# Utjecaj naknadnog očvršćivanja i slane vode na mehanička svojstva epoksidne smole ojačane lanenim vlaknima

**Mlinarić, Dario**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:211759

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

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








SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

**Dario Mlinarić**

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Izv. prof. dr. sc. Tatjana Haramina

Student:

Dario Mlinarić

Zagreb, 2021.

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

Zahvaljujem mentoru dr. sc. Tatjani Haramini na usmjeravanju i praćenju kroz cjelokupni studij, a tehničkim suradnicima na Zavodu za materijale Božidaru Bušetinčanu i Mireli Petranović na pomoći pri izradi ispitnih tijela i provođenju eksperimenta. Također, zahvaljujem svojoj obitelji na potpori koju su mi pružili kroz školovanje.

(*Vlastoručni Potpis*)

Dario Mlinarić

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<br>Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
|---|---|
| Datum: | Prilog: |
| Klasa: 602 - 04 / 21 - 6 / 1 | |
| Ur. broj: 15 - 1703 - 21 - | |

# DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **DARIO MLINARIĆ** Mat. br.: 0035194792

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj naknadnog očvršćivanja i slane vode na mehanička svojstva epoksidne smole ojačane lanenim vlaknima**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Effect of postcuring and seawater on mechanical propereties of composite flax fibers/epoxy**

Opis zadatka:

Lanena vlakna obnovljivi su materijal dobrih mehaničkih svojstava, niske gustoće i prihvatljive cijene. Upravo iz ovih razloga sve više se koriste kao alternativa staklenim vlaknima za ojačavanje polimera. Međutim kao i sva biološka vlakna ona su osjetljiva na različite vanjske utjecaje.
Zbog svojih dobrih adhezijskih svojstava epoksidna smola dobar je izbor za matricu kompozita ojačanih biološkim vlaknima. Epoksidnu smolu moguće je naknadno očvrsnuti zagrijavanjem i držanjem pri temperaturi u blizini staklišta.
Kompozit od epoksidne smole ojačane lanenim vlaknima može se koristiti u maloj brodogradnji.
Za sustav ojačan biaksijalno orijentiranim vlaknima u radu je potrebno:
- proučiti koji se sve polimeri mogu koristiti kao materijal matrice za kompozite s lanenim vlaknima
- proučiti prednosti i nedostatke epoksidne smole i varijacije epoksidnih smola za ovakvu primjenu
- proučiti prednosti i nedostatke bioloških vlakana, s posebnim naglaskom na lan
- pronaći u literaturi temperaturu i vrijeme držanja ovakvih kompozita s ciljem naknadnog očvršćivanja
- izložiti kompozite utjecaju morske vode
- izložiti kompozite povišenoj temperaturi
- ispitati mehanička svojstva kompozita
- rezultate usporediti s rezultatima netretiranog kompozita.

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

| Zadatak zadan: | Rok predaje rada: | Predviđeni datum obrane: |
|---|---|---|
| 12. studenog 2020. | 14. siječnja 2021. | 18. siječnja do 22. siječnja 2021. |

Zadatak zadao: T. Haramina

prof. dr. sc. Tatjana Haramina

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

# SADRŽAJ

1. UVOD ..... 1
2. PRIRODNA VLAKNA KAO OJAČALO U KOMPOZITIMA ..... 3
2.1. Struktura prirodnih vlakana ..... 3
2.2. Svojstva prirodnih vlakana ..... 6
2.3. Degradacija svojstava prirodnih vlakana ..... 7
2.3.1. Utjecaj vlage ..... 8
2.3.2. Otpornost na utjecaj topline ..... 10
3. LANENA VLAKNA KAO OJAČALO U KOMPOZITIMA ..... 14
3.1. Rastezna čvrstoća ..... 15
3.2. Usporedba s ostalim vlaknima ..... 19
3.3. Kompoziti ojačani lanenim vlaknima ..... 21
3.3.1. Povezanost između vlakna i matrice ..... 23
3.3.2. Kompozit na bazi plastomerne matrice ojačane lanenim vlaknima ..... 24
3.3.3. Duromerne matrice ojačane lanenim vlaknima ..... 26
4. UTJECAJ NAKNADNOG OČVRŠĆIVANJA I IZLAGANJA VODI NA MEHANIČKA SVOJSTVA EPOKSIDNE SMOLE OJAČANE LANENIM VLAKNIMA ..... 29
4.1. Utjecaj naknadnog očvršćivanja na globalno ponašanje kompozita epoksida smola/lanena vlakna ..... 30
4.1.1. Utjecaj temperatura očvršćivanja na mehanička svojstva epoksidne smole ..... 31
4.1.2. Utjecaj temperatura očvršćivanja na mehanička svojstva lanenih vlakana ..... 35
4.2. Utjecaj izlaganja kompozita vodi ..... 39
5. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 43
5.1. Materijali ..... 43
5.2. Izrada kompozita i tretiranje ..... 43
5.3. Ispitivanje ..... 44
5.3.1. Statičko rastezno ispitivanje ..... 44
5.3.2. Ispitivanje savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti ..... 45
5.3.3. Prividna međuslojna smična čvrstoća ..... 47
5.3.4. Tvrdoća ..... 49
5.3.5. Gravimetrijska analiza ..... 50
5.4. Rezultati ..... 51

5.4.1. Rezultati rasteznog ispitivanja i modula elastičnosti ..... 51
5.4.1.1. Naknadno očvrsnut kompozit na 100 °C u trajanju od 2 h ..... 51
5.4.1.2. Kompozit izložen utjecaju morske vode u trajanju od 294 h ..... 58
5.4.2. Rezultati savojnog ispitivanja ..... 64
5.4.2.1. Naknadno očvrsnut kompozit na 100 °C u trajanju od 2 h ..... 64
5.4.2.2. Kompozit izložen utjecaju morske vode u trajanju od 294 h ..... 69
5.4.3. Prividna međuslojna smična čvrstoća ..... 73
5.4.4. Tvrdoća ..... 73
5.4.5. Rezultati gravimetrijske analize ..... 74
5.4.6. Usporedba rezultata ..... 75
6. ZAKLJUČAK ..... 77
LITERATURA ..... 78
PRILOZI ..... 81

# POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz strukture prirodnog vlakna ..... 5
Slika 2. Utjecaj strukturnih elemenata na svojstva vlakna ..... 6
Slika 3. Upijanje vlage; a) Fickov zakon upijanja vlage pri sobnoj temperaturi, b) upijanje vlage pri povišenoj temperaturi ..... 8
Slika 4. Shematski prikaz mehanizma upijanja vlage ..... 9
Slika 5. Tipične TGA i DTG krivulje toplinske degradacije prirodnih vlakana ..... 11
Slika 6. TGA krivulje za neka prirodna vlakna ..... 12
Slika 7. DTG krivulje za neka prirodna vlakna ..... 12
Slika 8. Struktura lana na različitim razinama ..... 14
Slika 9. σ-ε dijagram za elementarno laneno vlakno ..... 15
Slika 10. σ-ε dijagram za elementarna vlakna konoplje i ramije ..... 17
Slika 11. Distribucija rastezne čvrstoće ..... 19
Slika 12. Prikaz troškova po jedinici duljine za različita vlakna ..... 20
Slika 13. CT prikaz raspucavanja veze vlakno-matrica za (A) lan/epoksidna smola i (B) lan/vinilester ..... 28
Slika 14. Utjecaj temperature naknadnog očvršćivanja na mehanička svojstva kompozita ..... 31
Slika 15. Temperatura stakliša u zavisnosti o temperaturi očvršćivanja i naknadnog očvršćivanja ..... 32
Slika 16. Modul elastičnosti u ovisnosti o različitim temperaturama naknadnog očvršćivanja ..... 33
Slika 17. Granica razvlačenja u ovisnosti o različitim temperaturama naknadnog očvršćivanja ..... 33
Slika 18. Vrijednosti istezanja u ovisnosti o temperaturi očvršćivanja ..... 34
Slika 19. TGA krivulja za lanena vlakna ..... 35
Slika 20. Krivulje naprezanje-istezanje za elementarna lanena vlakna (a) i njihova distribucija u ovisnosti o temperaturi (b) ..... 37
Slika 21. Utjecaj temperature na ponašanje i mehanička svojstva lanenih vlakana ..... 38
Slika 22. Primjer upijanja vode u ovisnosti o vremenu za vlakna konoplje He53 (x), PET (o) (laminat 15×15×2 mm) i kompozit He53/PET (laminat 240×15×2 mm) ..... 40
Slika 23. Utjecaj izlaganju vode na mehanička svojstva kompozita (0/90) ..... 41
Slika 24. Utjecaj izlaganju vode na mehanička svojstva kompozita (-45/+45) ..... 41
Slika 25. Predviđen iznos rastezne čvrstoće u ovisnosti o vremenu pri različitim temperaturama vode ..... 42
Slika 26. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 1.1 ..... 54
Slika 27. Krivulja neprezanje-istezanje za epruvetu 2.1 ..... 55
Slika 28. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 3.1 ..... 55
Slika 29. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 4.1 ..... 56
Slika 30. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 5.1 ..... 56
Slika 31. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 1.2 ..... 60
Slika 32. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 2.2 ..... 61
Slika 33. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 3.2 ..... 61

Slika 34. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 4.2 ..... 62
Slika 35. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 5.2 ..... 62
Slika 36. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S1.1 ..... 65
Slika 37. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S2.1 ..... 66
Slika 38. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S3.1 ..... 66
Slika 39. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S4.1 ..... 67
Slika 40. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S5.1 ..... 67
Slika 41. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S1.2 ..... 70
Slika 42. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S2.2 ..... 70
Slika 43. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S3.2 ..... 71
Slika 44. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S4.2 ..... 71
Slika 45. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S5.2 ..... 72
Slika 46. Upijanje vode kroz 294 h ..... 74

# POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav nekih prirodnih vlakana ..... 5
Tablica 2. Usporedni prikaz svojstava nekih prirodnih i sintetskih vlakana ..... 7
Tablica 3. Kemijski sastav lanenih vlakana ..... 15
Tablica 4. Prosječno upijanje vlage lanenih vlakna pri različitim vrijednostima relativne vlažnosti ..... 18
Tablica 5. Srednje vrijednosti rasteznih čvrstoća u uvjetima vlage ..... 18
Tablica 6. Pregled mehaničkih svojstava s obzirom na lokaciju vlakna u stabljici ..... 19
Tablica 7. Svojstva za neka prirodna i staklena vlakna ..... 20
Tablica 8. Svojstva tipičnih plastomernih matrica kod kompozita ojačanih prirodnim vlaknima ..... 22
Tablica 9. Svojstva tipičnih duromernih matrica kod kompozita ojačanih prirodnim vlaknima ..... 22
Tablica 10. Svojstva kompozita lanena vlakna/PP masenog udjela vlakana 30% ..... 25
Tablica 11. Vrijednosti rasteznih čvrstoća i istezanja za epoksidnu smolu, vinilester smolu i mono predivo lana ..... 27
Tablica 12. Vrijednosti smične međuslojne čvrstoće za lan/epoksidna smola i lan/vinilester kompozite ..... 27
Tablica 13. Vrijednosti mehaničkih svojstava epoksidne smole DER 332 za različite temperature naknadnog očvršćivanja ..... 35
Tablica 14. Karakteristike ispitnih ploča ..... 44
Tablica 15. Dimenzije epruvete kompozita naknadno očvrsnutog na 100 °C u trajanju od 2 h - statičko rastezno ispitivanje ..... 45
Tablica 16. Dimenzije epruveta kompozita izloženog utjecaju morske vode - statičko rastezno ispitivanje ..... 45
Tablica 17. Dimenzije epruvete kompozita naknadno očvrsnutog na 100 °C u trajanju od 2 h - savojno ispitivanje ..... 47
Tablica 18. Dimenzije epruveta kompozita izloženog utjecaju morske vode - savojno ispitivanje ..... 47
Tablica 19. Dimenzije epruveta za prividnu međuslojnu smičnu čvrstoću ..... 48
Tablica 20. Izmjereni prirast mase kompozita ..... 50
Tablica 21. Rezultati izmjerenih vrijednosti za epruvete naknadno očvrsnutog kompozita . 51
Tablica 22. Rezultati izmjerenih vrijednosti za epruvete kompozita izloženog utjecaju morske vode ..... 58
Tablica 23. Rezultati izmjerenih vrijednosti za epruvete naknadno očvrsnutog kompozita . 64
Tablica 24. Rezultati izmjerenih vrijednosti za epruvete kompozita izloženog morskoj vodi . ..... 69
Tablica 25. Dobivene vrijednosti prividnih međuslojnih smičnih čvrstoća ..... 73
Tablica 26. Izmjerene tvrdoće za kompozite ..... 73
Tablica 27. Vrijednosti mehaničkih svojstava netretiranog kompozita ..... 75
Tablica 28. Vrijednosti mehaničkih svojstava naknadno očvrsnutog kompozita na 100 °C 75
Tablica 29. Vrijednosti mehaničkih svojstava kompozita izloženog utjecaju morske vode u trajanju od 294 h ..... 75

# POPIS OZNAKA

| Oznaka | Mjerna jedinica | Opis oznake |
|---|---|---|
| σ | MPa | naprezanje |
| ε | mm/mm | deformacija |
| $R_m$ | MPa | rastezna čvrstoća |
| $\alpha$ | ° | kut mikrovlakana |
| $t$ | s | vrijeme |
| $T_g$ | °C | temperatura stakliša |
| $L_o$ | mm | kontrolirana početna duljina |
| $E$ | MPa | modul elastičnosti |
| $\Delta l$ | mm | produljenje |
| $D$ | $m^2/s$ | koeficijent difuzije |
| $b$ | mm | širina epruvete |
| $h$ | mm | debljina epruvete |
| $F$ | N | sila |
| $R_{ms}$ | MPa | savojna čvrstoća |
| $\tau$ | MPa | prividna međuslojna smična čvrstoća |
| $f$ | mm | progib |
| $H$ | MPa | tvrdoća |

# POPIS KRATICA

| **Kratica** | **Opis** |
|---|---|
| CT | *Computed tomography – računalna tomografija* |
| DTA | *Differential thermal analysis* – diferencijalna termogravimetrija |
| DTG | *Derivative thermogravimety* – derivacijska termogravimetrija |
| PE-HD | polietilen visoke gustoće |
| PE-LD | polietilen niske gustoće |
| MA | *Maleic anhydride* – maleinski anhidrid |
| MAPP | *Maleic anhydride polyethylene copolymer* – kopolimer polipropilena i maleinskog anhidrida |
| PA | poliamid |
| PE | polietilen |
| PEA | poli(eter-amid) |
| PET | poli(etilen-tereftalat) |
| PHB | poli(hidroksi-butirat) |
| PP | polipropilen |
| PS | polistiren |
| TGA | *Thermogravimetric analysis* – termogravimetrijska analiza |
| VTMO | *Vinyltrimethoxy silane* – viniltrimetoksi silan |

# SAŽETAK

Tradicionalna ojačala koja se dodaju polimerima, poput staklenih vlakana, sve se više zamjenjuju prirodnim vlaknima. Lan, zbog svoje niske gustoće, posjeduje visoku specifičnu čvrstoću što ga čini jednim od najpoželjnijih prirodnih vlakana za izradu kompozita za lake konstrukcije. Hidrofilna priroda lana uzrok je slabih adhezijskih veza vlakana s polimernim matricama. Epoksidna smola superiorna je ostalim polimernim matricama u većini sustava vezano uz adhezijska svojstva. Može se naknadno očvrsnuti držanjem pri temperaturi blizu staklišta. Previsoka temperatura naknadnog učvršćivanja može dovesti do degradacije epoksidne smole i lanenih vlakana.

U radu su napravljene dvije kompozitne ploče od epoksidne smole ojačane biaksijalno orijentiranim prošivenim lanenim vlaknima. Jedna je držana 294 h u morskoj vodi pri sobnoj temperaturi, a druga 2 h pri temperaturi od 100 °C. Ispitan je utjecaj morske vode i povišene temperature na mehanička svojstva, a rezultati su uspoređeni sa svojstvima netretirane ploče. Nakon 294 h kompozit je upio 3% morske vode u odnosu na vlastitu masu, a modul kompozita je pao 27%, rastezna čvrstoća kompozita je pala 59%, a tvrdoća (vrijednost nakon minute mjerenja) je pala 61%. Nadalje, savojni modul elastičnosti je pao 40%, a savojna čvrstoća 48%. Nakon držanja pri 100 °C modul elastičnosti je pao 15%, rastezna čvrstoća je pala 56%, a tvrdoća 85%. Također, uočen je pad savojnog modula elastičnosti za 50% i savojne čvrstoće za 48%. Uz to, u oba slučaja došlo je do pada prividne smične međuslojne čvrstoće. Kod grijanog kompozita dogodio se pad od 31%, a kod kompozita izloženog utjecaju morske vode pad od 49%.

Ključne riječi: epoksidna smola, lanena vlakna, morska voda, očvršćivanje, mehanička svojstva

# SUMMARY

Natural fibres can be used as reinforcement in polymer matrix, substituting traditional ones like glass fibres. Because of its low density, flax shows high specific tensile strength which makes him suitable candidate for reinforcement in polymer composites. Hydrophilic nature of flax causes poor interfacial adhesion with polymer matrixes. Epoxy resin, mostly, has better interfacial adhesion compared to other thermosetting materials and can be post-cured at temperatures near the glass transition temperature. Post-curing temperatures higher than transition temperature can lead to matrix and fibre degradation.

In this work, two composites based on epoxy resin reinforced with flax bi-axial fibres were made. One was post-cured at temperature of 100 °C for 2 h, and second one was emerged in sea water for 294 h. Afterwards, mechanical properties of both composites were compared with untreated composite made of the same materials and in the same conditions. After 294 h composite showed 3% of mass uptake and resulted in decrease of tensile strength by 59% and elastic modulus by 27%. Furthermore, flexural strength decreased by 48%, flexural modulus decreased by 40%, and hardness decreased by 61%. Post-cured composite resulted in tensile strength lower by 56% and lower tensile modulus by 15%. Also, flexural strength decreased by 48% and flexural modulus decreased by 50%. Both composites resulted in lower interlaminar shear strength, 31% lower value for post-cured composite and 49% lower value regarding composite exposed to sea water.

Key words: epoxy resin, lax fibres, sea water, curing, mechanical properties

# 1. UVOD

Kompoziti su materijali nastali spajanjem različitih materijala čime se dobije novi materijal svojstava boljih od pojedinačnih komponenti iz kojih je sastavljen. Općenito, kompozit se sastoji od dvije osnovne komponente: ojačala i matrice. Matrica može biti metalna, polimerna ili keramička. Prednosti polimerne matrice nalaze se u njezinoj gustoći, koja je puno niža u odnosu na keramičku ili metalnu, dobra kemijska postojanost te relativno niski troškovi proizvodnje. Zbog niske gustoće do izražaja dolazi visoka specifična čvrstoća što ih čini pogodnim za lake konstrukcije. Većina kompozita se radi od duromernih matrica. Prednosti duromerne matrice u usporedbi s plastomernom su visoka krutost i mogućnost prerade pri sobnoj temperaturi. U cilju doprinosa održivom razvoju novi materijali poput polimernih kompozita ojačanih prirodnim vlaknima mogu poslužiti kao zamjena konvencionalnim sintetskim vlaknima kao što su, primjerice, staklena. S obzirom na podrijetlo te relativno lako dobivanje prirodna vlakna su dostupna i jeftina te se s obzirom na to ubrajaju u grupu obnovljivih materijala. Na tržištu se javljaju lanena, konopljina, jutena i slična prirodna vlakna koja pokazuju zadovoljavajuća mehanička svojstva u odnosu na njihovu gustoću. Imaju relativno visoku krutost i manji utjecaj na trošenje alata te biorazgradivost [1]. Međutim podložna su toplinskoj degradaciji i degradaciji uslijed djelovanja okolišnih uvjeta, hidrofilna su te se teško vežu s polimernom matricom [1]. Ne vežu se dobro s vinilesterskom matricom, zato je epoksidna smola koja ima dobra adhezijska svojstva bolja opcija za materijal matrice kompozita ojačanog lanenim vlaknima [2]. Epoksidne smole su puno manje zastupljene jer su skuplje i često zahtijevaju naknadno očvršćivanje pri povišenoj temperaturi. Naknadno očvršćivanje provodi se nekoliko sati pri temperaturama u blizini staklišta. Jedna od grana industrije gdje se polimerni kompoziti uvelike koriste je mala brodogradnja. Brodovi su izloženi morskoj vodi, koja je medij koji predstavlja izazov i tradicionalnima materijalima. Ukratko, dijelovi brodova poput trupa i propelera su kroz svoj životni vijek izloženi zahtjevnim okolišnim uvjetima te se iz tog razloga postavlja novi put razvoja materijala koji će izdržavati u nametnutim uvjetima, koji će biti lagani i otporni na koroziju, a posjedovati potrebna mehanička svojstva. Kompoziti ojačani prirodnim vlaknima predstavljaju potencijalni materijal kao odgovor na spomenute zahtjeve [3]. Ipak, zbog njihove osjetljivosti na okolišne uvjete, pri izboru materijala treba provesti analizu utjecaja medija kojima će biti izloženi na svojstva kompozita.

Ovaj rad je uvod u istraživanja kompozita od epoksidne smole ojačane lanenim vlaknima za potrebe male brodogradnje. U radu je analiziran utjecaj morske vode i povišene temperature na mehanička svojstva epoksidne smole ojačane lanenim vlaknima.

# 2. PRIRODNA VLAKNA KAO OJAČALO U KOMPOZITIMA

Prirodna vlakna mogu poslužiti kao alternativa sintetskim vlaknima s obzirom na to kako se radi o obnovljivim materijalima dobrih mehaničkih svojstava, niske gustoće i prihvatljive cijene, i to u prvom redu kao zamjena za staklena vlakna u polimernim kompozitima. Kad se koriste kao ojačala biopolimernim matricama radi se o biokompozitu koji je biorazgradiv, no ne posjeduje zadovoljavajuća mehanička svojstva. Prirodna vlakna mogu se dodati plastomernoj ili duromernoj matrici kako bi se dobio kompozit zadovoljavajućih mehaničkih svojstava i kod kojeg se komponente lakše razdvajaju, s ciljem lakše oporabe. Iako je navedeno kako su prirodna vlakna cjenovno pristupačnija, određeni procesi kojima se otklanjaju nedostaci njihove prirode mogu dovesti do povećanja troškova. U prvom redu su to procesi poboljšavanja interakcije prirodnih vlakana s matricom, s obzirom na njihovu hidrofilnu prirodu. Površinska obrada vlakana je neizbježan postupak optimiranja kako bi se postigla svojstva i usporedivost sa staklenim vlaknima. Cijena prirodnih vlakana ovisi o uspjehu usjeva te o izvedivosti tj. problematici vezanoj uz njihov transport, skladištenje i proizvodnju. Svojstva kompozita i ponašanje u radnim uvjetima prije svega ovise o svojstvima prirodnih vlakana i njihovih ograničenja. [4]

## 2.1. Struktura prirodnih vlakana

Za razliku od tradicionalnih vlakana poput staklenih, ugljičnih i aramidnih, svojstva prirodnih vlakana variraju ovisno o tome da li su vlakna uzeta iz stabljike ili lista biljke, o kvaliteti same biljke i uvjeta njezinog rasta, starosti biljke i predkondicioniranju. Prirodna vlakna su po prirodi lignocelulozna, što znači da s obzirom na podrijetlo spadaju u kategoriju obnovljivih materijala. Prirodna vlakna biljnog podrijetla se najvećim dijelom sastoje od celuloznih vlakana umotanih u matricu lignina. Svako vlakno strukturno ima primarnu staničnu stijenku i tri sekundarne stanične stijenke. Debljina srednje stanične stijenke definira mehanička svojstva vlakna, a sastoji se od niza helikoidalno namotanih mikrovlakana sačinjenih od celuloznih molekula. Svaka stijenka se sastoji od tri osnovne komponente: celuloze, hemiceluloze i lignina. Pektini, ulja i vosak su ostale komponente koje čine vlakno. Nadalje, vlakna su šuplja, za razliku od sintetskih. Celuloza je prirodni polimer kod kojeg se svaka ponavljajuća jedinica sastoji od tri hidroksilne grupe i predstavlja najvažniji element prirodnih vlakana. Hidroksilne grupe su

međusobno vezane vodikovim vezama, ali i s hidroksilnim grupama ostalih makromolekula celuloze. Sva prirodna vlakna su po svojoj prirodi hidrofilna, a udio vlage se kreće od 8-12,6%. [1]

Kod biljaka celuloza je u obliku kristalno namotanih mikrovlakana uzduž cijelog vlakna. Djelomično je otporna na lužine i utjecaj kisika, ali je podložna razgradnji pod utjecajem kiselina. Hemiceluloza je niskomolekulski polisaharid koji predstavlja matricu u kojoj se nalaze celulozna mikrovlakna i dio je stanične ćelije vlakna. Hemiceluloza je hidrofilne prirode te se hidrolizira pod utjecajem razrijeđenih kiselina i lužina. Pektin je heteropolisaharid i biljci daje žilavost. Ulja i vosak se nalaze na površini vlakna te mu pružaju zaštitu. [4]

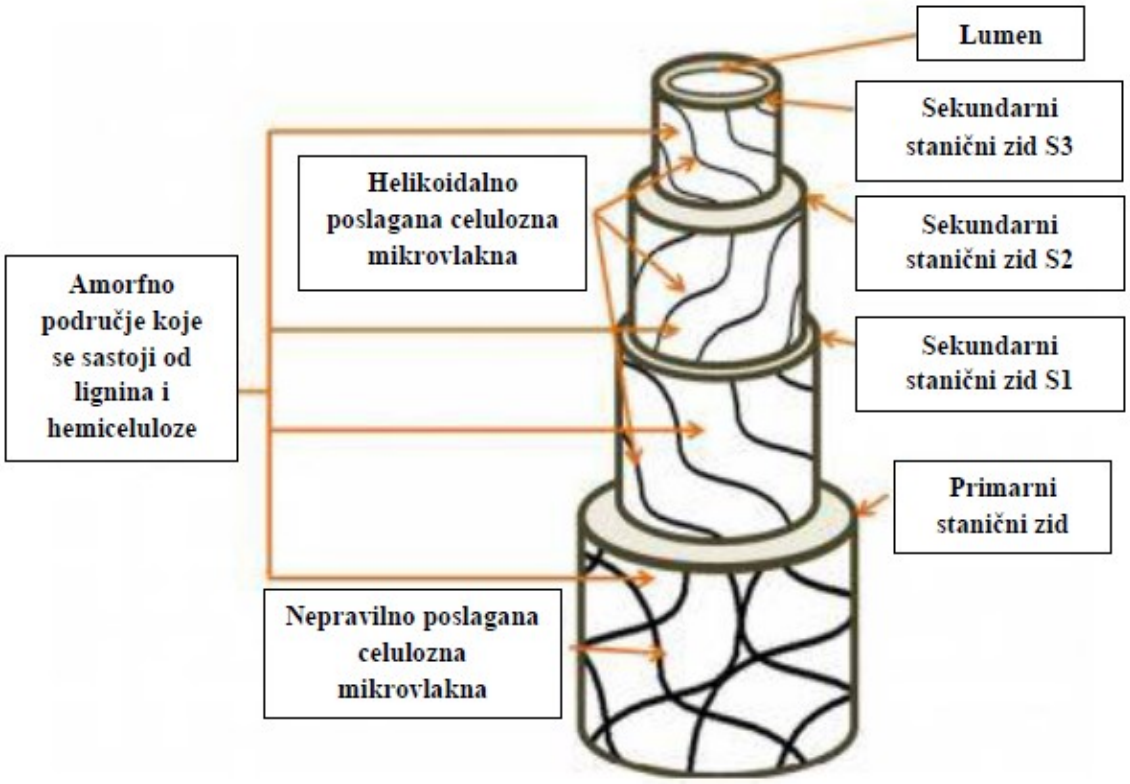
Lignin je fenolni spoj uglavnom otporan na mikrobiološku degradaciju, a točan kemijski sastav je i dalje nepoznat. Glavni uzrok tome jest što još uvijek nije poznato kako lignin razdvojiti u početnom stanju. Visok udio ugljika i nizak udio vodika ukazuju kako se radi o nezasićenom i aromatskom elementu, koji biljci daje krutost. Prilikom sinteze u staničnim stijenkama, polisaharidi (celuloza i hemiceluloza) nastaju prvi, a ostalo se popunjava ligninom. Ovaj proces se naziva lignifikacija i uzrokuje ukrućivanje stanične stijenke. Drugim riječima lignin predstavlja matricu u koju su umotana celulozna mikrovlakna. Iako je točan model veze lignina s celulozom i hemicelulozom nepoznat, smatra se kako je lignin s navedenim elementima povezan dvjema vrstama veza; jedna je osjetljiva na lužine, a druga otporna. Prva veza je esterske vrste, postignuta vezom između hidrokslinih skupina lignina i karboksila hemiceluloze, dok je druga eterskog tima, vezom između hidroksilnih skupina lignina i celuloze. Kemijska struktura prirodnih vlakana je ista, neovisno o vrsti biljke, no stupanj polimerizacije varira, a time i mehanička svojstva vlakna. Vlaka iz stabljike biljke imaju najveći stupanj polimerizacije. [1]

Tablicom 1 dan je pregled kemijskih sastava za neke od prirodnih vlakana pri čemu je vidljivo kako sastav kemijskih konstituenata varira u ovisnosti o vrsti vlakna. Također, vidljivo je kako kokos posjeduje najmanji udio celuloze, ali najveći udio lignina.

**Tablica 1. Kemijski sastav nekih prirodnih vlakana [1]**

| Vrsta vlakna | Celuloza (maseni udio, %) | Lignin | Hemiceluloza | Pektin | Vosak | Kut mikrovlakna, ° | Udio vlage, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Juta (stabljični dio)** | 61-71,5 | 12-13 | 13,6-20,4 | 0,2 | 0,5 | 8 | 12,6 |
| **Lan** | 71 | 2,2 | 18,6-20,6 | 2,3 | 1,7 | 10 | 10 |
| **Konoplja** | 70,2-74,4 | 3,7-5,7 | 17,9-22,4 | 0,9 | 0,8 | 6,2 | 10,8 |
| **Ramija** | 68,6-76,2 | 0,6-0,7 | 13,1-16,7 | 1,9 | 0,3 | 7,5 | 8 |
| **Kenaf** | 31-39 | 15-19 | 21,5 | / | / | / | / |
| **Sisal-konoplja** | 67-78 | 8-11 | 10-14,2 | 10 | 2 | 20 | 11 |
| **Heneken** | 77,6 | 13,1 | 4-8 | / | / | / | / |
| **Voćni kokos** | 36-43 | 41-45 | 0,15-0,25 | 3-4 | / | 41-45 | 8 |

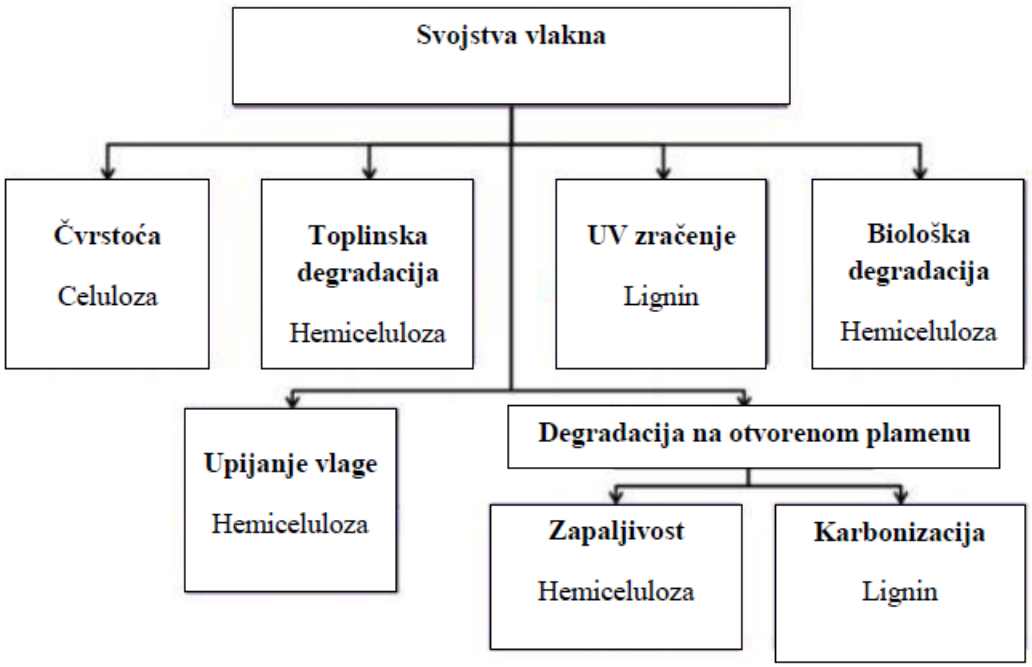
Na Slici 1 dan je shematski prikaz strukture prirodnih vlakana.




**Slika 1. Shematski prikaz strukture prirodnog vlakna [4]**

## 2.2. Svojstva prirodnih vlakana

Čimbenici koji utječu na svojstva prirodnog vlakna su: struktura, kut mikrovlakna, veličina ćelija, greške i kemijski sastav. Kut mikrovlakna je kut između uzdužne osi prirodnog vlakna i mikrovlakna u promjeru od 10-30 nm. Kut mikrovlakna utječe na mehanička svojstva prirodnog vlakna tako da manji kut uzrokuje povećanje čvrstoće i krutosti vlakna, dok se većim kutevima dobiva viša duktilnost vlakna. Vlakna boljih mehaničkih svojstava općenito posjeduju visok udio celuloze visokog stupnja polimerizacije i nižih vrijednosti kuta mikrovlakana. Nadalje, unutar vlakna se mogu javiti i greške u mikrostrukturi, u vidu poroznosti što dovodi do toga da je vlakno podložnije upijanju vlage iz okoline. Ovakve greške su većinom zastupljene kod biljaka koje rastu u vlažnim područjima. [4]
Slikom 2 dan je pregled kako koji strukturni element utječe na pojedino svojstvo vlakna.




**Slika 2. Utjecaj strukturnih elemenata na svojstva vlakna [4]**

Nadalje, prirodna vlakna pokazuju veliku devijaciju u pogledu promjera vlakna u uzdužnom smjeru. Modul elastičnosti vlakna se smanjuje s povećanjem promjera [1].
Svojstva poput gustoće, električnog otpora, rastezne čvrstoće, toplinskih svojstava itd. ovise o strukturi i kemijskom sastavu vlakana. Tablica 2 daje pregled mehaničkih svojstava nekih prirodnih vlakana.

Vlakna s nižim udjelom celuloze posjedovat će niže vrijednosti rasteznih čvrstoća. Analogno tome, visoke vrijednosti rastezne čvrstoće lana se mogu pripisati visokom udjelu celuloze i malom kutu mikrovlakna. No, ovo nije najpreciznji pokazatelj s obzirom na kompleksnost strukture vlakna. Udio lignina utječe na izgled strukture, svojstva i morfologiju vlakna, dok voskovi utječu na otpornost prema upijanju vlage te adhezijska svojstva [1].

**Tablica 2. Usporedni prikaz svojstava nekih prirodnih i sintetskih vlakana [1]**

| Vrsta vlakna | Gustoća, g/cm$^3$ | Rastezna čvrstoća $R_m$, MPa | Youngov modul elastičnosti $E$, GPa | Istezanje do pucanja $\varepsilon$, % |
|---|---|---|---|---|
| Pamuk | 1,5-1,6 | 287-800 | 5,5-12,6 | 7-8 |
| Juta | 1,3-1,45 | 393-773 | 13-26,5 | 1,16-1,5 |
| Lan | 1,5 | 345-1100 | 27,6 | 2,7-3,2 |
| Ramija | 1,5 | 400-938 | 61,4-128 | 1,2-3,8 |
| Konoplja | 1,45 | 468-640 | 9,4-22 | 3-7 |
| E-staklo | 2,5 | 2000-3500 | 70 | 2,5 |
| Aramidno | 1,4 | 3000-3150 | 63-67 | 3,3-3,7 |
| Ugljično | 1,7 | 4000 | 230-240 | 1,4-1,8 |

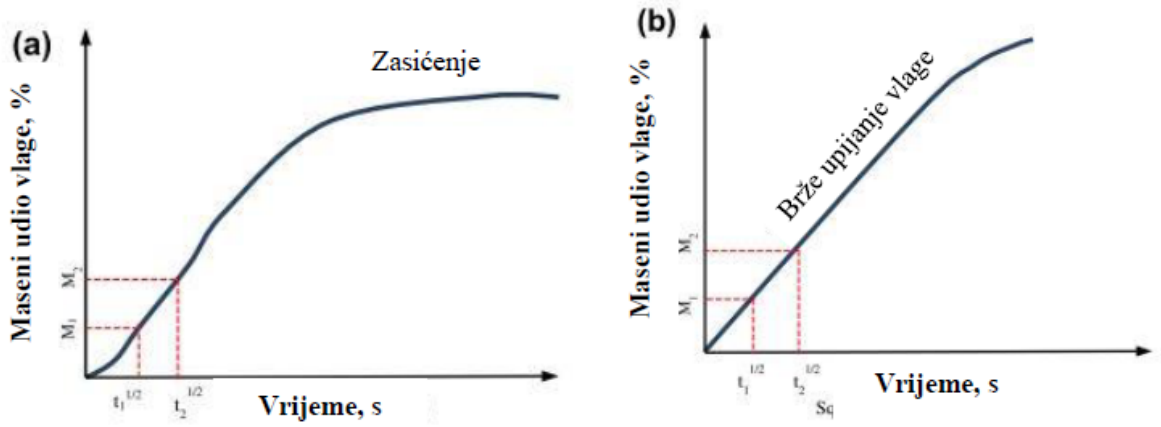
## 2.3. Degradacija svojstava prirodnih vlakana

Prirodna vlakna, odnosno lignocelulozna vlakna, su podložna biološkoj degradaciji s obzirom na to kako mikroorganizmi napadaju polimerne lance ugljikohidrata, odnosno hemicelulozu u staničnim stijenkama. Ti mikroorganizmi enzimima hidroliziraju polimerne lance u probavljive jedinice. Biodegradacija celuloze oslabljuje staničnu stijenku jer kristalasta struktura celuloze daje čvrstoću vlaknu. Analogno tome, degradacijom celuloze, dolazi do snižavanja čvrstoće. Nadalje, degradacija uslijed ultraljubičastog zračenja se događa kada je vlakno izloženo suncu. Ovo zračenje u prvom redu utječe na lignin, čime dolazi do promjene u boji vlakana (površina postaje bogatija celulozom, a osiromašena udjelom lignina). Celuloza je otpornija na zračenje u odnosu na lignin. No za razliku od lignina, hemiceluloza i celuloza su podložnije toplinskoj degradaciji. Lignin dovodi do formiranja karboniziranog sloja koji štiti preostali dio vlakna od toplinske degradacije. Uz to, prirodna vlakna su podložna upijanju vlage iz okoline što dovodi do promjena dimenzija vlakna, jer stanična stijenka sadrži hidroksilne i ostale grupe koje uslijed vodikovih veza privlače vlagu. [1]

### *2.3.1. Utjecaj vlage*

Polimerni kompoziti su podložni upijanju vlage iz okoline, posebice polimerni kompoziti ojačani prirodnim vlaknima. Upijanje vlage negativno utječe na povezanost vlakna i matrice, pri čemu slabe svojstva uslijed pogoršavanja prijenosa opterećenja između navedenih komponenata. Upijanje vlage uzrokuje promjenu dimenzija prirodnih vlakana, bubrenja ili delaminacije, što doprinosi slabljenju mehaničkih svojstava. Osim toga površina vlažnog vlakna razlikuje se od suhog u pogledu poroznosti. Javljaju se mikropukotine i pucaju veze s matricom lokalno na mjestima gdje je nastupilo upijanje vlage. Na razmjer upijanja vlage ponajviše utječe hemiceluloza. Što je viši udio hemiceluloze, upijanje vlage se događa u većoj mjeri. Vlakna veće poroznosti upijaju više vlage, što utječe na stupanj kristalnosti, orijentaciju kristala, rasteznu čvrstoću, pojavu bubrenja itd. [4]

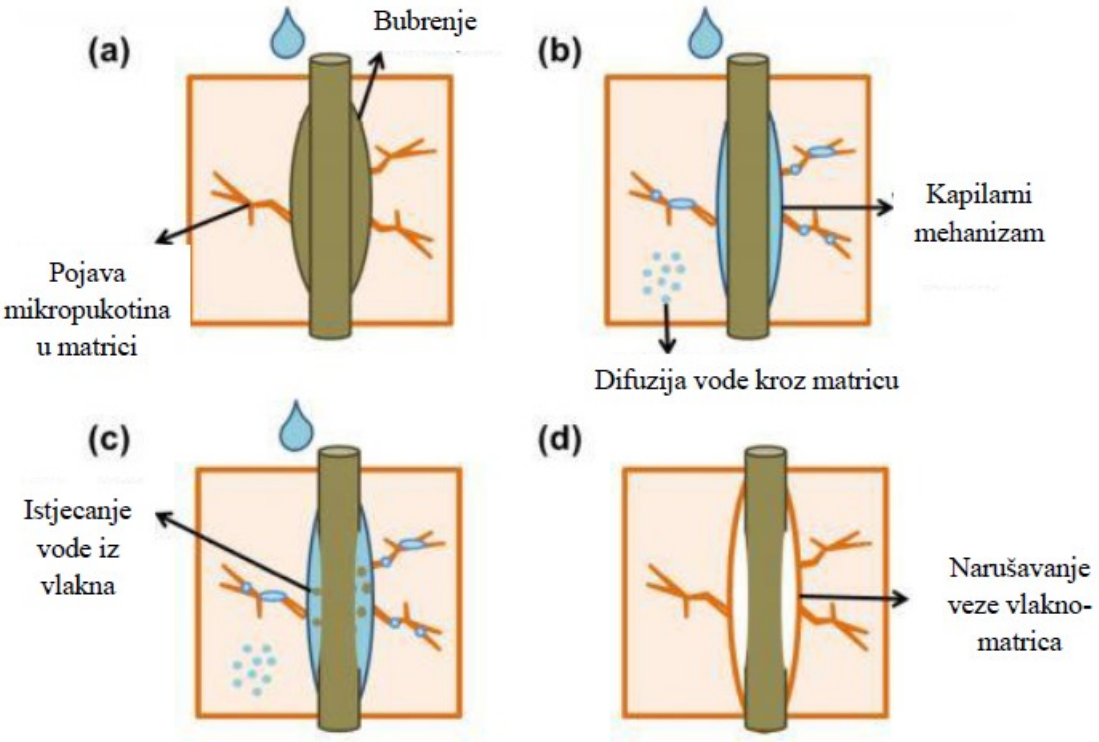
Uz to, vlaga dovodi do snižavanja otpornosti na biodegradaciju. Upijanje vlage, pri sobnoj temperaturi, slijedi Fickov zakon, pri čemu je upijanje u početnom stadiju linearno, a nakon nekog vremena dolazi do zasićenja. Zagrijavanjem dolazi do bržeg upijanja vlage i brže pojave zasićenja. Koeficijent difuzije opisuje sposobnost gibanja medija kroz polimerne segmente. Na Slici 3 dan je prikaz tipičnih krivulja difuzije. [4]




**Slika 3. Upijanje vlage; a) Fickov zakon upijanja vlage pri sobnoj temperaturi, b) upijanje vlage pri povišenoj temperaturi [4]**

Upijena vlaga u kompozitu se može podijeliti na slobodnu i vezanu. Vezana vlaga je u obliku molekula vode povezane polarnim skupinama polimera matrice, dok je slobodna voda disperzirana unutar praznina te se može slobodno kretati. Po upijanju vlage, voda se veže na hidrofilne skupine vlakna putem vodikovih veza što dovodi do slabljenja adhezijskih veza s matricom. Bubrenjem vlakna dolazi do stvaranja mikropukotina na mjestu matrice koja

okružuje vlakno te se time ostvaruju uvjeti za daljnje transportiranje vlage uslijed pojave kapilarnosti [Slika 4, a i b]. Iz vlakna počinje istjecati voda čime se narušava veza između vlakna i matrice; stvaranje džepova osmotskog tlaka stvara naprezanje uslijed kojeg se matrica tlačno deformira [Slika 4, c)]. Nakon nekog vremena započinje biodegradacija vlakna te se ono stanjuje, sve dok se u potpunosti ne naruši veza između vlakna i matrice [Slika 4, d)]. [4]




**Slika 4. Shematski prikaz mehanizma upijanja vlage [4]**

Provedena istraživanja ukazuju kako različiti udio vlakana u matrici može poboljšati ili narušiti svojstva matrice. Npr. kompoziti cementne matrice ojačane vlaknima konoplje (Sisal) pokazuju veće skupljanje uslijed sušenja. Skupljanje cementne matrice u prvom redu ovisi o stupnju poroznosti, obliku i kapilarnom mehanizmu, čime se može zaključiti kao povećanjem udjela vlakana dolazi do povećanja poroznosti matrice, a time se ostvaruje povećanje ukupnog mogućeg volumena koji se može napuniti vodom. Nadalje kompoziti s PBS (polibutilen-sukcinatnom matricom, eng. *Poly-Butylene Succinate*) ojačanom vlaknima bambusa, povećanjem udjela ojačala, pokazuju slabljenje mehaničkih svojstava unatoč činjenici kako PBS upija do otprilike samo 1% vode. Uz to, na primjeru kompozita PP (polipropilen) matrice ojačane vlaknima Sisala može se uočiti kako koeficijent difuzije raste analogno povećanju udjela ojačala, a time uslijed upijanja vlage, dolazi do snižavanja rastezne i savojne čvrstoće

kompozita uz povećanje udjela ojačala. Nadalje, istraživanja ukazuju kako se starenjem prirodnih vlakana može smanjiti podložnost upijanja vlage. [4]

U pogledu mehaničkih svojstava, mokra pletiva prirodnih vlakana pokazuju više vrijednosti rastezne čvrstoće i istezanja do pucanja za razliku od suhih. Smatra se kako je navedeno posljedica upijanja vlage u vlaknu, što je utjecalo na stupanj kristalnosti i orijentaciju kristala unutar vlakna. Također, vidljive su više vrijednosti istezanja, s obzirom na to da molekule vode djeluju kao lubrikant te je vlaknima olakšano gibanje uslijed narinutog vanjskog naprezanja. [5]

Istraživanja polimera ojačanih bambusovim vlaknima, nakon izlaganja vodi pri 25 °C došlo je do degradacije mehaničkih svojstava u pogledu rastezne čvrstoće i modula elastičnosti. Dužim izlaganjem u vodi, svojstva su sve lošija zbog degradacije matrice, narušavanja veze između komponenata, te degradacije vlakana. Voda djeluje kao omekšavalo, snižavajući modul elastičnosti [6].

Kompozitima s višim udjelima vlakana kada su izložena vodi, uglavnom slabe mehanička svojstva. Međutim, u nekim slučajevima, pri određenim vrijednostima udjela prirodnih vlakana, može se primijetiti porast rastezne čvrstoće mokrih uzoraka u odnosu na suhe. Ovo može biti posljedica bubrenja vlakana, čime dolazi do popunjavanja praznina između vlakna i matrice, a time i porasta vrijednosti mehaničkih svojstava kompozita. [4]

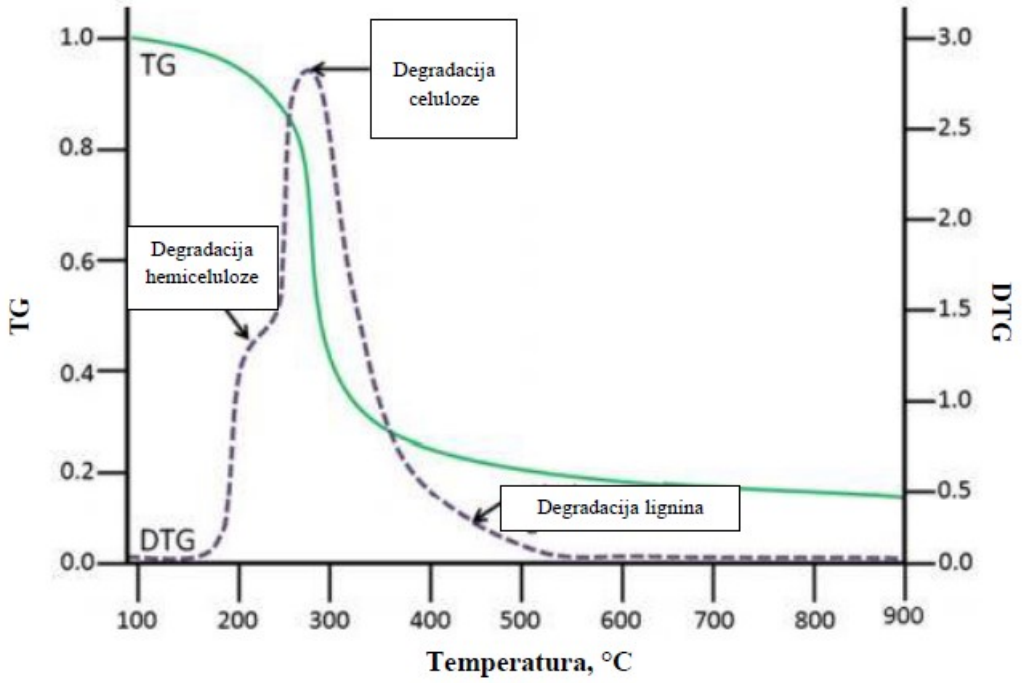
Prema tome, vrijednosti mehaničkih svojstava kompozita ojačanih prirodnih vlakana opadaju prilikom izlaganja vlazi, a utjecaj je veći povećanjem udjela vlakana. Utjecaj u prvom redu ovisi o vrsti vlakna, njegovom volumenu i duljini.

### *2.3.2. Otpornost na utjecaj topline*

Kod prirodnih vlakana, otpornost prema utjecaju topline ovisi o kemijskom sastavu vlakna. U pogledu strukturnih komponenti, viši udio celuloze smanjuje otpornost prema zapaljivosti, dok lignin utječe na stvaranje karboniziranih dijelova. U pogledu mikrostrukture, viši stupanj kristalnosti i niži stupanj polimerizacije povećavaju otpornost prema zapaljivosti. Nastanak karboniziranih dijelova djeluje sprječava daljnju degradaciju uslijed topline. Termogravimetrijska analiza (TGA, eng. *Thermogravimetric Analysis*) se koristi kod proučavanja toplinske stabilnosti prirodnih vlakana. Tipične krivulje TGA za uzorke izložene toplinskoj degradaciji u početnom stadiju pokazuju gubitak mase, potom ubrzani pad mase u uskom intervalu i konačno ravnanje po iskorištenju reaktanta. Izgled krivulje ovisi o kinetičkim čimbenicima pirolize kao što su faktor frekvencije i aktivacijska energija, dok dobivene

vrijednosti ovise o atmosferi ispitivanja, masi uzorka, obliku uzorka i brzini zagrijavanja. U teoriji, kod diferencijalne toplinske analize (DTA, eng. *Differential Thermal Analysis*), kada nastupi reakcija, promjena u uzorku je vidljiva defleksijom TGA ili DTG krivulje. Derivativna termogravimetrija (DTG, eng. *Derivative Thermogravimetry*) je vrsta toplinske analize kod koje se promjena mase uzorka uslijed zagrijavanja uspoređuje s temperaturom zagrijavanja. Drugim riječima TGA i DTG krivuljama se određuje promjena mase uzorka kako bi se identificirala degradacija materijala pri nekoj temperaturi. [4]

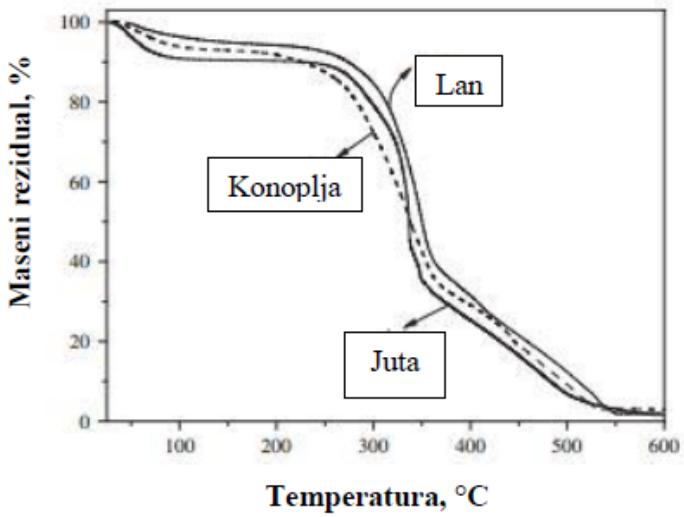
Tipične krivulje toplinske degradacije prirodnih vlakana vidljive su na Slici 5.



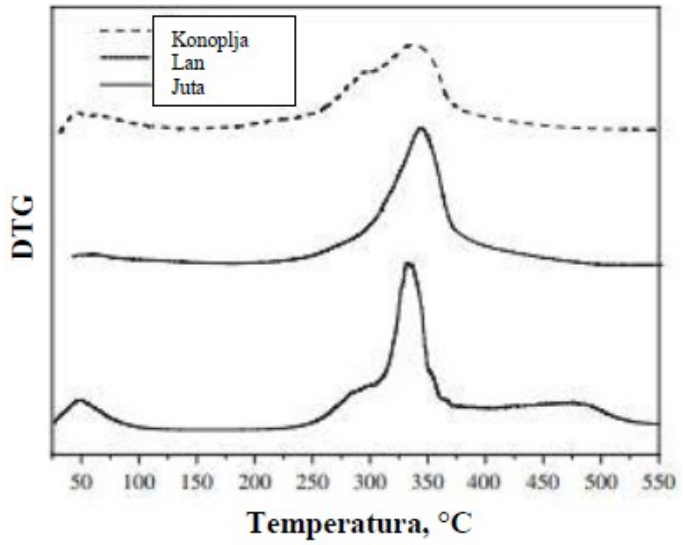

**Slika 5. Tipične TGA i DTG krivulje toplinske degradacije prirodnih vlakana [4]**

Toplinska degradacija prirodnih vlakana odvija se kroz dva glavna koraka. Prvi korak uključuje toplinsku depolimerizaciju hemiceluloze i cijepanje glikozidnih veza celuloze, dok drugi uključuje razgradnju α-celuloze. Razgradnja lignina se odvija unutar temperaturnog intervala 200-500 °C. Na Slici 6 je prikazana TGA krivulja za vlakna konoplje, jute i lana.

Kao što je vidljivo iz Slike 6, razgradnja vlakna konoplje započinje na približno 215 °C zbog degradacije lignina. Najveći stupanj razgradnje je za vrijeme degradacije α-celuloze pri 340 °C. Degradacija hemiceluloze se pojavljuje pri 290 °C. Vlakna jute degradiraju otprilike isto kao i vlakna konoplje, s time da razgradnja lignina nije jasno vidljiva. Lanena vlakna degradiraju pri nešto višim temperaturama, pri čemu je glavni vrh krivulje pri 345 °C, a pri 285 °C je vidljiva razgradnja hemiceluloze [Slika 7]. [7]




**Slika 6. TGA krivulje za neka prirodna vlakna [7]**




**Slika 7. DTG krivulje za neka prirodna vlakna [7]**

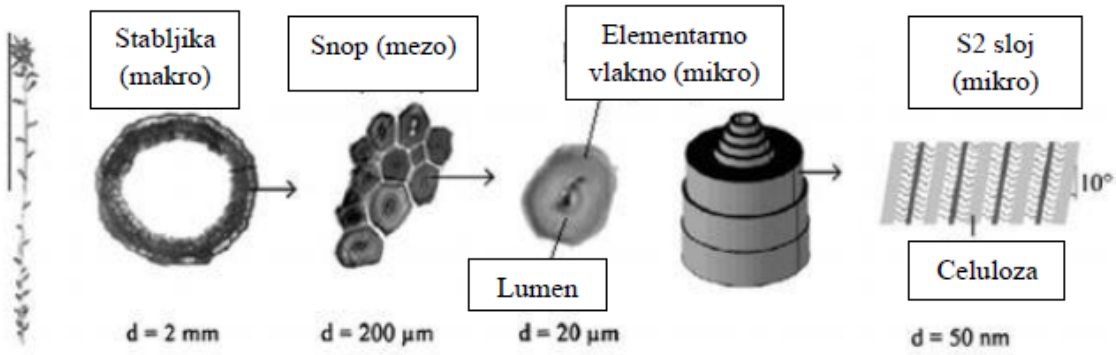
Bolja toplinska stabilnost lanenih vlakana se može pripisati njihovom udjelu lignina. Tijekom toplinske razgradnje lignina, dolazi do pucanja relativno slabih veza, dok se pucanje jačih veza aromatskih prstenova događa pri višoj temperaturi. [7]

TGA krivuljama se također mogu analizirati i ponašanja kompozita. Interval degradacije kompozita ojačanih prirodnim vlaknima se preklapa s temperaturama obrade plastomernih matrica. Temperatura je glavni čimbenik dimenzijske stabilnosti kompozita ojačanih prirodnim vlaknima s obzirom na to kako izravno utječe na toplinsko rastezanje i skupljanje, ali i na gradijent upijanje vlage koja dovodi do bubrenja kompozita. Kod nekih kompozita na bazi

polietilena tijekom toplinske degradacije dolazi do oksidacije što dovodi do bolje adhezije između vlakna i matrice. [4]

# 3. LANENA VLAKNA KAO OJAČALO U KOMPOZITIMA

Lanena vlakna dobivaju se iz stabljike biljke. Spadaju u grupu celuloznih polimera, kao i pamuk, no struktura im je uređenija zbog čega su čvršća, oštrija i kruća na dodir. Biljka lana raste do 90 cm u vis, a lanena vlakna se nalaze uzduž cijele stabljike, pri čemu im je promjer 12-16 μm. Na makroskopskoj razini, stabljika se sastoji od kole, folema, ksilema i središnje praznine. Na mezoskopskoj razini, stabljika se sastoji od 10 do 40 vlakana međusobno povezanih pektinom. Na mikroskopskoj razini, strukturno, svako vlakno se sastoji od koncentrično poredanih staničnih stijenki, različitih debljina i rasporeda konstitutivnih elemenata. U samom središtu vlakna nalazi se mali otvor, koji se naziva lumen i služi za transport vode kroz biljku. Primarni stanični zid svega je 0,2 μm debljine i obavija sekundarni stanični zid koji je puno deblji te vlaknu daje čvrstoću i zatvara lumen. Svaki sloj se sastoji od međusobno paralelnih celuloznih mikrovlakana. Mikrovlakna su pod određenim kutem. Na nano razini mikrovlakna se sastoje od celuloznih lanaca (kristalno područje) umotanih u amorfnu matricu pektina i hemiceluloze. Navedena mikrovlakna čine otprilike 70% ukupne mase lanenog vlakna. Opisano je prikazano Slikom 8. [8]




**Slika 8. Struktura lana na različitim razinama [8]**

U različitim udjelima, glavni konstituenti koji čine lanena vlakna su celuloza, hemiceluloza, lignin, vosak i pektin. Celuloza, lignin i hemiceluloza su konstituenti koji vlaknu određuju mehanička svojstva. Zbog toga što je celuloza kristalasti polisaharid sačinjen od mnoštva hidroksilnih grupa, hidrofilne je prirode i ne postiže najbolje veze s hidrofobnim matricama, a uz to sklon je upijanju vlage iz okoline. Zbog visokog udjela celuloze kao strukturnog konstituenta, lanena vlakna su pogodna za korištenje kao ojačala u kompozitima. Udio konstituenata u lanenim vlaknima varira, a to ovisi o vrsti lana, agrikulturnim karakteristikama

kao što je kvaliteta tla, uvjeti rasta, starost biljke itd. U konačnici, svi navedeni čimbenici utječu na završna svojstva lanenih vlakana. [8]

Tablicom 3 prikazan je kemijski sastav lanenih vlakana prema istraživanjima različitih autora.

**Tablica 3. Kemijski sastav lanenih vlakana [8]**

| **1.** | **Celuloza, %** | **Hemiceluloza, %** | **Pektin, %** | **Lignin, %** | **Vosak, %** | **Udio vlage, wt.%** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **2.** | 54,1 | 16,7 | 1,8 | 2 | 1,5 | 10 |
| **3.** | 67 | 11 | / | 2 | / | / |
| **4.** | 73,8 | 13,7 | / | 2,9 | / | 7,9 |
| **5.** | 62-72 | 18,6-20,6 | 2,3 | 2-5 | 1,5-1,7 | 8-12 |
| **6.** | 71-75 | 18,6-20,6 | 2,2 | 2,2 | 1,7 | 10 |

Lanena vlakna relativno su niske gustoće (1,5 g/$cm^3$) te relativno visokih vrijednosti rastezne čvrstoće (do 1500 MPa) i modula elastičnosti (do 90 GPa). S obzirom na svojstva, koja su usporediva tradicionalno korištenim sintetskim vlaknima stakla (E-staklo), mogući su alternativni kandidat ojačala u polimernim kompozitima, a uz to su ekološki prihvatljiva opcija. Nažalost, vrijednosti mehaničkih svojstava se dosta rasipaju što je posljedica različitosti svojstava od bilje do biljke, iako su uzgojene na istoj lokaciji. [9]

### 3.1. Rastezna čvrstoća

U pogledu mehaničkih svojstava, rastezna čvrstoća i deformacija na vlak predstavljaju jedno od najvažnijih karakteristika lanenih vlakana kao ojačala u polimernim kompozitima. Vrijednosti rastezna čvrstoća i deformacija varirat će od vlakna do vlakna čak i u slučajevima kada su vlakna uzeta iz istog uzgoja biljaka, biljaka uzgojenih na istoj mikro lokaciji. [9]

Slikom 9 dan je primjer σ-ε dijagrama za elementarno laneno vlakno.




**Slika 9. σ-ε dijagram za elementarno laneno vlakno [9]**

Dijagram je rezultat istraživanja K. Charlet et al. (2009) *Tensile deformation of a flax fiber*, pri čemu je test proveden na pet uzoraka na MTS kidalici pod opterećenjem 2 N. Raspon mjerenja deformacije je postavljen na 10 mm, a brzina opterećenja je iznosila 1 mm/min.

Iz prikazanog mogu se uočiti tri intervala ponašanja. Prvi je linearni dio do otprilike 0,3% deformacije, drugi nelinearni dio u intervalu 0,3-1,5 % deformacije i treći, linearni dio od 1,5% deformacije pa sve do pucanja vlakna. Struktura lanenih vlakana može pomoći objasniti ovakvo ponašanje. Prvi dio može se dovesti u korelaciju s globalnim naprezanjem vlakna, koje opterećuje sve stanične stijenke vlakna. Nelinearni dio se može okarakterizirati kao elastično-visko-plastično deformiranje vlakna, u prvom redu misleći na deformaciju S2 stanične stijenke. Ova deformacije je najvjerojatnije posljedica preslagivanja amorfnog područja u stijenci koja se uglavnom sastoji od pektina i hemiceluloze, a koja je posljedica izduljivanja celuloznih mikrovlakana sljedeći smjer naprezanja (mijenja se kut mikrovlakana). Posljednji, elastični dio krivulje posljedica je elastične reakcije mikrovlakana celuloze uslijed narinutog naprezanja. [9]

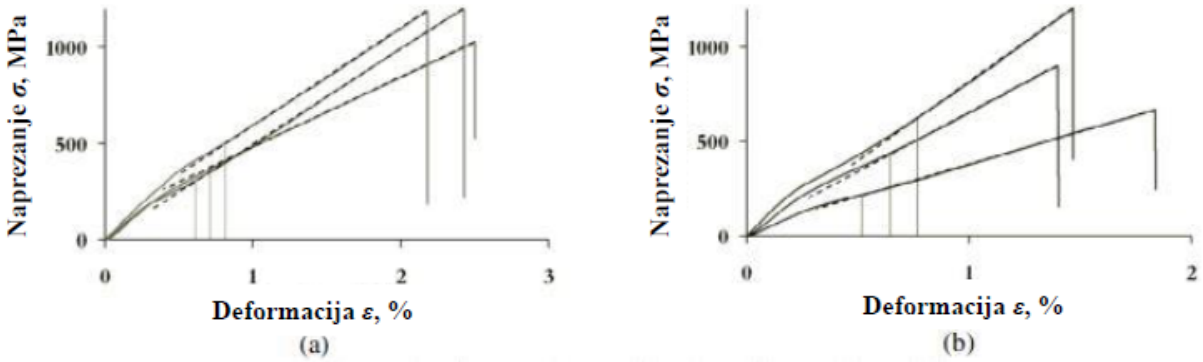
Koristeći izraz, K. Charlet et al.:

$$\varepsilon = ln\left(1+\frac{\Delta L}{L_0}\right) = -ln(cos\alpha) \qquad (1)$$

gdje je:

| | | |
|---|---|---|
| ε | | deformacija |
| ΔL | mm | produljenje uzorka |
| $L_o$ | mm | početna duljina uzorka |
| α | ° | kut mikrovlakana |

zaključuje kako dobiveni kutevi mikrovlakana (9,6° ± 2,5°, pri deformaciji 1,4%) odgovaraju onima koji se spominju u većini literatura. Također, na provedenom ispitivanju elementarnih vlakana konoplje (a) i ramija (b), pod istim uvjetima, dobiveni su sljedeće vrijednosti prikazane Slikom 10. Pri tome su dobivene vrijednosti kuta mikrovlakana 6,9°±0,8° (pri deformaciji 0,73%) za konoplju i 6,4°±1,2° (pri deformaciji 0,065%) za ramiju.




**Slika 10. σ-ε dijagram za elementarna vlakna konoplje i ramije [9]**

Prema tome, može se zaključiti kako kut mikrovlakana izravno utječe na ponašanje vlakna i njihovu deformaciju pri narinutom naprezanju. Manji kut mikrovlakna pomiče početak linearne deformacije lijevo na osi apscisa.

Nadalje, mehanička svojstva lanenih vlakana uvelike ovise o raznim čimbenicima poput uvjeta rasta biljke, postupak izdvajanja vlakana iz biljke, uvjeti skladištenja i transportiranja te površinska obrada vlakana. Vlakna će pokazivati različita svojstva ovisno o podvrsti biljke, načinu kultiviranja, geografskoj lokaciji biljke, lokaciji vlakna u biljci, klimatskim uvjetima rasta itd. Također, relativna vlažnost zraka, duljina vlakna, mikrostruktura, kemijski sastav, greške u strukturi, utječu na mehanička svojstva lanenih vlakana. S obzirom na to da su lanena vlakna hidrofilne prirode, modul elastičnosti uvelike ovisi o relativnoj vlažnosti zraka. Modul elastičnosti pada s porastom relativne vlažnosti i to s porastom relativne vlažnosti s 30% na 90% za prosječno 35,4% [8].

Jedan od načina poboljšavanja otpornosti prema vlazi predstavlja proces modifikacije Duralin. Duralin se provodi tako da se izdvojene stabljike lana tretiraju u parnom ili vodenom stanju pri temperaturi od 160 °C u autoklavi u trajanju od 30 minuta, nakon čega slijedi sušenje i zagrijavanje na temperaturu od 150 °C uz držanje od 2 h. [8]
Vlakna obrađena Duralin tretiranjem pokazala su veću otpornost prema upijanju vlage u odnosu na neobrađena vlakna [Tablica 4]. Uz to, uočene su više vrijednosti rasteznih čvrstoća uz manje rasipanje podataka. Dobiveni rezultati prikazani su Tablicom 5.

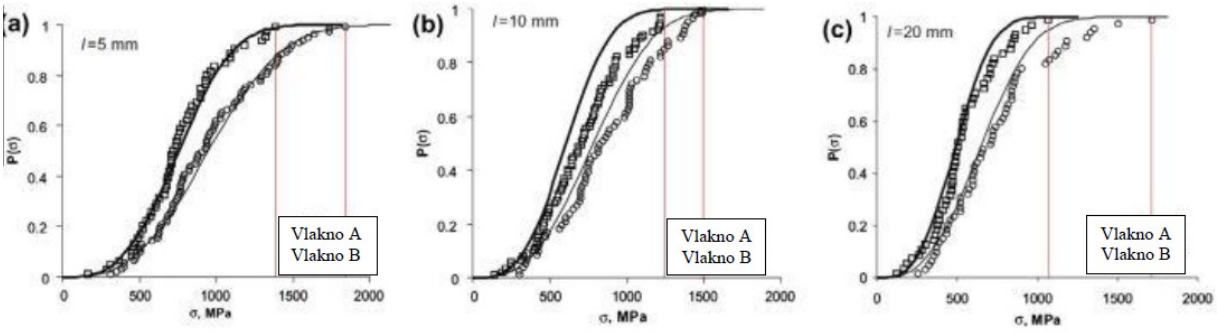
**Tablica 4. Prosječno upijanje vlage lanenih vlakna pri različitim vrijednostima relativne vlažnosti [10]**

| | Udio vlage u vlaknu, % | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Relativna vlažnost, %** | 20 | 66 | 93 | 100 |
| **Netretirani lan** | 3,61 | 15,03 | 24 | 42,58 |
| **Duralin** | 2,7 | 10,76 | 9 | 14,33 |

**Tablica 5. Srednje vrijednosti rasteznih čvrstoća u uvjetima vlage [10]**

| **Relativna vlažnost, %** | **Vlakno** | **Duljina vlakna, mm** | **Srednja rastezna čvrstoća $R_m$, MPa** | **Standardna devijacija, MPa** |
|---|---|---|---|---|
| 30 | Netretirano | 3,5 | 677 | 425 |
| | Duralin | | 809 | 134 |
| 66 | Netretirano | 3,5 | 799 | 398 |
| | Duralin | | 1080 | 368 |
| 90 | Netretirano | 3,5 | 818 | 318 |
| | Duralin | | 642 | 344 |
| 30 | Netretirano | 8 | 619 | 461 |
| | Duralin | | 651 | 176 |
| 66 | Netretirano | 8 | 760 | 390 |
| | Duralin | | 913 | 250 |
| 90 | Netretirano | 8 | 761 | 369 |
| | Duralin | | 884 | 180 |

Iz Tablice 5 vidljivo je kako kraća vlakna daju više vrijednosti srednjih rasteznih čvrstoća. Drugim riječima, rastezna čvrstoća je obrnuto proporcionalno duljini vlakna. Razlog tomu može biti dvojak. Prvi razlog može biti to da s porastom duljina vlakna raste statistička vjerojatnost za postojanje grešaka u vlaknu, dok se drugi objašnjava mehanizmom pucanja vlakna. Naime, kod duljeg vlakna, pukotina prvo nastaje u pektinu koji puca smicanjem, dok kod kraćeg vlakna pukotina nastaje u čvršćoj fazi; staničnoj stijenci od celuloze [8]. Slika 11 pokazuje kako razmak između oslonca utječe na distribuciju vrijednosti rasteznih čvrstoća vlakana, za vlakno A i B.




**Slika 11. Distribucija rastezne čvrstoće [8]**

Nadalje, mehanička svojstva lanenih vlakana nisu jednaka u pogledu s kojeg mjesta biljke potječu [Tablica 6]. Općenito, vlakna iz stabljike biljke su čvršća i kruća, dok ona prema vrhu biljke posjeduju slabija mehanička svojstva. Također, vlakna dobivena iz središnjeg dijela stabljike biljke posjeduju bolja svojstva za razliku od vlakana s krajeva stabljika. Razlog tomu jest što je u tom dijelu stabljike udio celuloze najveći. Donji dio stabljike biljke je porozniji i time pokazuje slabija mehanička svojstva. [8] Time se može zaključiti kako je celuloza glavni strukturni element prirodnih vlakana koji služi kao ojačalo u polimernim kompozitima.

**Tablica 6. Pregled mehaničkih svojstava s obzirom na lokaciju vlakna u stabljici [8]**

| Lokacija vlakna u stabljici | Veličina uzorka | Promjer, µm | Modul elastičnosti *E*, GPa | Rastezna čvrstoća $R_m$, MPa | Deformacija $\varepsilon$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| Vrh | 36 | 19,0 ± 3,5 | 59,1 ± 17,5 | 1129 ± 390 | 1,9 ± 0,4 |
| Sredina | 37 | 19.06 ± 6,7 | 68,2 ± 35,8 | 1454 ± 835 | 2,3 ± 0,6 |
| Dno | 31 | 20,1 ± 4,1 | 49,6 ± 15,8 | 755 ± 384 | 1,6 ± 0,5 |

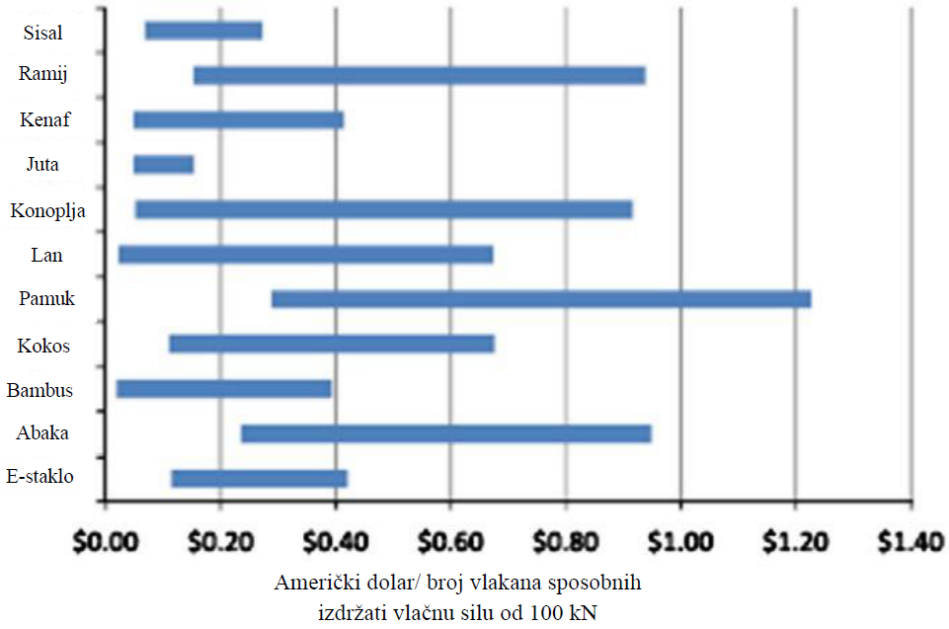
## 3.2. Usporedba s ostalim vlaknima

Lanena vlakna posjeduju zadovoljavajuća mehanička svojstva, usporediva sa staklenim vlaknima te su time moguća alternativa za ojačalo u polimernim matricama. U pogledu vrijednosti modula elastičnosti lanena vlakna su druga po redu prirodna vlakna (iza ramije), a specifični modul je viši čak i od specifičnog modula staklenih vlakana [Tablica 7]. Također, jedinična cijena lanenih vlakana je niža od one staklenih vlakana [8].

**Tablica 7. Svojstva za neka prirodna i staklena vlakna [8]**

| Vlakno | Promjer, µm | Gustoća, g/$cm^3$ | Rastezna čvrstoća $R_m$, MPa | Elastični modul *E*, GPa | Specifični modul elastičnosti, GPa x $cm^3/g$ | Produljenje do pucanja, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| E-staklo | <17 | 2,5-2,6 | 2000-3500 | 70-76 | 29 | 1,8-4,8 |
| Abaka | / | 1,5 | 400-980 | 6,2-20 | 9 | 1-10 |
| Bambus | 25-40 | 0,6-1,1 | 140-800 | 11-32 | 25 | 2,5-3,7 |
| Banana | 12-30 | 1,35 | 500 | 12 | 9 | 1,5-9 |
| Kokos | 10-460 | 1,15-1,46 | 95-230 | 2,8-6 | 4 | 15-51,4 |
| Pamuk | 10-45 | 1,5-1,6 | 287-800 | 5,5-12,6 | 6 | 3-10 |
| **Lan** | **12-600** | **1,4-1,5** | **343-2000** | **27,6-103** | **45** | **1,2-3,3** |
| Konoplja | 25-600 | 1,4-1,5 | 270-900 | 23,5-90 | 40 | 1-3,5 |
| Juta | 20-200 | 1,3-1,49 | 320-800 | 30 | 30 | 1-1,8 |
| Kenaf | / | 1,4 | 223-930 | 14,5-53 | 24 | 1,5-2,7 |
| Ramija | 20-80 | 1-1,55 | 400-1000 | 24,5-128 | 60 | 1,2-4 |
| Sisal | 8-200 | 1,33-1,5 | 363-700 | 9-38 | 17 | 2-7 |

Od prirodnih vlakana, pamuk je materijal koji zauzima prvo mjesto po godišnjoj proizvodnji, no u pogledu niske cijene, visoke krutosti i zadovoljavajuće rastezna čvrstoće, lan predstavlja optimalan materijal za primjenu ojačala polimernih kompozita za tehničku primjenu. Uz lan, s obzirom na navedeno, juta i konoplja također predstavljaju moguće kandidate [Slika 12].




**Slika 12. Prikaz troškova po jedinici duljine za različita vlakna [8]**

### 3.3. Kompoziti ojačani lanenim vlaknima

Uloga matrice kod kompozita jest da drži vlakna (ojačalo) na okupu, daje oblik kompozitu te prenosi opterećenja na vlakna adhezijskim djelovanjem ili trenjem. Matrica, također, daje krutost kompozitu te štiti vlakna od vanjskih kemijskih utjecaja. Polimerne matrice mogu biti plastomerne ili duromerne [Tablica 8 i 9].

Najčešće plastomerne matrice su polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS). Najčešće duromerne matrice su poliester, vinil-ester i epoksidne smole. U pogledu prerade, plastomeri imaju prednosti nad duromerima; niža temperatura, fleksibilnost i mogućnost lijevanja kompleksnijih oblika. No, upravo je radna temperatura i najveće ograničenje plastomernih matrica i razvijanje kompozita na bazi plastomernih matrica ojačanih prirodnim vlaknima. Za većinu takvih kompozita radne temperature trebaju biti niže od 230 °C kako ne bi došlo do toplinske degradacije prirodnih vlakana. Stoga, s obzirom na ograničenje toplinske degradacije prirodnog vlakna kao ojačala, plastomerni materijali koji se koriste matricu moraju biti takvi da im je temperatura prerade prilagođena, odnosno ispod temperature degradacije vlakna, poput primjerice polietilena, polietilena i polistirena. U pogledu plastomernih matrica, PP je najraširenij plastomerni materijal matrice kod kompozita ojačanih prirodnim vlaknima zbog svoje niske gustoće, relativno dobrih mehaničkih svojstava, odličnih preradbenih svojstava te dobre otpornosti na udarce. Uz plastomerne, koriste se i duromerne matrice jer su one superiornije od plastomernih u pogledu boljih mehaničkih svojstava, kemijske otpornosti, toplinske stabilnosti. Također, prerada može biti na sobnoj temperaturi ili temperaturama koje neće biti pogubne za stabilnost prirodnih vlakana. Epoksidna smola je najčešće korištena matrica jer posjeduje zadovoljavajuća mehanička svojstva te otpornost na degradaciju uslijed utjecaja okoline. Uz epoksidnu smolu, vinil-ester je isto široko primjenjiv materijal matrica zbog svojih odličnih kemijskih i toplinskih svojstava. Toplinskom obradom na sobnoj temperaturi pokazuje veću otpornost na upijanje vlage od epoksidne smole. Neki od biorazgradivih polimera za matrice kompozita su; poliesteramid (PEA, polihidroksidbutirat (PHB), poliaktid (PA). [8]

**Tablica 8. Svojstva tipičnih plastomernih matrica kod kompozita ojačanih prirodnim vlaknima [8]**

| Svojstva | PP | PE-LD | PE-HD | PS |
|---|---|---|---|---|
| **Gustoća** | 0,899-0,920 | 0,910-0,025 | 0,940-0,960 | 1,04-10,6 |
| **Upijanje vode (24h pri 20 °C)** | 0,01-0,02 | <0,015 | 0,01-0,2 | 0,03-0,1 |
| **Temperatura stakliša $T_g$ ( °C)** | -10 do -23 | - 125 | -133 do -100 | / |
| **Temperatura taljenja $T_m$ ( °C)** | 160-176 | 105-116 | 120-140 | 110-135 |
| **Koeficijent toplinskog istezanja (mm/mm/ °C×10$^5$)** | 6,8-13,5 | 10 | 12-13 | 6-8 |
| **Rastezna čvrstoća $R_m$ (MPa)** | 26-41,4 | 40-78 | 14,5-38 | 25-69 |
| **Elastični modul $E$ (GPa)** | 0,95-1,77 | 0,055-0,38 | 0,4-1,5 | 4-5 |
| **Istezanje (%)** | 15-700 | 90-800 | 2-130 | 1-2,5 |
| **Čvrstoća udarnog loma po Izodu (J/m)** | 21,4-267 | >854 | 26,7-1068 | 1,1 |

**Tablica 9. Svojstva tipičnih duromernih matrica kod kompozita ojačanih prirodnim vlaknima [8]**

| Svojstva | Epoksidna smola | Poliester | Vinilester |
|---|---|---|---|
| **Gustoća (g/cm$^3$)** | 1,1-1,4 | 1,2-1,5 | 1,2-1,4 |
| **Modul elastičnosti E (GPa)** | 3-6 | 2-4,5 | 3,1-3,8 |
| **Rastezna čvrstoća $R_m$ (MPa)** | 35-100 | 40-90 | 69-83 |
| **Istezanje (%)** | 1-6 | 2 | 4-7 |
| **Upijanje vode (24 h pri 20 °C)** | 0,1-0,4 | 0,1-0,3 | 0,1 |
| **Čvrstoća udarnog loma po Izodu (J/m)** | 0,3 | 0,15-3,2 | 2,5 |

### *3.3.1. Povezanost između vlakna i matrice*

Veza između vlakna i matrice značajno utječe na ukupna mehanička svojstva kompozita. Naime, naprezanje se prenosi s matrice na ojačalo zbog čega je važna dobra veza između vlakna i matrice. Kod kompozita ojačanih prirodnim vlaknima ova veza je ograničena, s obzirom na hidrofilnu prirodu vlakna, a hidrofobnu prirodu plastomernih matrica. Kako bi veza između vlakna i matrice bila što bolja, matrica mora dobro obaviti vlakno, tj. kvašenje mora biti što veće. Loše kvašenje vlakna može dovesti do grešaka u makrostrukturi kompozita koje djeluju kao koncentratori naprezanja, a što u konačnici dovodi do pada mehaničkih svojstava, i to rastezne i savojne čvrstoće i žilavosti. Mehaničkim i kemijskim postupcima se može ostvariti bolje kvašenja, a time i jača veza između vlakna i matrice. Veza može nastati mehaničkim, elektrostatičkim, kemijskim ili međudifuzijskim putem. Mehaničko vezivanje je primarni mehanizam u slučaju visoke hrapavosti vlakna, a veza s matricom je ostvarena putem smične stabilnosti. Kemijsko vezivanje nastaje između kemijskih grupa vlakna i matrice i ovisi o gustoći tih veza. Također, kemijsko vezivanje može biti i putem dodatnih spojeva kojima se ostvaruje veza između vlakna i matrice. Međudifuzijsko miješanje nastaje kada dolazi do interakcije atoma i molekula vlakna i matrice. Kod polimernih materijala, na ovu vrstu vezivanja utječe duljina polimernih lanaca, stupanj zapetljanosti te broj lanaca po jedinici površine. Veza između vlakna i matrice može biti kombinacija svih navedenih vrsta vezivanja. [11]

Neki od kemijskih postupaka modifikacije za ostvarivanje jače veze vlakno-matrica su [12]:

- Tretiranje lužinom: uobičajeno se provodi kod kratkih vlakana zagrijavanjem na približno 80 °C u 10% NaOH otopini i držanjem 2-3 h, ispiranjem i sušenjem u peći. Ovime se postiže bolje kvašenje vlakana.
- Acetilacija: vlakna se uranjaju u octenu kiselinu na 1 h, a potom u mješavinu octenog anhidrida i nekoliko kapi koncentrirane sumporne kiseline na nekoliko minuta. Ovime se stabiliziraju stanične stijenke vlakna u pogledu otpornosti na vlagu te promjene dimenzija.
- Benzilacija: vlakna se uranjaju u 10%-tni NaOH, a potom se dodaje benzoil klorid i drži tako 1 h, ispire i suši, potom uranja na 1 h u etanol te ponovno ispire i suši u peći. Ovime se smanjuje hidrofilnost vlakana.
- Tretiranje anhidridom: vlakna se uranjaju u otopinu maleinskog anhidrida i toluena čime se dobiva veća otpornost na upijanje vlage.

- Tretiranje silanom: vlakna se uranjaju u otopinu voda-alkohol (omjer 3:2) uz dodavanje promotora na bazi silana u trajanju od 2 h pri Ph = 2. Silan reagira s hidroksilnim grupama vlakna čime se dobiva bolja površinska kvaliteta.
- Tretiranje izocijanatom: izocijanatne grupe reagiraju s hidroksilnim grupama vlakna čime se ostvaruje bolja adhezijska veza vlakna s polimernom matricom.

Fizički postupci modifikacije uključuju obradu plazmom, zagrijavanjem, ultraljubičastim zračenjem, zagrijavanjem elektronskim zračenjem te mehaničkom obradom. Jedan od postupaka obrade plazmom je obrada koronom. To je postupak modifikacije plazmom generirane između dva elektrodna vrha pri atmosferskom tlaku. Istraživanja pokazuju kako obrade koronom i ultraljubičastim zračenjem povećavaju polarnost vlakana no smanjuju rasteznu čvrstoću vlakana. Nadalje, obrada plazmom pokazuje snižavanje hidrofilnosti vlakana i povećanje površinske hrapavosti, ali se isto tako povećava i međuslojna smična čvrstoća za do 35%. [12]

Modificiranje zagrijavanjem se provodi tako da se vlakna zagrijavaju do temperature koja je blizu temperature toplinske degradacije vlakna pri čemu dolazi do promjena fizičkih, kemijskih i mehaničkih svojstava vlakana u pogledu udjela vlage u vlaknu, kristalnosti celuloze, stupnja polimerizacije i rastezne čvrstoće vlakna. Istraživanja su pokazala kako modificiranje zagrijavanjem vlakna kenafa dovodi do povećanja rastezne čvrstoće do 60% zbog povećanja kristalnosti vlakna, a kod sisala do 37%. Modifikacija elektronskim zračenjem pokazuje poboljšanje adhezijske veza prirodnih vlakana za PP matricom za do 53%. [11]

### *3.3.2. Kompozit na bazi plastomerne matrice ojačane lanenim vlaknima*

Polipropilen je najpogodniji plastomerni kandidat za matricu kompozita ojačanog lanenim vlaknima i to u pogledu niske gustoće, niske toplinske rastezljivosti, dobre otpornosti na vodu i recikličnosti [13].

Adhezijska veza između hidrofilnih lanenih vlakana i hidrofobne polipropilenske matrice je slaba što dovodi do slabih mehaničkih svojstava. Adhezijska svojstva vlakno-matrica mogu se poboljšati postupcima modifikacije površine vlakna, različitim kemijskim reakcijama; malenskim anhidridom (MA, eng. *Malenic Anhydride*), kopolimerom polipropilena i malenskog anhidrida (MAPP, eng. *Maleic Anhydride Polypropilen Copolymer*), viniltrimetoksi silanom (VTMO, eng. *Vinyltrimethoxy Silan*) i lužinom. U usporedbi s netretiranim lanenim vlaknima kompozit ojačan staklenim vlaknima pokazuje bolja mehanička svojstva, dok MAPP

modificirana vlakna mehanička svojstva poboljšavaju i približavaju onima ojačanima staklenim vlaknima. Istraživanjem je utvrđeno kako rastezna i savojna čvrstoća kompozita s 50% masenim udjelom kenaf vlakana i MAPP modificiranom matricom odgovaraju vrijednostima kompozita PP/E-staklo. [14]

Tablicom 10 prikazan je utjecaj modificiranja lanenih vlakana na mehanička svojstva kompozita u odnosu na PP ojačan staklenim vlaknima.

**Tablica 10. Svojstva kompozita lanena vlakna/PP masenog udjela vlakana 30% [14]**

| Vlakno | Rastezna čvrstoća $R_m$, MPa | Specifična rastezna čvrstoća, MPa x $cm^3/g$ | Modul elastičnosti $E$, MPa | Specifični modul elastičnost MPa x $cm^3/g$ |
|---|---|---|---|---|
| **Stakleno vlakno** | 48,7 ± 1,6 | 34,5 ± 0,9 | 2175 ± 54 | 1542 ± 38 |
| **Nemodificirani lan** | 27,3 ± 0,2 | 26 ± 0,2 | 1659 ± 45 | 1580 ± 43 |
| **MAPP modificirani lan** | 36,9 ± 0,9 | 35,1 ± 0,9 | 2128 ± 71 | 2027 ± 68 |

Vidljivo je kako modifikacija poboljšava mehanička svojstva kompozita, no svojstva poput rastezne čvrstoće i modula elastičnosti i dalje su nešto niže u odnosu na kompozit ojačan staklenim vlaknima. Bolja usporedba je kada se gleda specifična rastezna čvrstoća i modul elastičnosti, u tom slučaju svojstva se izjednačavaju.

Duljina vlakna ne predstavlja varijablu koja utječe na promjenu mehaničkih svojstava kompozita, dok maseni udio lanenih vlakana značajno utječe na promjenu svojstava [15].

Nadalje uz PP, u pogledu dobivanja kompozita male mase, PE-LD, u odnosu na ostale plastomere i njihove gustoće, predstavlja jedan od najpogodnijih kandidata za materijal matrice. [16]

U pogledu toplinskih svojstava, bitniji faktori su:

- Koeficijent toplinskog istezanja α, ($K^{-1}$)
- Stezanje u odljevku (%)
- Specifični toplinski kapacitet c (J/kgK).

Na ponašanje kompozita također utječu i karakteristične temperature plastomernih matrica. Kod polimera temperatura stakliša je ujedno i prijelazna temperatura ispod koje dolazi do prestanka gibanja segmenata te dolazi do pada žilavosti amorfnih polimera. Većina amorfnih

plastomera pokazuje najbolja svojstva ispod temperature staklišta. S obzirom na lanena vlakna, radna temperatura ne bi trebala biti viša od 100 °C, jer može doći do značajne toplinske degradacije vlakana. Neki od plastomera imaju temperaturu staklišta i višu od navedenih, no s obzirom na to da vlakna trpe opterećenja, temperatura staklišta ne treba biti potpuno ograničavajući faktor. Najbitnija karakteristična temperatura za polimernu matricu predstavlja temperatura prerade koja je nešto viša od temperature taljenja jer se pri toj temperaturi postižu puno bolja preradbena svojstva s obzirom na to da dolazi do drastičnog pada viskoznosti. S tog stajališta, niže temperature mogu biti prednost s obzirom na troškove proizvodnje. PP i LD-PE posjeduju niske preradbene temperature u odnosu na većinu plastomera te su kao takvi pogodniji za materijal matrice. Nadalje, u pogledu ponašanja pri povišenim temperaturama, PP i LD-PE pokazuju najmanje vrijednosti defleksije. Nadalje, u pogledu mehaničkih svojstava, PP i LD-PE pokazuju niže vrijednosti mehaničkih svojstava u odnosu na neke plastomere. [16]

No, mehanička svojstva matrice prema zakonu miješanja ne utječu toliko na svojstva ako se koristi viši udio ojačala. Primjerice, ako udio vlakna iznosi 50%, vrijednost rastezne čvrstoće lanenih vlakana iznosi 640 MPa, a za matricu se koristi PP rastezne čvrstoće 40 MPa, dobiva se vrijednost ukupne rastezne čvrstoće za kompozit od 340 MPa. Ukoliko bi se za isti udio vlakana umjesto PP za matricu koristio, primjerice materijal vrijednosti rastezne čvrstoće od 100 MPa, ukupna vrijednost za kompozit bi iznosila 370 MPa. Mehanička svojstva plastomerne matrice do izražaja dolaze tek kod kompozita s nižim udjelom vlakana.

Stoga, može se zaključiti kako su za matricu kompozita ojačanog lanenim vlaknima i onih općenito ojačanih prirodnim vlaknima, bitnija svojstva poput gustoće, koja utječe na toplinsko-mehanička svojstva kompozita i ukupnu masu kompozita te otpornost prema upijanju vlage.

### *3.3.3. Duromerne matrice ojačane lanenim vlaknima*

U pogledu ispitivanja mehaničkih svojstava izvršena je usporedba ponašanja između kompozita lan/epoksidna smola i lan/vinilesterska smola. U oba ispitivanja korištena su ista lanena vlakna, epoksidna smola naknadno očvršćena pri 90 °C u trajanju od 7 h, te vinilesterska smola. [17]

Ispitivanje ukazuje na duktilnije ponašanje vinilester smole u odnosu na epoksidnu smolu, koja također pokazuje duktilno ponašanje uz nešto višu vrijednost rastezne čvrstoće. Kod lanenog ojačala uočen je pad rasteznih čvrstoća s povećanjem razmaka između hvataljka, ali i veliko rasipanje vrijednosti [Tablica 11].

**Tablica 11. Vrijednosti rasteznih čvrstoća i istezanja za epoksidnu smolu, vinilester smolu i mono predivo lana [17]**

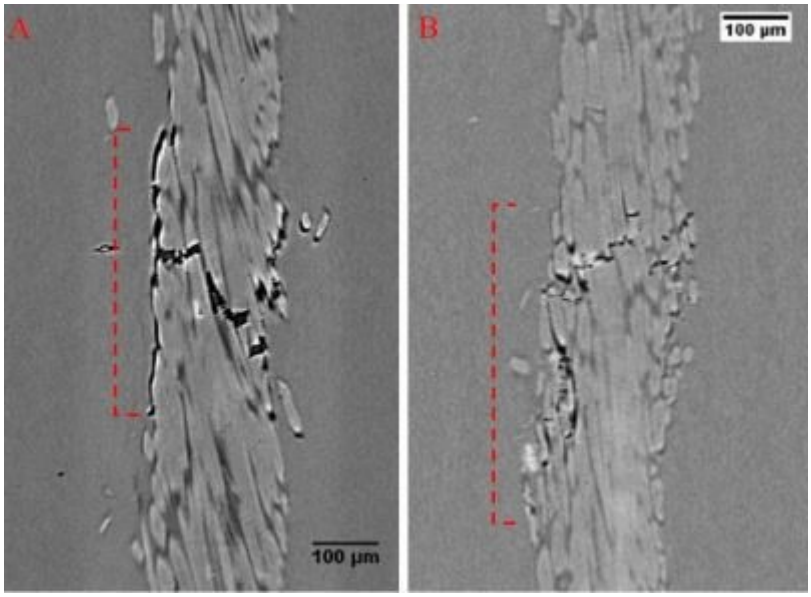
| | | **Rastezna čvrstoća $R_m$, MPa** | **Istezanje $\varepsilon$, %** |
|---|---|---|---|
| **Epoksidna smola** | | 58,19 ± 0,75 | 8,29 ± 0,15 |
| **Vinilester smola** | | 34,99 ± 0,47 | 21,21 ± 2,89 |
| **Mono predivo lana** | **Razmak između čeljusti $L_0$, mm** | | |
| | 20 | 272 ± 46 | 3,78 ± 0,57 |
| | 30 | 248 ± 46 | 3,62 ± 0,62 |
| | 40 | 236 ± 57 | 3,40 ± 0,42 |

U slučaju kompozita lan/epoksidna smola i lan/vinilester, može se uočiti razlika u dobivenim rezultatima izmjerenih duljina pucanja vlakna. Kod epoksidne matrice, vlakno je više ispucalo uz niže vrijednosti kritične duljine pucanja, u odnosu na kompozit na bazi vinilestera, a navedeno se dovodi u izravnu korelaciju s nastalim smičnim naprezanjem koje ovisi o jakosti adhezijske veze vlakno-matrica. Time se može zaključiti kako je adhezijska veza vlakna s matricom veća kod kompozita lan/epoksidna smola u usporedbi s kompozitom lan/vinilester. Također, lan/epoksidna smola pokazuje višu vrijednost smične čvrstoće što također potvrđuje bolju vezu između vlakna i matrice u slučaju epoksidne matrice [Tablica 12]. [17]

**Tablica 12. Vrijednosti smične međuslojne čvrstoće za lan/epoksidna smola i lan/vinilester kompozite [17]**

| | **Srednja vrijednost $L_c/d$** | **$\sigma_v$ ($l_c$), MPa** | **Međuslojna smična čvrstoća, MPa** |
|---|---|---|---|
| **Lan/Epoksidna smola** | 10,75 ± 1,61 | 416 ± 19 | 19,84 ± 3,88 |
| **Lan/Vinilester** | 13,7 ± 1,81 | 383 ± 16 | 14,18 ± 2,93 |

Također, računalnom tomografijom (CT, eng. *Computed Tomography*) je utvrđeno kako je raspucavanje veze vlakno-matrica veće u slučaju vinilester matrice [Slika 13].




**Slika 13. CT prikaz raspucavanja veze vlakno-matrica za (A) lan/epoksidna smola i (B) lan/vinilester [17]**

Veza između vlakna i matrice može se opisati kao linijska spojna mjesta, gdje se u slučaju pucanja veze vlakno-matrica pojavljuje zona koja se sastoji od linija raspucavanja vlakna i linija raspucavanja veze s matricom. Veličina raspucale zone uvjetovana je jačinom veze između vlakna i matrice. [18]

Vrijednosti međuslojne smične čvrstoće u izravnoj su vezi s kvalitetom veze između vlakna i matrice, što je viša vrijednost međuslojne smične čvrstoće to je raspucavanje veze vlakno-matrica manje. [17]

# 4. UTJECAJ NAKNADNOG OČVRŠĆIVANJA I IZLAGANJA VODI NA MEHANIČKA SVOJSTVA EPOKSIDNE SMOLE OJAČANE LANENIM VLAKNIMA

Epoksidna smola je široko zastupljen materijal. Pokazuju uravnoteženo ponašanje u pogledu fizičkih i mehaničkih svojstava, dobrih adhezijskih svojstava te otpornosti prema vlazi i toplinskim utjecajima. Epoksidna smola može očvrsnuti, potpunim umrežavanjem, pri niskim ili visokim temperaturama. Izbor temperature očvršćivanja uvelike utječe na konačna mehanička svojstva epoksidne smole. Kao što je rečeno, mehanička svojstva epoksidne smole ovise o temperaturi očvršćivanja i kemijskoj reakciji uslijed istog. Zagrijavanjem i držanjem pri temperaturi nižoj od temperature staklišta $T_g$ dolazi do strukturne promjene u polimeru u vidu stvaranja kovalentnih veza koje smanjuju pokretljivost polimernih lanaca amorfnog područja. Ovo za posljedicu ima povećanje rastezne čvrstoće i krutosti uz istovremeno snižavanje žilavosti. Povećanjem temperature očvršćivanja bliže temperaturi staklišta ove promjene su sve izraženije. Uz dovođenje veće količine topline stupanj umreženosti je sve veći. S obzirom na to, nastaje kruća polimerna struktura te je za pokretanje iste potrebno dovesti još više energije kako bi nastupilo kinetičko gibanje polimernih lanaca. Drugim riječima, toplinskim očvršćivanje, temperatura staklišta raste. [19]

Daljnjim zagrijavanjem iznad temperature staklišta, s obzirom na dovođenje više toplinske energije, raste pokretljivost lanaca te dolazi do strukturnih promjena u vidu stvaranja gumastih područja (polimer mekša). Ovo se još naziva β-relaksacija.

Naknadno očvršćivanje pri niskim temperaturama uz kratko držanje dovodi do dovršetka umrežavanja epoksidne smole, čime se postiže mehanička stabilnost polimera, ali i relaksacija unutar polimerne strukture. Povećanjem umreženosti dobiva se stabilniji polimer, dok relaksacija dovodi do duktilnijeg ponašanja, odnosno povećanja žilavosti.

U slučajevima izloženosti duromera nižim temperaturama (ispod temperature staklišta) duže vrijeme, uslijed umrežavanja dolazi do porasta u gustoći i ta pojava se naziva starenje. Ovo za posljedicu ima snižavanje modula elastičnosti. Duromeri koji su potpuno umreženi visokim temperaturama očvršćivanja ili visokim temperaturama naknadnog očvršćivanja više ne podliježu starenju. [19]

Naknadnim očvršćivanjem se žele postići bolja mehanička svojstva kompozita uz istovremenu redukciju unutarnjih naprezanja. S obzirom na to kako svojstva prirodnih vlakana uvelike ovise o udjelu vode u njima, temperatura naknadnog očvršćivanja mogla bi imati negativan utjecaj, a posebno na mehaničkih svojstava. U istraživanjima, uočena je varijacija mehaničkih svojstava

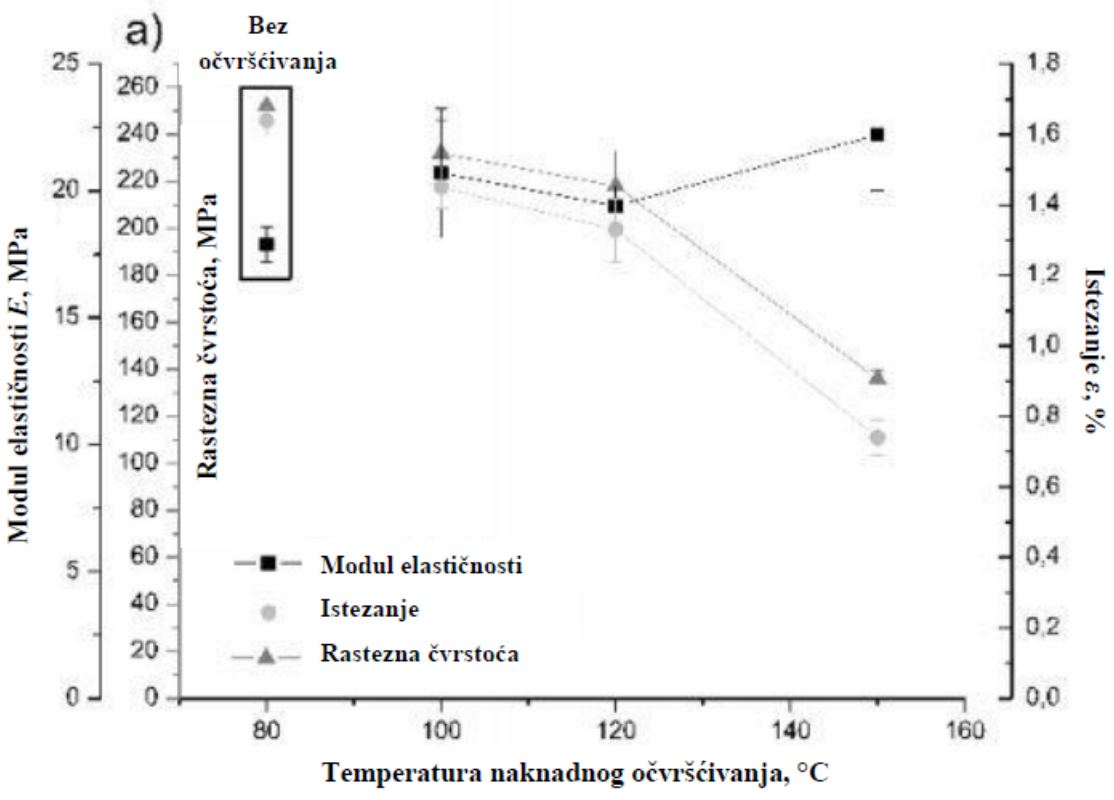
vlakana pri višim i nižim temperaturama, gdje izlaganje na približno 120 °C dovodi do sušenja vlakana i degradacije voska u njima dok pri 150 °C dolazi do degradacije staničnih stijenki vlakna. [20]

### 4.1. Utjecaj naknadnog očvršćivanja na globalno ponašanje kompozita epoksida smola/lanena vlakna

Istraživanja su pokazala kako kod epoksidne smole očvrsnute pri 80 °C u trajanju od 24 h i jednoosno orijentiranih lanenih vlakana, prilikom naknadnog očvršćivanja dolazi do promjene staklišta $T_g$ epoksidne smole. Očvršćivanjem pri 80 °C $T_g$ iznosi 115 °C, a pri temperaturi očvršćivanja 150 °C $T_g$ iznosi 167 °C. [20]

Ovo je posljedica stupnja umreženosti duromera, gdje temperatura naknadnog očvršćivanja dovodi do potpunog umrežavanja. Također uočeno je snižavanje gustoće kompozita s porastom temperature naknadnog očvršćivanja i to 0,82% za temperaturu očvršćivanja od 150 °C. Porast temperature, odnosno stupanj umreženosti epoksidne matrice dovodi smanjenja broja slobodnih krajeva polimernih lanaca, odnosno do razmještanja lanaca i popunjavanja praznina što dovodi do niže gustoće matrice. Nadalje, uočeno je kako $T_g$ kompozita nešto niža u odnosu na $T_g$ matrice (u slučaju bez naknadnog očvršćivanja) što može biti ili posljedica upijanja umrežavala od strane vlakana ili stvaranja ne-celuloznog produkta koji može difundirati u matricu. No, kada se kompozit izloži povišenim temperaturama s ciljem naknadnog očvršćivanja epoksidne matrice, $T_g$ kompozita je čak viša u odnosu na matricu. [20]

Slikom 14 dan je prikaz utjecaja temperature naknadnog očvršćivanja na mehanička svojstva kompozita.



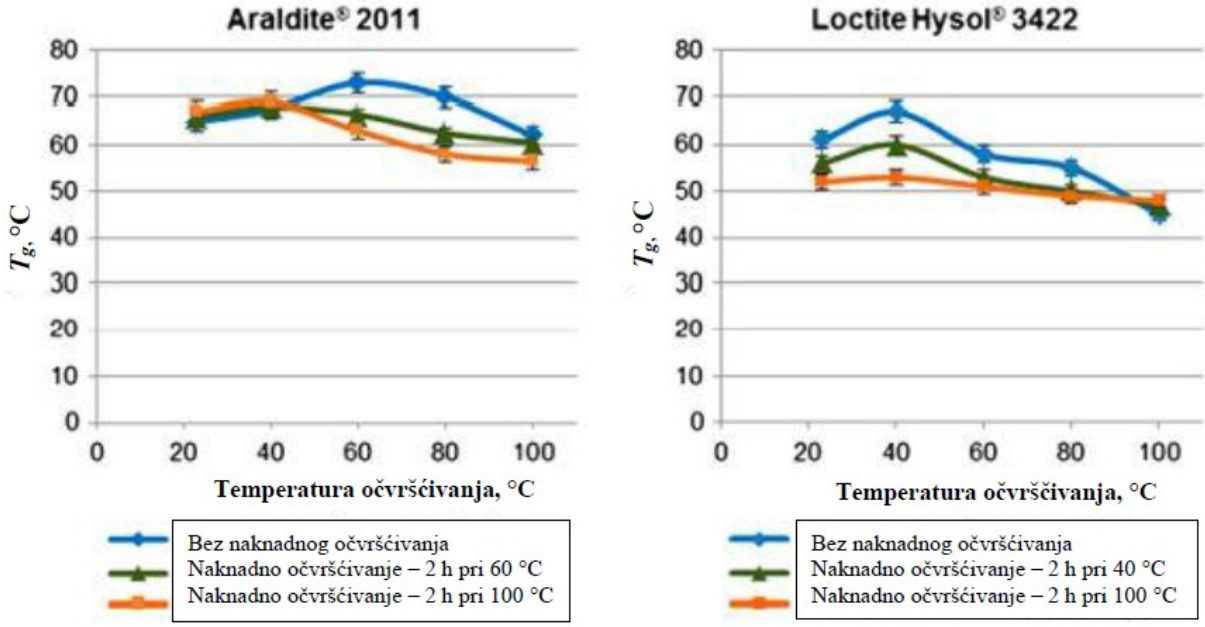

**Slika 14. Utjecaj temperature naknadnog očvršćivanja na mehanička svojstva kompozita [20]**

Iz Slike 14 je vidljivo kako s porastom temperature dolazi do pada vrijednosti rastezne čvrstoće i istezanja. Pad vrijednosti istezanja se može objasniti umrežavanjem matrice, koja umrežavanjem postaje krhkija i gubi na žilavosti. Uočen je i mali pad međuslojne smične čvrstoće za promatrano temperaturno područje [20]. Također, vidljiv je porast modula elastičnosti s najvećim skokom između temperatura očvršćivanja sa 120 °C na 150 °C. Može se zaključiti kako kompozit u ovom slučaju postaje krhkiji s porastom temperature.

### *4.1.1. Utjecaj temperatura očvršćivanja na mehanička svojstva epoksidne smole*

Temperatura očvršćivanja različita je za različiti tip epoksidne smole, ovisno o kemijskom sastavu umrežavanje se događa na nižim ili višim temperaturama, ali isto tako varira i ponašanje temperature staklišta ovisno o temperaturi očvršćivanja ili naknadnog očvršćivanja. [19]
Za iste početne uvjete, tj. istu početnu temperaturu umrežavanja, vrijednosti temperature staklišta i njezino pomicanje ovisno o temperaturi naknadnog očvršćavanja variraju. U primjeru provedenom nad dvije epoksidne smole; Araldite 2011 i Loctite Hysol 3422 može se uočiti navedena razlika.

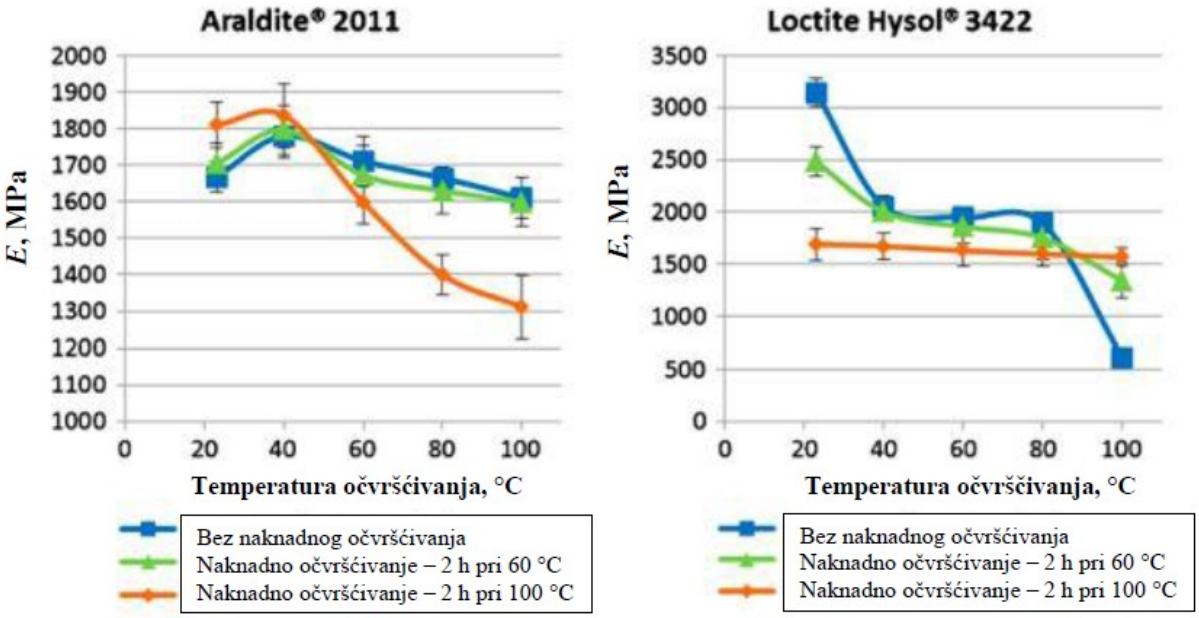
Obje smole su prethodno očvrsnute pri istoj temperaturi, a potom naknadno očvrsnute pri temperaturi od 60 °C, 40 °C i 100 °C u trajanju od 2 h [Slika 15]. Prema slici, vidljivo je kako je smola Araldite 2011 osjetljivija na naknadno očvršćivanje, dok se kod Loctite Hysol 3422 smole može primijetiti izjednačenost temperature staklišta s povećanjem temperature očvršćivanja, bez obzira na temperaturu naknadnog očvršćivanja.



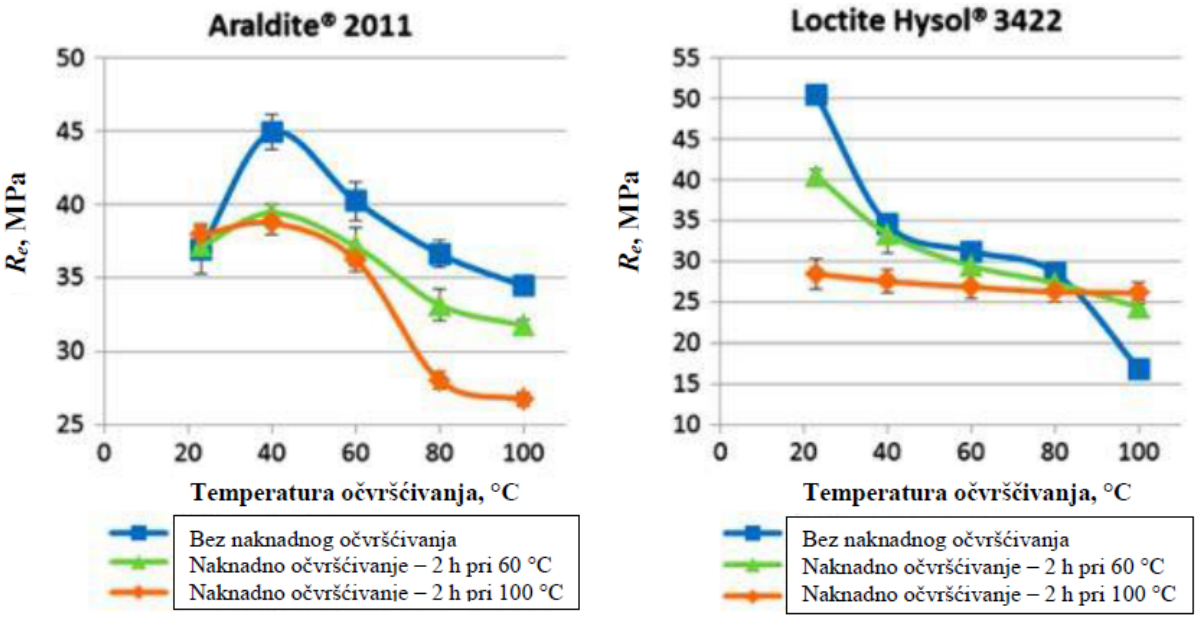

**Slika 15. Temperatura staklišta u zavisnosti o temperaturi očvršćivanja i naknadnog očvršćivanja [19]**

Pri nižim temperaturama očvršćivanja (ispod stalne temperature staklišta) dolazi do skoro linearnog rasta temperature staklišta uz rast temperature naknadnog očvršćivanja. Ovaj fenomen se javlja pri temperaturama očvršćivanja kod kojeg još nije nastupilo potpuno umrežavanje. Jednom kada se ostvari potpuna umreženost, naknadnim zagrijavanjem iznad temperature staklišta dolazi do pada iste te se ona asimptomatski približava stalnoj vrijednosti. Ovome je uzrok toplinska degradacija koja nastupa iznad temperature staklišta. [19]

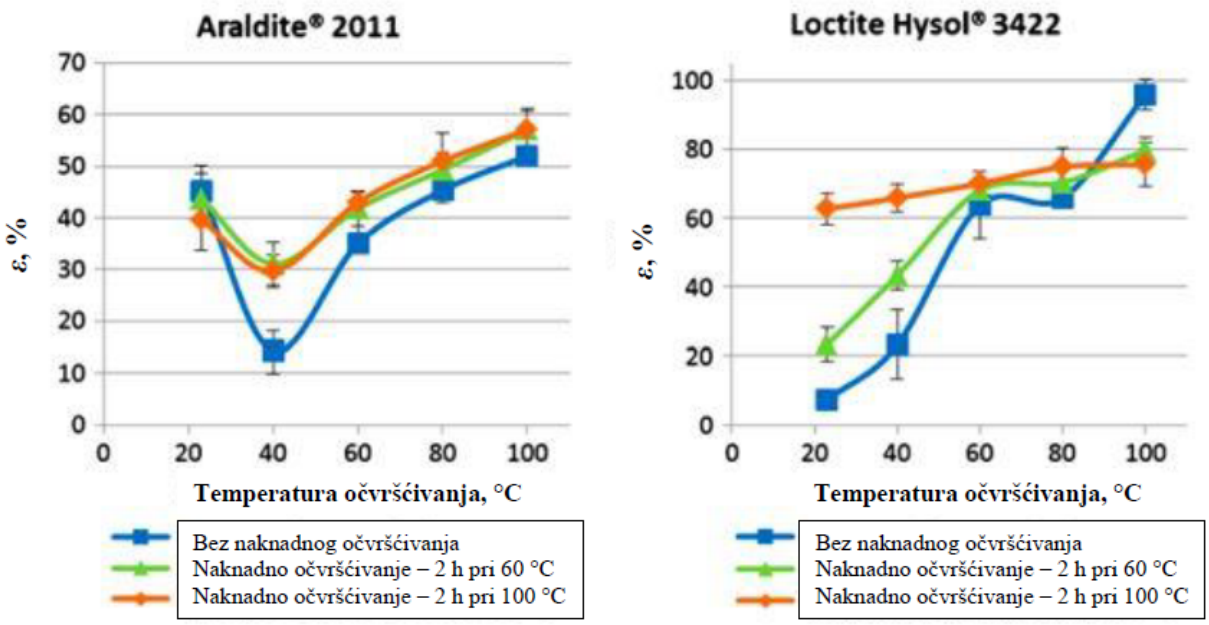
U pogledu mehaničkih svojstava, epoksidna smola Araldite 2011 pokazuje povećanje vrijednosti modula elastičnosti i granice razvlačenja rastu povećanjem temperature naknadnog očvršćivanja, no samo uz temperature prethodnog očvršćivanja čije su vrijednosti niže od temperature staklišta [Slika 16 i 17].




**Slika 16. Modul elastičnosti u ovisnosti o različitim temperaturama naknadnog očvršćivanja [19]**




**Slika 17. Granica razvlačenja u ovisnosti o različitim temperaturama naknadnog očvršćivanja [19]**




**Slika 18. Vrijednosti istezanja u ovisnosti o temperaturi očvršćivanja [19]**

U oba slučaja vrijednosti modula elastičnosti i granice razvlačenja padaju s povećanjem temperature naknadnog očvršćivanja, pri tome visina temperature utječe na gradijent pada svojstava u ovisnosti o početnoj temperaturi očvršćivanja. Kod Araldite 2011 smole vidljivo je kako temperatura naknadnog očvršćivanja više utječe na ponašanje krivulja, odnosno sklonija je toplinskoj degradaciji s porastom temperature. Kod Loctite smole može se uočiti nestabilnost na početnu temperaturu očvršćivanja no stabilnost u pogledu naknadnog očvršćivanja s obzirom na to da se kod svih temperatura staklište približava konstantnoj vrijednosti. Također, istovremeni rast modula elastičnosti i granice razvlačenja prati pad vrijednosti istezanja odnosno duktilnosti [Slika 18].

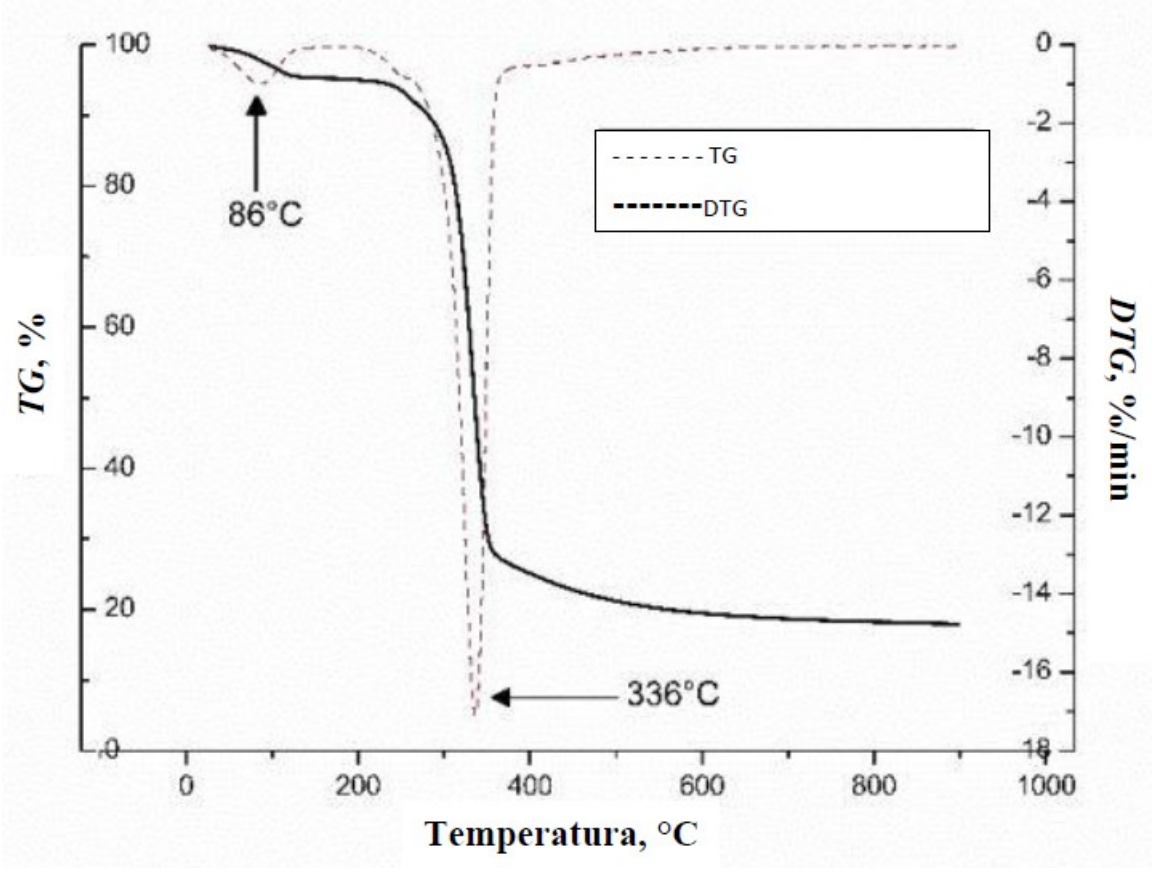
Isto ponašanje matrice uočeno je i u slučaju DER 332. Uočen je pad vrijednosti modula elastičnosti za 15% pri temperaturi naknadnog očvršćivanja 150 °C. Rastezna čvrstoća se ne mijenja značajno pri temperaturama od 100 °C i 120 °C, no vidljiv je značajniji pad vrijednosti u slučaju temperature od 150 °C [Tablica 13].

**Tablica 13. Vrijednosti mehaničkih svojstava epoksidne smole DER 332 za različite temperature naknadnog očvršćivanja [20]**

| Uzorak: | Bez očvršćivanja | 100 °C | 120 °C | 150 °C |
|---|---|---|---|---|
| **Modul elastičnosti *E*, GPa** | 3,4 ± 0,52 | 2,7 ± 0,27 | 2,9 ± 0,06 | 2,9 ± 0,37 |
| **Rastezna čvrstoća $R_m$, MPa** | 68 ± 8,1 | 69 ± 5,2 | 66 ± 3,2 | 54 ± 3,8 |
| **Istezanje, %** | 2,67 ± 0,54 | 3,56 ± 0,56 | 3,33 ± 0,04 | 3,12 ± 0,43 |

### *4.1.2. Utjecaj temperatura očvršćivanja na mehanička svojstva lanenih vlakana*

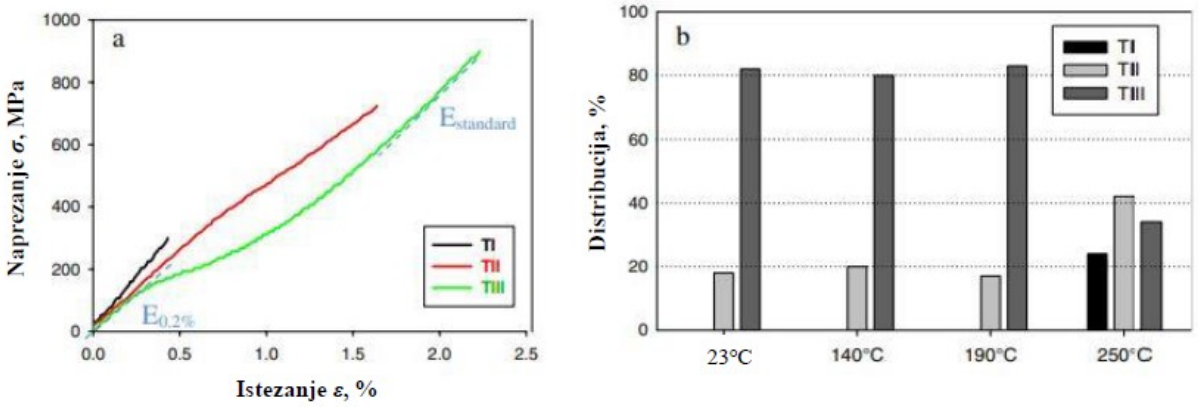
Drugu komponentu kompozita čini ojačalo. Lanena vlakna uobičajeno sadrže između 7% i 10% vlage u sebi pri temperaturi 23 °C i relativne vlažnosti zraka od 50% [Tablica 3]. Pri izlaganju povišenim temperaturama vlakna gube vlagu. Kod vlakna s 5% udjela vlage ista ispari pri temperaturama višim od 86 °C [Slika 19]. Što je temperatura izlaganja viša to je utjecaj na strukturnu degradaciju uslijed djelovanja topline ali i na gubitak mase uslijed isušivanja vlakna. [20].




**Slika 19. TGA krivulja za lanena vlakna [20]**

Kod TGA analize, karakteristična je pojava tri vrhova. Prvi vrh se dovodi u korelaciju s gubitkom vode u vlaknu, drugi vrh je indikacija degradacije celuloznih i hemiceluloznih konstituenata u strukturi vlakna, a treći vrh (pojavljuje se pri višim temperaturama) daje indikaciju degradacije ne-celuloznih konstituenata u strukturi vlakna. Udio vlage u vlaknu uvelike ovisi o postupku i stupnju izdvajanja vlakana. Pod izdvajanjem se misli na proces separacije vlakana iz biljke lana, a najčešće uključuje izdvajanje u vodi ili na rosi. U tom procesu bakterije probavljaju većinu celuloznog tkiva koje okružuje snop vlakana te se time ostvaruje lakša separacija vlakana iz stabljike. Stupanj izdvajanja označava vremensko trajanje izlaganju ovom procesu, preveliko izdvajanje dovodi do pada krutosti vlakana. Istraživanja su pokazala kako na promjenu udjela vode u vlaknu pri izlaganju povišenim temperaturama uvelike utječe tip i stupanj izdvajanja. Kod višeg stupnja izdvajanja uočena je promjena mase od 52%, dok je kod vlakana s prosječnim i nižim stupnjem izdvajanja promjena mase između 57 i 65%. Vlakna koja su separirana višim stupnjem izdvajanja, u odnosu na ukupni udio konstituenata, sadrže viši udio celuloze s obzirom na to da su vosak i pektin uklonjeni u samom procesu izdvajanja. Navedeno, uz to, utječe i na izgled i pojavu drugog vrha u TGA dijagramu. Kod vlakana s većim stupnjem izdvajanja ovaj vrh potpuno nestaje što dovodi do zaključka kako se pri toj temperaturi događa razgradnja pektina, kojeg u slučaju vlakana višeg stupnja izdvajanja nema. Pri temperaturama višim od 230 °C dolazi do toplinske degradacije celuloze i hemiceluloze. [20]

Istraživanja Clement Gourier et al. na uzorku 70 elementarnih vlakana lana su pokazala kako se mogu uočiti tri karakteristične krivulje ponašanja vlakana pri narinutom opterećenju. Prvo ponašanje se opisuje krivuljom TI i predstavlja elastičnu deformaciju vlakna, TII ponašanje koje se sastoji od dva linearna područja razdvojena promjenom u nagibu krivulje naprezanje-istezanje i TIII koje je okarakterizirano početnim nelinearnim ponašanjem i rastom vrijednosti modula elastičnosti do pucanja. Uočeno je kako se s povećanjem temperature, kojoj su vlakna izložena, mijenja distribucija ponašanja vlakana pri narinutom naprezanju. Pri nižim temperaturama vlakno se ponaša prema krivulji TI i TII, pri čemu je više zatupljeno ponašanje prema TII krivulji. Rastom temperature kojoj su vlakna izložena dolazi do sve izraženijeg ponašanja karakteriziranom krivuljom TII i TI [Slika 20]. Najveći utjecaj na ponašanje vlakana može se uočiti pri temperaturi od 250 °C (vrijeme držanja 8 minuta) kod koje dolazi do promjene distribucije ponašanja vlakana zbog strukturnih promjena u vlaknima [21].




**Slika 20. Krivulje naprezanje-istezanje za elementarna lanena vlakna (a) i njihova distribucija u ovisnosti o temperaturi (b) [21]**

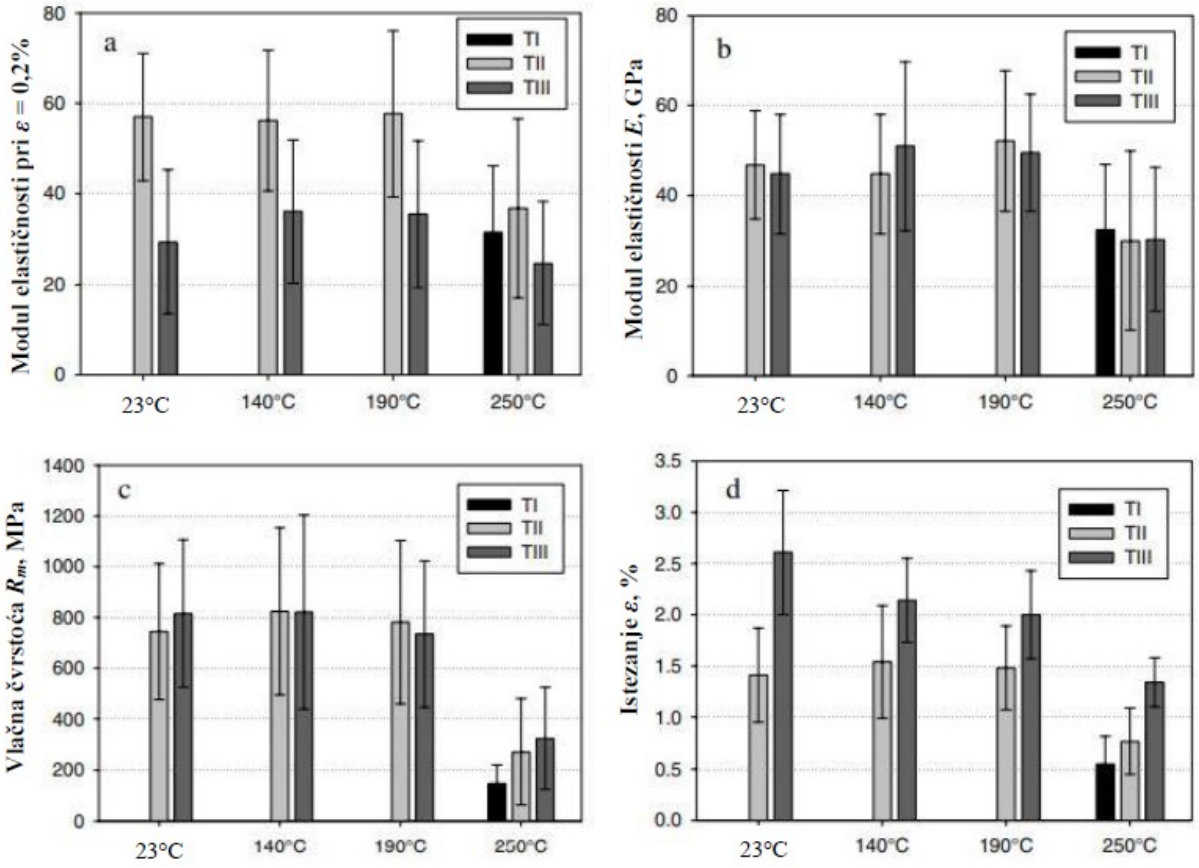
S obzirom na prirodu konstituenata stanične stijenke vlakana, temperatura i posljedično udio vlage značajno utječu na mehanička svojstva vlakna. Voda u vlaknu se može ponašati kao plastifikator polisaharidima u slučaju difundiranja u amorfna područja vlakna što će posljedično dovesti do snižavanja čvrstoće celuloznih mikrovlakana. Zagrijavanje vlakana na temperaturu od 105 °C u trajanju od 14 h pokazuje značajni utjecaj u pogledu slabljenja mehaničkih svojstava zbog gubitka interakcije između mikrovlakana celuloze i pektina. [21]

Neka istraživanja pokazuju strukturnu degradaciju vlakana pri 180 °C [22] i primjetan pad mehaničkih svojstava prirodnih vlakana pri temperaturi od 170 °C [23]. Nadalje, visoke temperature dovode do strukturnih promjena i degradacija pri čemu je utvrđeno da temperatura od 250 °C dovodi do heterogenih rezultata rastezne čvrstoće i pojave novih grešaka u strukturi vlakna. [21]

Ponašanje TIII krivulje karakteristično je za kvalitetna lanena vlakna i posljedica je reorijentacije mikrovlakana celuloze unutar hemiceluloze. Izlaganje povišenoj temperaturi dovodi do promjene ovog ponašanja pri čemu se lanena vlakna sve više počinju ponašati prema krivulji TII, vjerojatno kao posljedica degradacije hemicelulozne matrice i snižavanja njezine duktilnosti uslijed istezanja spiralnih mikrovlakana celuloze [21].

Također pokazalo se kako vlakna u temperaturnom rasponu od 140 °C do 190 °C pokazuju određeni porast vrijednosti mehaničkih svojstava, koji se ne može jasno objasniti [21].

Utjecaj izlaganja vlakana povišenim temperaturama prikazan je Slikom 21.




**Slika 21. Utjecaj temperature na ponašanje i mehanička svojstva lanenih vlakana [21]**

Također, može se uočiti kako vlakna otprilike zadržavaju vrijednosti rastezne čvrstoće neovisno o promjenama modula elastičnosti i istezanja posljedično izlaganju temperaturi.

Može se zaključiti kako toplinska degradacija utječe na strukturne promjene u vlaknu [21]. Tijelom izlaganja povišenim temperaturama dolazi do toplinske degradacije glavnih konstituenata vlakna, a posljedično time i na ponašanje vlakana pri narinutom opterećenju.

Osim same temperature, na degradaciju utječe i vrijeme držanja. Što je temperatura izlaganja viša to je veća degradacija. Temperature više od 150 °C mogu dovesti do značajnije degradacije, a daljnji porast temperature značajno utječe na pad mehaničkih svojstava vlakana. [21]

### 4.2. Utjecaj izlaganja kompozita vodi

Upijanje vode mjeri se gravimetrijskom metodom, pri čemu se kroz određeni period izlaganja mjeri promjena u masi. Istraživanja pokazuju kako se upijanje vode odvija prema Fickovom zakonu, kod kojeg je upijanje vode u prvom intervalu linearno te se u drugom intervalu približava konstantnoj vrijednosti [24]. Ako se upijanje vode u kompozit odvija uslijed gradijenta koncentracije između okoline i kompozita, upijanje vode (u matrici) se može opisati Fickovim zakonom [25]:

$$\frac{U_{RH}(t)}{U_{RH}} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{(2i+1)^2}exp\left(-\frac{(2i+1)^2\pi^2 Dt}{(2d)^2}\right) \quad (2)$$

Gdje je:

| | | |
|---|---|---|
| $U_{RH}$ (t) | | upijanje vode u ovisnosti o vremenu t |
| $U_{RH}$ | | upijena voda u ravnoteži s vodom okoline |
| D | $m^2/s$ | koeficijent difuzije |
| D | m | duljina difuzije |

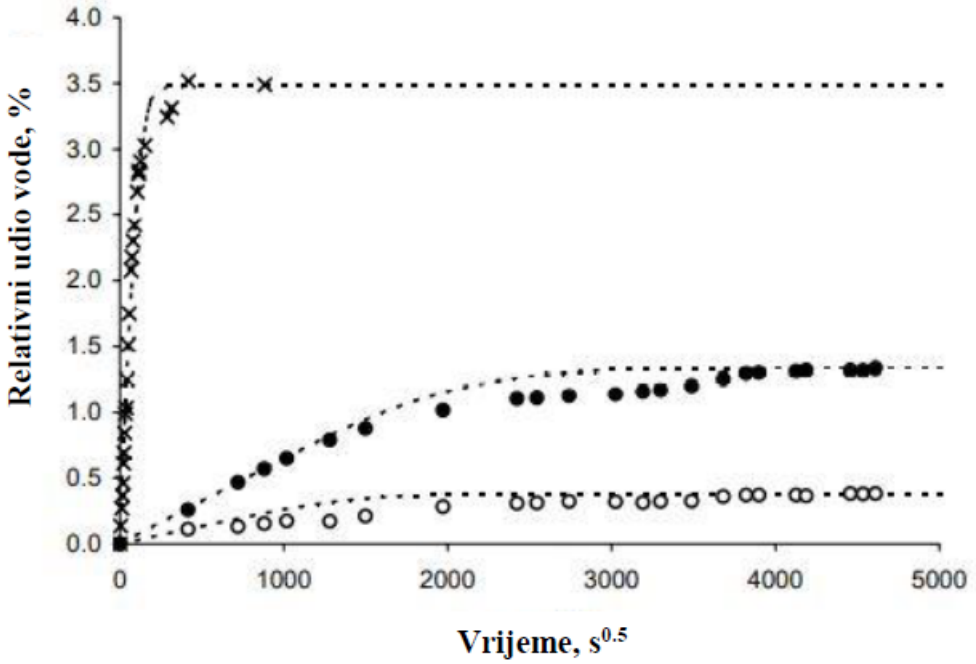
dok se kod vlakna, s obzirom na to da je zaobljene geometrije, koristi izraz:

$$\frac{U_{RH}(t)}{U_{RH}} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{i^2}exp\left(-\frac{i^2\pi^2 Dt}{r^2}\right) \quad (3)$$

gdje je:

| | | |
|---|---|---|
| *r* | m | radijus vlakna |

Za isti koeficijent difuzije D, upijanje do zasićenja će se brže odviti kod vlakana, za razliku od matrice i cijelog kompozita [Slika 22]. Razlog ovome može biti manja duljina difuzije s obzirom na dimenzije vlakna (radijus vlakna). Općenito prirodna vlakna imaju niži koeficijent difuzije što se može objasniti kašnjenjem uslijed interakcije stanične stijenke i vodikovih veza molekula vode. [25]

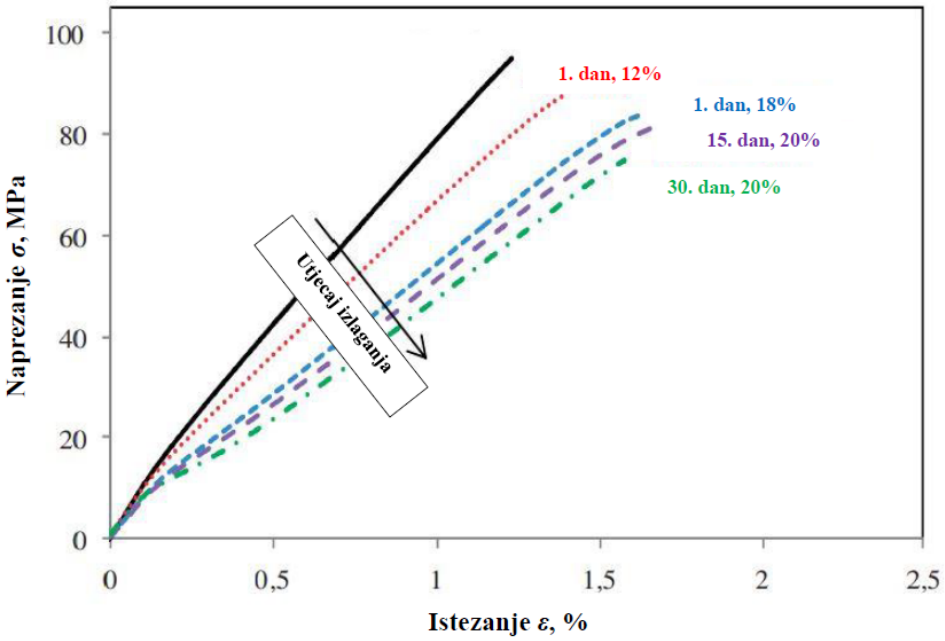



**Slika 22. Primjer upijanja vode u ovisnosti o vremenu za vlakna konoplje He53 (x), PET (o) (laminat 15×15×2 mm) i kompozit He53/PET (laminat 240×15×2 mm) [25]**

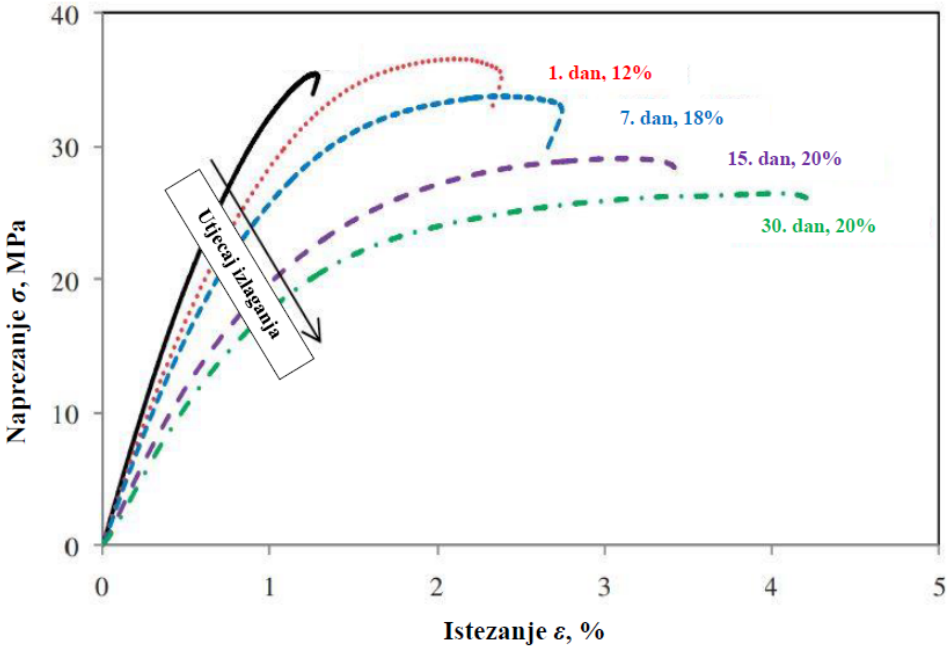
Difuziju vode u kompozit može se podijeliti na dvije faze; u prvoj fazi molekule vode difundiraju u kompozit različitim mehanizmima apsorpcije zbog kompleksne i laminarne strukture vlakna. Dolazi do promijene kuta mikrovlakana celuloze uslijed interakcije slobodnih hidrofilnih grupa S2 stanične stijenke i molekula vode, što za posljedicu ima kratkotrajno malo povećanje mehaničkih svojstava u pogledu rastezne čvrstoće vlakna i dinamičke izdržljivosti kompozita u početnom trenutku upijanja vode. S povećanjem udjela vode, dolazi do intenzivnog bubrenja vlakana i stvaranja naprezanja na granici vlakno-matrica što dovodi do nastajanja mikropukotina u matrici na granici veze. Time se stvaraju nova mjesta u koje molekule vode mogu difundirati, što dovodi do degradacije adhezijske veze vlakno-matrica i lošijeg prijenosa opterećenja s matrice na vlakno. [24]
Utvrđen je pad međuslojne smične čvrstoće kod kompozita ojačanog lanenim vlaknima za otprilike 30% pri izlaganju vodi u trajanju od 17 tjedana [26].

U samom procesu upijanja vode, difuzija nije homogena i drugačije utječe na ponašanje kompozita s obzirom na orijentaciju ojačala. Kod kompozita s orijentacijom ojačala (0/90) postoji linearni trend ponašanja te je vidljiv pad vrijednosti modula elastičnosti i rastezne čvrstoće s dužim vremenom izlaganja [Slika 23]. Krivulja naprezanje istezanje za kompozit orijentacije ojačala (45/45) javlja se nelinearno ponašanje što je posljedica same orijentacije

vlakana [Slika 24]. Suprotnu porastu navedenih vrijednosti rastezne čvrstoće i modula elastičnosti, uočeno je povećanje vrijednosti istezanja s duljim vremenom izlaganja. Povećanje vrijednosti istezanja pripisuje se plastifikaciji koja nastaje uslijed difuzije vode s obzirom na matricu. [27]



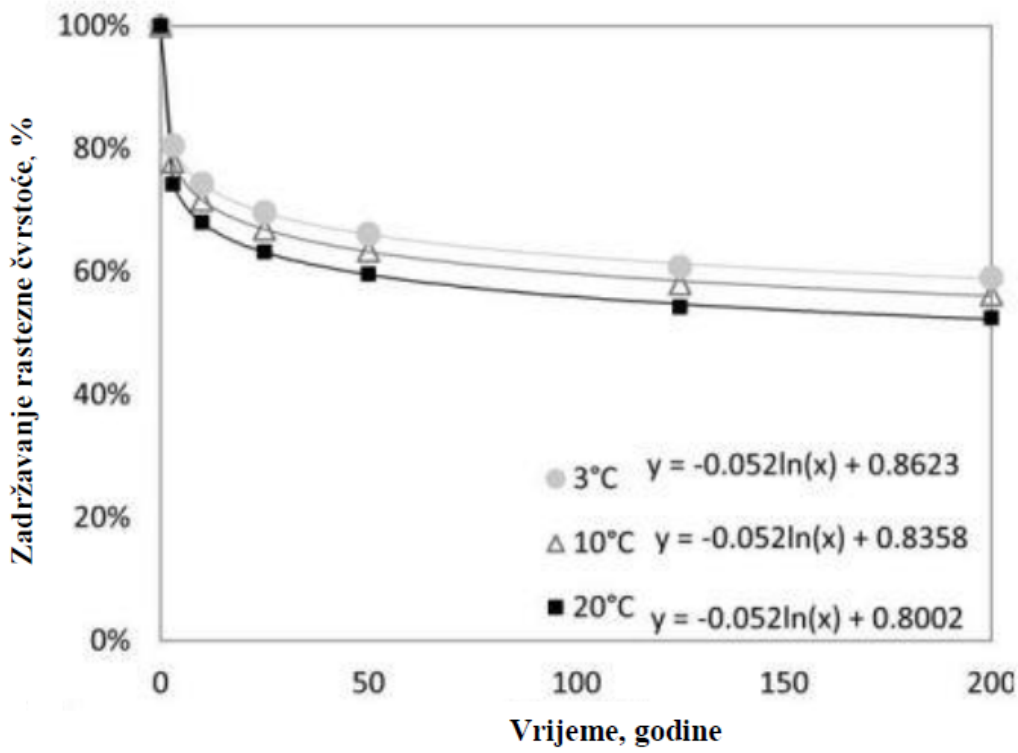

**Slika 23. Utjecaj izlaganju vode na mehanička svojstva kompozita (0/90) [27]**




**Slika 24. Utjecaj izlaganju vode na mehanička svojstva kompozita (-45/+45) [27]**

Nadalje, pokazalo se kako je utjecaj vode na mehanička svojstva logaritamska funkcija u ovisnosti o vremenu, te je taj utjecaj najveći samo u početnom vremenskom intervalu izlaganja. S vremenom, taj utjecaj gubi na intenzitetu. Također, što je temperatura medija kojem je kompozit izložen veća, to je intenzitet agresivniji u pogledu degradacije mehaničkih svojstava. [28]

Slika 25 pokazuje predviđanje zadržane rastezne čvrstoće kompozita ojačanog lanenim vlaknima pri različitim temperaturama prema Arheniusovom zakonu. Predviđa se kako kompozit lanena vlakna/epoksidna smola može zadržati 56-63% početne vrijednosti rastezne čvrstoće pri temperaturama vode do 10 °C nakon 100 godina izlaganja.




**Slika 25. Predviđen iznos rastezne čvrstoće u ovisnosti o vremenu pri različitim temperaturama vode [28]**

# 5. EKSPERIMENTALNI DIO

U radu je ispitan utjecaj morske vode i naknadnog zagrijavanja na kompozit izrađen od epoksidne smole ojačane lanenim vlaknima. Izvršeno je ispitivanje na kidalici, gdje se pri rasteznom opterećenju mjere sila i produljenje, dok se kod savojnog opterećenja mjeri sila i progib. Iz izmjerenih vrijednosti dobivaju se modul $E$ i čvrstoća $R_{\mathrm{m.}}$ Na kidalici se mjeri i prividna međuslojna smična čvrstoća, a na tvrdomjeru tvrdoća. Rezultati ispitivanja dobiveni nakon izlaganja utjecaju morske vode i naknadnog toplinskog očvršćivanja uspoređeni su s vrijednostima sirovih uzoraka epoksidne smole ojačane lanenim vlaknima.

## 5.1. Materijali

Epoksidna smola ojačana je lanenim vlaknima. Materijal matrice napravljen je od dvokomponentne smjese NOVAPOX VEZA, univerzalno vezivo, proizvođača Nova-chem d.o.o. iz Karlovca. Prema specifikacijama, smola umrežava pri sobnoj temperaturi i nije potrebno naknadno očvršćivanje. Kao ojačanje dodana su biaksijalno, pod 90° orijentirana, lanena vlakna proizvođača Bcomp, Fribourg, Švicarska.

## 5.2. Izrada kompozita i tretiranje

Ručnim laminiranjem izrađene su dvije ploče kompozita. Na dno čeličnih kalupa stavljena su stakla premazana odvajalom. Slagani su slojevi tkanja koja su natapana materijalom matrice uz pomoć kista. Biaksijalna vlakna su orijentirana uvijek na isti način, paralelno s rubovima kalupa. Laminirana su 3 sloja vlakana.

Jedna ploča naknadno je držana 2 h u termostatu pri temperaturi od 100 °C, a druga je izložena utjecaju morske vode u trajanju od 294 h pri temperaturi od 22 °C. Morska voda uzeta je iz Jadranskog mora u Puli i donesena u Laboratorij za polimere i kompozite.

Karakteristike izrađenih kompozita dane su u Tablici 14.

**Tablica 14. Karakteristike ispitnih ploča**

| | **Netretirani kompozit*** | **Kompozit namijenjen naknadnom očvršćivanju na T=100 °C uz držanje 2 h** | **Kompozit namijenjen izlaganju morskoj vodi u trajanju od 294 h** |
|---|---|---|---|
| **Masa vlakana $m_v$, g** | 56,1 | 54,2 | 52,1 |
| **Masa kompozita $m_k$, g** | 197.5 | 191,6 | 195,9 |
| **Debljina ploče *h*, mm** | 3,1 | 3,2 | 3,4 |
| **Udio vlakna, %** | 26,98 | 26,87 | 25,27 |
| **Udio epoksidne smole, %** | 73,02 | 73, 13 | 74,73 |

**Rezultate ustupio Matija Živoder, FSB*

## 5.3. Ispitivanje

Iz svake ploče napravljeni su uzorci po 5 epruveta za ispitivanje pri savojnom i rasteznom opterećenju te za ispitivanje prividne smične međuslojne čvrstoće prema odgovarajućim normama. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za polimere i kompozite, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Po dobivanju vrijednosti mehaničkih svojstava, rezultati su uspoređeni s vrijednostima netretiranog kompozita (rezultate ustupio Matija Živoder u sklopu provedenih ispitivanja za potrebe završnog rada). Riječ je o kompozitu koji je rađen od istih materijala pri istim uvjetima.

### *5.3.1. Statičko rastezno ispitivanje*

Statičko rastezno ispitivanje je provedeno prema normi HR EN ISO 527-4:2008. Pet epruveta iz obje ploče izrezano je pilom prema šabloni u obliku *vesla.* Ispitivanje je provedeno na kidalici

VEB Thuringer Industriewerk Rauenstein u mjernom području 0-2400 N. Brzina ispitivanja bila je 7 mm/min.

Svakih 50 N vršeno je očitanje produljenja epruvete na ekstenziometru pri čemu su mjerene vrijednosti lijevog i desnog produljenja (oznake L i D u tablicama u nastavku).

Dimenzije poprečnog presjeka epruveta za statičko rastezno ispitivanje dane su Tablicama 15 i 16.

**Tablica 15. Dimenzije epruvete kompozita naknadno očvrsnutog na 100 °C u trajanju od 2 h - statičko rastezno ispitivanje**

| Epruveta | Širina *b*, mm | Debljina *h*, mm | Površina *A*, $mm^2$ | Kontrolirana duljina $L_0$, mm |
|---|---|---|---|---|
| **1.1** | 10,2 | 3,3 | 33,66 | 50 |
| **2.1** | 10,1 | 3,22 | 32,52 | |
| **3.1** | 10,8 | 3,28 | 35,42 | |
| **4.1** | 10,7 | 3,24 | 34,67 | |
| **5.1** | 9,92 | 3,28 | 33,54 | |

**Tablica 16. Dimenzije epruveta kompozita izloženog utjecaju morske vode - statičko rastezno ispitivanje**

| Epruveta | Širina *b*, mm | Debljina *h*, mm | Površina *A*, $mm^2$ | Kontrolirana duljina $L_0$, mm |
|---|---|---|---|---|
| **1.2** | 10,14 | 3,54 | 33,90 | 50 |
| **2.2** | 9,7 | 3,5 | 33,95 | |
| **3.2** | 10,2 | 3,44 | 35,09 | |
| **4.2** | 9,62 | 3,44 | 33,09 | |
| **5.2** | 10,2 | 3,4 | 34,68 | |

### *5.3.2. Ispitivanje savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti*

Ispitivanja su provedena na kidalici VEB Thuringer Industriewerk Rauenstein u mjernom području 0-950 N prema normi HRN EN ISO 14125:2005. Ispitivanje je provedeno savijanjem u tri točke na uzorku od pet do šest epruveta za svaku ploču. Za svaki uzorak izračunata je

srednja vrijednost debljine epruveta temeljem čega su odnosom $16 \cdot h_{sr}$ određeni razmaci između oslonaca.

Naprezanje savijanjem računa se prema izrazu:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \tag{4}$$

gdje je:

| | | |
|---|---|---|
| $F$ | N | sila |
| $l$ | mm | razmak između oslonaca |
| $b$ | mm | širina epruvete |
| $h$ | mm | debljina epruvete |

a istezanje pomoću izraza:

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot f \cdot h}{l^2} \tag{5}$$

gdje je:

| | | |
|---|---|---|
| ε | mm/mm | istezanje |
| $f$ | mm | progib |

Savojna čvrstoća je izračunata pomoću izraza:

$$R_m = \frac{3}{2} \cdot \frac{F_{max} \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \tag{6}$$

gdje je:

| | | |
|---|---|---|
| $R_m$ | MPa | savojna čvrstoća |
| $F_{max}$ | N | maksimalna sila |
| $b$ | mm | širina epruvete |
| $h$ | mm | debljina epruvete |

Savojni modul elastičnosti dobiva se iz nagiba pravca u dijagramu naprezanje-istezanje.

Dimenzije epruveta dane su Tablicama 17 i 18.

**Tablica 17. Dimenzije epruvete kompozita naknadno očvrsnutog na 100 °C u trajanju od 2 h - savojno ispitivanje**

| Epruveta | Širina epruvete *b*, mm | Debljina epruvete *h*, mm | Razmak između oslonaca *l*, mm $l = h_{sr} \cdot 16$ |
|---|---|---|---|
| **S1.1** | 15,3 | 3,2 | 52 |
| **S2.1** | 15,4 | 3,3 | |
| **S3.1** | 15,3 | 3,2 | |
| **S4.1** | 15,1 | 3,2 | |
| **S5.1** | 15,3 | 3,2 | |

**Tablica 18. Dimenzije epruveta kompozita izloženog utjecaju morske vode - savojno ispitivanje**

| Epruveta | Širina epruvete *b*, mm | Debljina epruvete *h*, mm | Razmak između oslonaca *l*, mm $l = h_{sr} \cdot 16$ |
|---|---|---|---|
| **S1.2** | 15,6 | 3,3 | 54 |
| **S2.2** | 15,5 | 3,3 | |
| **S3.2** | 15,6 | 3,4 | |
| **S4.2** | 15,2 | 3,3 | |
| **S5.2** | 15,5 | 3,4 | |

### *5.3.3. Prividna međuslojna smična čvrstoća*

Prividnom međuslojnom smičnom čvrstoćom utvrđivala se kvaliteta adhezijske veze na granici vlakno-matrica. Ispitivanje je provedeno na kidalici ZMG WEB Thueringer Industriewerk Rauenstein u mjernom području 0-960 N za ispitne uzorke kompozita naknadno očvrsnutog i uzorke kompozita izloženog utjecaju morske vode.

Međuslojna smična čvrstoća izračunata je izrazom:

$$\tau = \frac{3 \cdot F_{max}}{4 \cdot b \cdot h} \tag{7}$$

gdje je:

| | | |
|---|---|---|
| $\boldsymbol{\tau}$ | MPa | prividna međuslojna smična čvrstoća |
| $\boldsymbol{b}$ | mm | širina epruvete |
| $\boldsymbol{h}$ | mm | debljina epruvete |

pri čemu razmak između oslonaca iznosi $5\overline{h_{sr}}$.

Dimenzije ispitnih uzoraka dane su Tablicom 19.

**Tablica 19. Dimenzije epruveta za prividnu međuslojnu smičnu čvrstoću**

| **Uzorci naknadno očvrsnutog kompozita** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1.1 | 2.1 | 3.1 | 4.1 | 5.1 |
| **Debljina *b***, mm | 16,1 | 16,3 | 16,2 | 16,1 | 16,2 |
| **Širina *h***, mm | 3,2 | 3,2 | 3,3 | 3,3 | 3,4 |
| **Kontrolirana duljina $L_0$,** mm | 16 | | | | |
| **Uzorci kompozita izloženog utjecaju morske vode** | | | | | |
| | 1.2 | 2.2 | 3.2 | 4.2 | 5.2 |
| **Debljina *b***, mm | 15,26 | 15,7 | 15,6 | 15,2 | 15,5 |
| **Širina *h***, mm | 3,3 | 3,38 | 3,4 | 3,3 | 3,4 |
| **Kontrolirana duljina $L_0$,** mm | 18 | | | | |

### *5.3.4. Tvrdoća*

Tvrdoća je mjerena na tvrdomjeru prema normi HRN EN ISO 604. Indentor je kuglica promjera 5 mm. Očitavane su vrijednosti prodiranja kuglice u materijal nakon 10, 30 i 60 sekundi. Sila opterećenja je iznosila 50 N za uzorke kompozita koji je naknadno očvrsnut i 135 N za uzorke kompozita koji je bio izložen utjecaju morske vode. Iznos opterećenja određen je na način da dubina otiska ne bude manja od 0,15, ni veća od 0,35 mm, kako je propisano normom. Tvrdoća se izračunavala prema izrazu:

$$H = \frac{1 \cdot F}{D \cdot h \cdot \pi} \tag{8}$$

gdje je:

| | | |
|---|---|---|
| $H$ | MPa | tvrdoća |
| $F$ | N | sila opterećenja |
| $D$ | mm | promjer kuglice |
| $h$ | mm | dubina prodiranja u materijal |

### *5.3.5. Gravimetrijska analiza*

Za kompozit izložen utjecaju morske vode mjeren je prirast mase u nepravilnim vremenskim intervalima kroz ukupno vrijeme izlaganja od 294 h. Prirast mase u ovom slučaju odgovara upijenoj vodi od strane kompozita [Tablica 20].

**Tablica 20. Izmjereni prirast mase kompozita**

| **Masa *m*,** g | **Vrijeme stajanja *t*,** h |
|---|---|
| 195,9 | 0 |
| 196,7 | 1 |
| 196,8 | 3 |
| 197,2 | 7 |
| 197,2 | 24 |
| 197,4 | 29 |
| 197,3 | 31 |
| 197,9 | 49 |
| 199,0 | 96 |
| 199,2 | 104 |
| 199,2 | 121 |
| 199,0 | 128 |
| 198,7 | 146 |
| 199,2 | 151 |
| 199,3 | 169 |
| 199,2 | 177 |
| 199,5 | 194 |
| 199,5 | 202 |
| 200,2 | 220 |
| 200,3 | 228 |
| 200,5 | 246 |
| 200,6 | 253 |
| 200,5 | 270 |
| 200,8 | 277 |
| 201,3 | 294 |

## 5.4. Rezultati

### *5.4.1. Rezultati rasteznog ispitivanja i modula elastičnosti*

Statičkim rasteznim ispitivanjem dobivene su vrijednosti očitanih sila i produljenja epruveta temeljem kojih su izračunate vrijednosti rasteznog naprezanja i istezanja [Tablice 21 i 22]. Temeljem izračunatih vrijednosti naprezanja i istezanja formiran je dijagram čime su dobivene karakteristične krivulje. Potom, izvedena je linearna aproksimacija vrijednosti elastičnog područja krivulje čime je dobiven aproksimirani Hookeov pravac čiji nagib označava vrijednost modula elastičnosti. Rastezna čvrstoća dobivena je izračunom aksijalnog naprezanja za očitanu maksimalnu vrijednost narinute sile na kidalici.

#### *5.4.1.1. Naknadno očvrsnut kompozit na 100 °C u trajanju od 2 h*

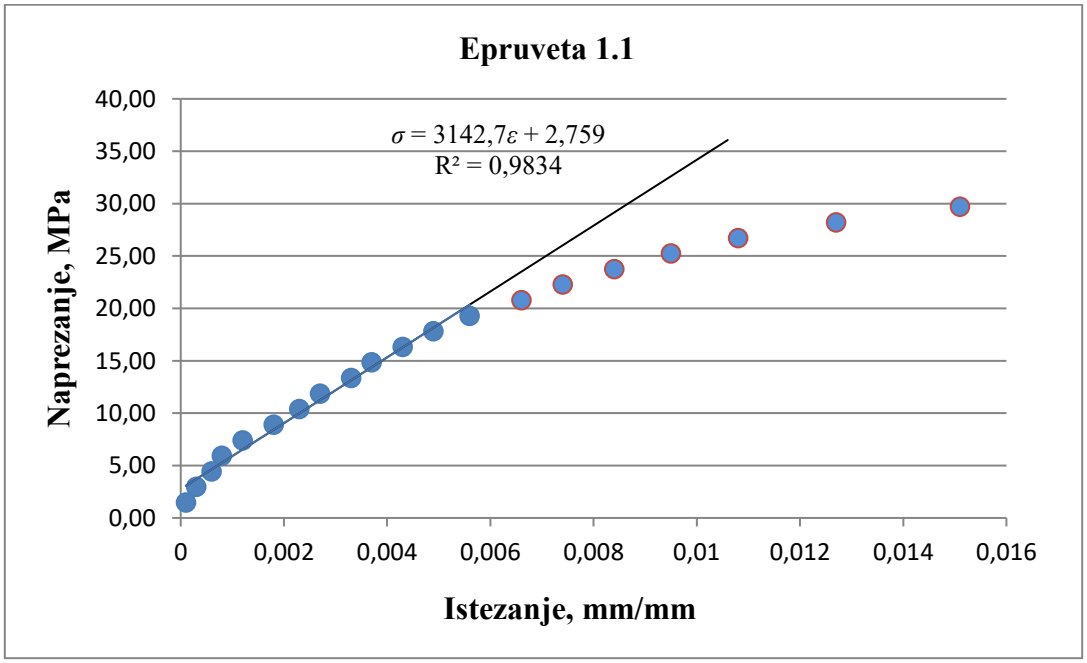
**Tablica 21. Rezultati izmjerenih vrijednosti za epruvete naknadno očvrsnutog kompozita**

| **Epruveta 1.1** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ***F*, N** | ***L*, mm** | ***D*, mm** | $\overline{\Delta l}$**, mm** | ***σ*, MPa** | ***ε* mm/mm** |
| 50 | 0,01 | 0 | 0,005 | 1,49 | 0,0001 |
| 100 | 0,02 | 0,01 | 0,015 | 2,97 | 0,0003 |
| 150 | 0,02 | 0,04 | 0,03 | 4,46 | 0,0006 |
| 200 | 0,02 | 0,06 | 0,04 | 5,94 | 0,0008 |
| 250 | 0,04 | 0,08 | 0,06 | 7,43 | 0,0012 |
| 300 | 0,11 | 0,07 | 0,09 | 8,91 | 0,0018 |
| 350 | 0,14 | 0,09 | 0,115 | 10,4 | 0,0023 |
| 400 | 0,16 | 0,11 | 0,135 | 11,88 | 0,0027 |
| 450 | 0,19 | 0,14 | 0,165 | 13,37 | 0,0033 |
| 500 | 0,21 | 0,16 | 0,185 | 14,85 | 0,0037 |
| 550 | 0,24 | 0,19 | 0,215 | 16,34 | 0,0043 |
| 600 | 0,27 | 0,22 | 0,245 | 17,83 | 0,0049 |
| 650 | 0,31 | 0,25 | 0,28 | 19,31 | 0,0056 |
| 700 | 0,36 | 0,3 | 0,33 | 20,8 | 0,0066 |
| 750 | 0,4 | 0,34 | 0,37 | 22,28 | 0,0074 |
| 800 | 0,45 | 0,39 | 0,42 | 23,77 | 0,0084 |
| 850 | 0,5 | 0,45 | 0,475 | 25,25 | 0,0095 |
| 900 | 0,56 | 0,52 | 0,54 | 26,74 | 0,0108 |
| 950 | 0,66 | 0,61 | 0,635 | 28,22 | 0,0127 |

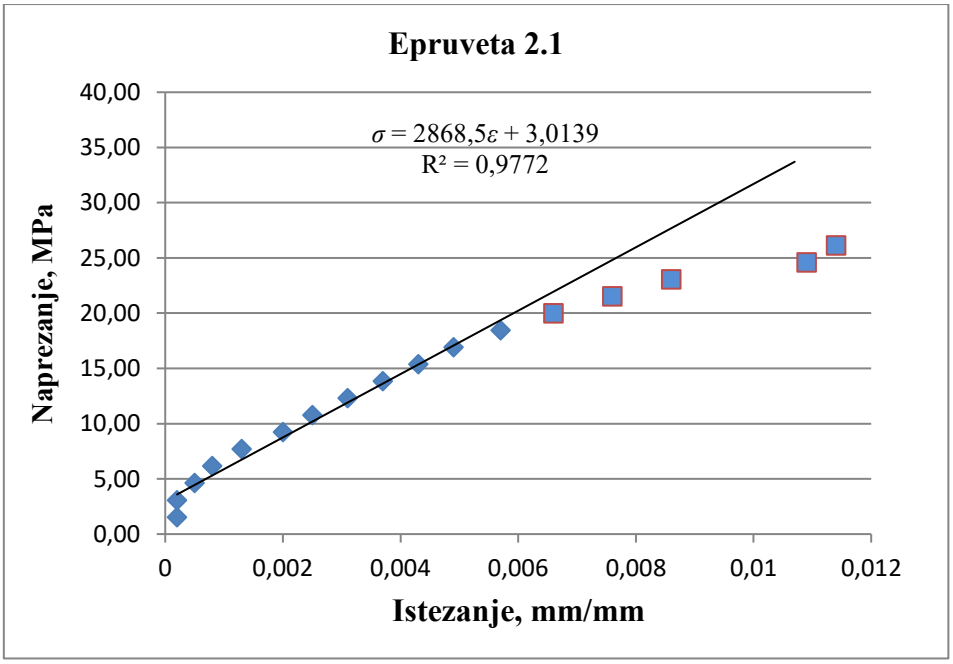
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1000 | 0,78 | 0,73 | 0,755 | 29,71 | 0,0151 |
| **Epruveta 2.1** | | | | | |
| ***F*, N** | ***L*, mm** | ***D*, mm** | **$\overline{\Delta l}$, mm** | **$\sigma$, MPa** | **$\varepsilon$ mm/mm** |
| 50 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 1,54 | 0,0002 |
| 100 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 3,08 | 0,0002 |
| 150 | 0,03 | 0,02 | 0,025 | 4,61 | 0,0005 |
| 200 | 0,05 | 0,03 | 0,04 | 6,15 | 0,0008 |
| 250 | 0,07 | 0,06 | 0,065 | 7,69 | 0,0013 |
| 300 | 0,11 | 0,09 | 0,1 | 9,23 | 0,002 |
| 350 | 0,14 | 0,11 | 0,125 | 10,76 | 0,0025 |
| 400 | 0,17 | 0,14 | 0,155 | 12,3 | 0,0031 |
| 450 | 0,2 | 0,17 | 0,185 | 13,84 | 0,0037 |
| 500 | 0,23 | 0,2 | 0,215 | 15,38 | 0,0043 |
| 550 | 0,26 | 0,23 | 0,245 | 16,91 | 0,0049 |
| 600 | 0,3 | 0,27 | 0,285 | 18,45 | 0,0057 |
| 650 | 0,35 | 0,31 | 0,33 | 19,99 | 0,0066 |
| 700 | 0,4 | 0,36 | 0,38 | 21,53 | 0,0076 |
| 750 | 0,45 | 0,41 | 0,43 | 23,06 | 0,0086 |
| 800 | 0,52 | 0,57 | 0,545 | 24,6 | 0,0109 |
| 850 | 0,59 | 0,55 | 0,57 | 26,14 | 0,0114 |
| **Epruveta 3.1** | | | | | |
| ***F*, N** | ***L*, mm** | ***D*, mm** | **$\overline{\Delta l}$, mm** | **$\sigma$, MPa** | **$\varepsilon$ mm/mm** |
| 50 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 1,41 | 0,0002 |
| 100 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 2,82 | 0,0004 |
| 150 | 0,04 | 0,03 | 0,035 | 4,23 | 0,0007 |
| 200 | 0,06 | 0,05 | 0,055 | 5,65 | 0,0011 |
| 250 | 0,09 | 0,07 | 0,08 | 7,06 | 0,0016 |
| 300 | 0,11 | 0,09 | 0,1 | 8,47 | 0,002 |
| 350 | 0,14 | 0,12 | 0,13 | 9,88 | 0,0026 |
| 400 | 0,16 | 0,14 | 0,15 | 11,29 | 0,003 |
| 450 | 0,2 | 0,17 | 0,185 | 12,7 | 0,0037 |
| 500 | 0,22 | 0,2 | 0,21 | 14,12 | 0,0042 |
| 550 | 0,25 | 0,23 | 0,24 | 15,53 | 0,0048 |
| 600 | 0,28 | 0,26 | 0,27 | 16,94 | 0,0054 |
| 650 | 0,33 | 0,3 | 0,315 | 18,35 | 0,0063 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 700 | 0,36 | 0,34 | 0,35 | 19,76 | 0,007 |
| 750 | 0,41 | 0,39 | 0,4 | 21,17 | 0,008 |
| 800 | 0,46 | 0,44 | 0,45 | 22,59 | 0,009 |
| 850 | 0,52 | 0,51 | 0,515 | 24 | 0,0103 |
| 900 | 0,58 | 0,56 | 0,57 | 25,41 | 0,0114 |
| 950 | 0,69 | 0,69 | 0,69 | 26,82 | 0,0138 |
| **Epruveta 4.1** | | | | | |
| ***F*, N** | ***L*, mm** | ***D*, mm** | **$\overline{\Delta l}$, mm** | **$\sigma$, MPa** | **$\varepsilon$ mm/mm** |
| 50 | 0 | 0,01 | 0,005 | 1,44 | 0,0001 |
| 100 | 0 | 0,01 | 0,005 | 2,88 | 0,0001 |
| 150 | 0,01 | 0,02 | 0,015 | 4,33 | 0,0003 |
| 200 | 0,03 | 0,04 | 0,035 | 5,77 | 0,0007 |
| 250 | 0,05 | 0,06 | 0,055 | 7,21 | 0,0011 |
| 300 | 0,07 | 0,08 | 0,075 | 8,65 | 0,0015 |
| 350 | 0,1 | 0,11 | 0,105 | 10,1 | 0,0021 |
| 400 | 0,12 | 0,13 | 0,125 | 11,54 | 0,0025 |
| 450 | 0,14 | 0,16 | 0,15 | 12,98 | 0,003 |
| 500 | 0,17 | 0,18 | 0,175 | 14,42 | 0,0035 |
| 550 | 0,2 | 0,21 | 0,205 | 15,86 | 0,0041 |
| 600 | 0,22 | 0,24 | 0,23 | 17,31 | 0,0046 |
| 650 | 0,24 | 0,26 | 0,25 | 18,75 | 0,005 |
| 700 | 0,28 | 0,3 | 0,29 | 20,19 | 0,0058 |
| 750 | 0,32 | 0,34 | 0,33 | 21,63 | 0,0066 |
| 800 | 0,36 | 0,37 | 0,365 | 23,07 | 0,0073 |
| 850 | 0,41 | 0,43 | 0,42 | 24,52 | 0,0084 |
| 900 | 0,47 | 0,48 | 0,475 | 25,96 | 0,0095 |
| 950 | 0,53 | 0,54 | 0,535 | 27,4 | 0,0107 |
| 1000 | 0,61 | 0,64 | 0,625 | 28,84 | 0,0125 |
| **Epruveta 5.1** | | | | | |
| **F, N** | ***L*, mm** | ***D*, mm** | **$\overline{\Delta l}$, mm** | **$\sigma$, MPa** | **$\varepsilon$ mm/mm** |
| 50 | 0,01 | 0,02 | 0,015 | 1,54 | 0,0003 |
| 100 | 0,03 | 0,04 | 0,035 | 3,07 | 0,0007 |
| 150 | 0,06 | 0,07 | 0,065 | 4,61 | 0,0013 |
| 200 | 0,09 | 0,1 | 0,095 | 6,15 | 0,0019 |
| 250 | 0,11 | 0,12 | 0,115 | 7,68 | 0,0023 |
| 300 | 0,14 | 0,15 | 0,145 | 9,22 | 0,0029 |

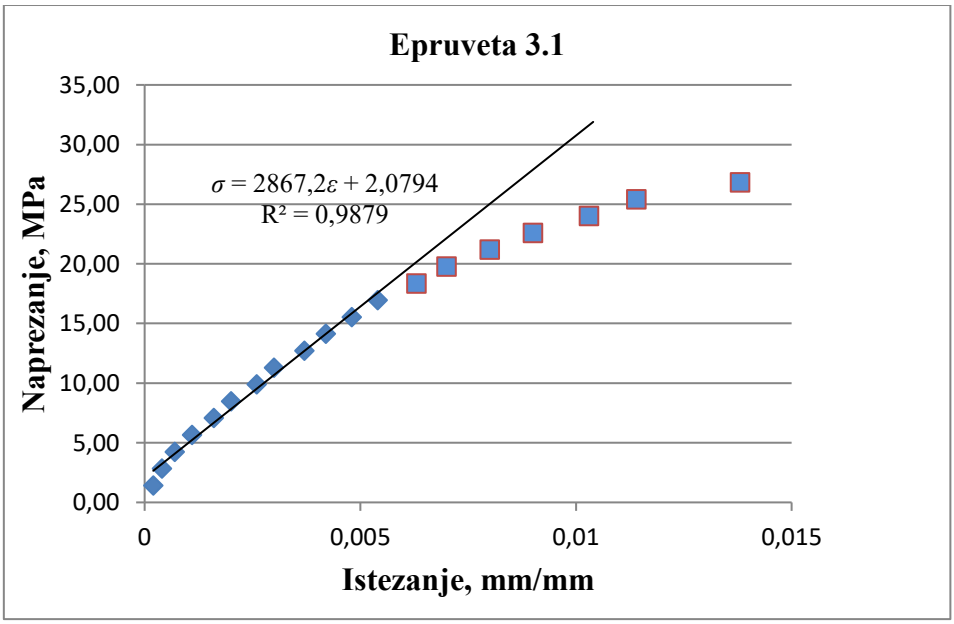
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 350 | 0,17 | 0,18 | 0,175 | 10,76 | 0,0035 |
| 400 | 0,2 | 0,21 | 0,205 | 12,29 | 0,0041 |
| 450 | 0,23 | 0,24 | 0,235 | 13,83 | 0,0047 |
| 500 | 0,26 | 0,27 | 0,265 | 15,37 | 0,0053 |
| 550 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 16,9 | 0,006 |
| 600 | 0,34 | 0,34 | 0,34 | 18,44 | 0,0068 |
| 650 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 19,98 | 0,0076 |
| 700 | 0,43 | 0,43 | 0,43 | 21,51 | 0,0086 |
| 750 | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 23,05 | 0,0096 |
| 800 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 24,59 | 0,011 |
| 850 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 26,12 | 0,0126 |
| 900 | 0,75 | 0,76 | 0,755 | 27,66 | 0,0151 |



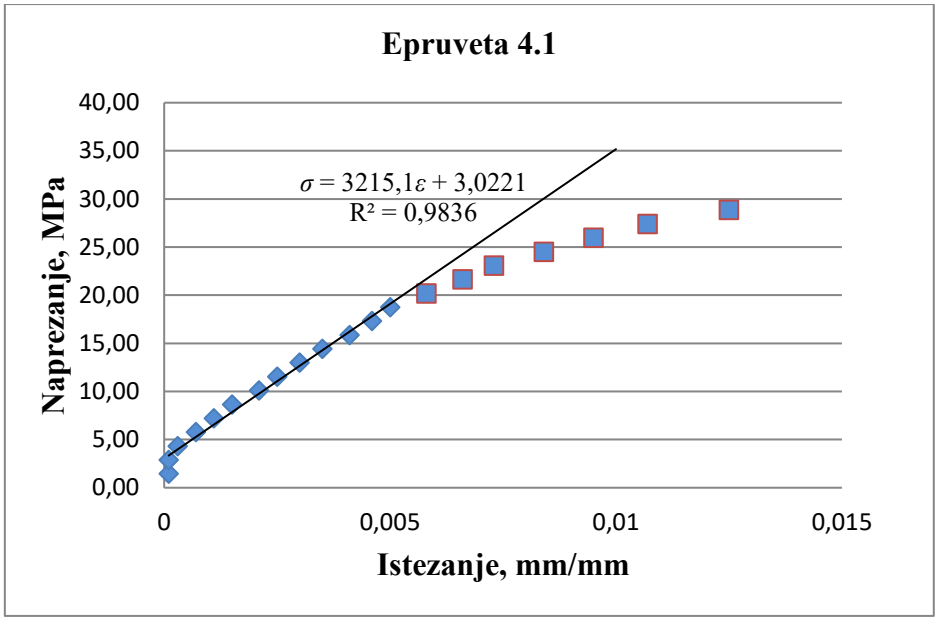

**Slika 26. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 1.1**



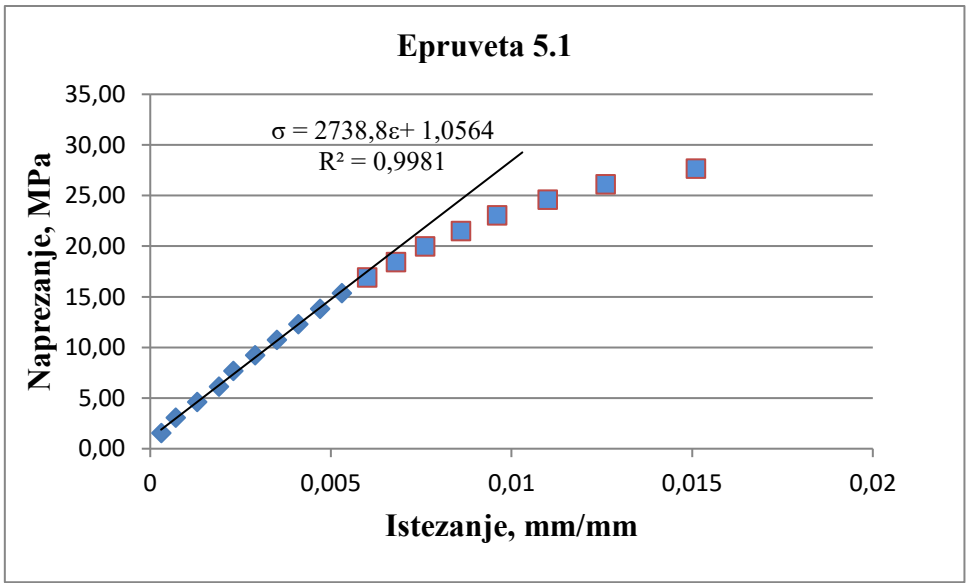

**Slika 27. Krivulja neprezanje-istezanje za epruvetu 2.1**




**Slika 28. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 3.1**




**Slika 29. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 4.1**




**Slika 30. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 5.1**

Vrijednosti maksimalnih sila na kidalici iznose:

$F_{1.1max}$ = 1070 N
$F_{2.1max}$ = 950 N
$F_{3.1max}$ = 1000 N
$F_{4.1max}$ = 1110 N
$F_{5.1max}$ = 940 N

Vrijednosti vlačnih čvrstoća epruveta iznose:

Epruveta 1.1: $R_m$ = 31,79 MPa
Epruveta 2.1: $R_m$= 29,21 MPa
Epruveta 3.1: $R_m$= 28,23 MPa
Epruveta 4.1: $R_m$= 32,02 MPa
Epruveta 5.1: $R_m$ = 28,89 MPa

Čime se dobiva srednja aritmetička vrijednost rastezne čvrstoće skupine uzoraka naknadno očvrsnutog kompozita $R_m$ = 30,02 MPa uz standardnu devijaciju 1,75 MPa.

Aproksimirani modul elastičnosti iznosi:

Epruveta 1.1: $E$ = 3142,7 MPa
Epruveta 2.1: $E$ = 2868,5 MPa
Epruveta 3.1: $E$ = 2867,2 MPa
Epruveta 4.1: $E$ = 3215,1 MPa
Epruveta 5.1. $E$ = 2738,8 MPa

Srednja aritmetička vrijednost aproksimiranih modula elastičnosti iznosi $E$ = 2966,58 MPa uz standardnu devijaciju od 202,58 MPa.

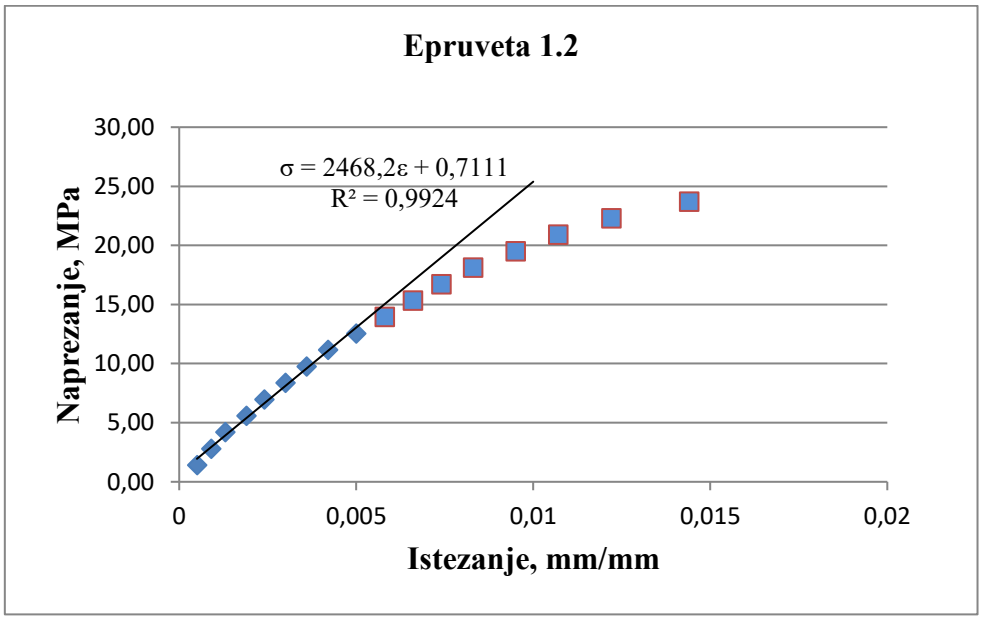
### *5.4.1.2. Kompozit izložen utjecaju morske vode u trajanju od 294 h*

**Tablica 22. Rezultati izmjerenih vrijednosti za epruvete kompozita izloženog utjecaju morske vode**

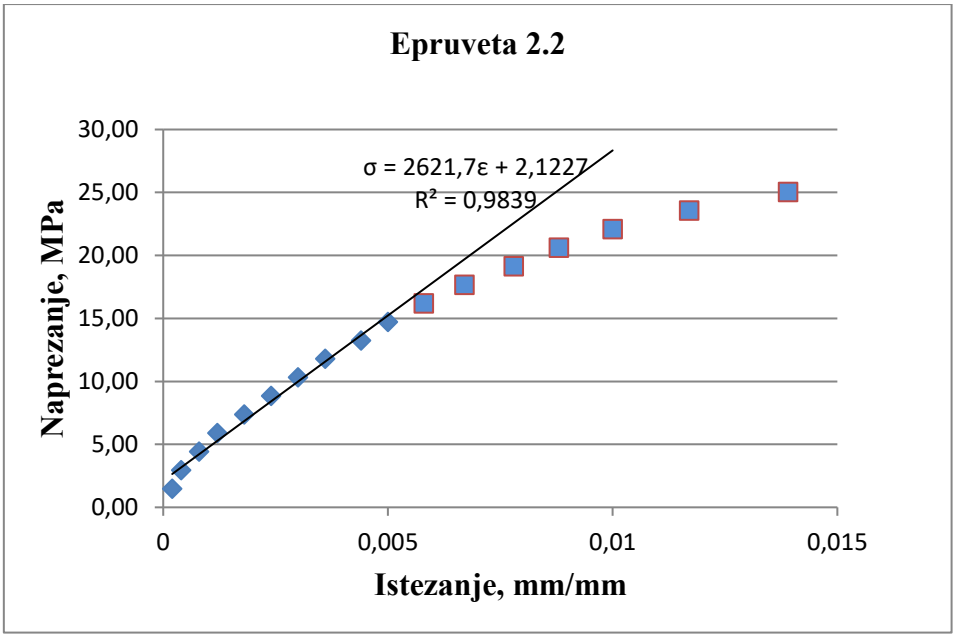
| **Epruveta 1.2** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ***F*, N** | ***L*, mm** | ***D*, mm** | **$\overline{\Delta l}$, mm** | **$\sigma$, MPa** | **$\varepsilon$ mm/mm** |
| 50 | 0,02 | 0,03 | 0,025 | 1,39 | 0,0005 |
| 100 | 0,04 | 0,05 | 0,045 | 2,79 | 0,0009 |
| 150 | 0,06 | 0,07 | 0,065 | 4,18 | 0,0013 |
| 200 | 0,09 | 0,1 | 0,095 | 5,57 | 0,0019 |
| 250 | 0,11 | 0,13 | 0,12 | 6,96 | 0,0024 |
| 300 | 0,14 | 0,16 | 0,15 | 8,36 | 0,003 |
| 350 | 0,17 | 0,19 | 0,18 | 9,75 | 0,0036 |
| 400 | 0,2 | 0,22 | 0,21 | 11,14 | 0,0042 |
| 450 | 0,24 | 0,26 | 0,25 | 12,53 | 0,005 |
| 500 | 0,28 | 0,3 | 0,29 | 13,93 | 0,0058 |
| 550 | 0,32 | 0,34 | 0,33 | 15,32 | 0,0066 |
| 600 | 0,36 | 0,38 | 0,37 | 16,71 | 0,0074 |
| 650 | 0,4 | 0,43 | 0,415 | 18,11 | 0,0083 |
| 700 | 0,46 | 0,49 | 0,475 | 19,5 | 0,0095 |
| 750 | 0,52 | 0,55 | 0,535 | 20,89 | 0,0107 |
| 800 | 0,59 | 0,63 | 0,61 | 22,28 | 0,0122 |
| 850 | 0,7 | 0,74 | 0,72 | 23,68 | 0,0144 |
| **Epruveta 2.2** | | | | | |
| ***F*, N** | ***L*, mm** | ***D*, mm** | **$\overline{\Delta l}$, mm** | **$\sigma$, MPa** | **$\varepsilon$ mm/mm** |
| 50 | 0 | 0,02 | 0,01 | 1,47 | 0,0002 |
| 100 | 0,01 | 0,03 | 0,02 | 2,95 | 0,0004 |
| 150 | 0,02 | 0,06 | 0,04 | 4,42 | 0,0008 |
| 200 | 0,05 | 0,07 | 0,06 | 5,89 | 0,0012 |
| 250 | 0,07 | 0,11 | 0,09 | 7,36 | 0,0018 |
| 300 | 0,1 | 0,14 | 0,12 | 8,84 | 0,0024 |
| 350 | 0,13 | 0,17 | 0,15 | 10,31 | 0,003 |
| 400 | 0,16 | 0,2 | 0,18 | 11,78 | 0,0036 |
| 450 | 0,2 | 0,24 | 0,22 | 13,25 | 0,0044 |
| 500 | 0,22 | 0,28 | 0,25 | 14,73 | 0,005 |
| 550 | 0,26 | 0,32 | 0,29 | 16,2 | 0,0058 |
| 600 | 0,31 | 0,36 | 0,335 | 17,67 | 0,0067 |
| 650 | 0,36 | 0,42 | 0,39 | 19,15 | 0,0078 |
| 700 | 0,41 | 0,47 | 0,44 | 20,62 | 0,0088 |
| 750 | 0,48 | 0,52 | 0,5 | 22,09 | 0,01 |
| 800 | 0,56 | 0,61 | 0,585 | 23,56 | 0,0117 |
| 850 | 0,67 | 0,72 | 0,695 | 25,04 | 0,0139 |
| **Epruveta 3.2** | | | | | |
| ***F*, N** | ***L*, mm** | ***D*, mm** | **$\overline{\Delta l}$, mm** | **$\sigma$, MPa** | **$\varepsilon$ mm/mm** |
| 50 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 1,42 | 0,0002 |
| 100 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 2,85 | 0,0002 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 4,27 | 0,0006 |
| 200 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 5,7 | 0,001 |
| 250 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 7,12 | 0,0014 |
| 300 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 8,55 | 0,002 |
| 350 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 9,97 | 0,0026 |
| 400 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 11,4 | 0,0032 |
| 450 | 0,19 | 0,19 | 0,19 | 12,82 | 0,0038 |
| 500 | 0,22 | 0,23 | 0,225 | 14,25 | 0,0045 |
| 550 | 0,26 | 0,27 | 0,265 | 15,67 | 0,0053 |
| 600 | 0,3 | 0,32 | 0,31 | 17,1 | 0,0062 |
| 650 | 0,35 | 0,37 | 0,36 | 18,52 | 0,0072 |
| 700 | 0,4 | 0,42 | 0,41 | 19,95 | 0,0082 |
| 750 | 0,45 | 0,48 | 0,465 | 21,37 | 0,0093 |
| 800 | 0,52 | 0,55 | 0,535 | 22,8 | 0,0107 |
| 850 | 0,6 | 0,63 | 0,615 | 24,22 | 0,0123 |
| 900 | 0,73 | 0,78 | 0,755 | 25,65 | 0,0151 |
| 950 | 1,01 | 1,06 | 1,035 | 27,07 | 0,0207 |
| **Epruveta 4.2** | | | | | |
| ***F*, N** | ***L*, mm** | ***D*, mm** | **$\overline{\Delta l}$, mm** | **$\sigma$, MPa** | **$\varepsilon$ mm/mm** |
| 50 | 0,01 | 0,03 | 0,02 | 1,51 | 0,0004 |
| 100 | 0,01 | 0,05 | 0,03 | 3,02 | 0,0006 |
| 150 | 0,04 | 0,07 | 0,055 | 4,53 | 0,0011 |
| 200 | 0,07 | 0,1 | 0,085 | 6,04 | 0,0017 |
| 250 | 0,1 | 0,13 | 0,115 | 7,56 | 0,0023 |
| 300 | 0,12 | 0,16 | 0,14 | 9,07 | 0,0028 |
| 350 | 0,15 | 0,2 | 0,175 | 10,58 | 0,0035 |
| 400 | 0,19 | 0,23 | 0,21 | 12,09 | 0,0042 |
| 450 | 0,22 | 0,26 | 0,24 | 13,6 | 0,0048 |
| 500 | 0,26 | 0,3 | 0,28 | 15,11 | 0,0056 |
| 550 | 0,3 | 0,34 | 0,32 | 16,62 | 0,0064 |
| 600 | 0,34 | 0,38 | 0,36 | 18,13 | 0,0072 |
| 650 | 0,4 | 0,44 | 0,42 | 19,64 | 0,0084 |
| 700 | 0,44 | 0,48 | 0,46 | 21,15 | 0,0092 |
| 750 | 0,5 | 0,54 | 0,52 | 22,67 | 0,0104 |
| 800 | 0,58 | 0,62 | 0,6 | 24,18 | 0,012 |
| 850 | 0,67 | 0,71 | 0,69 | 25,69 | 0,0138 |
| 900 | 0,85 | 0,89 | 0,87 | 27,2 | 0,0174 |
| **Epruveta 5.2** | | | | | |
| ***F*, N** | ***L*, mm** | ***D*, mm** | **$\overline{\Delta l}$, mm** | **$\sigma$, MPa** | **$\varepsilon$ mm/mm** |
| 50 | 0 | 0,02 | 0,01 | 1,44 | 0,0002 |
| 100 | 0,01 | 0,04 | 0,025 | 2,88 | 0,0005 |
| 150 | 0,02 | 0,06 | 0,04 | 4,33 | 0,0008 |
| 200 | 0,05 | 0,09 | 0,07 | 5,77 | 0,0014 |
| 250 | 0,08 | 0,12 | 0,1 | 7,21 | 0,002 |
| 300 | 0,1 | 0,14 | 0,12 | 8,65 | 0,0024 |

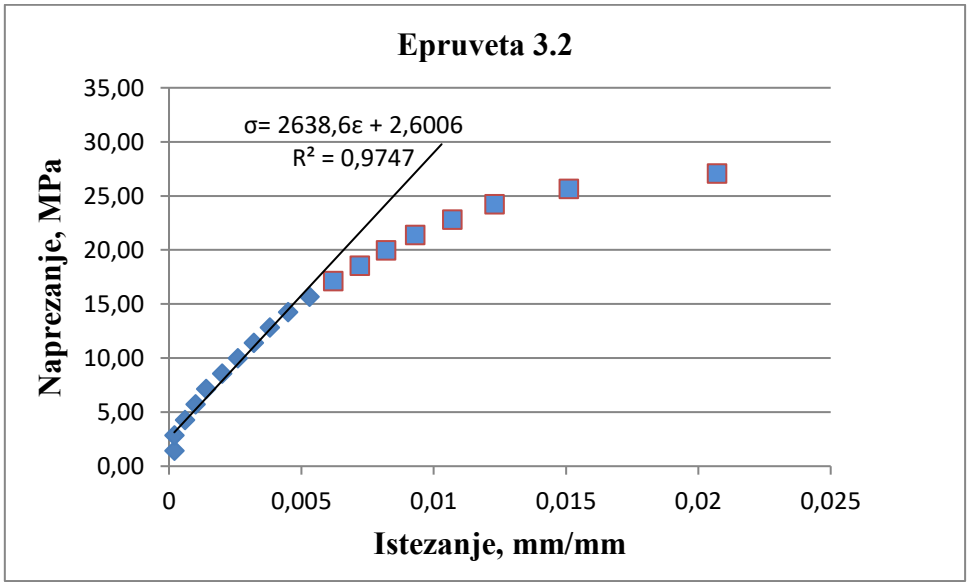
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 350 | 0,13 | 0,18 | 0,155 | 10,09 | 0,0031 |
| 400 | 0,16 | 0,21 | 0,185 | 11,53 | 0,0037 |
| 450 | 0,19 | 0,24 | 0,215 | 12,98 | 0,0043 |
| 500 | 0,23 | 0,28 | 0,255 | 14,42 | 0,0051 |
| 550 | 0,27 | 0,32 | 0,295 | 15,86 | 0,0059 |
| 600 | 0,3 | 0,35 | 0,325 | 17,3 | 0,0065 |
| 650 | 0,35 | 0,4 | 0,375 | 18,74 | 0,0075 |
| 700 | 0,4 | 0,45 | 0,425 | 20,18 | 0,0085 |
| 750 | 0,44 | 0,49 | 0,465 | 21,63 | 0,0093 |
| 800 | 0,56 | 0,61 | 0,585 | 23,07 | 0,0117 |
| 850 | 0,62 | 0,68 | 0,65 | 24,51 | 0,013 |
| 900 | 0,73 | 0,8 | 0,765 | 25,95 | 0,0153 |



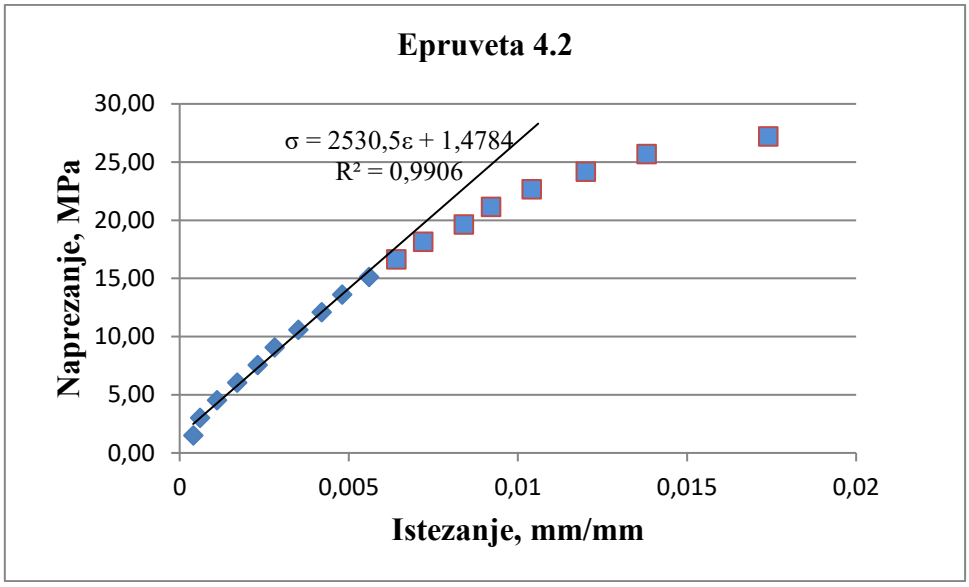

**Slika 31. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 1.2**



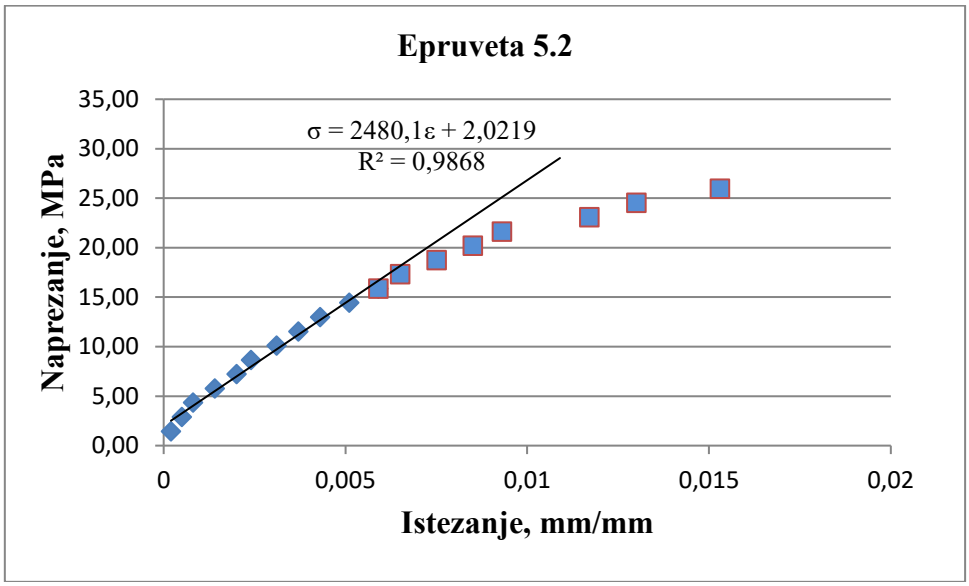

**Slika 32. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 2.2**




**Slika 33. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 3.2**




**Slika 34. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 4.2**




**Slika 35. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu 5.2**

Vrijednosti maksimalnih sila na kidalici iznose:

$\boldsymbol{F_{1.2max}}$ = 890 N

$\boldsymbol{F_{2.2max}}$ = 900 N

$\boldsymbol{F_{3.2max}}$ = 950 N

$\boldsymbol{F_{4.2max}}$ = 930 N

$\boldsymbol{F_{5.2max}}$ = 935 N

Čime se dobivaju vrijednosti rasteznih čvrstoća:

Epruveta 1.2: $R_m$ = 24,79 MPa

Epruveta 2.2: $R_m$= 26,51 MPa

Epruveta 3.2: $R_m$= 27,07 MPa

Epruveta 4.2: $R_m$= 28,10 MPa

Epruveta 5.2: $R_m$ = 26,96 MPa

Srednja vrijednost modula elastičnosti za kompozit izložen vodi iznosi $E$ = 2547,82 MPa uz standardnu devijaciju od 78,94 MPa. Rastezna čvrstoća kompozita iznosi $R_\mathrm{m}$ = 27,69 MPa uz standardnu devijaciju 1,2 MPa.

### *5.4.2. Rezultati savojnog ispitivanja*

*5.4.2.1. Naknadno očvrsnut kompozit na 100 °C u trajanju od 2 h*

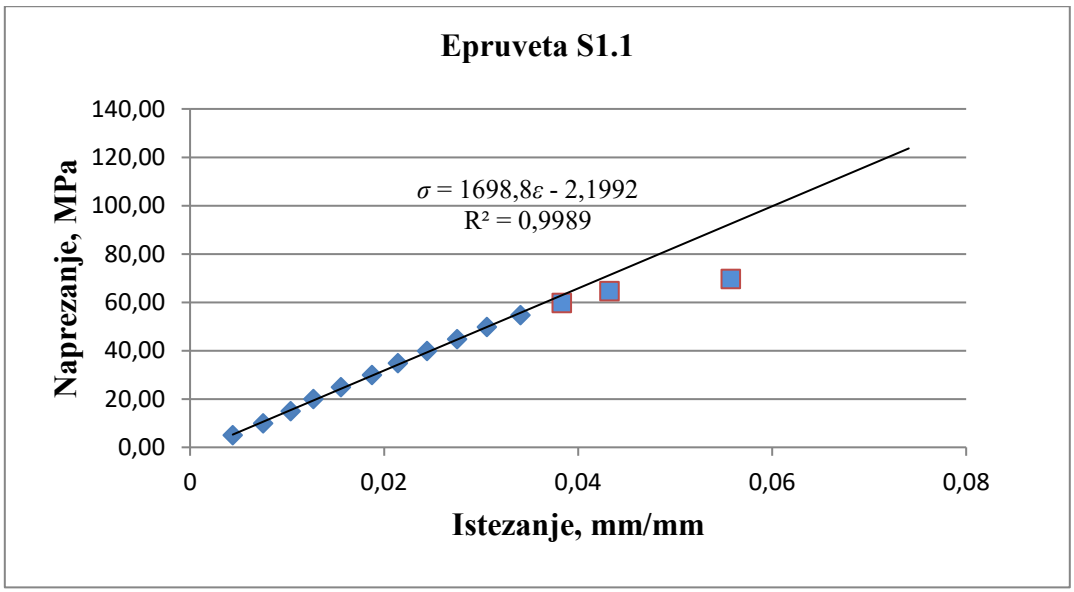
**Tablica 23. Rezultati izmjerenih vrijednosti za epruvete naknadno očvrsnutog kompozita**

| Epruveta S1.1 | | | | Epruveta S2.1 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ***F*, N** | ***f*, mm** | ***σ*, MPa** | ***ε*, mm/mm** | ***F*, N** | ***f*, mm** | ***σ*, MPa** | ***ε*, mm/mm** |
| 10 | 0,62 | 4,97 | 0,004402 | 10 | 0,66 | 4,65 | 0,004833 |
| 20 | 1,06 | 9,94 | 0,007527 | 20 | 1,06 | 9,3 | 0,007762 |
| 30 | 1,46 | 14,92 | 0,010367 | 30 | 1,47 | 13,95 | 0,010764 |
| 40 | 1,79 | 19,89 | 0,01271 | 40 | 1,85 | 18,6 | 0,013547 |
| 50 | 2,19 | 24,86 | 0,01555 | 50 | 2,27 | 23,25 | 0,016622 |
| 60 | 2,64 | 29,83 | 0,018746 | 60 | 2,6 | 27,91 | 0,019039 |
| 70 | 3,02 | 34,8 | 0,021444 | 70 | 3,02 | 32,56 | 0,022114 |
| 80 | 3,44 | 39,78 | 0,024426 | 80 | 3,33 | 37,21 | 0,024384 |
| 90 | 3,88 | 44,75 | 0,02755 | 90 | 3,71 | 41,86 | 0,027166 |
| 100 | 4,31 | 49,72 | 0,030604 | 100 | 4,11 | 46,51 | 0,030095 |
| 110 | 4,8 | 54,69 | 0,034083 | 110 | 4,55 | 51,16 | 0,033317 |
| 120 | 5,4 | 59,66 | 0,038343 | 120 | 5,03 | 55,81 | 0,036832 |
| 130 | 6,09 | 64,64 | 0,043243 | 130 | 5,57 | 60,46 | 0,040786 |
| 140 | 7,85 | 69,61 | 0,05574 | 140 | 6,23 | 65,11 | 0,045619 |
| Epruveta S3.1 | | | | Epruveta S4.1 | | | |
| ***F*, N** | ***l*, mm** | ***σ*, MPa** | ***ε*, mm/mm** | ***F*, N** | ***f*, mm** | ***σ*, MPa** | ε, mm/mm |
| 10 | 0,62 | 4,86 | 0,004457 | 10 | 0,69 | 4,92 | 0,004961 |
| 20 | 1,01 | 9,71 | 0,007261 | 20 | 1 | 9,84 | 0,007189 |
| 30 | 1,41 | 14,57 | 0,010137 | 30 | 1,39 | 14,76 | 0,009993 |
| 40 | 1,76 | 19,43 | 0,012653 | 40 | 1,73 | 19,68 | 0,012438 |
| 50 | 2,12 | 24,28 | 0,015241 | 50 | 2,16 | 24,6 | 0,015529 |
| 60 | 2,57 | 29,14 | 0,018477 | 60 | 2,58 | 29,52 | 0,018549 |
| 70 | 3 | 33,99 | 0,021568 | 70 | 3 | 34,44 | 0,021568 |
| 80 | 3,4 | 38,85 | 0,024444 | 80 | 3,44 | 39,37 | 0,024731 |
| 90 | 3,8 | 43,71 | 0,02732 | 90 | 3,85 | 44,29 | 0,027679 |
| 100 | 4,25 | 48,56 | 0,030555 | 100 | 4,33 | 49,21 | 0,03113 |
| 110 | 4,77 | 53,42 | 0,034293 | 110 | 4,91 | 54,13 | 0,0353 |
| 120 | 5,36 | 58,28 | 0,038535 | 120 | 5,55 | 59,05 | 0,039901 |

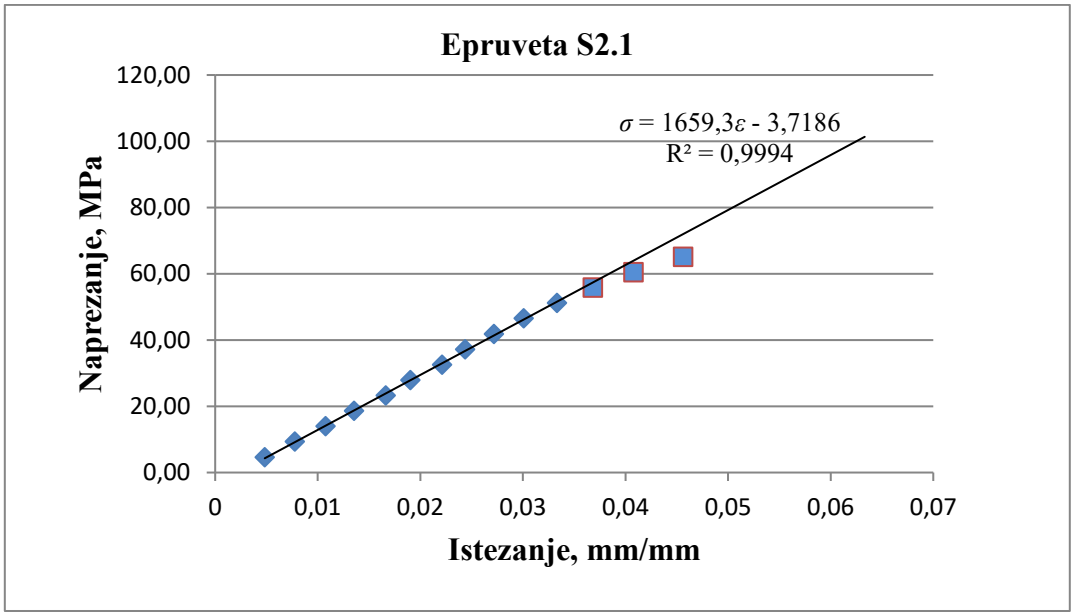
| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 130 | 6,03 | 63,13 | 0,043352 | 130 | 6,44 | 63,97 | 0,046299 |

Epruveta S5.1

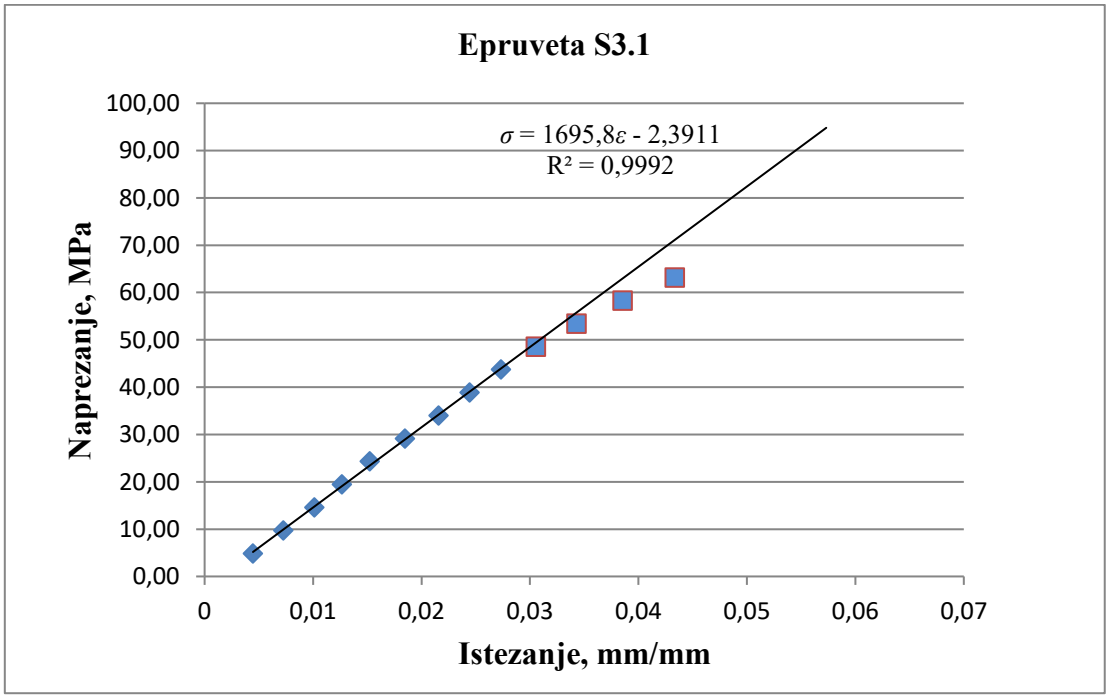
| ***F*, N** | ***f*, mm** | ***σ*, MPa** | ε, mm/mm |
|---|---|---|---|
| 10 | 0,47 | 4,92 | 0,003358 |
| 20 | 0,8 | 9,83 | 0,005716 |
| 30 | 1,17 | 14,75 | 0,00836 |
| 40 | 1,51 | 19,67 | 0,010789 |
| 50 | 1,89 | 24,58 | 0,013504 |
| 60 | 2,3 | 29,5 | 0,016433 |
| 70 | 2,7 | 34,42 | 0,019291 |
| 80 | 3,11 | 39,34 | 0,022221 |
| 90 | 3,54 | 44,25 | 0,025293 |
| 100 | 3,95 | 49,17 | 0,028223 |
| 110 | 4,45 | 54,09 | 0,031795 |
| 120 | 5,02 | 59 | 0,035868 |
| 130 | 5,69 | 63,92 | 0,040655 |
| 140 | 6 | 68,84 | 0,04287 |



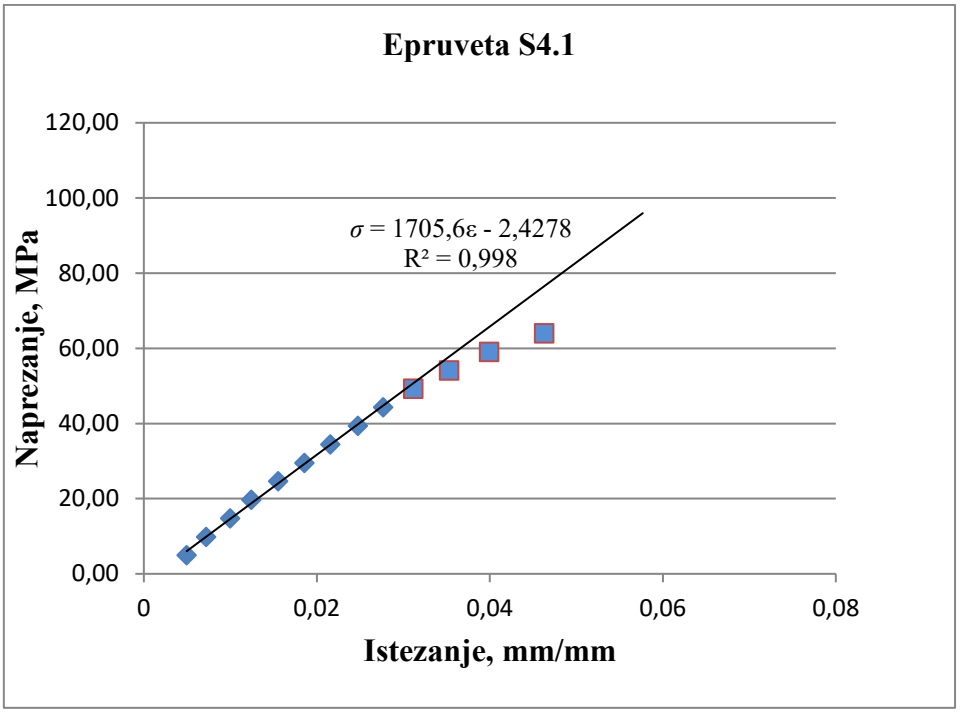

**Slika 36. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S1.1**



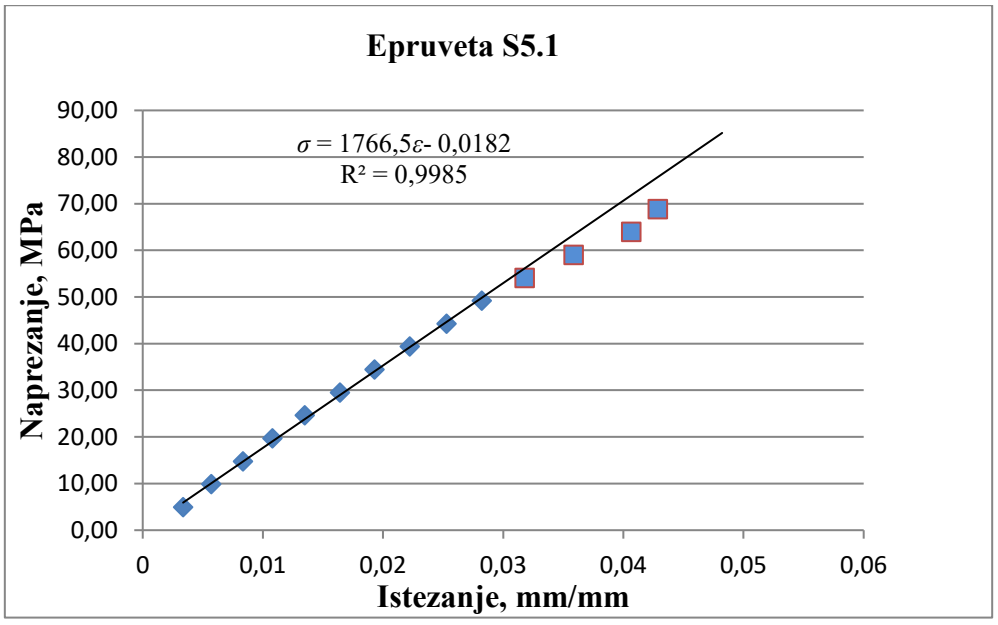

**Slika 37. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S2.1**




**Slika 38. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S3.1**




**Slika 39. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S4.1**




**Slika 40. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S5.1**

Vrijednosti sila pucanja epruveta iznose:

$\boldsymbol{F_1}$ = 140 N
$\boldsymbol{F_2}$ = 152 N
$\boldsymbol{F_3}$ = 144 N
$\boldsymbol{F_4}$ = 138 N
$\boldsymbol{F_5}$ = 142 N

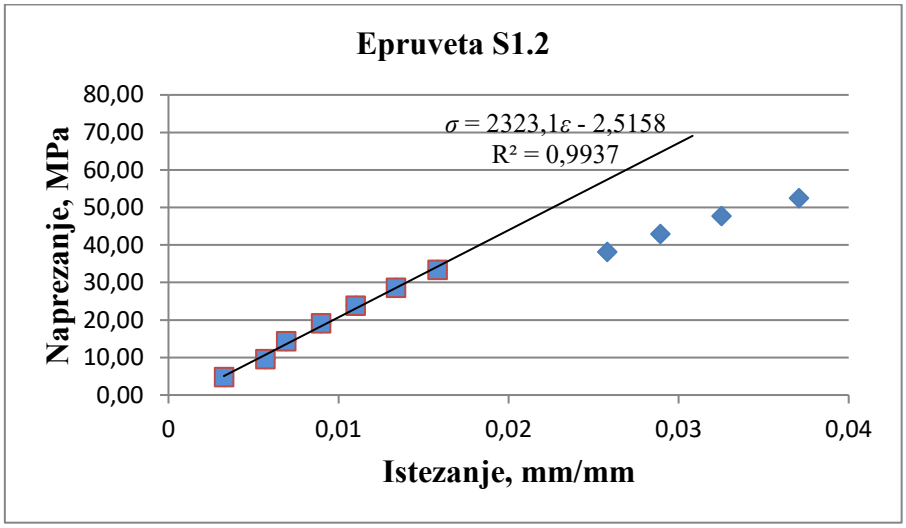
Srednja vrijednost savojnog modula elastičnosti $E$s = 1705, 2 MPa uz standardnu devijaciju od 38,71 MPa. Savojna čvrstoća naknadno očvrsnutog kompozita iznosi $R_{ms}$ = 69,59 MPa uz standardnu devijaciju 1,03 MPa.

*5.4.2.2. Kompozit izložen utjecaju morske vode u trajanju od 294 h*

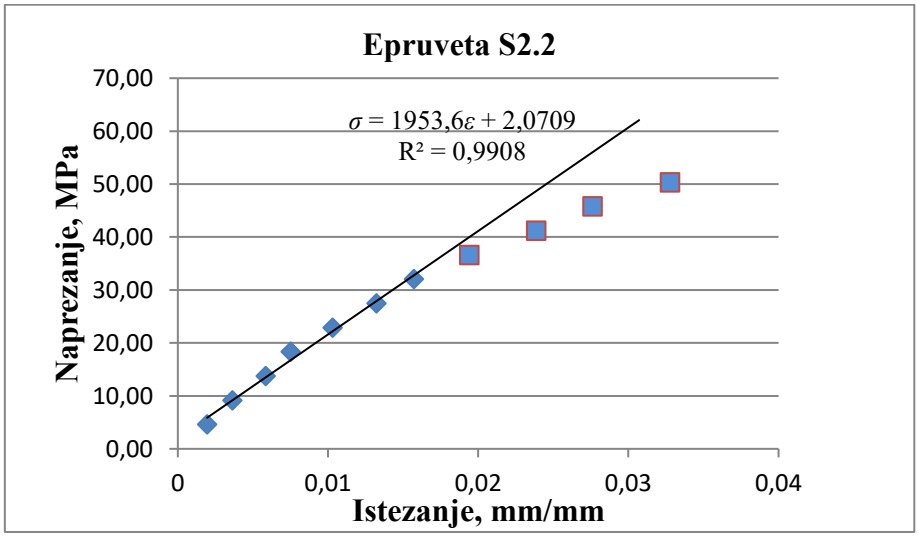
**Tablica 24. Rezultati izmjerenih vrijednosti za epruvete kompozita izloženog morskoj vodi**

| **Epruveta S1.2** | | | **Epruveta S2.2** | | | **Epruveta S3.2** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ***F*, N** | ***f*, mm** | **$\sigma$, MPa** | ***f*, mm** | **$\sigma$, MPa** | **$\varepsilon$,** mm/mm | ***f* mm** | **$\sigma_s$ MPa** | **$\varepsilon$,** mm/mm |
| 10 | 0,48 | 4,77 | 0,28 | 4,57 | 0,001947 | 0,36 | 4,5 | 0,002519 |
| 20 | 0,84 | 9,54 | 0,52 | 9,15 | 0,003616 | 0,7 | 8,99 | 0,004897 |
| 30 | 1,02 | 14,3 | 0,84 | 13,72 | 0,005842 | 0,94 | 13,49 | 0,006576 |
| 40 | 1,32 | 19,07 | 1,08 | 18,3 | 0,007511 | 1,17 | 17,99 | 0,008185 |
| 50 | 1,62 | 23,84 | 1,48 | 22,87 | 0,010293 | 1,62 | 22,49 | 0,011333 |
| 60 | 1,97 | 28,61 | 1,9 | 27,45 | 0,013214 | 1,98 | 26,98 | 0,013852 |
| 70 | 2,33 | 33,38 | 2,26 | 32,02 | 0,015718 | 2,36 | 31,48 | 0,01651 |
| 80 | 3,8 | 38,14 | 2,79 | 36,59 | 0,019404 | 2,85 | 35,98 | 0,019938 |
| 90 | 4,26 | 42,91 | 3,43 | 41,17 | 0,023855 | 3,41 | 40,48 | 0,023856 |
| 100 | 4,79 | 47,68 | 3,97 | 45,74 | 0,02761 | 3,94 | 44,97 | 0,027564 |
| 110 | 5,46 | 52,45 | 4,71 | 50,32 | 0,032757 | 4,37 | 49,47 | 0,030572 |

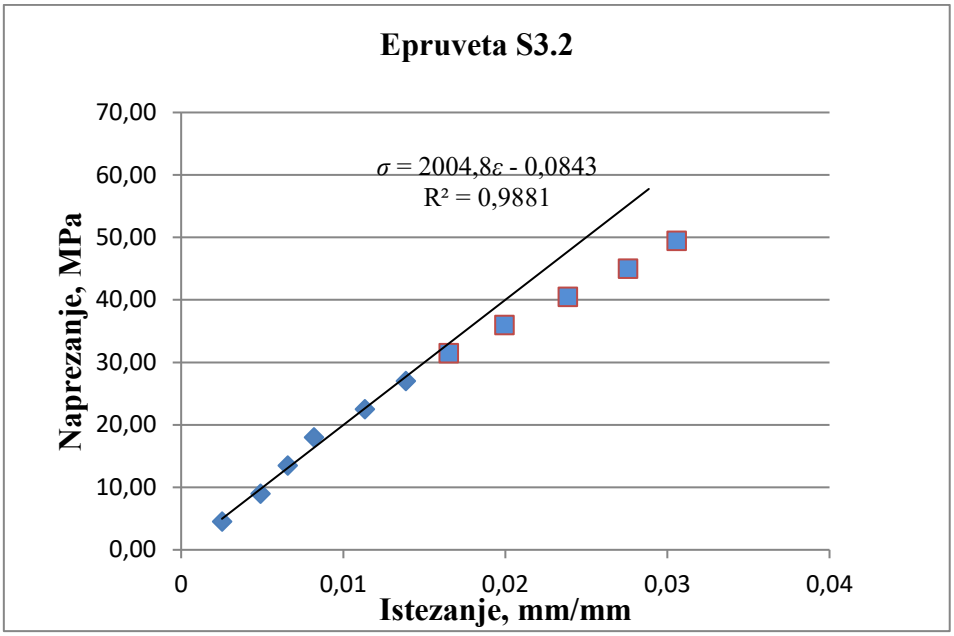
| **Epruveta S4.2** | | | | **Epruveta S5.2** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ***F*, N** | ***f*, mm** | **$\sigma$, MPa** | **$\varepsilon$,** mm/mm | ***F*, N** | ***f*, mm** | **$\sigma$, MPa** | **$\varepsilon$,** mm/mm |
| 10 | 0,35 | 4,89 | 0,002377 | 10 | 0,21 | 4,52 | 0,001469 |
| 20 | 0,65 | 9,79 | 0,004414 | 20 | 0,54 | 9,04 | 0,003778 |
| 30 | 0,99 | 14,68 | 0,006722 | 30 | 0,91 | 13,56 | 0,006366 |
| 40 | 1,36 | 19,57 | 0,009235 | 40 | 1,24 | 18,08 | 0,008675 |
| 50 | 1,8 | 24,47 | 0,012222 | 50 | 1,57 | 22,6 | 0,010984 |
| 60 | 2,18 | 29,36 | 0,014802 | 60 | 1,86 | 27,12 | 0,013012 |
| 70 | 2,63 | 34,25 | 0,017858 | 70 | 2,15 | 31,64 | 0,015041 |
| 80 | 3,18 | 39,15 | 0,021593 | 80 | 2,77 | 36,16 | 0,019379 |
| 90 | 3,75 | 44,04 | 0,025463 | 90 | 3,29 | 40,69 | 0,023016 |
| 100 | 4,54 | 48,93 | 0,030827 | 100 | 3,99 | 45,21 | 0,027914 |
| 110 | 5,57 | 53,83 | 0,037821 | 110 | 4,62 | 49,73 | 0,032321 |



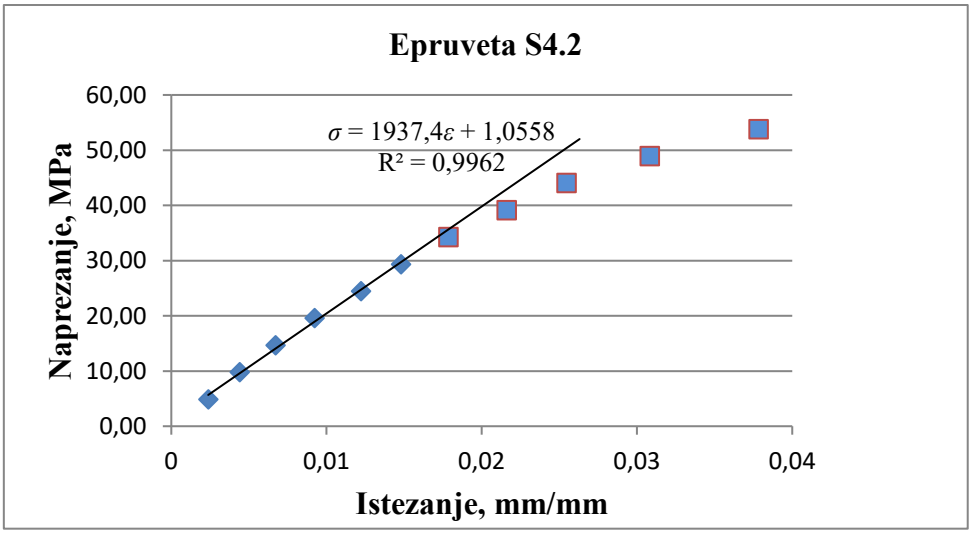

**Slika 41. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S1.2**



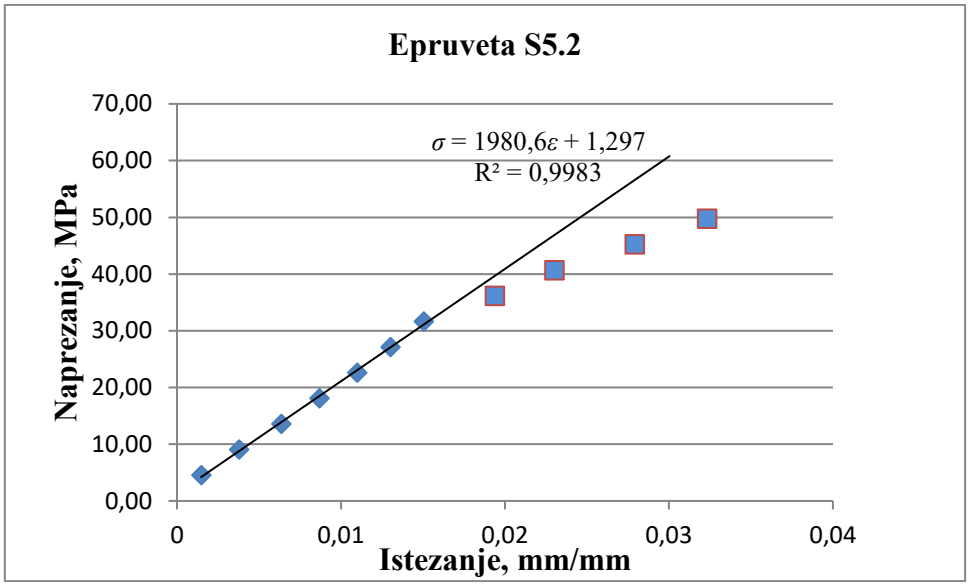

**Slika 42. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S2.2**




**Slika 43. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S3.2**




**Slika 44. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S4.2**




**Slika 45. Krivulja naprezanje-istezanje za epruvetu S5.2**

Vrijednosti očitanih maksimalnih sila iznose:

$\boldsymbol{F_1}$ = 120 N

$\boldsymbol{F_2}$ = 120 N

$\boldsymbol{F_3}$ = 120 N

$\boldsymbol{F_4}$ = 110 N

$\boldsymbol{F_5}$ = 120 N

Srednja vrijednost modula elastičnosti kompozita izloženog utjecaju morske vode iznosi $E_s$ = 2039,9 MPa uz standardnu devijaciju od 160,39 MPa. Savojna čvrstoća iznosi $R_{ms}$ = 55, 81 MPa uz devijaciju od 2,07 MPa.

### *5.4.3. Prividna međuslojna smična čvrstoća*

**Tablica 25. Dobivene vrijednosti prividnih međuslojnih smičnih čvrstoća**

| **Naknadno grijanje pri 100 °C** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Epruveta** | | | | | |
| **Sila *F*, N** | 680 | 685 | 595 | 595 | 700 |
| **Međuslojna smična čvrstoća $\tau$** | 9,9 | 9,85 | 8,35 | 9,12 | 9,42 |
| **Izlaganje morskoj vodi** | | | | | |
| **Epruveta** | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| **Sila *F*, N** | 520 | 460 | 480 | 475 | 470 |
| **Međuslojna smična čvrstoća $\tau$** | 7,74 | 6,5 | 6,79 | 7,1 | 6,69 |

Srednja aritmetička vrijednost prividne međuslojne smične čvrstoće za naknadno očvrsnut kompozit iznosi $\boldsymbol{\tau}$ = 9,33 MPa uz standardnu devijaciju od 0,63 MPa, dok za kompozit izložen utjecaju morske vode iznosi $\boldsymbol{\tau}$ = 6,96 MPa uz standardnu devijaciju od 0,49 MPa.

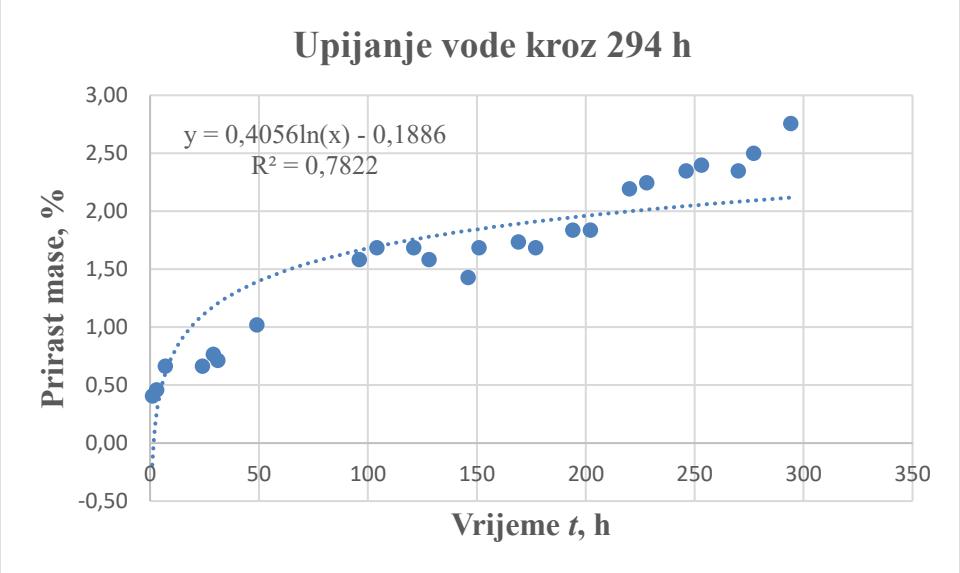
### *5.4.4. Tvrdoća*

**Tablica 26. Izmjerene tvrdoće za kompozite**

| **Tvrdoća nakon naknadnog očvršćivanja, *F* = 49 N** | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10 s | 30 s | 60 s | Vrijednosti korigirane za Zwick k = 0,01 mm | | | | 10 s | 30 s | 60 s |
| 1. | 0,21 | 0,22 | 0,22 | 0,2 | 0,21 | 0,21 | | 15,7 | 14,9 | 14,9 |
| 2. | 0,22 | 0,225 | 0,225 | 0,21 | 0,215 | 0,215 | | 14,9 | 14,6 | 14,6 |
| 3. | 0,18 | 0,18 | 0,185 | 0,17 | 0,17 | 0,175 | | 18,4 | 18,4 | 17,9 |
| 4. | 0,15 | 0,155 | 0,155 | 0,14 | 0,145 | 0,145 | | 22,4 | 21,6 | 21,6 |
| 5. | 0,235 | 0,24 | 0,245 | 0,225 | 0,23 | 0,235 | $H$, MPa | 13,9 | 13,6 | 13,3 |
| 6. | 0,23 | 0,235 | 0,235 | 0,22 | 0,225 | 0,225 | | 14,3 | 13,9 | 13,9 |
| 7. | 0,195 | 0,195 | 0,2 | 0,185 | 0,185 | 0,19 | | 17,0 | 17,0 | 16,5 |
| 8. | 0,14 | 0,145 | 0,145 | 0,13 | 0,135 | 0,135 | | 24,1 | 23,2 | 23,2 |
| 9. | 0,205 | 0,21 | 0,215 | 0,195 | 0,2 | 0,205 | | 16,1 | 15,7 | 15,3 |
| 10. | 0,28 | 0,285 | 0,285 | 0,27 | 0,275 | 0,275 | | 11,6 | 11,4 | 11,4 |
| | | | | | | | $\overline{Hsr}$, MPa | 16,8 | 16,4 | 16,3 |
| | | | | | | | St. dev. | 3,9 | 3,7 | 3,7 |

| **Tvrdoća nakon izlaganja morskoj vodi, $F$ = 132 N** | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10 s | 30 s | 60 s | Vrijednosti korigirane za Zwick k = 0,01 mm | | | | 10 s | 30 s | 60 s |
| 1. | 0,215 | 0,22 | 0,225 | 0,205 | 0,21 | 0,215 | | 41,2 | 40,2 | 39,3 |
| 2. | 0,22 | 0,23 | 0,23 | 0,21 | 0,22 | 0,22 | | 40,2 | 38,4 | 38,4 |
| 3. | 0,21 | 0,215 | 0,215 | 0,2 | 0,205 | 0,205 | | 42,2 | 41,2 | 41,2 |
| 4. | 0,195 | 0,2 | 0,205 | 0,185 | 0,19 | 0,195 | | 45,7 | 44,5 | 43,3 |
| 5. | 0,205 | 0,21 | 0,21 | 0,195 | 0,2 | 0,2 | $H$, MPa | 43,3 | 42,2 | 42,2 |
| 6. | 0,195 | 0,2 | 0,205 | 0,185 | 0,19 | 0,195 | | 45,7 | 44,5 | 43,3 |
| 7. | 0,22 | 0,23 | 0,235 | 0,21 | 0,22 | 0,225 | | 40,2 | 38,4 | 37,5 |
| 8. | 0,195 | 0,2 | 0,205 | 0,185 | 0,19 | 0,195 | | 45,7 | 44,5 | 43,3 |
| 9. | 0,165 | 0,17 | 0,175 | 0,155 | 0,16 | 0,165 | | 54,5 | 52,8 | 51,2 |
| 10 | 0,185 | 0,19 | 0,195 | 0,175 | 0,18 | 0,185 | | 48,3 | 46,9 | 45,7 |
| | | | | | | | $\overline{Hsr}$, MPa | 44,7 | 43,4 | 42,6 |
| | | | | | | | St. dev. | 4,4 | 4,4 | 4,0 |

### *5.4.5. Rezultati gravimetrijske analize*




**Slika 46. Upijanje vode kroz 294 h**

### *5.4.6. Usporedba rezultata*

**Tablica 27. Vrijednosti mehaničkih svojstava netretiranog kompozita***

| | **Rastezna čvrstoća $R_m$, MPa** | **Modul elastičnosti $E$, MPa** | **Savojna čvrstoća $R_{ms}$, MPa** | **Savojni modul elastičnosti $E_s$, MPa** | **Prividna međuslojna smična čvrstoća $\tau$, MPa** | **Tvrdoća $H_{sr}$** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 67,51 | 3482,46 | 106,73 | 3389,72 | 13,59 | 10 s | 30 s | 60 s |
| | | | | | | 114,95 | 112,22 | 109,12 |
| **St. dev.** | 4,29 | 870,18 | 3,89 | 276,88 | 5,55 | | | |

**Rezultate ustupio Matija Živoder, FSB*

**Tablica 28. Vrijednosti mehaničkih svojstava naknadno očvrsnutog kompozita na 100 °C**

| | **Rastezna čvrstoća $R_m$, MPa** | **Modul elastičnosti $E$, MPa** | **Savojna čvrstoća $R_{ms}$, MPa** | **Savojni modul elastičnosti $E_s$, MPa** | **Prividna međuslojna smična čvrstoća $\tau$, MPa** | **Tvrdoća $H_{sr}$** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 30,02 | 2966,58 | 69,59 | 1705,2 | 9,33 | **10 s** | **30 s** | **60 s** |
| | | | | | | 16,8 | 16,4 | 16,3 |
| **St. dev.** | 1,75 | 202,58 | 1,03 | 38,71 | 0,63 | 3,9 | 3,7 | 3,7 |

**Tablica 29. Vrijednosti mehaničkih svojstava kompozita izloženog utjecaju morske vode u trajanju od 294 h**

| | **Rastezna čvrstoća $R_m$, MPa** | **Modul elastičnosti $E$, MPa** | **Savojna čvrstoća $R_{ms}$, MPa** | **Savojni modul elastičnosti $E_s$, MPa** | **Prividna međuslojna smična čvrstoća $\tau$, MPa** | **Tvrdoća $H_{sr}$** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 27,69 | 2547,82 | 55,81 | 2039,9 | 6,96 | 10 s | 30 s | 60 s |
| | | | | | | 44,7 | 43,4 | 42,6 |
| **St. dev.** | 1,2 | 78,94 | 2,07 | 160,39 | 0,49 | 4,4 | 4,4 | 4,0 |

Kao što je vidljivo iz Tablica 27-29, može se primijetiti jasan pad mehaničkih svojstava. Rastezna čvrstoća u slučaju naknadno očvrsnutog kompozita pada za 55% uz malo rasipanje vrijednosti,a Modul elastičnosti je pao za 15% uz veliko rasipanje podataka. Isto vrijedi i za savojnu čvrstoću i savojni modul elastičnosti; u oba slučaja vrijednosti padaju. Savojna čvrstoća pala je 35%, a savojni modul za 50%. Tvrdoća kompozita pala je 85%. Prividna međuslojna smična čvrstoća pala je 32%.

Rastezna čvrstoća kompozita izloženog utjecaju morske vode pala je 59%, a modul elastičnosti pao je 27%. Također, uočen je pad savojnih vrijednosti kompozita; savojna čvrstoća pala je 48%, dok je savojni modul elastičnosti pao 48%. Tvrdoća kompozita pala je 61%, a prividna smična međuslojna čvrstoća 49%.

Zanimljivo je primijetiti, da je savojni modul elastičnosti viši kod kompozita izloženog djelovanju morske vode u odnosu na onaj koji se naknadno grijao, dok je kod rasteznog modula elastičnosti obrnuto. Mehanička svojstva kompozita izloženog utjecaju morske vode su većinom niža u odnosu na naknadno grijani, osim u slučaju savojnog modula elastičnosti i tvrdoće. Tvrdoća tog kompozita je dvostruko veća.

Može se pretpostaviti kako je u slučaju naknadnog grijanja, temperatura zagrijavanja bila viša od temperature staklišta epoksidne smole što je dovelo do drastičnog slabljenja mehaničkih svojstava epoksidne smole, što je za posljedicu imalo uništavanje veze vlakno-matrica (pad prividne smične međuslojne čvrstoće). Uz to, vjerojatno je zbog toga nastupila degradacija umreženosti polimerne strukture što je rezultiralo nižom krutosti smole i višim istezanja. viša savojna čvrstoća kompozita izloženog djelovanju morske vode mogla bi biti posljedica utjecaja upijene vode na otpornost prema savojnom opterećenju. Također, utjecaj vode je imao razorniji učinak na vezu vlakno-matrica, pri čemu se može pretpostaviti da je nastupilo bubrenje vlakna i nakupljanja vode na granici s matricom. To daje prostora za pretpostavku kako je nastupila pojava plastifikacije i stvaranja mikropukotina epoksidne smole na granici s vlaknom i uništavanja adhezijske veze s istim (pad prividne međuslojne smične čvrstoće).

# 6. ZAKLJUČAK

Mehanička svojstva kompozita napravljenog od epoksidne smole ojačane lanenim vlaknima padaju nakon tretiranja grijanjem pri 100 °C i nakon namakanja u morsku vodu.

Kod kompozita naknadno grijanog na 100 °C vidljiv je pad vrijednosti rastezne čvrstoće 55% i modula elastičnosti 15%, savojne čvrstoće 35% i savojnog modula elastičnosti 50%. Utjecaj temperature izlaganja kompozita treba gledati posebno s obzirom na ojačalo i posebno s obzirom na matricu. Svojstva kompozita definirana su zakonom miješanja. Drugim riječima, mehanička svojstva matrice ili vlakna dolaze u većoj ili manjoj mjeri do promjene ponašanja kompozita ovisno o udjelu pojedine navedene komponente. U pogledu matrice, temperatura od 100 °C vjerojatno je bila viša od temperature staklišta epoksidne smole, što je dovelo do degradacije njezinih mehaničkih svojstava te u konačnici pada vrijednosti čvrstoća i modula elastičnosti. Degradaciju epoksidne smole može potvrditi i drastičan pad tvrdoće od 85% što ide u prilog zaključku kako je matrica omekšana. Ovaj pad je utjecao i na pad mehaničkih svojstava kompozita u cjelini. Kod vlakna, izlaganje kompozita povišenoj temperaturi vjerojatno je uzrokovalo njegovo isušivanje, što je dovelo do pada mehaničkih svojstava vlakana i stvaranja vodenih džepova na granici vlakna i matrice. Formirani džepovi vode vjerojatno su doveli do degradacije adhezivne veze vlakna s matricom što može objasniti pad međuslojne prividne smične čvrstoće od 32%.

Kod kompozita izloženog utjecaju morske vode, također je vidljiv pad mehaničkih svojstava. Rastezna čvrstoća pala je za 59%, a modul elastičnosti za 27%. Također, uočen je i pad savojnih vrijednosti. No pad savojnih svojstava u ovom slučaju je manji nego kod naknadno grijanog kompozita. Pad mehaničkih svojstava može biti posljedica bubrenja vlakana uslijed upijanja vode i pojave omekšavanja što je posljedično dovelo do značajnog narušavanja veze vlakana s matricom. U prilog navedenom ide činjenica kako je prividna međuslojna smična čvrstoća pala 49%. Također, iako je tvrdoća kompozita pala 61%, pad tvrdoće je manji 24% u odnosu na naknadno grijani kompozit. Bolja savojna svojstva i viša tvrdoća kompozita izloženog utjecaju vode mogla bi se objasniti, također, pojavom plastifikacije kompozita i formiranja vode unutar matrice i na granici vlaknima.

# LITERATURA

[1] Mohanty A. K., Misra M., Hinrichsen G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. Technical University of Berlin, Institute of Nonmetallic Materials, Polymer Physics, Berlin, 2000.; https://doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1%3C1::AID-MAME1%3E3.0.CO;2-W

[2] Sarkar F., Akonda M., U. Shah D. Mechanical properties of Flax Tape-Reinforced Thermoset Composites, 2020.; 10.3390/ma13235485

[3] Rubino F. Marine Application of Fiber Reinforced Composites: A Review. 2019.; http://dx.doi.org/10.3390/jmse8010026

[4] Azwa Z. N. et al. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. Facultacy of Engineering and Surveying, University of Southern Queensland, Toowoomba, 2012.; https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.025

[5] Methacanon P., et al. Properties and potential application of the selected natural fibers as limited life geotextilex. Carbohydrate Polymers. National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Klong Luang, Pathumthani, Thailand, 2010.; 10.1016/j.carbpol.2010.06.036

[6] Thwe M. M., Liao K. Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. Nanyang Technological University, Singapore, 2001.; https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00071-9

[7] Manfredi L. B., et al. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. Research Institute of Material Science and Technology, Institute of Natural Fibres, 2005.; https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.003

[8] Libo Yan, Chouw Nawawi, Jayaraman K. Flax fibre and its composites- A review. Department od Civil and Environmental Engineering, The University of Auckland, Auckland, New Zeland, 2013.; https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.014

[9] Charlet K. et al. Tensile deformation of a flax fiber. LOMC/Universite du Havre, Le Havre Cedex, FRANCE, 2009.; https://doi.org/10.1016/j.proeng.2009.06.055

[10] Stambolious A., Bailie C. A., Pejis T. Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. Imperial College of Science, London, 2000.; https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00032-X

[11] Pickering K. L., et al. A review of recent developments in natural fibre composites. 2015.; https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038

[12] La Mantia F. P., Morreale M. Green composites: A brief review. *Elsevier,* svez. Composites: Part A 42, pp. 580-581, 2011.

[13] Jinchun Zhu, et al. Recent Development of Flax Fibres and Their Reinforced Composites Based on Differen Polymeric Matrices. 2013.; https://doi.org/10.3390/ma6115171

[14] Arbelaiz A., et al. Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization. Universidad del Pais Vasco, 2004.; https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.03.021

[15] Pejis T., et al. Thermoplastic composites based on flax fibres and polypropylene: influence of fibre lenght and fibre volume fraction on mechanical properties.1998.; https://doi.org/10.1002/masy.19981270126

[16] Van de Velde K., Kikiens P. Thermoplastic polymers: overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites. 2001.; https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00017-4

[17] Seghini M. C. Interfacial adhesion assessment in flax/epoxy and in flax/vinylester composites by single yarn fragmentation test: correlation with micro-CT analysis. 2018.; https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.07.015

[18] Tadashi Ohsawa, et al. Temperature dependence of critical fiber lenght for glass fiber-reinforced thermosetting resins. 1977.; https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00017-4

[19] Kim B. W., Naim J. A. Observations of Fiber Fracture and Interfacial Debonding Phenomena Using the Fragmentation Test in Single Fibre Composites.2002.; https://doi.org/10.1177%2F0021998302036015243

[20] Carbas R. J. C., et al. Effect of post-cure on the glass transition temperature and mechanical properties of epoxy adhesives, 2013.;DOI: 10.1080/01694243.2013.790294

[21] Campana C., et al..; Effect of post curing temperature on mechanical properties of flax fiber-reinforced epoxy compositehttps://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.12.029

[22] Clement Gourier, et al. Mechenical analysis of elementary flax fibre tensile properties after different thermal cycles, 2014 . http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.05.006;

[23] Gassan J., Bledzki A. Thermal degradation of flax and jute fibers. 2001.; https://doi.org/10.1002/APP.1979

[24] Placet V. Characterization of the thermo-mechanical behaviour of Hemp fibers intended for the manufacturing of high performance composites, 2009; https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.04.031

[25] Shen Y. et al. Effect of Temperature and Water Absorption on Low-Velocity Impact Damage of Composites with Multi-Layer Structured Flax Fiber, 2019.; 10.3390/ma12030453

[26] Madsen B., Properties of Plant Fibre Yarn Polymer Composites , 2004. Technical university of Denmark; https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.004

[27] Yan L., Bing X. Hydrothermal ageing mechanisms of unidirectional flax fabric reinforced epoxy composites, 2016.; https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.004

[28] Malloum A., Mahi A. E., Idriss M. The effects of water ageing on the tensile static and fatigue behaviors of greenpoxy-flax reinforced fiber composites, 2019.; https://doi.org/10.1177%2F0021998319835596

[29] Mark K., Fam A., MacDougall C., The Effects of Long Term Exposure of Flax Fiber Reinforced Polymer to Salt Solution at High Temperature on Tensile Properties, 2015.; DOI 10.1002/pc.23522

# PRILOZI

## I. CD-R disk