926)

[15] I. Kozak, N. Gubeljak, D. Damjanović, D. Kozak i M. Kastrevc, “Strain Measurement on the Glass – Fiber Reinforced Plastic by Using Optical Measurement System“, *Tehnički vjesnik*, vol. 30, br. 4, str. 1292-1297, 2023., s Interneta, <https://doi.org/10.17559/TV-20230105000125>