Prerada i ispitivanja svojstava prirodnih kompozita

Kovačević, Anamarija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:235:949784

Rights / Prava: Attribution 3.0 Unported/Imenovanje 3.0

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Anamarija Kovačević

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Prerada i ispitivanje svojstava prirodnih kompozita

Mentor:

Doc. dr. sc. Ana Pilipović, dipl. ing.

Student:

Anamarija Kovačević

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se prije svega svojoj mentorici, docentici Ani Pilipović, jer je bila mentor kakvog svatko može samo poželjeti. Angažirala je cijelu posadu ljudi koji su pomogli u provođenju ovog diplomskog rada, bila je dostupna skoro od 0 do 24, odgovarala je i na najgluplja pitanja i radila je sa mnom puno više nego što sam očekivala. Rekla bih da je zbog nje ovaj proces pisanja diplomskog rada i završetak fakultetskog obrazovanja bio nešto lakši.

Zahvaljujem se obitelji Peić i obitelji Novak koji su mi bez pitanja poklonili ljuske od lješnjaka koje su sačuvali nakon berbe i svojoj baki Tereziji koja ih je prosijala.

Zahvaljujem se Tamari Aleksandrov Fabijanić i Andrei Ladovac, s projekta *Nanostrukturni tvrdi metali – Novi izazovi metalurgije praha (NANO-PM) UIP-2017-05-6538,* što su me 'dadiljali' i pomagali u Laboratoriju za metalurgiju praha dok sam pripremala materijale.

Također se zahvaljujem svim prijateljima, poznanicima i ljudima dobre volje koji su skupljali ljuske jaja i lješnjaka, davali savjete, rezali ispitna tijela u kućnoj opremi, ekperimentirali s nama u laboratoriju i tako pomogli u izradi ovog diplomskog rada. Hvala Anđeli Madžar, Kseniji Pašiček, Gordani Koščević, Gloriji Menđušić, Radici Pilipović, Jeleni Pilipović, Gordani Popović, Vlasti Sikirici, Branki Čepelak, Martini Hermanović, Dubravki Čmelik, Vesni Siročić, Goranki Hus, Vesni Novak, Mirjani Fegeš, obitelji Franić, doc. dr. sc. Petru Ilinčiću, Božidaru Bušetinčanu i mr. sc. Maji Rujnić Havstad.

Zahvaljujem se i gospodinu Ivici Đureteku, s Montanuniversität u Leobenu, koji nam je velikodušno ustupio opremu iz njihovog laboratorija i pomogao pripremiti materijale bez kojih ne bismo mogli napraviti kompozite s biorazgradivom matricom.

Na kraju, zahvaljujem se obitelji i prijateljima koji me nisu pretjerano gnjavili dok sam pisala, već su me pustili da napišem ovaj rad u miru. Možda jer im je već dosta mog studiranja makar ih je bez sumnje, kao i mene, iznenadio ovaj završetak. Kad se osvrnem natrag, ovih 6 godina studija je stvarno proletjelo.

Anamarija Kovačević

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **ANAMARIJA KOVAČEVIĆ** Mat. br.: 0035200213

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Prerada i ispitivanje svojstava prirodnih kompozita**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Production and testing of natural composites**

Opis zadatka:

Prirodni kompoziti se sve više primjenjuju kao zamjena za klasične kompozite zbog svoje ekološke prirode i održivosti. No trenutno njihovi najveći nedostaci osim lošijih mehaničkih svojstava u usporedbi s klasičnim kompozitima su i nekompatibilnost matrice i ojačavala (vlakana ili čestica), njihova prerada te geografska dostupnost. Postoje tri različite vrste prirodnih kompozita: zeleni prirodni kompoziti kojem je prirodna matrica ojačana s prirodnim ojačavalima, prirodna matrica ojačana sa sintetičkim ojačavalima te sintetička matrica ojačana s prirodnim ojačavalima koja je ujedno i najčešće primjenjivana kad je riječ o prirodnim kompozitima.

U radu je potrebno opisati vrste prirodnih matrica i ojačavala, s posebnim osvrtom na prirodna ojačavala u obliku praha, njihovu preradu i područja primjene. U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je izabrati odgovarajuću kombinaciju prirodnog kompozita (ojačavala i matrice) sukladno dostupnosti. Zatim je potrebno izabrati postupak prerade, postaviti parametre prerade te ispitati mehanička svojstva tako pripremljenog prirodnog kompozita.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
24. rujna 2020.	26. studenog 2020.	30. studenog do 4. prosinca 2020.

Zadatak zadao: Ana Pilipović
doc. dr. sc. Ana Pilipović

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

Sadržaj

Sadržaj II
Popis slika IV
Popis tablica VI
Popis oznaka i mjernih veličina VII
Sažetak XI
Summary XII
1. Uvod 1
2. Općenito o kompozitima 3
2.1. Povijesni razvoj kompozita 3
2.2. Sastav kompozita 4
2.3. Podjela kompozita s obzirom na vrstu matrice 5
2.4. Vrste ojačavala kompozita 6
2.5. Prednosti i nedostaci kompozitnih materijala 8
3. Kompoziti s polimernom matricom 9
3.1. Matrice u polimernim kompozitima 9
3.2. Ojačavala u polimernim kompozitima 13
3.2.1. Vlakna 13
3.2.2. Čestice 16
3.2.3. Sustavi za ojačavanje 17
3.3. Postupci proizvodnje polimernih kompozita 19
3.3.2. Dodirni postupak sa štrcanjem 20
3.3.3. Pultrudiranje 20
3.3.4. Namotavanje filamenata 21
3.3.5. Izravno prešanje 22
3.3.6. Podtlačno ulijevanje 22
3.3.7. Podtlačno oblikovanje vrećom 23
3.3.8. RTM postupak 23
3.3.9. LRTM postupak 24
3.3.10. Ekstrudiranje 25
4. Prirodna ojačavala 26
4.1. Prednosti i nedostaci 33
4.2. Primjena i zastupljenost 34
5. Kompoziti ojačani prirodnim česticama 39
6. Eksperimentalni dio rada 42
6.1. Izrada kompozita s epoksidnom smolom 43
6.1.1. Izrada kompozita s ljuskama jajeta 45
6.1.2. Izrada kompozita s ljuskama lješnjaka 48
6.1.3. Ispitivanje žilavosti kompozita s epoksidnom smolom 51
6.1.4. Ispitivanje rasteznih svojstava kompozita s epoksidnom smolom 56
6.2. Izrada kompozita s PLA matricom 65
6.2.1. Izrada kompozita s ljuskama jaja 67
6.2.2. Izrada kompozita s ljuskama lješnjaka 70

6.2.3. Ispitivanje žilavosti PLA kompozita 74
7. Zaključak 78
LITERATURA 80

Popis slika

Slika 2.1. Struktura kompozita [4] 4
Slika 2.2. Podjela kompozita po vrsti matrice i ojačala [4] 5
Slika 2.3. Podjela kompozita po obliku i veličini ojačavala [6] 6
Slika 2.4. Shema kompozita s različitim oblicima ojačala [4], ... 6
Slika 2.5. Različiti načini rasporeda vlaknastih ojačavala [7], ... 7
Slika 2.6. Struktura sendvič konstrukcije kompozita [8] 8
Slika 3.1. Podjela biorazgradivih polimera [11] 11
Slika 3.2. Životni ciklus PLA [10] 12
Slika 3.3. Kompozit s ugljičnim vlaknima i polimernom matricom [13] 14
Slika 3.4. Stakleni predoblik (prošiveni mat) [12] 14
Slika 3.5. Aramidna vlakna [12] 15
Slika 3.6 Različiti načini slaganja staklenih i ugljičnih vlakana [12] 16
Slika 3.7. Šuplje staklene kuglice [11] 16
Slika 3.8. Vlaknasti preprezi [12] 17
Slika 3.9. PVC ispuna [12] 18
Slika 3.10. Oprema kod ručnog laminiranja [14] 19
Slika 3.11. Oprema kod dodirnog postupka štrcanjem [14] 20
Slika 3.12. Oprema kod pultrudiranja [14] 21
Slika 3.13. Oprema kod namotavanja [14] 21
Slika 3.14. Oprema kod potlačnog ulijevanja [14] 22
Slika 3.15. Oprema kod podtlačnog oblikovanja vrećom [14] 23
Slika 3.16. Oprema kod postupka RTM [14] 24
Slika 3.17. Oprema kod postupka LRTM [14] 24
Slika 3.18. Glavni dijelovi ekstrudera [16] 25
Slika 4.1. Podjela prirodnih ojačala prema podrijetlu [17] 27
Slika 4.2. Daska za surfanje od agave [20] 28
Slika 4.3. Usitnjeni pluteni materijal [24] 30
Slika 4.4. Osušena zrna kukuruza [27] 31
Slika 4.5. Lješnjak (plod) u svojoj ljusci [30] 32
Slika 4.6. Ljuske jaja [32] 33
Slika 4.7. Dijelovi automobila napravljeni od prirodnih kompozita [33] 35
Slika 4.8. Okvirna vrijednost tržišta prirodnih kompozita u SAD-u [35] 37
Slika 4.9. Zastupljenost prirodnih kompozita na globalnom tržištu 2016. godine [35] 38
Slika 6.1. Prosijavanje ljuski jaja na situ 42
Slika 6.2. Prosijane ljuske lješnjaka, čestice veličine < 300 μm 43
Slika 6.3. Smola i umreživalo korišteni za izradu kompozita 43
Slika 6.4. Silikonski kalup za izradu ispitnih tijela 44
Slika 6.5. Miješanje smole i umreživala u omjeru 2:1 45
Slika 6.6. Dodavanje ljuski jaja u smolu 46
Slika 6.7. Izvlačenje zraka iz smjese u potlačnoj komori 46
Slika 6.8. Smjesa nakon 10 minuta u komori 46
Slika 6.9. Lijevanje mješavine u silikonski kalup 47
Slika 6.10. Kompozit epoksidne smole s 20 % ljuski jaja 47
Slika 6.11. Priprema smole za izradu kompozita 49
Slika 6.12. Dodavanje samljevenih ljuski u smolu 49
Slika 6.13. Smjesa nakon izvlačenja zraka 49
Slika 6.14. Lijevanje mješavine u kalup 50
Slika 6.15. Umrežen kompozit izvađen iz kalupa 50

Slika 6.16. Shema Charpyjevog bata [4] 51
Slika 6.17. Dimenzije ispitnih tijela 51
Slika 6.18. Ispitivanje žilavosti na ispitnom tijelu J40-2 52
Slika 6.19. Ispitno tijelo LJ20-2 prije i nakon ispitivanja žilavosti 53
Slika 6.20. Dijagram usporedbe vrijednosti žilavosti svih kompozita 55
Slika 6.21. Kidalica *Shimadzu AGS-X* 56
Slika 6.22. Dimenzije ispitnih tijela za rasteznu čvrstoću 56
Slika 6.23. Ispitno tijelo E-1 nakon ispitivanja rasteznih svojstava 59
Slika 6.24. Ispitno tijelo J20-3 nakon ispitivanja na kidalici 60
Slika 6.25. σ-ε dijagram srednjih vrijednosti rezultata za kompozite J20 i J40 61
Slika 6.26. Ispitno tijelo LJ20-3 nakon ispitivanja na kidalici 62
Slika 6.27. σ-ε dijagram srednjih vrijednosti rezultata za kompozite LJ20 i LJ40 63
Slika 6.28. Usporedba srednjih vrijednosti kompozita J20, J40, LJ20 i LJ40 64
Slika 6.29. Dijagram usporedbe maksimalnog naprezanja kod svih ispitnih tijela 64
Slika 6.30. PLA *INGEO 2003D* 65
Slika 6.31. Gnjetilica za miješanje 66
Slika 6.32. Kalup za izradu kompozita s PLA matricom 67
Slika 6.33. Hidraulička preša za izravno toplo prešanje 67
Slika 6.34. Smjesa s 20 % ljuski jaja 69
Slika 6.35. Prvi otpresak s 20 % ljusaka i drugi s 40 % 69
Slika 6.36. Smjesa u stvrdnutom stanju stavljena u kalup 71
Slika 6.37. Omekšani materijal u kalupu 71
Slika 6.38. Kalup u zatvorenoj preši 71
Slika 6.39. Hlađenje kalupa pri sobnoj temperaturi 72
Slika 6.40. Odvajanje silikonske podloge i vađenje otpreska 72
Slika 6.41. Kompozit od PLA s 20 % lješnjaka 73
Slika 6.42. Vidljivi ostaci zraka u kompozitu s 40 % ljusaka lješnjaka 73
Slika 6.43. Ispitna tijela od PLA i 40 % ljuski jaja nakon ispitivanja žilavosti 75
Slika 6.44. Ispitna tijela od PLA i 20 % ljuski lješnjaka nakon ispitivanja žilavosti 75
Slika 6.45. Ispitna tijela od PLA i 40 % ljuski lješnjaka nakon ispitivanja žilavosti 76
Slika 6.46. Dijagram usporedbe vrijednosti žilavosti svih ispitnih tijela s PLA matricom 77
Slika 6.47. Dijagram usporedbe vrijednosti ispitivanja žilavosti svih ispitnih tijela 77

Popis tablica

Tablica 4.1. Različita vlakna i njihove zemlje podrijetla [19] 28
Tablica 4.2. Usporedba svojstava vlakana različitog podrijetla [21] 29
Tablica 4.3. Različite vrste vlakana i njihova primjena [34] 36
Tablica 5.1. Kemijski sastav raznih vrsta prirodnih ojačala [36] 40
Tablica 5.2. Mehanička svojstva raznih vrsta vlakana [36] 41
Tablica 6.1. Podaci za izradu kompozita od epoksidne smole i 20 % ljuski jaja 45
Tablica 6.2. Podaci za izradu kompozita od epoksidne smole s 20 % ljuski lješnjaka 48
Tablica 6.3. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za epoksidnu smolu 53
Tablica 6.4. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od epoksidne smole i 20 % ljuski jaja 54
Tablica 6.5. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od epoksidne smole i 40 % ljuski jaja 54
Tablica 6.6. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od epoksidne smole i 20 % ljuski lješnjaka 54
Tablica 6.7. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od epoksidne smole i 40 % ljuski lješnjaka 55
Tablica 6.8. Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava za kompozit od epoksidne smole 58
Tablica 6.9. Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava za kompozit od epoksidne smole i 20% jaja 59
Tablica 6.10. Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava za kompozit od epoksidne smole i 40% jaja 60
Tablica 6.11. Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava za kompozit od epoksidne smole s 20 % ljuski lješnjaka 61
Tablica 6.12. Rezultati ispitivanja za kompozit od epoksidne smole s 40% ljuski lješnjaka .. 62
Tablica 6.13. Podaci o materijalu matrice 65
Tablica 6.14. Podaci za izradu kompozita od PLA s 20 % i 40 % ljuski jaja 68
Tablica 6.15. Podaci za izradu kompozita od PLA s 20 % i 40 % ljuski lješnjaka 70
Tablica 6.16. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od PLA i 40 % ljuski jaja 74
Tablica 6.17. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od PLA i 20 % ljuski lješnjaka 75
Tablica 6.18. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od PLA i 40 % ljuski lješnjaka 76

Popis oznaka i mjernih veličina

Kratica	Opis
Al_2O_3	Aluminijev oksid
Al_2O3/SiO_2	Mulit
AlN	Alumunijev nitrid
Ba	Barij
BC	Bor-karbid
Ca	Kalcij
Cl	Klor
CO_2	Ugljikov dioksid
Cr_2O_3	Kromov oksid
Li	Litij
LRTM	Lako podtlačno injekcijsko prešanje
MnO	Manganov oksid
P	Fosfor
PBT	Polibutilen
PE-HD	Polietilen, niske gustoće
PET	Poli(etilen-tereftalat)
PLA	Polilaktid
PVC	Poli(vinil-klorid)
RTM	Injekcijsko-posredno prešanje
S	Sumpor
Si_3N_4	Silicijev nitrid
SiC	Silicijev karbid
SiO_2	Silicijev oksid

Oznaka	Jedinica	Opis
$\bar{h}$	mm	Srednja vrijednost debljne ispitnog tijela
$\bar{b}$	mm	Srednja vrijednost širine ispitnog tijela
ΔL_u	mm	Ukupno produljenje
A	mm^2	Površina poprečnog presjeka ispitnog tijela
A_0	mm^2	Početna površina poprečnog presjeka ispitnog tijela
a_{cu}	J/m^2	Žilavost
d	mm	Veličina čestica
D_p	mm	Razmak između čestica
E	N/mm^2	Modul rastezljivosti
E_c	kpcm, J	Apsorbirana energija
F	N	Sila
F_{max}	N	Maksimalna sila kod pucanja
l	mm	Duljina ispitnog tijela
L	mm	Razmak između oslonaca
L_0	mm	Početna duljina ispitnog tijela
L_u	mm	Konačno produljenje
R_m	N/mm^2	Rastezna čvrstoća
V_i	cm^3	Volumni udio konstituenata
V_p	mm^3	Volumni udio čestica
V_{re}	cm^3	Volumen ispitnog tijela za ispitivanje rastezne čvrstoće
$V_{že}$	cm^3	Volumen ispitnog tijela za ispitivanje žilavosti

ε	mm/mm, %	Istezanje
ρ_c	g/cm^3	Gustoća kompozita
ρ_i	g/cm^3	Gustoća konstituenata
σ	N/mm^2	Naprezanje

Sažetak

Tema ovog rada su polimerni kompoziti ojačani prirodnim česticama. S obzirom na ubrzan razvoj tehnologije i sve veće potrošnje sirovina prilikom proizvodnje, pronalazak obnovljive sirovine je nešto čemu treba težiti. Prirodna ojačavala su ekološki prihvatljiva alternativna sintetičkim ojačavalima zbog svoje recikličnosti, obnovljivosti i manje potrošnje energije prilikom izrade. Polimerni kompoziti ojačani prirodnim vlaknima, česticama ili drugim oblikom obnovljih sirovina imaju svijetlu budućnost među proizvodnim materijalima, a optimalan proizvod može se izraditi upotrebom i biorazgradive matrice. Cilj rada je istražiti polimerne kompozite ojačne česticama raznih biljaka i plodova, svojstva takvih kompozita te zaključiti hoće li se u budućnosti isplatiti razvijati ovakav tip kompozita kako bi se smanjilo opterećenje na okoliš.

Ključne riječi: biokompoziti, čestice, ljuske lješnjaka, ljuske jaja, mljevenje, polimerni kompoziti, prirodna ojačavala

Summary

The thesis of this paper are polymer composites reinforced with natural particles. Given the accelerated development of technology and the increasing consumption of raw materials during production, the invention of renewable raw materials is something to strive for. Natural reinforcements are an environmentally friendly alternative to synthetic reinforcements due to their recyclability, renewability and lower energy consumption during manufacturing. Polymer composites reinforced with natural fibers, particles or other forms of renewable raw materials have a bright future among the production materials, and optimal products can be made not only using natural reinforcement but adding biodegradable matrices as well. The aim of this paper is to look into polymer composites reinforced with particles of various plants and fruits, the properties of such composites and to conclude whether it's cost effective to develop this type of composites in the future in order to reduce the impact on the environment.

Key words: biocomposites, eggshell composites, hazelnut husk, milling, polymer composites, natural fillers, particles

1. Uvod

Kompoziti su homogeni materijali dobiveni spajanjem dvaju ili više materijala s ciljem dobivanja specifičnih karakteristika i poboljšanih svojstava (čvrstoća, tvrdoća, krutost, toplinska i električna vodljivost, postojanost pri povišenim temperaturama, korozijska postojanost, manja masa...) kakva nijedna komponenta ne posjeduje sama za sebe. [1] Brojne su kombinacije materijala kojima se može izraditi kompozit, a ovaj rad temelji se na spoju polimernih matrica i prirodnih ojačavala.

Konzumerizam današnjice i brzi način života rezultiraju sve većom proizvodnjom predmeta za višekratnu ili jednokratnu upotrebu koji se često ne odlažu savjesno. Takav način života će brzo dovesti do prenatrpanosti i zagađenja okoliša nerazgradivim materijalima te se zbog toga treba pridodati više pažnje razvoju biorazgradivih materijala kako bi se problemima globalnog zatopljenja i zagađenja pristupilo pravovremeno. Kompoziti su i inače karakterizirani kao teško reciklabilni materijali, no s razvojem kompozita s biorazgradivim, prirodnim ojačavalima to bi se moglo promijeniti. Ovakvi kompoziti nude nove mogućnosti proizvodnje proizvoda povoljnih za okoliš, sa zadržanim dobrim mehaničkim i drugim svojstvima, uz razvoj ne samo materijala već i postupaka kojim se proizvode. Zanimanje za prirodna ojačavala se smanjilo u prošlom stoljeću zbog razvoja sintetičkih vlakana, kao što su staklena i ugljična. Ipak, zanimanje za biorazgradiva ojačavala se ponovo vraća zbog brige oko okoliša i zdravlja, održivih metoda proizvodnje i smanjenja energije tokom proizvodnje, što ovakav tip kompozita svakako može ponuditi. Polimerni kompoziti s pirodnim vlaknima predstavljaju novu razinu proizvoda koji spajaju najbolja svojstva i vlakana i polimera. Moderne tehnologije izrade su znatno doprinijele izradi proizvoda, pogotovo u automobilskoj industriji. Sve više zemalja u Europi se zalaže za upotrebu biokompozita za izradu dijelova automobila kao što su okviri vrata, kontrolne ploče, nasloni i drugi. Jedan od razloga su svakako povoljna svojstva biokompozita; dobra čvrstoća, mala masa, niska cijena i ne štete okolišu, te bi zbog toga mogli zamijeniti staklena vlakna u sve većem broju primjena. Stavljanje naglaska na primjenu kompozita s prirodnim ojačavalima je povećalo društvenu odgovornost potrošača prema ekosustavu. Europa je u tome odigrala veliku ulogu izdavši odredbe oko odlaganja vozila nakon prestanka primjene. Jedna takva odredba govori da se od 2005. godine, kada je dopušteni postotak odlaganog materijala mogao biti 15 %, smanji na 5 % do kraja 2015. godine. Ta odredba nažalost nije ispunjena te je 2016. godine u Europi reciklirano 54 %, a odlagano čak 46 % otpada. [2] Kompoziti s polimernom matricom općenito, a zatim i oni s prirodnim

ojačavalima, se zbog svojih svojstava mogu smatrati inovativnim materijalima u usporedbi s tradicionalnim. Današnja tehnologija i njen konstantan napredak, igraju važnu ulogu u razvoju i istraživanju biokompozita. Većom proizvodnjom biorazgradivih materijala smanjit će se pritisak na okoliš, te će se uz smanjenje potrošnje energije tokom proizvodnje povećati i reciklabilnost samih proizvoda. [1]

2. Općenito o kompozitima

2.1. Povijesni razvoj kompozita

Tvorevine koje možemo nazvati prvim kompozitima datiraju još od 3400 godina pr. n. e. kada su stanovnici Mezopotamije lijepili drvene trake pod različitim kutevima i napravili ono što bi danas bila šperploča. [3] Čak i prije toliko godina, ljudi su nesvjesno izrađivali kompozite od materijala koje su mogli naći u prirodi npr. blato, slama, smola, svila kako bi dobili materijale boljih svojstava za izradu građevina, oruđa, oružja i drugih pomagala. Mongolski ratnici su izrađivali lukove od bambusa, svile, smole i životinjskih rogova koji su se i nakon 900 godina pokazali skoro jednako čvrstima kao lukovi moderne izrade. [3]

Proizvodnja kompozita raste u 19 stoljeću kada su stvorene prve sintetičke smole koje su polimerizacijom očvrsnule iz kapljevitog u kruto stanje. 20. stoljeće bilježi najveći razvoj u proizvodnji kompozitnih materijala. 1930-ih godina, Carleton Ellis patentira prve poliesterske smole koje su tada bile otkriće, no kroz par godina razvijaju se i druge kao što su epoksidne smole. Također, proizvedena je i sintetička smola, bakelit, isprva krhka no u kombinaciji s celulozom postiže višu čvrstoću, i upotrebljavala se u proizvodnji kvaka za *Rolls Royce* automobile. Nezasićene poliesterske smole su brzo otvrdnjavajuće te su postale prvi izbor za matricu u kompozitima, koje su nezavisno razvijale dvije velike američke korporacije, *DuPont* i *American Cyanamid*. Nedugo nakon toga, tvrtka *Owens-Illinois Glass Company* proizvodi staklene niti koje u kombinaciji s poliesterskom smolom daju lagane no čvrste kompozite te se kasnije upotrebljavaju u proizvodnji čamaca.

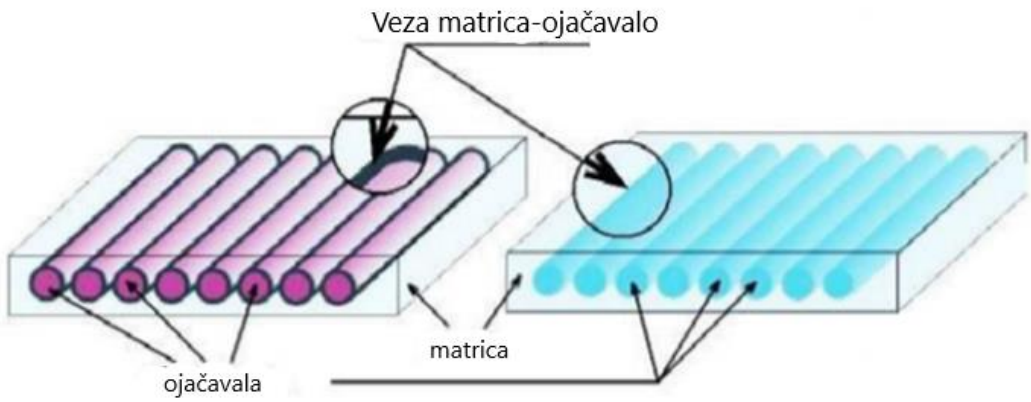
Tijekom Drugog svjetskog rata kompoziti sa staklenim vlaknima imali su velik utjecaj na proizvodnju aviona, jer su znatno smanjili masu letjelice no čvrstoća i postojanost na vremenske uvjete su ostali jednako kvalitetnima. Čak 3 milijuna tona staklenih vlakana iskorištene su u vojne svrhe. Primjena kompozita u 1950-ima se nastavlja: brodovi, kamioni, sportski automobili, kontejneri, cijevi i mnogi drugi proizvodi. 1953. godine proizveden je prvi auto s kompozitnom karoserijom, *Chevrolet Corvette*, nakon čega se razvijaju i razni postupci za proizvodnju kompozita kao što su namotavanje filamenata, pultrudiranje i podtlačno oblikovanje. Još jedna značajna godina bila je 1961. kada se prvi put pojavljuju ugljična vlakna kao ojačavala u kompozitima i zauvijek mijenjaju avioindustriju, automobilsku i vojnu industriju te proizvodnju predmeta za svakodnevnu upotrebu. 1966. godine, Stephanie Kwolek, kemičarka u *DuPont-u*, patentirala je materijal poznat kao kevlar, kompozit s polimernom

matricom i aramidnim vlaknima, koji se najviše upotrebljava za izradu zaštitinih proizvoda u vojnoj industriji, npr. zaštitni prsluci otporni na metke.

Krajem 20. stoljeća primjena kompozita zaživjela je i u građevinskoj industriji diljem Europe, Amerike i Azije kada se grade brojni pješački mostovi, pogotovo u nacionalnim parkovima, i mostovi za cestovni promet. [3] Od tada pa do danas, upotreba kompozita je sve veća i veća, pogotovo u građevinskoj i automobilskoj industriji, a s raširenom upotrebom istražuju se i novi materijali za izradu kompozita koji će proizvodu dati još bolja svojstva, uz naglasak na maksimalnu uštedu novca i energije potrebne za njegovu izradu.

2.2. Sastav kompozita

Svaki kompozit sastoji se od dvije osnovne faze – matrice i ojačavala (slika 2.1). Matrica je osnovni materijal određenih svojstava čija je uloga da podupire ojačavala, štiti ih od vanjskih utjecaja, prenosi opterećenja, daje oblik kompozitu, itd. Ojačavala su materijali koji se dodaju matrici kako bi se poboljšale određene karakteristike npr. čvrstoća, krutost, toplinska vodljivost, elastičnost, itd., ovisno o traženim svojstvima kompozita. [4]



Slika 2.1. Struktura kompozita [4]

Ukupno ponašanje kompozita u eksploataciji ovisi o svojstvima materijala matrice i ojačavala, veličini i rasporedu faza, volumnom udjelu i omjeru faza, obliku te prirodi i jakosti veza između faza u kompozitu. Kompozite možemo podijeliti po vrsti matrice (polimerna, metalna ili keramička) i obliku ojačavala (vlakna, čestice, strukturni kompoziti). [4]

2.3. Podjela kompozita s obzirom na vrstu matrice

Tri najčešća materijala koja se upotrebljavaju kao matrice u kompozitima su polimeri, metali i keramika, te svaki materijal doprinosi različita svojstva kompozitu. Na slici 2.2 prikazana je podjela kompozita s obzirom na vrstu ojačavala te detaljnija podjela različitih kombinacija matrice i ojačavala npr. kompozit s polimernom matricom ojačan polimernim ojačavalom.



Slika 2.2. Podjela kompozita po vrsti matrice i ojačala [4]

Kompoziti s polimernom matricom (engl *Polymer Matrix Composites*) proizvode se od polimernih materijala i ojačavala. Najčešće polimerne matrice su duromeri, poliesteri i vinil esteri. Ove smole imaju zadovoljavajuća mehanička svojstva uz mogućnost jednostavne proizvodnje i nisku cijenu. Upotrebljavaju se još i epoksidne smole koje se mogu naći u upotrebi u npr. zrakoplovnoj industriji zbog dobre postojanosti na vlagu i atmosferske uvjete. U obzir dolaze još i poliamidi kao materijali polimernih matrica za primjenu na visokim temperaturama. [5] Postupci proizvodnje detaljnije su opisani u poglavlju 3.3.

Kompoziti s metalnom matricom (engl. *Metal Matrix Composites*) podrazumijevaju neki metal, u pravilu duktilnu tvar, kao svoju matricu pri čemu se takvi kompoziti mogu upotrebljavati pri višoj temperaturi nego sama metalna matrica. Metali koji se upotrebljavaju kao metalne matrice su superlegure, legure aluminija, bakra, titana i magnezija. Prednosti metalnih kompozita naspram polimernih su primjena pri višim temperaturama, negorivost i veća postojanost na degradaciju uzrokovanu organskim kapljevinama. Dodavanjem optimalnih ojačavala ovim kompozitima može se znatno poboljšati otpornost na puzanje, toplinska vodljivost, specifična

krutost i čvrstoća, otpornost na abraziju i dimenzijska postojanost. Ovakvi kompoziti proizvode se postupcima kao što su difuzijsko spajanje, lijevanje mješanjem, prevlačenje mješanjem, visokotemperaturna sinteza, itd. [5]

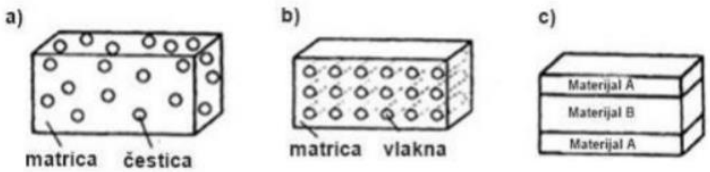
Keramički kompoziti (engl. *Ceramic Matrix Composites*) u kombinaciji s keramičkim vlaknima, uz postojanost na oksidaciju i postojanost pri povišenim temperaturama, imaju 10 puta višu žilavost nego svaka komponenta zasebno te su znatno manje krhke. Keramike koje se upotrebljavaju mogu biti oksidne (Al_2O_3, SiO_2, mulit (Al_2O3/SiO_2), Ba-, Li-i Ca-aluminoslikati) i neoksidne (SiC, Si_3N_4, BC, AlN). Keramički kompoziti proizvode se postupcima vrućeg prešanja, vrućeg izostatičkog prešanja, sraščivanjem i drugima. [5]

2.4. Vrste ojačavala kompozita

S obzirom na oblik i slaganje ojačavala, kompozite dijelimo na one ojačane česticama, kompozite s vlaknima i strukturne kompozite dobivene slaganjem ojačavala (slika 2.3). Na slici 2.4 prikazan je raspored ojačavala u kompozitu s obzirom na vrstu ojačavala.



Slika 2.3. Podjela kompozita po obliku i veličini ojačavala [6]



Slika 2.4. Shema kompozita s različitim oblicima ojačala [4],
a) kompoziti ojačani česticama, b) kompoziti ojačani vlaknima, c) strukturni kompoziti

Kod kompozita ojačanih česticama, tvrd i krhak materijal, tj. jednolično raspoređene čestice, obavijen je duktilnom i mekanim matricom. Iako struktura takvog kompozita naliči dvofaznim disperzijski ojačanim metalnim legurama, pri ugradnji disperziranih čestica u kompozitima se

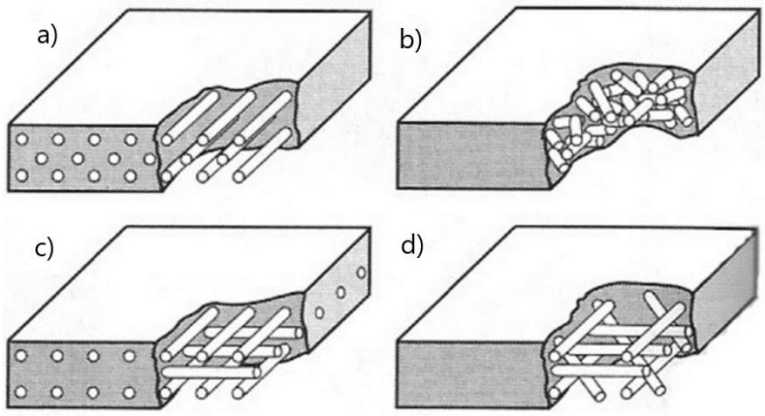
ne upotrebljava transformacijska faza (ne dolazi do promjene mikrostrukture konstituenata). [5] Kompoziti ojačani česticama detaljnije su opisani u poglavlju 5.

Kod vlaknima ojačanih kompozita dolazi do poboljšanja čvrstoće, žilavosti i krutosti jer vlakna nose većinu opterećenja dok matrica osigurava duktilnost i žilavost. Promjeri vlakna su od 0,1 µm do 1 mm i njihov udio u kompozitu može biti do 70 %. [7]

Tri su vrste vlakna s obzirom na promjer - viskeri, vlakna i žice: [4]

a) Viskeri su tanke niti monokristala koje imaju velik omjer duljine i promjera te zbog toga i malih dimenzija daju pravilnu građu kompozitu i visoku čvrstoću. Viskeri mogu biti proizvedeni od: grafita (ugljika), Al_2O_3, SiC i Si_3N_4. Jedini njihov nedostatak je visoka cijena te se zbog toga ne upotrebljavaju često.
b) Vlakna imaju nešto veći promjer i ona mogu biti prirodnog porijekla (banana, bambus, konoplja, itd.), metalna, staklena, keramička, polimerna, ugljična, itd.
c) Žice imaju najveći promjer od svih vlakana, a najčešće su metalne (čelik, molibden, volfram) i upotrebljavaju se za proizvodnju guma, cijevi, armiranog betona, itd.

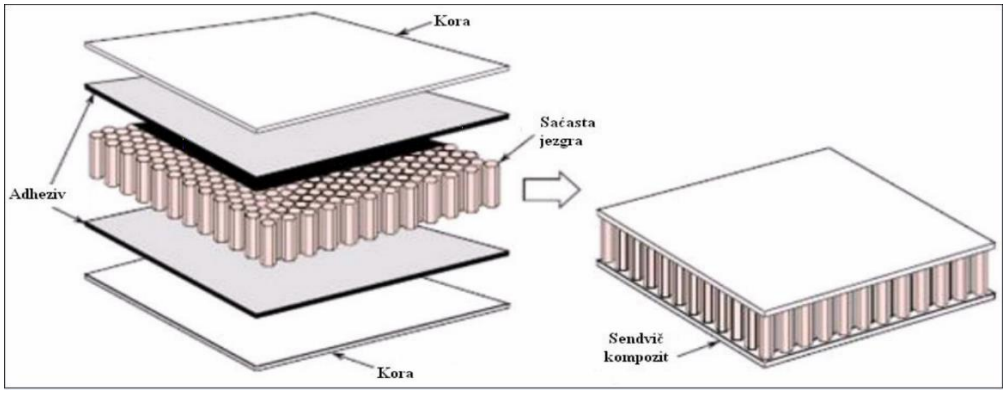
Svojstva kompozita ojačanog vlaknima uvelike ovise o volumnom udjelu vlakana, usmjerenosti, omjeru duljina/promjer te samim svojstvima vlakana. Različiti načini rasporeda vlakana kao ojačavala prikazani su na slici 2.5.



Slika 2.5. Različiti načini rasporeda vlaknastih ojačavala [7],

a) kontinuirano jednosmjerna vlakna, b) slučajno usmjerena diskontinuirana vlakna, c) ortogonalno raspoređena vlakna, d) višesmjerno usmjerena vlakna

Strukturne kompozite možemo podijeliti još i na slojevite kompozite i sendvič konstrukcije. Slojeviti kompoziti tj. laminati proizvode se slaganjem više slojeva anizotropnih kompozita kako bi se dobila izotropna svojstva u više dimenzija, što se postiže različitom orijentacijom svakog sloja. Sendvič konstrukcije se sastoje od dva čvrsta i kruta sloja laminata između kojih se stavlja šuplja, porozna jezgra. Na taj način se postiže relativno visoka čvrstoća i krutost uz nižu gustoću (slika 2.6). [5]



Slika 2.6. Struktura sendvič konstrukcije kompozita [8]

2.5. Prednosti i nedostaci kompozitnih materijala

Prednosti upotrebe kompozitnih materijala naspram ostalih su svakako: [6]

- bolja svojstva od svih korištenih materijala s obzirom na svaki zasebno
- mogućnost izrade složenih dijelova uz smanjenje troškova izrade i naknadne obrade
- smanjenje mase tvorevine uz zadovoljavajuća mehanička svojstva
- mogućnost spajanja dijelova tijekom proizvodnje
- dimenzijska stabilnost
- postojanost na koroziju i atmosferske uvjete.

Nedostaci kompozitnih materijala su: [6]

- kompliciraniji popravak zbog više komponenti s različitim svojstvima
- recikličnost ukupnog kompozita (zbog različitih komponenata)
- nisu nužno poboljšana sva svojstva kompozitnog materijala naspram ostalih materijala
- konstrukcijski problemi nakon izrade (spajanje, izrada provrta, naknadna obrada koja bi uključivala preoblikovanje, naprezanja unutar materijala).

3. Kompoziti s polimernom matricom

Polimerne matrice su najčešće duromerne smole (poliesterske, epoksidne, vinil-esterske, fenolne smole, itd.) ili plastomeri (polipropilen, poliamid, polietilen, visokotemperaturni plastomeri (poli(fenilen-sulfid), poli(eter-imid)). Funkcija matrice je da povezuje komponente i određuje termomehaničku postojanost kompozita, zaštićuje ojačavalo od trošenja, pomaže pri raspodjeli opterećenja, daje trajnost, međuslojnu žilavost i smičnu/tlačnu/poprečnu čvrstoću sustavu te održava željenu orijentaciju vlakana i raspodjelu u kompozitu. Prednosti kompozita s polimernom matricom su visoka čvrstoća, visoka krutost i mala masa, postojanost na različite medije, mogućnost izrade složenih oblika, smanjenje troškova naknadne obrade dijelova, mogućnost spajanja dijelova tijekom izrade i dimenzijska stabilnost pri ekstremnim radnim uvjetima. Polimerni kompoziti su svoju primjenu našli u automobilskoj industriji, brodogradnji, građevinarstvu, elektrotehnici i elektronici, a sve više u zrakoplovstvu, vojnoj industriji i svemirskoj tehnici. [7]

3.1. Matrice u polimernim kompozitima

Duromerne matrice: [9]

- Epoksidne smole imaju odlična mehanička svojstva i postojanost na atmoferilije, agresivne medije i vodu, dobra električna svojstva i otpornost na zamor materijala, dobru postojanost na vlagu zbog čega su idealne za izradu brodskih trupova no podložne su UV razgradnji, imaju visoku cijenu i teško je dobiti žilav kompozit koji je istovremeno postojan pri visokim temperaturama.
- Poliesterske smole su najčešće primjenjivane i najjeftinije smole, imaju dobru postojanost na atmosferilije, kemikalije i koroziju, povišenu rasteznu i savojnu čvrstoću te se lako prerađuju, ali imaju ograničen rok trajanja jer se lako razgrađuju.
- Vinil-esterske smole čvršće su od poliesterskih i postojanije na vlagu i kemikalije, imaju bolju otpornost na UV razgradnju i veću vatrootpornost (mogu se primjeniti do 125 °C).
- Fenolne smole imaju slabija mehanička svojstva od ostalih smola, ali su toplinski postojane, tvrde no krhke, samogasive i postojane na organska otapala i kiseline. Pri umreživanju otpuštaju hlapljive tvari koje nepovoljno utječu na mehanička svojstva matrice.
- Poliimidi se primjenjuju umjesto stakla i metala zbog odličnih mehaničkih svojstava i postojanosti na oksidaciju pri povišenim temperaturama. Mogu biti prozirni ili u boji,

nezapaljivi i postojani na ulja, uobičajena otapala i slabe kiseline, ali imaju visoku cijenu.

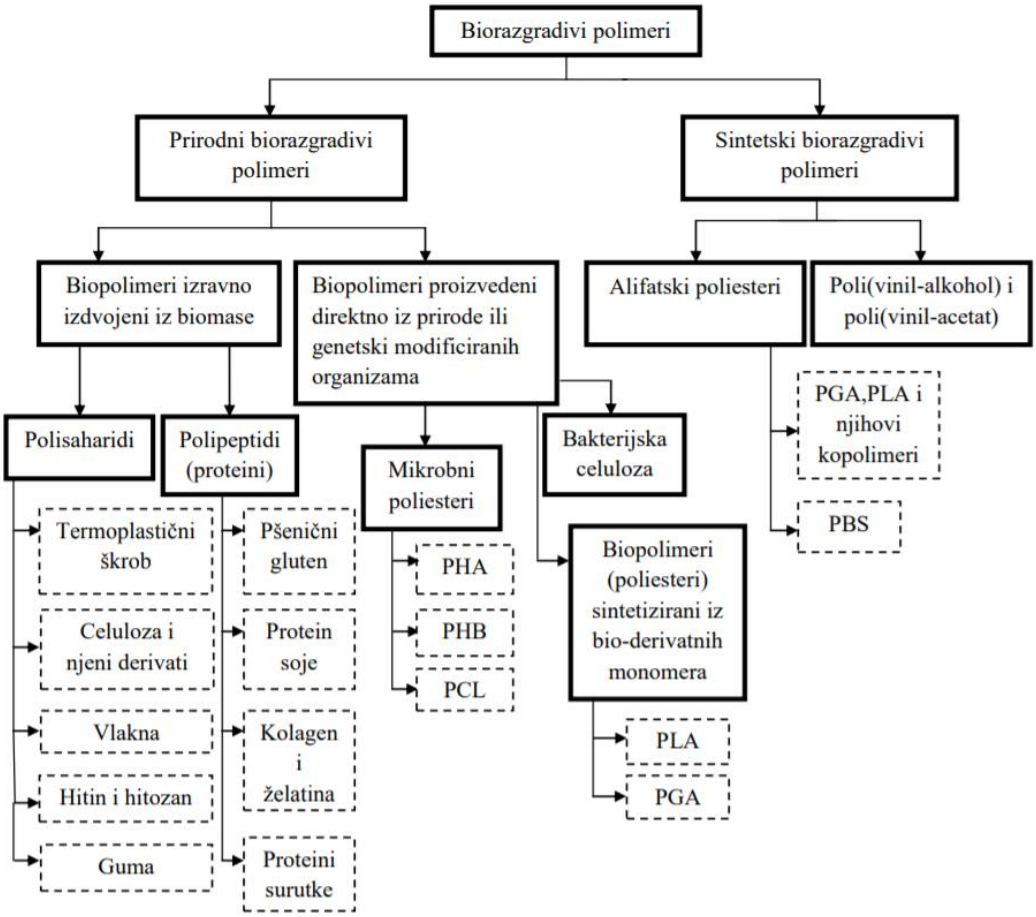
- Bismeleimidi su visoke čvrstoće, imaju slabu zapaljivost i zadržavaju mehanička svojstva u agresivnim okolinama, ali su krhki.

Plastomerne matrice imaju brojne prednosti, a neke od njih su brz ciklus proizvodnje i visoka kompaktnost kompozita, mogućnost recikliranja, pogodnost za automatizirane postupke prerade i neograničeno dugo skladištenje preprega pri sobnoj temperaturi bez umreživanja. Najčešći plastomeri su: [9]

- Polipropilen ima nisku gustoću, otporan je na zamor materijala, postojan na velik broj kemijskih otapala, lužina i kiselina, ali podložan UV razgradnji
- Poli(etilen-tereftalat), PET, je krut plastomer otporan na trošenje, abraziju i puzanje
- Poli(butilen-tereftalat), PBT, se može prerađivati pri nižim temperaturama od PET-a, ali ima i lošija mehanička svojstva
- Poliarilati imaju dobra mehanička i električna svojstva, postojani su na kemikalije i otapala te se primjenjuju u elektronici i medicini
- Poliamid odlikuje se visokom čvrstoćom, elastičnošću i žilavošću, otporan na abraziju i nezapaljiv
- Polisulfoni su postojani na mineralne kiseline, slana otapala i alkale, ali kod izlaganja organskim otapalima bubre, pucaju ili se otapaju, otporni su na puzanje i imaju visoku krutost
- Visokotemperaturni plastomeri (poli(tetraflouretilen), poli(eter-eter keton)) – imaju visoku toplinsku postojanost i u vrlo ekstremnim uvjetima vlage, agresivnih atmosfera i slično, mnogi od njih su samogasivi, ali skupi.

Još je jedna skupina polimera koja se upotrebljava kao matrica u zelenim, biorazgradivim kompozitima, a to su biorazgradivi polimeri. Biorazgradivi polimeri definirani su kao materijali čije se kemijske i fizikalne karakteristike mjenjaju tj. degradiraju pri izloženosti mikroorganizmima, areobnim i anaerobnim procesima, a naposljetku se potpuno razgrađuju. Mogu se podijeliti u dvije skupime, ovisno o porijeklu - na prirodne, koji nastaju u prirodi raznim procesima, i sintetske biorazgradive polimere, koji nastaju preradom iz nafte. [10]

Prirodni biorazgradivi polimeri mogu se detaljnije podijeliti na one izdvojene izravno iz biomase i na one proizvedene direktno iz prirode ili genetski modificiranih organizama. Sintetski polimeri mogu dse podijeliti na alfatske poliestere i na poli(vinil-alkohol) i poli(vinil-acetat). Na slici 3.1 prikazana je detaljna podjela biorazgradivih polimera.



Slika 3.1. Podjela biorazgradivih polimera [11]

Detaljnije su opisana tri zanimljiva materijala, koja bi se potencijalno mogla upotrijebiti kao materijal matrice u eksperimentalnom dijelu rada.

Polilaktid, poli(laktidna kiselina), ili skraćeno PLA, je biorazgradivi plastomer. Proizvodi se od monomera mliječne kiseline, dobivene fermentacijom šećera kukuruza i šećerne repe ili iz otpadne biomase sirutke i celuloze. S obzirom da je dobiven iz obnovljivih, reciklabilnih izvora nakon uporabe se može reciklirati ili hidrolizirati u mliječnu kiselinu koja se ponovo uvodi u proces polimerizacije. Njegovim spaljivanjem ne nastaju štetni plinovi pa se može tretirati i u spalionicama otpada, ali i odlagati na odlagalištima (slika 3.2).



Slika 3.2. Životni ciklus PLA [10]

Zbog dobre biorazgradivosti i biokompatibilnost PLA se često upotrebljava kao materijal za izradu medicinske opreme kao što su kirurški konac, fiksatori fraktura, razne vrste implantanata, itd. Također se zbog svojih dobrih mehaničkih i drugih svojstava kao što su niska gustoća, prozirnost i netoksičnost upotrebljava i u industriji. Često ga se uspoređuje s polistirenom, no PLA je krut, iako ima visoku čvrstoću i modul elastičnosti. Proziran je i netoksičan te je zbog toga našao primjenu u proizvodnji ambalaže, a može ga se oblikovati injekcijskim prešanjem, ekstrudiranjem, ekstruzijskim i injekcijskim puhanjem u filmove. Njegov nedostatak, u usporedbi s češće primjenjivanim plastomerima, je cijena, lošija postojanost pri povišenim temperaturama i krutost te se još istražuju postupci kojima bi se poboljšala njegova svojstva i raširila primjena. [10]

Plastomerni škrob je plastificirani škrob koji se obrađuje pri povišenoj temperaturi i pod tlakom kako bi se dobila amorfna struktura. Glavni izvori proizvodnje škroba su krumpir, kukuruz i riža, a on se dobiva kao granulat. Plastomerni škrob se dobiva iz suhog prirodnog škroba bubrenjem ili dodatkom plastifikatora u ekstruderu bez dodatka vode, gdje se osigurava dobro miješanje polimera i aditiva. Škrob se dodaje kao punilo u različite smole koje se upotrebljavaju za proizvodnju filmova nepropusnih za vodu, ali propusnih za vodenu paru. Takav film može se potencijalno primjeniti za proizvodnju jednokratnog pribora za jelo, ambalaže, vrećica za kupovinu i kompost. Također se može primjeniti za izradu poljoprivrednih malčeva jer svojom razgradnjom ne otpušta toksične produkte u tlo. Iako ima dobra barijerna svojstva i propusnost vodene pare, nije postojan na djelovanje vode (hidrofilan je) i ima slabija mehanička svojstva u usporedbi sa sintetskim polimerima. [10]

Protein soje već sad ima značajnu primjenu u prehrambenoj industriji, a neke frakcije proteina imaju sposobnost polimerizacije što olakšava njegovu upotrebu kao vezivnog sredstva u kompozitu. Od proteina soje mogu se izrađivati jestivi i ekološki prihvatljivi filmovi, sušenjem tankih slojeva izlijevanjem otopine, te također i biorazgradivi plastomeri, prešanjem pri povišenim temperaturama. Filmovi su elastični, glatki, prozirni i bistri u usporedbi s drugim filmovima biljnih proteina te imaju dobra mehanička svojstva, ali upijaju vlagu. [10]

3.2. Ojačavala u polimernim kompozitima

Ojačavala kod polimernih kompozita ne razlikuju se od ojačavala metalnih i keramičkih. Najčešći tip ojačavala su vlakna koja mogu biti ugljična, staklena, aramidna, prirodna ili neka više egzotična npr. borova vlakna. Također se upotrebljavaju čestice (npr. staklene, mineralne, prirodne) i unaprijed pripremljene ispune, listovi ili preprezi. [12]

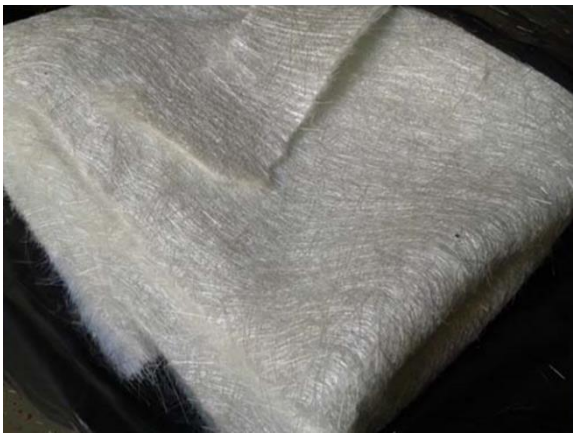
3.2.1. Vlakna

Ugljična vlakna mogu biti kontinuirana ili rezana. Proizvode se kontroliranom oksidacijom, karbonizacijom (pri temperaturi 250 – 1500 °C) i grafitizacijom ugljikom bogatih organskih sirovina koji su u vlaknastom obliku. Najčešći polazni materijal je poliakrilonitril (PAN) koji daje najbolja svojstva vlaknima, a ona se mogu proizvoditi iz katrana ili celuloze. Nakon oblikovanja vlakana nanosi se apretura kako bi se poboljšalo prianjanje uz matricu. Kompoziti s ugljičnim vlaknima imaju najveću krutost od svih komercijalno dostupnih vlakana, visok rastezni modul i čvrstoću, čak i pri povišenim temperaturama, odličnu postojanost na koroziju, puzanje i zamor materijala te na vlagu, otopine, kiseline i lužine pri sobnoj temperaturi. Relativno jeftino se proizvode pa sve češću primjenu nalaze i u komercijalne svrhe kao što su izrada sportske i rekreacijske opreme, kontrukcijskih dijelova aviona i letjelica, spremnika pod tlakom, u automobilskoj industriji, itd. [12] Na slici 3.3 prikazan je namotan kompozit od ugljičnih vlakana i polimerne matrice.



Slika 3.3. Kompozit s ugljičnim vlaknima i polimernom matricom [13]

Staklena vlakna su najčešće primjenjivani tip ojačavala, a mogu biti kontinuirana i diskontinuirana, Postoji više vrsta stakla iz kojeg se mogu izvlačiti vlakna, najčešće je E - staklo (kalcij-aluminij-borosilikati) i S - staklo (veći udio silikata), a uz njih postoje još i C - staklo, A (alkalno), D (borosilikatno), R (aluminatno-silikatno) i M - staklo. Stakleni filamenti dobivaju se iz staklene taljevine. Iz mješalice se sirovina stakla prebacuje u peć za taljenje pri temperaturi 1600 °C te rastaljeno staklo prolazi kroz izolacijsku cijev do uređaja za izrađivanje filamenata. Na proizvedena vlakna nanosi se apretura (sredstvo za oplemenjivanje materijala koji daje konačna svojstva i izgled) koja vlaknima daje potrebna mehanička svojstva i kompatibilnost s različitim smolama za postupke proizvodnje kompozitnih proizvoda. Prednosti ovih vlakana su niska cijena uz jednostavnu proizvodnju, dobar omjer mase i čvrstoće, viša rastezna čvrstoća i modul rastezljivosti, postojanost na koroziju i rad pri povišenim temperaturama, dimenzijska stabilnost i dobra električna svojstva. Staklena vlakna mogu se pronaći u cijevima, spremnicima, trupovima plovila, industrijskim podovima, itd. [12] Na slici 3.4 prikazan je prošiveni mat od staklenih vlakana.



Slika 3.4. Stakleni predoblik (prošiveni mat) [12]

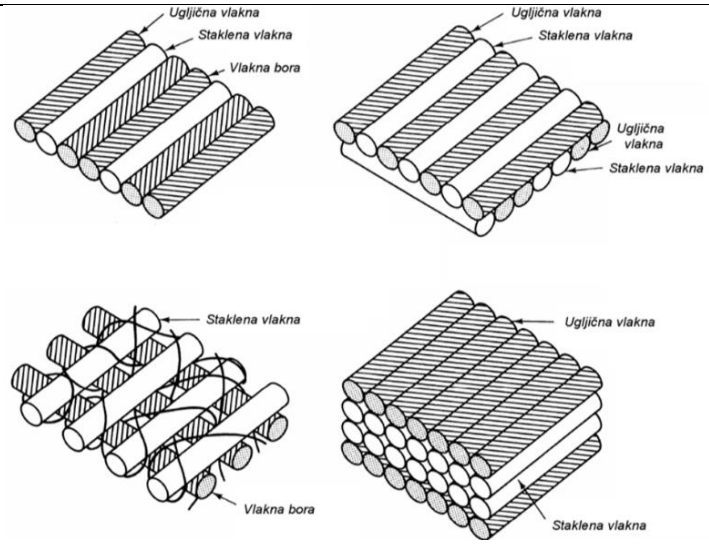
Aramidna vlakna su sintetski organski polimeri (aromatski poliamid) proizvedeni predenjem kontinuiranog vlakna iz kapljevite smjese. Odlikuju se visokom rasteznom čvrstoćom i modulom rastezljivosti. Također imaju visoku krutost i žilavost, otpornost na umor i puzanje i otpornost na udar. Ipak su podložni degradaciji jakim kiselinama, lužinama i UV razgradnji. Tipični primjeri aramidnih kompozita su neprobojni prsluci, užad, sportska oprema, gume, tlačne posude, projektili, itd. [12] Na slici 3.5 prikazana su aramidna vlakna raznih oblika.



Slika 3.5. Aramidna vlakna [12]

Hibridna vlakna sastavljena su od dvaju ili više vrsti vlakana, a takvim kombiniranjem postižu se optimalna svojstva. Najčešće se primjenjuje hibrid ugljikovih/aramidnih/staklenih vlakana npr. kombinacija aramidnih i ugljikovih vlakna. Upotrebom hibrida proizvodu se poboljšava žilavost, spriječava galvanska korozija i snizuje cijena.

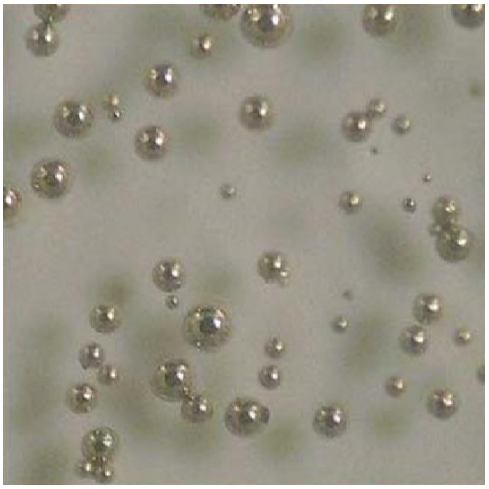
Postoje još i rijeđe upotrebljavana keramička vlakna u polimernim kompozitima, egzotična vlakna poput borovih, mineralna vlakna i prirodna vlakna tj. ojačavala, koja su detaljnije opisana u poglavlju 4. [12] Na slici 3.6 prikazani su različiti načini slaganja hibridnih vlakana u kompozitu, točnije staklenih i ugljičnih.



Slika 3.6 Različiti načini slaganja staklenih i ugljičnih vlakana [12]

3.2.2. Čestice

Staklene čestice dodaju se kompozitima već ojačanim staklenim vlaknima zbog poboljšanja kvalitete površine i da bi spriječile skupljanje izratka u kalupu te povećale krutost matrice kompozita. [12] Na slici 3.7 prikazane su staklene čestice kuglastog oblika.



Slika 3.7. Šuplje staklene kuglice [11]

Mineralne čestice imaju oblik malih pločica, a mogu biti od talka, kaolina, feldspara i barij-sulfata. Takve čestice povisuju krutost kompozita i snižavaju troškove pri izradi, imaju dobru toplinsku i kemijsku postojanost, postojanost na vlagu i dobra izolacijska svojstva. Nedostaci su im što snizuju mehanička svojstva i izazivaju varijacije u boji gotovih proizvoda. [12]

3.2.3. Sustavi za ojačavanje

Osmoljeni listovi (engl. *Sheet Moulding Compound* – SMC) je smjesa za izravno prešanje koja se sastoji pretežno od nezasićene poliesterske smole, očvršćivala, mineralnih punila, vlaknastih ojačavala i ostalih dodataka. Debljina osmoljenog lista je od 2 do 3 mm, a vlakna su duljine od 12 do 50 mm, koja mogu biti slučajno ili usmjereno raspoređena. Primjenjuju se za dodavanje debljine i čvrstoće kompozitu. [12]

Vlaknasti prepreg (e. *Bulk Moulding Compound* – BMC) su vlaknima ojačane duromerne smole (nezasićene poliesterske i vinil-esterske smole) s dodatkom mineralnih punila i drugih aditiva (katalizator, inhibitor, odvajala, pigmenti, itd.). Optimalno vrijeme pripreme je od 1 do 6 mjeseci jer BMC mora očvrsnuti prije nego postigne uvjete za prešanje. Smola, punila i aditivi miješaju se zajedno u obliku paste. Toj pasti dodaju se dodatna punila, pigmenti i narezana vlakna te se prebacuje u ekstruder. Nakon ekstrudiranja BMC se pakira i dalje primjenjuje za izravno ili injekcijsko prešanje. On očvršćuje pri temperaturi od 15 do 25 °C pa više temperature značajno smanjuju vrijeme primjene. [12] Na slici 3.8 prikazani sz različiti vlaknasti preprezi.



Slika 3.8. Vlaknasti preprezi [12]

Ispune su najčešće napravljene od PVC-a, PET-a ili balse (vrsta drveta). Služe za dobivanje debljine kompozitnih tvorevina. *Soric* je netkani poliester s heksagonalnom ćelijastom strukturom koja je odvojena kanalima koji olakšavaju protok smole i stvaraju šesterokutni uzorak umrežene smole s dobrim mehaničkim svojstvima. Ćelije ne upijaju smolu pa se time smanjuje udio smole u konačnoj tvorevini. Primjenjuje se kao tanka jezgra (povećava krutost, a zadržava malu masu tvorevine), sloj između vlakana koji omogućuje protok smole ili kao

završni sloj. *Coremat* je netkani poliester koji sadrži zatvorene mikrosfere i upija male količine smole. Služi kao jezgra u kompozitnim tvorevinama za povećavanje debljine i krutosti, te smanjenje mase jer je puno lakši izbor za dobivanje debljine od same smole i vlakana. Može se primijeniti u kombinaciji s većinom smola i smanjuje masu za 30 % u usporedbi s kompozitima ojačanim staklenim vlaknima. [12] Na slici 3.9 prikazana je jedna ispuna od PVC-a.



Slika 3.9. PVC ispuna [12]

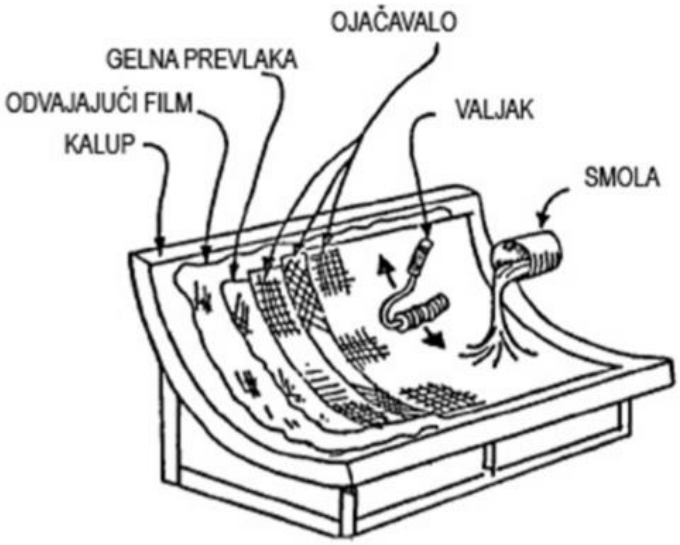
Preprezi se izrađuju najčešće od epoksidnih i fenolnih smola i ojačavala, ali im se za razliku od SMC-a ne dodaju punila i ostali dodaci. Nakon natapanja smolom tkanina prolazi kroz valjke gdje se odvaja višak smole i prolazi kroz peć gdje isparavaju otapala i dolazi do prve faze umreživanja. Prepreg se zatim hladi da se spriječi daljnje umreživanje koje će se postići prilikom izrade proizvoda. Preprege je moguće prerađivati postupcima prešanja i postupcima kod kojih kompozit očvršćuje u autoklavama. [12]

3.3. Postupci proizvodnje polimernih kompozita

Postupci proizvodnje kompozita ovise o vrsti matrice i ojačavala te obliku, veličini, složenosti, veličini serije, izgledu površine i drugim značajkama krajnjeg proizvoda. Kako bi se postigla najbolja svojstva i izgled proizvoda uz najkraće vrijeme, materijal i energiju uloženu u izradu, potrebno je odabrati optimalan postupak koji će to omogućiti. Polimerni kompoziti ojačani vlaknima proizvode se ručnim postupkom laminiranja, štrcanjem, pultrudiranjem, namotavanjem filamenata, izravnim prešanjem, podtlačnim ulijevanjem, podtlačnim oblikovanjem, injekcijskim-posrednim prešanjem i lakim podtlačnim injekcijskim prešanjem. [14]

3.3.1. Ručni dodirni postupak laminiranja

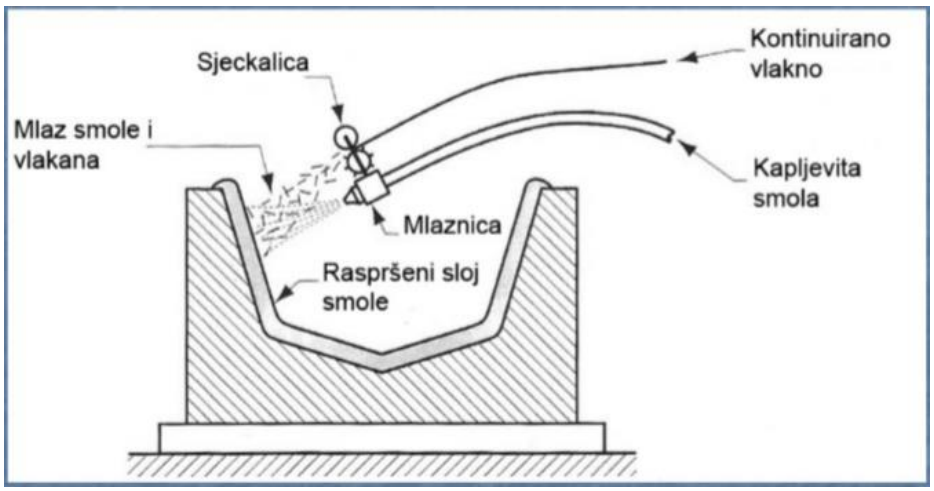
Kalupi za izradu kompozita su otvoreni s jedne strane i proizvedeni od jeftinog materijala npr. drveta ili nekog polimernog materijala, a na njih se prvo nanosi odvajalo. Zatim, u slojevima se nanosi mat ili tkanina natopljena smolom spremnom za umreživanje, a valjkom se istiskuje višak zraka. Postupak se ponavlja do željene debljine materijala, a za glatku površinu može se nanijeti gelna prevlaka. Smola može umreživati pri sobnoj temperaturi ili u peći, a cilj je dobiti proizvod sa što manjim udjelom smole koji je u konačnici i male mase. Postupak je vrlo jednostavan s malim troškovima izrade, pogodan za gotovo sve vrste matrica i ojačavala no uvelike ovisi o vještini radnika te je dugotrajan. Shema postupka prikazana je na slici 3.10. [14]



Slika 3.10. Oprema kod ručnog laminiranja [14]

3.3.2. Dodirni postupak sa štrcanjem

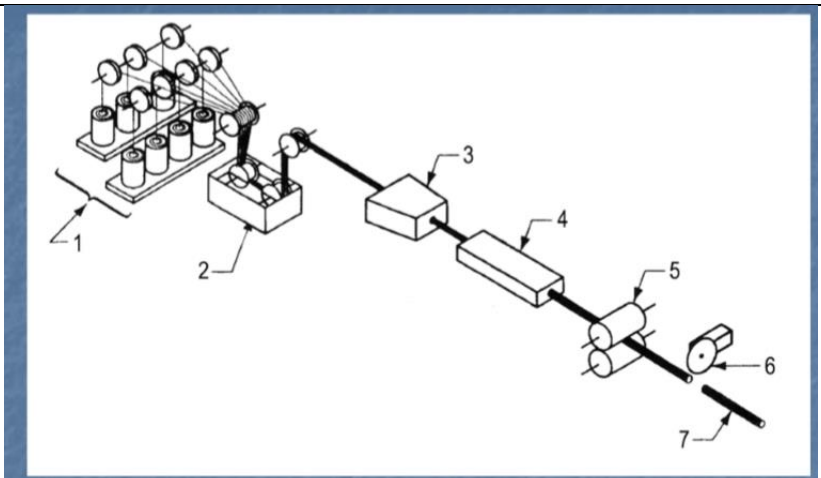
Postupak je sličan ručnom postupku laminiranja, ali je nanošenje matrice i ojačavala djelomično automatizirano. U odvojenim spremnicima pištolja nalaze se sjeckana vlakna i ojačavalo koje se naštrcavaju na otvoreni kalup te na površini umrežuju pri čemu se višak zraka istiskuje valjkom. Za matrice se primjenjuju uglavnom poliesterske smole, a za ojačavala gotovo uvijek staklene niti. Prednosti postupka su brza izrada i mala cijena alata, no proizvod ima veći udio smole, teško se postiže ujednačena debljina kompozita i ograničena su mehanička svojstva zbog jedne vrsta ojačavala koje se može primjeniti. Shema postupka prikazana je na slici 3.11. [14]



Slika 3.11. Oprema kod dodirnog postupka štrcanjem [14]

3.3.3. Pultrudiranje

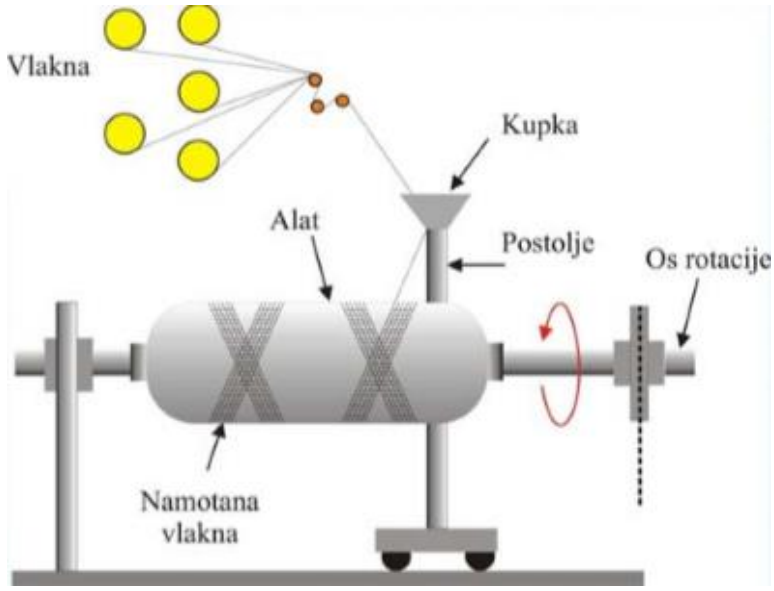
Staklene niti i pletivo natapaju se smolom, prolaze kroz mlaznicu za praoblikovanje, zagrijavaju se na protočnoj stazi te umrežuju i očvršćuju. Nakon izvlačenja, izradak jednoosnog punog ili šupljeg beskonačnog profila se reže na određenu duljinu. Prednosti postupka su: dugački izradci, dobra dimenzijska postojanost i čvrstoća, dobra mehanička svojstva u smjeru vlakana, što je ujedno i nedostatak, kao i ograničene dimenzije u poprečnom smjeru. Shema postupka prikazana je na slici 3.12. [14]



Slika 3.12. Oprema kod pultrudiranja [14]

3.3.4. Namotavanje filamenata

Postupak namotavanja filamenata primjenjuje se u proizvodnji cilindričnih šupljih tijela različite duljine. Ojačavala u obliku struna ili traka prolaze kroz kadu gdje se natapaju smolom te se namotavaju na rotirajuću jezgru (slika 3.13). Namotani oblik očvršćuje na jezgri koja se kasnije može rastaviti ili uništiti. Prednosti namotavanja su: mali troškovi, brzina i jednolika mehanička svojstva, a nedostaci su ograničen oblik i veličina proizvoda. [14]



Slika 3.13. Oprema kod namotavanja [14]

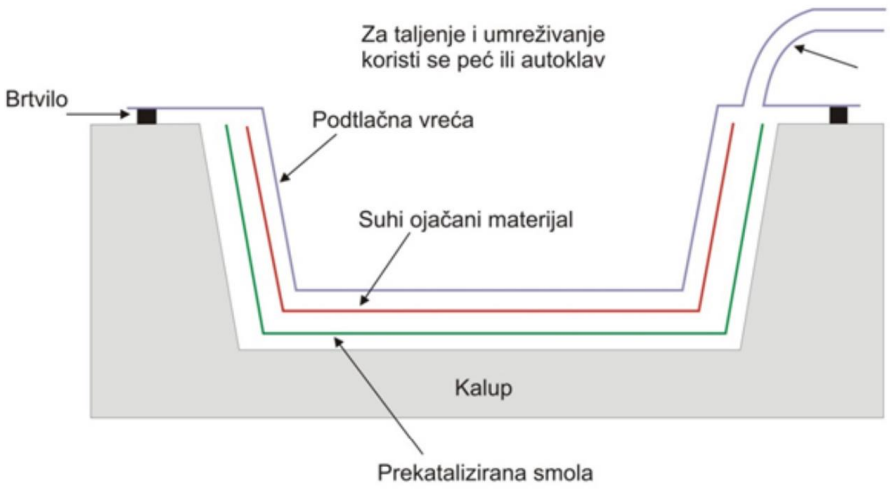
3.3.5. Izravno prešanje

Postupak izravnog prešanja dijeli se na hladno i toplo. Kod hladnog izravnog prešanja kalup se najprije premazuje odvajalom i gelnom prevlakom, nakon čega se ulaže prethodno skrojena tkanina koji služi kao ojačavalo. U kalup se ulijeva smola, koji se zatim zatvara i smola umrežuje pri sobnoj temperaturi. Postupak je povoljan, ali s nešto manjom proizvodnošću. [14]

Kod toplog izravnog prešanja vlaknasti preprezi ulažu se u grijani kalup preše gdje pri povišenoj temperaturi i tlaku smjesa teče unutar kalupa. Nakon popunjavanja slijedi umreživanje pod povišenim tlakom, a nakon zadovoljavajućeg stupnja umreživanja i vađenja postupak se može nastaviti u peći. Prednosti su: visoka krutost i čvrstoća otpresaka te veličina serije, a nedostatak su skupi strojevi i kalupi. [14]

3.3.6. Podtlačno ulijevanje

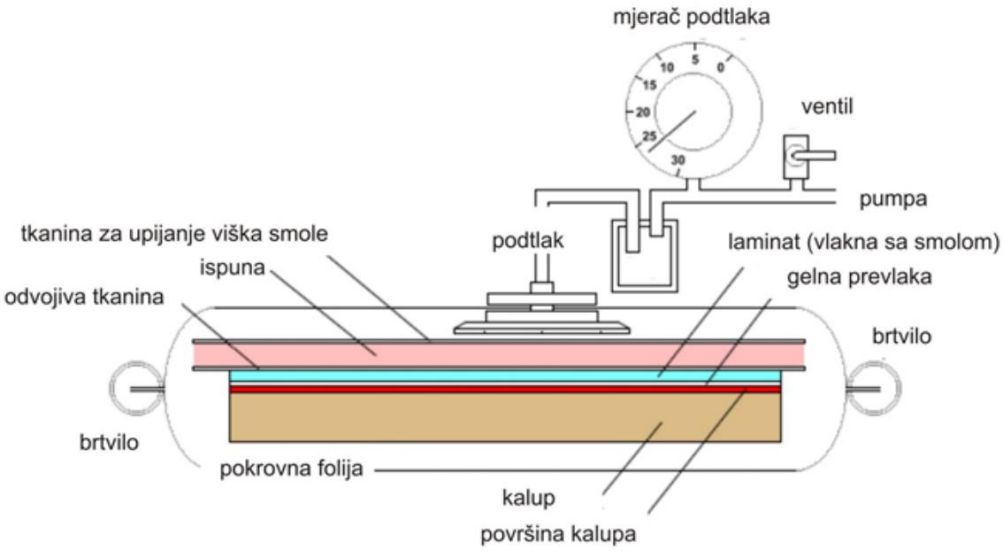
Kod ovog postupka kalup je jednostran i na njega se slažu skrojene tkanine koje se zatim natapaju smolom i pokrivaju folijom. Podtlačnom pumpom izvlači se zrak, poboljšava natapanje i uklanja višak smole (slika 3.14). Postupak je složeniji od ostalih zbog koraka pripreme kalupa i izratka te zahtijeva znatno više opreme, no produkt su čvršći proizvodi s većim udjelom vlakana i manjim udjelom smole, vrlo dobrim i ujednačenim mehaničkim svojstvima te s malim udjelom pukotina. Jedini nedostatak je cijena postupka koja je nešto viša u usporedbi s prijašnje navedenim postupcima. [14]



Slika 3.14. Oprema kod potlačnog ulijevanja [14]

3.3.7. Podtlačno oblikovanje vrećom

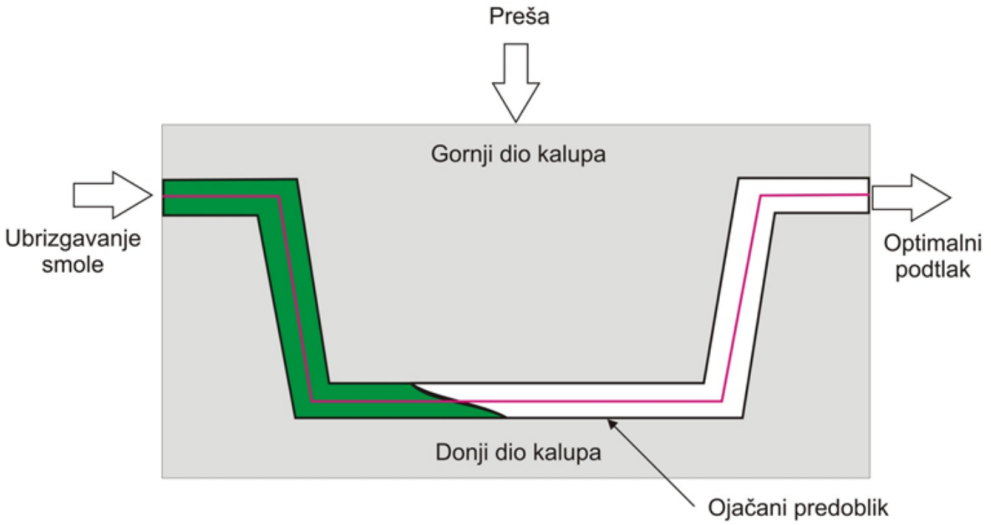
Podtlačno oblikovanje vrećom je kombinacija postupka ručnog laminiranja i podtlačnog ulijevanja gdje se u kalup ulažu mokra vlakna, sloj po sloj do željene debljine kao kod ručnog laminiranja te se kalup pokriva vrećom na koju se postavlja ventil za izvlačenje zraka i viška smole kao kod podtlačnog ulijevanja (slika 3.15). [13]



Slika 3.15. Oprema kod podtlačnog oblikovanja vrećom [14]

3.3.8. Injekcijsko-posredno prešanje

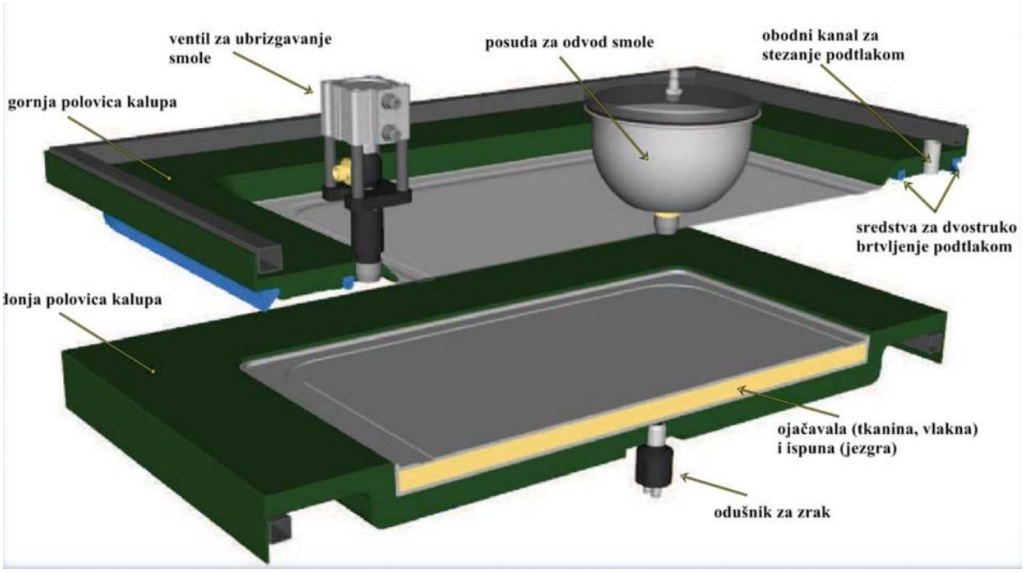
Injekcijsko-posredno prešanje kapljevite smole s uloženim trodimenzionalnim ojačavajućim predoblikom (engl. *Resin Transfer Moulding)* je postupak u kojem se kalup sastoji od dvije polovice te se prije zatvaranja u njega stavlja predoblik koji se pri zatvaranju kalupa natapa smolom. Nakon zatvaranja, smola umrežava pri sobnim ili povišenim temperaturama (slika 3.16). Ovim postupakom dobiveni kompoziti su vrlo glatkih površina s malim udjelom smole i pukotina, a pritom je postupak siguran za okoliš. Nedostatak je skup i težak alat te ograničenost proizvodnje malih komada. [14]



Slika 3.16. Oprema kod postupka RTM [14]

3.3.9. Lako podtlačno injekcijsko prešanje

Lako podtlačno injekcijsko prešanje kapljevite smole s uloženim trodimenzionalnim ojačavajućim predoblikom (engl. *Light Resin Transfer Moulding)* je kombinacija RTM postupka i podtlačnog injekcijskog prešanja. Karakteristika LRTM postupka je ta da je gornja polovica kalupa napravljena od lakšeg materijala nego što je kod RTM postupka. Svi koraci proizvodnje su jednaki prethodnom postupku (slika 3.17), kao i prednosti i nedostaci. Odabir između ova dva postupka ovisi najviše o geometriji i veličini proizvoda. [14]

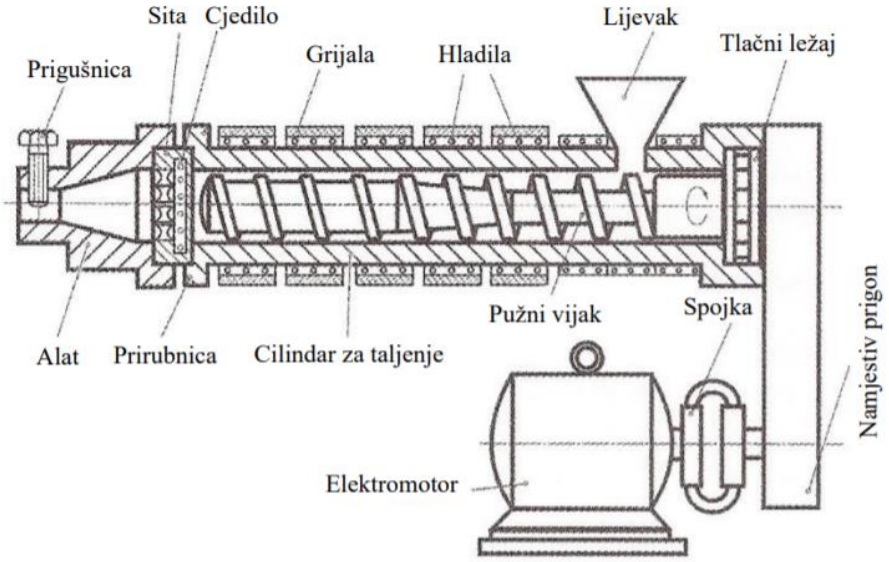


Slika 3.17. Oprema kod postupka LRTM [14]

3.3.10. Ekstrudiranje

Pod postupke prerade je opisano i ekstrudiranje, postupak koji se ne upotrebljava tako često kod prerade polimernih kompozita s vlaknima, ali je nezaobilazan postupak kod polimernih kompozita ojačanim česticama gdje se za polimernu matricu upotrebljavaju plastomeri.

Ekstrudiranje je postupak praoblikovanja gdje se kontinuirano protiskuje kapljasti polimer kroz mlaznicu (slika 3.18). Polimerna sirovina može biti u obliku granulata, sitnih paleta, ljuskica, kuglica i zagrijava se dok ne postane talina. On se zatim istiskuje kroz alat određenog oblika i očvršćuje umrežavanjem, hlađenjem ili polimerizacijom. Ekstrudiranje je najčešći postupak prerade polimernih tvorevina s kojim se izrađuju beskonačni proizvodi ili poluproizvodi npr. cijevi, štapovi, obložena vlakna, kabeli, itd. Prednost ovog postupka je što se mogu ekstrudirati svi polimeri: plastomeri, duromeri i elastomeri. [15] Ekstruder se također može primjeniti za miješanje dvaju materijala, kao što se koristio za pripremu materijala ovog diplomskog rada (miješanje PLA te ljuski lješnjaka ili ljuski jaja). Ekstruderi koji se primjenjuju za miješanje su najčešće dvopužni ekstruderi (e. *Twin Screw Extruder*), gdje se protiskivanje polimerne smjese ostvaruje rotacijom više pužnih vijaka unutar cilindra za taljenje. Pužni vijci ovdje mogu rotirati u istom smjeru ili suprotnom, a u praksi se češće upotrebljavaju protusmjerni ekstruderi zbog boljih karakteristika protiskivanja u odnosu na istosmjerne. Ekstruderi s dva pužna vijka se najčešće primjenjuju za mješanje pri velikim brzinama vrtnje (200 – 500 o/min), a mogu se koristiti pri malim brzinama vrtnje (10 – 40 o/min) za ekstrudiranje profila. [16]



Slika 3.18. Glavni dijelovi ekstrudera [16]

4. Prirodna ojačavala

Kako bi shvatili značajnost prirodnih ojačvala u kompozitima prvo treba objasniti u kakvim kompozitima se ona upotrebljavaju. Biokompoziti su kompozitni materijali napravljeni od: [17]

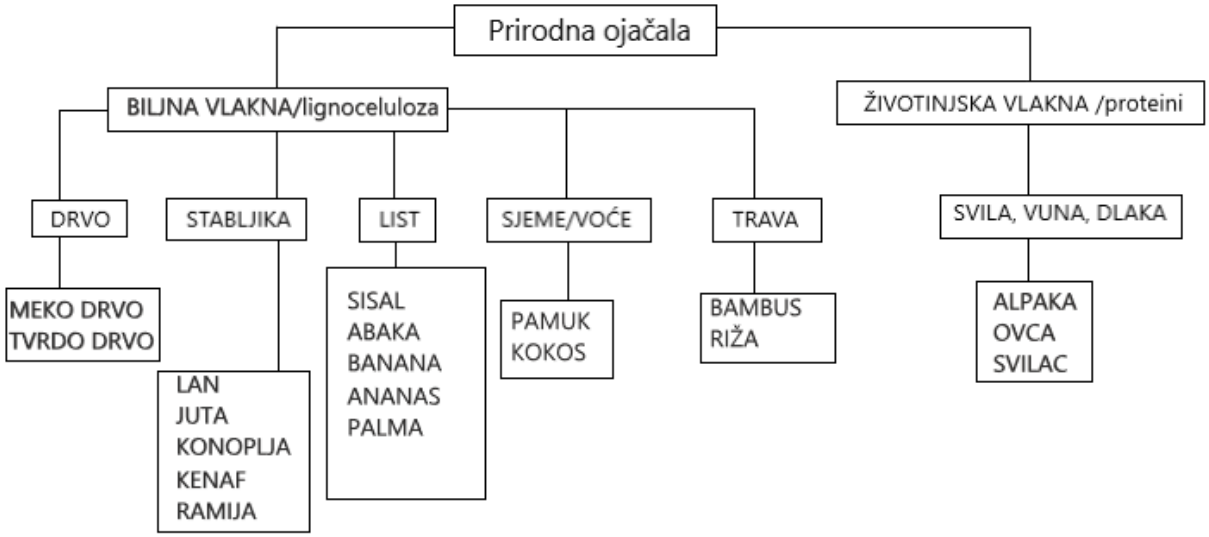
1) Prirodnih ojačavala (biljnog ili životinjskog porijekla) i biološki nerazgradivog polimera (duromer ili plastomer)
2) Sintetičkih (umjetnih vlakana) i biorazgradivog polimera (biljnog porijekla)
3) Prirodnih ojačala i biorazgradivog polimera – „zeleni kompozit".

Tema ovog rada su biokompoziti načinjeni od prirodnih ojačavala u obliku čestica i nerazgradive polimerne matrice. Prirodna ojačavala, najčešće u obliku vlakana, postaju sve zanimljivija znanstvenicima i proizvođačima, prvenstveno zbog obnovljivosti sirovina i ekološke održivosti.

Prirodna vlakna mogu nastati iz biljaka i životinja ili iz minerala. U prirodi se nalaze kao sirovine koje se mogu upotrijebiti u izvornom obliku, npr. pamuk i vuna, ili su takvog stanja da ih se prvo treba mehanički obraditi, npr. lan, svila, juta, itd. Tri su glavne skupine prirodnih vlakana: biljna vlakna građena od celuloze, životinjska vlakna građena od bjelančevina, te mineralna vlakna silikatnoga minerala krizotila. Biljna vlakna se često zovu i uzgojena vlakna jer mogu izrastati iz:

1. sjemena (pamuk, kapok, akon)
2. kore stabljike (lan, kudelja, juta, ramija)
3. plodova (kokos), voća
4. lišća (agava).

Životinjska vlakna kao što su vuna i dlaka pokrivaju životinje (ovca, koza, kunić, deva, ljama, alpaka, itd.) ili ih proizvode gusjenice svilenih prelaca npr. dudov svilac koji proizvodi najkvalitetniju svilu. Jedini predstavnik prirodnih mineralnih vlakana je azbest i on se više ne primjenjuje često. [17] Na slici 4.1 prikazana je podjela prirodnih ojačala prema podrijetlu.



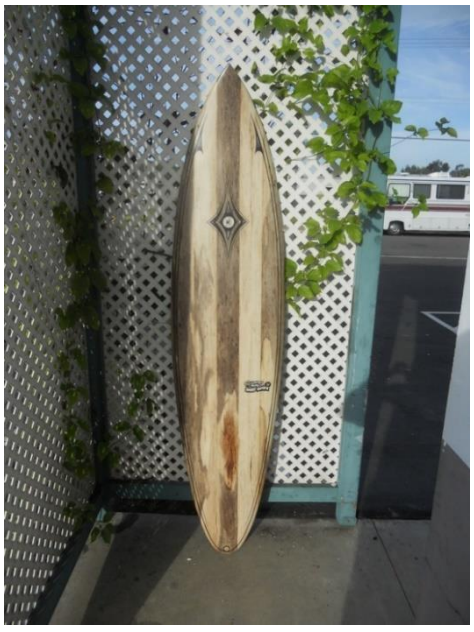
Slika 4.1. Podjela prirodnih ojačala prema podrijetlu [17]

Trenutno se brojna vlakna proučavaju za primjenu s polimernim matricama, a neka od njih su lan, konoplja, juta, drvo (bor, jasen, hrast), rižina ljuska, pšenica, zob, raž, agava, kenaf, ramija, sisal, vlakna kokosove ljuske, banana, list ananasa i druga. Kada se usporede sa staklenim vlaknima, imaju slabija mehanička svojstva, slabiju postojanost na vlaku i okolišne uvjete i manju proizvodnost, ali imaju manju cijenu, manju gustoću i lakše se recikliraju. Neki biljni proteini su zanimljivi zbog obnovljivosti i svojih plastomernih svojstava. Elastomeri ojačani drvenim česticama su vrlo lagani uz odgovarajuću čvrstoću i krutost. Pšenični gluten je jednistven po svojoj sposobnosti da stvori dobre kohezivne veze i viskoznost kada se povezuje s matricom i zato se sve češće primjenjuje za izradu biorazgradivih filmova i ambalaža. Vlakna konoplje dobivaju se iz lignocelulozne stabljike, i kao biorazgradivo ojačavalo kombiniraju se s polipropilenskom matricom, najčešće za izradu užadi, sve češće u tekstilnoj industriji te za izradu obuće i igračaka (jer su vlakna netoksična). Konoplja proizvodi i do 250 % više vlakana nego pamuk i vrlo brzo raste. Lan se dobiva iz stabljike biljke i ima izvrsna svojstva kao ojačavalo, npr. akustična svojstva i za prigušenje vibracija, ali je podložan degradaciji pri povišenim temperaturama i UV zračenju. Kompatibilan je i s plastomernim i s duromernim matricama. Lan se sve više upotrebljava u automobilskoj industriji, građevinarstvu i tehnici zbog njegove neabrazivnosti, niske cijene i ekološke održivosti. Bambus je tekstilno vlakno dobiveno od bambusove pulpe, koje je vrlo mekano i posjeduje antibakterijska svojstva. Također, ima dobra akustična svojstva i savojnu čvrstoću, postojanost na starenje i morsku atmoferu u kombinaciji s polipropilenskom matricom. Banana, na primjer, ima 30 % veću gustoću od bambusa i 10 % više celuloze od kokosa i šećerne trske, a od 300 vrsta banana koje

postoje, samo 20 se primjenjuje u industrijske svrhe. Još jedno prirodno ojačavalo vrijedno spomena je agava, koja se počela primjenjivati kao zamjena za azbestna i staklena vlakna u automobilskoj industriji i za izradu sportske opreme. Vlakna se dobivaju iz listova, a iz jednog lista se može dobiti oko 1000 niti. [12, 18] U tablici 4.1 prikazana su različita vlakna i zemlje u kojima rastu, a na slici 4.2 je prikazana daska za surfanje napravljena od agave kao ojačavala.

Tablica 4.1. Različita vlakna i njihove zemlje podrijetla [19]

Vlakna	**Zemlja podrijetla**
Lan	Borneo
Konoplja (plastenik)	Kina, Balkan
Konoplja (sunce)	Nigerija, Gvajan, Siera Leone, Indija
Ramija	Honduras, Mauricijus
Juta	Indija, Egipat, Gvajana, Jamajka, Gana, Sudan, Tanzanija, Malavi
Kenaf	Irak, Tanzanija, Jamajka, Južna Afrika, Kuba, Togo
Roselle (hibiskus)	Borneo, Gvajana, Malazija, Sri Lanka, Togo, Indonezija, Tanzanija
Sisal	Istočna Afrika, Bahami, Kenija, Tanzanija, Indija,
Abaka	Malazija, Uganda, Filipini, Bolivija
Kokosova vlakna	Indija, Sri Lanka, Filipini, Malazija



Slika 4.2. Daska za surfanje od agave [20]

Svojstva kompozita ojačanih prirodnim materijalima ovise o više faktora, uključujući kemijski sastav ojačavala, dimenzije ćelija, kut i raspored mikrovlakana u biljci, strukturu i nepravilnosti, fizička i mehanička svojstva samog ojačavala te interakciju s polimernom matricom. [21] U tablici 4.2 uspoređena su neka fizikalna i mehanička svojstva prirodnih vlakana sa sintetičkim vlaknima. Iz tablice vidimo da vrijednosti mogu jako varirati ovisno o podrijetlu vlakna npr. vuna u usporedbi s ugljičnim vlaknima ima vrlo malen Youngov modul elastičnosti te takve informacije treba uzeti u obzir pri odabiru ojačavala kompozita.

Tablica 4.2. Usporedba svojstava vlakana različitog podrijetla [21]

Vlakna	**Gustoća (g/cm^3)**	**Istezanje (%)**	**Rastezna čvrstoća (MPa)**	**Youngov modul elastičnosti (GPa)**
Vuna	1,50 – 1,6	3,0 – 10,0	287 - 597	5,5 – 12,6
Juta	1,30 – 1,46	1,5 – 1,8	393 - 800	10,0 – 3,.0
Lan	1,40 – 1,5	1,2 – 3,2	345 - 1500	27,6 – 80,0
Konoplja	1,48	1,6	550 - 900	70,0
Ramija	1,50	2,0 – 3,8	220 - 938	44,0 – 128,0
Sisal	1,33 – 1,50	2,0 – 14	400 - 700	9,0 – 38,0
Kokosovo vlakno	1,20	15,0 – 30,0	175 - 220	4,0 – 6,0
Meko drvo	1,50	-	1000	40,0
E-staklo	2,50	2,5 – 3,0	2000 - 3500	70,0
S-staklo	2,50	2,8	4570	86,0
Aramidna vlakna	1,40	3,3. – 3,7	3000 - 3150	63,0 – 67,0
Ugljična vlakna	1,40	1,4 – 1,8	4000	2340,0 – 240,0

Jedni od najčešće primjenjivanih prirodnih materijala koja se upotrebljavaju kao ojačavala u kompozitima su pluto i kukuruz, dok su lješnjak i jaja opisani jer će biti upotrebljeni u eksperimentalnom dijelu ovog rada.

Pluto (slika 4.3) je sekundarno biljno kožno tkivo nastalo djelatnošću *plutnoga kambija* ili *felogena*. Stanice felogena prema van proizvode stanice pravoga pluta, *felem*, a prema unutra često *feloderm*. Pluto dospijeva na površinu stabla jer je nepropusno za vodu pa stanice izvan njega ugibaju i tkivo otpada te ono preuzima epiderme drveta i zaštićuje biljku od isušenja, mehaničkih oštećenja, naglih klimatskih promjena, itd. Osobito debelo pluto

zapadnomediteranskoga hrasta plutnjaka *(*lat. *Quercus suber)* rabi se u različite svrhe, npr. za izradu čepova, pojasa za spašavanje, plutača za ribarske mreže, za toplinsku i zvučnu izolaciju, a najbolje je pluto sa stabala između 40 i 80 godina starosti. Najviše se pluta proizvodi u Portugalu i Španjolskoj, južnoj Francuskoj, Italiji, Tunisu te u Japanu, gdje raste plutovo drvo. [22] Bilo da se pluto upotrebljava u polimernoj matrici (PP, PE-HD, PE) ili kao ojačavalo u strukturnim kompozitima i pločama (već ojačanih nekim specifičnim vlaknima), takvi proizvodi su male mase, dobre dimenzijske stabilnosti, dobre postojanosti na vlagu i dobrih akustičnih svojstvava. U usporedbi s nekim drugim prirodnim ojačavalima, pluto stvara dobre veze s matricom pa nije potrebna velika količina kompatibilizirajućeg agensa. Dodavajući pluto u odgovarajuću matricu, npr. PP, može se povećati i rastezna čvrstoća kompozita, uz ostale prednosti koje ovaj materijal daje kompozitu kao što su viši savojni modul, otpornost na udar i tvrdoća. [23]



Slika 4.3. Usitnjeni pluteni materijal [24]

Kukuruz je jednogodišnja, jednodomna biljka (žitarica) iz porodice trava (lat. *Poaceae, Gramineae*). Plod je zrno uglavnom žute boje. S obzirom na osobine zrna, razlikuju se podvrste: zuban, tvrdunac, šećerac, kokičar, mekunac, škrobni ili brašnasti, voštani, pljevičar, poluzuban i škrobni šećerac. Danas je kukuruz među žitaricama po proizvodnji na prvom mjestu, ispred pšenice i riže. Glavno područje gdje se uzgaja kukuruz je kukuruzni pojas (engl. *corn belt*) u SAD-u, gdje je 2000. godine bilo proizvedeno oko 250 milijuna tona, tj. oko 42 % svjetske proizvodnje. Među veće proizvođače spadaju i Kina, Brazil, Meksiko i Argentina. U Hrvatskoj se kukuruzom zasije oko 27 % oranica i vrtova što ga čini najraširenijom ratarskom kulturom. Najveći dio kukuruza u Hrvatskoj troši se u prehrani stoke, manji dio u prehrani ljudi (kukuruzno brašno, krupica, kruh, pahuljice, ulje, cijelo zrno, hrana za djecu, itd.), a vrlo malo u industriji (farmaceutskim i kozmetičkim sredstvima, kemijskim i tekstilnim proizvodima).

[25] Kukuruzno brašno samo po sebi nije preporučljivo kao ojačavalo jer ima lošija mehanička svojstva no u kombinaciji s drugim vlaknima, npr. E – staklenim vlaknima i epoksidnom smolom u omjeru 25 % čestica i 5 % vlakana, pokazuje više vrijednosti rastezne čvrstoće. Zato se kukuruz u obliku brašna češće upotrebljava kao nadopuna polimernim kompozitima ojačanim vlaknima. [26] Na slici 4.4 prikazana su osušena zrna kukuruza čijim se mljevenjem može dobiti kukuruzno brašno.



Slika 4.4. Osušena zrna kukuruza [27]

Lješnjak (slika 4.5) je plod drveta lijeske (lat. *Corylus*), koja pripada u rod jednodomnih drvenastih listopadnih, uglavnom grmolikih biljaka iz porodice lijeski (lat. *Corylaceae*). Obuhvaća 15 vrsta raširenih u Europi, Sjevernoj Americi i istočnoj Aziji. Plod je obavijen cjevastim ovojem od 2 lista i sadrži oko od 50 do 60 % ulja, 13 % bjelančevina i 15 % ugljikohidrata. Glavno područje uzgoja lijeski u Hrvatskoj je Istra, a plod se upotrebljava najviše u industriji za proizvodnju čokolade i ulja, a samo drvo se može koristiti i za proizvodnju namještaja. [28] Gotovo 70 % svjetske proizvodnje lješnjaka je u Turskoj gdje se godišnje proizvede oko 660 000 tona lješnjaka od čega je 260 000 tona otpadnih ljusaka. One se u Turskoj upotrebljavaju kao ogrijevno sredstvo s obzirom da nemaju visoku ogrijevnu vrijednost no istražuju se i druge primjene u industriji. Dodavanjem ljuske lješnjaka u polipropilensku matricu i u matricu PE-HD, mogu se povisiti savojni i rastezni modul do čak 35 %, dok se dodavanjem kompatibilizatora ta vrijednost penje i do 50 %, no rastezna čvrstoća se smanjuje. Svojstva samog kompozita ovise i o vrsti matrice (PE-HD kompozit pokazuje bolja svojstva u kombinaciji s ljuskama lješnjaka nego polipropilenska matrica), ali ponajviše o vezama između lignoceluloznog materijala i matrice te se zato dodaju kompatibilizirajući agensi. [29]



Slika 4.5. Lješnjak (plod) u svojoj ljusci [30]

Ljuska jaja (slika 4.6), čija struktura varira od vrste do vrste, je većinom protein kombiniran s kristalima minerala, uglavnom kalcijevog podrijetla. Ona je po svom sastavu 95 % kalcijev karbonat u obliku kalcita, a ostalih 5 % čine organski materijali poput Al_2O_3, SiO_2, S, Cl, P, Cr_2O_3, MnO. U usporedbi s mineralom kalcijevog karbonata, ljuska jaja ima relativno nisku gustoću te generalno malu masu i nisku cijenu te se primjenjuje za izradu kompozita koji će se primjenjivati u uvjetima koji ne zahtijevaju visoko opterećenje poput izrade dijelova u automobilskoj industriji, uredskog pribora, kućanskih potrepština, itd. No u usporedbi s drugim vrstama prirodno uzgojenih ojačavala, npr. lješnjakovim ljuskama, nema malu gustoću niti malu masu. Zasad su ljuske jaja najčešće primjenjivane u kombinaciji s polimernom matricom zbog svog kemijskog sastava. One same po sebi predstavljaju velik okolišni problem, pogotovo u zemljama koje imaju razvijenu industriju peradi, npr. u Americi se godišnje odlaže oko 150 000 tona ljusaka na odlagalištu**.** Primjena ovog materijala kao ojačavala još nije u potpunosti istražena. Neka istraživanja su ispitivala kompozite s PE-HD matricom te zaključila da se dodavanjem ljuski jaja snižava rastezna čvrstoća, modul elastičnosti i tvrdoća no povisuje se žilavost. Druga istraživanja su pokazala da se u kompozitu s polipropilenskom matricom 75 % talka kao ojačavala može zamijeniti jajima, a da se zadrži jednaka krutost i modul elastičnosti. [31]



Slika 4.6. Ljuske jaja [32]

4.1. Prednosti i nedostaci

Prirodna vlakna nose sa sobom i prednosti i nedostatke, no smatra se da su njihove prednosti u većini te da će ona ubuduće zamijeniti staklena i druga sintetička vlakna. Još se trebaju provesti poboljšanja što se tiče mehaničkih svojstava koja prirodna ojačavala daju kompozitu, ali velika prednost nad drugim materijalima je ta da su obnovljiva, imaju nisku cijenu i mogu se reciklirati, što ih čini ekološki održivima. Također, stvara se mnogo manje otpada proizvodnjom biorazgradivih ojačavala s obzirom na ostala i manje je utrošene energije. S obzirom na njihova neabrazivna svojstva, mogu se upotrebljavati u većim količinama uz manje trošenje opreme prilikom prerade, a i odlaganje je jednostavnije, jeftinije i sigurnije u usporedbi s drugim vrstama ojačavala. [18]

Najvažnije prednosti prirodnih vlakana su: [17]

- Obnovljive sirovine i laka dostupnost
- Niska cijena i manja potrošnja energije kod proizvodnje
- Niska gustoća s visokom specifičnom čvrstoćom i krutosti u usporedbi sa staklenim vlaknima
- Sigurnija za rukovanje i proizvodnju u usporedbi sa sintetičkim vlaknima
- Neabrazivnost pa zbog toga i manje trošenje opreme
- Dobra zvučna izolacija i električna nevodljivost
- Ne stvaraju se štetni i stakleнički plinovi (samo kod izgaranja ili kompostiranja)

Nedostaci koji karakteriziraju prirodna ojačavala su: [17]

- Teško raspršivi u matrici
- Higroskopnost – upijaju vlagu pa time daju lošija mehanička svojsva kompozitu
- Podložni degradaciji pri višim temperaturama (od 90 °C nadalje)
- Osjetljivost na truljenje i degradaciju u okruženju mikroorganizama
- Dimenzije svake sirovine se razlikuju
- Sadnja biljaka za industrijsku upotrebu smanjuje dostupnost zemljišta za sadnju prehrambenih biljaka

S obzirom da prirodna ojačavala nisu umjetno stvorena i ona rastu ili su uzgojena u prirodi, njihova svojstva, ponajviše fizička, uvelike ovise i o uvjetima u kojima rastu pa se tako ona mogu mijenjati iz godine u godinu za pojedini materijal. Uz uvjete rasta kao što su geografski položaj, sunce, količina vode i temperatura okoline, svojstva ovise i o mjestu ubiranja biljke, hoće li to biti list ili stabljika, zrelosti biljke i njenom daljnjem skladištenju do upotrebe. Taj problem nepredvidivih svojstava se najčešće rješava miješanjem više žetvi od različitih dobavljača u jednu smjesu i tako smanjuje razliku u svojstvima biljaka ubranih na različitim lokacijama. Još jedan veliki nedostatak je loša kompatibilnost prirodnih vlakana s polimernim matricama što rezultira neravnomjernom raspoređenošću ojačavala u matrici. Također, vlakna su higroskopna što znatno utječe na mehanička svojstva samog kompozita. Zbog toga se u kompozit često dodaju kompatibilizirajući agensi koji poboljšavaju prijanjanje vlakana i matrice. [18]

4.2. Primjena i zastupljenost

Primjena kompozita s prirodnim ojačavalima raste sve više u brojnim industrijskim granama. Širok izbor ojačavala, kao što su juta, konoplja, lan, palmina vlakna i bambus, u kombinaciji s polimernom matricom dobivaju sve veću važnost u automobilskoj industriji, elektronici, proizvodnji ambalaža, zrakoplovnoj tehnici, sportskoj i rekreacijskoj opremi, brodogradnji, uredskom priboru, građevinskoj industriji, itd. Tako široka primjena pripisuje se svojstvima proizvoda od prirodnih kompozita kao što su mala masa, relativno visoka čvrstoća, postojanost na koroziju i zamor, biorazgradivost, relativno dobra mehanička svojstva, dobra kvaliteta površine, dostupnost i obnovljivost sirovina. Velik broj automobilskih kompanija ulaže u razvoj materijala kako bi implementirali prirodne kompozite, pogotovo u unutrašnjosti automobila

(nasloni sjedišta, vrata, upravljačke ploče, itd.). Na primjer, *Audi* primjenjuje kompozite od poliuretanske smole ojačane lanom i sisal vlaknima za izradu obloga na vratima. *Ford* uvozi vlakna kenafa iz Bangladeša te ih miješa s polipropilenskom matricom za istu svrhu u modelu *„Mondeo“* te lanena vlakna za podne obloge. *BMW* je 2004. godine iskoristio čak 10 000 tona prirodnih vlakana za proizvodnju svojih automobila pa tako *BMW 7* ima 24 kg prirodnih kompozita, pretežito u vratima automobila. Osim automobilske industrije, kompoziti s prirodnim ojačavalima primjenu nalaze i u građevini, zrakoplovnoj tehnici, sportu i drugim područjima industrije. Također su sve popularnija u proizvodnji unutarnjih komponenti u građevinarstvu, npr. u „zelenim zgradama“. Od njih se izrađuju unutarnje komponente koje ne nose nikakva opterećenja (zbog svoje lošije postojanosti na okolišne uvjete). Takvi proizvodi su krovni pokrovi, okviri vrata, podne obloge, okviri prozora, razne ploče i drugi. [18] Na slici 4.7 prikazan je auto marke *Mercedes* te komponente u njemu koje su napravljene od prirodnih kompozita.



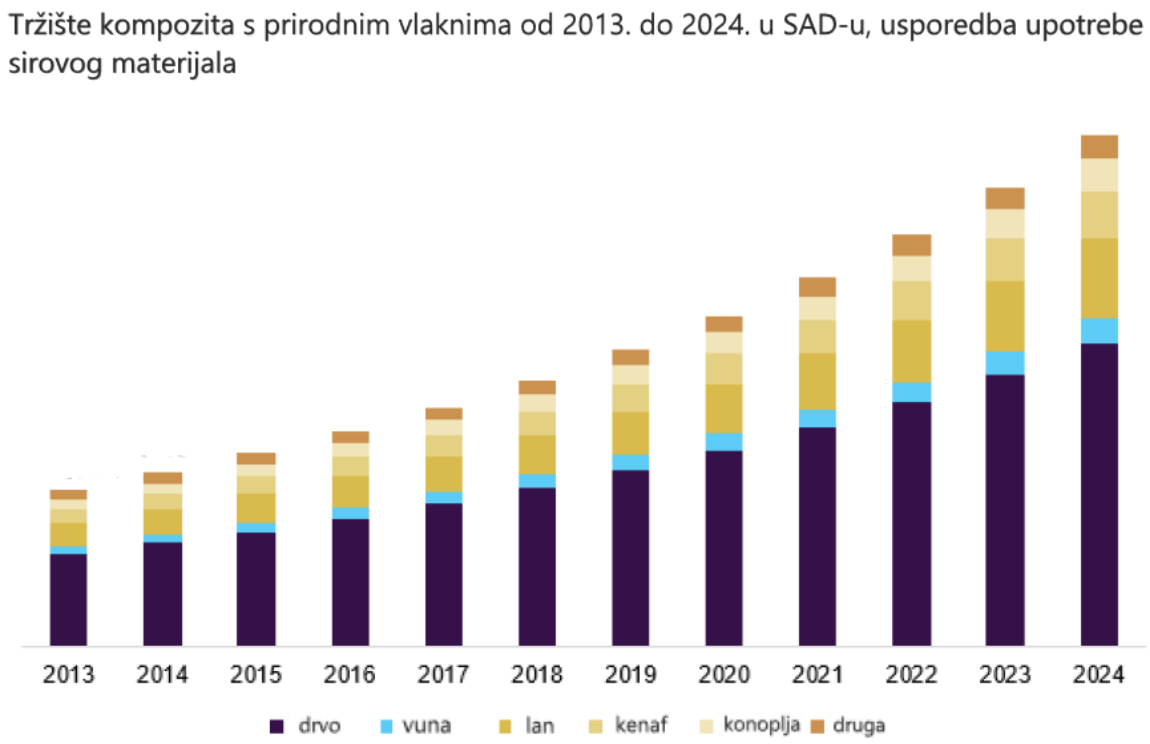
Slika 4.7. Dijelovi automobila napravljeni od prirodnih kompozita [33]

U tablici 4.3 navedena se najčešća prirodna vlakna te njihova primjena u industriji i u komercijalne svrhe.

Tablica 4.3. Različite vrste vlakana i njihova primjena [34]

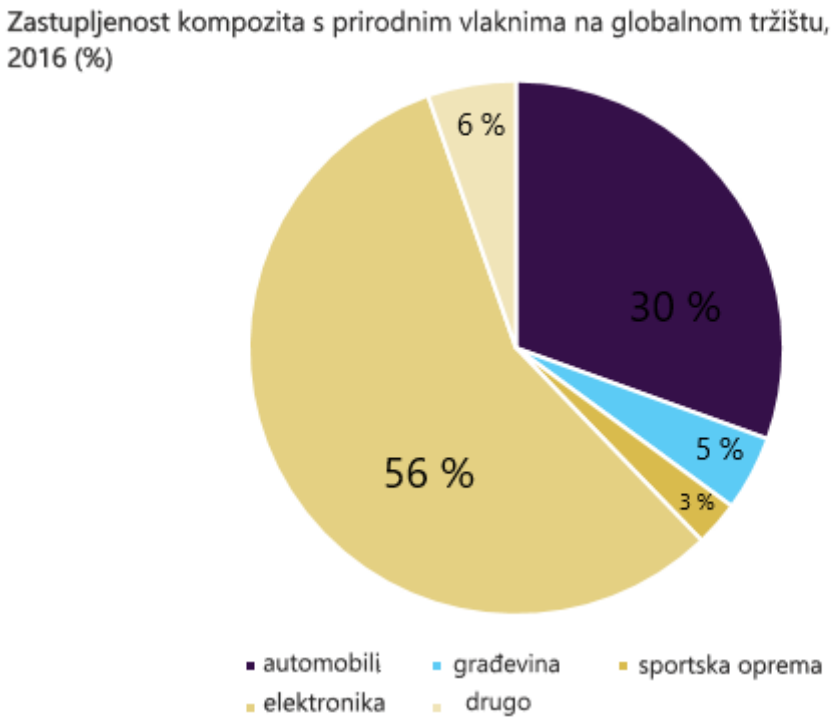
Vlakno	**Primjena**
Konoplja	Tekstil, ambalaža, namještaj, građevinarstvo, cijevi, električke komponente, užad
Palma	Okviri prozora, vrata, dijelovi ograda, krovova i druge građevinske svrhe, ploče za izolaciju
Drvo	Okviri prozora i vrata, ploče, ograde
Lan	Teniski reketi, okviri za bicikle i prozore, ograde, ploče, kučišta računala, sjedišta sjedala,
Rižina ljuska	Cigle, okviri prozora, ploče, ograde, podovi
Sisal	Građevinske ploče, vrata, zatvarači i krovni pokrivači, proizvodnja papira
Kenaf	Ambalaža, maske za mobitel, vrećice, izolacije, materijali za odjeću, materijal koji apsorbira ulje i kapljevine
Pamuk	Namještaj, tekstil
Kokos	Građevinsk eploče, krovni pokrivači, ambalaža, kacige, metle i kistovi, punjenje za madrace i jastuke
Ramija	Ambalaža, mreža za ribe, odjeća, proizvodnja papira, namještaj
Juta	Ambalaža, okviri za vrata, krovni pokrivači, građevinske ploče, geotekstil, transport

2016. godine globalno tržište kompozita s prirodnim vlaknima procjenjeno je na 4,46 milijardi dolara. Pretpostavlja se da će godišnja stopa porasta po toni bilježiti rast od 11,8 % od 2016. do 2024. godine jer je potražnja za laganim i ekološki prihvatljivim proizvodima sve veća pa tako utječe i na tržište kompozitnih materijala. [35] Usporedba porasta vrijednosti kompozitnog tržišta od 2013. godine u SAD-u prikazana je na slici 4.8.



Slika 4.8. Okvirna vrijednost tržišta prirodnih kompozita u SAD-u [35]

Kompoziti s prirodnim vlaknima se uglavnom upotrebljavaju u automobilskoj i građevinskoj industriji za proizvodnju ploča vrata, naslona sjedala, ploča s instrumentima, naslona za glavu, podnih ploča, ograda, okvira prozora i obloga za utovarne površine kamiona. Automobilska industrija zahtjeva lagane dijelove s dobrim mehaničkim svojstvima kako bi se smanjile emisije CO_2 i potrošnja goriva. Takvi lakši djelovi mogu smanjiti masu pojedinog dijela i do 30 % te sniziti cijenu izrade do 20 %. Najčešće se upotrebljavaju ojačavala od drveta, ali i lana, konoplje i celuloze kao alternativa staklenim vlaknima. Zbog toga je njihov udio u automobilskoj industriji 2016. godine bio oko 30 %. Također, prirodni kompoziti zastupljeni su u izradi elektroničkih komponenti i sportske opreme kao što su reketi za tenis, okviri bicikala, kućišta, maskica za mobitele i prijenosna računala te opreme za snježne sportove. S obzirom da su prirodna vlakna jeftinija i održivija alternativa staklenim i metalnim vlaknima u građevinskoj industriji, njihov udio 2016. godine je bio čak 56 %. U nekim slučajevima, prirodna vlakna imaju višu žilavost, savitljivost i prekidnu čvrstoću od staklenih vlakana. [35] Na slici 4.9 prikazana je zastupljenost prirodnih kompozita na globalnom tržištu s obzirom na primjenu.



Slika 4.9. Zastupljenost prirodnih kompozita na globalnom tržištu 2016. godine [35]

5. Kompoziti ojačani prirodnim česticama

Pirodna ojačavala ne moraju biti samo u obliku vlakana, već ona mogu biti i sitnijeg tipa, u obliku čestica. Kompozite s česticama dijelimo s obzirom na veličinu čestica i način na koji one utječu na svojstva, i to u dvije skupine [4]:

1. Kompozite s disperzijom
2. Kompozite s velikim česticama.

Kompoziti s disperzijom u pravilu imaju čestice veličine do 0,1 μm (od 10 do 250 nm) i volumni udio čestica do 15 %. Male čestice sprečavaju gibanje dislokacija i uzrokuju efekt ojačavanja. Glavni faktori u određivanju disperzije su [4]:

- veličina čestica, d
- volumni udio, V_p
- razmak između dispergiranih čestica, D_p

Odnos između tih varijabli je sljedeći:

$$D_p = \frac{(1 - V_p)2d^2}{V_p} \tag{5.1}$$

Svojstva disperzijom ojačanih kompozita mogu se optimirati uzimanjem u obzir sljedećih smjernica [4]:

1. Disperzirana faza treba biti djelotvorna zapreka smicanju
2. Materijal koji služi kao disperzija treba biti odgovarajuće veličine, oblika, raspodjele i udjela
3. Ne smije doći do kemijske reakcije između dispergenata i matrice, niti se on smije otopiti
4. Treba postojati dobra povezanost između matrice i raspršenog materijala.

Kompoziti s velikim česticama sadrže viši udio velikih čestica (20 % i više), promjera većeg od 1 μm, koje ne djeluju izravno na sprečavanje gibanja dislokacija. Ovim kompozitima nije prevenstvena svrha povišenje čvrstoće, već drugih svojstava, npr. krutosti. Prema zakonu

miješanja svojstva kompozita s velikim česticama ovise o relativnim udjelima pojedinih konstituenata, matrice i čestica. Neka svojstva poput krutosti i čvrstoće ne mogu se predvidjeti, ali gustoća takvog kompozita se može izračunati pomoću izraza [4]:

$$\rho_{c=}\sum V_i * \rho_i \tag{5.2}$$

Gdje su: ρ_c – gustoća kompozita, g/cm^3

ρ_i - gustoća konstituenata, g/cm^3

V_i – volumni udio konstituenata, cm^3

U teoriji skoro svako prirodno ojačavalo bi se moglo usitniti do veličine čestica i upotrijebiti u proizvodnji kompozita, no za upotrebu u obliku čestica bolji su materijali koji su krući i tvrđi kao sirovina kao što su sjemenke, oklop školjaka, nangka (engl. *jackfruit*), ljuske orašastih plodova i riže, itd., jer ih je lakše samljeti. [36] Usporedba kemijskog sastava nekih od najčešćih čestica i vlakana prikazana je u tablici 5.1.

Tablica 5.1. Kemijski sastav raznih vrsta prirodnih ojačala [36]

Tip vlakna (vlakna/čestice)	**Celuloza (%)**	**Hemiceluloza (%)**	**Lignin (%)**	**Pektin (%)**	**Udio vlage (%)**	**Vosak**	**Kut mikrovlakana (º)**
Lan (v)	71,0	16,8 – 20,6	2,2	2,3	8,0 - 12,0	1,7	5,0 - 10,0
Konoplja (v)	70,0 - 74,0	17,9 – 22,4	3,7 – 5,7	0,9	6,2 - 12	0,8	2,0 – 6,0
Banana (v)	63,0 – 64,0	10,0	5,0	-	10,0 – 12,0	-	-
Pamuk (v)	85,0 – 90,0	5,7	-	1,0	7,85 – 8,5	0,6	-
Ljuske riže (č)	35,7	18,7	30,2	9,5	-	-	-
Ljuske orašastih plodova (č)	31,3	24,3	14,3	6,6	-	-	-
Jezgra kokosovog vlakna (č)	27,1	44,2	19,5	2,1	-	-	-

Kemijski sastav bitno utječe na mehanička svojstva kompozita. Vlakna s većim udjelom celuloze, npr. lan i konoplja, imaju bolju rasteznu čvrstoću jer je morfologija celuloze zapravo dobro posložena struktura mikrovlaknastih elemenata. Lignin popunjava prostor između celuloznih stanica te ima utjecaj na staničnu čvrstoću vlakana, pa tako i cijele biljke, kao i na higroskopnost. [36]

Epoksidne smole se u industriji često primjenjuju kao laminirajuće smole i adhezivno sredstvo. Imaju dobru postojanost na vlagu kada se primjenjuju u polimernim kompozitima i u isto vrijeme stvaraju dobre veze s vlaknastim ojačavalima. U tablici 5.2 prikazana je usporedba mehaničkih svojstava kompozita s eposidnom smolom i raznim prirodnim ojačavalima. Omjer matrice i ojačavala u kompozitima s česticama je 30 % čestica i 70 % smole. Iz tablice se može očitati da su mehanička svojstva kompozita s česticama znatno manja od onih ojačanih vlaknima, no primjena tih kompozita nije jednaka pa to nije nužno zabrinjavajuć podatak. Najbolja mehanička svojstva dobivena su miješanjem epoksidne smole i usitnjenih rižinih ljuskica, u usporedbi s ljuskama orašastih plodova i jezgrom kokosovog vlakna. Prirodne čestice kao ojačavala češće se primjenjuju u kombinaciji s vlaknima kako bi dodatno poboljšala svojstva kompozita, npr. krutost i tvrdoća, a rijeđe kao ojačavalo samo za sebe. Impregnacija 'otpadnih agrokulturnih produkata', najčešće prahova, kratkih vlakana i drugih, kao ojačanja u polimernim kompozitima donosi brojne prednosti: iskorištavanje otpadnog materijala, netoksičnost i razgradivost, nisku cijenu i visoku specifičnu čvrstoću tj. specifična svojstva generalno. [36]

Tablica 5.2. Mehanička svojstva raznih vrsta vlakana [36]

Kompozit	**Rastezna čvrstoća (MPa)**	**Savojna čvrstoća (MPa)**	**Žilavost (kJ/m^2)**
Banana – epoksidna smola	59,00	76,53	149,66
Lan – epoksidna smola	59,85	75,40	191,71
Ljuske orašastih plodova – epoksidna smola	18,09	28,00	24,17
Rižina ljuska – epoksidna smola	23,00	29,00	26,00
Jezgra kokos. vlakna – epoksidna smola	9,00	23,00	18,67

6. Eksperimentalni dio rada

U ovom diplomskom radu izrađeno je 9 različitih kombinacija matrice i ojačavala. Nakon proučavanja literature, izabrani su omjeri od 20 % i 40 % ojačavala te su izrađeni sljedeći kompoziti:

1) Kompozit čija je matrica epoksidna smola, a ojačavalo 20 % ljuski jaja
2) Kompozit čija je matrica epoksidna smola s 40 % ljuski jaja
3) Samo epoksidna smola za usporedbu prilikom ispitivanja
4) Kompozit čija je matrica epoksidna smola, a ojačavala ljuske lješnjaka u iznosu 20 %
5) Kompozit čija je matrica epoksidna smola, a ojačavala ljuske lješnjaka u iznosu 40 %
6) Kompozit gdje je matrica PLA, a ojačavalo 20 % ljuski jaja
7) Kompozit gdje je matrica PLA s 40 % ljuski jaja
8) Kompozit s matricom od PLA i 20 % ljuski lješnjaka
9) Kompozit s matricom PLA i 40 % ljuski lješnjaka

Za pripremu materijala upotrebljavala se oprema iz Laboratorija za metalurgiju praha koji je uspostavljen u sklopu i sredstvima projekta *Nanostrukturirani tvrdi metali – Novi izazovi metalurgije praha (NANO-PM) UIP-2017-05-6538.*

Ljuske jaja sakupljene su kao komunalni otpad iz kućanstva i usitnjene u kuhinjskoj sjeckalici. Zatim su prosijane (slika 6.1) na situ *Retsch AS 200* 5 minuta amplitudom 300 mm/g. Veličina čestica koje su primjenjene u ovom radu je 500 µm i za epoksidnu matricu i za PLA matricu.



Slika 6.1. Prosijavanje ljuski jaja na situ

Ljuske lješnjaka pribavljene su s farme lješnjaka OPG Novak iz okolice Ivanić Grada te usitnjene na drobilici za potrebe farme. Također su prosijane na situ *Retsch AS 200* 5 minuta amplitudom 300 mm/g. Veličina prosijanih čestica koja je primjenjena za obje vrste kompozita je manja od 300 μm (slika 6.2).



Slika 6.2. Prosijane ljuske lješnjaka, čestice veličine < 300 μm

6.1. Izrada kompozita s epoksidnom smolom

Izrada kompozita provedena je u Laboratoriju za preradu polimera na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Epoksidna smola upotrebljavana u eksperimentu je *Novapox* (slika 6.3) i miješa se s umreživalom u omjeru 2:1. Otvoreno vrijeme rada smole je 30 minuta pri sobnoj temperaturi.

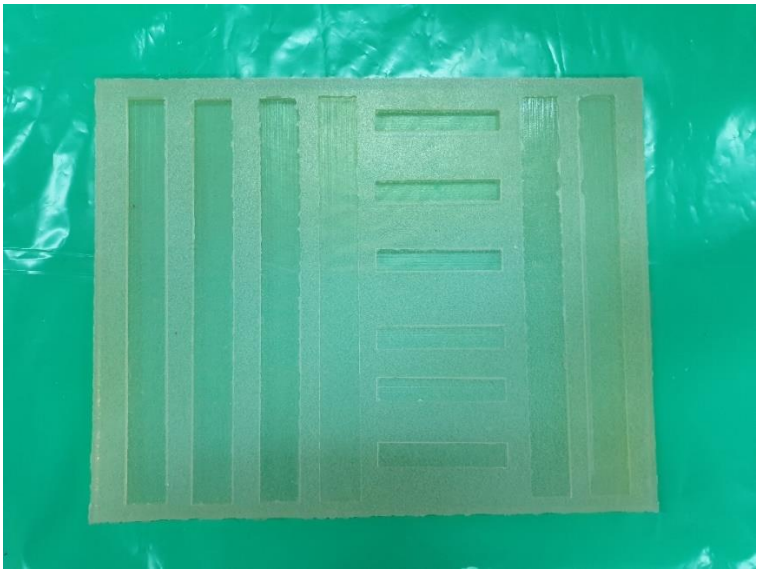


Slika 6.3. Smola i umreživalo korišteni za izradu kompozita

Postupak izrade oba kompozita sastojao se od:

- Pripreme materijala (čestica ojačavala i smole)
- Mješanja komponenata i izvlačenja zraka
- Lijevanja kompozita u kalup u obliku ispitnih tijela
- Umreživanja i vađenja ispitnih tijela iz kalupa

Za postupak lijevanja epoksidne smole ojačane česticama ljusaka jaja i lješnjaka upotrebljen je silikonski kalup. Kalup se sastoji od 6 kalupnih šupljina, odnosno po 3 kalupne šupljine za izradu ispitnih tijela za ispitivanje žilavosti i po 3 za ispitivanje rasteznih svojstava (slika 6.4).



Slika 6.4. Silikonski kalup za izradu ispitnih tijela

Prema volumenu kalupnih šupljina izračunati su omjeri komponenata smole i ojačavala. Dimenzije ispitnih tijela za ispitivanje rasteznih svojstava su dimenzija 250 × 25 × 5 mm, dok su za ispitivanje žilavosti 80 × 15 × 5 mm. Iz toga dobivamo:

$$V_{re} \times 3 + V_{že} \times 3 = 112\ cm^3 \quad (1)$$

Pri čemu su:

V_{re} – volumen ispitnog tijela za ispitivanje rastezne čvrstoće, cm^3

$V_{že}$ – volumen ispitnog tijela za ispitivanje žilavosti, cm^3

6.1.1. Izrada kompozita s ljuskama jaja

Prvi korak izrade je miješanje smole i umreživala (slika 6.5) u omjeru 2:1 i zatim se tako pripremljena smola miješa s ojačavalom, o ovom slučaju ljuskama jaja (slika 6.6). Smola se miješala prema omjerima prikazanim u tablici 6.1, sukladno volumenu kalupa. Gustoća ljuski jaja uzeta je iz literature i iznosi 2,3 g/cm^3 [37]. Nakon što je smjesa promješana, smjesa je ostavljena u potlačnoj komori (slika 6.7) na 10 minuta s ciljem izvlačenja zraka. Izvlačenjem zraka iz mješavine utječe se na smanjenje mjehurića zraka nakon lijevanja u silikonski kalup, a time i na bolja mehanička svojstva. Na slici 6.8 prikazano je koliko se zraka uspjelo izvući na površini pripremljenog materijala prije ulijevanja u silikonski kalup. Nakon ulijevanja u kalup (slika 6.9), mješavina je ostavljena da umreži 24 sata (slika 6.10).

Tablica 6.1. Podaci za izradu kompozita od epoksidne smole i 20 % ljuski jaja

Prvi kompozit		***Gustoća*, g/cm^3**	***Volumni udio*, %**	***Masa*, g**
Smola	Epoksid	1,10	80,00	98,56
Ojačavalo	Ljuske - jaja	2,30	20,00	51,52
	Ukupno		100,00	150,08
Drugi kompozit		***Gustoća*, g/cm^3**	***Volumni udio*, %**	***Masa*, g**
Smola	Epoksid	1,10	60,00	73,92
Ojačavalo	Ljuske - jaja	2,30	40,00	103,04
	Ukupno		100,00	176,96



Slika 6.5. Miješanje smole i umreživala u omjeru 2:1



Slika 6.6. Dodavanje ljuski jaja u smolu



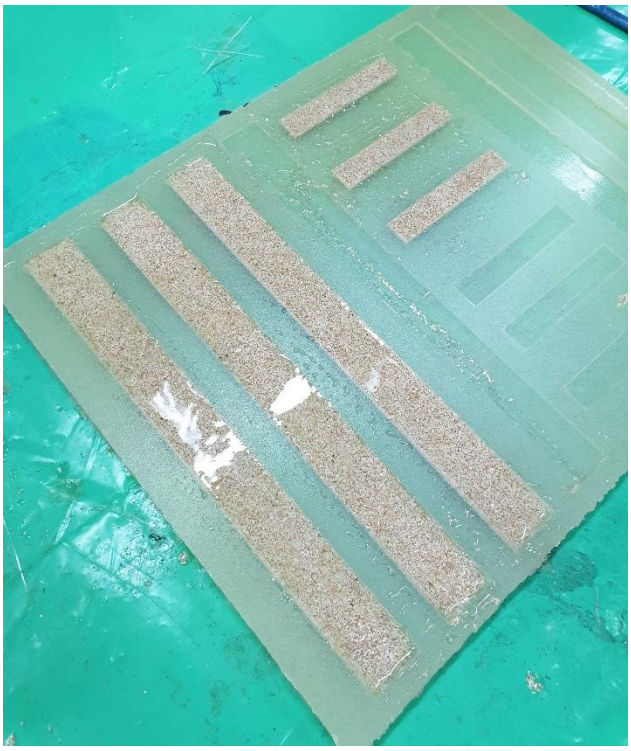
Slika 6.7. Izvlačenje zraka iz smjese u potlačnoj komori



Slika 6.8. Smjesa nakon 10 minuta u komori



Slika 6.9. Lijevanje mješavine u silikonski kalup



Slika 6.10. Kompozit epoksidne smole s 20 % ljuski jaja

Istim postupkom se izrađuju kompoziti s 20 % i s 40 % ljuski jaja.

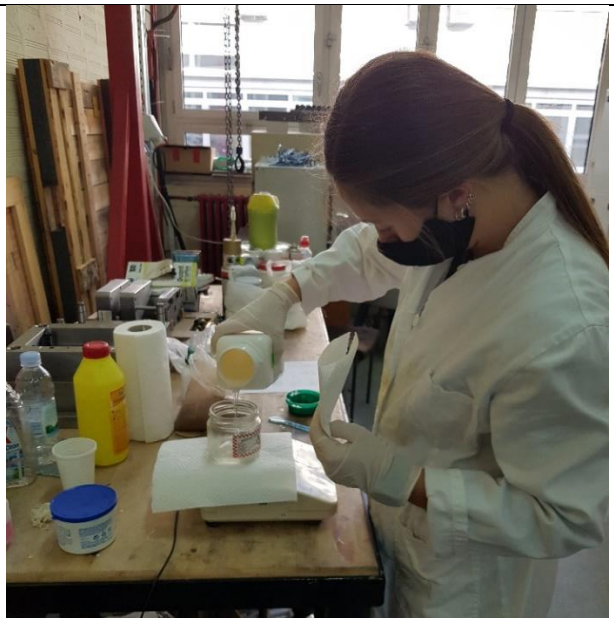
6.1.2. Izrada kompozita s ljuskama lješnjaka

Postupak izrade kompozita od epoksidne smole i ljuski lješnjaka je identičan prethodnim koracima za izradu kompozita od epoksidne smole i ljusaka jaja. Podaci količine materijala za izradu kompozita od epoksidne smole i ojačavala, u ovom slučaju ljuski lješnjaka, su navedeni u tablici 6.2, dobiveni su prema volumenu kalupa, gustoći smole i ljusaka lješnjaka te omjera matrice i ojačavala. Gustoća ljuski lješnjaka uzeta je iz literature te iznosi 0,42 g/cm^3 [38] i potvrđena je eksperimentom.

Tablica 6.2. Podaci za izradu kompozita od epoksidne smole s 20 % ljuski lješnjaka

Prvi kompozit		***Gustoća*, g/cm^3**	***Volumni udio*, %**	***Masa* , g**
Smola	Epoksid	1,10	80,00	98,56
Ojačavalo	Ljuske - lješnjak	0,42	20,00	9,408
	Ukupno		100,00	107,968
Drugi kompozit		***Gustoća*, g/cm^3**	***Volumni udio*, %**	***Masa*, g**
Smola	Epoksid	1,10	60,00	73,92
Ojačavalo	Ljuske - lješnjak	0,42	40,00	18,816
	Ukupno		100,00	92,736

Nakon pripreme smole i umreživala (slika 6.11), dodano je ojačavalo (slika 6.12) u količini prema tablici 6.2. Tako pripremljena mješavina stavljena je 10 minuta u podtlačnu komoru (slika 6.13) da se iz nje izvuče što više zraka koji bi mogao utjecati na svojstva kompozita nakon umreživanja.



Slika 6.11. Priprema smole za izradu kompozita



Slika 6.12. Dodavanje samljevenih ljuski u smolu



Slika 6.13. Smjesa nakon izvlačenja zraka

Zatim slijedi lijevanje tako pripremljene mješavine epoksidne smole i ljuski lješnjaka u silikonski kalup (slika 6.14). Nakon popunjavanja kalupa materijal je ostavljen 24 sata pri sobnoj temperaturi da potpuno umreži te su nakon toga ispitna tijela izvađena iz kalupa (slika 6.16).



Slika 6.14. Lijevanje mješavine u kalup

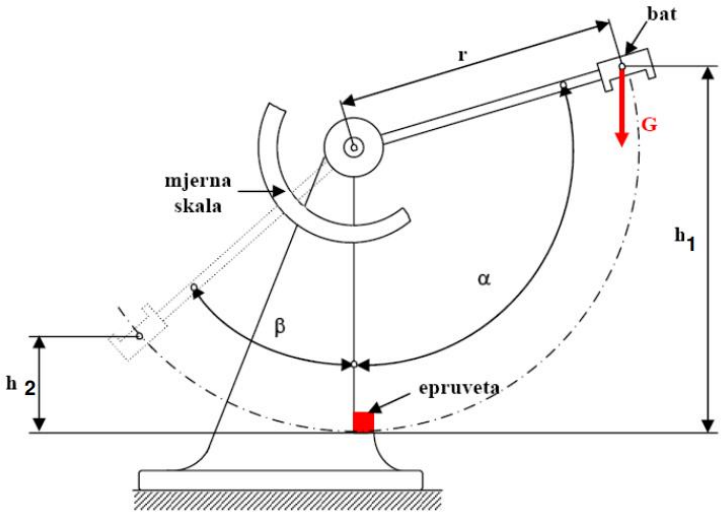


Slika 6.15. Umrežen kompozit izvađen iz kalupa

Postupak za izradu kompozita od 60 % epoksidne smole i 40 % ljuski lješnjaka je identičan prethodnom.

6.1.3. Ispitivanje žilavosti kompozita s epoksidnom smolom

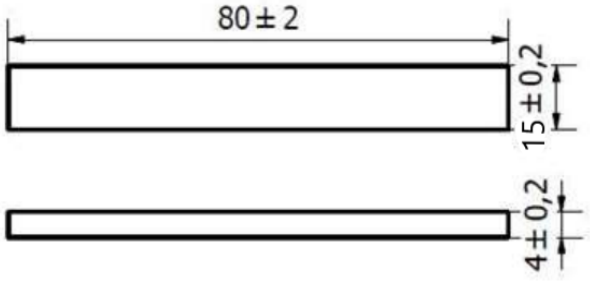
Žilavost se ispituje određivanjem apsorbirane energije na uređaju koji se zove Charpyjev bat (slika 6.16).



Slika 6.16. Shema Charpyjevog bata [4]

Bat se postavlja u početnu poziciju na određenu visinu h_1 te se zatim pušta da udari ispitno tijelo. Nakon udara, bat doseže određenu visinu u stanju mirovanja h_2, a pritom zaustavlja pokazivač na određenoj vrijednosti na mjernoj skali. Na temelju razlike između vrijednosti visine bata u stanju mirovanja i završne pozicije nakon udara, na mjernoj skali očitava se iznos energije potrebne za lom ispitnog tijela. Točnije, razlika potencijalnih energija u stanju mirovanja prije i nakon udarca jednaka je energiji utrošenoj na lom ispitnog tijela. [4]

Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za preradu polimera na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, prema normi HR EN ISO 179:2010 koja određuje i dimenzije ispitnih tijela $80 \times 10 \times 4$ mm. Za ovo ispitivanje primjenjena su ispitna tijela dimenzija $80 \times 15 \times 4$ mm (slika 6.17) jer je dostupan kalup imao veću širinu nego što to propisuje norma.



Slika 6.17. Dimenzije ispitnih tijela

Ispitivanje žilavosti provedeno je na Charpyjevom batu proizvođača *Karl Frank* nazivne vrijednosti bata 1 J. Razmak između oslonaca je L = 62 mm. Ispitivanje je provedeno na 3 ispitna tijela za svaki kompozit, a žilavost je izračunata prema jednadžbi:

$$a_{cu} = \frac{E_c}{\bar{h} * \bar{b}} * 10^3, \qquad kJ/m^2 \tag{6.1}$$

Pri čemu su:

E_c – apsorbirana energija tijekom loma, J

$\bar{h}$ - srednja vrijednost debljine, mm

$\bar{b}$ – srednja vrijednost širine, mm

Ispitivanje žilavosti prikazano je na slikama 6.18 i 6.19.



Slika 6.18. Ispitivanje žilavosti na ispitnom tijelu J40-2



Slika 6.19. Ispitno tijelo LJ20-2 prije i nakon ispitivanja žilavosti

Dimenzije ispitnih tijela mjerene su na 3 mjesta i izračunata je srednja vrijednost debljine i širine. U tablicama od 6.3 do 6.7 prikazane su izmjerene veličine dimenzija i apsorbirane energije tijekom loma, te izračunate vrijednosti žilavosti za svaki kompozit.

Tablica 6.3. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za epoksidnu smolu

Epoksidna smola - E					
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm]	$\bar{h}$, mm]	E_{cu} , kpcm]	E_{cu} , J	a_{cu} , kJ/m^2
E1	15	4,490	4,700	0,470	6,978
E2	15	4,420	4,050	0,405	6,109
E3	15	4,460	3,000	0,392	4,484
$\bar{x}$	15	4,460	3,920	0,422	**5,857**
S	0	0,035	0,858	0,042	**1,266**

Tablica 6.4. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od epoksidne smole i 20 % ljuski jaja

Epoksidna smola, 20 % jaja – J20					
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm	$\bar{h}$, mm	E_{cu} , kpcm	E_{cu} , J	a_{cu} , kJ/m^2
J20-1	15	4,490	1,250	0,125	1,853
J20-2	15	4,510	1,400	0,140	2,069
J20-3	15	4,530	1,220	0,122	1,795
$\bar{x}$	15	4,512	1,290	0,129	**1,906**
S	0	0,017	0,096	0,010	**0,144**

Tablica 6.5. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od epoksidne smole i 40 % ljuski jaja

Epoksidna smola, 40 % jaja – J40					
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm	$\bar{h}$, mm	E_{cu} , kpcm	E_{cu} , J	a_{cu} , kJ/m^2
J40-1	15	5,060	1,250	0,125	1,647
J40-2	15	5,287	1,400	0,140	1,765
J40-3	15	5,167	1,450	0,145	1,871
$\bar{x}$	15	5,171	1,367	0,137	**1,761**
S	0	0,114	0,104	0,010	**0,112**

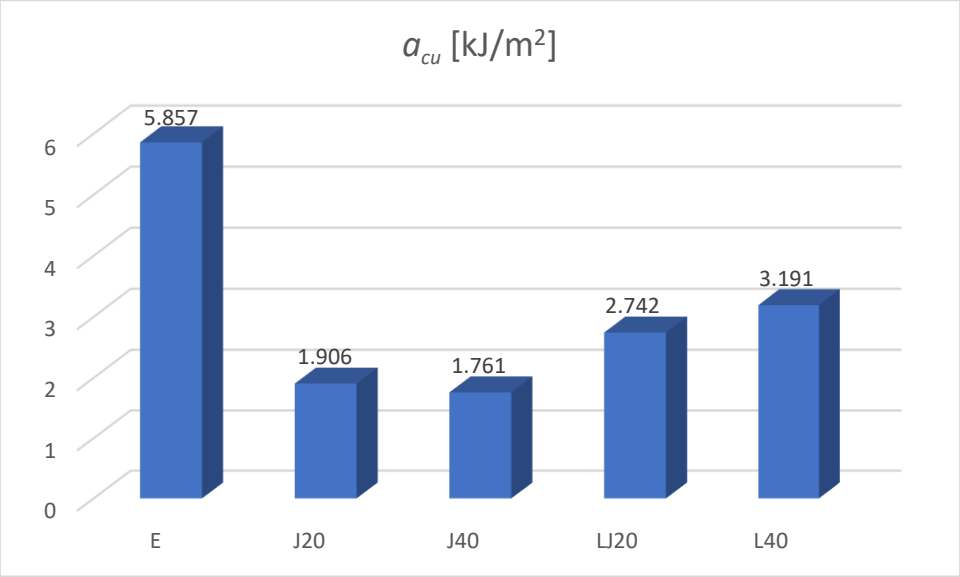
Tablica 6.6. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od epoksidne smole i 20 % ljuski lješnjaka

Epoksidna smola, 20 % lješnjak – LJ20					
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm	$\bar{h}$, mm	E_{cu} [, kpcm	E_{cu} , J	a_{cu} , kJ/m^2
LJ20-1	15,000	4,660	2,050	0,205	2,933
J20-2	15,126	4,653	2,200	0,220	3,126
LJ20-3	15,000	4,613	1,500	0,150	2,168
$\bar{x}$	15,000	4,642	1,917	0,192	**2,742**
S	0,073	0,025	0,369	0,037	**0,507**

Tablica 6.7. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od epoksidne smole i 40 % ljuski lješnjaka

Epoksidna smola, 40 % lješnjak – LJ40					
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm	$\bar{h}$, mm	E_{cu} , kpcm	E_{cu} , J	a_{cu} , kJ/m^2
LJ40-1	15,03	4,540	1,500	0,150	2,198
LJ40-2	15,16	4,507	2,700	0,270	3,952
LJ40-3	15,00	4,480	2,300	0,230	3,423
$\bar{x}$	15,00	4,509	2,167	0,217	**3,191**
S	0,084	0,030	0,611	0,061	**0,900**

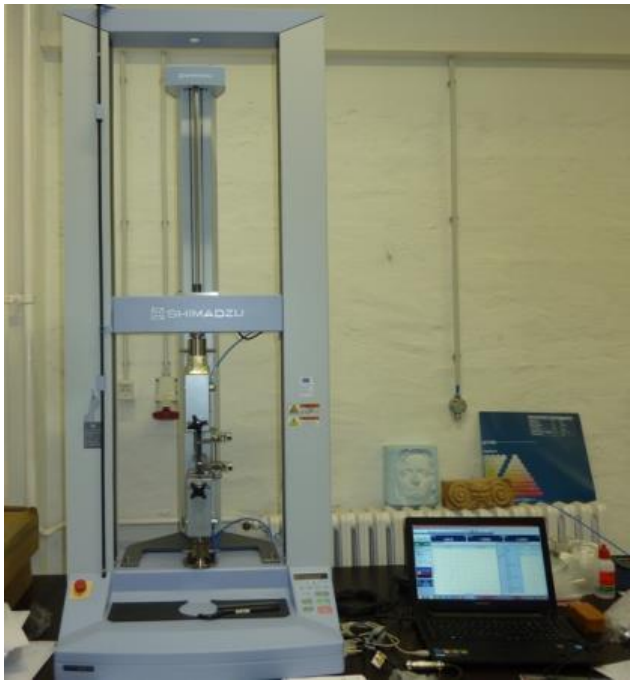
Na slici 6.20 prikazana je usporedba srednjih vrijednosti žilavosti svih 5 vrsta kompozita. Iz dijagrama se može očitati da najvišu žilavost imaju ispitna tijela od epokside smole dok dodavanjem ojačavala ta vrijednost pada. Također, može se zaključiti da dodavanje ljusaka jaja više utječe na snižavanje žilavosti od ljusaka lješnjaka. Nadalje se može zaključiti da veći udio ljusaka lješnjaka povećava žilavost što nije bio slučaj s kompozitom ojačanim ljuskama jaja. Različitosti rezultata doprinosi i činjenica da su čestice ljusaka lješnjaka manje od ljusaka jaja te je ostvarena bolja povezanost između matrice i ojačavala te da u kompozitima s manjim postotkom ojačavala čestice nisu jednoliko raspršene u matrici.



Slika 6.20. Dijagram usporedbe vrijednosti žilavosti svih kompozita

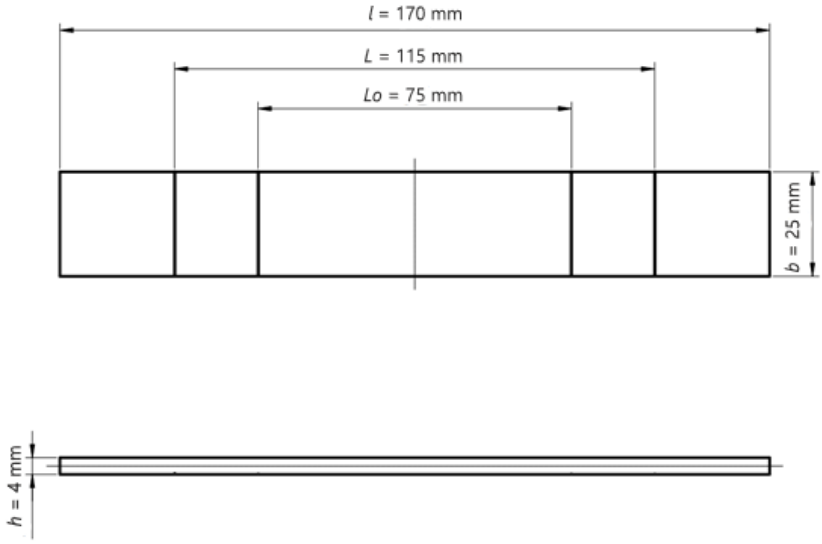
6.1.4. Ispitivanje rasteznih svojstava kompozita s epoksidnom smolom

Ispitivanje rasteznih svojstava provedeno je u Laboratoriju za preradu polimera na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu prema normi HR EN ISO 527:2012. Ispitivanje je provedeno na kidalici *Shimadzu AGS-X* minimalne sile 10 kN (slika 6.21).



Slika 6.21. Kidalica *Shimadzu AGS-X*

Zbog dostupnog kalupa dimenzije ispitnih tijela su 170 × 25 × 4 mm (slika 6.22). Razmak između čeljusti iznosi L = 115 mm, dok je mjerno područje L_0 = 75 mm.



Slika 6.22. Dimenzije ispitnih tijela za rasteznu čvrstoću

Ispitivanje je provedeno pri sobnoj temperaturi brzinom od 1 mm/min. Ispitivanje je provedeno na 3 ispitna tijela nakon čega je izračunata srednja vrijednost rezultata i standardna devijacija. Tijekom ispitivanja se kontinuirano mjerila sila i produljenje ispitnog tijela, a zatim se na temelju tih podataka računalo naprezanje, istezanje i modul rastezljivosti. Jednadžba za računanje rasteznih naprezanja glasi [39]:

$$\sigma = \frac{F}{A}\,, \qquad N/mm^2 \tag{6.2}$$

Gdje je:

F – sila, [N]

A - površina poprečnog presjeka ispitnog tijela, [mm^2]

Pri čemu se rastezna čvrstoća računa prema jednadžbi:

$$R_m = \frac{Fmax}{A_0}, \qquad N/mm^2 \tag{6.3}$$

Gdje je:

F_{max} – maksimalna sila, N

A_0 – početna površina poprečnog presjeka ispitnog tijela, mm^2

Jednadžba za računanje istezanja je:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}\,, \qquad mm/mm \tag{6.4}$$

Pri čemu se ukupno produljenje ΔL računa:

$$\Delta L = L_u - L_0\,, \qquad mm \tag{6.5}$$

Gdje je:

L_u – konačna duljina ispitnog tijela, mm

L_0 – početna duljina ispitnog tijela, mm

Jednadžba za računanje modula rastezljivosti prema normi HR EN ISO 527:2012 je:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{R_2 - R_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \qquad N/mm^2 \tag{6.6}$$

Gdje je:

ε_1 – istezanje od 0,05 %

ε_2 – istezanje od 0,25 %

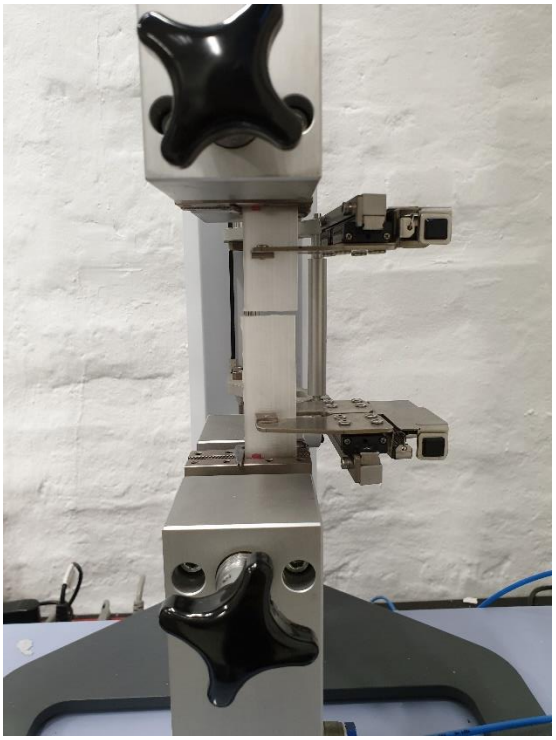
R_1, R_2 – naprezanja pri istezanju ε_1 i ε_2, N/mm^2

Dimenzije ispitnih tijela su mjerene na tri mjesta te su izračunate srednje vrijednosti debljine i širine ispitnog tijela. U tablicama od 6.8 do 6.12 prikazane su srednje vrijednosti dimenzija ispitnih tijela te ispitane vrijednosti rasteznih svojstava – rastezna čvrstoća, maksimalna sila, prekidno istezanje i modul rastezljivosti. U ovim ispitivanjima maksimalna sila F_{max} je bila jednaka i prekidnoj sili F_p, odnosno rastezna čvrstoća R_m je ujedno i prekidna čvrstoća R_p za sva ispitna tijela.

Tablica 6.8. Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava za kompozit od epoksidne smole

Epoksidna smola - E						
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm	$\bar{h}$, mm	F_{max} , N	R_m , N/mm^2	ε_p , mm/mm	E , N/mm^2
E1	25,0	4,0	2574,40	25,74	0,93	3102,34
E2	25,0	4,0	770,18	7,70	0,27	2395,96
E3	25,0	4,0	3585,80	35,86	3,21	1493,62
$\bar{x}$	25,0	4,0	2310,13	23,10	1,47	2330,64
S	0,000	0,000	1426,291	14,263	1,539	806,347

Na slici 6.23 prikazano je ispitno tijelo od epoksidne smole nakon ispitivnja na kidalici.



Slika 6.23. Ispitno tijelo E-1 nakon ispitivanja rasteznih svojstava

Tablica 6.9. Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava za kompozit od epoksidne smole i 20% jaja

Epoksidna smola, 20 % jaja – J20						
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm	$\bar{h}$, mm	F_{max} , N	R_m , N/mm^2	ε_p , mm/mm	E , N/mm^2
J20-1	25,00	4,45	1096,16	9,87	0,47	2483,88
J20-2	25,06	4,61	1573,35	13,62	0,85	1858,21
J20-3	25,00	4,63	1445,72	12,49	0,95	1656,15
$\bar{x}$	25,02	4,57	1371,74	11,99	0,76	1999,41
S	0,035	0,099	247,047	1,923	0,251	431,553

Na slici 6.24 prikazano je ispitno tijelo od epoksidne smole i 20 % ljuski jaja nakon ispitivanja rasteznih svojstava.

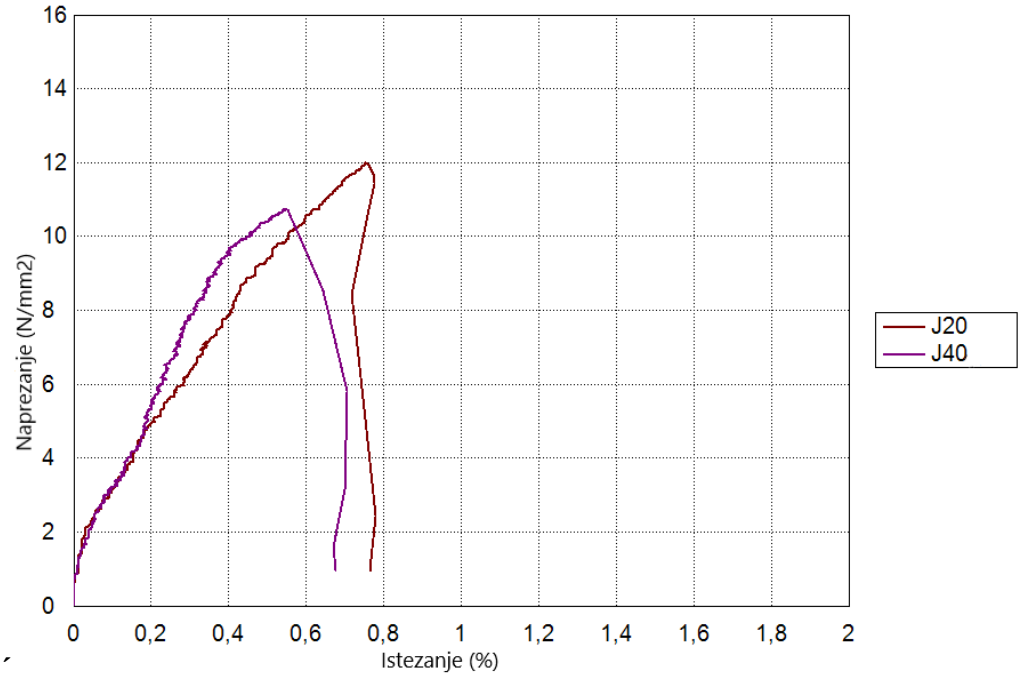


Slika 6.24. Ispitno tijelo J20-3 nakon ispitivanja na kidalici

Tablica 6.10. Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava za kompozit od epoksidne smole i 40% jaja

Epoksidna smola, 40 % jaja – J40						
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm	$\bar{h}$, mm	F_{max} , N	R_m , N/mm$_2$	ε_p , mm/mm	E , N/mm^2
J40-1	25,00	4,833	1377,930	11,411	0,445	2229,690
J40-2	25,20	4,993	1242,460	9,881	0,473	2682,710
J40-3	25,03	5,230	1428,950	10,916	0,731	1593,570
$\bar{x}$	25,08	5,019	1349,780	10,736	0,550	2168,657
S	0,108	0,200	96,379	0,781	0,158	547,129

Na slici 6.25 prikazan je dijagram „naprezanje-istezanje“ za srednje vrijednosti rezultata dobivenih ispitivanjem ispitnih tijela od epoksidne smole s 20 % i 40 % ljusaka jaja. Na dijagramu se može očitati da kompozit s manjim postotkom ojačavala ima višu rasteznu čvrstoću.

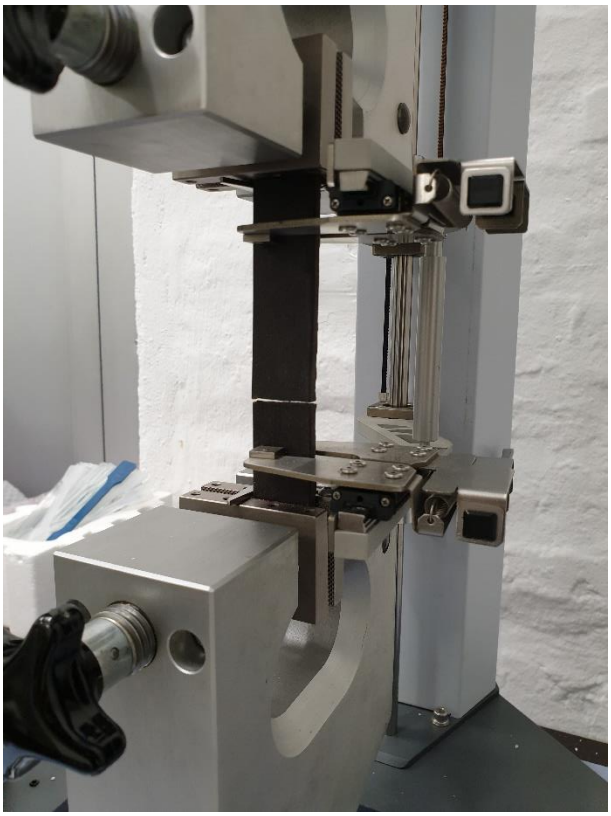


Slika 6.25. σ-ε dijagram srednjih vrijednosti rezultata za kompozite J20 i J40

Tablica 6.11. Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava za kompozit od epoksidne smole s 20 % ljuski lješnjaka

Epoksidna smola, 20 % lješnjak – LJ20						
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm	$\bar{h}$, mm]	F_{max} , N	R_m , N/mm^2	ε_p , mm	E , N/mm^2
LJ20-1	25,1	4,56	1377,67	12,04	0,96	1465,63
LJ20-2	25,0	4,85	1666,46	13,74	1,04	1427,53
LJ20-3	25,03	5,08	2328,05	18,31	1,60	1372,84
$\bar{x}$	25,04	4,83	1790,73	14,70	1,20	1422,00
S	0,051	0,261	487,224	3,243	0,346	46,642

Na slici 6.26. prikazano je ispitno tijelo od epoksidne smole i 20% ljuski lješnjaka nakon ispitivanja rasteznih svojstava.

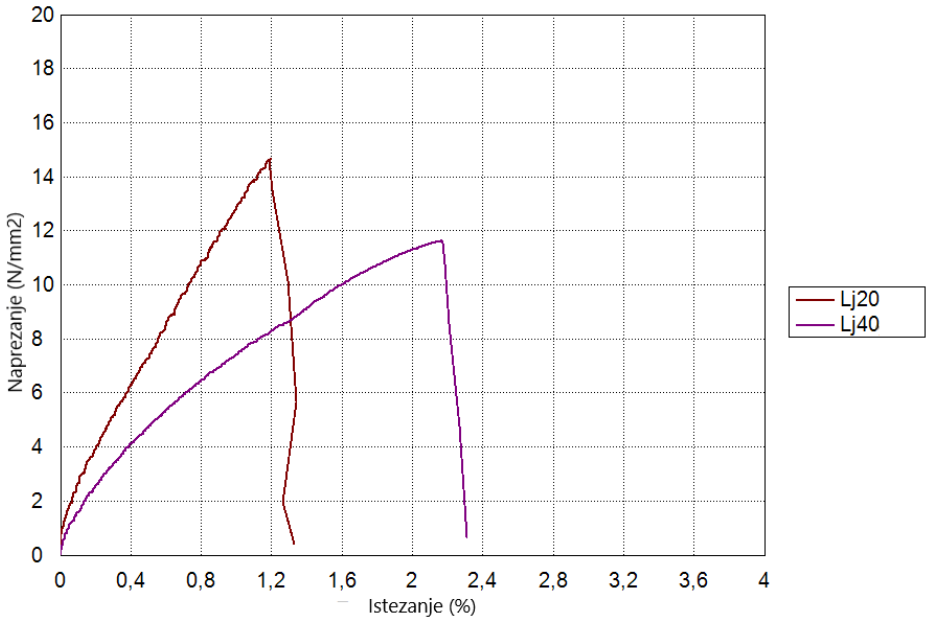


Slika 6.26. Ispitno tijelo LJ20-3 nakon ispitivanja na kidalici

Tablica 6.12. Rezultati ispitivanja za kompozit od epoksidne smole s 40% ljuski lješnjaka

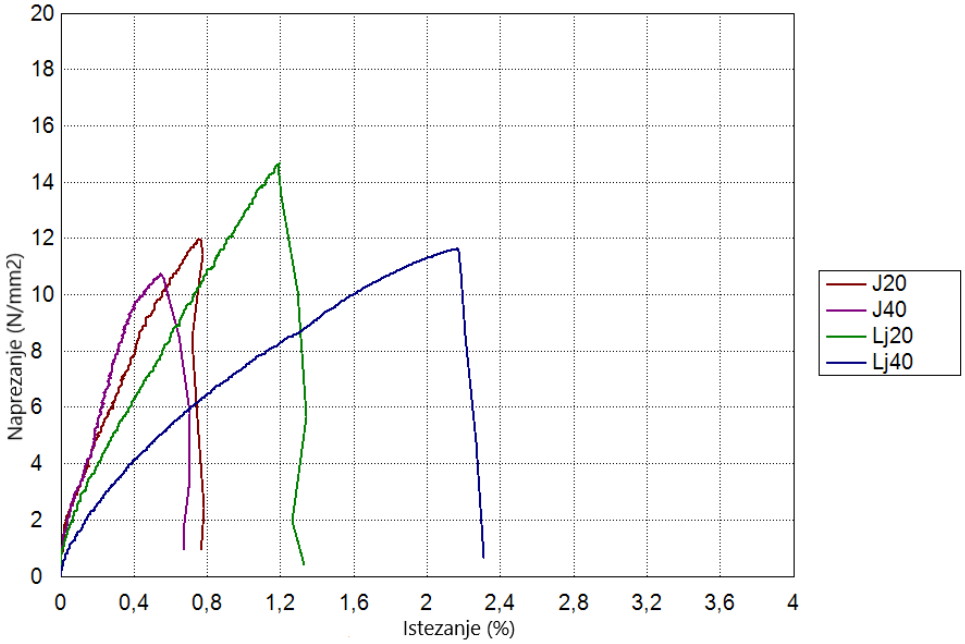
Epoksidna smola, 40 % lješnjak – LJ40						
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm	$\bar{h}$, mm	F_{max} , N	R_m , N/mm^2	ε_p , mm	E , N/mm^2
LJ40-1	25,00	5,33	1599,36	13,00	2,81	880,97
LJ40-2	25,13	5,01	1470,36	11,68	1,87	1019,35
LJ40-3	25,07	4,85	1357,13	11,16	1,84	1066,01
$\bar{x}$	25,07	5,06	1475,62	11,95	2,17	988,78
S	0,064	0,245	121,201	0,950	0,554	96,234

Na slici 6.27 prikazan je dijagram „naprezanje-istezanje“ za srednje vrijednosti rezultata dobivenih ispitivanjem ispitnih tijela od epoksidne smole s 20 % i 40 % ljuski lješnjaka. Iz dijagrama se može zaključiti da višu istezljivost imaju kompoziti s višim udjelom ojačavala, ali i nižu čvrstoću.



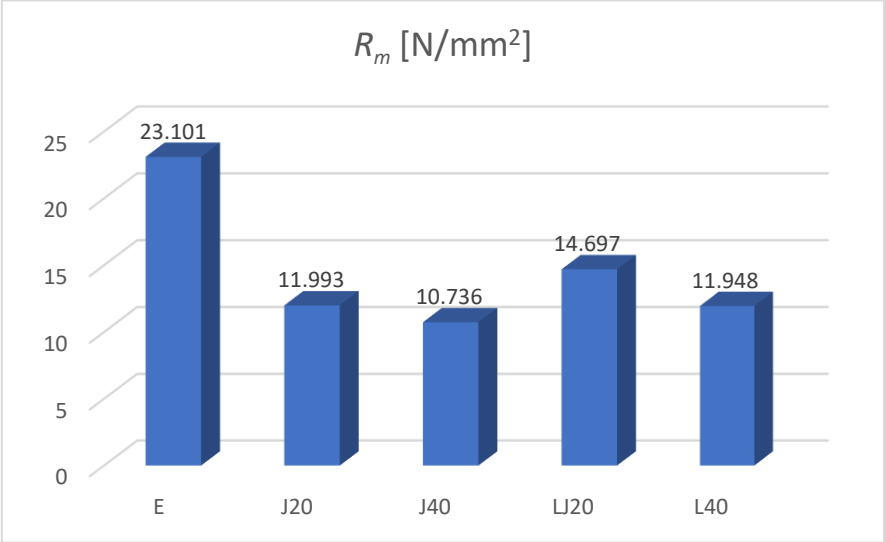
Slika 6.27. σ-ε dijagram srednjih vrijednosti rezultata za kompozite LJ20 i LJ40

Na slici 6.28 prikazana je usporedba kompozita s ljuskama jaja i ljuskama lješnjaka. Iz priloženog se može zaključiti da kompozit od epoksidne smole s ljuskama lješnjaka odstupa od kompozita s ljuskama jaja te da može izdržati više naprezanje te postići višu istezljivost. Kada je omjer matrice i ojačavala 80:20 ta razlika je veća u odnosu na omjer 60:40.



Slika 6.28. Usporedba srednjih vrijednosti rezultata za kompozite J20, J40, LJ20 i LJ40

Na slici 6.29 prikazan je dijagram usporedbe srednje vrijednosti rastezne čvrstoće svih ispitnih tijela. Rezultati su pokazali da su najviše naprezanje ima epoksidna smola te da se dodavanjem ojačavala rastezna čvrstoća snizila. Također se može zaključiti da ljuske jaja, u odnosu na ljuske lješnjaka, dodatno snizuju rasteznu čvrstoću.



Slika 6.29. Dijagram usporedbe maksimalnog naprezanja kod svih ispitnih tijela

6.2. Izrada kompozita s PLA matricom

S obzirom da su u prethodnom ispitivanju primjenjena nerazgradiva matrica i razgradiva ojačavala prirodnog porijekla, sljedeći korak bio je izraditi „zelenije“ kompozite s biorazgradivom matricom. Za tu svrhu, kao materijal matrice, odabran je polilaktid, dok su ojačavala ostala ista – ljuske jaja i lješnjaka.

Kao materijal matrice upotrebljen je PLA *INGEO 2003D*, proizvođača *NatureWorks LLC*, kupljen od tvrtke *Resinex*. To je prozirni plastomer proizveden iz obnovljivih sirovina, a primjenjuje se pretežito za ambalažu svježe hrane i mliječnih proizvoda te izradu kuhinjskog pribora i pomagala. Podaci o materijalu matrice navedeni su u tablici 6.13, a sam materijal prikazan je na slici 6.30.

Tablica 6.13. Podaci o materijalu matrice

INGEO 2003D - PLA		**Metoda ispitivanja**
Boja	prozirna	
Oblik	granulat	
Gustoća	1,24 g/cm^3	ASTM D792
Modul rastezljivosti	3450 MPa	ASTM D882
Prekidna čvrstoća	53,1 MPa	ASTM D882
Prekidno istezanje	6 %	ASTMD882
Žilavost prema Izodu	16 J/m	ASTMD256
Preporučeni udio vlage kod prerade	< 0,025 %	



Slika 6.30. PLA *INGEO 2003D*

Postupak izrade sastojao se od:

1) Pripreme matrice i ojačavala
2) Mješanja matrice i ojačavala u gnjetilici
3) Pripreme kalupa i punjenje kalupa u određenim postocima
4) Izravnog prešanja
5) Hlađenja kalupa i vađenja otpreska

Priprema materijala, mješanje matrica i ojačala, provedena je na institutu *Institute of Polymer Processing* na sveučilištu *Montanuniversität* Leoben u Austriji. PLA je prije miješanja sušen 2 h pri 90 °C. Materijali su miješani pri 200 °C, brzinom od 60 o/min u gnjetilici marke *Brabender*, koja je prikazana na slici 6.31. Vrijeme mješanja kod sve 4 smjese bilo je 30 minuta. Kapacitet spremnika gnjetilice je 38 cm^3. Za kalup je izbaran metalni kalup za izradu ploče za ispitivanje mehaničkih svojstava. Kalup prema kojem su računani omjeri matrice i ojačavala je dimenzija 13 x 16 x 0,4 cm tj. zapremnine 83,2 cm^3 (slika 6.32) što znači da se za jednu ploču materijal miješao 3 puta u gnjetilici. Sama izrada kompozita provedena je u Laboratoriju za preradu polimera na Fakultetu Strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Izravno prešanje provedeno je na preši tvrtke *Belišće* i koje je prikazana na slici 6.33.



Slika 6.31. Gnjetilica za miješanje



Slika 6.32. Kalup za izradu kompozita s PLA matricom



Slika 6.33. Hidraulička preša za izravno toplo prešanje

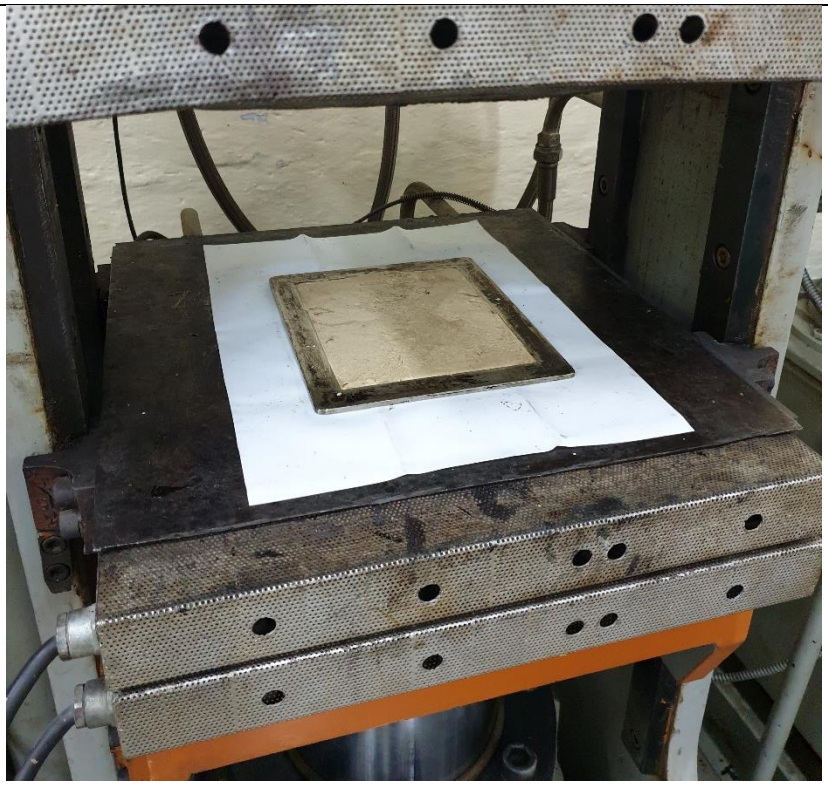
6.2.1. Izrada kompozita s ljuskama jaja

Za izradu kompozita upotrebljen je sušeni PLA u granulatu i usitnjene ljuske jaja veličine čestica 500 µm. Količine potrebnog materijala izračunate su prema gustoći ljusaka i matrice, volumenu kalupa i omjeru matrice i ojačavala, koji je za prvi kompozit iznosio 80:20, a 60:40 za drugi kompozit (tablica 6.14).

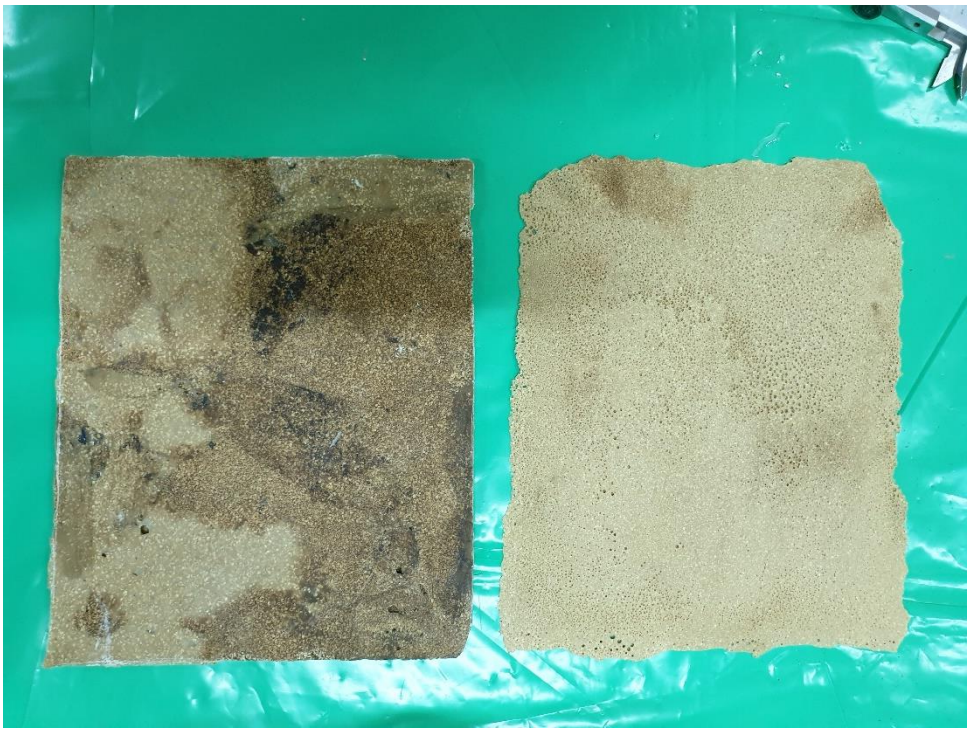
Tablica 6.14. Podaci za izradu kompozita od PLA s 20 % i 40 % ljuski jaja

Prvi kompozit		***Gustoća*, g/cm^3**	***Volumni udio*, %**	***Masa*, g**
Matrica	PLA	1,24	80	39,68
Ojačavalo	Ljuske - jaja	2,3	20	18,4
	Ukupno		100	58,08
Drugi kompozit		***Gustoća*, g/cm^3**	***Volumni udio*, %**	***Masa*, g**
Matrica	PLA	1,24	60	29,76
Ojačavalo	Ljuske - jaja	2,3	40	36,8
	Ukupno		100	66,56

Nakon sušenja matrice, materijali su ubačeni u gnjetilicu i miješani po ranije navedenim parametrima te izvađeni i ohlađeni. Tako izmiješane materijale potrebno je prešati da se dobije ploča koja se izrezuje na potrebne dimenzije za ispitivanje mehaničkih svojstava. Kalup je premazan odvajalom i ispoliran te je na donju stranu kalupa, koji se sastoji od donje ploče, okvira i gornje ploče, stavljena silikonska podloga za lakše odvajanje kompozitne ploče nakon izrade. Tvrdi komadi smjese su stavljeni u kalup i u prešu zagrijanu na 200 °C na 10 minuta kako bi materijal omekšao (slika 6.34) i što bolje popunio kalup prije prešanja. Nakon dodavanja dodatnog materijala potrebnog da bi se popunila cijela kalupna šupljina, stavljena je još jedna silikonska podloga i kalup je poklopljen gornjom pločom te stavljen u prešu na 40 bara. Kompozit je prešan prvo 30 sekundi, zatim je preša otvorena da izađe višak zraka, te je ponovo zatvorena na dodatnih 3 minute i 30 sekundi. Nakon vađenja, kompozit u kalupu je hlađen 1 sat i 15 minuta pri sobnoj temperaturi. Otpresak je ručno izvađen iz kalupa. Zbog predugog prešanja došlo je do degradacije mehaničkih svojstava kompozita te je prilikom vađenja ploča puknula. Drugi kompozit s 40 % ljusaka je prešan na istim parametrima, no nakon 30 sekundi i otvaranja preše je prešan na dodatnih 1 minutu i 30 sekundi što je bilo dovoljno za izradu takve ploče. Otpresak se vadio nešto lakše no svejedno je bio vrlo krhak. Usporedba dvaju otpreska prikazana je na slici 6.35.



Slika 6.34. Smjesa s 20 % ljuski jaja



Slika 6.35. Prvi otpresak s 20 % ljusaka i drugi s 40 %

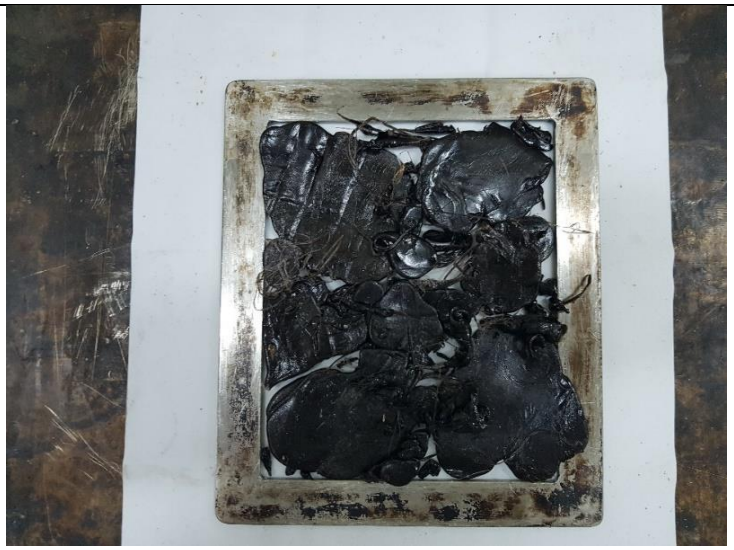
6.2.2. Izrada kompozita s ljuskama lješnjaka

Za izradu kompozita upotrebljen je sušeni PLA u granulatu i usitnjene ljuske lješnjaka veličine čestica < 300 μm. Količine potrebnog materijala izračunate su prema gustoći ljusaka i matrice, volumenu kalupa i omjeru matrice i ojačavala, a koji je u prvom slučaju iznosio 80:20, a u drugom 60:40 (tablica 6.15.).

Tablica 6.15. Podaci za izradu kompozita od PLA s 20 % i 40 % ljuski lješnjaka

Prvi kompozit		***Gustoća*, g/cm^3**	***Volumni udio*, %**	***Masa*, g**
Matrica	PLA	1,24	80	39,68
Ojačavalo	Ljuske - lješnjak	0,42	20	3,36
	Ukupno		100	43,04
Drugi kompozit		***Gustoća*, g/cm^3**	***Volumni udio*, %**	***Masa*, g**
Matrica	PLA	1,24	60	29,76
Ojačavalo	Ljuske - lješnjak	0,42	40	6,72
	Ukupno		100	36,48

Postupak izrade ploča s 20 % i 40 % ljusaka lješnjaka je identičan postupku za izradu ploče s 40 % ljusaka jaja. Pravilno pripremljeni i zamiješani materijali u omjeru 80:20 su stavljeni u kalup premazan odvajalom (slika 6.36) i u prešu zagrijanu na 200 °C na 10 minuta. Omekšani materijal u kalupu prikazan je na slici 6.37. Nakon dodavanja dodatnog materijala potrebnog da bi se popunila cijela kalupna šupljina, stavljena je još jedna silikonska podloga i kalup je poklopljen te stavljen u prešu na 40 bara (slika 6.38). Kompozit je prešan prvo 30 sekundi, zatim je preša otvorena da izađe višak zraka, te je kalup ponovo prešan na dodatnih 1 minutu i 30 sekundi. Nakon vađenja, kompozit u kalupu je hlađen 1 sat i 15 minuta pri sobnoj temperaturi (slika 6.39). Otpresak je ručno izvađen iz kalupa (slika 6.40).



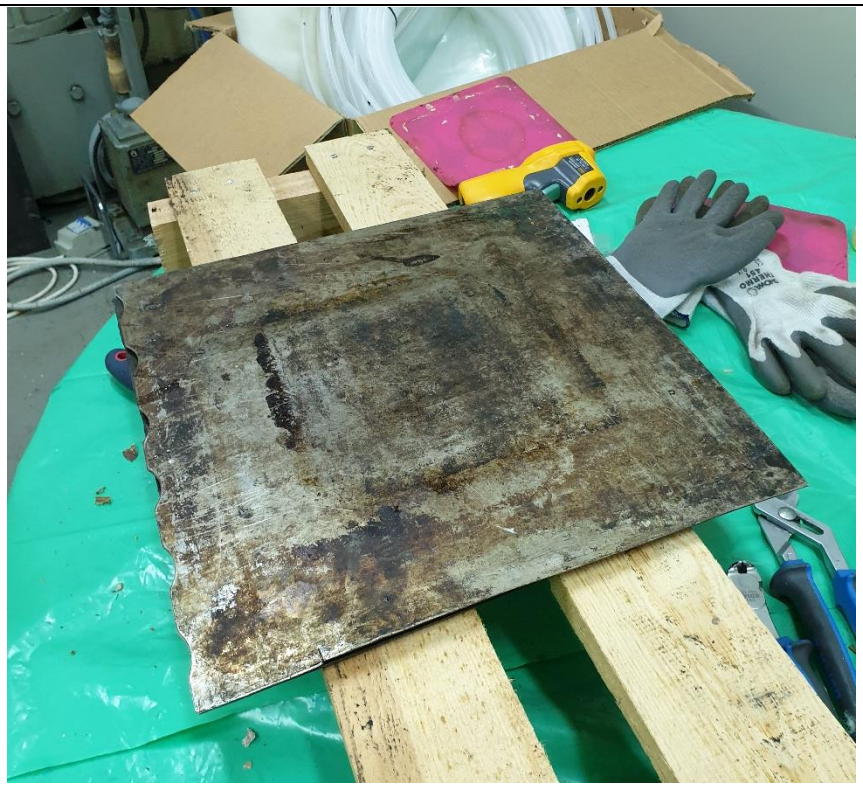
Slika 6.36. Smjesa u stvrdnutom stanju stavljena u kalup



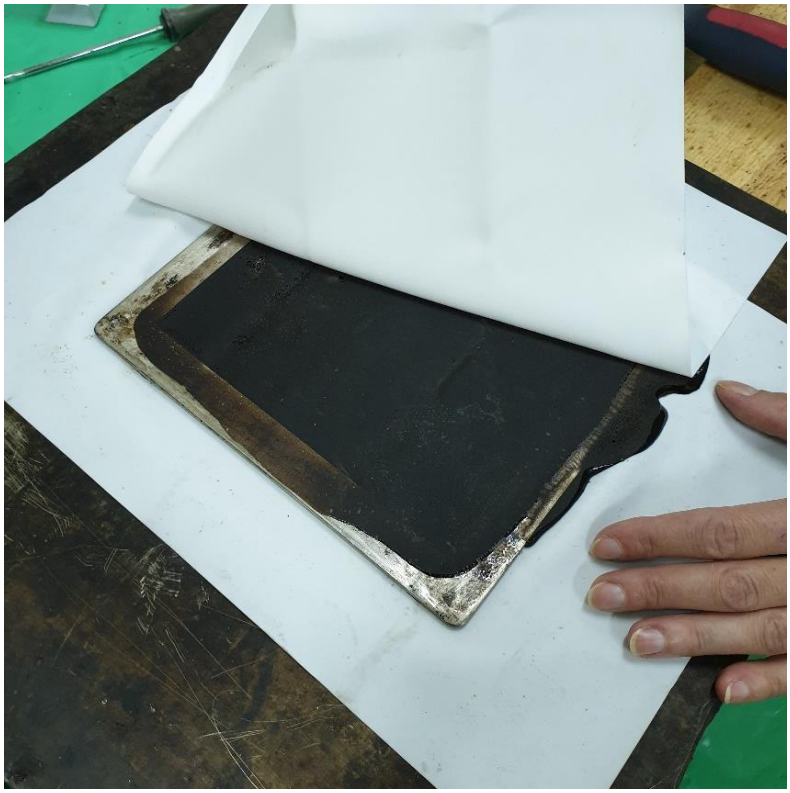
Slika 6.37. Omekšani materijal u kalupu



Slika 6.38. Kalup u zatvorenoj preši

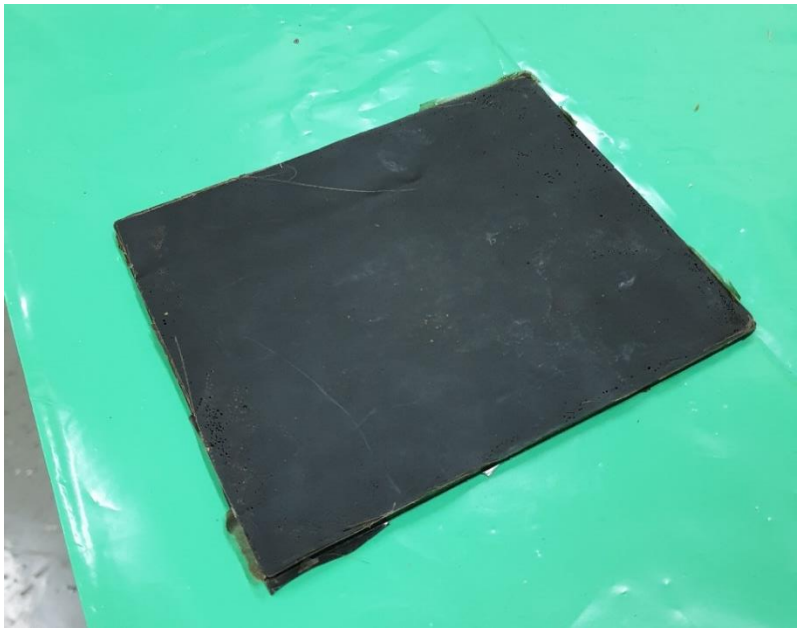


Slika 6.39. Hlađenje kalupa pri sobnoj temperaturi



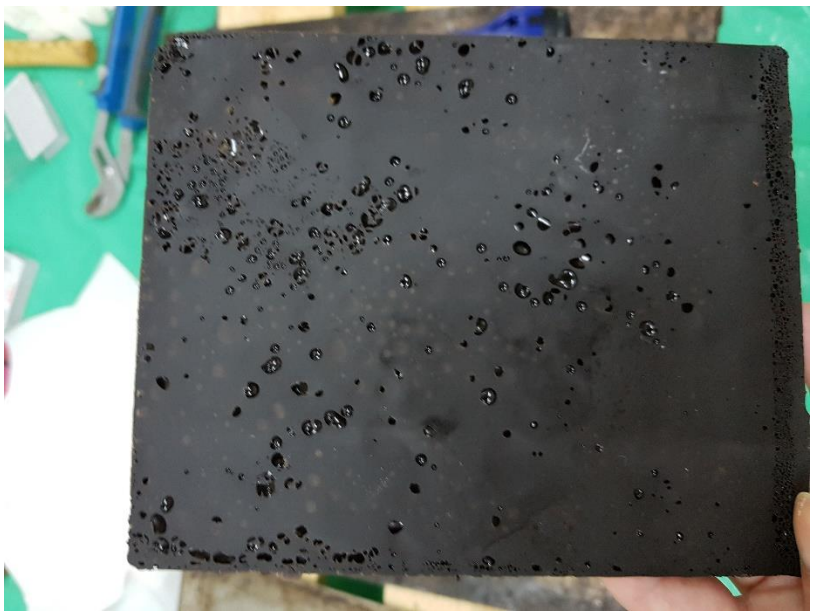
Slika 6.40. Odvajanje silikonske podloge i vađenje otpreska

Na slici 6.41 prikazan je gotovi kompozit s vrlo malo zraka pa se, što se tiče izgleda ploče, može zaključiti da je prerada bila uspješna.



Slika 6.41. Kompozit od PLA s 20 % ljuski lješnjaka

Postupak izrade kompozita s 40 % ojačavala je identičan prethodnom, samo u omjeru matrice i ojačavala 60:40. Na slici 6.42 prikazana je izrađena ploča s 40 % ljuski lješnjaka. Na slici se može vidjeti da je u ovom slučaju ostalo puno zraka te je zbog toga postupak prešanja ponovljen.



Slika 6.42. Vidljivi ostaci zraka u kompozitu s 40 % ljusaka lješnjaka

6.2.3. Ispitivanje žilavosti PLA kompozita

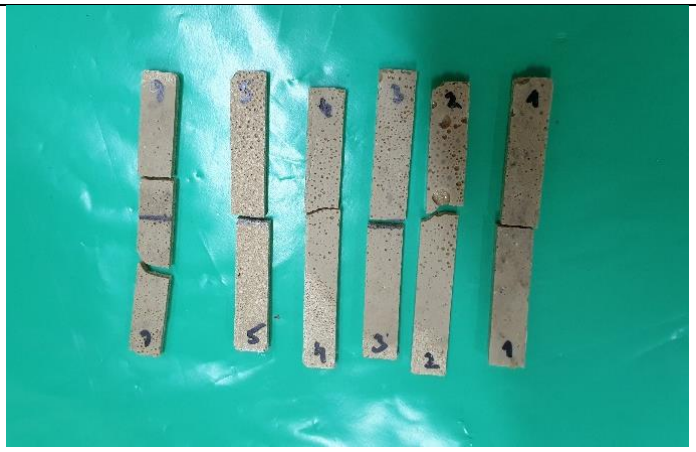
S obzirom da je izrada kompozita od PLA matrice bila uspješna, izrezana su ispitna tijela za ispitivanje žilavosti no ploča od PLA matrice s 20 % ljuski jaja je bila prekrhka da bi se iz nje izrezala ispitna tijela. Također, sve ploče su bile prekrhke da bi se iz njih izrezala ispitna tijela za ispitivanje rasteznih svojstava te je zbog toga ispitana samo žilavost.

Norma po kojoj je provedeno ispitivanje je ista kao i u prethodnom ispitivanju kompozita od epoksidne smole s različitim omjerima matrice i ojačavala, no upotrebljen je bat udarne sile 0,5 J. Dimenzije ispitnih tijela su u ovom slučaju 80 x 10 x 5 mm kao što je propisano normom. Svako ispitno tijelo je mjereno na tri mjesta te su izračunate srednje vrijednosti debljine i širine. Ispitivanje je provedeno po koracima navedenim u poglavlju 6.1.3., izmjerene su apsorbirane energije za svako ispitno tijelo te su izračunate vrijednosti žilavosti po jednadžbi u istom poglavlju. Spomenute vrijednosti navedene su u tablicama od 6.16 do 6.18.

Tablica 6.16. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od PLA i 40 % ljuski jaja

PLA, 40 % jaja					
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm	$\bar{h}$, mm	E_{cu} , kpcm	E_{cu} , J	a_{cu} , kJ/m^2
PJ40-1	9,68	3,9	0,4	0,04	1,06
PJ40-2	9,72	3,7	0,4	0,04	1,11
PJ40-3	9,78	3,73	0,4	0,04	1,1
PJ40-4	9,7	4,02	0,5	0,05	1,28
PJ40-5	9,67	3,83	0,35	0,035	0,95
PJ40-6	9,65	3,77	0,45	-	-
$\bar{x}$	9,71	3,84	0,41	0,04	**1,10**
S	0,044	0,130	0,055	0,005	**0,119**

Ispitno tijelo PJ40-6 je puklo na dva dijela te zbog toga nije uračunato pri obradi rezultata. Na slici 6.43 prikazano je svih 6 ispitnih tijela s PLA matricom i 40 % ljuski jaja nakon ispitivanja žilavosti.



Slika 6.43. Ispitna tijela od PLA i 40 % ljuski jaja nakon ispitivanja žilavosti

Tablica 6.17. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od PLA i 20 % ljuski lješnjaka

PLA, 20 % lješnjak					
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm	$\bar{h}$, mm	E_{cu} , kpcm	E_{cu} , J	a_{cu} , kJ/m^2
PLJ20-1	9,63	4,07	1,4	0,14	3,57
PLJ20-2	9,43	3,87	3	0,3	8,22
PLJ20-3	9,42	3,75	1,3	0,13	3,68
PLJ20-4	9,42	4,86	3,5	0,35	7,65
PLJ20-5	9,65	3,13	0,7	0,07	2,32
PLJ20-6	9,27	4,22	1,7	0,17	4,35
$\bar{x}$	9,47	3,98	1,93	0,19	**4,97**
S	0,119	0,625	1,203	0,120	**2,661**

Na slici 6.44 prikazana su ispitna tijela od PLA s 20 % lješnjaka nakon ispitivanja žilavosti.



Slika 6.44. Ispitna tijela od PLA i 20 % ljuski lješnjaka nakon ispitivanja žilavosti

Tablica 6.18. Dimenzije i rezultati ispitivanja žilavosti za kompozit od PLA i 40 % ljuski lješnjaka

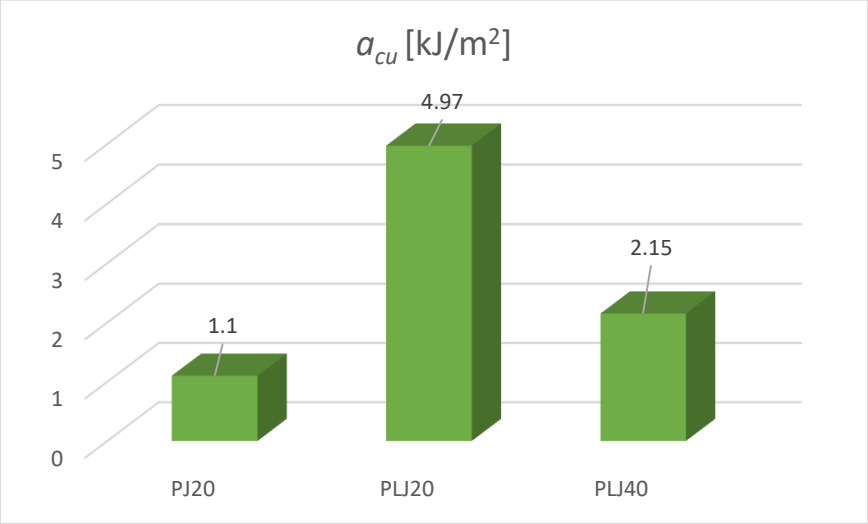
PLA, 40 % lješnjak					
Ispitno tijelo	$\bar{b}$, mm	$\bar{h}$, mm	E_{cu} , kpcm	E_{cu} , J	a_{cu} , kJ/m^2
PLJ40-1	9,67	3,56	0,3	0,03	0,87
PLJ40-2	9,37	3,82	0,9	0,09	2,5
PLJ40-3	9,72	2,8	0,6	0,06	2,2
PLJ40-4	9,72	2,98	1	0,1	3,45
PLJ40-5	9,7	2,38	0,4	0,04	1,73
$\bar{x}$	9,64	3,11	0,64	0,06	**2,15**
S	0,150	0,581	0,305	0,030	**0,953**

Na slici 6.45. prikazana su ispitna tijela od PLA i 40 % ljuski lješnjaka nakon ispitivanja žilavosti.



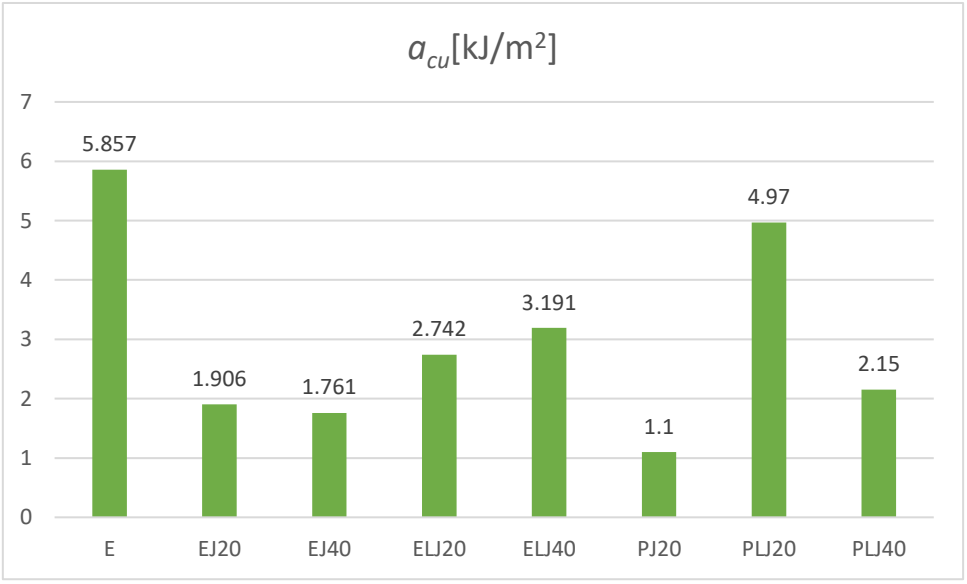
Slika 6.45. Ispitna tijela od PLA i 40 % ljuski lješnjaka nakon ispitivanja žilavosti

Na slici 6.46 prikazana je usporedba rezultata ispitivanja žilavosti za ona tri kompozita s PLA matricom na kojima je ispitivanje provedeno. Iz dijagrama se može zaključiti da najvišu žilavost posjeduju kompoziti s PLA matricom i 20 % ljuski lješnjaka, a takav rezultat se mogao i očekivati s obzirom da je prerada ploče s 20 % lješnjaka bila najuspješnija te je ta ploča, u usporedbi s druge dvije, imala najniži udio zraka. Nadalje se može zaključiti da ljuske jaja i u ovom slučaju uzrokuju snižavanje žilavosti u odnosu na kompozite ojačane ljuskama lješnjaka. Ako se usporede samo kompoziti s ljuskama lješnjaka, može se nadodati da viši postotak ojačavala snižava žilavost.



Slika 6.46. Dijagram usporedbe vrijednosti žilavosti svih ispitnih tijela s PLA matricom

Na slici 6.47 prikazana je usporedba svih rezultata ispitivanja žilavosti, kompozita s epoksidnom matricom i s PLA matricom. Iz dijagrama se može zaključiti da najvišu žilavost ima epoksidna smola. Ako se usporede kompoziti s istom vrstom ojačavala, epoksidna matrica i ljuske jaja s PLA matricom i ljuskama jaja, kompoziti s PLA matricom imaju nižu žilavost od onih s epoksidnom matricom. Kod kompozita ojačanih ljuskama lješnjaka se može zaključiti isto no ispitna tijela izrezana iz ploče od PLA s 20 % lješnjaka imaju velika odstupanja u dimenzijama te se zbog toga rezultati ispitivanja žilavosti znatno razlikuju od ostalih rezultata.



Slika 6.47. Dijagram usporedbe vrijednosti ispitivanja žilavosti svih ispitnih tijela

7. Zaključak

U ovom radu područje istraživanja bili su polimerni kompoziti ojačani česticama. Opisan je velik broj najčešćih polimernih matrica te najčešćih vrsta ojačavala koja se koriste u proizvodnji polimernih kompozita. Za eksperimentalni dio rada izabrane su dvije matrice, jedna nerazgradiva i jedna biorazgradiva – epoksidna smola i polilaktid. Kao ojačavala izabrane su čestice odnosno usitnjene ljuske jaja i usitnjene ljuske lješnjaka. Izrađena su 4 tipa kompozita, od čega svaki ima dva omjera matrice i ojačavala te jedan od čistog materijala matrice, ukupno 9 polimernih kompozita.

U prvom dijelu su izrađena ispitna tijela od epoksidne smole, epoksidne smole s 20 % i 40 % ljuski jaja, te epoksidne smole s 20 % i 40 % ljuski lješnjaka. Prerada se sastojala od ručne izrade miješanjem smjese s nerazgradivom matricom i lijevanja u kalup te umreživanja pri sobnoj temperaturi 24 sata. Vađenje samih kompozita iz silikonskog kalupa bilo je vrlo lako, uz dobru postojanost dimenzija. Izrađena su po tri ispitna tijela za žilavost i tri za ispitivanje rastezne čvrstoće za svaki kompozit te su ispitana ta mehanička svojstva. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da najbolja mehanička svojstva imaju epoksidna smola dok se dodavanjem ojačavala ta svojstva snižavaju. Detaljnije, usitnjene ljuske jaja i više utječu na snižavanje svojstava od ljuski lješnjaka.

U drugom dijelu rada sagledana je mogućnost odabira biorazgradive matrice te se primjenio polilaktid za izradu biokompozita, u kombinaciji s već upotrebljavanim ojačavalima od ljuski jaja i ljuski lješnjaka. Prerada je bila nešto kompliciranija, smjese za izradu kompozita su prvo mješane u gnjetilici kako bi se dobila ravnomjerna raspodjela ojačavala u matrici. Zatim su tvrdi komadi stavljeni u kalup, prešani i hlađeni pri sobnoj temperaturi. Vađenje kompozitnih ploča nije bilo lako te su ploče bile sklone pucanju. Ako usporedimo ploče s ljuskama jaja s onima od lješnjaka, ploče s ljuskama jaja sklonije su degradaciji svojstava na povišenim temperaturama i krhkosti nakon prerade od ploča s ljuskama lješnjaka. Ploče s lješnjacima su imale nešto bolja svojstva, nisu pucale pri vađenju iz kalupa. Iz ploča s 40 % ljusaka jaja te 20 % i 40 % ljusaka lješnjaka su izrezana ispitna tijela za ispitivanje žilavosti, a ploča s 20 % ljuski jaja je bila prekrhka za obradu. Krhkost bi se mogla smanjiti dodacima za povećavanje fleksibilnosti no takvi dodaci bi mogli utjecati na biorazgradnju. Iz dobivenih rezultata ispitivanja može se zaključiti da kompozit s ljusakama jaja ima nižu žilavost od onog ojačanog ljuskama lješnjaka te da veći postotak ojačala u komozitu nepovoljno utječe na žilavost kompozita. U usporedbi s kompozitima od epoksidne smole i spomenutim ojačavalima, kompoziti s PLA matricom imaju nešto niže vrijednosti žilavosti.

S obzirom na sve veći rast industrije i opterećenja na okoliš, pronalazak preradivih i iskoristivih materijala za izradu biokompozita je od velike važnosti, no rezultati prerade takvih kompozita dobiveni u ovom radu pokazuju da taj proces nije jednostavan te da svojstva dobivenih kompozita nisu najpoželjnija za masovnu upotrebu u industriji. Stručnjacima i inženjerima u ovom području preostaje detaljnije istražiti kombinacije matrica i ojačavala kako bi u skoroj budućnosti osigurali zeleniji napredak za industriju, pa tako i za ostatak čovječanstva.

Literatura

[1] Adhikar, M.: Natural fibre composites for injection moulding, Semantic Scholar, 2012.

[2] Waste statistics. Eurostat – Statistics explained. https://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/index.php/Waste_statistics#Total_waste_generation, pristupljeno: 23.10.2020.

[3] History of composites. CompositeLab. http://compositeslab.com/composites-101/history-of-composites/, pristupljeno: 28.5.2020.

[4] Karačić, M.: Svojstva i primjena lanenim vlaknima ojačanih biokompozita [diplomski rad], Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2018.

[5] Filetin, T. Kovačićek, F. Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2002.

[6] Vuković, D.: Kompoziti s metalnom matricom [završni rad], Karlovac: Veleučilište u Karlovcu; 2017.

[7] Pilipović, A.: Proizvodnja kompozitnih tvorevina – Kompoziti uvod i definicije [autorizirana predavanja], Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2019.

[8] Bišćan, M.: Ispitivanje zrakoplovnih sendvič materijala prema ASTM C365-03 [završni rad] Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2011.

[9] Pilipović, A.: Proizvodnja kompozitnih tvorevina – Matrice [autorizirana predavanja], Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2019.

[10] Mršić, I.: Priprava i karakterizacija PLA kompozita [diplomski rad], Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2015.

[11] Uglešić, P.: Biorazgradivi polimeri i njihova primjena [završni rad], Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2015.

[12] Pilipović, A.: Proizvodnja kompozitnih tvorevina – Ojačavala [autorizirana predavanja], Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2019.

[13] What are most commonly used composite materials? Quora. https://www.quora.com/What-are-most-commonly-used-composite-materials, pristupljeno: 9.6.2020.

[14] Pilipović, A.: Proizvodnja kompozitnih tvorevina – Postupci [autorizirana predavanja], Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2019.

[15] Čatić, I.: Preradba polimernih materijala, Tehnička enciklopedija, 2016, https://tehnika.lzmk.hr/prerada-polimernih-materijala/, pristupljeno: 18.6.2020.

[16] Šetinc, M.: Modernizacija uređaja za ekstrudiranje polimera [diplomski rad], Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2018.

[17] Filetin T., Marić G.: Napredne tehnologije materijala - Postupci proizvodnje kompozita [autorizirana predavanja], Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2013.

[18] Vlakna, tekstilna. Hrvatska enciklopedija. https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=65055, pristupljeno: 9.6.2020.

[19] Taj, S., Munawar A.M., Khan, S.: Natural fiber-reinforced polymer composites, 2007. Proc. Pakistan Acad. Sci.. 44. 129-144.

[20] Agave surfboards. Barry Snyder Designs. https://www.barrysnyderdesigns.com/agave-surfboards.html, pristupljeno 10.6.2020.

[21] Balakrishnan, P., John, M.J, Pothen, L., Sreekala, M.S., Thomas, S.: Natural Fibre Composites and their Applications in Aerospace Engineering. Elsevier; 2016. https://researchspace.csir.co.za/dspace/handle/10204/9314.

[22] Pluto. Hrvatska enciklopedija. https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=48826, pristupljeno: 22.6.2020.

[23] Fernandes, E. M., Pires, R. A., Reis, R. L. Cork biomass biocomposites: Lightweight and sustainable materials, 2017. Pages 365-385, 10.1016/B978-0-08-100959-8.00017-2.

[24] Cork (material). Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Cork_(material), pristupljeno: 22.6.2020.

[25] Kukuruz. Hrvatska enciklopedija. https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=34502, pristupljeno: 22.6.2020.

[26] Raju, G. U.: Study on Mechanical Properties of Corn Cob Particle and E-Glass Fiber Reinforced Hybrid Polymer Composites, American Journal of Materials Science, 2015. Volume 5, Pages 86-91, 10.5923/c.materials.201502.18.

[27] Corn Cob Exporter From Pakistan. Saremco. https://saremcoimpex.com/product/corn-cob-crush/, pristupljeno: 22.6.2020.

[28] Lijeska. Hrvatska enciklopedija. https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=36495, pristupljeno: 22.6.2020.

[29] Tufan M., Akbas S., Güleç T., Tasçioglu C., Alma H. M.,: Mechanical, thermal, morpological properties and decay resistance of filled hazelnut husk polymer composites, 2015. *Maderas. Ciencia y tecnología*, Vol. 17, No. 4, Pages 865-874. https://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2015005000075

[30] Hazelnut husk images. Shutterstock. https://www.shutterstock.com/search/hazelnut%20husk, pristupljeno: 22.6.2020.

[31] Hassan, S.B., Aigbodion, V.S., Patrick, S.N.: Development of Polyester/Eggshell Particulate Composites. Tribology in Industry; 2012. Vol. 34, No. 4, 217-225, https://www.researchgate.net/publication/287566338_Development_of_PolyesterEggshell_Particulate_Composites

[32] Eggshells could crack renewables puzzle. Energy source and distribution. https://esdnews.com.au/eggshells-could-crack-renewables-puzzle/, pristupljeno: 7.11.2020.

[33] Pollitt, E.: Automotive Composites. http://www.globalhemp.com/2011/02/automotive-composites.html, pristupljeno: 11.6.2020.

[34] Mohammed, L., Ansari, M. N. M., Pua, G., Jawaid, M., Islam, M.S.: A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications. International Journal of Polymer Science; 2015. Vol. 2015, Article ID 243947, 15 pages, https://www.hindawi.com/journals/ijps/2015/243947/

[35] Natural Fiber Composites (NFC) Market Size. Share & Trends Analysis Report By Raw Material, By Matrix, By Technology, By Application, And Segment Forecasts, 2018 – 2024. https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/natural-fiber-composites-market.

[36] Jeyapragash, R., Srinivasan, V., Sathiyamurthy, S.: Mechanical properties of natural fiber/particulate reinforced epoxy composites – A review of the literature. Elsevier; 2020. Volume 22, Part 3, Pages 1223-1227, https://www.sciencedirect.com/journal/materials-today-proceedings.

[37] Carter, T.C.: The hen's egg: Density of egg shell and egg contents. British Poultry Science: 1968. Volume 9, Issue 3, Pages 265-271, https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00071668808415718.

[38] Maleki, G., Milani, J., Motamdzadegan, A.: Some Physical Properties of Azarbayejani Hazelnut and Its Kernel, International Journal of Food: 2005. Volume 9, Issue 1, https://doi.org/10.1515/ijfe-2012-0162.

[39] Ćorić, D., Alar, Ž.: Odabrana poglavlja iz mehaničkih svojstava materijala [autorizirana predavanja], Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2016/2017.

NORME:

HRN EN ISO 179-1:2010. Plastika - Određivanje svojstava žilavosti po Charpyju – 1. dio: Ispitivanje žilavosti bez instumenata
(ISO 179-1:2010 Plastics – Determination of Charpy impact properties -Part 1: Non-instrumented impact test)

HRN EN ISO 527-2:2012 Plastika – Određivanje rasteznih svojstava – 2. dio: Uvjeti ispitivanja za prešanu i ekstrudiranu plastiku
(ISO 527-2:2012 Plastics – Determination of tensile properties – Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics)