

Primjena ugljičnih nanocjevčica u novim ugljičnim vlaknima ojačanim kompozitnim teniskim reketima

Jozić, Leon

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:952827>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Leon Jozić

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Dr. sc. Irena Žmak, izv. prof.

Student:

Leon Jozić

Zagreb, 2021.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Ireni Žmak na prihvaćanju mentorstva, razumijevanju, usmjeravanju, stručnoj pomoći i savjetima tijekom izrade završnog rada.

Konačno, zahvaljujem obitelji i prijateljima na potpori koju su mi pružili tijekom studiranja, a posebno mlađem bratu Vidu Joziću.

Leon Jozić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 21 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 21 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Leon Jozić**

Mat. br.: 0035216605

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

**Primjena ugljičnih nanocjevčica u novim ugljičnim vlaknima ojačanim
kompozitnim teniskim reketima**

Naslov rada na
engleskom jeziku:

**The application of carbon nanotubes in novel carbon fibre reinforced
polymer tennis rackets**

Opis zadatka:

Polimerni kompozitni materijali već se duže vrijeme koriste za izradu razne suvremene sportske opreme, kao što su teniski i badmintonski reketi, daske za surfanje, skije i skijaški štapovi, štapovi za nordijsko hodanje, palice za golf, hokej i bejzbol, bicikli i biciklističke kacige, vesla i čamci, plivačke peraje itd. Pritom se kao ojačalo najčešće koriste ugljična vlakna. Najvažnije prednosti koji posjeduju polimerni kompozitni materijali ojačani ugljičnim vlaknima (engl. *Carbon fibre reinforced polymer*, CFRP) su iznimno niska gustoća te vrlo visoka krutost i čvrstoća. Nedostatak CFRP-a su relativno visoka cijena, složenost proizvodnih postupaka, neizražena dinamička izdržljivost, mogućnost delaminacije i posljedično smanjenje žilavosti, osjetljivost na vlagu itd. Iako je cijena proizvoda od CFRP-a s vremenom postala pristupačnija, za brojnu sportsku opremu i danas je CFRP tek jedna od mogućnosti izbora materijala.

Suvremeni natjecateljski sportovi, osim o vještinama sportaša, znatno ovise i o korištenoj sportskoj opremi. Stoga se posljednjih godina u svijetu intenzivno istražuju nove mogućnosti dodatnog unaprjeđenja svojstava CFRP-a. U okviru ovog završnog rada potrebno je na primjeru teniskih reketa proučiti korištene materijale za njihovu izradu, opisati prikladne postupke oblikovanja, navesti prednosti i nedostatke, svojstva, približne cijene itd. Poseban naglasak u radu potrebno je staviti na CFRP-e dodatno ojačane ugljičnim nanocjevčicama: opisati što su nanocjevčice, kako se one proizvode, koja su im svojstva, koje su njihove moguće opasnosti, kako se nanocjevčice koriste kod kompozitnih materijala i posebno kod razvoja novih teniskih reketa.

Pri istraživanju u okviru završnog rada potrebno je koristiti napredne znanstvene i stručne literaturne izvore. U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. studenoga 2020.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Irena Žmak

Datum predaje rada:

1. rok: 18. veljače 2021.

2. rok (izvanredni): 5. srpnja 2021.

3. rok: 23. rujna 2021.

Predvideni datumi obrane:

1. rok: 22.2. – 26.2.2021.

2. rok (izvanredni): 9.7.2021.

3. rok: 27.9. – 1.10.2021.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. KOMPOZITNI MATERIJALI OPĆENITO	2
2.1. Što su kompozitni materijali?	2
2.2. Povijest kompozitnih materijala.....	3
2.3. Podjela kompozitnih materijala	4
2.3.1. Kompoziti s obzirom na materijal matrice.....	4
2.3.1.1. Kompoziti s polimernom matricom	4
2.3.1.2. Kompoziti s metalnom matricom.....	5
2.3.1.3. Kompoziti s keramičkom matricom.....	5
2.3.1.4. Ugljik-ugljik kompoziti	6
2.3.2. Kompoziti s obzirom na oblik ojačala	6
2.3.2.1. Kompoziti ojačani česticama	6
2.3.2.2. Strukturni kompoziti	6
2.3.2.3. Vlaknima ojačani kompoziti	8
3. KOMPOZITI S UGLJIČNIM VLAKNIMA.....	9
3.1. Polimerni kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima (CFRP)	9
3.1.1. Proizvodnja CFRP-a	10
3.1.2. Primjena CFRP-a	12
3.1.2.1. Zrakoplovna industrija	12
3.1.2.2. Automobilaska industrija.....	14
3.1.2.3. Sportska industrija	16
4. UGLJIČNE NANOCJEVČICE (CNT)	21
4.1. Proizvodnja ugljičnih nanocjevčica	24
4.1.1. Metoda kemijskog taloženja iz parne faze.....	25
4.1.2. Metoda lučnog pražnjenja	26
4.1.3. Metoda laserske ablacije	27
4.2. Opasnosti ugljičnih nanocjevčica.....	29
4.2.1. Ljudsko zdravlje.....	29
4.2.2. Okoliš.....	30
4.2.3. Potencijalna rješenja	31
4.3. Primjena ugljičnih nanocjevčica	32
4.3.1. Kompoziti ojačani ugljičnim nanocjevčicama	32
4.3.2. Premazi i filmovi.....	33
4.3.3. Pohrana energije.....	34
4.3.4. Sportska oprema.....	36

5. UGLJIČNE NANOCJEVČICE U TENISU	38
5.1. Svojstva teniskih reketa	38
5.2. Materijali teniskih reketa	41
5.3. Proizvodnja teniskih reketa.....	43
5.3.1. Prepreg	43
5.3.2. Postavljanje	44
5.3.3. Lijevanje.....	44
5.3.4. Fina obrada.....	45
5.4. Nanomaterijali u teniskim reketima.....	46
5.5. Prednosti i nedostaci nanomaterijala u teniskim reketima.....	49
6. ZAKLJUČAK.....	50
LITERATURA.....	51
PRILOZI.....	55

POPIS SLIKA

Slika 1.	Shematski prikaz sendvič-konstrukcije [7]	7
Slika 2.	Shematski prikaz slaganja slojeva različito usmjerenim vlaknima kod slojevitih kompozita [8]	7
Slika 3.	Različiti načini orijentacije vlaknastih ojačala [9]	8
Slika 4.	Prikaz kutova orijentacije vlakana [14]	10
Slika 5.	Oblici tkanih ugljičnih vlakana: a – obični, b – saten, c – keper [14]	11
Slika 6.	Prikaz najčešćih mjesta primjene CFRP-a na primjeru zrakoplova F-35 [13]	12
Slika 7.	Zrakoplov Airbus A300 [15]	13
Slika 8.	Udio kompozita u komercijalnim zrakoplovima u ovisnosti u vremenu: A = Airbus, B = Boeing [13]	13
Slika 9.	Krovna ploča automobila BMW M6 (F13) [16]	14
Slika 10.	Presjek Murciélago Roadstera (2005.) s naglašenim dijelovima od CFRP-a [17]	15
Slika 11.	Monokok automobila Rimac C_Two [18]	15
Slika 12.	Drške palice za golf na bazi CFRP-a [19]	17
Slika 13.	Bolid McLaren MP4/1 [21]	18
Slika 14.	Bolid Red Bull RB16 [22]	18
Slika 15.	Bicikl Kestrel 400 [23]	19
Slika 16.	Dijelovi teniskog reketu [26]	20
Slika 17.	Vrste ugljičnih nanocjevčica: a) jednostruke, b) višestruke ugljične nanocjevčice [28]	21
Slika 18.	Prikaz dvije kovalentne veze između ugljikovih atoma u ugljičnim nanocjevčicama [29]	22
Slika 19.	Shematski prikaz sustava reaktora za kemijsko taloženje iz parne faze za proizvodnju višestrukih ugljičnih nanocjevčica [32]	25
Slika 20.	Shematski prikaz proizvodnje ugljičnih nanocjevčica metodom lučnog pražnjenja [34]	27
Slika 21.	Shematski prikaz metode laserske ablacije za sintezu ugljičnih nanocjevčica [35]	28
Slika 22.	Prikaz trupova brodova s premazom i bez premaza protiv obrastanja [37]	33
Slika 23.	Primjena ugljičnih nanocjevčica u području pohrane energije [30]	35
Slika 24.	Razvoj sportske opreme kroz vrijeme	36
Slika 25.	Bicikl BMC Team Machine SLR01 iz 2011. [38]	37
Slika 26.	Tri točke koje čine područje <i>sweet spot</i> [41]	39
Slika 27.	Raspored žica 16 × 19 na teniskom reketu [43]	40
Slika 28.	Najpoznatiji teniski reket u povijesti – Dunlop Maxply Fort [45]	41
Slika 29.	Prvi <i>oversize</i> reket Prince Classic [46]	42
Slika 30.	Udio reketu za svaki materijal po desetljećima [39]	43
Slika 31.	Proizvodnja teniskog reketu [48]	45
Slika 32.	Babolat VS Nanotube Power [50]	46
Slika 33.	Linija reketu BLX tvrtke Wilson [51]	47
Slika 34.	Reketi 3 najbolja tenisača na svijetu	48

POPIS TABLICA

Tablica 1. Usporedba mehaničkih svojstava različitih materijala [24]	23
Tablica 2. Sažetak i usporedba tri najčešće metode proizvodnje ugljičnih nanocjevčica [31]	24
Tablica 3. Principi za razvoj sigurnijih nanoproduzoda (SAFER) [27]	31

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
E	GPa	modul elastičnosti
l	mm	duljina
m	kg	masa
p	bar	tlak
R_m	MPa	vlačna čvrstoća
ρ	kg/m ³	gustoća

SAŽETAK

Polimerni kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima se već dugi niz godina primjenjuju u vodećim tehničkim industrijama kao što su automobilska i zrakoplovna industrija. Imaju odlična mehanička svojstva kao što su visoka krutost i čvrstoća uz istovremenu nisku gustoću. Uzimajući u obzir ova svojstva, nedugo nakon početka primjene u najvećim industrijama ova vrsta kompozita počela se primjenjivati za izradu suvremene sportske opreme, kao što su teniski i badmintonski reketi, skije i skijaški štapovi, palice za golf i bejzbol, bicikli itd.

Ugljične nanocijevi ili ugljične nanocjevčice su jedan od alotropa ugljika s još boljim svojstvima od ugljičnih vlakana. Koristeći ih kao ojačanje za razne materijale možemo dobiti izvrsna mehanička svojstva te su svoju primjenu našle i u sportskoj opremi.

U ovom radu su prikazani kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima s posebnim naglaskom na ugljične nanocjevčice: što su, kako se proizvode, svojstva, moguće opasnosti i koncentrirajući se dodatno na razvoj novih teniskih reketa. Govoreći o teniskim reketima, u radu su također opisani materijali korišteni za njihovu izradu, postupci oblikovanja i povezanost s ugljičnim nanocjevčicama.

Ključne riječi: polimerni kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima, ugljične nanocjevčice, tenis, teniski reketi

SUMMARY

Carbon fiber reinforced polymer composites (CFRP) are being used in the world's leading tech industries such as automotive and aerospace industries for many years. They have excellent mechanical properties, such as high rigidity and strength while having low density at the same time. Taking into account these properties, shortly after the beginning of application in the largest industries, this type of composite began to be used in the production of modern sports equipment, such as tennis and badminton rackets, skis and ski poles, golf clubs and baseball bats, bicycles, etc.

Carbon nanotubes are one of the allotropes of carbon with even better properties than carbon fibers. Using them as reinforcement for various materials, excellent mechanical properties may be obtained and thus carbon nanotubes have found their application in sports equipment as well. In this Bachelor thesis, carbon fiber reinforced composites are presented with special emphasis on carbon nanotubes: what are they, how are they produced, properties, and possible hazards, while concentrating further on the development of new tennis rackets. Speaking of tennis rackets, this thesis also describes materials used to make them, shaping processes and the connection with carbon nanotubes.

Key words: composites, carbon fiber reinforced polymer, CFRP, carbon nanotubes, tennis, tennis rackets

1. UVOD

Eksponencijalni napredak tehnologije u 20. stoljeću donio je niz novih materijala koji će zauvijek promijeniti naš svijet, jedni od njih su i kompozitni materijali. Proizvedeni su umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava kako bi dobili kompozitni materijal čija svojstva nadmašuju svojstva pojedinačnih materijala. Najčešće jedan od tih materijala služi kao matrica, tj. kontinuirana faza, a drugi u većini slučajeva poprima oblik ojačala kojim se puni matrica. Ovaj završni rad će se koncentrirati na ojačala na bazi ugljika (u prvom planu ugljične nanocjevčice) te njihovom utjecaju na industriju, na primjeru sportske opreme.

Najčešće korišteno ojačalo su staklena i ugljična vlakna i većinom su u kombinaciji s polimernom matricom kako bi dobili polimerne kompozite ojačane vlaknima. Svojstva koja krase polimerne kompozite ojačane ugljičnim vlaknima su iznimno niska gustoća te visoka krutost i čvrstoća. Ova svojstva čine ovu vrstu materijala prikladnom za industrije kao što su automobilska i zrakoplovna. Polimerni kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima velikog su utjecaja imali i u sportu preko sportske opreme. Ako se koncentriramo na tenis, polimerni kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima donijeli su najveću revoluciju u povijesti sporta kada je krenula proizvodnja teniskih reketi na bazi ovog materijala u usporedbi s prijašnjim reketima od drva i metala. Daljnjim razvojem samog sporta su igrači također zahtijevali reketi s boljim svojstvima što je još više potaknulo istraživanja i razvoj ovog materijala.

Kontinuiranim razvojem materijala i tehnologija u svijetu se 1991. godine pojavio novi materijal usko povezan s ugljičnim vlaknima. Ugljične nanocjevčice su još jedan alotrop ugljika i imaju oblik šupljih cijevi. Njihov utjecaj na razne industrije, načini proizvodnje i svojstva su detaljnije opisani u ovom završnom radu, te je naglasak stavljen na teniske reketi.

Velik broj ljudi u svijetu se bavi nekim sportom i ne mogu zamisliti svoj život bez njega, a na znanstvenicima i inženjerima je da sport poboljšaju preko sportske opreme te da bude pristupačan svima.

2. KOMPOZITNI MATERIJALI OPĆENITO

2.1. Što su kompozitni materijali?

Kompozitni materijali ili kompoziti su materijali proizvedeni umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s jasnom granicom između njih. Spajanje se obavlja kako bi ostvarili željena svojstva materijala kakva ne posjeduje nijedan materijal zasebno [1].

Svojstva im ovise o:

- svojstvima matrice i ojačala
- veličini i rasporedu konstituenata
- volumnom udjelu konstituenata
- obliku konstituenata
- prirodi i jakosti veze među konstituenata.

Konstituenti od kojih se sastoje kompozitni materijali su matrica i ojačalo. Materijal matrice mora zadovoljavati više funkcija, a glavni zadaci su joj:

- prenosi opterećenje na ojačalo
- daje dobru kvalitetu površine
- povećava žilavost kompozita
- štiti ojačalo od vanjskih kemijskih utjecaja i oštećenja.

Glavni zadaci ojačala su:

- osiguravanje krutosti i visoke čvrstoće
- otpornost na trošenje.

Neke od prednosti kompozitnih materijala su:

- visok odnos čvrstoće i gustoće
- mogućnost izrade složenih oblika, uz niske troškove
- otpornost na koroziju
- trajnost
- niski troškovi prilikom ulaganja u proizvodnu opremu.

Neki od nedostataka kompozita su:

- teško ih je ispitivati nerazornim metodama ispitivanja
- heterogeni su, tj. svojstva im ovise o mjestu ispitivanja
- potrebno je mnogo kontrolnih pregleda tijekom proizvodnje.

2.2. Povijest kompozitnih materijala

Struka govori da su kompozitni materijali u uporabi od sredine 20. stoljeća, ali povijest govori drugačije. Oko 3400. godine pr. n. e., na Bliskom istoku u Mezopotamiji su ljudi koristili kompozite tako da su lijepljenjem drvenih traka izradili prvu šperploču. Oko 1500. godine pr. n. e. su egipatski i mezopotamski graditelji i obrtnici spajali cigle od blata sa slamom kako bi dobili bolja svojstva za izgradnju npr. brodova i keramičko posuđe. Gledajući kroz povijest nalazi se još puno primjera u graditeljstvu, ali i u izradi alata. Primjer alata od kompozitnih materijala su prvi proizveli Mongoli oko 1200. godine kada su dizajnirali tada najopasnije oružje na svijetu, kompozitni luk. Izrađen od drva, bambusa, kosti, rogova, svile i drugih materijala te je sve to bilo povezano borovom smolom [2]. Nagli porast proizvodnje su kompoziti doživjeli početkom 20. stoljeća zbog razvoja polimernih materijala. 1953. godine je Owens Corning predstavio prvo stakleno vlakno koje u kombinaciji s polimerom daje iznimno čvrstu strukturu koja je ujedno i lagana. Otkriće staklenog vlakna ujedno označava i početak industrije vlaknima ojačanih polimernih kompozita (FRP, od engl. *Fiber reinforced polymer*). Najveća postignuća u razvoju polimernih kompozitnih materijala su rezultat ratnih potreba: kako su Mongoli 1200. godine razvili kompozitni luk, tako je i Drugi svjetski rat izrazito doprinio razvoju industrije vlaknima ojačanih polimernih kompozita. Završetkom Drugog svjetskog rata se smanjila i potražnja za vojnim proizvodima te su pojedini inovatori pokušali uvesti kompozite u druga tržišta. Brodovi su bili jedan od prvih proizvoda koji su vidno napredovali uvođenjem kompozitnih materijala [3]. 1970-ih kompozitna industrija doživljava porast i sazrijeva. DuPontova znanstvenica Stephanie Kwolek je zaslužna za jedan od najbitnijih dijelova opreme vojske i policije, a to je kevlar koji je spasio mnoge živote od početka njegove uporabe. Tih godina automobilska industrija pretječe pomorsku industriju u upotrebi kompozita. Početkom novog tisućljeća nanotehnologija se počinje baviti i komercijalnim proizvodima i primjenom u kompozitima, gdje ugljične nanocjevčice imaju važnu ulogu kod poboljšanja svojstava, kojih ćemo se dotaknuti detaljnije u ovom završnom radu [4].

2.3. Podjela kompozitnih materijala

Kompozitni materijali dijele se na dva načina. Jedan način je podjela prema vrsti materijala matrice, a drugi način je podjela prema obliku ojačala.

Prema vrsti materijala matrice su podijeljeni na:

- polimerne (PMC)
- metalne (MMC)
- keramičke (CMC)
- ugljik – ugljik kompozite.

Prema obliku pojačala su podijeljeni na:

- vlaknima ojačane kompozite, gdje ojačala mogu biti:
 - vlakna
 - žice
 - viskeri
- kompoziti ojačani česticama:
 - kompoziti ojačani velikim česticama
 - kompoziti ojačani disperzijom čestica
- strukturni kompoziti:
 - sendvič-konstrukcije
 - slojeviti kompoziti – laminati.

2.3.1. Kompoziti s obzirom na materijal matrice

2.3.1.1. Kompoziti s polimernom matricom

Polimerni kompoziti su najbitnija vrsta polimera trenutno u širokoj primjeni [5]. Dije se na one kompozite kod kojih su materijali matrice plastomeri ili duromeri. Duromerne matrice su češće u primjeni, a neke od njih su: poliesterske smole, epoksidne te fenolne smole. Najčešće korištene plastomerne matrice su poliamid (kratica PA), polipropilen (kratica PP) ili npr. polietilen (PE-HD ili PE-LD). Prednosti polimernih kompozita uključuju visok omjer čvrstoće i gustoće, korozijsku postojanost, žilavost i dobru obradivost [6].

2.3.1.2. Kompoziti s metalnom matricom

Kao materijal matrice kompozita s metalnom matricom najčešće se primjenjuju: legure aluminija, magnezija, titanija, bakra i niklene superlegure. Aluminijske legure primjenjuju se zbog niske cijene i jednostavne proizvodnje, niske gustoće i povoljne čvrstoće, žilavosti i otpornost na koroziju u brojnim medijima, te su zbog svih ovih karakteristika opravdano najzastupljenije na tržištu. Magnezijске legure imaju vrlo malu gustoću dok titanij biramo kao materijal matrice zbog njegove dobre specifične čvrstoće kod sobne i srednjih temperatura, jako dobre sposobnosti prigušenja vibracija te izvanredne otpornosti na koroziju. Bakrene legure imaju neka svojstva koja nadmašuju ona od aluminijskih legura: bolja toplinska vodljivost i rastezljivost, te čvrstoća na visokim temperaturama. Superlegure na bazi nikla se koriste zbog čvrstoće pri visokim temperaturama te su zbog toga prigodne za turbinske motore [6].

Prednosti kompozita s metalnom matricom su:

- mala gustoća i visoka čvrstoća te krutost
- visoka toplinska i električna vodljivost i niska toplinska rastezljivost
- dobra otpornost na trošenje
- dobra mehanička svojstva na visokim temperaturama.

Nedostaci kompozita s metalnom matricom su:

- komplicirana proizvodnja
- visoka cijena
- nedovoljno podataka o svojstvima materijala
- loša recikličnost.

2.3.1.3. Kompoziti s keramičkom matricom

Kompoziti s keramičkom matricom mogu imati oksidnu (Al_2O_3 , SiO_2) ili neoksidnu (Si_3N_4 , SiC) matricu. Matrice od oksidne keramike imaju bolju toplinsku i kemijsku postojanost, dok matrice od neoksidne keramike imaju bolja mehanička svojstva. Keramički kompoziti proizvode se putem različitih vrsta vrućeg prešanja i sinteriranjem.

Prednosti kompozita s keramičkom matricom su:

- stabilnost na ekstremno visokim temperaturama
- otpornost na toplinski šok, te iznimna otpornost na koroziju

- velika tvrdoća i mala gustoća.

Najveći nedostatak kompozita s keramičkom matricom je krhkost, tj. niska žilavost. Rješenje za taj nedostatak je razvoj novih kompozita koji imaju keramičku matricu s keramičkim ojačanjima.

2.3.1.4. Ugljik-ugljik kompoziti

Ugljik-ugljik kompoziti su jedni od najnaprednijih i najperspektivnijih materijala u inženjerstvu. Riječ je o kompozitnom materijalu kojemu su matrica i ojačalo od ugljika, odakle potječe i naziv „ugljik-ugljik“ kompozit. Ne primjenjuju se u svakodnevicu zbog visoke cijene koja je zbog njihovih svojstva opravdana. Najveće prednosti ugljik-ugljik kompozita su visok vlačni modul elastičnosti i vlačna čvrstoća koji se ne mijenjaju niti na temperaturama iznad 2000 °C. Kao prednosti još možemo navesti otpornost na puzanje, visoku lomnu žilavost, malu toplinsku rastezljivost i visoku toplinsku vodljivost. Glavni nedostatak uz već spomenutu cijenu je sklonost oksidaciji pri visokim temperaturama.

2.3.2. Kompoziti s obzirom na oblik ojačala

2.3.2.1. Kompoziti ojačani česticama

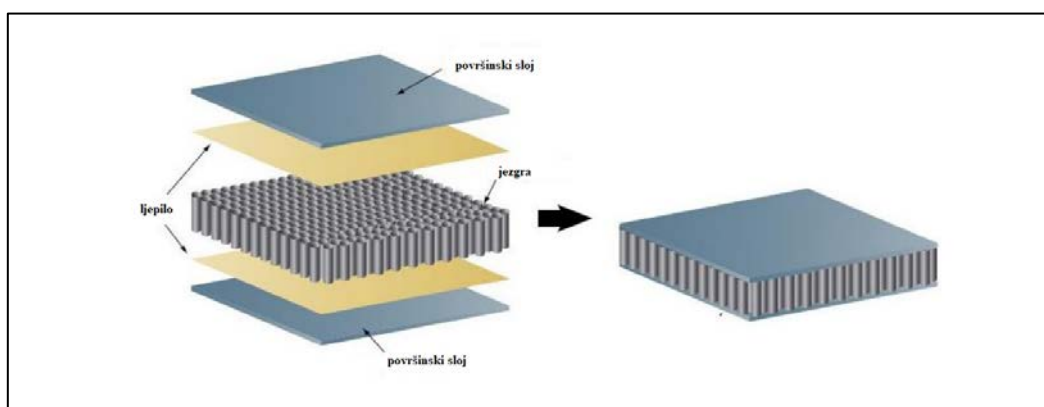
Kompozita ojačani česticama podijeljeni su u dvije skupine, a to su kompoziti s velikim česticama i kompoziti s disperzijom čestica. Ovaj način podjele je s obzirom na veličinu čestica i utjecaj tih čestica na svojstva kompozita, gdje kod kompozita s velikim česticama imamo čestice veće od 0,1 μm , a kod kompozita s disperzijom čestica manje od 0,1 μm . Ojačanje pomoću čestica povišuje otpornost materijala na distorziju. Kod kompozita s disperzijom imamo vrlo male čestice te upravo to sprječava gibanje dislokacija i tako dovodi do ojačavanja. Kako bi se postiglo ojačanje potrebno je do 15 % disperziranog materijala, što je vrlo malo. Ako se traže kompoziti kojima svrha nije primarno čvrstoća, onda se koriste kompoziti s velikim česticama, zato što sadrže više čestica koje ne utječu na sprječavanje gibanja dislokacija [6].

2.3.2.2. Strukturni kompoziti

Strukturni kompoziti podijeljeni su na dvije najčešće skupine, a to su slojeviti kompoziti (laminati) i sendvič-konstrukcije. Za razliku od ostalih kompozita, njihova svojstva će ovisiti i o geometrijskom dizajnu različitih strukturnih elemenata, a ne samo o svojstvima materijala koji čine taj kompozit. Govoreći o sendvič-konstrukcijama možemo reći kako im ime dobro

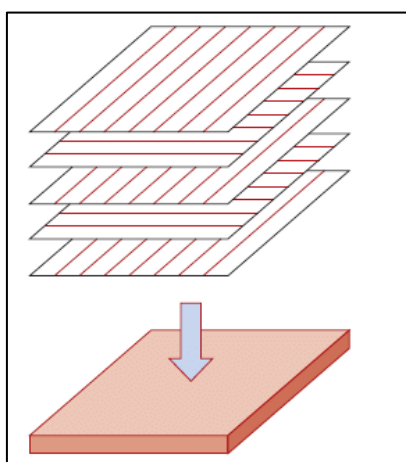
opisuje sastav u kojem imamo dva vanjska sloja i jedan unutarnji i gdje će vanjski slojevi biti tanji, ali s višom čvrstoćom, dok će unutarnji sloj imati veću debljinu, no manju čvrstoću.

Kao što je navedeno na početku, materijali od kojih se sastoji kompozit ne moraju nužno imati svojstva koja će posjedovati kompozit te se to odnosi i na sendvič-konstrukcije. Jezgra pruža deformacijsku otpornost dok istovremeno razdvaja vanjske slojeve, a funkcija vanjskih slojeva je da nose veći dio površinskih opterećenja. Najpoznatiji primjer jedne sendvič-konstrukcije je karton koji se sastoji od vanjskog sloja (dva debela papira) i valovite jezgre, gdje papiri niti jezgra nisu kruti, ali u kombinaciju čine kruti materijal [6].



Slika 1. Shematski prikaz sendvič-konstrukcije [7]

Druga vrsta strukturnih kompozita su slojeviti kompoziti ili laminati koji se sastoje od dvodimenzionalnih slojeva koji su složeni kao što prikazuje Slika 2. Ovisno o željenim svojstvima kompozita mora se obratiti pozornost na orijentaciju vlakana u slojevima. Slojeva može biti dva ili više te su pri slaganju i međusobno povezani.



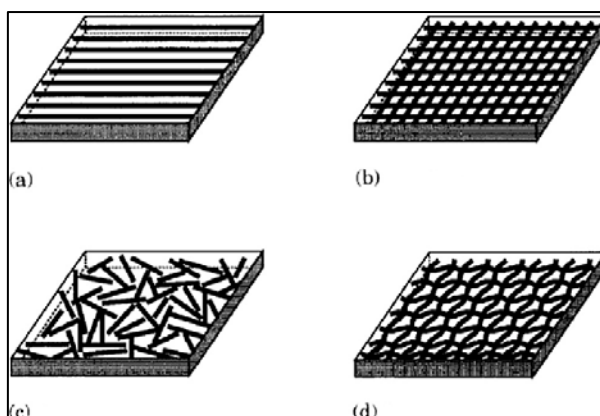
Slika 2. Shematski prikaz slaganja slojeva različito usmjerenim vlaknima kod slojevitih kompozita [8]

2.3.2.3. *Vlanknima ojačani kompoziti*

Anizotropni materijali su materijali kojima su mehanička svojstva u različitim smjerovima različita. Vlanknima ojačani kompoziti spadaju pod tu vrstu materijala jer su im svojstva znatno bolja u smjeru vlakana. Najveće prednosti ove vrste kompozita su poboljšana čvrstoća i krutost. Takva svojstva su moguća zbog ugrađivanja različitih vlakana u matricu ovisno o željenim svojstvima. Vlakna mogu biti kontinuirana i diskontinuirana, usmjerena ili neusmjerena, te ih razlikujemo prema vrsti, duljini, promjeru, orijentaciji i hibridizaciji.

Orijentacija vlakana je može biti , Slika 3.:

- a) kontinuirano jednosmjerna vlakna
- b) ortogonalno raspoređena vlakna
- c) slučajno usmjerena diskontinuirana vlakna
- d) višesmjerno usmjerena vlakna [6].



Slika 3. Različiti načini orijentacije vlaknastih ojačala [9]

Odabir materijala vlakana u vlanknima ojačanim kompozitima ovisi o svojstvima koja su potrebna za određeni proizvod. Staklo je najpopularniji materijal ojačala u proizvodnji kompozita zbog svoje jednostavnosti i ekonomičnosti. Neke od osnovnih vrsta staklenih vlakana su E-staklo, S-staklo i C-staklo. Ugljična vlakna koja se koriste za ojačanje kompozita s polimernom matricom dobivena su iz poliakrilonitrila (PAN) [6].

Kao materijal vlakana još se koriste poliesterska, aramidna, metalna i prirodna vlakna [10].

3. KOMPOZITI S UGLJIČNIM VLAKNIMA

Kada se govori o kompozitnim materijalima, najčešće se misli na moderno inženjerstvo i smatramo ih „novim materijalima“, no jedna od prvih primjena ugljičnih vlakana dolazi od poznatog izumitelja Thomasa Edisona, koji je ugljična vlakna iskoristio za električnu žarulju kao materijal žarne niti. Prva žarulja je zasvijetlila 1879. godine nakon što je Edison karbonizirao niti od pamuka, a prije toga je testirao oko 1600 prirodnih materijala kako bi pronašao žarnu nit sa željenim mehaničkim svojstvima [11].

Neka od najboljih svojstava ugljičnih vlakana su dobra električna vodljivost, vatrootpornost i kemijska postojanost, a impregnirajući ta vlakna u kompozite dobivamo otprilike četiri puta veću vlačnu čvrstoću u odnosu na čvrstoću čelika, povišeni modul elastičnosti te malu gustoću.

Ugljična vlakna se proizvode iz poliakrilonitrilne (PAN) sirovine, celulozne sirovine ili različitih smola, što su ujedno i tri smjera u kojem se razgranala uporaba ugljičnih vlakana u ulozi ojačala. Kao što je ranije utvrđeno, ugljična vlakna koja su najviše u upotrebi su na bazi poliakrilonitrila, od kojeg se proizvodi čak 90 % ugljičnih vlakana [11].

Proces proizvodnje ugljičnih vlakana možemo opisati kroz nekoliko faza, a to su [11]:

1. predenje
2. stabilizacija
3. karbonizacija
4. završna površinska obrada.

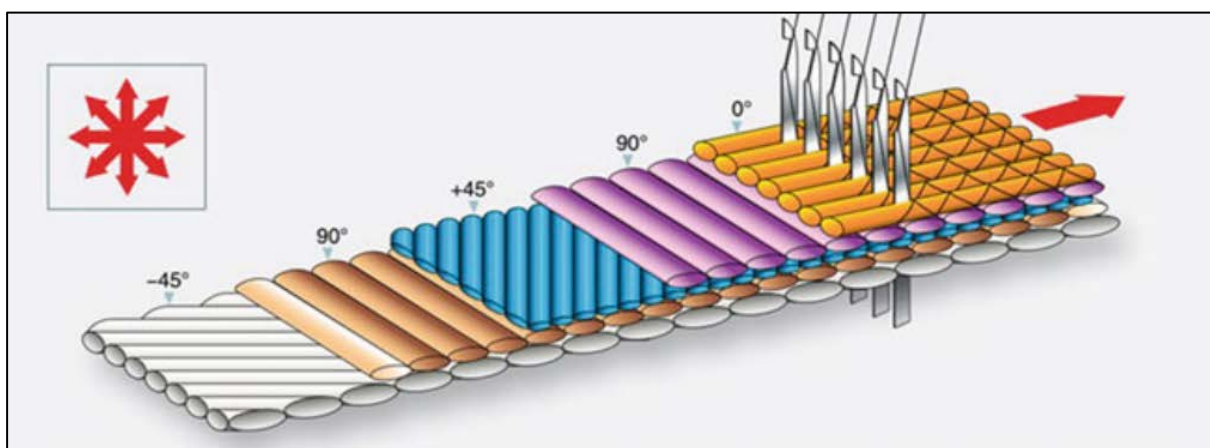
Ugljična vlakna su u jednom trenutku i nazvana „čudom“ od materijala, što dodatno govori o važnosti ovog materijala kroz povijest i koji je najviše korišten od strane vojske, avioindustrije i svemirske industrije [12].

3.1. Polimerni kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima (CFRP)

Polimerni kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima, poznati i pod skraćenicom CFRP (engl. *Carbon fiber reinforced polymer*), su kompoziti s ugljičnim vlaknima i polimernom matricom. Ova vrsta kompozita sadrži brojna izvrsna svojstva kao što su vrlo visok odnos vlačne čvrstoće i gustoće, visoka toplinska i električna vodljivost, nizak koeficijent toplinskog širenja, krutost s mogućnošću prigušenja vibracija i mnoga druga. Sva navedena svojstva čine CFRP pogodnim za primjenu u raznim industrijama kao što su automobilska i zrakoplovna industrija te u sportu i medicini [13].

3.1.1. *Proizvodnja CFRP-a*

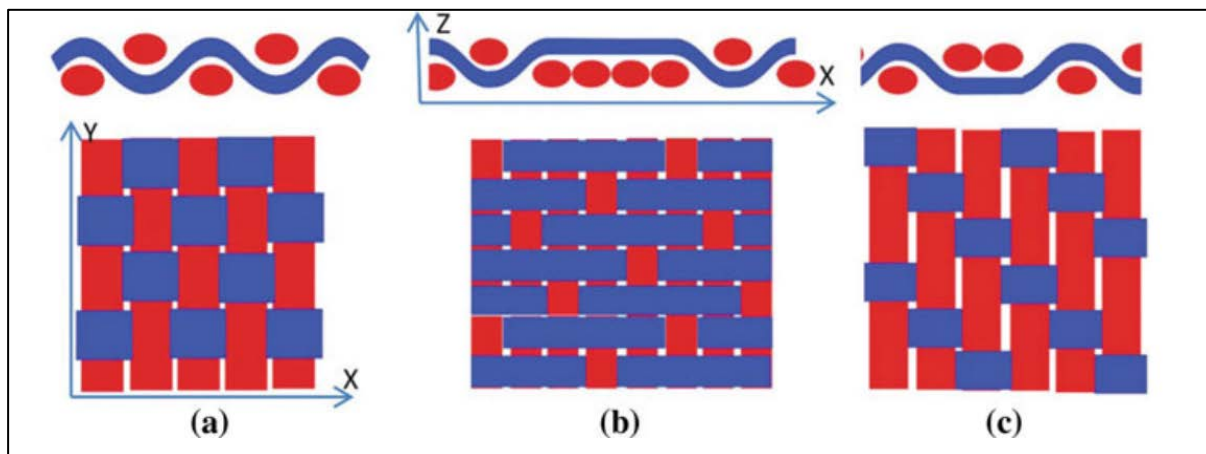
Ugljična vlakna se koriste u različitim oblicima kao što su osnovni, tkani i pleteni oblici te u pređi. Komercijalno dostupna ugljična vlakna su napravljena na bazi sirovine poliakrilonitrila (PAN) i katrana. Svaka skupina sadrži dobre karakteristike, gdje ugljična vlakna na bazi poliakrilonitrila imaju visoku čvrstoću i visok modul elastičnosti, a vlakna na bazi katrana visoku čvrstoću i nisku cijenu. Te karakteristike su ključne u dobivanju čvrstih i krutih kompozita zato što je najveći udio opterećenja nošen komponentom vlakana. Za postizanje optimalnih mehaničkih svojstava kompozita te poboljšanje čvrstoće i krutosti potrebno je odabrati orijentaciju vlakana koju ćemo koristiti u kompozitu. Stoga učinak vlaknastog ojačanja ovisi i o orijentaciji koja ujedno utječe i na kvalitetu površine kompozitne strukture [13].



Slika 4. Prikaz kutova orijentacije vlakana [14]

Slika 4. prikazuje najčešće kutove korištene za orijentaciju vlakana od kojih svaki ima svoje karakteristike. Najbolja orijentacija ojačanja za aksijalna opterećenja je kut od 0° dok kutovi od $+45^\circ$ i -45° najbolje reagiraju pri smičnim opterećenjima, a kut od 90° na bočna opterećenja. Kompoziti koji imaju orijentaciju vlaknastih ojačanja s kutom od 0° su kruti i teže ih je saviti, a oni s $\pm 45^\circ$ se lakše savijaju.

Vlakna se koriste u različitim oblicima i brojevima slojeva, a tkana vlakna se najviše koriste za kompozite u vodećim automobilskim i svemirskim industrijama. Slika 5. prikazuje najčešće oblike tkanih ugljičnih vlakana koja se izrađuju od osnove i potke s različitim vrstama uzoraka.



Slika 5. Oblici tkanih ugljičnih vlakana: a – obični, b – saten, c – keper [14]

Za kompozite s ugljičnim vlaknima možemo koristiti različite vrste matrica kao što su metalna, keramička i polimerna. Kao matrica polimernih kompozita ojačanih ugljičnim vlaknima (CFRP) koriste se duromerne ili plastomerne smole u kombinaciji s ugljičnim vlaknima, ali za njih se koriste drugačije metode proizvodnje, najčešće su to prešanje, injekcijsko prešanje, pultrudiranje itd. [13].

Na primjeru zrakoplovnih konstrukcija najčešće korištene duromerne matrice su epoksidne smole, zbog svoje lake obradivosti i dobrih kemijskih i mehaničkih svojstava. Ako gledamo plastomerne matrice kod zrakoplovnih konstrukcija, onda se najviše susrećemo s polimerom poli(eter-eter-eton) (PEEK), koji se može koristiti do 120°C.

Usporedbom duromerne i plastomerne matrice, dolazi se do sljedećih razlika:

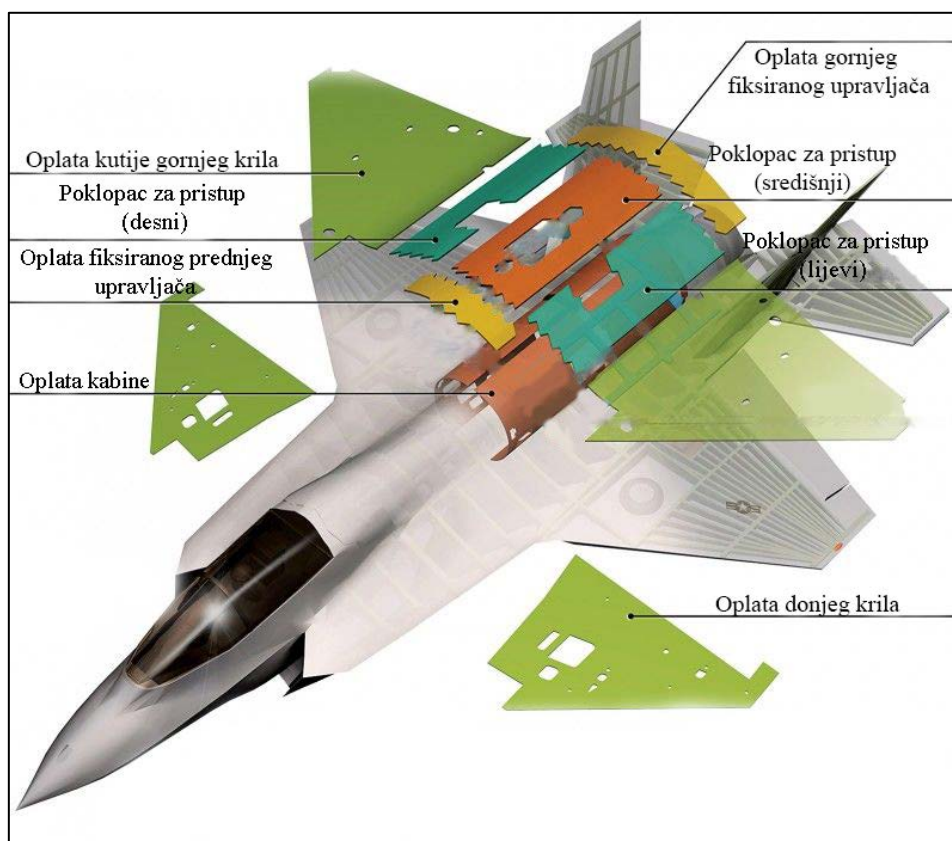
- duromeri imaju manju lomnu žilavost
- duromeri više apsorbiraju vlagu što smanjuje svojstva matrice
- plastomeri su općenito skuplji i potrebna im je visoka temperatura i tlakovi obrade
- općenito se CFRP na bazi duromera više koristi, ali CFRP na bazi plastomera je potreban kada se traži velika žilavost, što opravdava i veću cijenu.

3.1.2. Primjena CFRP-a

Primjenu ugljičnim vlaknima ojačanih kompozita možemo podijeliti prema matricama koje se koriste uz vlakna, tj. na primjenu ugljičnih vlakana s plastomernom i ugljičnih vlakana s duromernom matricom. Također, primjenu CFRP-a možemo podijeliti na industrije u kojima imaju najveći utjecaj i mi ćemo se dotaknuti zrakoplovne, automobilske i sportske industrije.

3.1.2.1. Zrakoplovna industrija

Ranije je spomenuto kako se duromerne matrice koriste kod zrakoplovnih konstrukcija, te Slika 6. prikazuje neka od najčešćih mjesta primjene na primjeru obrambenog zrakoplova.



Slika 6. Prikaz najčešćih mjesta primjene CFRP-a na primjeru zrakoplova F-35 [13]

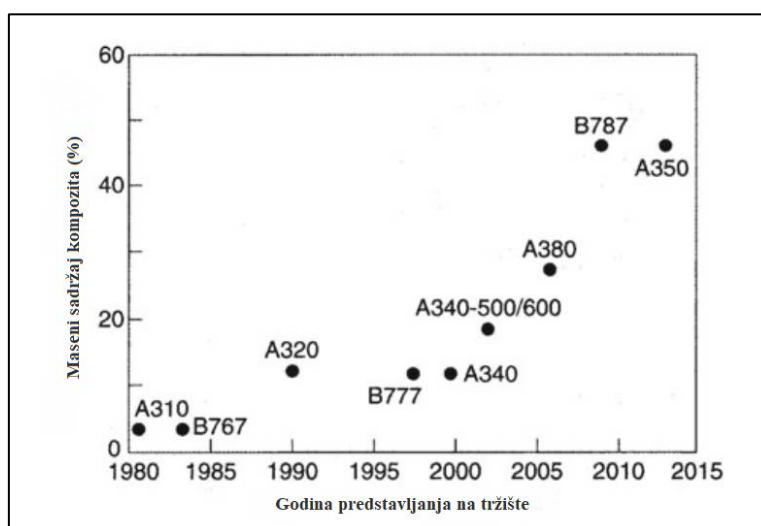
Što se tiče civilnih zrakoplova, tvrtka Airbus Industrie je prvi proizvođač koji je za dijelove glavne konstrukcije koristio smolom impregnirana ugljična vlakna. CFRP se koristi kao materijal repne peraje zrakoplova A300, koji je ujedno i najznačajniji zrakoplov te tvrtke. Slika 7. prikazuje upravo taj zrakoplov čuvenog imena „Airbus A300“ [11].



Slika 7. Zrakoplov Airbus A300 [15]

Nakon tog zrakoplova tvrtka Airbus Industrie počinje primjenjivati CFRP u drugim modelima (A380, A400M) i na raznim komponentama kao što su zaštitne obloge, vrata, podne ploče, stabilizator i mnogi drugi.

Koliko su kompoziti utjecali na zrakoplovnu industriju i koliko je porasla njihova primjena najbolje pokazuje Slika 8. na kojoj se vidi graf koji prikazuje primjenu kompozitnih materijala (pretežito CFRP) u najpoznatijim modelima zrakoplova [13].

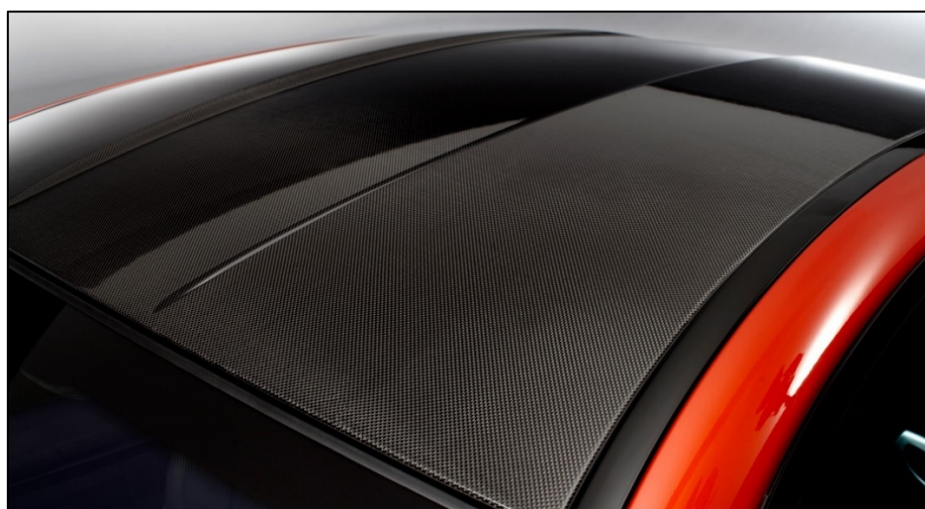


Slika 8. Udio kompozita u komercijalnim zrakoplovima u ovisnosti u vremenu.:
A = Airbus, B = Boeing [13]

3.1.2.2. Automobilska industrija

Kao jedna od vodećih industrija u kojoj se primjenjuje CFRP je ujedno i automobilska industrija koja zahtjeva brojna svojstva koja upravo CFRP nudi. Kako se pri proizvodnji automobila traži što manja masa, a da ostala svojstva ostanu nepromijenjena, odličan primjer dobre primjene ugljičnih vlakana je prednji poklopac vozila, proizveden na bazi CFRP-a kod kojeg je početna masa od 18 kg pala na 7,25 kg, te još tome dodajemo odličnu krutost koju daje CFRP [11].

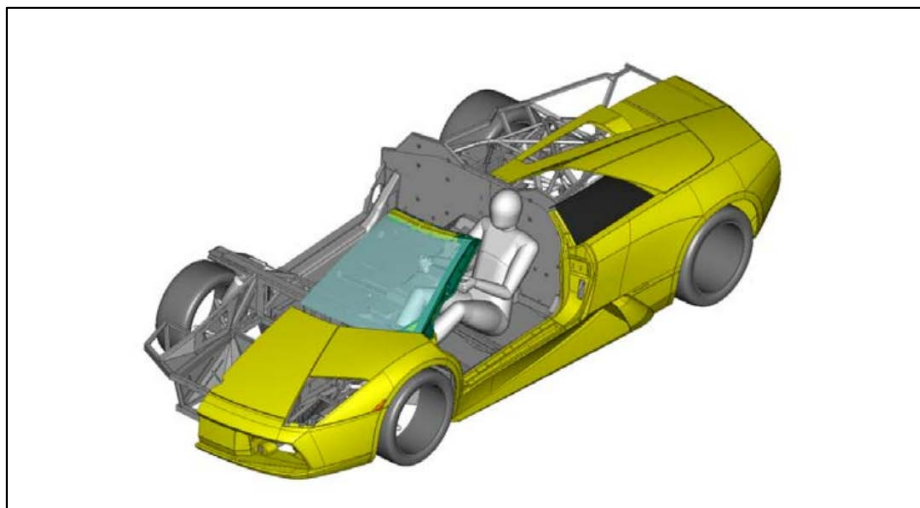
Ovaj primjer pokazuje kako je jedan od glavnih ciljeva automobilske industrije smanjenje cijene i mase proizvoda uz istovremeno poboljšanje performansi i izgleda osobnih i sportskih automobila te kamiona. Lagana struktura CFRP-a doprinosi i učinkovitijem transportu zbog smanjenja potrošnje goriva.



Slika 9. Krovna ploča automobila BMW M6 (F13) [16]

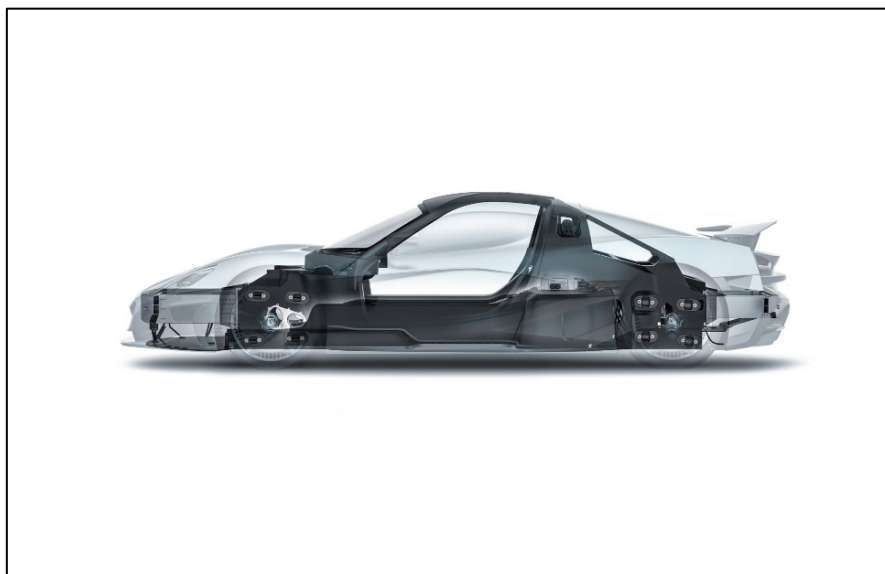
Krovna ploča na Slika 9. je proizvedena pomoću CFRP-a i lakša je za 5,5 kg od iste čelične ploče, a istovremeno je i dvostruko deblja. Korištenjem takvog materijala krovništa snižava se položaj težišta, što je bitna karakteristika sportskih automobila kao što su BMW M6 i Chevrolet Stingray, koji također ima krovnu ploču na bazi CFRP-a. Kao jedan od najpoznatijih i najprestižnijih sportskih automobila konstrukciju na bazi CFRP-a koriste Lamborghini Murciélago, Porsche Carrera GT i Aston Martin Vanquish [11].

Slika 10. prikazuje sportski automobil Murciélago Roadster koji je preinaka legendarnog Murciélaga s boljim performansama i predstavlja cijelu konstrukciju od ugljičnih vlakana u epoksidnoj smoli osim vrata i krova [17].



Slika 10. Presjek Murciélago Roadstera (2005.) s naglašenim dijelovima od CFRP-a [17]

Tvrtka Rimac Automobili iz Hrvatske je uspjela proizvesti jedinstveni monokok na bazi ugljičnih vlakana. Mnogi proizvođači su proizveli monokok od CFRP-a, ali ova tvrtka je u taj monokok uspjela integrirati i strukturni paket baterija.



Slika 11. Monokok automobila Rimac C_Two [18]

Pogonska vratila od ugljičnih vlakana se u početku nisu primjenjivala zbog visoke cijene, ali sa smanjenjem cijene i razvojem vlakana su našla svoje mjesto na tržištu. Svojstva CFRP-a koja najviše doprinose ovim vratilima su otpornost na koroziju, uvijanje i umor te dobro prigušenje vibracija, što smanjuje udarna opterećenja na zupčanicima i križnim zglobovima [11].

Pod automobilsku industriju spadaju i motociklistički sportovi koji u konstrukciji svojih vozila ne mogu izostaviti CFRP, ali to ćemo više obraditi u poglavlju namijenjenom za primjenu u sportu.

Procjenjuje se da 75 % potrošnje goriva izravno možemo povezati s masom vozila. Zbog toga lagani kompozitni materijali kao CFRP nude izvrsne mogućnosti za smanjenje mase i istovremeno smanjenje potrošnje goriva. Posljednjih godina na tržištu vidi se porast stlačenog prirodnog plina (SPP) koji se koristi za pogon motornih vozila kao alternativno gorivo. U usporedbi s gorivima na bazi nafte, stlačeni prirodni plin stvara manje ugljikovog dioksida i dušikovih oksida, te u kombinaciji s CFRP-om nudi privlačna rješenja za smanjenje mase vozila. SPP stlačen na 240 bar još uvijek nije dovoljno raširen zbog visoke cijene i izdržljivosti spremnika na bazi CFRP-a. Razlog visoke cijene je cijena sirovina koja čini 40 % ukupne cijene spremnika. Postoje metode smanjenja te cijene ako se koriste deblja ugljična vlakna, no još uvijek nije pronađena optimalna formula za širu upotrebu [13].

3.1.2.3. Sportska industrija

Općenito je sport izvrsna platforma za testiranje ugljičnih vlakana te se često novi materijali visokih performansi prvo koriste u sportskoj opremi iz više razloga. Jedan od glavnih razloga je da se u većini sportskih primjena proizvod može relativno brzo predstaviti na tržište uz znatno manje provjere njegovih svojstava, za razliku od dugih ispitivanja koja su potrebna, na primjer, za svemirsku opremu. U većini sportskih primjena proizvod s greškom koja je nastala uslijed ranog ili nedovoljno provjerenog puštanja proizvoda na tržište obično ne dovodi do katastrofalnih posljedica. Još jedan razlog je da su ljudi spremni platiti puno veću cijenu za predstavljene prednosti u sportu zbog novog materijala. Ogledan primjer da je sportska industrija platforma za testiranje pokazuje da su se ugljična vlakna počela primjenjivati u teniskim reketima ranih 1980-ih, što je otprilike 25 godina prije nego što su predstavljeni kao glavne strukturne komponente u komercijalnim zrakoplovima kao što je Boeing 787. Najčešći sportovi za primjenu ovog materijala su tenis, golf i zimski sportovi. Najviše ih se nalazi u reketima, palicama za golf, štapovima za pecanje, bejzbol palicama, daskama za snoubord (engl. *Snowboard*), biciklima itd. Nekada ti novi materijali ne budu prihvaćeni u određenom sportu zbog loših svojstva koja nisu bila dobro predviđena ili pak suprotno, novi materijali ponekad imaju toliko dobrih svojstava da se mora zabraniti njihova upotreba u određenom sportu. Tako su npr. ugljične nanocjevčice, kojih ćemo se dotaknuti detaljnije, zabranjene u natjecanju Formule 1 [13], [17].

Golf (držka i glava palice)

U golfu, kao i u drugim sportovima s palicom traži se što manjoj masi sa što većom krutosti i čvrstoćom palice. Korištenjem lakše drške možemo koristiti težu glavu palice, što doprinosi jačem udarcu jer je drška od npr. ugljičnih vlakana otprilike 40 % lakša od standardne čelične drške. Plastomerne palice su i dalje više raširene u svijetu golfa jer daju iste rezultate kao i palice na bazi duromernih ugljičnih vlakana što se tiče same duljine udarca [11].

Bez obzira na to što su drške na bazi CFRP-a zadovoljile potrebe igrača i nagovijestile da se mogu koristiti rame uz rame s drugim materijalima, u nekim slučajevima čak imaju i prednosti nad drugima [13].

Iako je izbor opreme osobna preferencija i mnogi tvrde da je za jače igrače i dalje čelična drška najbolji izbor, ne možemo otpisati CFRP kao izbor materijala u ovom sportu.



Slika 12. Drške palice za golf na bazi CFRP-a [19]

Formula 1

Najpoznatiji moto-sport u kojem su aerodinamičnost i masa jedne od glavnih zahtjeva je formula 1, koja ne može zaobići CFRP. Bolidi formule 1 su skoro cijeli načinjeni od ugljičnih vlakana: npr. glavno tijelo, šasija, interijer, dijelovi ovjesa i sl., ali kao najvažniji je monokok, koji služi da štiti vozača tijekom nesreće i na kraju krajeva mu spasi život. Prvi bolid s monokokom kompletno od ugljičnih vlakana je dizajnirao John Barnard iz tvrtke McLaren.

Slika 13. prikazuje upravo taj bolid, McLaren MP4 koji je nakon par godina usavršavanja došao do svojeg prvog svjetskog naslova te tako opravdao povjerenje u CFPR. Nakon tragične smrti 1994. godine Ayrtona Senne, jednog od najvećih vozača u povijesti ovog sporta, međunarodna automobilistička organizacija (FIA) je počela ulagati veće napore u osiguranje vozača tijekom utrka, tako da su danas vozači poprilično osigurani [11].

Utjecaj i važnost CFRP-a na sami sport formule 1 je ogroman te se danas u bolidima svih ekipa najviše koristi baš ovaj materijal, čak 85 % cijelog bolida je načinjeno od CFRP-a. Uvođenje šasija na bazi ugljičnih vlakana je jedan od najvažnijih trenutaka u razvoju ovog sporta te je to dovelo do bolida koji su lakši, brži i sigurniji nego ikad prije [20].



Slika 13. Bolid McLaren MP4/1 [21]



Slika 14. Bolid Red Bull RB16 [22]

Usporedbom Slika 13. Slika 14. možemo vidjeti značajan napredak u dizajnu i konstrukciji vozila. Na Slika 14. imamo Red Bullov bolid oznake RB16 iz 2020. godine na kojemu možemo primijetiti koliko je vozač više zaštićen od vozača na Slika 13.

Biciklizam

Također sport koji iziskuje lagane, ali čvrste konstrukcije, biciklizam je sport u kojem CFRP ima veliki utjecaj i sport koji je doživio najveći razvoj 1970-ih godina zbog početka korištenja ugljičnih vlakana u okviru bicikala. Ne zna se točno koja tvrtka je prva proizvela prvi okvir bicikla od CFRP-a, ali jedna od prvih je bila tvrtka Kestrel iz Amerike koja je svoj model, Kestrel 4000, predstavila 1986. godine kao „prvi“ bicikl s okvirom od kompozita s ugljičnim vlaknima [11].

Nakon velikog porasta proizvodnje bicikala 1970-ih mnoge tvrtke se probijaju sa svojim biciklima na bazi ugljičnih vlakana. Giant Bicycles je također jedan od pionira u ovoj industriji, te su ujedno i prvi proizvođači koji su primijenili računalo pri proizvodnji bicikala od ugljičnih vlakana. Također, jedna od najpoznatijih tvrtki, Trek Bikes koja broji mnoge uspjehe na najprestižnijem biciklističkom natjecanju Tour de France, također koristi kompozit s ugljičnim vlaknima kao osnovni materijal u konstrukciji svojih okvira [11].



Slika 15. Bicikl Kestrel 400 [23]

Nova generacija bicikala s lakšom i čvršćom konstrukcijom je pred vratima kada svjetski proizvođači kompozita s ugljičnim vlaknima započnu uz njih koristiti i ugljične nanocjevčice, koje su čvršće i imaju manju gustoću od ugljičnih vlakana. Očekuje se da će ova promjena donijeti skok u biciklističkim utrkama, kao što su ga donijeli i kompoziti s ugljičnim vlaknima 1970-ih godina.

Tenis

Jedinu primjenu CFRP-a u tenisu možemo vidjeti u reketima koji su u počecima sporta bili drveni, što je trajalo do 1970-ih godina nakon čega dolaze na tržište aluminijski reketi. Metalni reket su bili superiorniji od drvenih reketa u velikoj većini karakteristika kao što su čvrstoća, otpornost na trošenje, prigušenje vibracija itd. Početkom eksperimentiranja s raznim materijalima 1980-ih proizvođači reketa kombiniraju ugljična vlakna s metalima kako bi stvorili metalne kompozitne, a time lakše i čvršće okvire reketa. Reketi na bazi ugljičnih vlakana imaju veću krutost i lakši su od metalnih reketa, što dovodi do smanjenja apsorpcije energije u okviru pri kontaktu s loptom što rezultira većom brzinom loptice nakon udarca [24].

Današnji reketi se oslanjaju na inženjerska i znanstvena saznanja, te Matthew Vokoun u svojem radu opisuje dva različita aspekta konstrukcije reketa. Vanjski aspekt govori o žicama, veličini glave i okvira reketa, a unutarnji o materijalu, masi i ravnoteži. Svojstva žica su istezanje, naprezanje i gustoća tkanja prema kojem su povezane unutar okvira. To su sve svojstva koja utječu na udarac igrača. Što je glava reketa šira, to igrač ima više kontrole pri udarcu, a što je glava duža, to je veća snaga udarca. Okvir reketa utječe na krutost i snagu s obzirom na odabir materijala od kojeg je izrađen [25].



Slika 16. Dijelovi teniskog reketa [26]

4. UGLJIČNE NANOCJEVČICE (CNT)

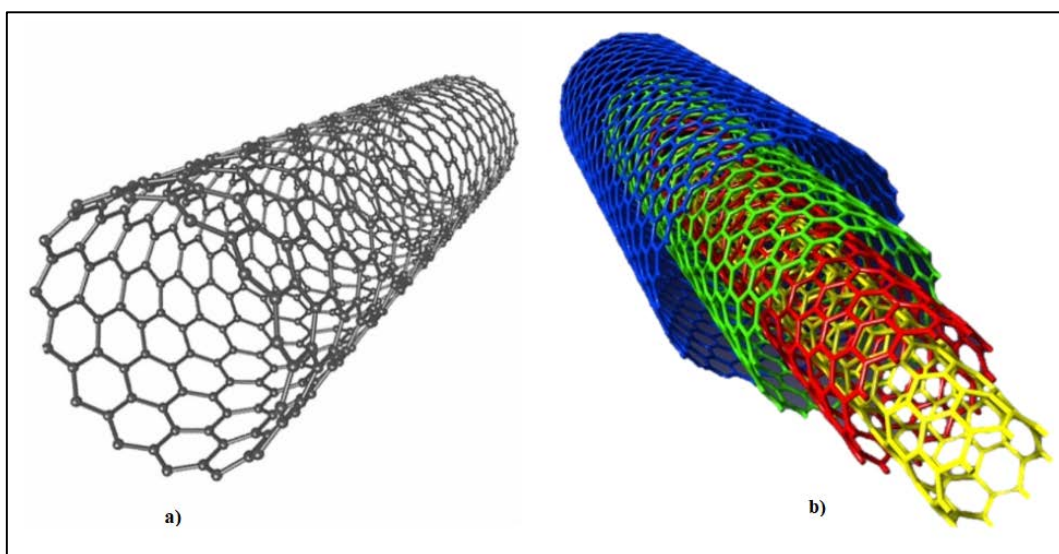
Ugljične nanocjevčice (CNT, engl. *Carbon nanotubes*) tisuću su puta tanje od vlasi ljudske kose, sto puta čvršće i šest puta lakše od čelika. Otkrivene su 1991. godine od strane tvrtke NEC i glase za jedno od najvažnijih otkrića dvadesetog stoljeća [27].

Ugljične nanocjevčice su još jedan alotrop ugljika nakon grafita i dijamanta. Kao što je rečeno gore, otkrivene su od strane tvrtke NEC pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopoma, za koje je zaslužan znanstvenik Sumio Iijima. Ovu novu vrstu ugljičnog materijala čine atomi ugljika, sastavljeni tako da se sloj atoma savija u oblik cijevi sa šupljinom [24].

Ugljične nanocjevčice sposobne su izdržati kontinuirano savijanje i uvijanje, odlični su provoditelji električne struje i mogu prenositi toplinu bolje nego ijedan drugi poznati materijal. Uzimajući u obzir ova svojstva, mnogi znanstvenici govore da su upravo ugljične nanocjevčice započele novu industrijsku revoluciju. U posljednjih dvadeset godina CNT je najcitiraniji pojam u znanstvenoj literaturi te su se tehnologije koje se oslanjaju na ugljične nanocjevčice počele razvijati eksponencijalno. Proizvodnja CNT-a je krenula izuzetno brzo zbog velikog napretka i profita u industriji, unatoč nedovoljnom znanju kako bi ovaj novi materijal mogao utjecati na ljudske živote i prirodu [27].

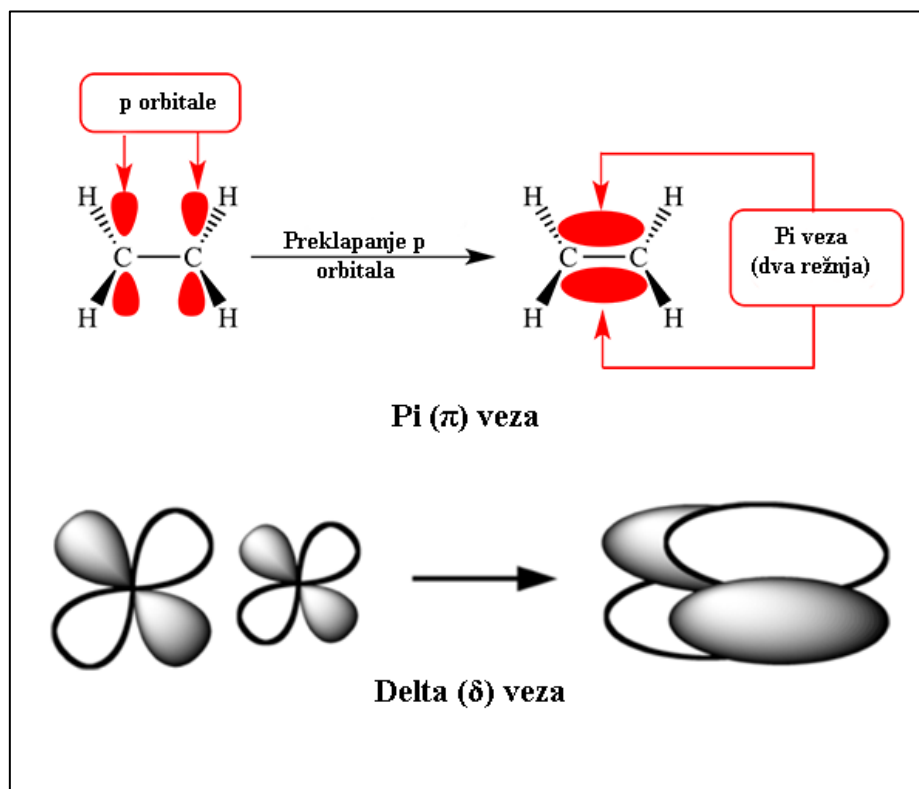
Ugljične nanocjevčice možemo podijeliti u dvije skupine:

- jednostruke (SWCNTs, engl. *single-walled carbon nanotubes*) ugljične nanocjevčice
- višestruke (MWCNTs, engl. *multi-walled carbon nanotubes*) ugljične nanocjevčice.



Slika 17. Vrste ugljičnih nanocjevčica: a) jednostruke, b) višestruke ugljične nanocjevčice [28]

Unutar ugljičnih nanocjevčica razlikujemo tri vrste temeljnih sila između ugljikovih atoma: jaku delta (δ) vezu, pi (π) vezu između veza C-C i sila između slojeva višestrukih ugljičnih nanocjevčica. Delta i pi su kovalentne veze koje nastaju preklapanjem dvije orbitale [24].



Slika 18. Prikaz dvije kovalentne veze između ugljikovih atoma u ugljičnim nanocjevčicama [29]

Ove vrste veza obdaruju ugljične nanocjevčice sa strahovito visokim modulom elastičnosti ($\geq 1,8$ TPa) koji još raste sa smanjenjem promjera. Istovremeno, ugljične nanocjevčice imaju nisku gustoću i čvrstoća im je 10 do 100 puta veća od čelika. U usporedbi s kompozitima ojačanim ugljičnim vlaknima vrlo se lako obrađuju, imaju malu gustoću, visoku čvrstoću i modul elastičnosti te dobru otpornost na koroziju i slobodniji, fleksibilniji dizajn [24].

Tablica 1. Usporedba mehaničkih svojstava različitih materijala [24]

	Modul elastičnosti (GPa)	Vlačna čvrstoća (GPa)	Gustoća (kg/m³)
Jednostruke/Višestruke (SWCNT/MWCNT) ugljične nanocjevčice	~1000	~50	~0,7 - 1,7
Čelik visoke čvrstoće	210	1,3	7,8
Ugljična vlakna visokog modula elastičnosti (UHM)	600	2,5	2,15
Kevlar	60	3,6	1,44
Stakleno vlakno	22	3,4	2,6

Kao što se vidi u Tablici 1., ugljične nanocjevčice imaju odlična mehanička svojstva uz nisku gustoću. Ta odlična mehanička svojstva zajedno s niskom gustoćom čine ugljične nanocjevčice odličnim izborom za ojačanje kompozita visokih performansi. Međutim, većina kompozita na bazi ugljičnih vlakana ugrađuju ugljične cjevčice u obliku praha koji se raspršuje po polimernoj matrici ili nanosi u obliku tankih slojeva, koji se oslanjaju na neorganiziranu strukturu nanocjevčica s ograničenim svojstvima [30].

Ako se govori o načinima izvedbe ugljičnih nanocjevčica onda moramo napomenuti da one nisu jedan materijal već istraživanja govore da postoji preko 50 tisuća potencijalnih kombinacija jednostrukih ugljičnih nanocjevčica. Ugljične nanocjevčice se mogu razlikovati po obliku, veličini, kemijskom sastavu, bilo to dizajnom ili kao rezultat onečišćenja tijekom proizvodnje. Mogu biti ravne i uske, savijene ili valovite, krute ili djelomično fleksibilne. Mogu biti pojedinačne, povezane u konope, na hrpi u obliku klupka koje izgleda i ponaša se kao čestica, a ne kao cijev. Također ih je moguće optimizirati sa širokim spektrom kemikalija na površini kako bi dobili željena mehanička, kemijska ili električna svojstva [27].

Uz sva odlična svojstva i načine izvedbe koja su spomenuta, postoje i nedostaci u vidu opasnosti po ljudski život kojih ćemo se dotaknuti u proizvodnji samih ugljičnih nanocjevčica.

4.1. Proizvodnja ugljičnih nanocjevčica

Trenutno su uobičajene metode sintetiziranja ugljičnih nanocjevčica metoda kemijskog taloženja iz parne faze, CVD (engl. *Chemical vapor deposition*), metoda lučnog pražnjenja, metoda laserske ablacije, katalitička razgradnja ugljikovodika itd. Ugljične nanocjevčice proizvedene metodom kemijskog taloženja iz parne faze, metodama lučnog pražnjenja i laserske ablacije imaju veću kristalnost i čistoću zbog veće temperature reakcije, ali zato im je manja produktivnost (prinos). S druge strane, ugljične nanocjevčice proizvedene katalitičkom razgradnjom ugljikovodika imaju manju čistoću zbog niske procesne temperature i sadrže više nečistoća i strukturnih nedostataka, ali je lakša masovna industrijska proizvodnja [24].

Visokotemperaturne metode sinteze, kao što su laserska ablacija i lučno pražnjenje bile su prve metode sintetiziranja ugljičnih nanocjevčica. Međutim, danas su one u primjeni zamijenjene niskotemperaturnim metodama kemijskog taloženja iz parne faze (CVD metoda) jer se duljina, promjer, poravnanje, čistoća, gustoća i orijentacija nanocjevčica mogu točnije kontrolirati primjenom niskotemperaturnih metoda kemijskog taloženja iz parne faze [31].

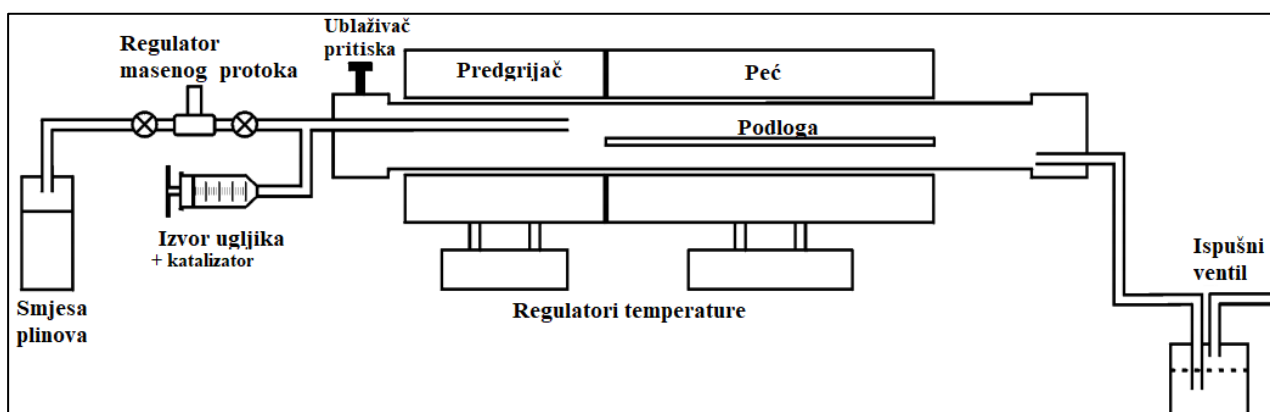
Tablica 2. Sažetak i usporedba tri najčešće metode proizvodnje ugljičnih nanocjevčica [31]

Metoda	Lučno pražnjenje	Laserska ablacija	Kemijsko taloženje iz parne faze
Stopa prinosa	>75 %	>75 %	>75 %
Jednostruke ili višestruke ugljične nanocjevčice	Jedne i druge	Jedne i druge	Jedne i druge
Prednosti	Jednostavno, jeftino, nanocjevčice visoke kvalitete	Relativno visoka čistoća, sinteza pri sobnoj temperaturi	Jednostavno, niska temperatura, visoka čistoća, masovna proizvodnja
Nedostaci	Visoka temperatura, potrebno dodatno čišćenje, isprepletene nanocjevčice	Metoda ograničena na laboratorijsku primjenu, potrebno dodatno čišćenje dobivenih cjevčica	Sintetizirane ugljične cjevčice su najčešće višestruke, defekti

4.1.1. Metoda kemijskog taloženja iz parne faze

Kemijsko taloženje iz parne faze služi za dobivanje gustih strukturiranih dijelova ili prevlaka. Ovom metodom je moguće proizvesti jednoslojne, višeslojne, kompozitne, nanostrukturne i funkcionalne materijale te je prvi izbor pri proizvodnji ugljičnih nanocjevčica zbog mogućnosti masovne proizvodnje ugljičnih nanocjevčica visoke čistoće. Postoje različite varijante ovog postupka kao što su katalitičko kemijsko taloženje iz parne faze (CCVD, engl. Catalytic chemical vapor deposition), kisikom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze, vodom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze, plazmom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze i dr. Standardna metoda koja se koristi za sintezu ugljičnih nanocjevčica je metoda katalitičkog taloženja iz parne faze (CCVD) koja omogućuje proširenje ugljičnih nanocjevčica na druge materijale i uključuje kemijsku razgradnju ugljikovodika na podlozi. Glavni postupak za dobivanje ugljičnih nanocjevčica ovim postupkom je isti kao kod metode električnim lukom, gdje su atomi ugljika u kontaktu s metalnim česticama katalizatora [31].

Postupci za proizvodnju jednostrukih nanocjevčica ne daju dovoljne količine i nedostaje im čistoća. Pročišćavanje ovih materijala je složeno, pri čemu se oštećuje se sama struktura nanocjevčica oksidativnim skraćivanjem. Za primjene poput provodljivih punila ili kao dodatno ojačanje uz vlakna, višestruke nanocjevčice su bolji izbor u odnosu na jednostruke zbog troškova proizvodnje. Također, tehnologije razvijene za višestruke nanocjevčice mogu se izravno primijeniti i na jednostruke ako jednostruke nanocjevčice dosegnu širu industrijsku primjenu [32].



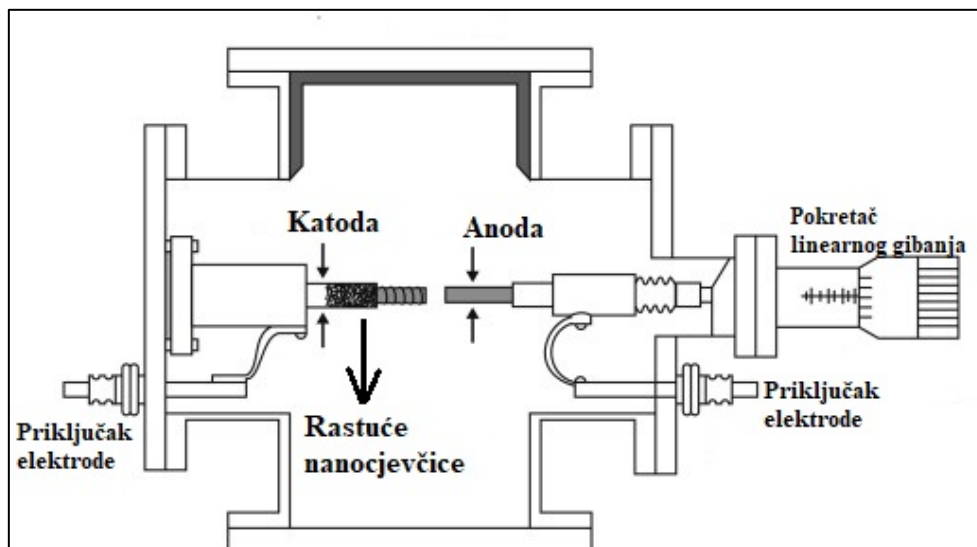
Slika 19. Shematski prikaz sustava reaktora za kemijsko taloženje iz parne faze za proizvodnju višestrukih ugljičnih nanocjevčica [32]

Sustav reaktora za kemijsko taloženje iz parne faze za proizvodnju višestrukih ugljičnih nanocjevčica je relativno jednostavan: sastoji se od kvarcnog cijevnog reaktora unutar višezonske peći, Slika 19. Kao izvor ugljika i katalizator može se upotrijebiti smjesa ksilena i ferocena, koja se uvodi u tok inertnog plina [33]. Tijekom razgradnje smjese ferocena i ksilena u temperaturnom intervalu od 625 do 775 °C i atmosferskom tlaku, nanočestice željeza započinju razgradnju ugljika iz ksilena i ferocena, kao dobro poravnati nizovi čistih višestrukih nanocjevčica na površinama kvarca (stijenka i podloga reaktora). Kako rast nanocjevčica započinje nakon taloženja katalizatora na kvarcnim površinama reaktora, proizvodnost nanocjevčica izravno je proporcionalna količini ugljikovodika na podlozi. Višestruke nanocjevčice se razviju istog trena kada čestica metala dođe na površinu podloge. Kratkotrajni pokusi (2-10 min) pokazuju da višestruke nanocjevčice ubrzo nakon početka rasta narastu do maksimalne duljine (obično 50 μm) [32].

Direktnom usporedbom s metodom laserske ablacije možemo reći da je metoda katalitičkog taloženja ekonomski isplativa metoda za masovnu proizvodnju prilično čistih ugljičnih nanocjevčica. Stoga je glavna prednost metode kemijskog taloženja iz parne faze visoka čistoća materijala i jednostavna kontrola reakcije [31].

4.1.2. Metoda lučnog pražnjenja

Ugljične nanocjevčice su prvi put sintetizirane metodom lučnog pražnjenja grafita koja započinje stavljanjem grafitnih elektroda u reaktor napunjen helijem ili plinovitim vodikom. Nakon toga slijedi stvaranje električnog luka između dviju elektroda te temperatura doseže vrijednosti od otprilike 4000 °C, Slika 20. U tim uvjetima grafit isparava te nastaju fuleren, amorfni ugljik te jednostruke i višestruke nanocjevčice. Njihov prinos može se prilagoditi upravljanjem sadržajem katalizatora, vodika ili helija u reaktoru. Ugljične nanocjevčice nastale ovom metodom nisu pretjerano čiste, te su pretežito višestruke i čije je pročišćavanje složen postupak [24].



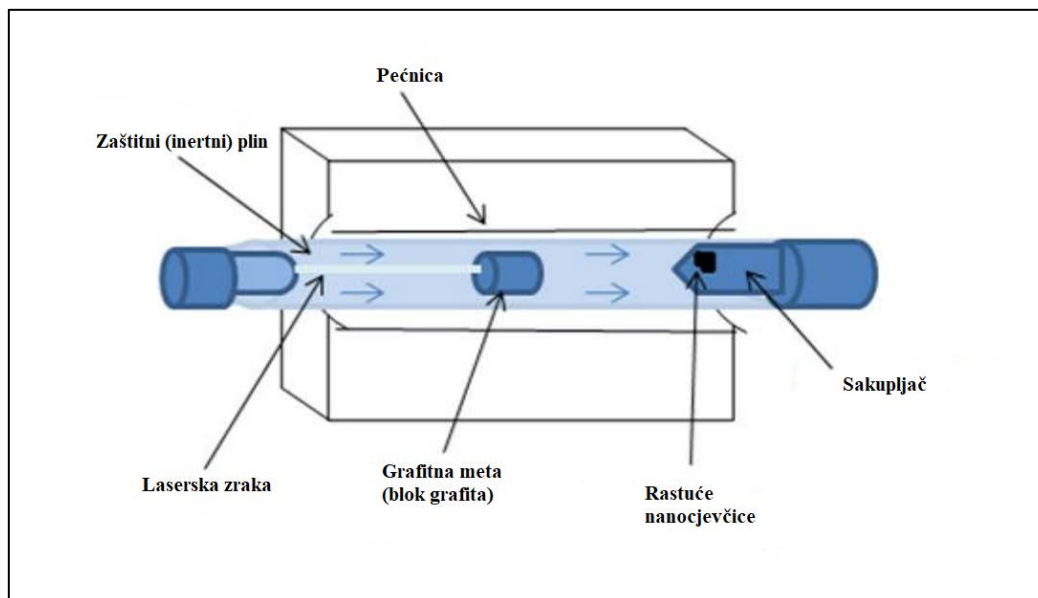
Slika 20. Shematski prikaz proizvodnje ugljičnih nanocjevčica metodom lučnog pražnjenja [34]

Prednosti ove metode su mogućnost masovne proizvodnje ugljičnih nanocjevčica i jednostavnost procesa. Također, ova metoda nije skupa kao metoda laserske ablacije. Ako se govori o nedostacima, onda se može reći da je glavni nedostatak ove metode relativno mala kontrola poravnanja samih nanocjevčica, što je bitno za njihovu karakterizaciju i ulogu. Osim toga, zbog metalnog katalizatora moramo imati dodatno čišćenje samih nanocjevčica [32].

4.1.3. Metoda laserske ablacije

U metodi laserske ablacije, laserska zraka visoke energije prodire u grafitnu metu (blok grafita) kako bi potaknula isparavanje atoma ugljika u grafitu i metalnom katalizatoru. U određenoj atmosferi s katalizatorom nakupine ugljikovih atoma se oblikuju u ugljikove nanocjevčice koje se talože u sakupljaču, Slika 21 [24].

Metoda laserske ablacije ima odličan potencijal za proizvodnju visoko kvalitetnih i čistih jednostrukih nanocjevčica. Principi i mehanizmi ove metode su slični metodi lučnog pražnjenja, no u ovoj se metodi potrebna energija dobiva iz lasera koji udara čiste grafitne pelete koji drže katalizator (najčešće kobalt ili nikel). Glavne prednosti su relativno visoki prinos ugljičnih nanocjevčica i relativno niske metalne nečistoće zato što atomi metala imaju tendenciju isparavanja s kraja cijevi nakon što je zatvorena. S druge strane, glavni nedostatak ove metode je što dobivene nanocjevčice nisu jednoliko ravne već se malo granaju [31].



Slika 21. Shematski prikaz metode laserske ablacije za sintezu ugljičnih nanocjevčica [35]

Koristeći snažna laserska isparavanja (YAG vrsta lasera), kvarcna cijev koja sadrži blok čistog grafitu se zagrijava unutar peći na 1200 °C. Cilj uporabe lasera je isparavanje grafitu unutar kvarca. Uporabi laserske tehnike nužno je dodati katalizator, tj. čestice metala u grafitnu metu. Istraživanja su pokazala da promjer nanocjevčica ovisi o snazi lasera. Kada povećamo impulsnu snagu lasera, promjer nanocjevčica postaje manji. Druga istraživanja su pokazala da jako brzi laserski impulsi imaju potencijal i sposobni su proizvesti velike količine jednostrukih nanocjevčica (1,5 g/h). Mnogi parametri mogu utjecati na svojstva ugljičnih nanocjevčica sintetiziranih metodom laserske ablacije, kao što su: strukturni i kemijski sastav ciljanog materijala, svojstva lasera (izlazna snaga, valna duljina, oscilacija itd.), protok i tlak zaštitnog plina, tlak u komori, udaljenost između ciljanog materijala i podloge te radna temperatura.

Ako metodu laserske ablacije uspoređujemo s metodama kemijskog taloženja iz parne faze i lučnog pražnjenja, metoda laserske ablacije nije povoljna u ekonomskom smislu jer proces obuhvaća šipke grafitu visoke čistoće, velike laserske snage (u nekim slučajevima su potrebne i dvije zrake lasera), a količina nanocjevčica koje se mogu sintetizirati u jednom danu nije tako visoka kao kod metode lučnog pražnjenja i kemijskog taloženja iz parne faze [31].

4.2. Opasnosti ugljičnih nanocjevčica

4.2.1. Ljudsko zdravlje

Nedugo nakon otkrivanja ugljičnih nanocjevčica industrija se usredotočila na njihovu nepromišljenu proizvodnju zbog odličnih svojstava te se nije dovoljno važnosti davalo istraživanjima o mogućim opasnostima koje ugljične nanocjevčice nose sa sobom. Već godinu dana nakon otkrivanja su visoko cijenjeni znanstveni časopisi objavljivali članke o zabrinutosti oko opasnosti ugljičnih nanocjevčica. Većina članaka u to vrijeme se bavila opisivanjem odličnih svojstava samog materijala, dok je samo nekolicina spomenula štetne utjecaje. No prvi časopis u kojemu se 1998. godine povukla paralela između ugljičnih nanocjevčica i azbesta bio je časopis Science. U članku se dotaknulo strukturnih sličnosti između ugljičnih nanocjevčica i azbesta. Znanstvenici i liječnici već desetljećima govore kako su zdravstveni problemi sve veći, što su čestice manje zato što se za razliku od velikih čestica, male čestice mogu nastaniti u plućima prilikom udisanja i tamo se zadržati duže vrijeme ili zauvijek te time negativno utjecati na organizam.

Prva istraživanja o opasnosti za ljudsko zdravlje provedena su tek 2004. od strane toksikologa iz NASA-e koji su miševe izlagali jednostrukim nanocjevčicama nakon čega su miševi razvili plućne upale i razne lezije na plućima.

Nakon toga je uslijedila serija istraživanja o opasnostima ovog materijala, gdje su ga uspoređivali s drugim materijalima, kao što su crni amorfnji ugljik i kvarc, te je utvrđeno da su jednostruke nanocjevčice više toksične od navedenih materijala. Nadalje, istraživanja na višestrukim nanocjevčicama su pokazala da one imaju sličan utjecaj na ljudsko zdravlje kao i jednostruke nanocjevčice, npr. životinje izložene višestrukim nanocjevčicama su razvile agresivnu plućnu fibrozu, ali je bitno napomenuti da nema podataka hoće li se isti efekti javiti i na radnicima koji rade s ugljičnim nanocjevčicama.

Važno je i naglasiti da opasnost od izlaganja ugljičnim nanocjevčicama nije dobila dovoljno značaja sve do spomena karcinoma, iako je plućna fibroza veoma opasna bolest. 2008. godine su napravljena dva istraživanja na laboratorijskim životinjama gdje su oba istraživanja pokazala poveznice između višestrukih nanocjevčica i mezotelioma. Mezotelijom je rijetka, agresivna i smrtonosna vrsta karcinoma koji se javlja u tankom sloju tkiva koji pokriva većinu unutarnjih organa [27].

Nakon 2008. godine objavljuju se razna istraživanja koja samo potvrđuju kako su dugačke višestruke ugljične nanocjevčice sposobne uzrokovati karcinom na životinjama i shodno tome i na ljudima. Iako sva spomenuta istraživanja pokazuju da ugljične nanocjevčice imaju potencijal za razvoj karcinoma, potrebno je napraviti dodatna istraživanja kako bi utvrdili mogu li i one same pokrenuti bolest.

Iako većina podataka navedenih u ovom poglavlju ne zvuči obećavajuće za ovaj materijal, moramo uzeti u obzir oblik i veličinu samih nanocjevčica. Jedno od prvih istraživanja koje je povezal o ugljične nanocjevčice s karcinomom je ubrzo nakon toga došlo i do drugog zaključka. Kako je već prethodno navedeno, ako su miševi izloženi dugačkim i ravnim višestrukim nanocjevčicama, razvijaju se prekancerozne izrasline, ali izlaganjem miševa višestrukim nanocjevčicama koje su čvrsto uvijene ne dolazi do ikakvih izraslina, tako da možemo zaključiti da kratke višestruke nanocjevčice ne pokazuju nikakve poveznice s karcinomom [27].

4.2.2. Okoliš

S povećanjem potrošnje ugljičnih nanocjevčica, povećat će se i njihovo ispuštanje u okoliš u različitim stadijima životnog ciklusa, od proizvodnje do recikliranja. Istraživanja većinom pokazuju kako postoje minimalni dokazi ekotoksičnih utjecaja na kopnene životinje koji su zanemarivi. S druge strane, morski organizmi se čine osjetljivijim na ispuštanje ugljičnih nanocjevčica [27].

Nadalje, istraživanja su pokazala da su jednostruke ugljične nanocjevčice snažna antimikrobna sredstva zbog toga što izravni kontakt nanocjevčica i bakterija uzrokuje smrt bakterijskih stanica. Kao što je i ranije utvrđeno, veličina, oblik i kemijski sastav utječu na razinu toksičnosti samih nanocjevčica, iako većina jednostrukih nanocjevčica pokazuje antimikrobn u aktivnost. Ugljične nanocjevčice su zbog svoje postojanosti jedan od najmanje biorazgradivih materijala koje je čovjek stvorio, što će možda predstavljati problem u budućnosti sa sve većim razvojem i zastupljenosti nanocjevčica na tržištu [27].

4.2.3. Potencijalna rješenja

Istraživanja su pokazala kako postoje vrste ugljičnih nanocjevčica koje mogu biti opasne po ljudsko zdravlje i okoliš. Nakon tih istraživanja počeo je rasti interes za ekološki prihvatljivijom nanotehnologijom. Mnoga istraživanja se okreću kontroli toksičnosti samih nanocjevčica tijekom proizvodnje. Osim samih opasnosti, problem se javlja i u malom broju znanstvenika koji se bave razvojem sigurnijih nanoproduzoda. Tradicionalni kemijski inženjeri se najčešće ne bave sigurnošću i opasnostima za ljude i okoliš kod materijala koje proučavaju i razvijaju. Jedan od problema koji se također javlja je manjak standardizacije u proizvodnji nanoproduzoda. Istraživači sa Sveučilišta Massachusetts Lowell (engl. University of Massachusetts Lowell) predstavili su shematski plan za konstrukciju sigurnijih nanoproduzoda, Tablica 3 [27].

Tablica 3. Principi za razvoj sigurnijih nanoproduzoda (SAFER) [27]

1.	Veličina, površina i struktura (engl. <i>Size, surface and structure</i>): smanjiti ili eliminirati opasnosti promjenom veličine, površine ili strukture nanočestica uz istovremeno očuvanje funkcionalnosti nanomaterijala za određenu primjenu
2.	Alternativni materijali (engl. <i>Alternative materials</i>): identificirati ili druge nanočestice ili veće sigurnije čestice, kao alternative koje mogu zamijeniti opasne nanočestice
3.	Funkcionalizacija (engl. <i>Functionalization</i>): dodati dodatne molekule (ili atome) nanomaterijalu kako bi se smanjile ili eliminirale opasnosti uz očuvanje željenih svojstava za primjenu
4.	Učahurivanje (engl. <i>Encapsulation</i>): učahuriti nanočesticu unutar drugog manje opasnog materijala
5.	Smanjiti količinu (engl. <i>Reduce the quantity</i>): u situaciji kada se gore navedena načela ne mogu koristiti za smanjivanje ili uklanjanje opasnosti nanomaterijala, a potrebna je daljnja uporaba, potrebno je istražiti mogućnosti korištenja manjih količina uz istovremeno očuvanje funkcionalnosti proizvoda

4.3. Primjena ugljičnih nanocjevčica

Prva komercijalna primjena višestrukih ugljičnih nanocjevčica (MWCNTs) bila je kao komponenta za provođenje električne struje u polimernim kompozitima. Nizak udio višestrukih nanocjevčica u polimernom kompozitu omogućuje dobro provođenje električne struje, dok istovremeno ne dolazi do snižavanja drugih mehaničkih svojstava [27].

Primjenu ugljičnih nanocjevčica možemo pronaći u mnogim svjetskim industrijama kao što su automobilska i zrakoplovna industrija, električni uređaji, biomedicina i mnoge druge. Kako je prethodno spomenuto, većina proizvoda s ugljičnim nanocjevčicama koriste ih u obliku praška koji je raspršen u polimernim matricama ili u obliku tankih filmova. Da bi se takvi proizvodi komercijalizirali, potrebno je integrirati ugljične nanocjevčice u već poznate proizvodne postupke.

Ne očekuje se da će razvoj ugljičnih nanocjevčica biti u smjeru njihove zamjene za kompozite ojačane ugljičnim vlaknima (CFRP), već da će razvitak ugljičnih nanocjevčica krenuti u svojem smjeru. Mnogi predviđaju da će vozila u budućnosti biti pogonjena obnovljivim vodikom, koja ispuštaju vodu, a ne ugljikov dioksid. Zbog toga je jedan od sastavnih dijelova električnih automobila vodikova goriva ćelija koja služi za pretvorbu vodika i kisika u vodu, te zatim u električnu energiju. Jednostruke ugljične cjevčice u tom slučaju mogu poslužiti kao odličan izbor za konstrukciju senzora u takvoj ćeliji [36].

4.3.1. Kompoziti ojačani ugljičnim nanocjevčicama

Kompoziti ojačani ugljičnim nanocjevčicama se već proizvode zbog odlične povezanosti s polimernim, keramičkim i metalnim matricama. Istraživanja na jednostrukim nanocjevčicama unutar kompozita su pokazala velika poboljšanja mehaničkih svojstava [36].

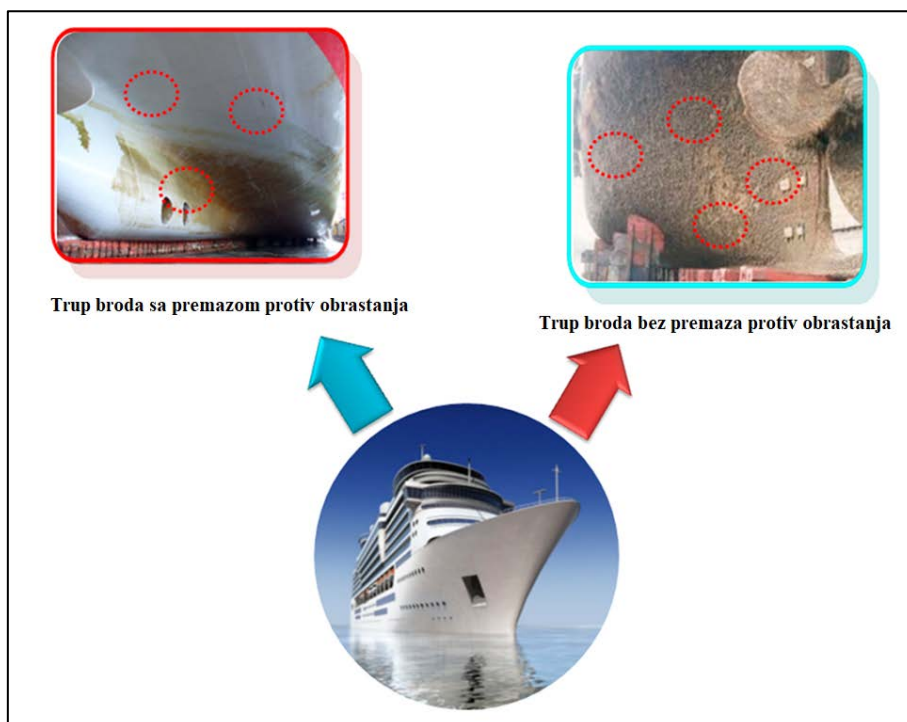
U početku su ugljične nanocjevčice bile predviđene kao vlaknasta ojačala za kompozite odličnih mehaničkih svojstava. Predviđanje je bilo ambiciozno zbog prvih istraživanja koja su pokazala odlična svojstva ugljičnih nanocjevčica ne uzimajući u obzir moguće probleme. Neki od njih su da se ugljične nanocjevčice trebaju proizvoditi u velikim količinama pri niskoj cijeni, moraju se sintetizirati na veće duljine samih nanocjevčica i potrebno je pronaći učinkovitije načine za postizanje ravnomjerne raspodjele nanocjevčica unutar matrice kompozita.

S trenutnim cijenama i dostupnim tehnologijama ugljične se nanocjevčice mogu dodati ugljičnim vlaknima u malim količinama kako bi proizveli hibridne kompozite s polimernom matricom [33].

Neke od primjena uključuju elektromagnetske štitove, uređaje za prenošenje mikroelektronskih komponenti, te vodove za gorivo i filtre koji mogu raspršiti elektrostatički naboj. Ugljične nanocjevčice u prahu pomiješane s polimernom smolom mogu povećati krutost i čvrstoću kompozita. Naravno, kako je već spomenuto, poboljšanja svojstava ovise o promjeru, veličini i drugim parametrima samih nanocjevčica. Osim polimernih kompozita, dodavanje male količine ugljičnih nanocjevčica metalima dovodi do povećanja vlačne čvrstoće, što je pogodno za automobilsku i zrakoplovnu industriju [30].

4.3.2. Premazi i filmovi

Boje koje sadrže višestruke ugljične nanocjevčice pronašle su svoj put do pomorske industrije kao premaz protiv obrastanja školjki, algi i drugih mikroorganizama na trupu brodova. Antikorozivni premazi za metale koji u sebi sadrže ugljične nanocjevčice mogu poboljšati svojstva samog premaza kao što su krutost i čvrstoća [30].



Slika 22. Prikaz trupova brodova s premazom i bez premaza protiv obrastanja [37]

Kako prikazuje Slika 22. Prikaz trupova brodova s premazom i bez premaza protiv obrastanja, korištenje premaza protiv obrastanja značajno djeluje na njegovo smanjenje.

Vodljivi prozirni filmovi na bazi ugljičnih nanocjevčica možda postanu alternativa za indijev kositrov oksid, koji se koristi za električnu vodljivost i za izradu solarnih ćelija.

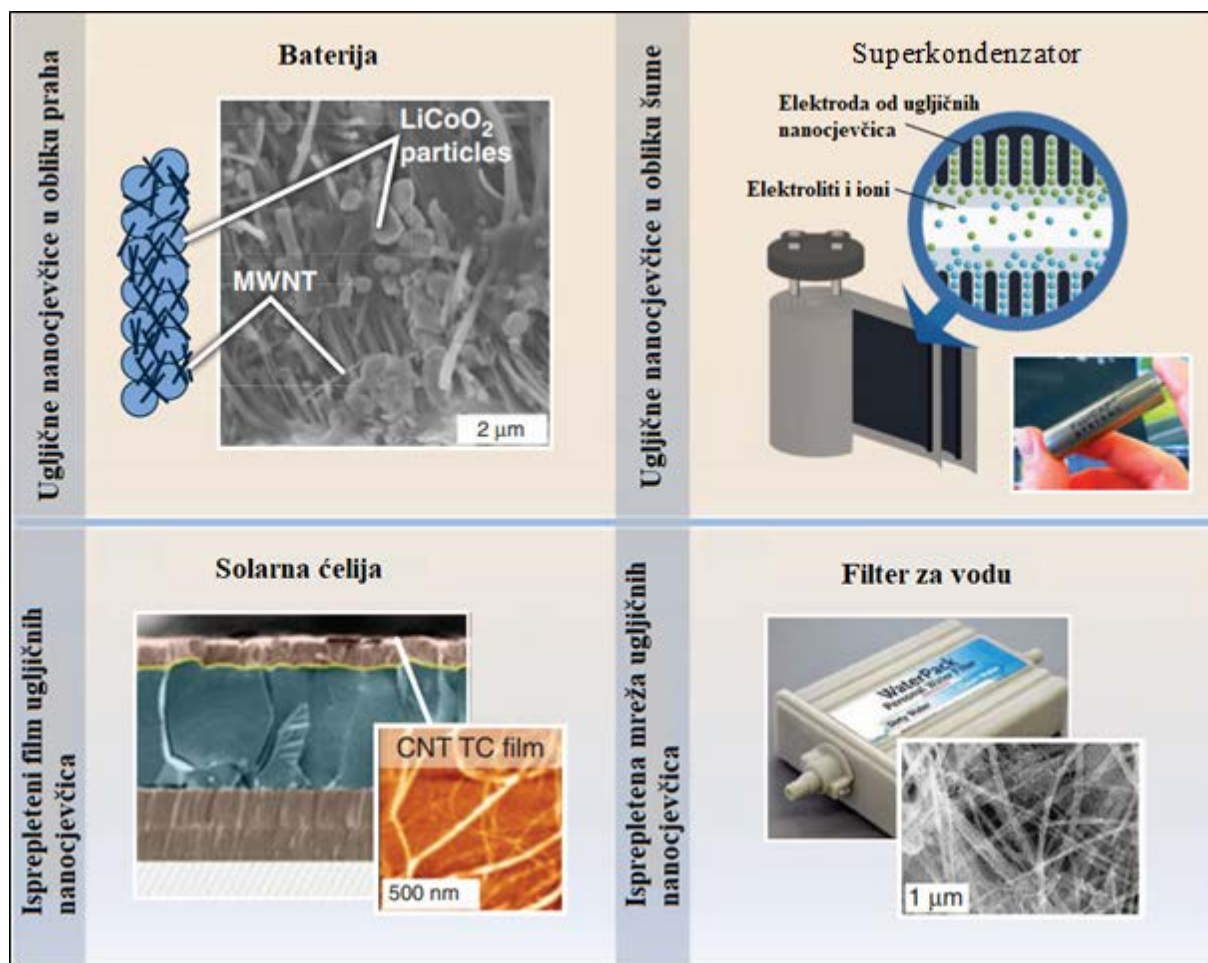
Prednosti ugljičnih nanocjevčica su njihova savitljivost, cijena i to što nisu krhke kao prevlake na bazi indijevog kositrovog oksida, što je pogodno za izradu savitljivih zaslona. Uz sve to dolazi i veća ekološka prihvatljivost ugljičnih nanocjevčica u usporedbi s indijevim kositrovim oksidom [30].

4.3.3. Pohrana energije

Materijali na bazi grafita, ugljika i ugljičnih vlakana se koriste desetljećima u baterijama, gorivim ćelijama i drugim elektrokemijskim proizvodima. Ugljične nanocjevčice mogu biti pogodne za te proizvode zbog svojih malih dimenzija i površinske napetosti. Govoreći o gorivim ćelijama, njihova učinkovitost se mjeri brzinom prijenosa elektrona na ugljičnim elektrodama, a ranije je pokazano da je taj prijenos najbrži preko ugljičnih nanocjevčica [36].

Danas se višestruke ugljične nanocjevčice koriste i u litij-ionskim baterijama za mobilne telefone i prijenosna računala. U tim baterijama su ugljične nanocjevčice impregnirane u obliku praha pomiješanog s aktivnim materijalom i polimernim vezivom. Koristeći jednostruke ugljične nanocjevčice u obliku šume bez veziva i aditiva značajno se poboljšavaju svojstva superkondenzatora, koji služi za pohranu velike količine energije. Gorive ćelije s ugljičnim nanocjevčicama mogu smanjiti upotrebu platine za čak 60 % u usporedbi s amorfnim ugljikom koji je u široj upotrebi. Trenutno se elektrode na bazi prozirnih filmova višestrukih nanocjevčica koriste u fotonaponskim tehnologijama i u solarnim ćelijama. Jedna od budućih primjena ugljičnih nanocjevčica u području pohrane energije je pročišćavanje vode. Prijenosni filtri koji sadrže mrežu ugljičnih nanocjevčica su komercijalizirani za pročišćavanje zagađene vode. Također, membrane koje sadrže poravnane i učahurene nanocjevčice s otvorenim krajevima imaju jedinstveno nizak otpor protoku za plinove i tekućine, što može izravno doprinijeti smanjenju potrebne energije za filtriranje [30].

Kako je gore spomenuto, jedna od najzanimljivijih mogućih primjena ugljičnih nanocjevčica je kao materijal za vodikovu gorivu ćeliju. Istraživanja su pokazala iznimno visoko i reverzibilno skladištenje vodika u materijalima koji sadrže jednostruke ugljične nanocjevčice te se još predviđa da će ugljične nanocjevčice moći skladištiti tekućinu kao plin u unutarnju jezgru [36].



Slika 23. Primjena ugljičnih nanocjevčica u području pohrane energije [30]

4.3.4. Sportska oprema

Sportska oprema na početku samih sportova bila je izrađena od materijala kao što su drvo, čelik, aluminij i drugi. Pojavom kompozita ojačanih vlaknima promijenila se percepcija materijala za sportsku opremu i tako kompoziti s ugljičnim i drugim vlaknima zauzimaju prvo mjesto na ljestvici materijala korištenih u sportskoj opremi. Najrašireniji su kompoziti s ugljičnim vlaknima koji se zadnjih godina pokušavaju kombinirati s ugljičnim nanocjevčicama. Znanstvenici i inženjeri s prestižnog američkog sveučilišta MIT (engl. *Massachusetts Institute of Technology*) su dodavanjem samo 5 % ugljičnih nanocjevčica u kompozit ojačan ugljičnim vlaknima dobili trostruko povećanje čvrstoće materijala, što je odmah pokazalo da će ovaj materijal imati bitnu ulogu u raznim primjenama [24].



Slika 24. Razvoj sportske opreme kroz vrijeme

Polimerni kompoziti ojačani ugljičnim nanocjevčicama postali su privlačni mnogim industrijama pa tako i sportskoj industriji gdje bitno unaprjeđuju svojstva, kao što su visoka krutost i specifična čvrstoća te niska gustoća. Jedna od primjena ove vrste kompozita se našla u atletskim tenisicama s čepovima (kramponima), gdje dodavanjem ugljičnih nanocjevčica u polimerne kompozite ublažava udarce zbog visokog modula elastičnosti i niske gustoće, što dodatno doprinosi smanjenju mase samih tenisica što je bitan faktor u trčanju [24].

Osim trčanja, sport u kojem su ugljične nanocjevčice doprinijele mnogo je i biciklizam. Kao i kod trčanja, lakše konstrukcije bicikala znače u većini slučajeva i bolji, tj. brži bicikl, čemu ugljične nanocjevčice mogu izrazito doprinijeti. Najprestižnije natjecanje u ovom sportu na dva kotača je zasigurno Tour de France, koji se sastoji od 21-dnevnih faza u rasponu od 23 dana te svake godine broji 20 do 22 ekipe. 2011. godine ekipa BMC (Bicycle Manufacturing Company, danas glasi na ime IWG) iz Švicarske predstavila je jedan od prvih trkačkih bicikala s okvirom na bazi nanomaterijala: model „BMC Team Machine SLR01“. Ubrzo nakon toga, isti ovaj model osvaja najprestižnije natjecanje u svijetu biciklizma pod vodstvom dvostrukog viceprvaka iste nagrade, Cadelu Evansa [30].



Slika 25. Bicikl BMC Team Machine SLR01 iz 2011. [38]

5. UGLJIČNE NANOCJEVČICE U TENISU

Tenis je jedan od najpoznatijih sportova na svijetu u kojemu se dva ili četiri igrača nadmeću na označenom terenu uz pomoć reketa i loptice. Uz fizičke sposobnosti samog igrača, najbitnija stavka u igri je reket kojim igrač udara lopticu. Svaki reket se sastoji od ručke i ovalnog okvira unutar kojeg se nalaze žice za udaranje loptice. 1968. godina se smatra ključnom u razvoju tenisa kao jednog od najpopularnijih sportova na svijetu. Tenis je tada ušao u tzv. „Open eru“. Tada je profesionalnim igračima prvi puta dozvoljeno natjecanje u četiri Grand Slam-prvenstava i u drugim prestižnim turnirima koji su im prije bili zabranjeni te na kojima su samo amaterski igrači smjeli sudjelovati. Najprestižniji od svih Grand Slamova je naravno Wimbledon, na kojemu su nagrade te 1968. godine za pojedinačne muške i ženske natjecatelje bile 2000 funti za muškarce i 750 funti za žene (dodavanjem inflacije danas bi to vrijedilo oko 30000 i 11000 funti). Ako se to uspoređi s današnjom nagradom od 2 milijuna funti, možemo vidjeti koliko je sport napredovao. S napretkom samog sporta, napredovale su i nagrade, konkurencija te tako i teniski reketi jer su igrači zahtijevali bolje performanse reketa [39].

5.1. Svojstva teniskih reketa

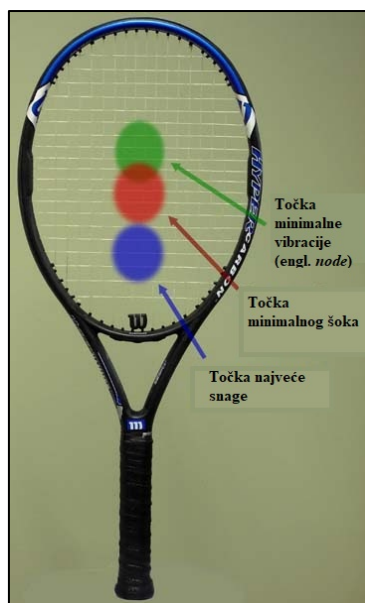
Kako bi razumjeli svojstva teniskih reketa i koje materijale izabrati za njihovu izradu, prvo moramo razumjeti biomehaničke karakteristike teniskih udaraca, koje možemo podijeliti u dvije kategorije [40]:

- prizemni udarci
- servis.

Osnovni prizemni udarci dijele se na forhend i bekend. Forhend se udara kada loptica koja se jednom odbila od podloge odlazi na stranu jače ruke, a bekend na stranu slabije. Reketi koji su bili u primjeni početkom 20. stoljeća zahtijevali su od igrača gibanje cijelog tijela prilikom udarca jer su bili teški i s malim površinama za udarac. Razvojem reketa i žica povećala se i brzina loptice tijekom udaraca te igrači danas forhend započinju iz osnovne pozicije zbog što veće sile prilikom udarca. Servis mnogi drže kao najvažniji udarac u tenisu jer njime počinje svaki poen i zbog toga što brzina loptice koju igrač udarcem može generirati ponekad prelazi i brzinu od 200 km/h. Igrač s druge strane mreže koji prima udarac takve brzine mora paziti na moguće ozljede zgloba i lakta, u čemu mu iznimno pomaže reket dobrih svojstava prigušenja vibracija [24].

Svaki reket na sebi ima točno određenu točku pri kojoj može generirati najbolji mogući udarac, engl. *sweet spot*. Područje *sweet spot* je kombinacija tri točke, odnosno područja na teniskom reketu [41]:

- točka minimalne vibracije
- točka minimalnog šoka
- točka najveće snage.



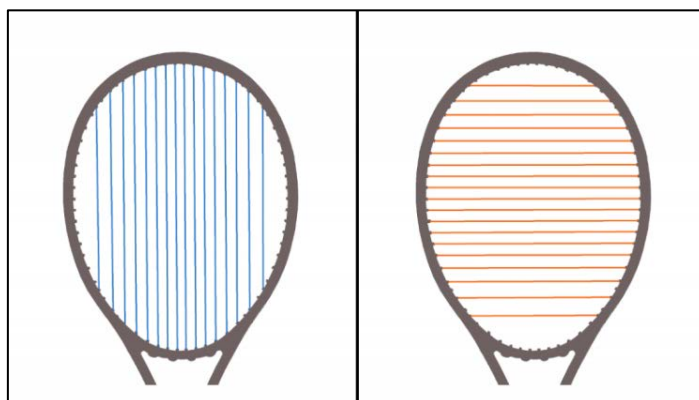
Slika 26. Tri točke koje čine područje *sweet spot* [41]

Točno mjesto svake od ovih točaka ovisi o krutosti i distribuciji mase na reketu, te načinu na koji određeni igrač drži reket.

Krutost okvira teniskog reketa je jedno od svojstava koje se znatno promijenilo kroz povijest, što će biti opisano u poglavlju o materijalima reketa. Istraživanja su pokazala da krutost reketa nema utjecaja na udarce koji se nalaze blizu ili na samoj točki minimalne vibracije. Reketi s većom krutošću imaju manje gubitke energije za udarce udaljene od točke minimalne vibracije. To znači da su moderne tehnologije kod konstrukcije reketa puno doprinijele olakšavanju igre za rekreativce, koji puno rjeđe lopticu udare u područje *sweet spot*. Također, krutost okvira je izravno povezana i s napetošću žica na reketu te igrači koji prelaze na reketu s većom krutošću moraju prilagoditi napetost žica većoj krutosti novog reketa [40].

Svojstva žica teniskog reketa, kao što su krutost i trenje, bitno utječu na igru. Raspored žica i napetost su najvažnija svojstva o kojima ovisi krutost samih žica, uz naravno promjer i materijal žica.

U samim počecima sporta se kao materijal žica koristilo prirodno crijevo, no s razvojem tehnologije žice su se počele izrađivati od poliamida i poliestera. Smanjenjem napetosti žica ili krutosti okvira izravno se smanjuje krutost žica, čime se povećava brzina povratnog udarca [40]. Najčešći oblici rasporeda žica su 16×19 i 18×20 , gdje prvi broj označava broj vertikalnih, a drugi broj horizontalnih žica. Svaki oblik ima svojih prednosti i nedostataka, gdje 16×19 raspored nudi veći spin, snagu i osjećaj pri udarcu, a 18×20 bolju kontrolu udarca i izdržljivost samih žica [42].



Slika 27. Raspored žica 16×19 na teniskom reketu [43]

Inercijska svojstva su također jako bitna jer utječu na kvalitetu udarca. Istraživanja su pokazala da povećanjem zamaha utječemo pozitivno na brzinu loptice pri udarcu. Nadovezujući se na to, teniski meč prosječno traje 2 sata te zamah opada što meč duže traje. Smanjenjem mase reketa izravno se smanjuje tromost reketa i modernim tehnologijama za konstrukciju okvira reketa nećemo uopće izgubiti na brzini loptice prilikom zamaha jer većina igrača lakšim reketima zamahuju puno brže.

Svojstva reketa utječu na niz parametara u tenisu, kao što su brzina povratne loptice, udarac, kontrola udarca i drugi. Učinak tih svojstava je ovisan o uvjetima, brzini, spinu i kutu udarca, što ovisi naravno o igraču koji udara lopticu. Standardizirani testovi za svojstva reketa ne postoje kao npr. kod bejzbola, ali Međunarodna teniska federacija (ITF) općenito prati svojstva reketa [40].

5.2. Materijali teniskih reketa

Jedan od prvih materijala koji se koristio za izradu teniskih reketa bilo je drvo, najčešće jasen i kombinacija različitih vrsta drva, što je trajalo do sredine 20. stoljeća. Okviri su se izrađivali od jasena koji je bio natopljen vodom i zagrijan do kad ne postane savitljiv te savijen u željeni oblik dok je još vruć. Problemi kod reketa od drva su bili u području grla reketa koje je bilo slabo te se to smanjivalo omotavanjem platna i drugih materijala oko kritičnih područja. Još jedan problem na koji su igrači nailazili bilo je iskrivljenje okvira u vlažnim uvjetima, a taj problem su riješili ojačanjem grla metalnim trakama. Razvoj laminiranih okvira omogućio je slaganje slojeva materijala pod različitim kutovima, što je doprinijelo povećanju usmjerene krutosti. Slojevi drva su bili spajani pomoću formaldehidnih smola i smjese sintetičkih vlakana, zbog čega se uskoro počinju koristiti dodatne različite vrste drva. To je označilo najveći razvoj materijala u drvenim teniskim reketima 30-ih godina 20. stoljeća, koji će biti najzastupljeniji sve do pojave metalnih reketa 1970-ih godina [44].



Slika 28. Najpoznatiji teniski reket u povijesti – Dunlop Maxply Fort [45]

Razvoj tržišta metala je imao pozitivan utjecaj i na teniske reket. 1960-ih godina šuplji profili od legura aluminija i magnezija dolaze na tržište, što su i znanstvenici i dizajneri teniskih reketa odmah prepoznali. Ovaj razvoj donio je revoluciju na tržište teniskih reketa, gdje se 1970-ih drvo polako prestalo koristiti kao materijal u reketima. Legure aluminija i magnezija su omogućile dizajn predimenzioniranih (engl. *oversize*) reketa s povećanom glavom i općenito velikom površinom samog reketa zbog velikog omjera čvrstoće i mase. Slika 29. Prvi *oversize* reket Prince Classic. prikazuje prvi *oversize* aluminijski reket koji je imao 50 % veću površinu područja za žice i, prema tvrdnjama proizvođača, četiri puta veću površinu za točku *sweet spot*. Još veća prednost koju je ovaj reket imao je 50 % povećanje otpora uvijanju u ruci prilikom udaraca izvan točke *sweet spot*, što rezultira stabilnijim reketom i reketom s kojim nije naporno igrati meč koji zna trajati nekoliko sati [44].



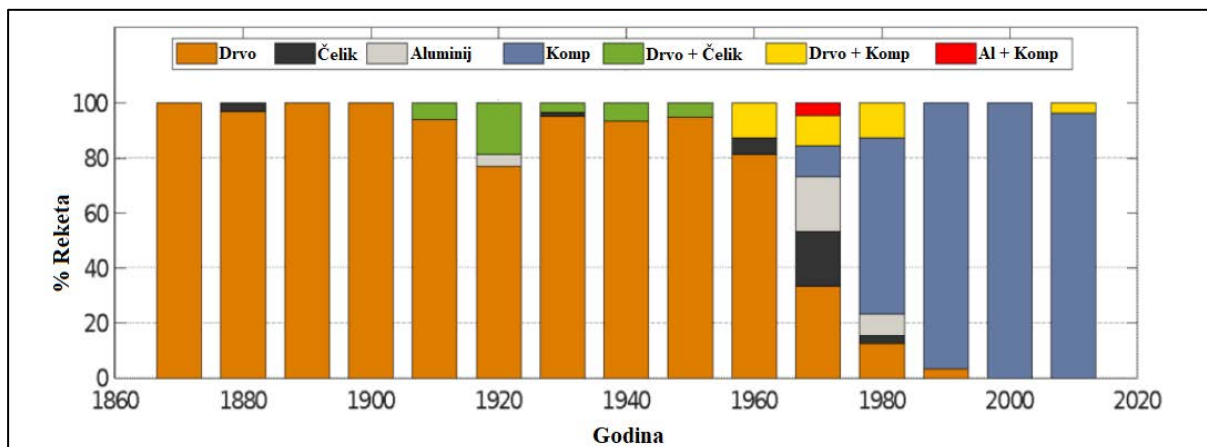
Slika 29. Prvi *oversize* reket Prince Classic [46]

Neke od prednosti metalnih materijala u usporedbi s drvom su visoka smična čvrstoća, mogućnost proizvodnje kompliciranih oblika okvira reketa te cijena.

Iako su *oversize* reketi i dalje u primjeni većinom za rekreativce, u pravilima tenisa napisanim od strane ITF-a stoje ograničenja dimenzija reketa. Ukupna duljina ne smije prelaziti 73,7 cm, a ukupna širina 31,7 cm. Površina kojom udaramo lopticu ne smije prelaziti 39,4 cm ukupne duljine kada se mjeri paralelno s uzdužnom osi ručke i ukupna širina ne smije prelaziti 29,2 cm kada se mjeri okomito na uzdužnu os ručke [47].

Najveća revolucija u povijesti teniskih reketa dogodila se 1970-ih godina razvojem kompozitnih materijala. Staklena vlakna su se u početku miješala s ugljičnim vlaknima, no uskoro su kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima postali glavni materijal za izradu reketa. Sami reketi su bili šuplji ili ispunjeni punilom kao što je pjena zato što su ugljična vlakna omogućila konstrukciju krutih, lakših i dugotrajnijih reketa. Jedna od prednosti kompozitnih materijala nad metalnim je bolje prigušenje vibracija u trenutku udarce loptice izvan područja *sweet spot*.

Danas su teniski reketi pokazatelj uspješne primjene visokotehnoloških materijala i inženjerstva te se kao glavni strukturni element koriste upravo ugljična vlakna visoke čvrstoće u epoksidnoj matrici. Inženjeri i znanstvenici su dobili značajnu ulogu u tenisu zato što se svi reketi danas dizajniraju u laboratorijima pomoću programa za konstruiranje, koji omogućuju najpreciznije izračune parametara potrebnih za najbolje performanse.



Slika 30. Udio reketa za svaki materijal po desetljećima [39]

Slika 30. Udio reketa za svaki materijal po desetljećima . izravno pokazuje koliko su kompozitni materijali i ugljična vlakna utjecali na tržište teniskih reketa i na sport općenito. Kako se vidi na slici, kompozitni materijali su u 90-im godinama prošlog stoljeća potpuno zaokupili tržište. Najpoznatiji klasični teniski reket proizveden od kompozita ojačanim ugljičnim vlaknima bio je i Wilson Pro Staff koji se i dan danas koristi, naravno, s mnogim poboljšanjima [44].

5.3. Proizvodnja teniskih reketa

Većina skupih i profesionalnih reketa danas se proizvodi na bazi kompozita ojačanih ugljičnim vlaknima zbog najbolje kombinacije mehaničkih svojstava i tehnološkičnosti. Proizvodnja je podijeljena u nekoliko koraka, koji će biti nadalje opisati, a to su:

- prepreg (prethodno impregnirana vlakna)
- postavljanje
- lijevanje
- fina obrada.

5.3.1. Prepreg

Prepreg (od engl. *pre- + impregnated*) je naziv za prethodno impregnirana vlakna, koja se mogu kupiti u već pripremljenim rolama. Ovisno o željenim svojstvima reketa, odabiremo orijentaciju vlakana i prema tome režemo prepreg (rukom ili strojem pri različitim kutovima) na sobnoj

temperaturi. Izrezane slojeve preprega slažemo tako da su vlakna orijentirana u suprotnim smjerovima [44].

5.3.2. Postavljanje

Postavljanje preprega odnosi se na pozicioniranje različitih slojeva preprega kako bi dobili osnovni okvir. Slojeve režemo na odgovarajuće veličine te ih postavljamo na zagrijanu podlogu kako bi prepreg postao više ljepljiv te se bolje zalijepio za ostale slojeve. Osnovno postavljanje za većinu teniskih reketa se sastoji od preprega s kutom od 0° za postizanje savojne krutosti i preprega s kutom $\pm 45^\circ$ za torzijsku krutost reketa. Također, većina proizvođača postavlja dodatan materijal na vrh reketa zbog ojačanja tog područja izloženog velikim silama pri udarcu, kako je objašnjeno ranije.

Kako bi dobili glavnu cijev okvira reketa, prepreg moramo omotati oko cijevi od poliamida, koja se navlači preko šipke. Uklanjanjem šipke dobiva se šuplja cijev od preprega koja se unutar kalupa napuni zrakom kako bi dobili unutarnji pritisak.

Za razliku od glave reketa, grlo reketa pripremamo odvojeno omotavanjem preprega oko npr. gumene vrećice napunjene pijeskom. Ne postoji za sada drugi način dobivanja unutarnjeg pritiska u grlu reketa tijekom oblikovanja. Zrak unutar vrećice se širi zbog dovođenja topline, dok se gumena vrećica sabija prilikom zatvaranja kalupa, što daje unutarnji pritisak na grlo reketa. Nakon oblikovanja gumena vrećica s pijeskom se izbuši te se dobiva šuplje grlo reketa koja značajno smanjuje masu reketa [44].

Prije postupka lijevanja reketa potrebno je sklopiti sve dijelove reketa u osnovni oblik. Grlo, koje je pripremljeno odvojeno, potrebno je namjestiti i pričvrstiti pomoću malih potpornih komada preprega. Dršku reketa ćemo dobiti tako da glavnu cijev savijemo oko oblika koji ima sličan unutarnji promjer kao i cijev od glave reketa te krajeve međusobno pritisnemo i zamotamo kako bi dobili dršku. Svaka tvrtka ima svoje tajne oko ovog postupka te završne preprege dodaju na strateška mjesta na reketu [44].

5.3.3. Lijevanje

Završni oblik reketa postavlja se u kalup koji se zatvara te se primjenjuju temperaturni ciklusi i unutarnji tlak ovisno i zahtijevanim svojstvima, prepregu i željenom trajanju izrade. Nakon završetka ciklusa reket se vadi iz kalupa i slijedi završna obrada koja čini polovicu troškova proizvodnje samog reketa [44].

5.3.4. Fina obrada

Prvi korak nakon lijevanja teniskog reketa i vađenja iz kalupa je uklanjanje smole s rubova reketa ispuhivanjem nakon čega se reket reže na željenu duljinu i uklanja folija kako bi se smanjila masa samog reketa. Nakon toga slijedi brušenje reketa za bolje prianjanje laka i bušenje rupa za umetke. Zatim je na redu zagrijavanje reketa u ventilacijskoj komori kako bi lak očvrstnuo, nakon čega slijedi izrada detalja i dekoracije. Reket je nakon toga spreman za završnu opremu, kao što su umetci, traka bolji prihvata (engl. *grip*) i žice [44].



Slika 31. Proizvodnja teniskog reketa [48]

5.4. Nanomaterijali u teniskim reketima

Kako je ranije navedeno, sport je izvrsna platforma za testiranje novih materijala jer jako brzo i bez previše testiranja možemo vidjeti utjecaj određenog materijala. Sport je tako služio i za primjenu nanomaterijala u vidu teniskih reketa, golf palica i drugih rekvizita. Od sportova sa reketima, tenis je prvi primijenio nanotehnologiju na svojim reketima zbog bolje fleksibilnosti, izdržljivosti i samog osjećaja tijekom igre. Ugljične nanocjevčice su se pokazale kao najbolji nanomaterijal za sportsku opremu zbog odličnih svojstava i poboljšanja same opreme. Sama nanotehnologija i ugljične nanocjevčice se u ovoj industriji koriste zbog tri razloga: čvršća, lakša i fleksibilnija sportska oprema. Tvrtka Babolat je prva izbacila reket ojačan ugljičnim nanocjevčicama u prodaju 2001. godine [49].



Slika 32. Babolat VS Nanotube Power [50]

Neki izvori govore da se nanotehnologija u svijetu tenisa koristi od 2008. godine kada je tvrtka Wilson predstavila svoju nCode liniju reketa na bazi nanomaterijala. Istraživanja su pokazala kako su ti reketi bili dvostruko krući i 22 % čvršći od drugih reketa na tržištu. Ta svojstva su bila moguća zato što je reket sadržavao nanopjenu, koja je popunjavala praznine između ugljičnih vlakana. 2010. godine tvrtka Wilson predstavila je liniju BLX reketa, gdje su ugljična vlakna dijelom zamijenili ugljičnim nanocjevčicama što je doprinijelo smanjenju vibracija i olakšavanju kontrole udaraca igračima [49].



Slika 33. Linija reketa BLX tvrtke Wilson [51]

Saleh je u svojem radu [52] usporedio različita istraživanja na pet vrsta teniskih reketa ojačanih nanomaterijalima koji su odobreni od strane ITF-a. Reketi koji su korišteni u istraživanju potiču od pet najvećih proizvođača teniskih reketa u svijetu, a to su: Babolat, Wilson, Head, Prince i Yonex. Rezultati su pokazali da najveću brzinu loptice uz minimalan zvuk udarca imaju reketi tvrtki Wilson i Babolat. Također, rezultati istraživanja su usporedili mehanička svojstva kao što su krutost, čvrstoća, različite karakteristike profila koje ovise o omjeru širina/visina te smanjenje zvuka udarca loptice o reket. Ovo istraživanje je pokazalo da su prema krutosti okvira, masi i ravnoteži najbolji reketi tvrtke Wilson, zatim idu redom Babolat, Prince, Head te Yonex. Navedeno istraživanje ne znači nužno da je svaki reket tvrtke Wilson bolji od reketa tvrtke Head ili Yonex, već samo prikazuje bolja svojstva u laboratorijskim uvjetima ispitivanja [52].

Ako se pogleda sami vrh profesionalnog tenisa, unutar najboljih deset svjetskih igrača samo jedan igra reketom koji nije od tvrtke Head, Wilson ili Babolat. Ove tri tvrtke su trenutno najzastupljenije na tržištu teniskih reketa. Zanimljivo je kako tri najbolja igrača na svijetu koriste reket različitih proizvođača. Novak Đoković (1. na ATP-ljestvici) koristi reket tvrtke Head, Rafael Nadal koristi reket Babolat (2. na ATP-ljestvici), dok Roger Federer koristi Wilsonov reket (u trenutku pisanja ovog rada 5. na ATP-ljestvici zbog ozlijede). Usporedbom cijena između njihovih modela teniskih reketa možemo vidjeti da nema pretjerane razlike, Slika 34.



Slika 34. Reketi 3 najbolja tenisača na svijetu

Usporedbom cijena reketa tvrtke Babolat koji prikazuje Slika 34. i reketa za rekreativne igrače tenisa od iste tvrtke, npr. model Babolat Evoke 15 (64,63 €) [53], možemo vidjeti veliku razliku u cijeni, ali ako to povežemo sa svojstvima, materijalima i drugim karakteristikama, može se utvrditi da je razlika u cijeni opravdana.

Dodatna istraživanja na ugljičnim nanocjevčicama u kombinaciji s drugim materijalima u kompozitu su pokazala izvrsna poboljšanja svojstava teniskih reketa. Prosječna vlačna i savojna čvrstoća se povećavaju, a uz njih raste i žilavost te tvrdoća. Većina mehaničkih svojstava su poboljšana korištenjem ugljičnih nanocjevčica. Za teniske rekete je najbitnija masa i krutost, pri čemu ugljične cjevčice omogućuju veću učinkovitost samih reketa [54].

5.5. Prednosti i nedostaci nanomaterijala u teniskim reketima

Prednosti teniskih reketa ojačanih ugljičnim nanocjevčicama su:

- primjenom ovog materijala u tenisu omogućuju se daljnja istraživanja i za druge primjene jer je sport izvrsna platforma za testiranje novih materijala
- bolja mehanička svojstva kao što su krutost, čvrstoća, masa, sposobnost prigušenja vibracija itd.
- poboljšanjem teniskih reketa utječe se i na poboljšanje same igra koja postaje brža i ljepša za gledatelje
- stvaranje nove grane industrije.

Nedostaci teniskih reketa ojačanih ugljičnim nanocjevčicama su:

- nanomaterijali su općenito skuplji što može negativno utjecati na tenis tako da ga udalji od ljudi koji nisu dovoljno imućni
- nedovoljno istraživanja opasnosti po ljudsko zdravlje i okoliš
- preveliko oslanjanje na tehnologiju može dovesti do boljih rezultata igrača koji nisu jednako dobri kao njihovi prethodnici, a koji su se služili lošijim reketima.

6. ZAKLJUČAK

Kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima predstavljaju skupinu materijala s odličnim mehaničkim svojstvima u usporedbi s konvencionalnim materijalima. Najveće prednosti koje ova vrsta materijala posjeduje su vrlo visoka krutost i čvrstoća pri niskoj gustoći. Zbog ovih svojstava se već duže vrijeme koriste za izradu različite sportske opreme, kao što su teniski reketi, palice za golf i bejzbol, skije itd. S vremenom je cijena kompozita ojačanih ugljičnim vlaknima postala sve pristupačnija. Daljnjim razvojem tehnologije znanstvenici su pronašli novi materijal u sferi kompozita s ugljičnim vlaknima, koji ima još bolja mehanička svojstva, a to je kompozit s dodatkom ugljičnih nanocjevčica. Ove cilindrične molekule sastoje se od namotanih listova jednoslojnih atoma ugljika te daju bolja mehanička svojstva kompozitima.

U ovom završnom radu obrađene su ugljične nanocjevčica, kako se proizvode, moguće opasnosti, njihova svojstva i kako se koriste kod kompozitnih materijala. Također, na primjeru teniskih reketa izneseni su materijali korišteni za njihovu izradu, opisana je proizvodnja samih reketa, svojstva te su svojstva povezana s ugljičnim vlaknima i s ugljičnim nanocjevčicama. Ugljična vlakna i ugljične nanocjevčice su bitno utjecale na razvoj tenisa kao sporta zbog velikih poboljšanja na teniskim reketima. Nanotehnologija je u potpunosti poboljšala performanse teniskih reketa i tako promovirala znanstveni, osobni i društveni razvoj tenisa kao sporta. Očekuje se da će ova grana znanosti postajati sve bitnija u suvremenim natjecateljskim sportovima zbog već viđenih prednosti na primjeru raznih sportova. Zbog sve bitnije uloge nanotehnologije u našim životima općenito, potrebno je i razvijati sigurnije i zdravije metode primjene i proizvodnje nanočestica, kako bi čovječanstvo maksimalno iskoristilo ovu vrstu novih materijala.

LITERATURA

- [1] Filetin, T., Kovačićek, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [2] History of Composite Materials, Mar-Bal, Inc., <http://www.mar-bal.com/applications/history-of-composites/>, (17. 12. 2020.)
- [3] History and Evolution of Composite Materials, <https://www.thoughtco.com/history-of-composites-820404>, (17. 12. 2020.)
- [4] History Of Composites - Discover Composites, <https://discovercomposites.com/what-are-composites/history-of-composites/> (17. 12. 2020.)
- [5] Haramina, T.: Materijali II - Kompoziti, ppt podloga za predavanje, FSB, Zagreb, 2020.
- [6] Raos, P., Šercer, M.: Teorijske osnove proizvodnje polimernih tvorevina, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod/Zagreb, 2010.
- [7] Sandwich konstrukcije - Izložba - Tasuns Composite Technology Co., Ltd, <http://hr.t-composites.net/info/sandwich-structures-22298951.html> (2. 1. 2021.)
- [8] Najim, M.A.: Technology of Materials, Republic of Iraq, Ministry of Culture, House of Books and Documents, 2016.
- [9] Tawfik, B.E, Leheta, H., Elhewy, A., Elsayed, T.: Weight reduction and strengthening of marine hatch covers by using composite materials. *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering*, 9 (2), 2017, str. 185-198
- [10] Kunej, W. Poliesterski kompoziti, 2. prošireno izdanje, Metalmineral kemija, Zagreb, 2006.
- [11] Morgan, P.: Carbon fibers and their composites, Taylor & Francis, 2005.
- [12] Donnet, J.-B., Rebouillat, S., Wang, T.K., Peng, J.C.M.: Carbon fibers, 3. izdanje, prošireno, CRC Press, 1998.
- [13] Park, S.-J.: Carbon Fibers (2. izdanje). Springer; 2018.
- [14] Ozkan, D., Sabri, G.M., Karaoglanli, C.: Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP) Composite Materials, Their Characteristic Properties, Industrial Application Areas and Their Machinability. In: Öchsner, A., Altenbach, H., Engineering Design Applications III. Storrs: Springer; 2020., str. 235-253
- [15] Airbus A300, <https://airandspace.si.edu/multimedia-gallery/14360hjpg> (2. 1. 2021.)
- [16] 2013 BMW M6 Carbon Roof _ HD Wallpaper #105, https://www.caricos.com/cars/b/bmw/2013_bmw_m6/images/105.html (2. 1. 2021.)

- [17] Masini, A., Bonfatti, A., Feraboli, P. Carbon fiber composites for improved performance of the murcielago roadster. Automobili Lamborghini, 6th Annual SPE Automotive Composites Conference; Troy, MI, SAD, 2006; 12.-14. 9. 2006.
- [18] Rimac Automobili C_Two hypercar — A car alive with technology, <https://ctwo.rimac-automobili.com/> (3. 1. 2021.)
- [19] Materials 101, Fujikura Golf, <https://fujikuragolf.com/education/materials-101> (3. 1. 2021.)
- [20] Savage, G.M.: Composite Materials Technology in Formula 1 Motor Racing, 2008, <http://www.formula1-dictionary.net/Big/Composite%20Materials%20Technology%20in%20Formula%201%20Motor%20Racing.pdf> (3. 1. 2021.)
- [21] McLaren MP4-1 - F1technical, <https://www.f1technical.net/f1db/cars/476/mclaren-mp4-1> (3. 1. 2021.)
- [22] Red Bull launch RB16, Verstappen and Albon's 2020 F1 car revealed, Formula 1, <https://www.formula1.com/en/latest/article.red-bull-launch-the-rb16-verstappen-and-albons-2020-f1-car-revealed.BLQTa8K2sbFjVKe9C3sk7.html> (3. 1. 2021.)
- [23] 1987 Kestrel 4000 road bike with Campy C Record, Classic Cycle Bainbridge Island Kitsap County, <http://classiccycleus.com/home/kestrel-4000/> (3. 1. 2021.)
- [24] Tan, D., Zhang, Q.: Research of Carbon Nanotubes/Polymer Composites for Sports Equipment, In: Zhang T. (ur.) Future Computer, Communication, Control and Automation. Advances in Intelligent and Soft Computing, 119. Springer, Berlin, Heidelberg, 2012
- [25] Singh., G., Singh, P.: Finite element analysis of tennis racquet in order to avoid tennis injuries, *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4 (7), 2017
- [26] Kako odabrati reket za tenis, Sport4pro, <https://www.sport4pro.net/blog/sport-tenis/kako-odabrati-reket-za-tenis-119/> (5. 1. 2021.)
- [27] Jacobs, M., Ellenbecker, M., Hoppin, P., Kriebel, D., Tickner, J.: Precarious Promise: A Case Study of Engineered Carbon Nanotubes, University of Massachusetts Lowell, 2014.
- [28] Nanotube & Carbon Fiber Overview - The World of Nanoscience, <https://worldofnanoscience.weebly.com/nanotube--carbon-fiber-overview.html> (5. 1. 2021.)
- [29] Illustrated Glossary of Organic Chemistry - Pi bond, http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/P/pi_bond.html (6. 1. 2021.)

- [30] De Volder, M., Tawfick, S.H., Baughman, R.H., Hart, A.J.: Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, *Science*, 339 (6119), str. 535-539, 2013
- [31] Eatemadi et al.: Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications, *Nanoscale Research Letters*, 9 (393), 2014
- [32] Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., Rantell, T.: Multiwall Carbon nanotubes: Synthesis and Application, *Accounts of Chemical Research*, 35 (12), str. 1008–1017, 2002
- [33] Esawi, A.M.K, Farag, M.M.: Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges, *Materials & Design*, 28 (9), str. 2394-2401, 2007
- [34] Srinivasarao, Y., Raghvendra, M., Sabu, T., Nandakumar, K., Hanna ,J.M.: Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites, Elsevier, 2018.
- [35] Suzuki, S. (ur.): Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites. IntechOpen, 2013.
- [36] Paradise, M., Goswami, T.: Carbon nanotubes – Production and industrial applications, *Materials & Design*, 28 (5), str. 1477-1489, 2006, 2007
- [37] Das, S., Kumar, S., Samal, S.K., Mohanty, S., Nayak, S.K. A review on Superhydrophobic Polymer Nanocoatings: Recent Development and Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (8), str. 2727–2745, 2018
- [38] BMC Team Machine SLR01 Ult 2011 review - The Bike List, <https://www.thebikelist.co.uk/bmc/team-machine-slr01-ult-2011> (9. 1. 2021.)
- [39] Taraborrelli, L., Grant, R., Sullivan, M., Choppin, S., Spurr, J., Haake, S., Allen, T. Materials Have Driven the Historical Development of the Tennis Racket, *Applied Sciences*, 9 (4352), 2019
- [40] Allen, T., Choppin, S., Knudson, D.: A review of tennis racket performance parameters, *Sports Engineering*, 19, str. –11, 2016
- [41] Conclusion - Sweet Spots on Tennis Rackets, <https://sites.google.com/site/sweetspotsontennisrackets/homework> (9. 1. 2021.)
- [42] Guide To String Patterns _ Tennis Express, <https://www.tennisexpress.com/info/guide-to-string-patterns> (9. 1. 2021.)
- [43] Tennis Rackets, 8 Steps to Pick the Right Model, Tennis Uni, <https://tennis-uni.com/en/tennis-rackets/> (9. 1. 2021.)
- [44] Lammer, H., Kotze, J.: Materials and Tennis: Rackets, *Materials in Sports Equipment*, 1, str. 222-248, 2003

-
- [45] Dunlop Maxply - Lew Hoad – Tennis Boutique, <https://tennisboutique.com/products/courttennisracket1867> (9. 1. 2021.)
- [46] Pam Shriver - Prince Classic, <https://racquets.tennisfame.com/oversized/pam-shriver> (9. 1. 2021.)
- [47] Tennis Rules and Regulations, ITF, <https://www.itftennis.com/en/about-us/governance/rules-and-regulations/?type=constitution> (9. 1. 2021.)
- [48] How a Head racquet is made, https://www.tennis-warehouse.com/learning_center/how_to/how_a_head_racquet_is_made.html (9. 1. 2021.)
- [49] Zhu, Z.: Research on Nano Materials Tennis Rackets, *Advanced Materials Research* 507, str. 75-78, 2012
- [50] Babolat VS Nanotube Power, <https://www.w6tennis.com/babolat-vs-nanotube-power-59349/> (9. 1. 2021.)
- [51] Wilson Seeks ‘The Perfect Feel’ With New BLX Racquet Technology - Tennis Industry, http://www.tennisindustrymag.com/articles/2010/01/wilson_seeks_the_perfect_feel.html (9. 1. 2021.)
- [52] Saleh, S.F.: Effects of Nanotechnology Use in Manufacturing Tennis Racquets On Some Bio-kinematic Variables, *Journal of Applied Sports Science*, 5 (4), str. 150-167, 2015
- [53] Babolat-evoke-105, <http://www.babolat.hr/product/918/babolat-evoke-105> (9. 1. 2021.)
- [54] Chidambaram, P.K.: Synthesis, Testing of Polymer Carbon Nanocomposite and Structural Analysis of Tennis Racket Frame, *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*, 2 (10), 2013

PRILOZI

I. Optički disk