Utjecaj vremena tretiranja lanenih vlakana morskom vodom na mehanička svojstva kompozita s epoksidnom matricom

Zechner, Janko

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:235:649176

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Janko Zechner

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Student:

Prof. dr. sc. Tatjana Haramina Janko Zechner

Zagreb, 2021.

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

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Tatjani Haramini na svoj pruženoj pomoći i savjetovanju prilikom izrade ovoga rada. Također, zahvaljujem djelatnicima Laboratorija za polimere i kompozite pri Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Mireli Petranović i Božidaru Bušetinčanu na pruženoj pomoći pri izradi eksperimentalnoga dijela ovog rada.

Zahvaljujem prijateljima, kolegama, a najviše roditeljima i sestri na pruženoj podršci tijekom studiranja.

Janko Zechner

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

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **JANKO ZECHNER** Mat. br.: 0035203808

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj vremena tretiranja lanenih vlakana morskom vodom na mehanička svojstva kompozita s epoksidnom matricom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Effect of duration of seawater treatment of flax fibers on mechanical properties of epoxy based composites**

Opis zadatka:

Obnovljivi materijali dobrih mehaničkih svojstava, niske gustoće i prihvatljive cijene, atraktivna su alternativa staklenim vlaknima za ojačavanje polimera. Međutim, za neke primjene njihova svojstva još uvijek nisu dovoljno dobra. Jedan od razloga je slabija povezanost s matricom. Zbog svojih dobrih adhezijskih svojstava epoksidna smola dobar je izbor za matricu kompozita ojačanih biološkim vlaknima. Tretiranjem prirodnih vlakana lužinama mogu se dodatno popraviti svojstva kompozita kako bi zadovoljio zahtjeve proizvoda za naprednije primjene. Morska voda ima lagano lužnati karakter, a njezina primjena ne opterećuje okoliš.

Za sustav ojačan biaksijalno orijentiranim vlaknima u radu je potrebno:
- proučiti i opisati učinak morske vode na lanena vlakna
- proučiti i opisati uvjete i postupak tretiranja vlakana
- tretirati vlakna u različitim vremenskim intervalima
- izraditi kompozite s matricom od epoksidne smole ojačane tretiranim vlaknima
- ispitati mehanička svojstva kompozita
- rezultate usporediti s rezultatima kompozita gdje vlakna nisu tretirana, kao i sa zahtjevima na mehanička svojstva kompozita koji se primjenjuju u maloj brodogradnji, a propisuje ih Hrvatski registar brodova.

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

Zadatak zadan: 6. svibnja 2021.

Rok predaje rada: 8. srpnja 2021.

Predviđeni datum obrane: 12. srpnja do 16. srpnja 2021.

Zadatak zadao: prof. dr. sc. Tatjana Haramina

Predsjednica Povjerenstva: prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA VI
POPIS OZNAKA IX
SAŽETAK X
SUMMARY XI
1. UVOD 1
2. KOMPOZITNI MATERIJALI 3
2.1. Kompozitni materijali ojačani sintetskim vlaknima 3
2.2. Kompozitni materijali na bazi bioloških materijala 4
3. VLAKNA KOMPOZITNIH MATERIJALA 9
3.1. Sintetska vlakna 9
3.1.1. Staklena vlakna 10
3.1.2. Ugljična vlakna 10
3.2. Vlakna iz obnovljivih izvora 12
3.2.1. Biljna vlakna 13
3.2.2. Životinjska vlakna 13
4. LIGNOCELULOZNA VLAKNA KAO TEHNIČKI MATERIJALI 15
4.1. Sastav i struktura lignoceluloznog vlakna 15
4.2. Svojstva lignoceluloznih vlakana 19
4.3. Kapilarnost 23
4.4. Izbor materijala matrice i ojačala kompozitnog materijala 25
5. ALKALNA OBRADA LIGNOCELULOZNIH VLAKANA 27
5.1. Morska voda kao blago lužnati medij 28
5.2. Utjecaj morske vode na svojstva vlakana obzirom na trajanje izloženosti morskoj vodi 28
5.3. Utjecaj morske vode na svojstva vlakana obzirom na temperaturu 30
5.4. Tretiranje gljivicama 33
6. EPOKSIDNA MATRICA 34
7. EKSPERIMENTALNI DIO 36
7.1. Materijali 36
7.2. Izrada kompozita 36
7.3. Ispitivanje 38
7.3.1. Rastezna čvrstoća 38

7.3.2. Savojna čvrstoća ... *41*
7.3.3. Prividna međuslojna smična čvrstoća ... *43*
7.4. Rezultati ... 46
7.4.1. Rezultati statičkog rasteznog ispitivanja i rasteznoga modula elastičnosti ... *46*
7.4.2. Rezultati savojnoga ispitivanja i savojnoga modula elastičnosti ... *63*
7.4.3. Rezultati ispitivanja prividne međuslojne smične čvrstoće ... *84*
7.5. Analiza rezultata i usporedba s propisanim vrijednostima Hrvatskog registra brodova (HRB) ... 86
8. ZAKLJUČAK ... 90
LITERATURA ... 92

POPIS SLIKA

Slika 1. Podjela biokompozita [10] 4
Slika 2. Usporedba pravilnosti poprečnog presjeka staklenog vlakna i vlakna od bambusa [14] 5
Slika 3. Utjecajni parametri na svojstva NFRP kompozita [11] 6
Slika 4. Podjela bioloških ojačala [10] 6
Slika 5. Životni vijek kompozitâ polimerne matrice ojačanih biološkim vlaknima [11] 7
Slika 6. Područja primjene NFRPC prema grani industrije [7] 8
Slika 7. Stakleno vlakno [13] 10
Slika 8. Ugljično vlakno [13] 11
Slika 9. Kompozit ojačan svilenim vlaknima [20] 14
Slika 10. Detaljni prikaz građe lignoceluloznoga vlakna [22] 15
Slika 11. Naizmjenična promjena amorfnog i kristalnog područja celuloznoga mikrofibrila [20] 16
Slika 12. Položaj hemiceluloze, celuloze i lignina unutar mikrofibrila [24] 17
Slika 13. Mikrostruktura i model celuloznog vlakna [11] 18
Slika 14. Kemijska struktura celuloze [12] 18
Slika 15. Usporedba svojstava pojedine komponente lignoceluloznih vlakana [10] 20
Slika 16. Shema kapilarnoga protoka kapljevine kroz papir [29] pri čemu je *h* visina do koje je kapljevina došla u zadanom trenutku 23
Slika 17. Složenija shema 1D modela kapilarnog protoka kroz pojedinačnu kapilaru odnosno mikrokanal [5] 23
Slika 18. Ternarni dijagrami za pomoć pri izboru biorazgradivih materijala matrice (lijevo) i ojačala (desno) [33] 26
Slika 19. Kemijska reakcija i shematski prikaz kemijskog sastava na površini vlakna i) prije alkalne obrade, ii) poslije alkalne obrade [35] 27
Slika 20. Ovisnost temperature maksimalne gustoće o salinitetu i temperaturi morske vode [36] 30
Slika 21. Prikaz strukture vlakna konoplje nakon kombinacije alkalnog tretiranja te gljivičnog tretiranja [40] 33
Slika 22. Shema provođenja savojnoga ispitivanja u tri točke [45] 41
Slika 23. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.1 55
Slika 24. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.2 56

Slika 25. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.3 56
Slika 26. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.4 56
Slika 27. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.1 57
Slika 28. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.2 57
Slika 29. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.3 57
Slika 30. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.4 58
Slika 31. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.1 58
Slika 32. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.2 58
Slika 33. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.3 59
Slika 34. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.4 59
Slika 35. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.1 59
Slika 36. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.2 60
Slika 37. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.3 60
Slika 38. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.4 60
Slika 39 Srednje aritmetičke sredine vrijednosti rastezne čvrstoće i njihove standardne devijacije ispitnih tijela u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi 61
Slika 40. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti rasteznoga modula i njihove standardne devijacije ispitnih tijela u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi 62
Slika 41. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.1 75
Slika 42. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.2 75
Slika 43. Krivlja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.3 75
Slika 44. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.4 76
Slika 45. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.5 76
Slika 46. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.1 76
Slika 47. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.2 77
Slika 48. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.3 77
Slika 49. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.4 77
Slika 50. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.5 78
Slika 51. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.1 78
Slika 52. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.2 78
Slika 53. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.3 79
Slika 54. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.4 79
Slika 55. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.5 79
Slika 56. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.1 80

Slika 57. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.2 80
Slika 58. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.3 80
Slika 59. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.4 81
Slika 60. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.5 81
Slika 61. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti savojne čvrstoće i njihove standardne devijacije u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi 82
Slika 62. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti savojnoga modula i njihove standardne devijacije ispitnih tijela u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi 83
Slika 63. Ovisnost prividne međuslojne smične čvrstoće o broju dana izloženosti morskoj vodi 85
Slika 64. Ovisnost rasteznog modula o sadržaju vlakana 87
Slika 65. Ovisnost rastezne čvrstoće o sadržaju vlakana 87
Slika 66. Ovisnost savojnoga modula o sadržaju vlakana 88
Slika 67. Ovisnost savojne čvrstoće o sadržaju vlakana 88
Slika 68. Ovisnost prividne međuslojne smične čvrstoće o sadržaju vlakana 89

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kvalitativna usporedba svojstava staklenih i bioloških vlakana [18]..... 21
Tablica 2. Kvantitativna usporedba svojstava biljnih vlakana i E-stakla [18] 21
Tablica 3. Prednosti i nedostaci plastomera i duromera kao materijala matrice kompozita [4][11][35]..... 34
Tablica 4. Tablica kvantitativne usporedbe svojstava duromera [11] 35
Tablica 5. Gantogram koji prikazuje raspored polaganja vlakna određenog broja u morsku vodu 37
Tablica 6. Prikaz broja ploča i broja dana koje je proveo izložen morskoj vodi..... 38
Tablica 7. Karakteristike ispitnih ploča..... 38
Tablica 8. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s najkraćim trajanjem izloženosti morskoj vodi (4 dana)..... 39
Tablica 9. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s trajanjem izloženosti morskoj vodi (10 dana) 39
Tablica 10. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s trajanjem izloženosti morskoj vodi (21 dan) 39
Tablica 11. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s najduljim trajanjem izloženosti morskoj vodi (30 dana)..... 39
Tablica 12. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s najkraćim trajanjem izloženosti morskoj vodi (4 dana) - savojno ispitivanje 42
Tablica 13. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s trajanjem izloženosti morskoj vodi (10 dana) - savojno ispitivanje 42
Tablica 14. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s trajanjem izloženosti morskoj vodi (21 dan) - savojno ispitivanje 42
Tablica 15. Dimenzije ispitnih tijela s najduljim trajanjem izloženosti morskoj vodi (30 dana) - savojno ispitivanje 43
Tablica 16. Dimenzije ispitnih tijela s najkraćim trajanjem izloženosti morskoj vodi (4 dana) - međuslojno ispitivanje 44
Tablica 17. Dimenzije ispitnih tijela s trajanjem izloženosti morskoj vodi (10 dana) - međuslojno ispitivanje 44
Tablica 18. Dimenzije ispitnih tijela s trajanjem izloženosti morskoj vodi (21 dan) - međuslojno ispitivanje 44

Tablica 19. Dimenzije ispitnih tijela s najduljim trajanjem izloženosti morskoj vodi (30 dana) - međuslojno ispitivanje 45
Tablica 20. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 1.1 46
Tablica 21. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 1.2 46
Tablica 22. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 1.3 47
Tablica 23. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 1.4 47
Tablica 24. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 2.1 48
Tablica 25. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 2.2 48
Tablica 26. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 2.3 49
Tablica 27. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 2.4 49
Tablica 28. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 3.1 50
Tablica 29. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 3.2 50
Tablica 30. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 3.3 51
Tablica 31. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 3.4 51
Tablica 32. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 4.1 52
Tablica 33. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 4.2 53
Tablica 34. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 4.3 54
Tablica 35. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 4.4 55
Tablica 36. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti rastezne čvrstoće i njihove standardne devijacije ispitnih tijela u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi 61
Tablica 37. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti rasteznog modula i njihove standardne devijacije ispitnih tijela u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi 61
Tablica 38. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 1.1 63
Tablica 39. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 1.2 63
Tablica 40. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 1.3 64
Tablica 41. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 1.4 64
Tablica 42. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 1.5 65
Tablica 43. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 2.1 65
Tablica 44. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 2.2 66
Tablica 45. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 2.3 66
Tablica 46. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 2.4 67
Tablica 47. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 2.5 67
Tablica 48. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 3.1 68
Tablica 49. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 3.2 69

Tablica 50. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 3.3 69
Tablica 51. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 3.4 70
Tablica 52. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 3.5 70
Tablica 53. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 4.1 71
Tablica 54. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 4.2 71
Tablica 55. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 4.3 72
Tablica 56. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 4.4 73
Tablica 57. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 4.5 74
Tablica 58. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti savojne čvrstoće i njihove standardne devijacije u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi 81
Tablica 59. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti savojnoga modula i njihove standardne devijacije u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi 83
Tablica 60. Dobivene vrijednosti prividnih međuslojnih smičnih čvrstoća za ispitno tijelo s najkraćim izlaganjem morskoj vodi (4 dana) 84
Tablica 61. Dobivene vrijednosti prividnih međuslojnih smičnih čvrstoća za ispitno tijelo s izlaganjem morskoj vodi (10 dana) 84
Tablica 62. Dobivene vrijednosti prividnih međuslojnih smičnih čvrstoća za ispitno tijelo s izlaganjem morskoj vodi (21 dan) 84
Tablica 63. Dobivene vrijednosti prividnih međuslojnih smičnih čvrstoća za ispitno tijelo s najduljim izlaganjem morskoj vodi (30 dana) 85
Tablica 64. Izračunate srednje aritmetičke sredine vrijednosti prividne međuslojne smične čvrstoće i standardne devijacije u ovisnosti o broju dana 85
Tablica 65. Konačne vrijednosti mehaničkih svojstava 86

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
A	mm^2	površina početnog poprečnog presjeka ispitnog tijela
b	mm	širina ispitnog tijela
E	MPa	rastezni modul elastičnosti
E_s	MPa	savojni modul elastičnosti
F	N	sila
F_{max}	N	maksimalna sila
h	mm	debljina ispitnog tijela
l	mm	razmak između oslonaca
L_0	mm	kontrolirana početna duljina
m	g	masa
R_m	MPa	rastezna čvrstoća
R_{ms}	MPa	savojna čvrstoća
Δl	mm	produljenje
ε	$mm \times mm^{-1}$	istezanje
σ	MPa	naprezanje
τ	MPa	prividna međuslojna smična čvrstoća

SAŽETAK

Zahvaljujući povećanoj osviještenosti o nužnosti zaštite okoliša, sve više se koriste lignocelulozna vlakna iz obnovljivih izvora kao zamjena za tradicionalno korištena sintetska vlakna. Sa ciljem ostvarivanja bolje povezanosti vlakana i matrice, vlakna se mogu tretirati lužinama. Morska voda ima blago lužnati karakter, ekološki je prihvativ i široko dostupan medij.

Rad je podijeljen na teorijski i eksperimentalni dio. U teorijskom dijelu dân je uvod u kompozitne materijale, biološka, odnosno vlakna iz obnovljivih izvora kao i pregled njihove strukture i svojstava. Pronađena su srodna istraživanja u kojima se radi o biljnim vlaknima i njihovoj alkalnoj obradi koja, u pravilu, poboljšava svojstva konačnog proizvoda – kompozitnoga materijala ojačanog biljnim vlaknima s polimernom matricom.

U radu je provedeno ispitivanje i analiza mehaničkih svojstava kompozita s epoksidnom matricom ojačanom lanenim vlaknima prethodno tretiranima morskom vodom 4, 10, 21 i 30 dana. Provedena su ispitivanja pri savojnom i rasteznom opterećenju, te ispitivanje prividne međuslojne smične čvrstoće. Rezultati su uspoređeni s referentnom pločom izrađenom s netretiranim vlaknima, kao i sa zahtjevima propisanim od Hrvatskog registra brodova (HRB) sa ciljem eventualne primjene u maloj brodogradnji.

Nakon provedenog istraživanja, utvrđeno je da su mehanička svojstva kompozita s tretiranim vlaknima lošija od referentne ploče.

Ključne riječi: lanena vlakna, kompoziti, alkalna obrada, mala brodogradnja, mehanička svojstva

SUMMARY

Due to the increased recent environmental awareness, lignocellulosic fibres from renewable sources are used more and more often as a substitute to the traditionally used synthetic fibres. One of the possible options to increase the adhesive connection between the fibres and the matrix of composite material is to apply the alkaline treatment to the fibres. Seawater has a mildly alkaline character; thus, it is an ecologically acceptable and widely available medium suitable for such a purpose.

This thesis is divided into a theoretical and experimental part. The theoretical part consists of the introduction to composite materials as well as biofibres with their respective structure and properties. Similar research papers dealing with the alkaline treatment of plant – based fibres have been reviewed.

In the experimental part, the seawater alkaline treatment of flax fibre/epoxy resin composites is described. The composites were subject to the effects of seawater for 4, 10, 21, and 30 days. After that, the analysis of the achieved mechanical properties is provided. The studied mechanical properties were the following: tensile modulus and strength, flexural modulus, and strength, and interlaminar shear strength. The results were compared to the composite with untreated fibre used as a reference as well as the requirements prescribed by the Croatian Ship Registry (CSR).

After the study was conducted, it is concluded that the mechanical properties of composites with treated fibres are worse than the ones of the referent composite.

Key words: flax fibers, composites, alkaline treatment, marine application, mechanical properties

1. UVOD

Inovativni proizvodi za inženjersku i/ili masovnu primjenu u današnje vrijeme najčešće moraju zadovoljavati stroge kriterije po pitanju recikličnosti i emisijâ ugljikova dioksida (CO_2) koje se ispuštaju u atmosferu pri ekstrakciji sirovina (npr. nafte) i proizvodnji takvih proizvoda. Ukupne emisije CO_2 koje se ispuste u atmosferu prilikom ekstrakcije ili prerade sirovina zajednički se nazivaju ugljičnim otiskom određenoga proizvoda (engl. *carbon footprint*) koji se prema zahtjevima suvremenih standarada zaštite okoliša mora minimirati [1].

Kako bi zahtjevi zaštite okoliša u proizvodnji i primjeni bili zadovoljeni, u posljednjih nekoliko godina prevladava novi pristup pri odabiru sirovina [2]. Fosilna goriva i sirovine na bazi istih napuštaju se i odbacuju, a prioritet imaju sirovi materijali koji primarno dolaze iz drvne industrije i njoj srodnih; tekstilne industrije, industrije papira, industrije drvene pulpe (visoko čiste celuloze koja se koristi u proizvodnji filmova i vlakana) [1].

Evidentno je da je svaki korak po pitanju istraživanja i razvoja novih materijala vrlo važan za postavljanje novih, sve naprednijih proizvoda na tržište (tj. njihovu komercijalnu primjenu), odnosno svaki takav korak presudan je u dovođenju bioloških materijala ili materijala na bazi bioloških materijala (iz obnovljivih izvora) u superiornu poziciju nad materijalima fosilnoga porijekla. Pritom su istraživanje i razvoj novih materijala središnji aspekt koji se proteže tijekom čitavog životnog vijeka proizvoda; odnosno, potrebno je provesti istraživanja i razvijati procese tako da se poboljša skup materijala koji ulaze u uži odabir za određeni novi proizvod, istraživanje ponašanja materijala tijekom obrade; predviđanje svojstava materijala nakon obrade i predviđanje ponašanja materijala u eksploataciji. Također, bitan uvjet koji dovodi takve materijale do širokog spektra primjene jest prilagođavanje postupaka obrade, odnosno prerade takvih materijala u proizvode kako bi se i njihov utjecaj na okoliš tijekom prerade, ali i tijekom eksploatacije sveo na minimum. Stariji pristup planiranja i analiziranja izbora materijala za konstrukciju određene namjene u pravilu bi stao kod trenutka početka primjene materijala, međutim upravo radi povišene osviještenosti o važnosti zaštite okoliša, danas se posebna pažnja pridaje takozvanim opcijama na kraju životna vijeka proizvoda (engl. *end-of-life options*) [3].

Prirodni materijali (potekli iz određene vrste biomase) imaju ogromni potencijal po pitanju zadovoljavanja ekoloških standarada. Međutim, njihova kvaliteta u vidu mehaničkih svojstava uvelike ovisi o prilagođenosti postupka obrade na ponašanje, tj. svojstva bioloških, sirovih materijala pri obradi, kao i o geografskoj lokaciji te uvjetima sazrijevanja. Geografska

lokacija i uvjeti sazrijevanja razlozi su vrlo velike varijabilnosti svojstava bioloških materijala [1].

Kompozitni materijali nastali su iz potrebe za novim materijalima specificiranima za određenu primjenu, a da pritom zadovoljavaju pravne i tržišne zahtjeve po pitanju kvalitete i utjecaja na okoliš. U proizvodnji kompozitnih materijala, sve se češće biraju vlakna iz obnovljivih izvora (u pojedinim slučajevima i matrice mogu biti iz obnovljivih izvora). Vlakna koja sačinjavaju biljke, ujedno su i najdostupnija vrsta vlakana, predstavljaju vrijedan izvor biopolimernih materijala, a karakteriziraju ih i određena povoljna svojstva, malo produljenje pri povišenim temperaturama, visoka krutost, a valja naglasiti i izotropnu orijentaciju vlakanaca koja čini biološka vlakna u pojedinim situacijama materijalom superiornim drvu [1].

2. KOMPOZITNI MATERIJALI

Kompozitni materijali su materijali koji se sastoje od nekoliko komponenti (najmanje dvije), čija se struktura i svojstva jasno razlikuju. Svojstva kompozita ovise o svojstvima svake komponente zasebno, kao i o posljedicama svih međusobnih strukturnih interakcija komponenata uslijed kojih proizlaze svojstva specifična za kompozitne materijale. Posljedično, spajanje komponenata materijalâ poznatih svojstava u kompozitnu cjelinu dovodi do nastanka kompozitnog materijala čija su svojstva (u pravilu) superiorna svojstvima svake od komponenata. Potrebno je naglasiti da svaka komponenta pri uklapanju u kompozitnu cjelinu zadržava svoja intrinzična (kemijska, fizička i mehanička) svojstva [4]. Kompozitni materijali razvijaju se zbog potrebe za stvaranjem novih materijala onakvog skupa svojstava kakav ne posjeduju poznati, monokomponentni materijali ili poznate legure. [5].

Prvi pokušaji primjene kompozita kao strukturnih materijala (strukturni podrazumijevaju prijenos opterećenja između komponenata) napravljeni su krajem 30-ih godina prošloga stoljeća iz potrebe za minimiranjem mase zrakoplova [6]. Primarni razlog iz kojega se kompozitni materijali primjenjuju u raznim granama inženjerstva leži upravo u njihovoj poboljšanoj specifičnoj čvrstoći (omjeru čvrstoće i mase) i krutosti (omjeru modula elastičnosti i mase). Te karakteristike zaslužne su za smanjivanje mase komponenata određenih proizvoda, stoga nije neobično da se kompozitni materijali često primjenjuju u proizvodnji vozila i plovila. Manja masa posljedično dovodi do manjeg utroška energije, odnosno smanjene potrošnje goriva [4].

Osim povoljnih vrijednosti specifičnih svojstava materijala koji se koriste kao ojačala kod kompozita, dodatni razlozi za njihov razvoj i sve češću i širu primjenu u novo doba su sljedeća svojstva [4]:

- anizotropnost svojstava (moguće je posložiti vlakna na najpovoljniji mogući način; u pravilu u smjeru opterećivanja kako bi proizvod imao najveću moguću čvrstoću)
- održivost materijala
- visoke vrijednosti dinamičke čvrstoće, odnosno otpornosti na umor materijala.

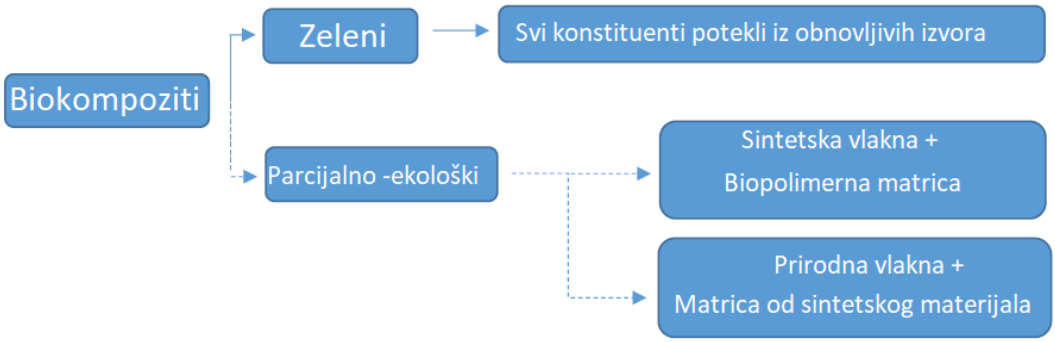
2.1. Kompozitni materijali ojačani sintetskim vlaknima

Tradicionalno, kompozitni materijali s polimernom matricom ojačavaju se sintetskim vlaknima, od kojih su najčešće korištena staklena vlakna [7]. Kompoziti ojačani staklenim vlaknima u literaturi se uobičajeno označavaju oznakom GFRC (engl. *Glass Fiber-reinforced composites*).

Kompozitni materijali ojačani sintetskim vlaknima u pravilu su odličnih svojstava pa tako svoju primjenu nalaze u brojnim industrijama. Niska masa, visoka specifična čvrstoća, dobra otpornost na koroziju i umor, dobra toplinska svojstva i mali kapacitet za apsorpciju vlage najvažnija su od mnogobrojnih povoljnih svojstava zahvaljujući kojima su zamijenili tradicionalno korištene materijale poput metala i legura u inženjerskoj primjeni [8]. Međutim, u posljednjih 10 do 20 godina pojavili su se određeni razlozi za prestanak korištenja sintetskih vlakana: njihova cijena, toksičnost za radnike te utjecaj na okoliš prilikom proizvodnje i odlaganja zbog činjenice da nisu biorazgradiva [9].

2.2. Kompozitni materijali na bazi bioloških materijala

Glavne komponente svakog kompozitnog materijala su matrica i ojačalo. Podjela kompozita na bazi materijala iz obnovljivih izvora ugrubo se može opisati kao podjela na tzv. zelene kompozite i djelomično ekološke kompozitne materijale. Zeleni kompoziti su kompozitni materijali kojima su materijali i matrice i ojačala napravljeni od sirovina iz obnovljivih izvora. Djelomično ekološki kompoziti su oni kompozitni materijali kojima je jedna od osnovnih komponenti napravljena od materijala iz obnovljivih izvora; dakle, ili matrica ili ojačalo (u pravilu se govori o vlaknima) [10]. Slika 1. je prikaz podjele kompozita s barem jednom komponentom iz obnovljivih izvora.

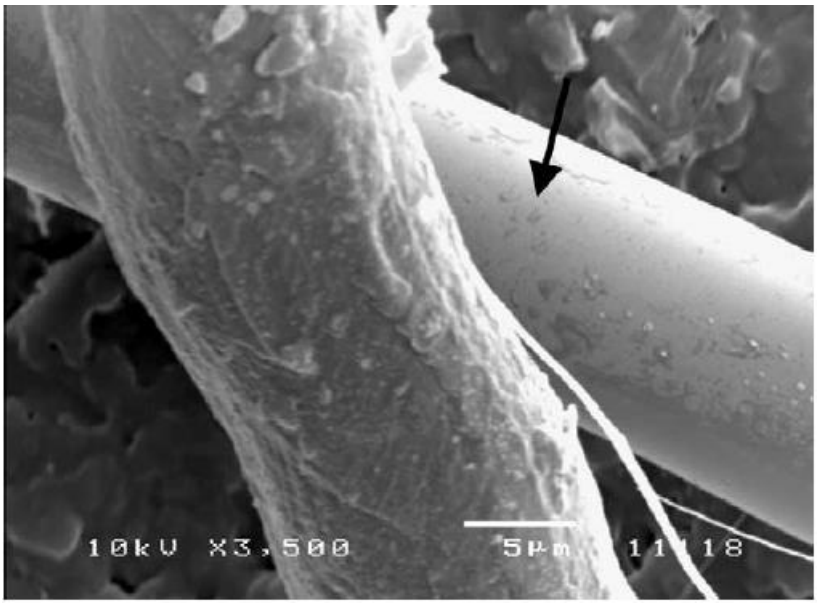


Slika 1. Podjela biokompozita [10]

Svojstva kompozitnih materijala s ojačalima od bioloških materijala izrazito ovisi o količini (najčešće se izražava kao maseni ili, u rjeđim slučajevima volumni udio), obliku, duljini, omjeru duljine i promjera (*L/d*) ojačavala odnosno vlakana. Općenito se smatralo da veći omjer duljine i promjera vlakana daje bolja mehanička svojstva kompozita, međutim utvrđeno je da je ova tvrdnja istinita do jedne konačne vrijednosti; ovisno o vrsti vlakana. Primjerice, optimalna savojna čvrstoća (168,74 MPa) te savojni modul (14,28 GPa) vlakana jute postiže se onda kada je njihova duljina 15 mm [11]. Duljim vlaknima (u literaturi se još nazivaju i kontinuiranim vlaknima; takvima se podrazumijevaju ona vlakna čija duljina duž longitudinalne osi iznosi između 20 i 50 mm [11]) moguće je ravnomjernije prenijeti

opterećenje (prijenos opterećenja nije jednolik u toj mjeri ako su vlakna kraća). Međutim, ukoliko je ovaj omjer prevelik (ako je duljina mnogo veća od promjera; nekoliko puta u odnosu na standardni, povoljni omjer), onda dolazi do nagomilavanja vlakana što dovodi do loše međuslojne čvrstoće uslijed koje propadaju ostvarena povoljna mehanička svojstva [10]. Nedostatak kratkih vlakana je visoka varijabilnost njihovih mehaničkih svojstava [12], ali i veći broj mogućih mjesta inicijacije pukotina pri opterećenju uslijed povećanog broja završetaka vlakana [11]. Jedno objašnjenje ovakve uzročno-posljedične veze je u empirijskom dokazu da su uža vlakna (vlakna manjeg promjera) u pravilu više homogena u svom sastavu od širih vlakana, čak i ako se radi o vlaknima jedne te iste biljke, a također imaju manji ekscentricitet i manji postotak poroznosti [13].

Određivanje promjera određenih vlakana vrlo je zahtjevno. Za razliku od staklenih i ugljičnih vlakana koja prikazuju slike u sljedećem poglavlju (Slika 7. i Slika 8.) koja su napravljena kao (gotovo) savršeni cilindri, vlakna biljnoga porijekla su u najboljem slučaju elipsoidnog oblika s vrlo malim ekscentricitetom; a čak i svako pojedino vlakno ima nejednolik oblik poprečnoga presjeka u različitim točkama duž svoje longitudinalne osi. Usporedbu jednoličnosti i nejednoličnosti poprečnih presjeka prikazuje sljedeća slika (Slika 2.), a strjelica pokazuje na pravilno, cilindrično stakleno vlakno.



Slika 2. Usporedba pravilnosti poprečnog presjeka staklenog vlakna i vlakna od bambusa [14]

Osim svih gore nabrojanih problema, ne smije se zanemariti niti vrlo mala tvrdoća bioloških vlakana, stoga kontaktno mjerenje poprečnog presjeka određenoga vlakna u nekoj točki podrazumijeva promjenu oblika poprečnog presjeka uslijed tlačnih naprezanja koja se pojavljuju na mjestima djelovanja mjernog alata. Stoga, jedina metoda koja se smatra

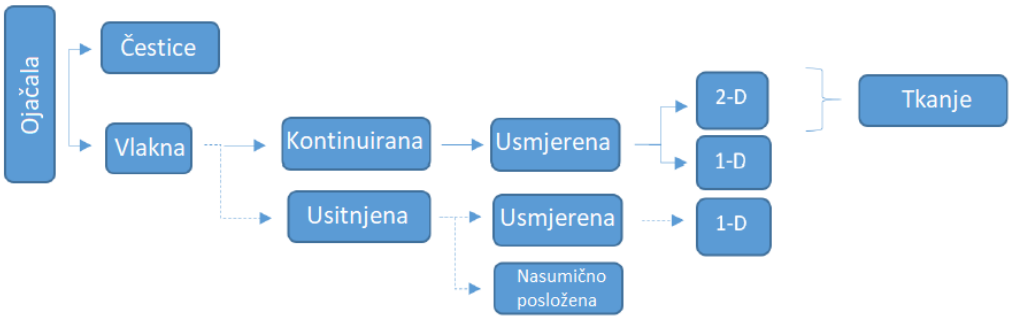
pouzdanom pri određivanju polumjera (tj. promjera) određenoga biološkoga vlakna je mjerenje profilnim projektorom (engl. *profile projector*) koji u kombinaciji sa svjetlosnim zrakama povećava sliku ili sjenu vlakna. Ovom metodom mogu se dobiti mjere točnosti do stotinke milimetra, odnosno desetak mikrometara [13].

Nadalje, svojstva kompozita ovise i o rasporedu, orijentaciji, kvaliteti površine ojačala, kao i o kompatibilnosti ojačala. Kompatibilnost ojačala s matricom se najčešće utvrđuje ispitivanjem adhezije (međuslojne čvrstoće) između matrice i ojačala [4],[10],[11]. Slika 3. prikazuje sva nabrojana svojstva radi lakše vizualizacije, pri čemu zelene ćelije označavaju svojstva vezana uz vlakna, a plave ćelije svojstva vezana uz matricu.



Slika 3. Utjecajni parametri na svojstva NFRP kompozita [11]

Također, nije zanemariv niti utjecaj postupka obrade i parametara prerade materijala (kao npr. tlak i temperatura očvršćivanja duromerne matrice [11]), kao ni utjecaj eventualnih dodanih kompatibilizatora (engl. *coupling agents*) na matricu, ojačalo te adhezijske veze između matrice i ojačala [10]. Kad se govori o ojačalima, najčešće se u literaturi navode čestice i vlakna, no neki literaturni izvori opisuju i veće čestice – granule. Slika 4. prikazuje podjelu kompozita s ojačalima biološkoga porijekla.



Slika 4. Podjela bioloških ojačala [10]

Kompozitni materijali ojačani biološkim vlaknima (engl. NFRC – *natural fibre-reinforced composites*), točnije, njihova najčešća kombinacija; kompoziti na bazi bioloških vlakana s polimernom matricom ili (engl. NFRP(C) – *Natural Fiber-reinforced polymer (composites)*) odnosno sve faze u njihovom životnom vijeku prikazuje sljedeća slika (Slika 5.).



Slika 5. Životni vijek kompozitâ polimerne matrice ojačanih biološkim vlaknima [11]

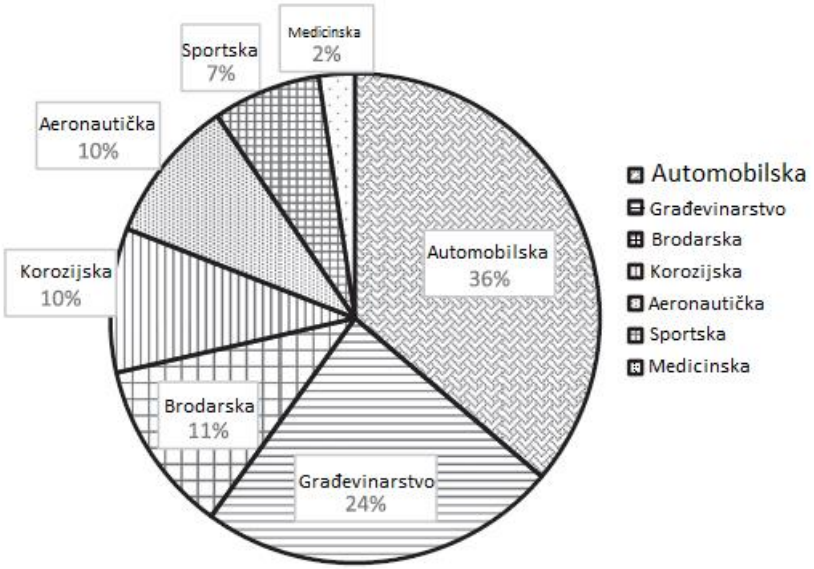
Uklapanje krutih vlakana u mekane matrice nerijetko dovodi do stvaranja kompozita čija kvalitetna mehanička svojstva nadilaze svojstva svake od komponenata [9].

Prednosti primjene bioloških vlakana očituju se u njihovoj niskoj gustoći, niskoj cijeni, ne-abrazivnoj prirodi, dobrom popunjavanju matrice (engl. *high filling levels*), malom utrošku energije pri obradi – upravo uslijed ne-abrazivne prirode što dovodi do proizvoda s niskom pohranjenom energijom. Nadalje, povoljne karakteristike bioloških vlakana u kompozitima očituju se u visokim specifičnim svojstvima, biorazgradivosti, velikoj raznolikosti dostupnih vlakana širom svijeta, te u činjenici da se njihovom primjenom potiče gospodarstvo nekog lokaliziranoga područja, odnosno primarno agrarni sektor datog područja [9].

Odlaganjem ovako konstituiranih kompozitnih materijala, na kraju njihova životnoga vijeka, otpad koji nastaje je organski što znači da se može koristiti u proizvodnji električne energije. Povoljna svojstva koja se rijetko nalaze kod konvencionalnih kompozita su kemijska i električna postojanost, vatrostalnost i korozijska postojanost. Toplinska postojanost ograničena je na temperature do 240 °C [11].

Novi kompozitni materijali trebali bi sadržavati minimalnu količinu dodataka sa što manjim štetnim utjecajem na okoliš [1]. Eksponencijalni rast u primjeni bio-kompozita indikacija je širokog spektra njihove primjene u budućnosti kao konstrukcijskog materijala nove

generacije [15]. Slika 6. prikazuje dijagram sadašnjih područja primjene kompozitnih materijala na bazi bioloških materijala prema grani industrije.



Slika 6. Područja primjene NFRPC prema grani industrije [7]

Dva su glavna nedostatka korištenja lignoceluloznih vlakana u izradi kompozita; tendencija k jakom upijanju vlage te niske (preporučene) temperature primjene, odnosno relativno mali temperaturni interval u kojemu je moguće primijeniti takav kompozit [9].

3. VLAKNA KOMPOZITNIH MATERIJALA

3.1. Sintetska vlakna

Sintetska vlakna karakteriziraju orijentiranost i kristalnost stoga ne čudi da se njihovom primjenom dobivaju kompozitni materijali odličnih mehaničkih, fizikalnih, kemijskih i drugih svojstava. U slučajevima kada određenoj vrsti sintetskih vlakana nije svojstvena kompatibilnost s određenom vrstom matrice, tada se koriste fizikalni i kemijski postupci sa ciljem poboljšanja svojstava željenoga kompozita. U fizikalne postupke ubrajaju se tretiranje koronom, plazmom te toplinom (engl. *corona - , plasma - , heat treatment*) [16].

Pri tretiranju koronom, odnosno korona-zračenjem koristi se površina s velikim nabojem kako bi smanjila hidrofilnost vlakana [16]. Promjena površinske energije vlakana uzrok je bolje adhezijske povezanosti između vlakana i matrice. Utvrđeno je da optimalna duljina trajanja korona-tretiranja kod vlakana lana i konoplje iznosi 5 minuta. Time se postiže maksimalna vrijednost rastezne čvrstoće i pripadajućega modula, a bilo kakvim duljim tretiranjem svojstva vlakana rapidno degradiraju [17].

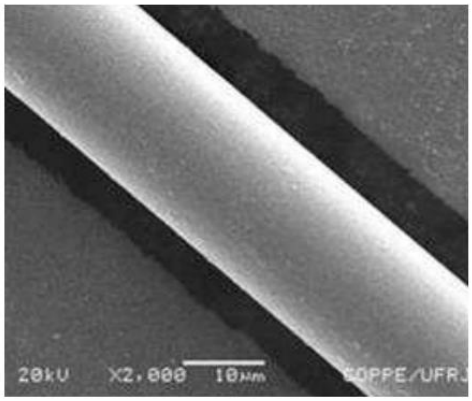
Kod plazmenog tretiranja, plazmenim procesom također se nastoji poboljšati adhezija između matrice i ojačala na sličan način kao kod korona-tretiranja; modifikacijom površine vlakana [16]. Postoji nekoliko varijacija plazmenoga tretiranja, ovisno o vrsti i svojstvima plina koji se koristi. U svakom slučaju generiraju se skupine i vrlo reaktivni slobodni radikali koji mogu promijeniti površinsku energiju vlakana (ili ju povisiti ili ju sniziti), ali također mogu potaknuti umrežavanje, odnosno očvršćivanje površine. Nakon što je proveden hladni plazmeni tretman (uz korištenje helija kao aktivnog plina) nad kompozitom s poliesterskom matricom ojačanom lanenim vlaknima, utvrđeno je da se ovakvim tretiranjem istovremeno poboljšavaju:

- adhezija između matrice i vlakana
- krutost kompozitnog materijala [17].

Kod laserskoga tretiranja mijenjaju se samo fizikalna svojstva površine vlakana [16].

3.1.1. Staklena vlakna

Staklena vlakna su najčešće korištena vrsta vlakana koja se koristi kao ojačalo u kompozitnim materijalima s polimernom matricom. Razlog tome je niska cijena staklenih vlakana u usporedbi s ugljičnim ili aramidnim vlaknima te njihova relativno dobra mehanička svojstva [18]. Slika 7. prikazuje SEM fotografiju staklenoga vlakna; (engl. SEM – *scanning electron microscope* – skenirajući elektronski mikroskop).



Slika 7. Stakleno vlakno [13]

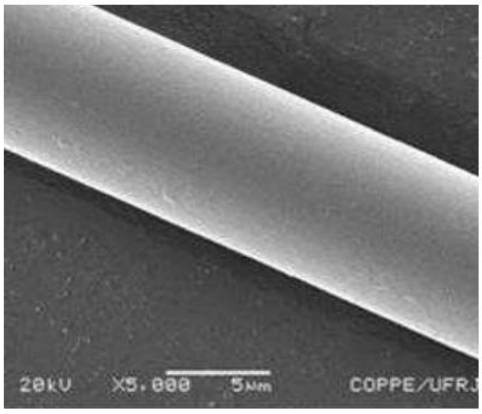
Staklena vlakna otporna su na koroziju, niske su krutosti, srednje gustoće i čvrstoće te su lako obradiva za razliku od mnogih drugih vlakana. Međutim, rukovanje staklenim vlaknima, odnosno sudjelovanje u procesu dobivanja kompozita sa staklenim vlaknima, opasno je po zdravlje radnika primarno iz razloga što je pri obradi lako udahnuti sitne čestice obrađena stakla koje ozbiljno ugrožavaju respiratorni sustav, odnosno njegov gornji trakt, a također mogu iziritirati kožu i oči radnika. [7].

3.1.2. Ugljična vlakna

Kompozitni materijali ojačani ugljičnim vlaknima primjenjuju se onda kada je potrebno odabrati materijal strukturnog dijela ili elementa konstrukcije; što znači da su potrebni:

- visoka čvrstoća
- visoka krutost
- otpornost na umor i koroziju, s tim da se često na takve materijale stavlja i zahtjev na mogućnost primjene pri visokim temperaturama [4].

Uslijed visoke krutosti, ugljična vlakna odlikuje i svojstvo izrazite krhkosti što posljedično dovodi do niske udarne žilavosti. Svojstvo koje se također u većini situacija smatra nedostatkom je električna vodljivost [4]. Slika 8. prikazuje SEM fotografiju ugljičnoga vlakna.



Slika 8. Ugljično vlakno [13]

Unatoč vrlo visokoj pohranjenoj energiji od čak 130 GJt^{-1}, niska gustoća, komercijalna dostupnost i visoka otpornost na koroziju čine ova vlakna vrlo povoljnima za primjenu u brojnim granama industrije. Proizvodi načinjeni od ugljičnih vlakana koriste se u automobilskoj, brodograđevnoj, građevinskoj, zrakoplovnoj i sportskoj industriji. Kada se radi o zrakoplovnoj industriji, povoljna mehanička svojstva pri izboru materijala u pravilu imaju prioritet nad troškovima određenog materijala [4].

3.2. Vlakna iz obnovljivih izvora

Kada se govori o vlaknima iz obnovljivih izvora ili o biološkim vlaknima, onda se podrazumijevaju vlakna biljnog i životinjskog porijekla. Pojedini literaturni izvori koji se bave problematikom „prirodnih“ vlakana često povrh biljnih i životinjskih navode i mineralna vlakna. Mineralna vlakna svrstavaju se u skupinu prirodnih vlakna budući da ih je moguće naći u prirodi (u obliku minerala ili metala), a preradbeni postupci koji se koriste za pretvorbu takvih materijala u vlakna pogodna za korištenje kao ojačala kod kompozitnih materijala, jednostavniji su i sastoje se od manje koraka u odnosu na postupke proizvodnje staklenih, ugljičnih ili aramidnih vlakana [10].

Ipak, mineralna vlakna u koja se ubrajaju metalna, keramička vlakna i azbest **nisu** vlakna iz obnovljivih izvora, stoga eventualna pojedina svojstva koja i dijele s biološkim (biljnim i životinjskim vlaknima) nisu dovoljan razlog za svrstavanje mineralnih vlakana u istu kategoriju s biološkim vlaknima budući da se na njih ne odnose svojstva biorazgradivosti, biokompatibilnosti, te ono najvažnije, takva vlakna nisu obnovljiva u prirodi.

Biološka vlakna se stoga, obzirom na porijeklo, mogu klasificirati u 2 podskupine:

- Biljna vlakna (koja dolaze iz stabljike (lan, konoplja, juta, ramija, kenaf), lista (sisala, banana, abaca, agava), ploda (kokos [19]), sjemena (pamuk), debla ili travke [12])
- životinjska vlakna (u obliku životinjske dlake, svile ili vune).

Sama činjenica da je riječ o prirodnim vlaknima čini ih ekološki prihvatljivijima od ostalih vrsta vlakana jer su im svojstva biokompatibilnosti, recikličnosti i obnovljivosti intrinzična. Druga prednost prirodnih vlakana, poglavito onih lignoceluloznih (dobivenih od biljaka) je u njihovoj cijeni; značajno su jeftinija od sintetskih vlakana, što je osobito uočljivo pri usporedbi cijene biljnih vlakana sa cijenom ugljičnih ili aramidnih vlakana, ali i sa cijenom onih jeftinijih sintetskih– staklenih vlakana [13]. Ipak, svaka od ovih podskupina nosi određene nedostatke koji ih, ovisno o primjeni, čine manje poželjnima za korištenje u proizvodnji i primjeni kompozitnih materijala [4].

Uslijed svoje niske gustoće, biološka vlakna imaju visoku specifičnu čvrstoću, što znači da se može pretpostaviti kako bi proizvodi načinjeni od bioloških vlakana (ili proizvodi kojima bi biološka vlakna bila jedna od komponenti) bili izdržljivi po pitanju opterećenja, a odlikovalo bi ih i svojstvo niske gustoće (odnosno mase) koje je svakako poželjno pri konstruiranju komponenata složenih sustava i konstrukcija. Pri preradi, vlakna iz obnovljivih izvora (biljna i životinjska) uslijed svojstva slabe abrazivnosti, zahtijevaju relativno malu količinu energije i

relativnu nisku frekvenciju zamjene reznog alata pa tako proizvodi napravljeni od istih imaju nisku pohranjenu energiju [4].

Nedostaci ovih materijala opisani su u smislu njihove postojanosti, čvrstoće (specifična čvrstoća im jest visoka, no u usporedbi sa sintetskim vlaknima, znatno je slabija) te apsorpcije vlage [4]. Apsorpcija vlage ovisi o masenom udjelu vlakana, kao i o udjelu soli u vlaknima, o njihovoj duljini, eventualnim kompatibilizatorima i rasporedu vlakana [12]. Ne postoji ujednačenost svojstava određenog tipa vlakana ili određene skupine bioloških vlakana, čak i ako se radi o istoj vrsti vlakana (npr. vuni nastaloj od ovaca ili općenito o vlaknima određene biljke) jer njihova svojstva značajno ovise o uvjetima sazrijevanja i geografskoj lokaciji na čijem području se sazrijevanje odvilo [4]. U slučaju biljnih vlakana, u obzir treba uzeti starost biljke u trenutku ekstrakcije vlakana. Također, treba imati na umu geografsko područje primjene kompozitnih materijala ojačanih biološkim vlaknima obzirom na njihovo (potencijalno) ponašanje u okolišnim uvjetima u koji dolaze, pogotovo onda kada se ti uvjeti značajno razlikuju od uvjeta okoliša iz kojega dolaze. U tom slučaju, svakako treba imati na umu utjecaje koje bi na takva vlakna imao i transport.

3.2.1. Biljna vlakna

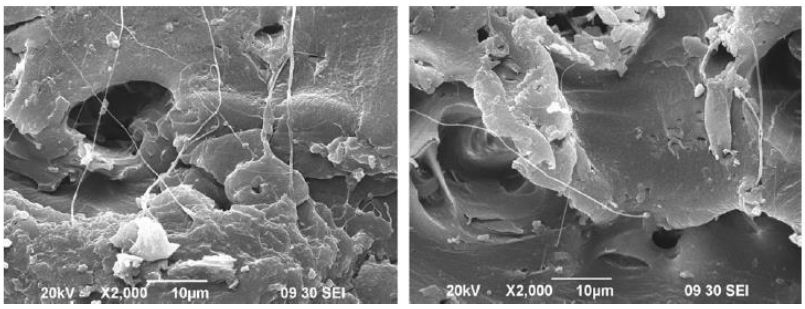
Biljna vlakna u sklopu ovog rada detaljnije će biti opisana u sljedećem poglavlju (4.). Stručni naziv koji indicira strukturni sastav istih su lignocelulozna vlakna, a pretpostavke za njihovo opisivanje su da se većina biljnih, odnosno lignoceluloznih vlakana ponaša na sličan način pri preradi, da pri upijanju vlage približno slijede Fickov zakon te da su po pitanju kvalitativnog sastava kemijskih tvari približno jednake. Razlikuju se po porijeklu, odnosno po dijelu biljke iz kojega su dobivena, po kvantitativnim udjelima pojedinog konstituenta u svojoj strukturi, te posljedično mehaničkim svojstvima.

3.2.2. Životinjska vlakna

Životinjska vlakna dijele se na svile i vlakna na bazi životinjske dlake. Primjeri vlakana napravljenih od životinjske dlake su ovčja vuna, kašmir, dlaka od alpakâ i konjâ. Životinjska vlakna uglavnom se sastoje od proteina poput keratina i kolagena; npr. vuna se sastoji uglavnom od alfa (α-)keratina, proteina koji tvori rožnati površinski sloj kože i dlake (vune) ovce. Promjer vunenog vlakna iznosi između 20 i 40 μm, a poprečni je presjek elipsoidnog oblika [20].

Svila je tip vlakana koji se skuplja od sušene sline insekata koja se luči prilikom proizvodnje njihovih kukuljica. Općenito je definirana kao proteinski polimer od kojega leptiri (moljci), paukovi, škorpioni, grinje i drugi insekti rade dugačka vlakna impresivnih mehaničkih

svojstava. Neke paukove niti imaju produljenje od čak 200%, a u usporedbi s aramidnim vlaknom, rastezna čvrstoća paukove svile je približno četiri puta manja (3,4 – 4,1 GPa). Međutim, ako se usporedi energija potrebna za lom svilenog vlakna, ona je čak triput veća od energije potrebne za lom aramidnoga vlakna; iznosi oko 10^5 Jkg^{-1} [20]. Slika 9. prikazuje SEM fotografiju kompozita ojačanoga svilenim vlaknima, odnosno mikrofibrilima svile [20].



Slika 9. Kompozit ojačan svilenim vlaknima [20]

Zanimljivo je da se u biomedicini životinjska vlakna češće koriste od vlakana biljnog porijekla. Iz otopina svile dobivaju se mnogi biomaterijali poput gelova, spužvi i filmova namijenjenih medicinskoj primjeni. Također, biokompoziti ojačani vlaknima životinjskog porijekla koriste se primarno u ortopediji u razvoju implantata i zarastanju kostiju [20].

Tradicionalni materijali u upotrebi za ovo područje su nehrđajući čelik i titanij, čija povoljna mehanička svojstva omogućuju imobilizaciju kostiju i ograničavanje stupnjeva slobode gibanja ozlijeđenog ekstremiteta. Međutim, uslijed njihove prevelike krutosti, postepeno dolazi do toga da kompoziti ojačani uglavnom vlaknima životinjskog porijekla istiskuju metalne materijale iz primjene. Dodatna prednost korištenja kompozita na bazi životinjskih vlakana u ortopediji je bolja kompatibilnost s kostima zbog koje kosti jačaju pri oporavku što također minimira vjerojatnost tzv. sekundarne operacije kojom se odstranjuju privremeno ugrađeni metalni implantati [20].

Primjena životinjskih i mineralnih vlakana izrazito je rijetka poradi manje dostupnosti sirovina (u slučaju životinjskih vlakana) ili toksičnosti (u slučaju mineralnih vlakana; primjerice azbesta). Njihova upotreba ograničena je na iznimne slučajeve, a nerijetko je i zakonom zabranjena [10].

4. LIGNOCELULOZNA VLAKNA KAO TEHNIČKI MATERIJALI

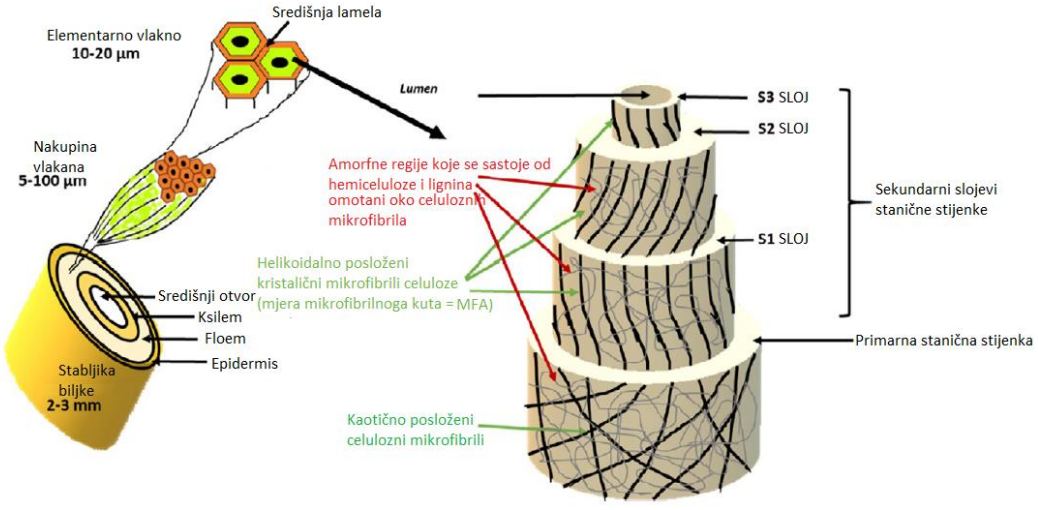
4.1. Sastav i struktura lignoceluloznog vlakna

Kao što je već bilo rečeno, biološka vlakna variraju u obliku i kemijskom sastavu poprečnoga presjeka u raznim točkama duž njihove longitudinalne osi. U sredini svakog vlakanca nalazi se lumen – šuplji središnji dio koji služi za provođenje vode i nutrijenata, odnosno minerala [21].

Stanica vlakna vrlo je dugačak tip stanice s prosječnim promjerom od 23 μm. Nakupine stanica vlakna nalaze se u vanjskim dijelovima stabljike, točno ispod epidermisa i kortične parenhime, a izvlače se iz stanica floema (Slika 10.). Poprečni presjek stabljike lana pokazuje stanice vlakana lana i njihov mnogokutni ili kružni oblik. Razvitak stanice vlakna može se podijeliti u tri faze:

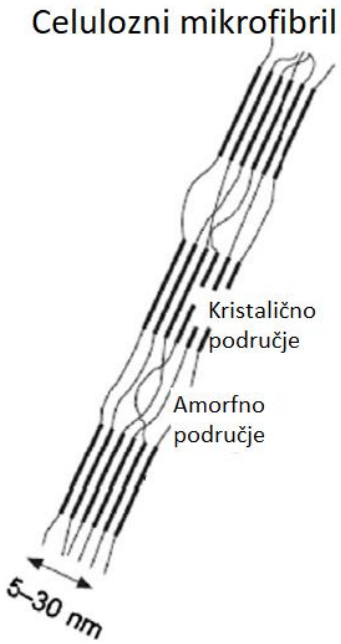
- Specifikacija stanica unutar slojeva za određenu namjenu
- Elongacija – faza rasta; produljivanje – traje dulje nego kod drugih stanica koje također sačinjavaju stabljiku
- Faza zadebljanja stanične stijenke – prestaje onda kada se izgubi čitav protoplast, a preostaje stanica debele stijenke i lumena male površine presjeka.

Stanična stijenka lanenoga vlakna sastoji se od primarne i sekundarne stanične stijenke, s tim da je sekundarna stijenka podijeljena u 3 dodatna sloja; S1, S2 i S3. Drugi srednji sloj, S2, dominantan je po pitanju mehaničkih svojstava u odnosu na preostala dva sekundarna sloja stanične stijenke (S1 i S3). Razlog tome je njegov kemijski sastav; sastoji od približno 70% celuloze, 15% hemiceluloze, 10% pektina i lignina, a ostatak koji iznosi ~5% zauzimaju voskovi, različite fenolne komponente i ostatci gore nabrojanih polimernih lanaca [19]. Slika 10. prikazuje građu lignoceluloznog vlakna koje je poteklo iz stabljike kao što je laneno vlakno.



Slika 10. Detaljni prikaz građe lignoceluloznoga vlakna [22]

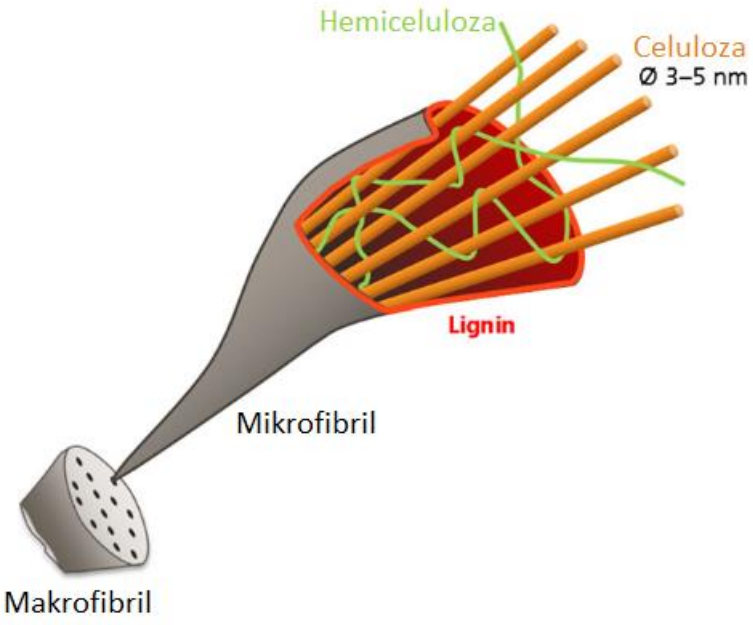
U staničnoj stijenki, celuloza je prisutna u dvije faze, amorfnoj i kristalnoj, koje se naizmjenično izmjenjuju [19] kao što i prikazuje Slika 11.



Slika 11. Naizmjenična promjena amorfnog i kristalnog područja celuloznoga mikrofibrila [20]

Kristalna celuloza sastoji se od visoko orijentiranih mikrofibrila celuloze (uži, nekoliko milimetara dugački cilindri, jajastog ili kvadratnog presjeka s promjerom između 3 i 4 μm koji su međusobno povezani vodikovim vezama [6]) čija longitudinalna os nije paralelna glavnoj longitudinalnoj osi lanenoga vlakna, već je postavljena pod kutom od približno 10 ° (mjera toga kuta za pamuk iznosi između 20 ° i 30 ° [23]). Mjera ovoga kuta razlikuje se od biljke do biljke, međutim utvrđeno je da brojna mehanička svojstva inverzno ovise o njegovom iznosu. Stupanj kristalnosti celuloze računa se kao udio kristalnih područja u čitavoj celuloznoj komponenti S2 sloja; što je on manji, potencijal, odnosno kapacitet upijanja vlage je veći čime su (potencijalna) mehanička svojstva kompozita narušena. Drugim riječima, manji stupanj kristalnosti za posljedicu ima veći broj završetaka područja kristalne celuloze uslijed kojih postoji veći broj završetaka celuloznih lanaca na čijim se krajevima nalaze visoko reaktivne – OH skupine [19].

Celulozni fibrili (kao što i prikazuje Slika 12.) su zapravo središnji dio *mikrokompozita* koji kao svoj vanjski sloj (matricu) ima dugačke lance hemiceluloze i pektina, a kao središnji dio (ojačalo) ima gore opisanu celulozu. Može se zaključiti da su za orijentiranost vlakana čija su svojstva primarno posljedica kristalne komponente celuloze, djelomično zaslužna hemicelulozna vlakna koja daju celulozi vanjsku oblogu i time okvirno usmjerenje [19].



Slika 12. Položaj hemiceluloze, celuloze i lignina unutar mikrofibrila [24]

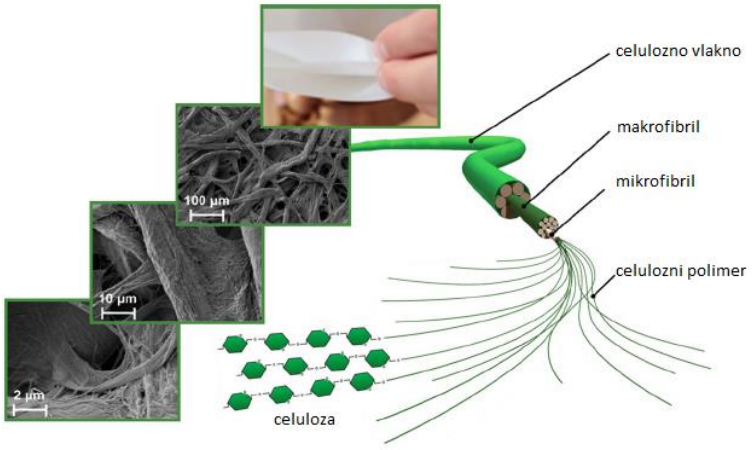
U usporedbi sa celulozom, molekulska masa hemiceluloze znatno je niža. Hemiceluloza je potpuno amorfni heteropolimer koji se sastoji od raznih vrsta polimera; ksilana, glukuronoksilana, arabinoksilana, ksiloglukana i glucomanana. Hemiceluloza povezana je sa celulozom vodikovim vezama. Hemiceluloza je djelomično topiva u vodi i higroskopna što znači da također ima tendenciju prema upijanju vlage [19].

Lanena tkanina daje osjećaj svježine pri visokim temperaturama; vrlo brzo upija vlagu (može upiti čak 20% vlastite težine vlage), međutim nakon upijanja, lanena vlakna (ili tkanja) nabreknu i potom otpuštaju vlagu u okoliš [19].

Biološka vlakna mogu se zamisliti kao cilindri sačinjeni od dva sloja. Vanjski sloj sastavljen je od hemiceluloze i pektina (koji su i sami polimeri) te je njegova uloga zaštita središnjeg sloja sačinjenog od lignina i kristalne celuloze. Jedan od glavnih nedostataka kod kompozita s vlaknima iz obnovljivih izvora je nekompatibilnost koja nastaje kao posljedica hidrofobnosti polimerne matrice i hidrofilnosti hemiceluloze koja je uvijek komponenta bioloških vlakana. Hemiceluloza sklona je upijanju vode zbog hidroksilne [OH^-] skupine koja se nalazi na kraju njenog heteropolimernoga lanca [5].

Glavni i najvažniji sastavni dio, odnosno komponenta lignoceluloznih vlakana je celuloza; biopolimer koji se sastoji od linearnog lanca koji sadrži preko 10 000 jedinica (1-4) β-D-glukoze. Činjenica da celuloza tvori stanične stijenke biljnih stanica čini ovaj materijal najraširenijim organskim polimerom na svijetu [25]. Slika 13. prikazuje mikrostrukturu i model celuloznog vlakna; njegovu raščlambu na makrofibril (vanjski dio vlakna), mikrofibril

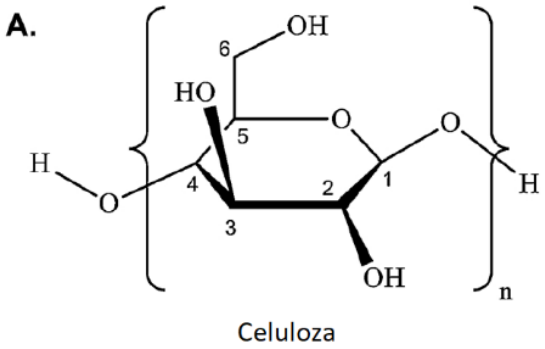
(unutarnji, uži dio vlakna) te naposljetku celulozni polimer. Na desnom dijelu slike prikazane su mikrostrukture celuloznoga vlakna pod različitim povećanjima.



Slika 13. Mikrostruktura i model celuloznog vlakna [11]

Celulozne ovojnice su po prirodi hidrofilne i napravljene su od celuloznih vlakana s visokom gustoćom hidroksilnih funkcionalnih grupa (skupina) (–OH), te manjim brojem karboksilnih kiselinskih skupina (–COOH) [26].

Slika 14. A. prikazuje kemijsku strukturu celuloze.



Slika 14. Kemijska struktura celuloze [12]

Osnovna jedinica celuloznih makromolekula je D-glukoza koja sadrži tri hidroksilne skupine (- OH) po jedinici. Hidroksilne skupine tvore vodikove veze s drugim molekulama celuloze, ali i s hidroksilnim skupinama drugih supstancija iz zraka. Hidroksilne skupine su uzrok hidrofilne naravi bioloških vlakana u kojima udio vlage može biti između 3% i 13%. Ukoliko postoji dobra adhezijska povezanost između matrice i ojačala kompozita, onda je i količina vlage koju vlakna upiju drastično smanjena jer adhezijske veze sprječavaju upijanje vlage od strane vlakana. Vrlo je teško promijeniti fizikalna svojstva vlakana bez genetske manipulacije istih, stoga se razvijaju metode modificiranja površine vlakana kako bi se postigla zadovoljavajuća mehanička svojstva [9].

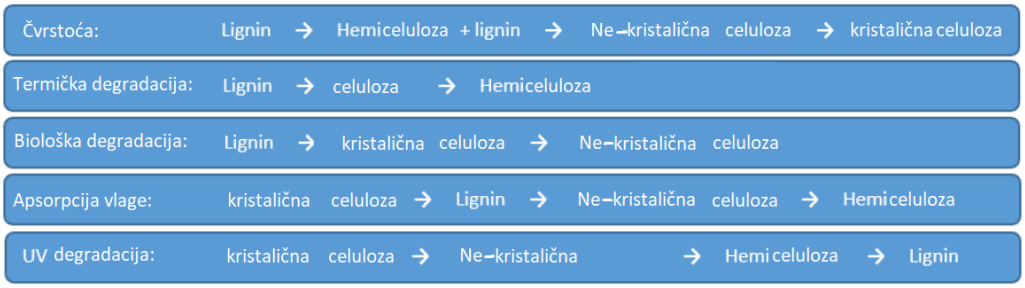
Glukozni monomer – dio molekule unutar vitičastih zagrada na slici (Slika 14.) primarno stvara inter i intramolekularne vodikove veze s drugim glukoznim monomerima, a sekundarno s drugim tvarima. Iako vodikova veza sama po sebi nije jaka, velik broj vodikovih veza otežava cijepanje lanaca celuloze [8].

4.2. Svojstva lignoceluloznih vlakana

U usporedbi sa staklenim vlaknima, sve vrste lignoceluloznih vlakana zahtijevaju manju frekvenciju zamjene reznih alata (uzrokuju manje trošenje reznih alata), a posljedično i manju količinu energije potrebnu za preradu istih [13]. Prilikom prerade vlakana iz obnovljivih izvora, ne postoji opasnost po zdravlje radnika jer njihovom obradom **ne** nastaju sitne čestice stakla koje imaju tendenciju prema iritiranju kože i očiju ili respiratornog sustava radnika. Dugačka vlakna u pravilu djelomično pucaju pri intenzivnom miješanju s polimernom matricom, ali pri preradi čitavog kompozita (odnosno pri njegovom oblikovanju) svojstvo vlakana koje osobito dolazi do izražaja je deformabilnost uslijed koje se vlakna savijaju pri opterećenju, umjesto da pucaju kao sintetska, staklena vlakna [27].

Nedostaci lignoceluloznih vlakana (osim onih koji su im zajednički s nedostacima svih bioloških vlakana općenito, a to su postojanost, čvrstoća, heterogenost svojstava i sklonost prema upijanju vlage) su slabo kvašenje (engl. *wettability*) i nekompatibilnost s određenim polimernim matricama [18].

Adhezija između matrice i ojačala osnovni je problem koji je potrebno riješiti kako bi se povećao udio kompozitnih materijala ojačanih vlaknima iz obnovljivih izvora u primjeni. Uloga matrice u kompozitu, kako je već i bilo rečeno, je prijenos opterećenja s (u pravilu) mekane matrice na kruta vlakna. Takav prijenos zahtijeva dobru povezanost, odnosno adhezivnu vezu između matrice i ojačala. Slaba povezanost između matrice i ojačala sprječava određeni kompozitni materijal u ostvarenju potencijala u potpunosti i ostavlja mogućnost za ozbiljnu degradaciju kompozitnoga materijala uslijed prodiranja vlage u njegove slojeve o čemu ima više riječi u poglavlju 4.3 [18]. Važni parametri koji utječu na adheziju sumirani su na sljedećoj slici (Slika 15.); strjelica u desnom smjeru pokazuje smjer porasta (veće čvrstoće, odnosno slabije otpornosti na određenu vrstu degradacije) [10].



Slika 15. Usporedba svojstava pojedine komponente lignoceluloznih vlakana [10]

Uslijed prisustva hidroksilnih i drugih polarnih skupina u konstituentima vlakana iz obnovljivih izvora, visok je stupanj upijanja vlage što dovodi do loše adhezije hidrofilnih bioloških vlakana s hidrofobnom polimernom matricom. Nužno je hidrofobizirati biološka vlakna fizikalnim postupcima, kemijskim postupcima s prikladnim agensima ili premazivanjem određenim smolama kako bi se razvili kompoziti s boljim mehaničkim svojstvima te kompoziti otporni na brojne okolišne uvjete koji mogu kompromitirati svojstva kompozita [14].

Hibridizacija vlakana iz obnovljivih izvora sa sintetskim vlaknima kao što su staklena ili ugljična također može poboljšati krutost, čvrstoću i otpornost na upijanje vlage kod kompozita. Empirijski je utvrđeno da, kombiniranjem raznolikih vrsta vlakana, povoljna svojstva jednih, komplementarna su nepovoljnim svojstvima drugih, što dovodi do vrlo poželjne ravnoteže po pitanju mehaničkih svojstava i cijene pa čak i biorazgradivosti takvih kompozita. Iako su takvi kompoziti konceptualno vrlo zanimljivi, ne može se garantirati bioraznolikost kao kod kompozita ojačanih isključivo vlaknima iz obnovljivih izvora (NFRC – engl. *natural fibre reinforced composites*), a dodatni je problem nedovoljno istražena postojanost, odnosno duljina trajanja životnoga vijeka takvih hibridnih kompozita [14].

Hidrofobnost polimerne matrice i hidrofilnost bioloških vlakana uzrokuju slabu adheziju između matrice i ojačala u kompozitnih materijala s polimernom matricom i biološkim vlaknima. Adhezijska svojstva kompozita mogu se poboljšati fizikalnim (tretiranjem koronom, (hladnom) plazmom, toplinom) i kemijskim tretiranjem (maleinskim anhidridom, oraganosilanima, izocijanatima, natrijevim hidroksidom, permaganatom i peroksidom,…) [18]. Tablica 1. prikazuje kvalitativnu usporedbu svojstava staklenih i bioloških vlakana [18].

Tablica 1. Kvalitativna usporedba svojstava staklenih i bioloških vlakana [18]

Svojstvo/materijal	Staklena vlakna	Biološka vlakna
Gustoća	Približno duplo veća od gustoće bioloških vlakana	Niska
Cijena	Niska (ali veća u odnosu na cijenu bioloških vlakana)	Niska
Obnovljivost	NE	DA
Recikličnost	NE	DA
Potrebna količina energije za preradu	Visoka	Niska
CO_2 neutralnost	NE	DA
Abrazivnost	DA	NE
Opasnost po zdravlje uslijed inhalacije	DA	NE
Odloživost (biorazgradivost)	NE	DA

Kao što je vidljivo iz kvalitativne usporedbe svojstava (poglavito vezanih uz ekološki aspekt i cijenu) svojstva vlakana iz obnovljivih izvora premašuju svojstva staklenih vlakana. Gustoća vlakana iz obnovljivih izvora kreće se u intervalu od 1 do 1,2 gcm^{-3}, dok gustoća staklenih vlakana iznosi oko 2,5 gcm^{-3} [1]. Tablica 2. prikazuje kvantitativnu usporedbu svojstava E-stakla i najčešće korištenih lignoceluloznih vlakana [18].

Tablica 2. Kvantitativna usporedba svojstava biljnih vlakana i E-stakla [18]

Svojstvo/Vlakno	E-staklo	Konoplja	Juta	Ramija	Kokos	Sisala	Lan	Pamuk
Gustoća: ρ/gcm^{-3}	2,55	1,48	1,46	1,5	1,25	1,33	1,4	1,51
Rastezna čvrstoća;R_m/MPa	2400	550-0	400-800	500	220	600-700	800-1500	400
Rastezni modul E/GPa	73	70	10-30	44	6	38	60-80	12
Specifična čvrstoća (E/d)	29	47	7-21	29	5	29	26-46	8
Produljenje pri lomu, ε/%	3	1,6	1,8	2	15-25	2-3	1,2-1,6	3-10
Upijanje vlage/%	-	8	12	12-17	10	11	7	8-25

Pod utjecajem opterećenja mijenja se struktura vlakana na način da se mikrofibrili, odnosno celulozni kristali preslaguju kako bi vlakno izdržalo što veće opterećenje [4].

Prema istraživanju [13] kojim su se utvrđivale rastezne čvrstoće raznih biljnih vlakana, a prema rezultatima koje prikazuje Tablica 2. vidljivo je da vlakna lana u određenim situacijama postižu vrijednosti čak i iznad 1000 MPa. Vlakna konoplje mogu poprimiti vrijednosti bliske iznosu od 1000 MPa za koju se ne smatra nužno da je posebno visoka, pogotovo u usporedbi s vrijednostima staklenih ili ugljičnih vlakana (uz iznimku jute čije vrijednosti specifičnog rasteznog modula elastičnosti nadmašuju iste vrijednosti staklenih vlakana, a za proizvodnju vlakana od jute potrebno je 2% energije potrebne za proizvodnju staklenih vlakana [12]). Međutim, ovdje se radi ipak o vrijednosti višoj u odnosu na vrijednosti rastezne čvrstoće mnogih keramičkih materijala, polimera ili legura [13].

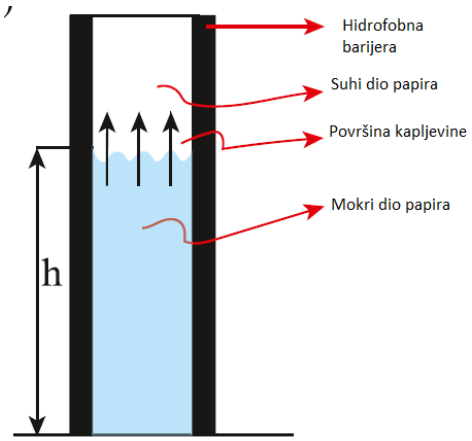
Kod kompozitnih materijala namijenjenih za pomorsku ili brodograđevnu primjenu, postoje tri mehanizma pomoću kojih vlaga dopire u neželjena područja kompozita, a oni su sljedeći:

- Difuzija molekula vode u mikrootvore između polimernih lanaca
- Kapilarno kretanje vode u uske otvore i defekte koje voda pronalazi u području između vlakana i matrice
- Ulazak vode u matricu uslijed nabubrenja vlakana [8].

Kapilarnost i upijanje vode prema Fickovom zakonu opisano je u poglavlju 4.3.

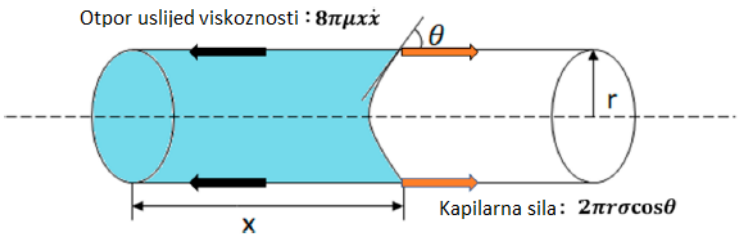
4.3. Kapilarnost

Kapilarnost je intrinzično svojstvo kapljevina koje opisuje spontano pokretanje kapljevine uskim kanalom poroznoga materijala kroz kojega se kreće. Kapilarnost kao svojstvo nastaje uslijed kohezivnih sila između molekula kapljevine koje drže kapljevinu na okupu, a istovremeno su zaslužne i za površinsku napetost. Druga vrsta silâ su adhezivne sile između kapljevine i čvrste stijenke kojoj se kapljevina nalazi (u slučaju lanenih vlakana stijenka je od celuloze; a porozna struktura vlakana može se zamisliti kao skup uskih cijevi čije su stijenke napravljene od celuloze). Interakcije između molekula brojnije su što je cijev kroz koju se kapljevina kreće uža [28]. Slika 16. prikazuje pojednostavljenu shemu kapilarnoga protoka [29].



Slika 16. Shema kapilarnoga protoka kapljevine kroz papir [29] **pri čemu je** *h* **visina do koje je kapljevina došla u zadanom trenutku**

Sadašnji modeli opisuju kapilarni protok tako što se pretpostavlja protok kroz **jedan** kanal. Intrinzično svojstvo kapilarnog protoka koje je odlika svih poroznih materijala vrlo točno i precizno se može „preslikati“ u kompliciranije sustave odnosno mreže kanala kakvi se mogu primijetiti kod svih bioloških sustava pa tako i vlakana. Detaljnija shema kapilarnoga protoka s označenim silama prikazana je na sljedećoj slici (Slika 17.). Predstavljanje kapilarnosti u takvom (1D) obliku potrebno je kako bi se objasnila Washburnova jednadžba [30].



Slika 17. Složenija shema 1D modela kapilarnog protoka kroz pojedinačnu kapilaru odnosno mikrokanal [5]

Na slici oznaka x označava duljinu do koje je kapljevina napredovala u mikrokanalu, r označava radijus mikrokanala, a θ je kut koji predstavlja kontakt kapljevine sa stijenkom mikrokanala [30]. Primjećuje se da kapilarna sila nadvladava silu trenja koja nastaje zbog kontakta kapljevine sa stijenkom koji uzrokuje viskoznost.

Washburnova jednadžba (1), u literaturi poznata kao i Lucas – Washburnova jednadžba opisuje kapilarno gibanje kapljevine kroz neku usku cijev [31]:

$$L^2 = \left(\frac{\gamma}{\eta}\frac{cos\theta}{2}\right) rt; \tag{1}$$

Pri čemu je:

- L/m – udaljenost koji je kapljevina prešla; (označena s *x* na gornjoj slici)
- γ/Nm^{-1} – površinska napetost kapljevine
- η/Nsm^{-2} – viskoznost kapljevine
- t/s – vrijeme tečenja kapljevine; mjeri se od ulaza kapljevine u kanal
- r/m – kapilarni radijus, tj. radijus mikrokanala
- θ/rad – kontaktni kut kapljevine sa stijenkom.

Gornjom jednadžbom utvrđeno je da je udaljenost koju kapljevina prijeđe unutar kanala proporcionalna s drugim korijenom vremena. Drugi način da se ova relacija objasni je da je prijeđeni put kapljevine linearno ovisan o kvadratnom korijenu vremena [31], što prikazuje relacija (2):

$$L \propto \sqrt{t} \tag{2}$$

Poznato je da količina i stopa apsorpcije vlage raste s porastom udjela vlakana u kompozitu. Inicijalna stopa najviša je i slijedi linearni trend. Stopa apsorpcije vremenom opada i prestaje onda kada se postigne ravnoteža u točki zasićenja. Uslijed apsorpcije vode, vlakna bubre što dovodi do pojave mikropukotina u matrici. Uslijed kapilarnosti, voda ispunjava pukotine u matrici; molekule vode aktivno napadaju adhezivne veze između matrice i ojačala i time pogoršavaju svojstva. Kretanje molekula u ovom procesu slijedi Fickov zakon [32].

Dokazano je da je stopa apsorpcije morske vode manja od stope apsorpcije vodene pare zbog akumulacije iona natrijeva klorida koji sprečavaju difuziju. Koeficijent difuzije povećava se s povećanjem udjela vlakana i temperaturom [32].

Ovakav konflikt dviju komponenti u odnosu prema vodi posljedično dovodi do slabe povezanosti vlakana i matrice kompozita, nejednolikog rasporeda vlakana unutar kompozita i nesposobnosti adekvatnog prijenosa opterećenja. Sve tri navedene posljedice utječu negativno na mehanička svojstva.

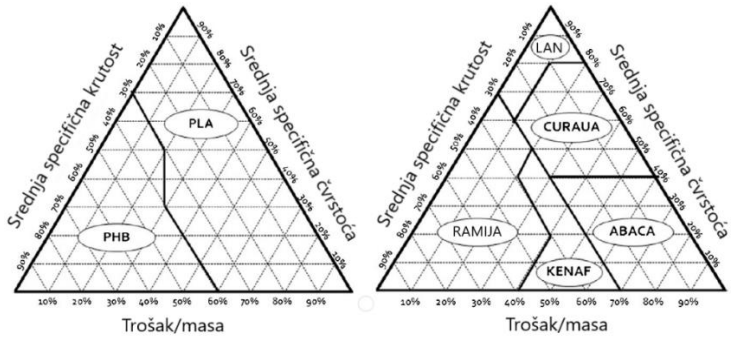
Iz gore navedenih razloga, vlakna je potrebno površinski modificirati. Ona se najčešće modificiraju kemijskim postupcima tako što se izlažu utjecajima raznim kemijskim reagensima koji smanjuju tenziju između matrice i ojačala i tako poboljšavaju svojstva kompozita. Ipak, kemijski postupci su skupi, opasni za zdravlje radnika koji se bave ovakvim poslovima i nepovoljno utječu na okoliš [5].

4.4. Izbor materijala matrice i ojačala kompozitnog materijala

Jedan od najvažnijih kriterija pri izboru sirovina za materijale ojačala i matrice su odnos troška i jedinične rastezne čvrstoće (mjerna jedinica: $/MPa). Materijali s nižim vrijednostima ovog omjera smatraju se povoljnijima za izradu kompozitnog materijala. No, nedostatak ovoga pristupa je što se uzima u obzir praktički samo jedno svojstvo kao najkritičnije (rasteznu čvrstoću), pritom zanemarujući sva ostala svojstva [33].

U istraživanju [33], napravljena je usporedba najčešće korištenih materijala za matrice i ojačala i to takvih da su sva biološkog porijekla. Tako su nastali ternarni dijagrami na čijim osima su nanesene skalirane vrijednosti specifične čvrstoće, specifične krutosti i troška po jedinici mase, a za ta svojstva se pretpostavilo da su ortogonalna, odnosno da ne postoji korelacija između istih. Ternarni dijagrami napravljeni su tako da određena točka u trokutu ternarnoga dijagrama koji se odnosi na materijal matrice odgovara istoj toj točki na drugom ternarnom dijagramu koji je razdijeljen prema optimalnim materijalima ojačala (u obliku bioloških vlakana). Jednostavnije rečeno, određenim biljnim vlaknima (lana, curaue, abace, te kenafa (kenafa samo s određenim postotcima skaliranih mehaničkih svojstava i cijene) postiže se dobra kompatibilnost ako bivaju umetnuta u matricu od polilaktida, tj. polilaktične kiseline (engl. – PLA – ***p**oly**l**actic **a**cid*).

Optimalni kandidat pri izboru određuje se ovisno o faktoru važnosti određenog svojstva koja su prethodno normalizirana, odnosno skalirana tako da su sva 3 razmatrana svojstva izražena u postotcima kao što i prikazuje Slika 18. Valja naglasiti da su troškovi skalirani inverzno u odnosu na svojstva specifične čvrstoće i krutosti budući da je povoljnije imati materijal nižih troškova za razliku od čvrstoće i krutosti za koje je poželjno da budu što veće.



Slika 18. Ternarni dijagrami za pomoć pri izboru biorazgradivih materijala matrice (lijevo) i ojačala (desno) [33]

Na slici *curaua* je vrsta vlakna iz porodice ananasa, a *abaca* je vrsta (tj. sorta) vlakna iz porodice konoplji. Oznakom PHB označen je alifatski poliester punog imena poli(hidroksi-buritat) [33].

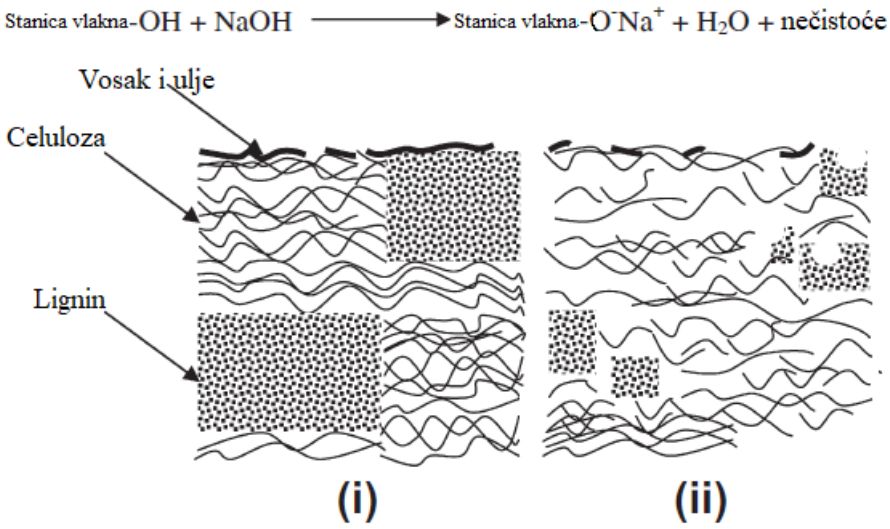
Rezultati ovakvog postupka pri izboru materijala namijenjeni su davanju općenite, relativne usporedbe među pomno odabranim kandidatima koji zadovoljavaju uvjet recikličnosti odnosno biorazgradivosti. Ne očekuje se da budu točni u apsolutnom, već isključivo u relativnom smislu. Specifična krutost i specifična čvrstoća ovise o adheziji između matrice i ojačala, koja je izravna posljedica načina obrade vlakana. Kada se standardizira površinska obrada vlakana, tada će i ternarni dijagrami slični onima koji su prikazani na gornjoj slici (Slika 18.), a i rezultati dobiveni iščitavanjem istih biti mjerodavniji i pouzdaniji. Također, s određenim faktorom treba razmotriti faktore transporta i geografske lokacije sazrijevanja određenih vlakana – pod pretpostavkom da su starosti biljaka i uvjeti sazrijevanja približno jednaki [33].

5. ALKALNA OBRADA LIGNOCELULOZNIH VLAKANA

Kada se govori o alkalnoj obradi bioloških vlakana u svrhu povećavanja njihove savojne, rastezne, tlačne i/ili međuslojne čvrstoće; u literaturi se najčešće spominju vodene otopine jakih lužina alkalijskih metala kao što su natrijeva lužina (NaOH), kalijeva lužina (KOH), a u pojedinim literaturnim izvorima spominje se i litijeva lužina (LiOH) [34].

Vlakna iz obnovljivih izvora tretiraju se raznim kemijskim postupcima kako bi se potakla bolja povezanost između ojačala i matrice [5]. Dobra povezanost ojačala i matrice nužno je neophodna kako bi se opterećenje koje kompozitni materijal u konstrukciji koja je u primjeni moglo raspoređivati na primjeren način te kako ne bi došlo do loma ili izvlačenja vlakana iz matrice [34].

Hidrofobizacijom alkalno osjetljivih hidroksilnih (OH) skupina smanjuje se tendencija vlakana prema upijanju vlage. Osim toga, alkalnom obradom razgrađuju se tvari na površini vlakana, odnosno voskovi, celuloze, pektini i ostale tvari na bazi ulja. Navedeni procesi čine vlakna užima nego što su bila prije obrade, odnosno, varijabilnost njihova poprečna presjeka po pitanju oblika i površine je smanjena. Na sljedećoj slici (Slika 19.) prikazana je konceptualna kemijska jednadžba alkalne obrade (pod pretpostavkom da je lužnati medij kojim se alkalna obrada vrši natrijeva lužina (NaOH) i shematski prikaz kemijskog sastava na površini vlakna [35].



Slika 19. Kemijska reakcija i shematski prikaz kemijskog sastava na površini vlakna i) prije alkalne obrade, ii) poslije alkalne obrade [35]

5.1. Morska voda kao blago lužnati medij

Morska voda je sve češće istraživani i korišteni medij kojim se površinski obrađuju razne vrste lignoceluloznih vlakana koja su namijenjena da postanu konstitutivni element kompozitnog materijala.

Mnoge karakteristike morske ili oceanske vode (dalje u radu koristit će se termin „morska“ voda obzirom da je i u eksperimentalnom dijelu rada korišten uzorak morske vode Jadranskoga mora) mogu se pripisati općenitim karakteristikama vode. Molekula vode sastoji se od 2 pozitivno nabijena vodikova iona i jednog negativno nabijenog kisikova iona; što ju čini polarnom molekulom. Uslijed polarnosti, molekule vode imaju tendenciju organizirati se oko atoma, odnosno iona otopljenih soli tako onemogućavajući solima, odnosno njihovim ionima da ponovno sintetiziraju u stabilni spoj. Slanoća mora posljedica je velikog broja iona otopljenih soli [36].

Normalni salinitet mora (oceana) je 35‰ (3,5%) što znači da jedna litra morske vode sadrži 35 grama soli (pretežito natrijeva klorida). Gustoća morske vode je između 1020 i 1030 kgm^{-3} a pH vrijednost je u rasponu od 7,3 do 8,4, dakle, morska voda je blago lužnatog karaktera [5].

5.2. Utjecaj morske vode na svojstva vlakana obzirom na trajanje izloženosti morskoj vodi

U istraživanju [7] vlakna od šećerne palme (lat. *Arenga pinnata*) maksimalnog promjera 0,5 mm degradirana su biološki slatkom (pH 6,84) i slanom vodom (pH 7,34). Utvrđeno je da je udio mikroorganizama u slanoj vodi viši. Tretiranje se provodilo pri temperaturama između 28,9 i 31,6 °C u različitim vremenskim intervalima do maksimalno 30 dana. Nakon tretiranja ispiranja u destiliranoj vodi, vlakna su petodnevno sušena pri približno istim temperaturama na zraku. Povišene temperature mogu dovesti do degradacije lignina i hemiceluloze, što bi narušilo mehanička svojstva.

Očekivano je da će se morfologije površinâ tretiranih i netretiranih vlakana razlikovati u hrapavosti površine i količini nečistoća koje se nalaze na površini [7].

Utvrđeno je da se količina hemiceluloze, pektina i nečistoća na površini smanjila proporcionalno vremenu izlaganja ispitnih tijela određenom mediju; uzorci koji su agensima bili izloženi 30 dana pokazuju najbolje rezultate u smislu niske hrapavosti površine i količine nečistoća obzirom da ih gotovo i nema. Ovim istraživanjem vlakna su podvrgnuta oksidaciji, hidrolizi i dehidraciji. Iste reakcije događaju se i pri kemijskom tretiranju vlakana (u prisustvu kiselina i lužina). Tijekom tretiranja ovih vlakana vodom, srednji sloj vlakana, lignin, ostao je neoštećen obzirom da u prirodi postoji porodica gljivica koja može degradirati lignin; (engl. *white rot fungi*).

Lignin je zaslužan za dobra mehanička svojstva vlakana i kao konstituent kompozita utječe također na njegova svojstva. Zbog toga je vrlo važno zaštititi ga od fotokemijske degradacije uslijed UV-zračenja [7].

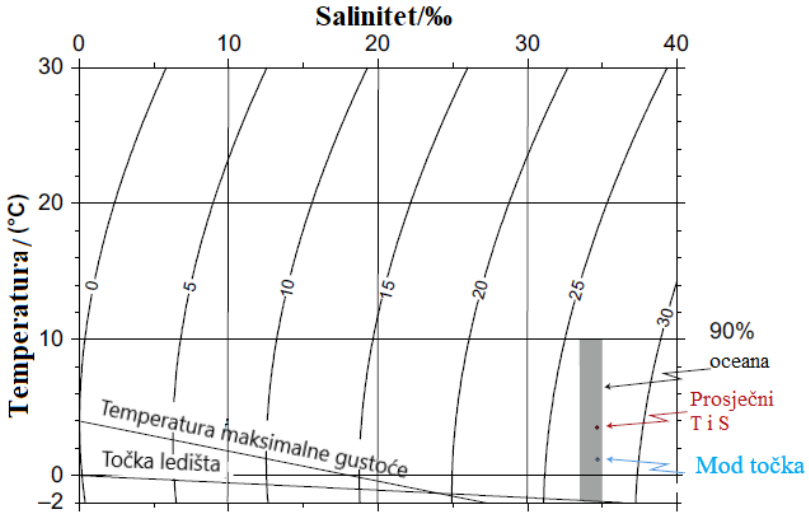
Zaključeno je da veća prisutnost mikroorganizama brže i temeljitije degradira vanjski sloj vlakana. Na bržu degradaciju povoljno utječe viša pH vrijednost morske vode u odnosu na slatku vodu (pogotovo na degradaciju hemiceluloznog dijela). Treći razlog (koji se može shvatiti i kao posljedica drugog razloga) brže degradacije vanjskog sloja vlakana u slanoj vodi je salinitet morske vode koji ubrzava degradaciju [7].

Degradiranjem vanjskog sloja vlakana poboljšavaju se adhezivna svojstva između vlakana i matrice koja dovode do poboljšanih mehaničkih svojstava (prvenstveno u vidu rastezne čvrstoće). Utvrđeno je da najmanju hrapavost površine imaju oni uzorci koji su ostavljeni najduže vrijeme (30 dana). Iako nečistoće nisu u potpunosti iščezle, njihov je udio malen u odnosu na netretirana vlakna. Konačno, glavni razlog superiornim svojstvima onog kompozita koji sadrži vlakna prethodno izložena utjecaju morske vode je u brzini degradacije pektina i hemiceluloze [7].

Utvrđeno je da tretiranje vlakana šećerne palme (*lat.*) dovodi do značajnog poboljšanja povezanosti između matrice i ojačala kao posljedica odstranjivanja vanjskih slojeva vlakna (pektina i hemiceluloze), a vrijeme izlaganja vlakna morskoj vodi pokazalo je jaku korelaciju s poboljšanom udarnom žilavosti i savojnom čvrstoćom u odnosu na netretirana vlakna [5].

5.3. Utjecaj morske vode na svojstva vlakana obzirom na temperaturu

Ugrijavanjem morske vode povećava se aktivnost molekula te započinje toplinska ekspanzija uslijed koje se smanjuje gustoća. Prilikom zagrijavanja obične vode od tališta (0 °C pri atmosferskom tlaku – 101325 Pa) do temperature od 4 °C energija zagrijavanja troši se na stvaranje molekulskih veza što povećava gustoću. Tek povećanjem temperature iznad 4 °C dolazi do toplinske ekspanzije uslijed koje se gustoća počinje smanjivati. Pri zagrijavanju morske vode, znatan je utjecaj soli otopljenih u njoj koje pomiču talište značajno ispod 0 °C, prema slici (Slika 20.) [36].



Slika 20. Ovisnost temperature maksimalne gustoće o salinitetu i temperaturi morske vode [36]

Krivulje na gornjoj slici (Slika 20.) predstavljaju tzv. „σ jedinicu gustoće“ (engl. *density unit*), σ_t , odnosno relativnu gustoću vode iznad referentne vrijednosti od 1000 kgm^{-3} [36]. Slijedi formula za gustoću morske vode u kgm^{-3} u ovisnosti o temperaturi, salinitetu i pod pretpostavkom da je tlak atmosferski [37]:

$$\rho\,(T, S, p = 0) = 1000 + \sigma_t$$

Sivi pravokutnik na slici 20. predstavlja područje koje se odnosi na 90% oceana na svijetu; vidljivo je da su temperature maksimalne gustoće, kao i točke ledišta ispod 0 °C, da su im gustoće između 1025 i 1030 kgm^{-3}, a salinitet iznosi 35‰ [36]. Utvrđeno je da morska voda normalnog saliniteta pretvara u čvrsto agregatno stanje pri – 2,54 °C. Pri pretvorbi morske vode iz čvrstoga u kapljevito stanje, soli se odvajaju od površinskoga dijela koji se zaleđuje i premještaju se u niže slojeve [37].

Retting je proces biološke degradacije uslijed djelovanja bakterija u vodenastom mediju koji je zaslužan za odvajanje površinskih dijelova vlakana lana od središnjeg dijela. Vlakna iz obnovljivih izvora koriste se kao ojačalo u kompozitima te su prilikom procesa dobivanja kompozita, kao i tijekom eksploatacije izložena visokim temperaturama [38].

Istraživanjem [38] utvrđena je korelacija između stupnja *retting*-a i temperature u vremenu. Toplinska stabilnost određuje se termogravimetrijskom analizom (TGA) te ispitivanjem mehaničkih svojstava nakon izlaganja materijala visokim temperaturama. Također, mjerene su promjene mase nakon izlaganja konstantnoj temperaturi od 60, 120, 180 i 230 °C. Navedene temperature izabrane su obzirom da su to temperature obrade poliesterskih, epoksidnih i polipropilenskih smolâ [38].

Tijekom proizvodnje kompozita ojačanog lanenim vlaknima, moraju se uzeti u obzir toplinska svojstva vlakana iz obnovljivih izvora. Više temperature obrade dovode do poželjnog isparavanja vode i apsorbirane vlage, ali i do nepoželjne degradacije celuloznih i ne-celuloznih komponenti vlakana. Izlaganje visokim temperaturama dovodi do smanjenja mase i utječe na mehanička svojstva vlakana. Pri temperaturi od 60 °C dolazi do otpuštanja vlage iz vlakana. Izlaganje temperaturi od 120 °C rezultira odstranjenjem vode i degradacijom voskova i drugih nečistoća na površini vlakana. (Pred)sušenje vlakana prije same proizvodnje kompozita svakako se savjetuje obzirom na to da odstranjivanjem nečistoća i vode (vlage) povoljno utječe na mehanička svojstva kompozita. Primijećeno je smanjenje mase od između 8 i 10 % nakon 5 sati izloženosti temperaturi od 120 °C. Udio vode i nečistoća jače utječe na produljenje nego na naprezanje. Nakon izlaganja 2 sata, istezanje se smanji 13 do 18 % dok se naprezanje smanji između 0 i 6 % [38].

Degradacija pektina događa se pri temperaturama do 180 °C. Utvrđeno je da gubitak mase negativno korelira s povećanjem stupnja *retting-a.* Pri temperaturi od 230 °C dolazi do dodatne degradacija hemiceluloze i degradacije celuloze [38].

Tijekom proizvodnje kompozita od polimerne matrice ojačane biološkim vlaknima. dozvoljeni su kratki periodi izlaganja visokim temperaturama. Temperature iznad 180 °C moraju se izbjegavati kako bi se izbjegla nepovoljna degradacija kristalne celuloze u srednjem sloju vlakna [38].

Pretpostavke u navedenim izvorima da će se sva biološka vlakna ponašati na sličan način obzirom da se u svim istraživanjima radi o vrsti bioloških vlakana biljnog porijekla koja se zajednički može nazvati lignocelulozni vlaknima. Također, pretpostavlja se da apsorpcija vode od strane vanjskog sloja bioloških vlakana slijedi Fick-ov zakon.

Istraživanja su pokazala da morska voda povoljno utječe na brzinu i kvalitetu degradacije vanjskog sloja bioloških vlakana uslijed njena saliniteta, prisustva mikroorganizama i pH vrijednosti. Sama povišena temperatura (ako ne djeluje u skladu s morskom vodom) nema znatan utjecaj na biološka vlakna pod uvjetom da je niža od 170 °C. Pri temperaturama iznad 170 °C dolazi do degradacije komponenti od kojih se vlakno sastoji i

time i do pogoršavanja mehaničkih svojstava. Sušenje vlakana nakon namakanja potrebno je provesti na mjestu koje nije izloženo štetnom UV-zračenju, obzirom da je lignin sklon fotokemijskoj degradaciji. Također, sušenje treba provesti nekoliko dana u standardnim uvjetima na zraku.

Vlakna sa celulozom kao osnovnom komponentom kombinacija su dobrih mehaničkih svojstava uz nisku gustoću te se koriste kao ojačala u kompozita s matricom od raznih vrsta polimera. Jedan od glavnih nedostataka ovih vlakana je početak toplinske degradacije koji započinje pri temperaturama iznad 180 °C. Zbog toga, ova biološka vlakna često se kombiniraju s polivinil kloridom, polipropilenom i polietilenom čije je staklište niže ili jednako temperaturi degradacije bioloških vlakana [39].

Kada se vlakna na bazi celuloze zagriju na temperaturu između 100 i 250 °C, promjene u njihovim mehaničkim svojstvima mogu se objasniti preko fizikalnih i kemijskih promjena u vidu depolimerizacije, hidrolize, oksidacije, dehidracije, dekarboksilacije i rekristalizacije [39].

Toplinskom degradacijom bioloških vlakana cijepaju se lanci celuloze uslijed čega opada čvrstoća vlakana. Osim toga koeficijent linearnog rastezanja celuloze, hemiceluloze i lignina se razlikuje. Pri višim temperaturama, razlike postaju sve veće, a njihovi se učini unutar vlakana mijenjaju zbog degradacije. Ove promjene dovode do pogoršavanja mehaničkih svojstava [39].

U istraživanju [39], vlakna su bila izložena temperaturama između 170 i 210 °C u trajanju do 120 minuta. Strukturne promjene uslijed toplinske degradacije uzete su u obzir određivanjem dvaju parametara; DP (stupanj polimerizacije, engl. *Degree of polymerisation)* i DP (stupanj kristalnosti. engl. *Degree of Crystallinity*). Stupanj kristalnosti raste s porastom temperature, no eksperimentalno je dokazano da je ta pojava zanemariva jer nema značajan utjecaj na mehanička svojstva. Vlakna pokazuju slab ili nikakav pad čvrstoće i stupnja polimerizacije pri temperaturama ispod 170 °C. Pri temperaturama iznad 170 °C i čvrstoća i DP opadaju ubrzano i proporcionalno s temperaturom i vremenom izlaganja. Pad čvrstoće kod ispitnih tijela koja su bile izložena 120 minuta pri temperaturi od 210 °C pad čvrstoće iznosio je 70% [39].

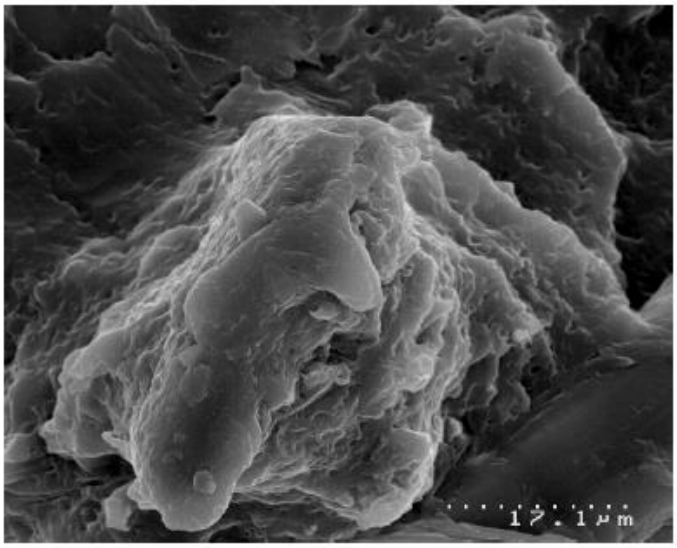
Amorfna celuloza stvara vodikove veze pri 60 °C, a rekristalizira pri 150 °C. Razlike u koeficijentima toplinskog rastezanja između komponenti vlakana (celuloz, hemiceluloze i lignina) kao i rekristalizacija ne utječu značajno na mehanička svojstva ispod 170 °C, neovisno o trajanju izlaganja [39].

5.4. Tretiranje gljivicama

Tretiranje gljivicama je ekološki prihvatljiva metoda obrade bioloških vlakana u svrhu poboljšavanja adhezije između matrice i ojačala kompozitnih materijala [7].

Postupak započinje sterilizacijom vlakana 15 min u autoklavu pri 120 °C. Nakon sterilizacije, gljivice se dodaju u količini proporcionalnoj masi vlakana te se tako ostavljaju pri 27 °C u trajanju od 2 tjedna. Nakon njihova djelovanja, vlakna se ponovno steriliziraju, peru i suše u peći [35].

Tretiranje gljivicama koristi se kako bi se odstranile ne-celulozne komponente (poput voska). Posebna porodica gljivica (tzv. engl. *white rot fungi*) proizvodi lignin- peroksidazu – enzim kojim se može razgrađivati lignin. U slučaju da se dovoljno lignina s površine vlakna razgradi, topivost hemicelulozne komponente vlakna je povećana što posljedično dovodi do smanjenja hidrofilne tendencije koja je intrinzično svojstvo vlakna. Sitni uvrti na površini vlakna također nastaju kao posljedična pojava uslijed djelovanja hifi gljiva (engl. *hyphae*) na vlakna [35]. Pojavom uvrta povećava se hrapavost površine pa se tako poboljšava adhezija između matrice i ojačala, što je i dokazano na primjeru vlakana konoplje u polipropilenskoj matrici čija se rastezna čvrstoća povećala za 22%, a u kombinaciji s alkalnim tretiranjem čak za 32% [40]. Slika 21. prikazuje SEM fotografiju vlakna konoplje koje je bilo izloženo kombiniranom djelovanju gljivica i alkalnog tretiranja.



Slika 21. Prikaz strukture vlakna konoplje nakon kombinacije alkalnog tretiranja te gljivičnog tretiranja [40]

6. EPOKSIDNA MATRICA

Matrica je kontinuirana komponenta kompozita koja služi za imobilizaciju punila, odnosno ojačala i prijenos opterećenja na iste [35]. Mehanička svojstva kompozitnih materijala ovise o vrsti, strukturi i svojstvima matrice. Polimerne matrice se u pravilu izrađuju od duromera poput nezasićenih poliestera, epoksida, fenola, a sve češće se izrađuju i od plastomera (poput polietilena, polipropilena i inih). Porijeklo polimera može biti fosilno ili biološko [10]. Uloga matrice kompozitnih materijala općenito je zaštita vlakana od kemijske, fizikalne i ostalih vrsta oštećenja ili degradacija i prijenos opterećenja na ojačala (koja mogu biti u obliku čestica ili vlakana) [11].

Izbor polimernog materijala za matricu budućeg kompozita ovisi o mehaničkim svojstvima, kemijskoj postojanosti, dimenzijskoj stabilnosti, postupcima prerade i mogućnostima recikliranja [10]. Tablica 3. prikazuje kvalitativnu usporedbu plastomera i duromera za izradu kompozitne matrice.

Tablica 3. Prednosti i nedostaci plastomera i duromera kao materijala matrice kompozita [4][11][35]

	Prednosti:	Nedostaci:
Plastomeri:	Reciklični, tvrdi, imaju mogućnost popravka zavarivanjem ili ponovnom polimerizacijom u otapalu, imaju mogućnosti naknadnog oblikovanja, brzo se proizvode, imaju kristalne i amorfne faze (područja)	Slabo tečenje, moraju se zagrijati iznad staklišta (T_g) kako bi se oblikovali
Duromeri:	Mala viskoznost, dobro kvašenje, izvrsna temperaturna stabilnost nakon potpuno provedenog umrežavanja (engl. *curing*), kemijski postojani, imaju više vrijednosti rastezne čvrstoće i modula	Izrazito kruti, ne mogu se reciklirati standardnim postupcima recikliranja

Duromeri se prerađuju pri sobnoj temperaturi. Neki od njih zahtijevaju naknadno očvršćivanje pri temperaturama bliskim staklištu i/ili povišenom tlaku [11]. Očvrsnuti duromeri vrlo malo mekšaju pri povišenim temperaturama, ne tale se te nisu reciklični. S druge strane, izrada kompozita s plastomernom matricom mora se provoditi pri temperaturi iznad tališta pri čemu taline plastomera imaju visoku viskoznost što otežava impregnaciju vlakana.

Epoksidizirana ulja izravno polimeriziraju pod utjecajem toplinsko latentnih katalizatora ili uz prisustvo anhidrida kao agensa za očvršćivanje (engl. *curing agent*). Svi navedeni dodaci su sintetskog porijekla stoga ne doprinose ekologičnosti i biorazgradivosti kompozita [33]. Tablica 4. prikazuje kvantitativnu usporedbu svojstava najčešće korištenih duromera za materijale matricâ [11].

Tablica 4. Tablica kvantitativne usporedbe svojstava duromera [11]

Polimer /Svojstvo	Gustoća ρ/gcm^{-3}	Rastezna čvrstoća R_m/MPa	Rastezni modul E/GPa	Produljenje/ %	Udarna žilavost KU/Jm^{-1}	T_g/°C	Upijanje vlage/%
Epoksid	1,2-1,4	50-110	2,5-5,0	1-6	0,3	75	0,1-0,4
Fenoli	1,2-1,4	35-60	2,7-4,1	-	-	65	1,1
Poliester	1,1-1,4	35-95	1,6-4,1	2	0,15-3,2	120	0,1-0,3
Vinil-ester	1,2-1,4	69-83	3,1-3,8	4-7	2,5	118	0,1

Prema podacima iz tablice, uočljivo je da svi navedeni duromeri imaju približno jednaku vrijednost gustoće. Epoksidi u pravilu imaju niže temperature stakliša u odnosu na poliestere i vinil-estere međutim to ne predstavlja problem obzirom da je zahtjev za temperaturu primjene u maloj brodogradnji između -35 i 65 °C [41]. Najveća prednost epoksidnih matrica kod NFRPC-a za strukturne komponente proizvoda su dobra adhezijska svojstva, visoki rastezni modul i čvrstoća u odnosu na druge duromere.

Epoksidne matrice karakterizira odlična dimenzijska stabilnost prilikom umrežavanja. Također, u odnosu na srodne duromere (poput poliestera i vinil-estera), bolja im je kemijska postojanost, a sklonost upijanju vlage je također manja. Nedostatak je krhkost, a visoka tvrdoća često se postiže dodacima uslijed kojih se nerijetko događa da se rastezni modul i staklište, T_g, snižavaju [4].

7. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovoga rada, ispitan je utjecaj trajanja izloženosti morskoj vodi na mehanička svojstva lanenih vlakana. Ispitane su Rastezna čvrstoća, Savojna čvrstoća i Prividna međuslojna smična čvrstoća te rastezni i savojni moduli. Ispitivanja su provedena na kidalici. Pri provođenju statičkog rasteznog ispitivanja mjere se sila i produljenje, a savojnom ispitivanju sila i progib. Pri mjerenju prividne međuslojne smične čvrstoće mjeri se maksimalna sila pri kojoj dolazi do loma ispitnoga tijela. Sve utvrđene vrijednosti tablično su prikazane i uspoređene s referentnim vrijednostima prema istraživanju [42].

7.1. Materijali

Materijal matrice epoksidna je smola; Novapox veza Nova-chem d.o.o. iz Karlovca. Nastaje iz dvokomponentne smjese umrežavanjem pri sobnoj temperaturi. Kao materijal ojačala korištena su biaksijalno orijentirana lanena vlakna orijentacije ±45° proizvođača Bcomp, Fribourg, Švicarska.

7.2. Izrada kompozita

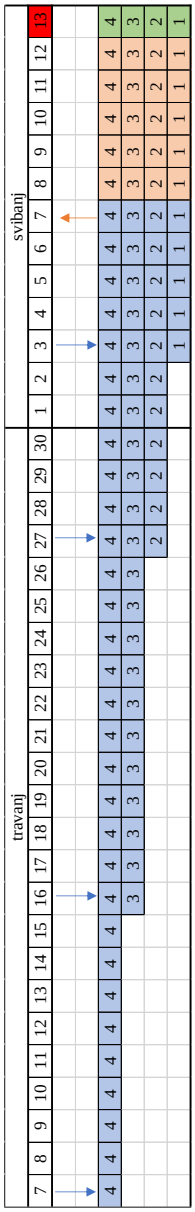
U sklopu ovoga rada kompoziti su napravljeni od epoksidne matrice i lanenih vlakana metodom ručnog laminiranja.

Tri sloja vlakana laminirana su tako da se između svakog sloja vlakana kistom nanio materijal matrice na prethodni, donji sloj. Stakla premazana odvajalom stavljena su na dno i na vrh čelična kalupa te je potom gornje staklo opterećeno utegom kako bi se vlakna bolje impregnirala i istisnuli eventualno zarobljeni mjehurići zraka.

Vlakna su izrezana po mjeri prilagođenoj mjeri čeličnog kalupa u kojemu je provedeno očvršćivanje. Po 3 sloja vlakana su označena brojevima od 1 do 4 te su u različitim vremenskim intervalima ostavljena da se namaču u morskoj vodi pri sobnim uvjetima. Uzorak morske vode preuzet je iz Jadranskoga mora u Puli što rezultate ovoga ispitivanja čini usporedivima s rezultatima radova: [43], [44].

Raspored polaganja vlakana numeriranih kompozita tablično je prikazan sljedećim gantogramom koji prikazuje raspored polaganja vlakna određenog broja u morsku vodu:

Tablica 5. Gantogram koji prikazuje raspored polaganja vlakna određenog broja u morsku vodu



Na gantogramu plavom strjelicom usmjerenom prema dolje označen je datum polaganja određenog skupa vlakana u morsku vodu. Strjelica je pozicionirana na pola ćelije jer su vlakna uvijek bila polagana u morsku vodu sredinom dana. Plavom bojom označen je period trajanja izloženosti morskoj vodi, a narančastom bojom period sušenja. Procesu sušenja prethodilo je pranje vlakana. Svi kompoziti načinjeni su isti dan. Iz gantograma je vidljivo koliko dana su vlakna za kompozitne ploče provela u morskoj vodi. Trajanje prikazuje sljedeća tablica (Tablica 6.):

Tablica 6. Prikaz broja ploča i broja dana koje je proveo izložen morskoj vodi

br. ploče	br. dana
4	30
3	21
2	10
1	4

Karakteristike kompozita navedene su u sljedećoj tablici (Tablica 7.), uz napomenu da je nulom označen referentni kompozit čija vlakna nisu tretirana morskom vodom [42].

Tablica 7. Karakteristike ispitnih ploča

Br. kompozita	masa vlakana prije izlaganja, m_v/g	masa kompozita nakon izlaganja (i sušenja), m_k/g	maseni udio vlakana/%	maseni udio epoksidne smole/%
0	56,10	197,50	26,98	73,02
1	60,01	57,24	24,01	75,99
2	56,21	59,02	24,57	75,43
3	57,62	57,45	22,41	77,59
4	55,76	61,18	21,96	78,04

7.3. Ispitivanje

Iz svake ploče kompozita izrezano je po 5 ispitnih tijela za ispitivanje prividne međuslojne smične čvrstoće i savojne čvrstoće, te po 4 ispitna tijela za potrebe ispitivanja rastezne čvrstoće. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za polimere i kompozite Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Nakon utvrđenih vrijednosti čvrstoćâ i modulâ (savojnog i rasteznog) rezultati su uspoređeni s referentnim rezultatima netretiranih kompozitnih ploča prema [43] koje su napravljene od istih materijala te pri istim uvjetima.

7.3.1. Rastezna čvrstoća

Statičko rastezno ispitivanje je provedeno prema normi HR EN ISO 527-4:2008. Kružnom pilom izrezana su ispitna tijela oblikovana u obliku vesla. Ispitivanje je provedeno na kidalici VEB *Thuringer Industriewerk Rauenstein* u mjernom intervalu 0-2400 N. Brzina

ispitivanja bila je 7 mm/min. Svakih 200 N očitano je produljenje ispitnog tijela na ekstenzometru pri čemu su zabilježene vrijednosti produljenja s lijeve i desne strane ispitnog tijela (oznake L i D u tablicama u nastavku). Dimenzije poprečnog presjeka ispitnog tijela za statičko rastezno ispitivanje dane su u sljedećim tablicama (Tablica 8., 9., 10. i 11.), a početna duljina ekstenzometra, L_0/mm, za sva ispitna tijela iznosi 50 mm. Iz sile i produljenja dobiva se naprezanje i istezanje prema formulama (4) i (5).

Tablica 8. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s najkraćim trajanjem izloženosti morskoj vodi (4 dana)

ploča	1			
ispitno tijelo	1.1	1.2	1.3	1.4
širina *b*/mm	10,30	10,40	9,92	10,38
debljina *h*/mm	4,00	3,98	3,96	3,94
površina *A*/mm^2	41,20	41,39	39,28	40,90

Tablica 9. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s trajanjem izloženosti morskoj vodi (10 dana)

ploča	2			
ispitno tijelo	2.1	2.2	2.3	2.4
širina *b*/mm	10,79	10,58	10,18	10,23
debljina *h*/mm	3,94	3,86	4,00	4,00
površina *A*/mm^2	42,51	40,84	40,72	40,92

Tablica 10. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s trajanjem izloženosti morskoj vodi (21 dan)

Ploča	3			
ispitno tijelo	3.1	3.2	3.3	3.4
širina *b*/mm	11,10	10,46	10,76	10,18
debljina *h*/mm	3,92	4,04	4,08	4,12
površina *A*/mm^2	43,51	42,26	43,90	41,94

Tablica 11. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s najduljim trajanjem izloženosti morskoj vodi (30 dana)

Ploča	4			
ispitno tijelo	4.1	4.2	4.3	4.4
širina *b*/mm	10,80	10,58	10,78	10,60
debljina *h*/mm	4,72	4,84	4,94	5,06
površina *A*/mm^2	50,98	51,21	53,25	53,64

Iz spomenutih veličina progiba (lijevih i desnih) računa se srednja vrijednost prema sljedećoj formuli:

$$\Delta l = \frac{L + D}{2} \quad (3)$$

Pri čemu je:

- Δl/mm – prosječna duljina produljenja lijeve i desne strane ekstenzometra
- L/mm – iznos produljenja s lijeve strane ispitnog tijela
- D/mm – iznos produljenja s desne strane ispitnog tijela.

Potom se iz spomenute vrijednosti, Δl, prema sljedećoj formuli računa istezanje, ε:

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{L_0} \quad (4)$$

Pri čemu je:

- ε/mm×mm^{-1} – istezanje

Naprezanje se dobiva iz sljedeće formule kao omjer sile i površine koja je prethodno određena umnoškom širine, b i debljine, h;

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (5)$$

Pri čemu je:

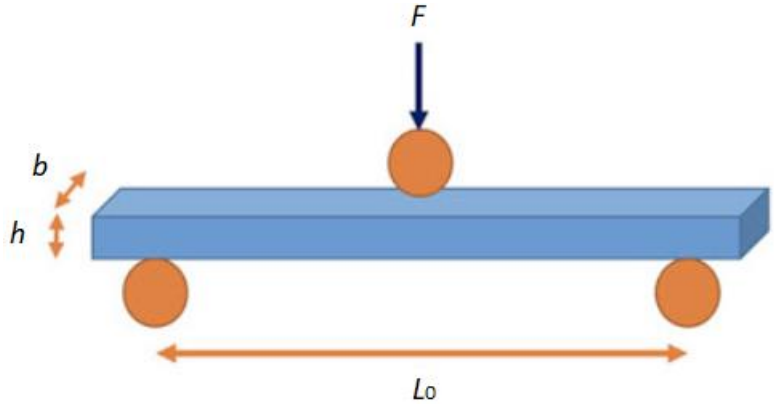
- σ/MPa – rastezno naprezanje
- F/N – sila očitana na kidalici
- A/mm^2 – površina poprečnog presjeka ispitnog tijela.

Rastezna čvrstoća (R_m/MPa) određuje se iz maksimalne sile F_{max}/N iz izraza (5).

Uređeni parovi točaka naprezanja-istezanja, odnosno (σ, ε) nanose na graf kojemu os apscisa predstavlja istezanje, ε/mm×mm^{-1}, a os ordinata predstavlja naprezanje, σ/MPa. Provodi se linearna regresija (aproksimacija) te se očitava koeficijent $\boldsymbol{k}$ dobivenog pravca; $y = \boldsymbol{k}x + l$ koji predstavlja rastezni modul za određeno ispitno tijelo; E/MPa.

7.3.2. Savojna čvrstoća

Ispitivanje savojne čvrstoće i modul provedeno je na kidalici *VEB Thuringer Industriewerk Rauenstein* u mjernom intervalu 0-950 N prema normi HRN EN ISO 14125:2005 ispitivanjem u 3 točke. Savojno ispitivanje prema gore navedenoj normi provodi se u tri točke, prema slici (Slika 22.). Progib *f* je očitan na komparatoru za svaku promjenu sile od 10 ili od 20 N.



Slika 22. Shema provođenja savojnoga ispitivanja u tri točke [45]

Razmak između oslonaca određen je prema sljedećoj jednadžbi:

$$l = 16 \times h_{sr} \quad (6)$$

Pri čemu su:

- *l*/mm – razmak između oslonaca
- h_{sr}/mm – prosječna debljina ispitnih tijela koja se računa kao aritmetička sredina svih ostalih debljinâ.

Istezanje uslijed savijanja se računa prema formuli:

$$\epsilon = \frac{6fh}{l^2} \quad (7)$$

Pri čemu su:

- ε/mm×mm^{-1} – istezanje
- *f*/mm – progib
- *h*/mm – debljina ispitnog tijela
- *l*/mm – razmak između oslonaca.

Savojno naprezanje računa se prema sljedećoj formuli:

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (8)$$

Pri čemu su:

- σ/MPa – savojno naprezanje
- F/N– sila
- l/mm – razmak između oslonaca
- b/mm – širina ispitnog tijela
- h/mm – debljina ispitnog tijela.

Savojna čvrstoća određuje se iz maksimalne sile, F_{max}/N iz jednadžbe (8).

Dimenzije ispitnih tijela prikazane su u sljedećim tablicama (Tablice 12., 13., 14. i 15.), a numerirane su tako da općenito *x.y; x* označava broj ploče (kompozita), a *y* redni broj ispitnoga tijela te ploče čija se određeno svojstvo ispitivalo:

Tablica 12. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s najkraćim trajanjem izloženosti morskoj vodi (4 dana) - savojno ispitivanje

ploča	1				
ispitno tijelo	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
širina b/mm	14,31	15,32	14,88	14,86	14,94
debljina h/mm	4,02	4,36	4,20	4,14	3,78
srednja debljina h_{sr}/mm	4,10				
razmak između oslonaca (h_{sr}×16)/mm	**66**				

Tablica 13. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s trajanjem izloženosti morskoj vodi (10 dana) - savojno ispitivanje

ploča	2				
ispitno tijelo	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
širina b/mm	15,26	15,58	15,60	15,66	15,84
debljina h/mm	4,22	4,16	4,52	3,94	3,96
srednja debljina h_{sr}/mm	4,16				
razmak između oslonaca (h_{sr}×16)/mm	**66**				

Tablica 14. Dimenzije ispitnih tijela kompozita s trajanjem izloženosti morskoj vodi (21 dan) - savojno ispitivanje

ploča	3				
ispitno tijelo	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
širina b/mm	15,14	15,30	15,26	15,14	14,60
debljina h/mm	4,48	4,62	4,42	4,72	4,32
srednja debljina h_{sr}/mm	4,51				

razmak između oslonaca (h_{sr}×16)/mm	**72**

Tablica 15. Dimenzije ispitnih tijela s najduljim trajanjem izloženosti morskoj vodi (30 dana) - savojno ispitivanje

ploča	4				
ispitno tijelo	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
širina *b*/mm	15,12	16,48	16,58	16,52	16,51
debljina *h*/mm	5,46	4,52	4,88	4,56	4,85
srednja debljina h_{sr}/mm	4,85				
razmak između oslonaca (h_{sr}×16)/mm	**78**				

7.3.3. Prividna međuslojna smična čvrstoća

Kvaliteta adhezijske povezanosti između vlakana i matrice određuje se iznosom prividne međuslojne smične čvrstoće. Ispitivanje prividne međuslojne smične čvrstoće provedeno je na istoj kidalici kao i prethodna dva ispitivanja; *WEB Thueringer Industriewerk Rauenstein*, ali u mjernom intervalu 0-960 N. Razmak između oslonaca računao se prema formuli (9):

$$l = 5 \times h_{sr} \quad (9)$$

Pri čemu su:

- *l*/mm – razmak između oslonaca
- h_{sr}/mm – prosječna debljina koja se računa kao aritmetička sredina svih ostalih debljinâ.

Prilikom provođenja ovakvoga ispitivanja, ne računaju se nikakve deformacije ili istezanja već se mjeri isključivo maksimalna sila pri kojoj se ispitna tijela lome, i na temelju te maksimalne sile (F_{max}/N) računa se prividna međuslojna smična čvrstoća prema formuli:

$$\tau = \frac{3F_{\max}}{4bh} \quad (10)$$

Pri čemu su:

- τ/MPa – prividno međuslojno smična čvrstoća
- F_{max}/N– maksimalna sila očitana s mjernog uređaja kidalice
- *b*/mm – širina ispitnog tijela
- *h*/mm – debljina ispitnog tijela.

U sljedećim tablicama (Tablice 16., 17., 18. i 19.) dane su dimenzije ispitnih tijela:

Tablica 16. Dimenzije ispitnih tijela s najkraćim trajanjem izloženosti morskoj vodi (4 dana) - međuslojno ispitivanje

ploča	1				
ispitno tijelo	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
širina *b*/mm	20,00	20,16	20,26	20,10	19,82
debljina *h*/mm	4,20	4,22	4,28	4,02	4,27
srednja debljina h_{sr}/mm	4,20				
razmak između oslonaca (h_{sr}×5)/mm	**20**				

Tablica 17. Dimenzije ispitnih tijela s trajanjem izloženosti morskoj vodi (10 dana) - međuslojno ispitivanje

ploča	2				
ispitno tijelo	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
širina *b*/mm	20,66	20,74	20,03	20,62	20,12
debljina *h*/mm	3,94	4,04	3,99	3,88	3,96
srednja debljina h_{sr}/mm	3,96				
razmak između oslonaca (h_{sr}×5)/mm	**20**				

Tablica 18. Dimenzije ispitnih tijela s trajanjem izloženosti morskoj vodi (21 dan) - međuslojno ispitivanje

ploča	3				
ispitno tijelo	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
širina *b*/mm	21,86	21,62	21,64	21,54	21,62
debljina *h*/mm	4,56	4,78	4,60	4,70	4,80
srednja debljina h_{sr}/mm	4,69				
razmak između oslonaca (h_{sr}×5)/mm	**24**				

Tablica 19. Dimenzije ispitnih tijela s najduljim trajanjem izloženosti morskoj vodi (30 dana) - međuslojno ispitivanje

ploča	4				
ispitno tijelo	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
širina *b*/mm	24,00	24,32	24,14	23,86	24,02
debljina *h*/mm	4,62	4,56	4,72	4,96	4,96
srednja debljina h_{sr}/mm	4,76				
razmak između oslonaca (h_{sr}×5)/mm	**24**				

7.4. Rezultati

7.4.1. Rezultati statičkog rasteznog ispitivanja i rasteznoga modula elastičnosti

Rezultati statičkog rasteznog ispitivanja prikazani su u slijedećim tablicama (Tablica 20. – 35.). Iz izračunatih vrijednosti naprezanja i istezanja izvedeni su dijagrami pomoću kojih je određen rastezni modul iz koeficijenta smjera Hooke-ovoga pravca.

Tablica 20. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 1.1

ploča	1				
ispitno tijelo	1.1				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,01	0,01	0,010	4,85	0,0002
400	0,05	0,04	0,045	9,71	0,0009
600	0,10	0,10	0,100	14,56	0,0020
800	0,16	0,16	0,160	19,42	0,0032
1000	0,23	0,23	0,230	24,27	0,0046
1200	0,30	0,30	0,300	29,13	0,0060
1400	0,41	0,41	0,410	33,98	0,0082
1600	0,51	0,51	0,510	38,83	0,0102
F_{max}/N	1960				
R_m/MPa	47,57				
E/MPa	3038,80				

Tablica 21. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 1.2

ploča	1				
ispitno tijelo	1.2				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,01	0,03	0,020	4,83	0,0004
400	0,04	0,06	0,050	9,66	0,0010
600	0,09	0,12	0,105	14,50	0,0021
800	0,15	0,17	0,160	19,33	0,0032
1000	0,22	0,24	0,230	24,16	0,0046
1200	0,29	0,32	0,305	28,99	0,0061
1400	0,37	0,39	0,380	33,82	0,0076
F_{max}/N	2260				
R_m/MPa	54,60				
E/MPa	3885,50				

Tablica 22. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 1.3

ploča	1				
ispitno tijelo	1.3				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,03	0,01	0,020	5,09	0,0004
400	0,08	0,06	0,070	10,18	0,0014
600	0,14	0,12	0,130	15,27	0,0026
800	0,20	0,18	0,190	20,36	0,0038
1000	0,28	0,25	0,265	25,46	0,0053
1200	0,36	0,34	0,350	30,55	0,0070
1400	0,43	0,42	0,425	35,64	0,0085
1600	0,50	0,50	0,500	40,73	0,0100
F_{max}/N	2260				
R_m/MPa	57,53				
E/MPa	3261,00				

Tablica 23. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 1.4

ploča	1				
ispitno tijelo	1.4				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,04	0,04	0,040	4,89	0,0008
400	0,08	0,08	0,080	9,78	0,0016
600	0,14	0,15	0,145	14,67	0,0029
800	0,20	0,21	0,205	19,56	0,0041
1000	0,26	0,28	0,270	24,45	0,0054
1200	0,35	0,36	0,355	29,34	0,0071
1400	0,43	0,43	0,430	34,23	0,0086
1600	0,52	0,54	0,530	39,12	0,0106
F_{max}/N	2380				
R_m/MPa	58,19				
E/MPa	3454,90				

Tablica 24. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 2.1

ploča	2				
ispitno tijelo	2.1				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,03	0,02	0,025	4,70	0,0005
400	0,06	0,06	0,060	9,41	0,0012
600	0,10	0,10	0,100	14,11	0,0020
800	0,14	0,14	0,140	18,82	0,0028
1000	0,19	0,20	0,195	23,52	0,0039
1200	0,24	0,25	0,245	28,23	0,0049
1400	0,30	0,31	0,305	32,93	0,0061
1600	0,36	0,37	0,365	37,64	0,0073
F_{max}/N	3200				
R_m/MPa	75,27				
E/MPa	4781,7				

Tablica 25. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 2.2

ploča	2				
ispitno tijelo	2.2				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,03	0,01	0,020	4,90	0,0004
400	0,07	0,04	0,055	9,79	0,0011
600	0,11	0,09	0,100	14,69	0,0020
800	0,17	0,14	0,155	19,59	0,0031
1000	0,22	0,20	0,210	24,49	0,0042
1200	0,28	0,26	0,270	29,38	0,0054
1400	0,35	0,33	0,340	34,28	0,0068
1600	0,41	0,40	0,405	39,18	0,0081
1800	0,49	0,48	0,485	44,08	0,0097
2000	0,58	0,56	0,570	48,97	0,0114
2200	0,67	0,66	0,665	53,87	0,0133
2400	0,80	0,81	0,805	58,77	0,0161
2600	0,98	0,97	0,975	63,66	0,0195
F_{max}/N	2920				
R_m/MPa	71,50				
E/MPa	3129,90				

Tablica 26. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 2.3

ploča	2				
ispitno tijelo	2.3				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,02	0,01	0,015	4,91	0,0003
400	0,07	0,05	0,060	9,82	0,0012
600	0,12	0,11	0,115	14,73	0,0023
800	0,18	0,17	0,175	19,65	0,0035
1000	0,24	0,24	0,240	24,56	0,0048
1200	0,31	0,30	0,305	29,47	0,0061
1400	0,39	0,39	0,390	34,38	0,0078
1600	0,47	0,47	0,470	39,29	0,0094
1800	0,58	0,58	0,580	44,20	0,0116
2000	0,72	0,72	0,720	49,12	0,0144
2200	0,89	0,89	0,890	54,03	0,0178
F_{max}/N	2600				
R_m/MPa	63,85				
E/MPa	2835				

Tablica 27. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 2.4

ploča	2				
ispitno tijelo	2.4				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,03	0,02	0,025	4,89	0,0005
400	0,06	0,05	0,055	9,78	0,0011
600	0,11	0,10	0,105	14,66	0,0021
800	0,17	0,16	0,165	19,55	0,0033
1000	0,23	0,23	0,230	24,44	0,0046
1200	0,30	0,30	0,300	29,33	0,0060
1400	0,38	0,38	0,380	34,21	0,0076
1600	0,41	0,41	0,410	39,10	0,0082
1800	0,56	0,56	0,560	43,99	0,0112
2000	0,71	0,71	0,710	48,88	0,0142
2200	0,90	0,90	0,900	53,76	0,0180
F_{max}/N	2440				
R_m/MPa	59,63				
E/MPa	2803,60				

Tablica 28. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 3.1

ploča	3				
ispitno tijelo	3.1				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,01	0,01	0,010	4,60	0,0002
400	0,05	0,03	0,040	9,19	0,0008
600	0,10	0,08	0,090	13,79	0,0018
800	0,15	0,12	0,135	18,39	0,0027
1000	0,20	0,18	0,190	22,98	0,0038
1200	0,26	0,24	0,250	27,58	0,0050
1400	0,33	0,31	0,320	32,18	0,0064
1600	0,40	0,38	0,390	36,77	0,0078
1800	0,49	0,46	0,475	41,37	0,0095
2000	0,58	0,56	0,570	45,96	0,0114
2200	0,73	0,70	0,715	50,56	0,0143
2400	0,90	0,88	0,890	55,16	0,0178
2600	1,22	1,18	1,200	59,75	0,0240
F_{max}/N	2760				
R_m/MPa	63,43				
E/MPa	2382				

Tablica 29. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 3.2

ploča	3				
ispitno tijelo	3.2				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,01	0,01	0,010	4,73	0,0002
400	0,05	0,05	0,050	9,47	0,0010
600	0,10	0,10	0,100	14,20	0,0020
800	0,16	0,16	0,160	18,93	0,0032
1000	0,22	0,22	0,220	23,66	0,0044
1200	0,29	0,29	0,290	28,40	0,0058
1400	0,36	0,36	0,360	33,13	0,0072
1600	0,44	0,44	0,440	37,86	0,0088
1800	0,54	0,54	0,540	42,60	0,0108
2000	0,66	0,67	0,665	47,33	0,0133
2200	0,87	0,87	0,870	52,06	0,0174
F_{max}/N	2260				
R_m/MPa	53,48				
E/MPa	2820,20				

Tablica 30. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 3.3

ploča	3				
ispitno tijelo	3.3				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,02	0,01	0,015	4,56	0,0003
400	0,07	0,05	0,060	9,11	0,0012
600	0,12	0,10	0,110	13,67	0,0022
800	0,18	0,16	0,170	18,22	0,0034
1000	0,24	0,22	0,230	22,78	0,0046
1200	0,31	0,29	0,300	27,33	0,0060
1400	0,38	0,37	0,375	31,89	0,0075
1600	0,46	0,45	0,455	36,45	0,0091
1800	0,56	0,56	0,560	41,00	0,0112
2000	0,71	0,71	0,710	45,56	0,0142
2200	0,93	0,92	0,925	50,11	0,0185
2400	1,32	1,32	1,320	54,67	0,0264
F_{max}/N	2440				
R_m/MPa	55,58				
E/MPa	1978,50				

Tablica 31. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 3.4

ploča	3				
ispitno tijelo	3.4				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,03	0,01	0,020	4,77	0,0004
400	0,08	0,06	0,070	9,54	0,0014
600	0,13	0,12	0,125	14,31	0,0025
800	0,20	0,18	0,190	19,07	0,0038
1000	0,26	0,25	0,255	23,84	0,0051
1200	0,34	0,33	0,335	28,61	0,0067
1400	0,42	0,41	0,415	33,38	0,0083
1600	0,50	0,51	0,505	38,15	0,0101
1800	0,64	0,63	0,635	42,92	0,0127
2000	0,85	0,83	0,840	47,69	0,0168
F_{max}/N	2120				
R_m/MPa	50,55				
E/MPa	2685,10				

Tablica 32. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 4.1

ploča	4				
ispitno tijelo	4.1				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,03	0,01	0,020	3,92	0,0004
400	0,07	0,03	0,050	7,85	0,0010
600	0,12	0,08	0,100	11,77	0,0020
800	0,16	0,12	0,140	15,69	0,0028
1000	0,21	0,17	0,190	19,62	0,0038
1200	0,27	0,23	0,250	23,54	0,0050
1400	0,33	0,29	0,310	27,46	0,0062
1600	0,39	0,35	0,370	31,39	0,0074
1800	0,45	0,42	0,435	35,31	0,0087
2000	0,53	0,50	0,515	39,23	0,0103
2200	0,62	0,59	0,605	43,16	0,0121
2400	0,75	0,71	0,730	47,08	0,0146
2600	0,90	0,86	0,880	51,00	0,0176
2800	1,00	0,96	0,980	54,93	0,0196
F_{max}/N	2880				
R_m/MPa	54,93				
E/MPa	2608,90				

Tablica 33. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 4.2

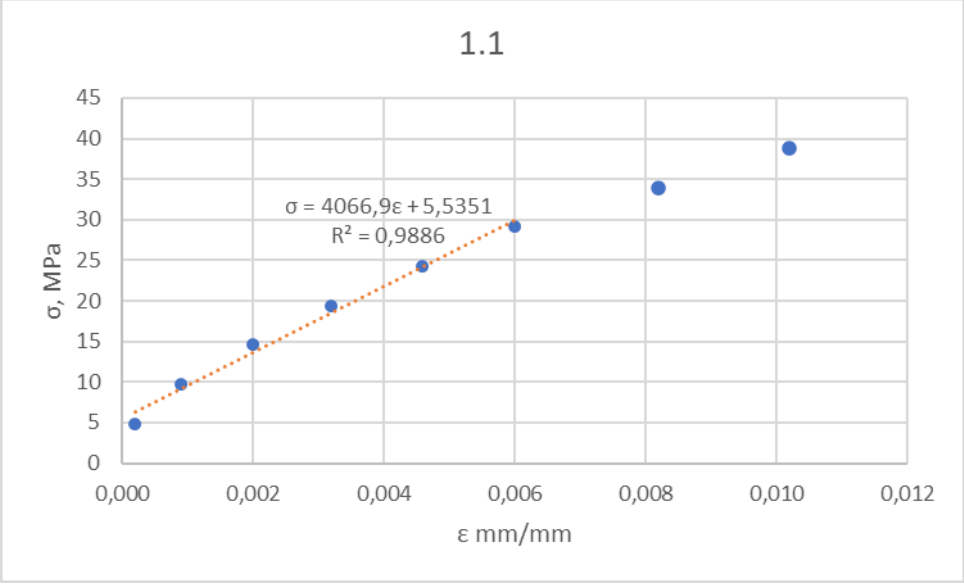
ploča	4				
ispitno tijelo	4.2				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,02	0,01	0,015	3,91	0,0003
400	0,05	0,04	0,045	7,81	0,0009
600	0,10	0,09	0,095	11,72	0,0019
800	0,14	0,13	0,135	15,62	0,0027
1000	0,18	0,18	0,180	19,53	0,0036
1200	0,23	0,23	0,230	23,43	0,0046
1400	0,39	0,39	0,390	27,34	0,0078
1600	0,45	0,45	0,450	31,25	0,0090
1800	0,51	0,52	0,515	35,15	0,0103
2000	0,58	0,58	0,580	39,06	0,0116
2200	0,65	0,67	0,660	42,96	0,0132
2400	0,74	0,76	0,750	46,87	0,0150
2600	0,86	0,88	0,870	50,77	0,0174
2800	1,01	1,03	1,020	54,68	0,0204
3000	1,28	1,3	1,29	58,59	0,0258
F_{max}/N	3140				
R_m/MPa	61,32				
E/MPa	3872,70				

Tablica 34. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 4.3

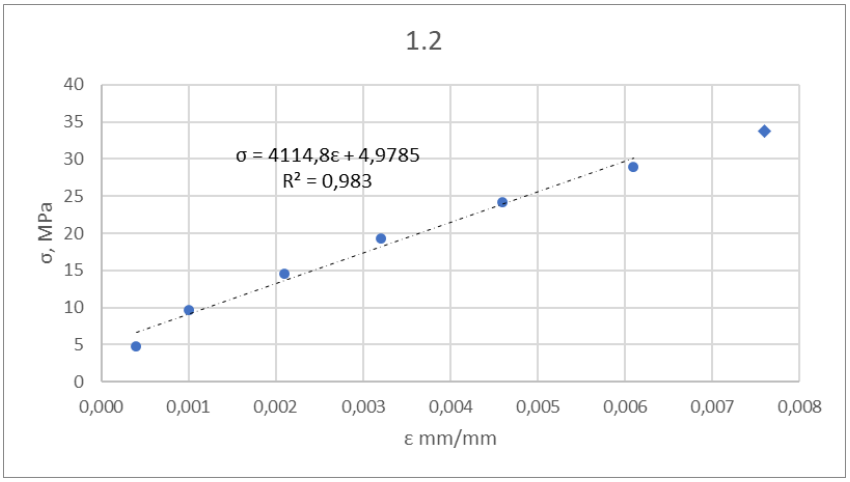
ploča	4				
ispitno tijelo	4.3				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,02	0,01	0,015	3,76	0,0003
400	0,05	0,04	0,045	7,51	0,0009
600	0,08	0,08	0,080	11,27	0,0016
800	0,11	0,11	0,110	15,02	0,0022
1000	0,15	0,15	0,150	18,78	0,0030
1200	0,18	0,19	0,185	22,53	0,0037
1400	0,22	0,24	0,230	26,29	0,0046
1600	0,27	0,28	0,275	30,05	0,0055
1800	0,32	0,33	0,325	33,80	0,0065
2000	0,37	0,39	0,380	37,56	0,0076
2200	0,42	0,44	0,430	41,31	0,0086
2400	0,47	0,50	0,485	45,07	0,0097
2600	0,54	0,56	0,550	48,82	0,0110
2800	0,60	0,63	0,615	52,58	0,0123
3000	0,68	0,71	0,695	56,33	0,0139
F_{max}/N	3660				
R_m/MPa	68,73				
E/MPa	3872,70				

Tablica 35. Statičko rastezno ispitivanje ispitnog tijela 4.4

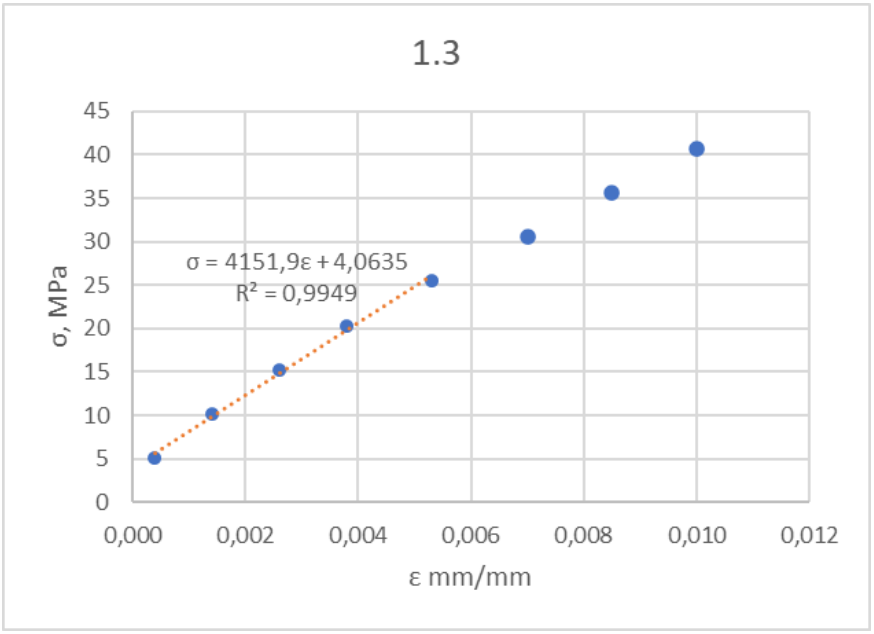
ploča	4				
ispitno tijelo	4.4				
F/N	L/mm	D/mm	Δl/mm	σ/MPa	ε/mm/mm
200	0,03	0,01	0,020	3,73	0,0004
400	0,06	0,01	0,035	7,46	0,0007
600	0,09	0,05	0,070	11,19	0,0014
800	0,13	0,09	0,110	14,92	0,0022
1000	0,16	0,13	0,145	18,64	0,0029
1200	0,21	0,17	0,190	22,37	0,0038
1400	0,25	0,21	0,230	26,10	0,0046
1600	0,30	0,26	0,280	29,83	0,0056
1800	0,35	0,31	0,330	33,56	0,0066
2000	0,40	0,37	0,385	37,29	0,0077
2200	0,45	0,43	0,440	41,02	0,0088
2400	0,51	0,48	0,495	44,75	0,0099
2600	0,57	0,55	0,560	48,47	0,0112
2800	0,64	0,63	0,635	52,20	0,0127
3000	0,73	0,71	0,72	55,93	0,0144
F_{max}/N	3600				
R_m/MPa	67,12				
E/MPa	3694,90				



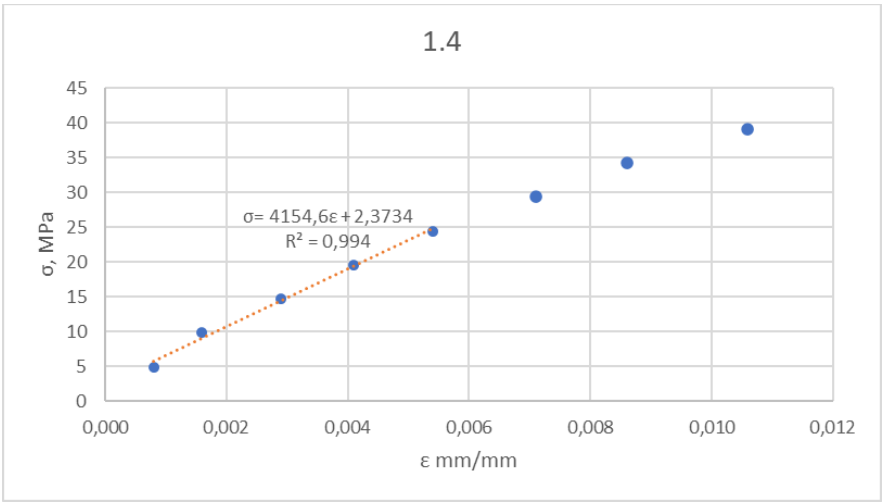
Slika 23. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.1



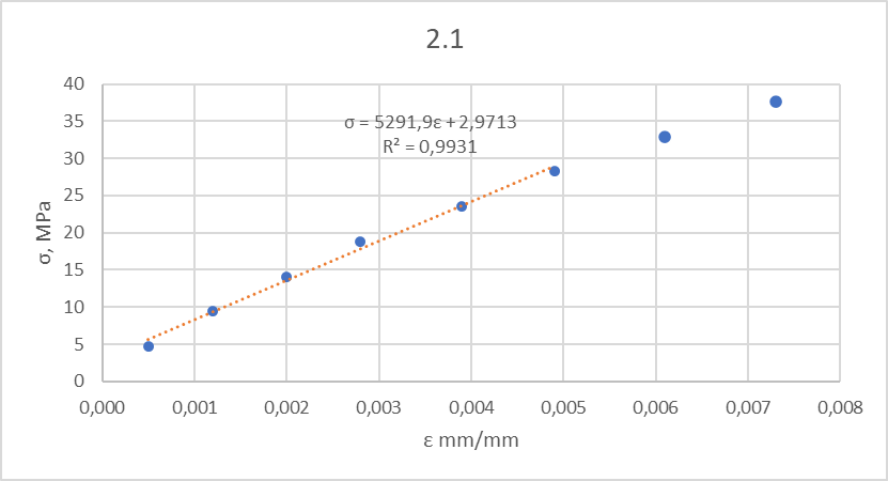
Slika 24. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.2



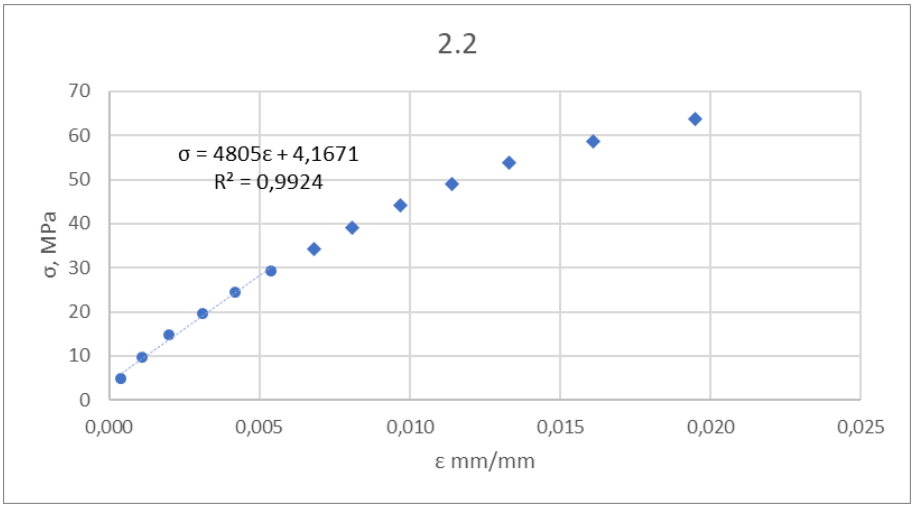
Slika 25. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.3



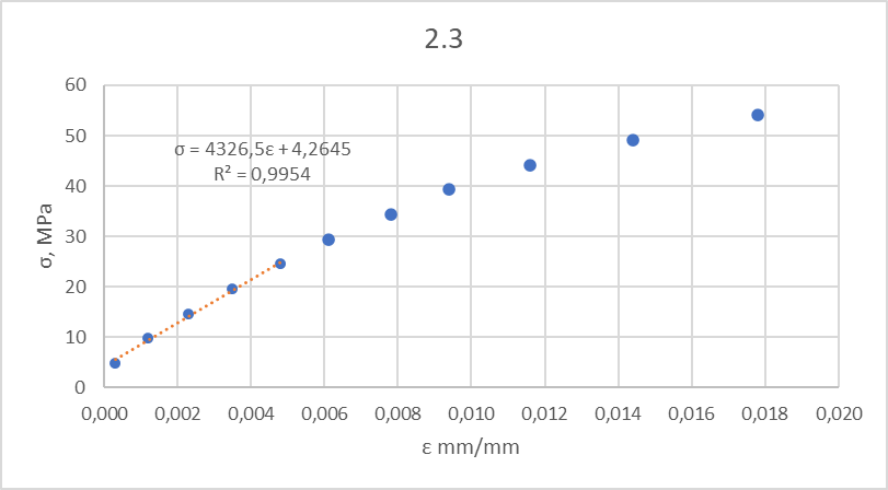
Slika 26. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.4



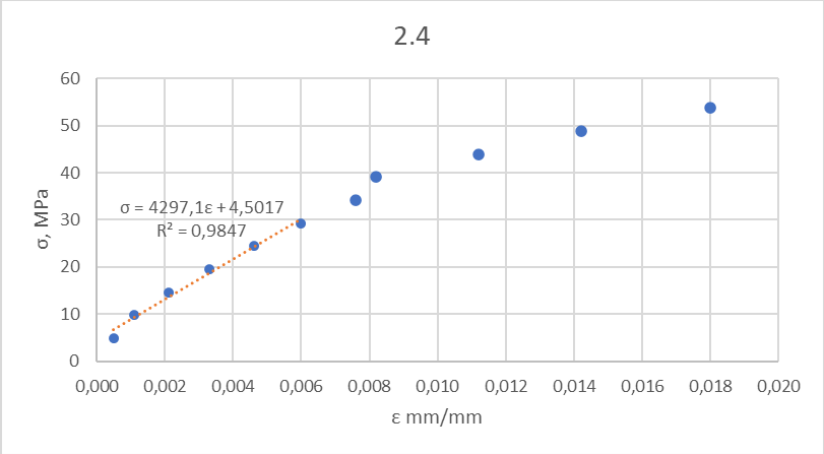
Slika 27. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.1



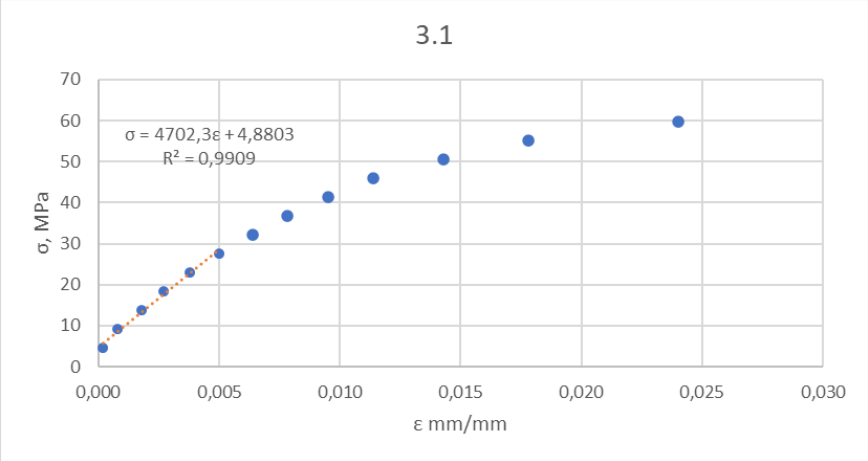
Slika 28. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.2



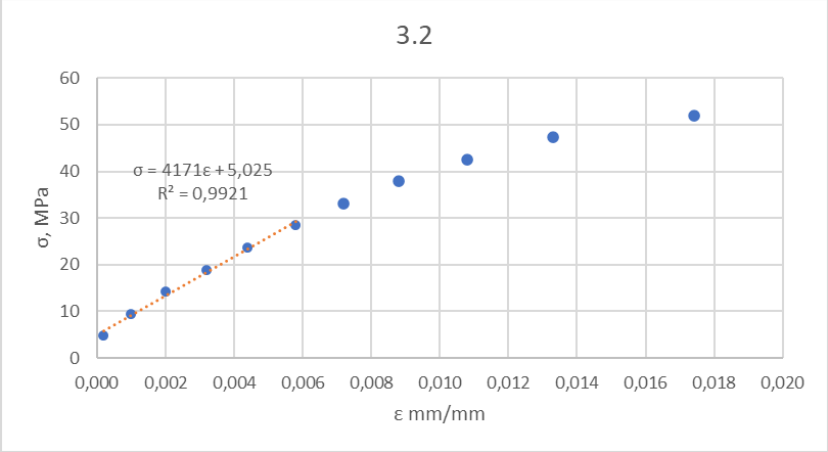
Slika 29. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.3



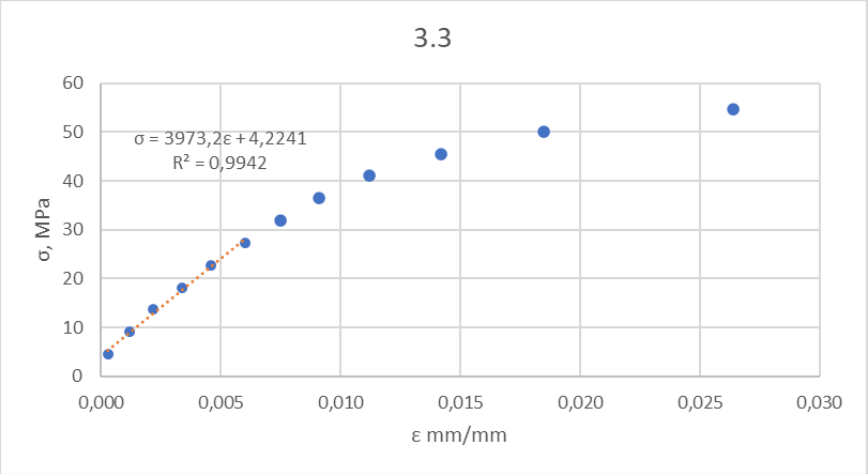
Slika 30. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.4



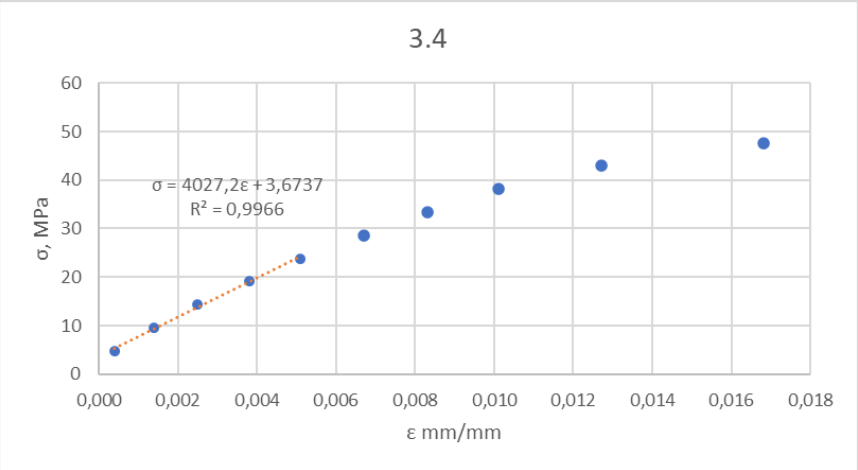
Slika 31. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.1



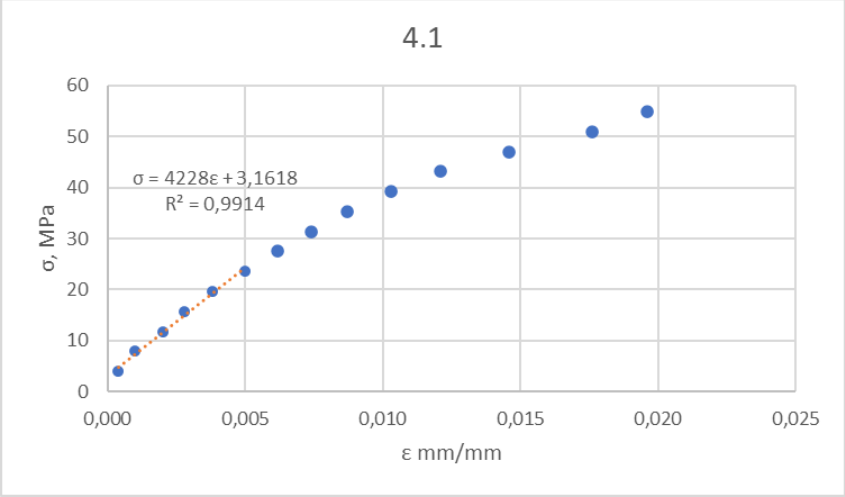
Slika 32. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.2



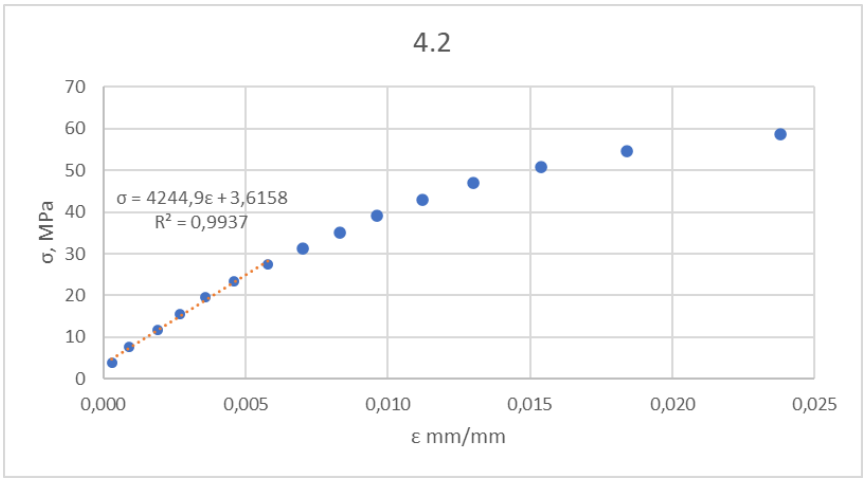
Slika 33. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.3



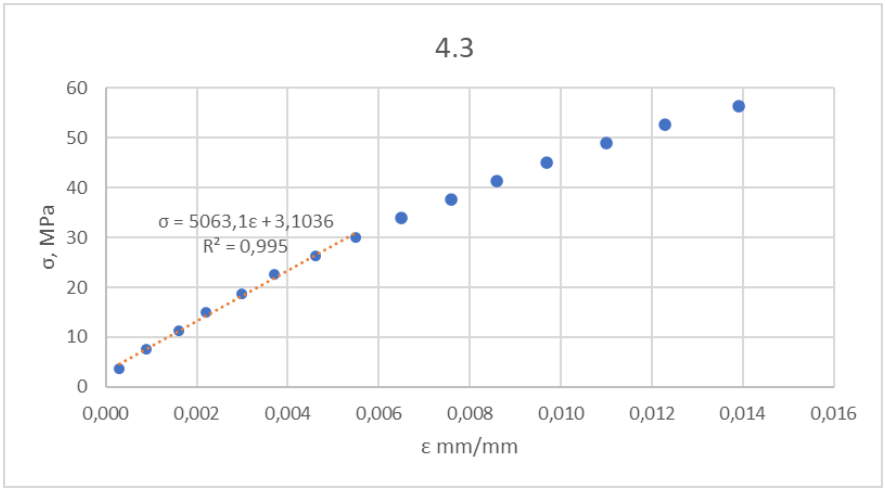
Slika 34. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.4



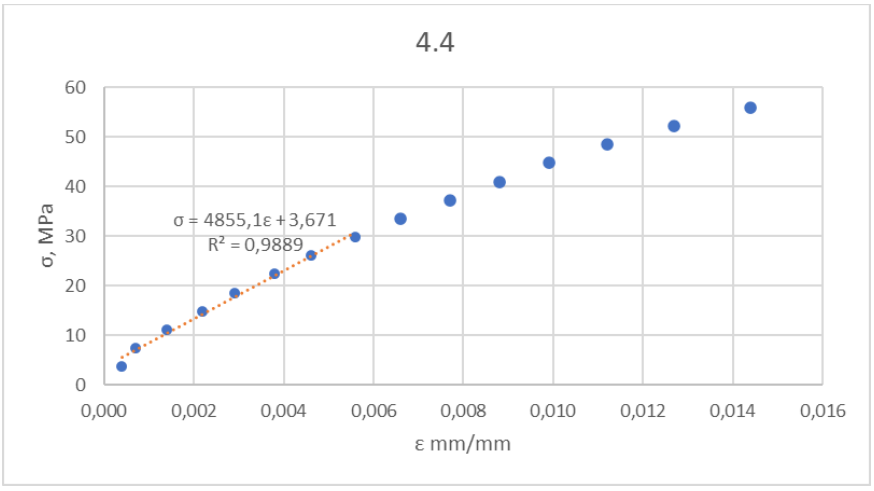
Slika 35. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.1



Slika 36. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.2



Slika 37. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.3

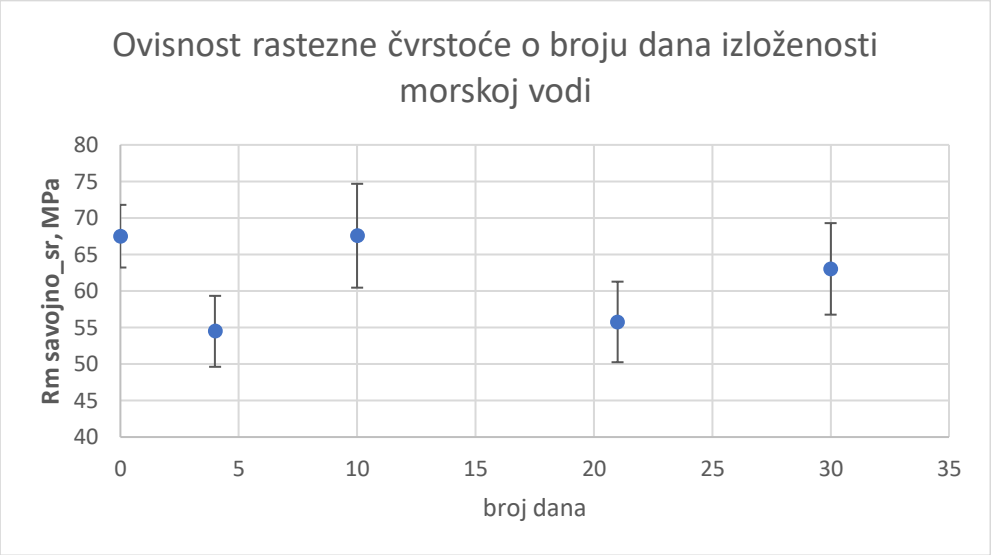


Slika 38. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.4

Izračunate srednje aritmetičke sredine vrijednosti rastezne čvrstoće i standardne devijacije, *s*, u ovisnosti o broju dana:

Tablica 36. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti rastezne čvrstoće i njihove standardne devijacije ispitnih tijela u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi

	1	2	3	4	0
R_{m_sr}/MPa	54,47	67,56	55,76	63,02	67,5
$s_{_R_m}$	4,86	7,11	5,52	6,27	4,29
broj dana	4	10	21	30	0

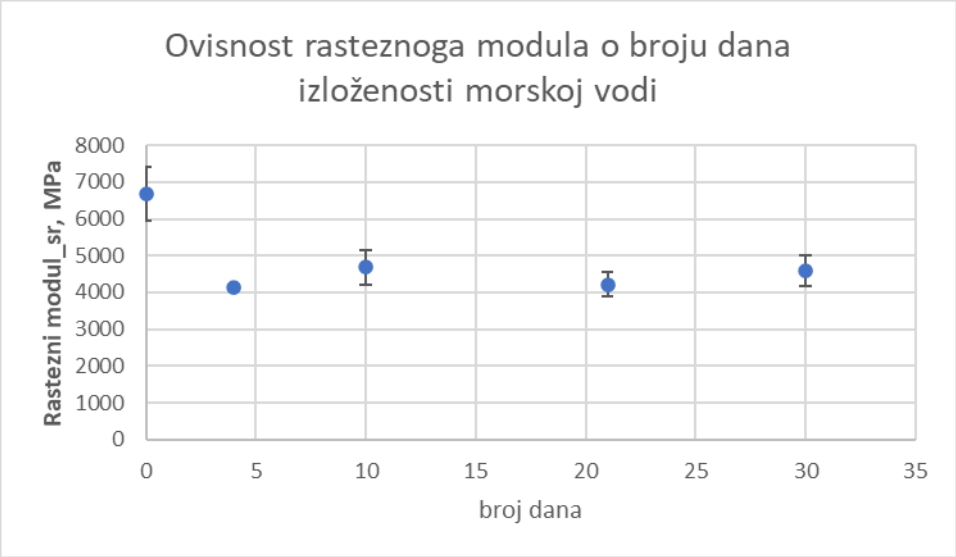


Slika 39 Srednje aritmetičke sredine vrijednosti rastezne čvrstoće i njihove standardne devijacije ispitnih tijela u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi

Izračunate srednje aritmetičke sredine vrijednosti rasteznoga modula i standardne devijacije, *s*, u ovisnosti o broju dana:

Tablica 37. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti rasteznog modula i njihove standardne devijacije ispitnih tijela u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi

	1	2	3	4	REF
E/MPa	4122,05	4680,125	4218,425	4597,775	6683,1
s_E	41,00654	469,6173	333,2099	425,8317	734,5
broj dana	4	10	21	30	0



Slika 40. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti rasteznoga modula i njihove standardne devijacije ispitnih tijela u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi

7.4.2. Rezultati savojnoga ispitivanja i savojnoga modula elastičnosti

Savojnim ispitivanjem dobiveni su savojni modul i savojna čvrstoća. Iz dijagrama naprezanje-istezanje određen je savojni modul za svaku ploču kao srednja vrijednost iz koeficijenata smjera svih ispitnih tijela u elastičnom području dijagrama naprezanje-istezanje. Savojna čvrstoća određena je iz maksimalne sile.

Tablica 38. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 1.1

ploča	1		
ispitno tijelo	1.1		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
20	0,10	8,56	0,00055
40	0,34	17,12	0,00188
60	0,64	25,69	0,00354
80	0,97	34,25	0,00537
100	1,40	42,81	0,00775
120	1,84	51,37	0,01019
140	2,39	59,93	0,01323
160	3,00	68,50	0,01661
180	3,70	77,06	0,02049
200	4,64	85,62	0,02569
F_{max}/N	234		
R_m/MPa	49,78		
E_s/MPa	3038,80		

Tablica 39. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 1.2

ploča	1		
ispitno tijelo	1.2		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
20	0,31	6,80	0,00186
40	0,80	13,60	0,00480
60	1,28	20,40	0,00769
80	1,77	27,20	0,01063
100	2,32	33,99	0,01393
120	3,12	40,79	0,01874
140	4,20	47,59	0,02522
F_{max}/N	264		
R_m/MPa	44,60		
E_s/MPa	1776,20		

Tablica 40. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 1.3

ploča	1		
ispitno tijelo	1.3		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
20	0,45	7,54	0,00260
40	0,88	15,09	0,00509
60	1,36	22,63	0,00787
80	1,84	30,17	0,01064
100	2,37	37,72	0,01371
120	3,00	45,26	0,01736
140	3,93	52,80	0,02274
F_{max}/N	240		
R_m/MPa	44,99		
E_s/MPa	2285,90		

Tablica 41. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 1.4

ploča	1		
ispitno tijelo	1.4		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0,13	3,89	0,00074
20	0,45	7,77	0,00257
30	0,75	11,66	0,00428
40	1,02	15,55	0,00582
50	1,31	19,44	0,00747
60	1,63	23,32	0,00930
70	1,95	27,21	0,01112
80	2,29	31,10	0,01306
90	2,66	34,98	0,01517
100	3,11	38,87	0,01773
110	3,67	42,76	0,02093
120	4,07	46,64	0,02321
130	4,80	50,53	0,02737
F_{max}/N	146		
R_m/MPa	28,20		
E_s/MPa	1806,50		

Tablica 42. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 1.5

ploča	1		
ispitno tijelo	1.5		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0.18	4.64	0.00094
20	0.45	9.28	0.00234
30	0.61	13.91	0.00318
40	0.75	18.55	0.00390
50	0.98	23.19	0.00510
60	1.20	27.83	0.00625
70	1.40	32.46	0.00729
80	1.62	37.10	0.00843
90	1.87	41.74	0.00974
100	2.15	46.38	0.01119
110	2.40	51.01	0.01250
F_{max}/N	212		
R_m/MPa	48,86		
E_s/MPa	4088,00		

Tablica 43. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 2.1

ploča	2		
ispitno tijelo	2.1		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0,18	3,64	0,00105
20	0,38	7,29	0,00221
30	0,63	10,93	0,00366
40	0,86	14,57	0,00500
50	1,06	18,21	0,00616
60	1,31	21,86	0,00761
70	1,57	25,50	0,00913
80	1,85	29,14	0,01075
90	2,13	32,79	0,01238
100	2,45	36,43	0,01424
110	2,82	40,07	0,01639
120	3,28	43,72	0,01907
F_{max}/N	148		
R_m/MPa	26,79		
E_s/MPa	2276,20		

Tablica 44. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 2.2

ploča	2		
ispitno tijelo	2.2		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0,20	3,67	0,00115
20	0,44	7,34	0,00252
30	0,65	11,02	0,00372
40	0,81	14,69	0,00464
50	1,07	18,36	0,00613
60	1,31	22,03	0,00751
70	1,56	25,70	0,00894
80	1,81	29,37	0,01037
90	2,1	33,05	0,01203
100	2,44	36,72	0,01398
110	2,77	40,39	0,01587
120	3,16	44,06	0,01811
F_{max}/N	148		
R_m/MPa	27,01		
E_s/MPa	2417,70		

Tablica 45. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 2.3

ploča	2		
ispitno tijelo	2.3		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0,19	3,11	0,00118
20	0,45	6,21	0,00280
30	0,68	9,32	0,00423
40	0,91	12,42	0,00567
50	1,12	15,53	0,00697
60	1,35	18,64	0,00840
70	1,62	21,74	0,01009
80	1,83	24,85	0,01139
90	2,14	27,96	0,01332
100	2,47	31,06	0,01538
110	2,87	34,17	0,01787
120	3,24	37,27	0,02017
F_{max}/N	153		
R_m/MPa	23,77		
E_s/MPa	1846,80		

Tablica 46. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 2.4

ploča	2		
ispitno tijelo	2.4		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0,17	4,07	0,00092
20	0,40	8,14	0,00217
30	0,63	12,22	0,00342
40	0,78	16,29	0,00423
50	1,02	20,36	0,00554
60	1,27	24,43	0,00689
70	1,49	28,51	0,00809
80	1,73	32,58	0,00939
90	1,99	36,65	0,01080
100	2,26	40,72	0,01227
110	2,65	44,80	0,01438
120	3,00	48,87	0,01628
F_{max}/N	162		
R_m/MPa	32,79		
E_s/MPa	2984,50		

Tablica 47. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 2.5

ploča	2		
ispitno tijelo	2.5		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0,19	3,99	0,00104
20	0,45	7,97	0,00245
30	0,68	11,96	0,00371
40	0,90	15,94	0,00491
50	1,13	19,93	0,00616
60	1,36	23,91	0,00742
70	1,65	27,90	0,00900
80	1,92	31,88	0,01047
90	2,18	35,87	0,01189
100	2,48	39,85	0,01353
110	2,87	43,84	0,01565
120	3,25	47,83	0,01773
F_{max}/N	158		
R_m/MPa	31,30		
E_s/MPa	2689,1		

Tablica 48. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 3.1

ploča	3		
ispitno tijelo	3.1		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0,25	3,55	0,00130
20	0,42	7,11	0,00218
30	0,57	10,66	0,00296
40	0,66	14,22	0,00342
50	0,82	17,77	0,00425
60	0,97	21,33	0,00503
70	1,11	24,88	0,00576
80	1,25	28,43	0,00648
90	1,39	31,99	0,00721
100	1,55	35,54	0,00804
110	1,71	39,10	0,00887
120	1,88	42,65	0,00975
130	2,07	46,20	0,01073
140	2,25	49,76	0,01167
150	2,43	53,31	0,01260
160	2,64	56,87	0,01369
170	2,87	60,42	0,01488
180	3,07	63,98	0,01592
190	3,32	67,53	0,01721
200	3,53	71,08	0,01830
F_{max}/N	322		
R_m/MPa	52,14		
E_s/MPa	4020,9		

Tablica 49. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 3.2

ploča	3		
ispitno tijelo	3.2		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
20	0,40	6,61	0,00214
40	0,74	13,23	0,00396
60	1,05	19,84	0,00561
80	1,40	26,46	0,00749
100	1,75	33,07	0,00936
120	2,14	39,69	0,01144
140	2,55	46,30	0,01364
160	2,98	52,91	0,01593
180	3,48	59,53	0,01861
200	4,03	66,14	0,02155
220	4,90	72,76	0,02620
F_{max}/N	264		
R_m/MPa	39,77		
E_s/MPa	2842,50		

Tablica 50. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 3.3

ploča	3		
ispitno tijelo	3.3		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
20	0,31	7,25	0,00159
40	0,59	14,49	0,00302
60	0,90	21,74	0,00460
80	1,24	28,98	0,00634
100	1,60	36,23	0,00819
120	2,00	43,47	0,01023
140	2,45	50,72	0,01253
160	2,88	57,96	0,01473
180	3,42	65,21	0,01750
200	4,05	72,45	0,02072
220	4,75	79,70	0,02430
F_{max}/N	282		
R_m/MPa	46,54		
E_s/MPa	3201,60		

Tablica 51. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 3.4

ploča	3		
ispitno tijelo	3.4		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
20	0,26	6,40	0,00142
40	0,53	12,81	0,00290
60	0,77	19,21	0,00421
80	1,02	25,62	0,00557
100	1,29	32,02	0,00705
120	1,60	38,42	0,00874
140	1,92	44,83	0,01049
160	2,22	51,23	0,01213
180	2,60	57,64	0,01420
200	3,04	64,04	0,01661
220	3,50	70,44	0,01912
F_{max}/N	348		
R_m/MPa	50,76		
E_s/MPa	3666,90		

Tablica 52. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 3.5

ploča	3		
ispitno tijelo	3.5		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
20	0,63	7,93	0,00315
40	1,15	15,85	0,00575
60	1,71	23,78	0,00855
80	2,33	31,71	0,01165
100	3,07	39,64	0,01535
120	3,94	47,56	0,01970
140	4,94	55,49	0,02470
F_{max}/N	150		
R_m/MPa	27,09		
E_s/MPa	2200,90		

Tablica 53. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 4.1

ploča	4		
ispitno tijelo	4.1		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0,29	2,60	0,00156
20	0,50	5,19	0,00269
30	0,73	7,79	0,00393
40	0,95	10,38	0,00512
50	1,14	12,98	0,00614
60	1,37	15,57	0,00738
70	1,60	18,17	0,00862
80	1,85	20,77	0,00996
90	2,12	23,36	0,01142
100	2,40	25,96	0,01292
110	2,71	28,55	0,01459
120	3,06	31,15	0,01648
130	3,43	33,74	0,01847
140	3,90	36,34	0,02100
150	4,53	38,93	0,02439
F_{max}/N	162		
R_m/MPa	17,68		
E_s/MPa	1659,10		

Tablica 54. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 4.2

ploča	4		
ispitno tijelo	4.2		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0,23	3,47	0,00103
20	0,44	6,95	0,00196
30	0,72	10,42	0,00321
40	0,91	13,90	0,00406
50	1,10	17,37	0,00490
60	1,26	20,85	0,00562
70	1,50	24,32	0,00669
80	1,70	27,80	0,00758
90	1,90	31,27	0,00847
100	2,13	34,75	0,00949
110	2,38	38,22	0,01061
120	2,65	41,70	0,01181
130	2,89	45,17	0,01288
140	3,13	48,65	0,01395
150	3,52	52,12	0,01569
F_{max}/N	284		
R_m/MPa	41,50		

E_s/MPa	3449,50

Tablica 55. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 4.3

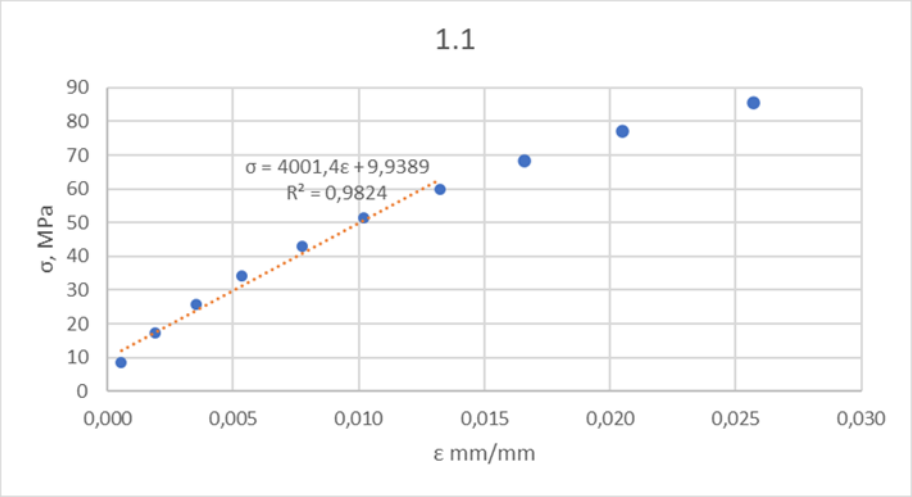
ploča	4		
ispitno tijelo	4.3		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0,23	2,96	0,00111
20	0,37	5,93	0,00178
30	0,49	8,89	0,00236
40	0,57	11,85	0,00274
50	0,75	14,82	0,00361
60	0,93	17,78	0,00448
70	1,07	20,74	0,00515
80	1,21	23,71	0,00582
90	1,34	26,67	0,00645
100	1,48	29,63	0,00712
110	1,65	32,60	0,00794
120	1,80	35,56	0,00866
130	1,96	38,52	0,00943
140	2,15	41,48	0,01035
150	2,34	44,45	0,01126
160	2,54	47,41	0,01222
F_{max}/N	330		
R_m/MPa	41,12		
E_s/MPa	4036,00		

Tablica 56. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 4.4

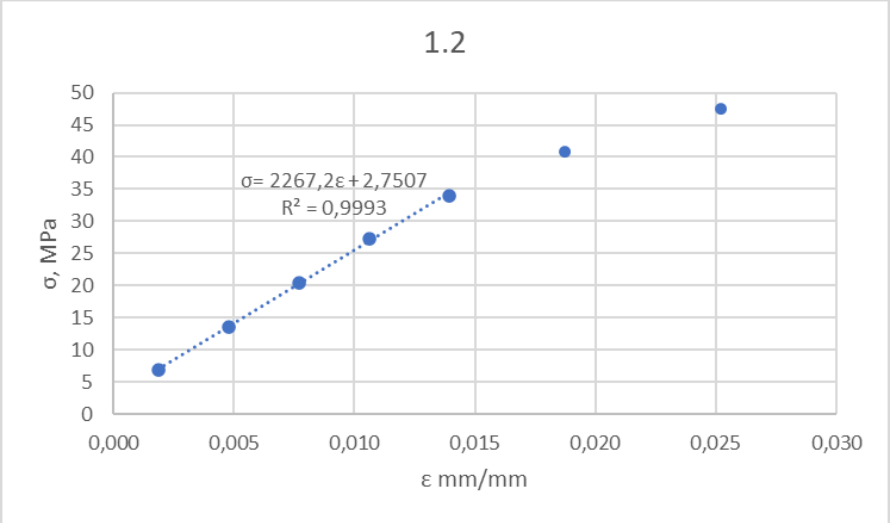
ploča	4		
ispitno tijelo	4.4		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0,12	3,41	0,00054
20	0,26	6,81	0,00117
30	0,44	10,22	0,00198
40	0,57	13,62	0,00256
50	0,73	17,03	0,00328
60	0,92	20,44	0,00414
70	1,07	23,84	0,00481
80	1,23	27,25	0,00553
90	1,45	30,65	0,00652
100	1,66	34,06	0,00747
110	1,86	37,47	0,00836
120	2,08	40,87	0,00935
130	2,30	44,28	0,01034
140	2,50	47,68	0,01124
150	2,76	51,09	0,01241
F_{max}/N	304		
R_m/MPa	43,54		
E_s/MPa	4014,90		

Tablica 57. Savojno ispitivanje ispitnog tijela 4.5

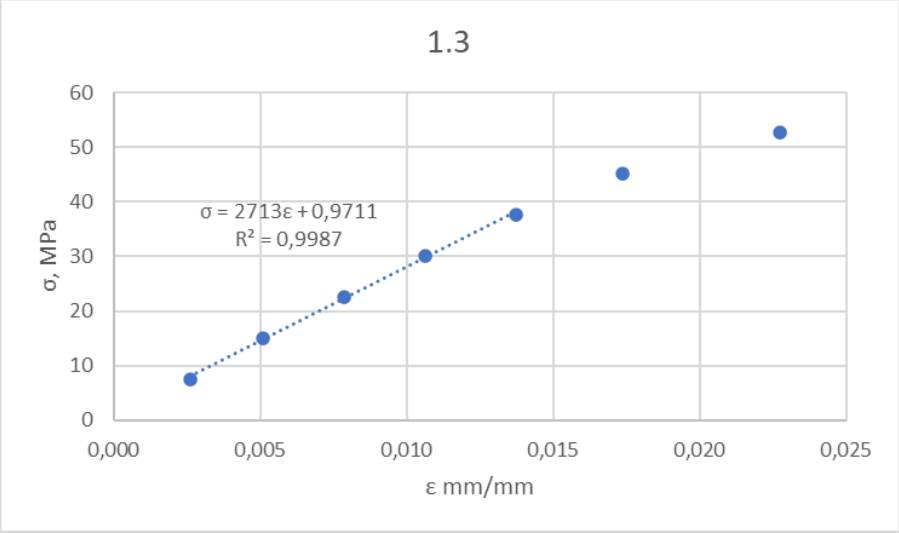
ploča	4		
ispitno tijelo	4.5		
F/N	f/mm	σ/MPa	ε/mm×mm^{-1}
10	0,20	3,01	0,00096
20	0,31	6,03	0,00148
30	0,45	9,04	0,00215
40	0,53	12,05	0,00254
50	0,70	15,06	0,00335
60	0,84	18,08	0,00402
70	0,98	21,09	0,00469
80	1,14	24,10	0,00545
90	1,29	27,11	0,00617
100	1,42	30,13	0,00679
110	1,58	33,14	0,00756
120	1,75	36,15	0,00837
130	1,91	39,17	0,00914
140	2,08	42,18	0,00995
150	2,28	45,19	0,01091
F_{max}/N	352		
R_m/MPa	44,59		
E_s/MPa	4237,70		



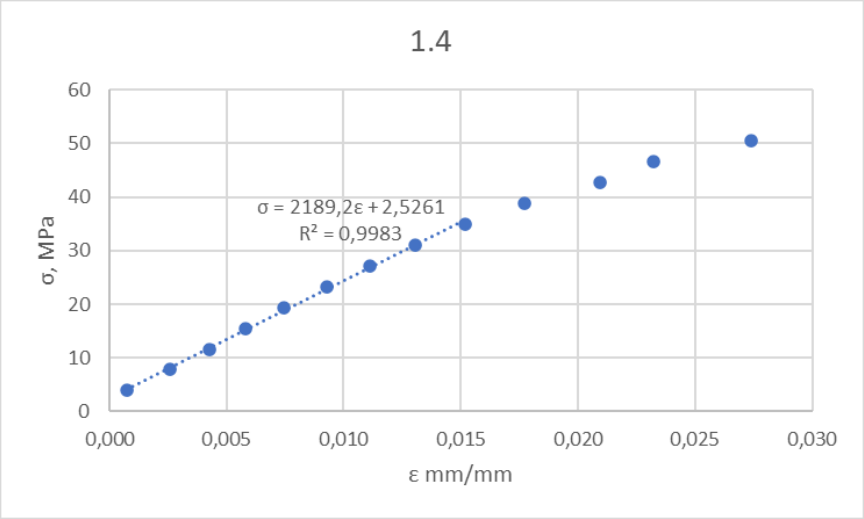
Slika 41. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.1



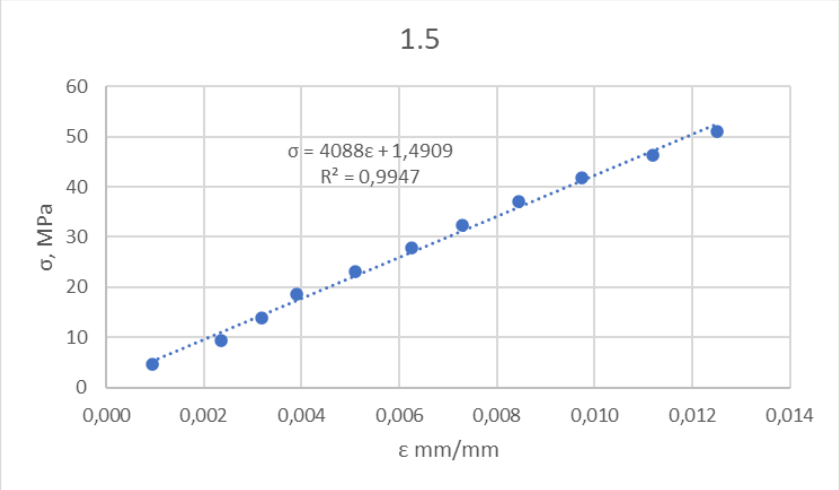
Slika 42. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.2



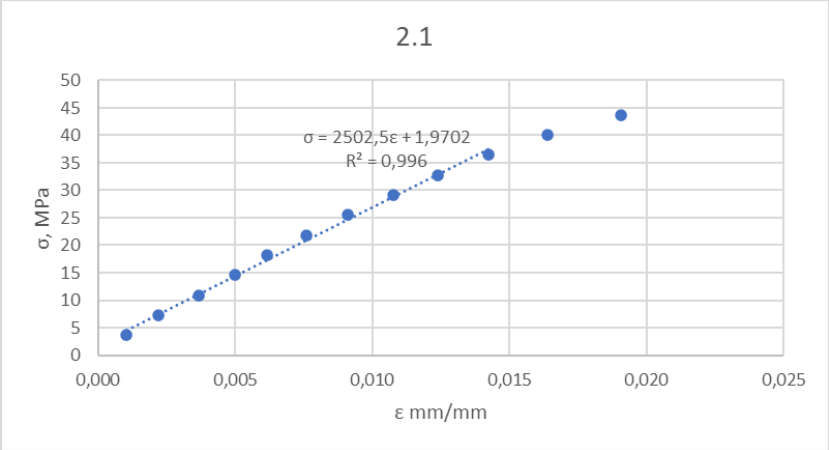
Slika 43. Krivlja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.3



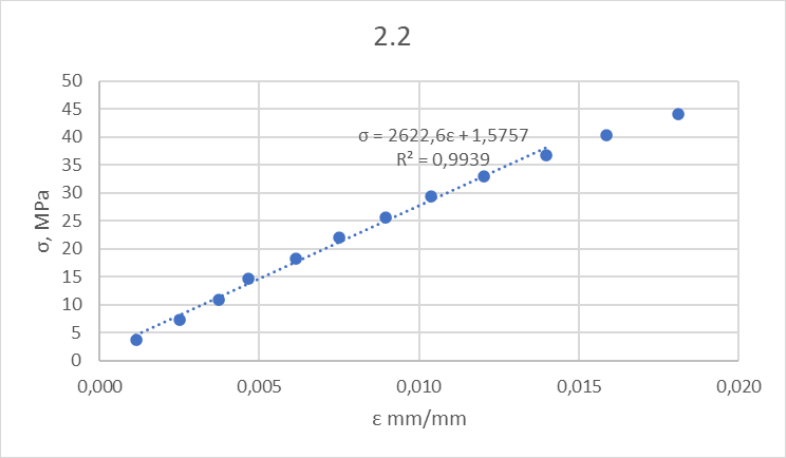
Slika 44. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.4



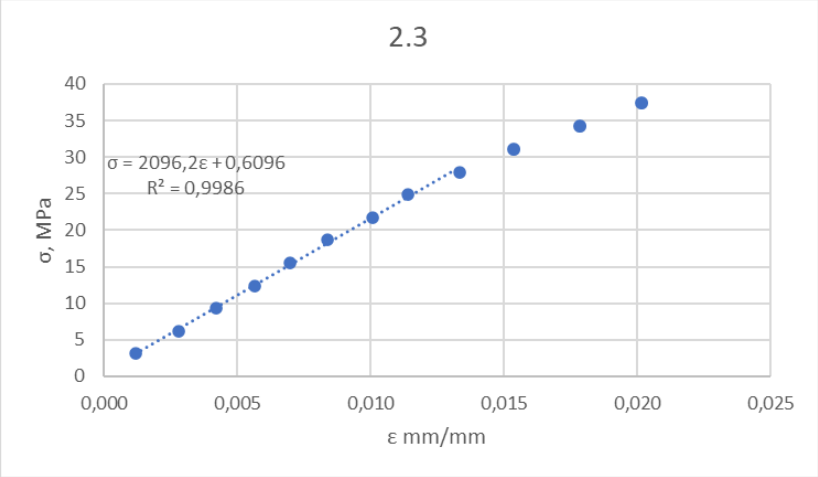
Slika 45. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 1.5



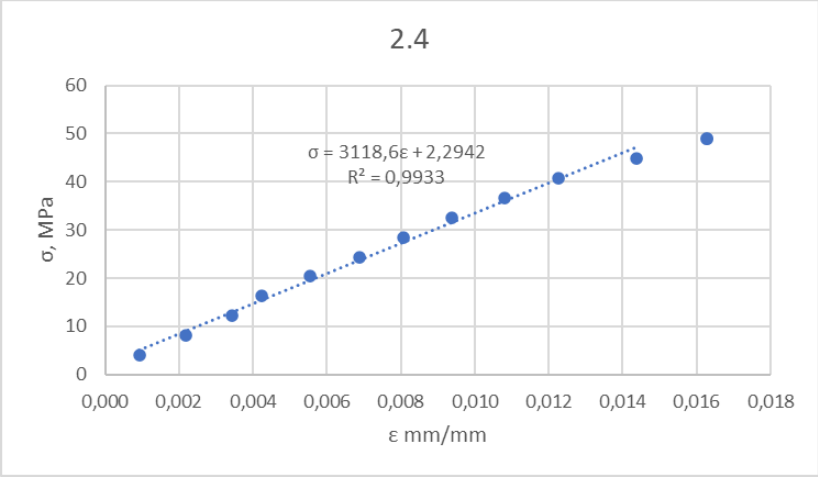
Slika 46. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.1



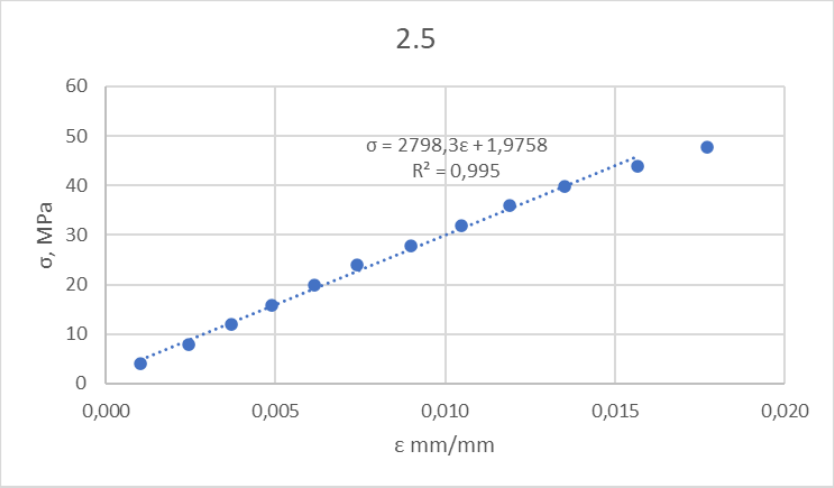
Slika 47. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.2



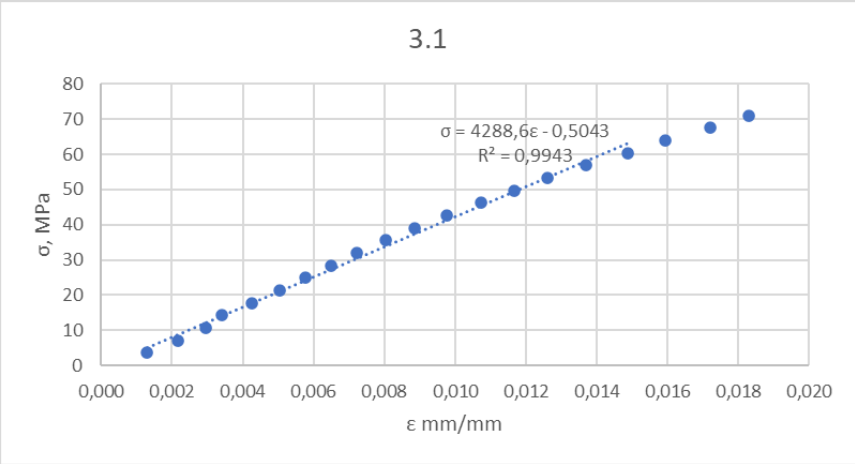
Slika 48. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.3



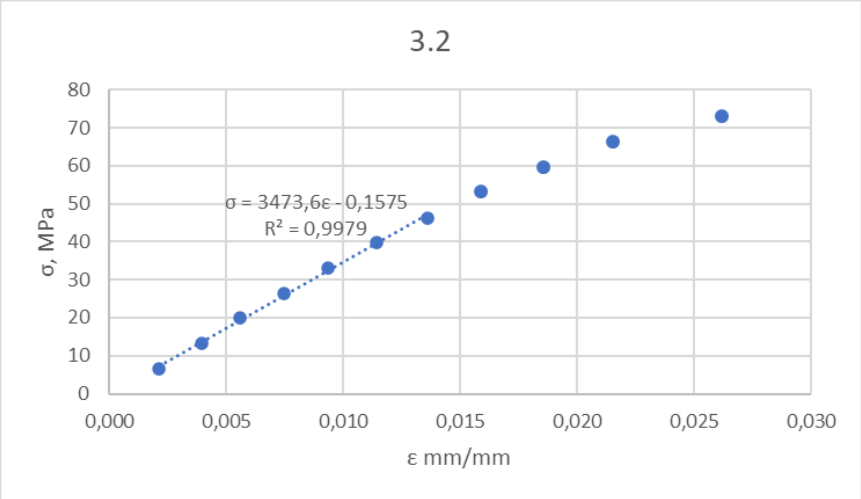
Slika 49. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.4



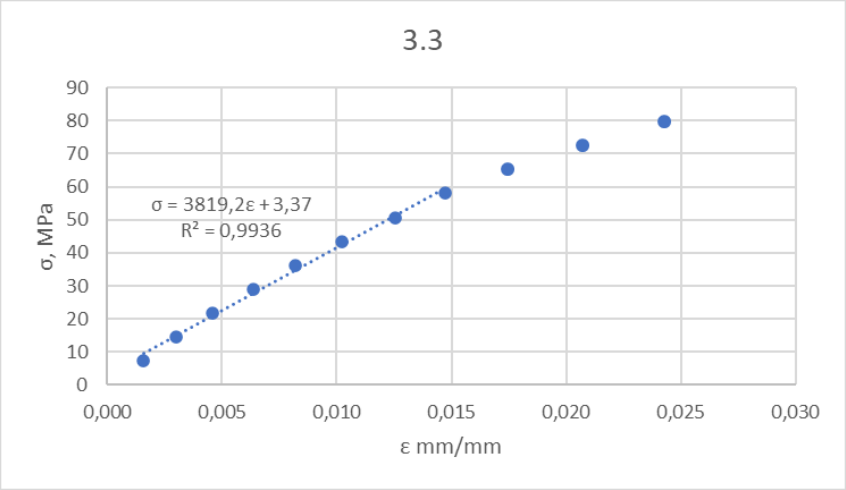
Slika 50. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 2.5



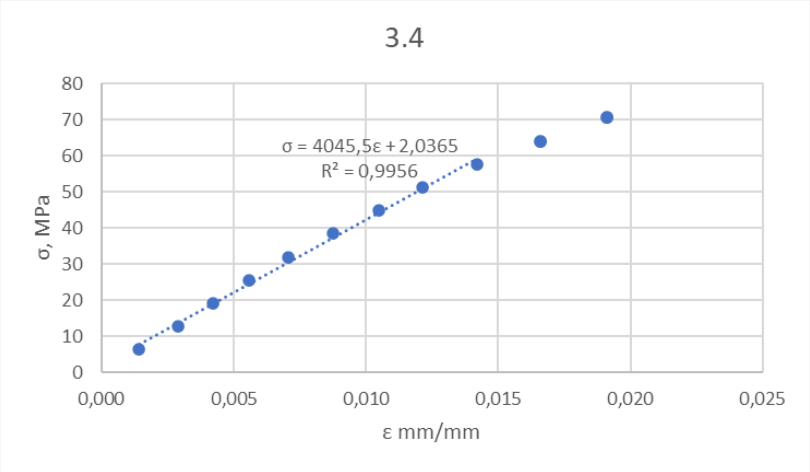
Slika 51. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.1



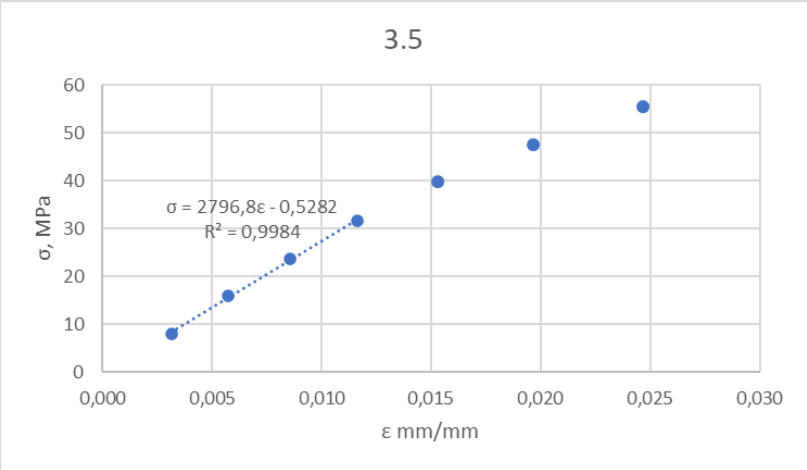
Slika 52. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.2



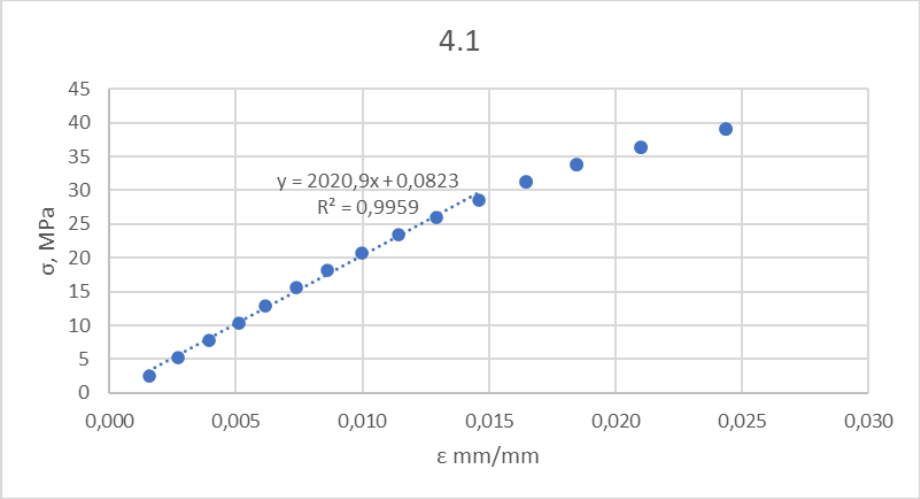
Slika 53. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.3



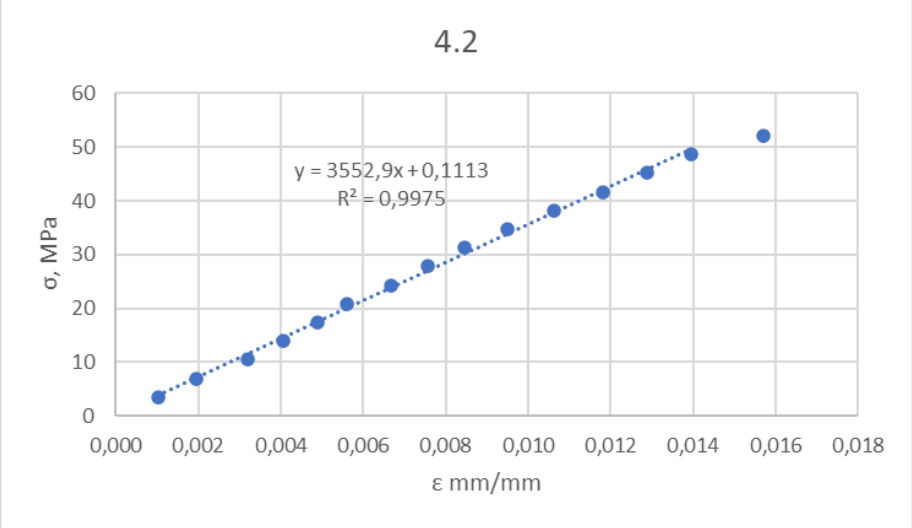
Slika 54. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.4



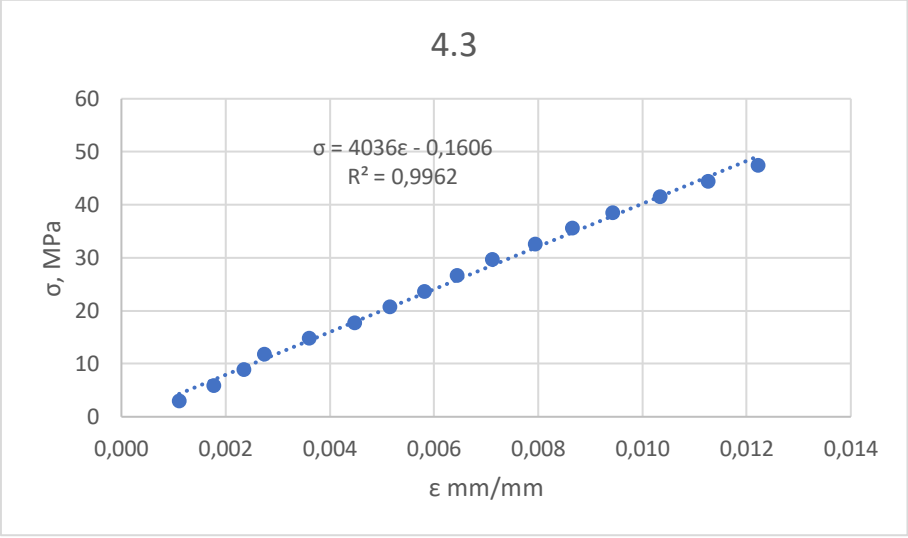
Slika 55. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 3.5



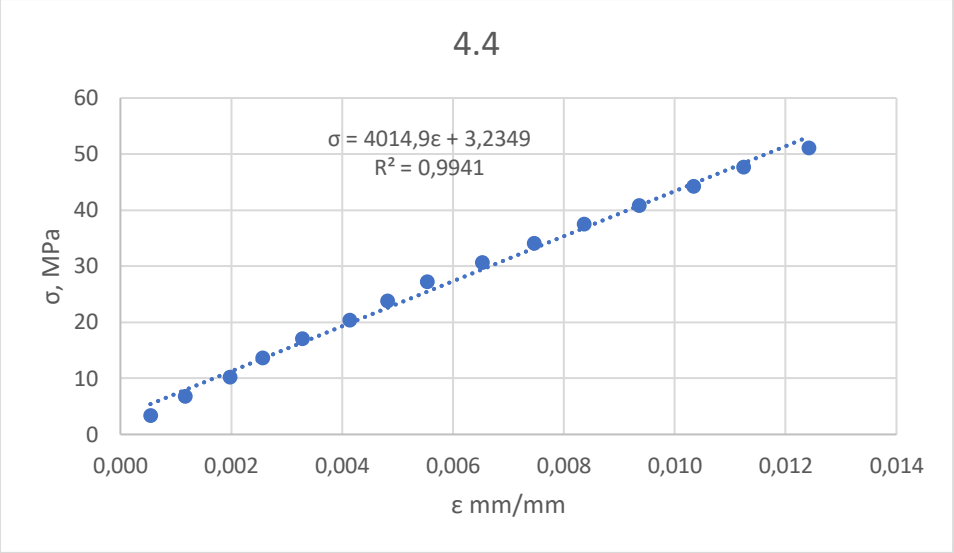
Slika 56. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.1



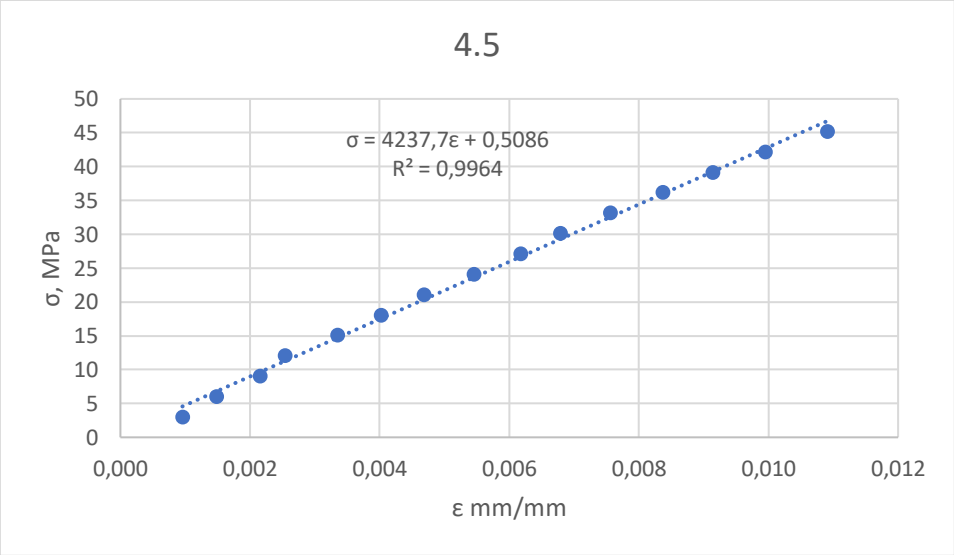
Slika 57. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.2



Slika 58. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.3



Slika 59. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.4

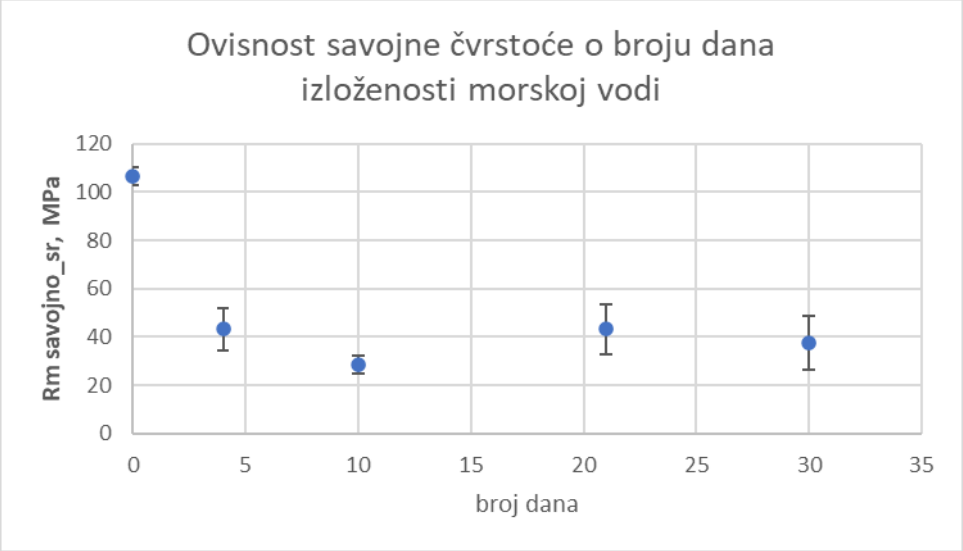


Slika 60. Krivulja naprezanje-istezanje za ispitno tijelo 4.5

Izračunate srednje aritmetičke sredine vrijednosti savojne čvrstoće i standardne devijacije u ovisnosti o broju dana:

Tablica 58. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti savojne čvrstoće i njihove standardne devijacije u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi

	1	2	3	4	0
$R_{ms,sr}$, MPa	43,29	28,33	43,26	37,69	106,70
$s_{Rms,sr}$	8,74	3,66	10,24	11,27	3,89
broj dana	4	10	21	30	0

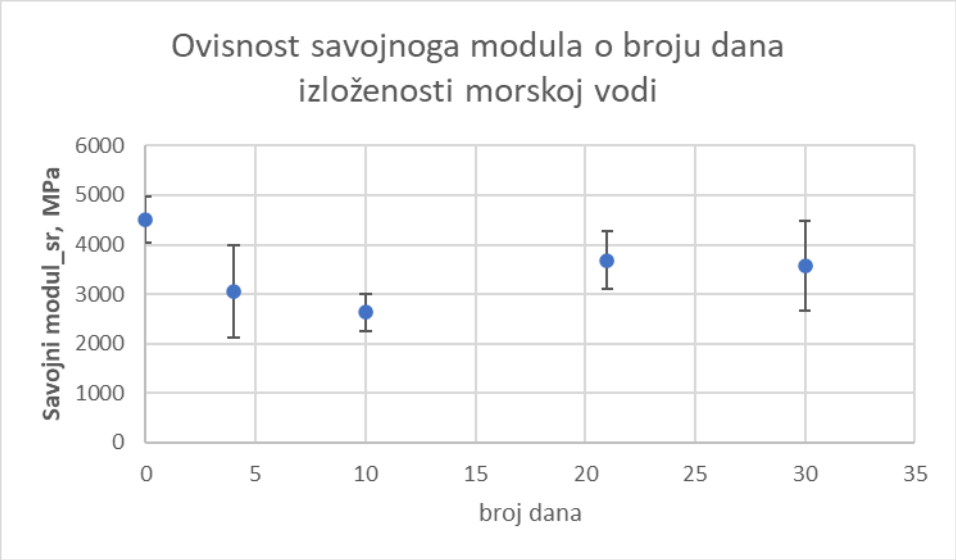


Slika 61. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti savojne čvrstoće i njihove standardne devijacije u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi

Izračunate srednje aritmetičke sredine vrijednosti savojnoga modula i standardne devijacije u ovisnosti o broju dana:

Tablica 59. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti savojnoga modula i njihove standardne devijacije u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi

	1	2	3	4	0
$E_{s,\,sr}$	3051,72	2627,64	3684,74	3572,48	4503,50
$s_{Es,sr}$	928,74337	376,9219	580,0629	902,896418	464,10
broj dana	4	10	21	30	0



Slika 62. Srednje aritmetičke sredine vrijednosti savojnoga modula i njihove standardne devijacije ispitnih tijela u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi

7.4.3. Rezultati ispitivanja prividne međuslojne smične čvrstoće

Sljedeće tablice prikazuju dobivene rezultate prividne međuslojne smične čvrstoće. Na temelju očitanih sila pri kojima su se ispitna tijela prelamala, izračunato je smično naprezanje, srednja aritmetička vrijednost smičnog naprezanja te standardna devijacija za po 5 ispitnih tijela dobivenih iz 4 kompozitne ploče. Oznakom s_τ u tablicama označena je standardna devijacija.

Tablica 60. Dobivene vrijednosti prividnih međuslojnih smičnih čvrstoća za ispitno tijelo s najkraćim izlaganjem morskoj vodi (4 dana)

ploča	1				
ispitno tijelo	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
F_{max}/N	1400	1200	1140	1220	1400
F_{max_sr}/N	1272				
τ/MPa	12,50	10,58	9,86	11,32	12,41
τ_{sr}/MPa	11,33				
s_τ	1,145962528				

Tablica 61. Dobivene vrijednosti prividnih međuslojnih smičnih čvrstoća za ispitno tijelo s izlaganjem morskoj vodi (10 dana)

ploča	2				
ispitno tijelo	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
F_{max}/N	1040	1440	1380	1280	1260
F_{max_sr}/N	1280				
τ/MPa	9,58	12,89	12,95	12,00	11,86
τ_{sr}/MPa	11,86				
s_τ	1,36531124				

Tablica 62. Dobivene vrijednosti prividnih međuslojnih smičnih čvrstoća za ispitno tijelo s izlaganjem morskoj vodi (21 dan)

ploča	3				
ispitno tijelo	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
F_{max}/N	1220	1560	1260	1420	1420
F_{max_sr}/N	1376				
τ/MPa	9,18	11,32	9,49	10,52	10,26
τ_{sr}/MPa	10,16				
s_τ	0,534089776				

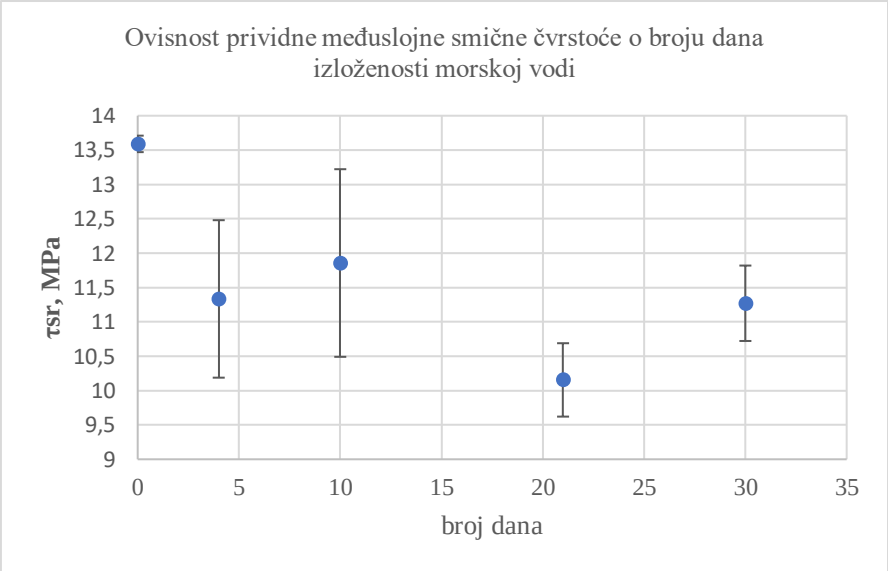
Tablica 63. Dobivene vrijednosti prividnih međuslojnih smičnih čvrstoća za ispitno tijelo s najduljim izlaganjem morskoj vodi (30 dana)

ploča	4				
ispitno tijelo	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
F_{max}/N	1580	1720	1620	1860	1840
F_{max_sr}/N	1724				
τ/MPa	10,69	11,63	10,66	11,79	11,58
τ_{sr}/MPa	11,27				
s_τ	0,548763052				

Sljedeća slika dobivena na temelju tablice (Tablica 64.) dijagramski prikazuje rasipanje vrijednosti srednjih prividnih međuslojnih smičnih čvrstoća u ovisnosti o broju dana izloženosti morskoj vodi:

Tablica 64. Izračunate srednje aritmetičke sredine vrijednosti prividne međuslojne smične čvrstoće i standardne devijacije u ovisnosti o broju dana

	1	2	3	4	0
τ_{sr}/MPa	11,33	11,86	10,16	11,27	13,59
s_τ	1,15	1,37	0,53	0,55	0,12
broj dana	4	10	21	30	0



Slika 63. Ovisnost prividne međuslojne smične čvrstoće o broju dana izloženosti morskoj vodi

7.5. Analiza rezultata i usporedba s propisanim vrijednostima Hrvatskog registra brodova (HRB)

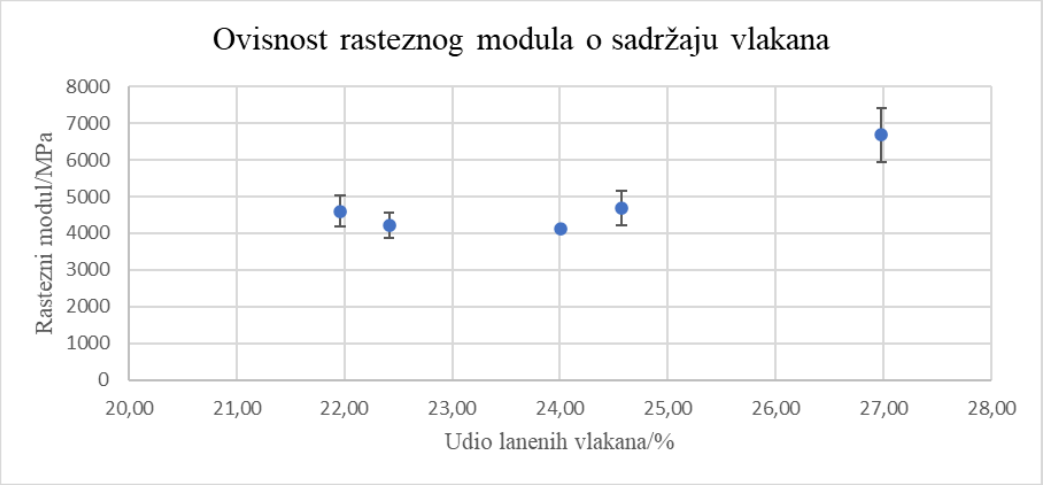
Mehanička svojstva izravno ovise o sadržaju ojačala (vlakana) unutar matrice. Razlog tome je prijenos opterećenja na vlakna čija je glavna uloga čvrstoća kompozita. Sadržaj vlakana unutar matrice izražen je kao omjer mase vlakana nakon izlaganja i sušenja 5 dana pri sobnoj temperaturi u odnosu na konačnu masu kompozita nakon izrade i očvršćivanja duromerne (epoksidne) matrice. U tablici (Tablica 65.) prikazane su konačne vrijednosti mehaničkih svojstava za svaku kompozitnu ploču ojačanu tretiranim vlaknima i referentnu ploču ojačanu netretiranim vlaknima. Vrijednosti su uspoređene s propisanim vrijednostima od strane Hrvatskoga registra brodova (HRB). Potom je analizirana povezanost mehaničkih svojstava s masenim udjelom vlakana i duljinom trajanja alkalne obrade.

Tablica 65. Konačne vrijednosti mehaničkih svojstava

Br. kompozita	Br. dana	Maseni udio vlakana, %	Rastezni modul, e/mpa	Rastezna čvrstoća, r_m/mpa	Savojna čvrstoća, r_{ms}/mpa	Savojni modul, e_s/mpa	Međuslojna čvrstoća, τ, mpa
0.	0	26,98	6683,1	67,5	106,7	4503,5	13,6
1.	4	24,01	4122,1	54,5	43,3*	3051,7	11,3
2.	10	24,57	4680,1*	67,6*	28,3	2627,6	11,9*
3.	21	22,41	4218,4	55,8	43,3	3684,7*	10,2
4.	30	21,96	4597,8	63,0	37,7	3572,5	11,3
HRB zathjevi	-	Do 50%	6500	85	150	5500	17

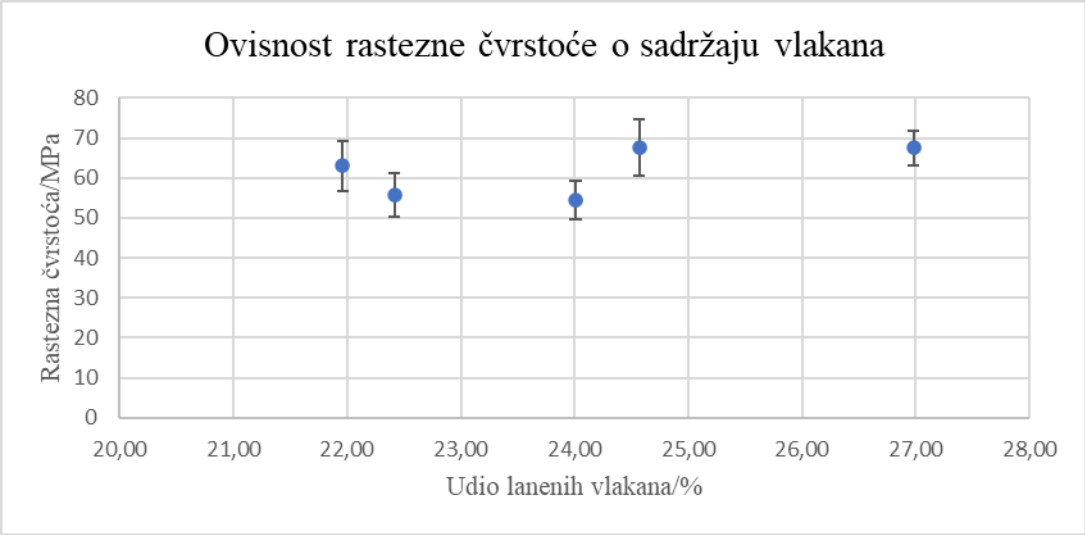
U Pravilima za klasifikaciju brodova HRB-a propisane su minimalne vrijednosti mehaničkih svojstava. Pregled je dan u Tablici 65.

Vidljivo je da su, od svih tretiranih vlakana, vrijednosti po iznosu najbliže propisanoj vrijednosti rasteznoga modula bile postignute kod kompozitne ploče tretirane morskom vodom u trajanju od 10 dana, s masenim udjelom vlakana od 24,57% s iznosom od 4680,1 MPa što iznosi približno 72% zahtijevanih vrijednosti; prema slici (Slika 64.):



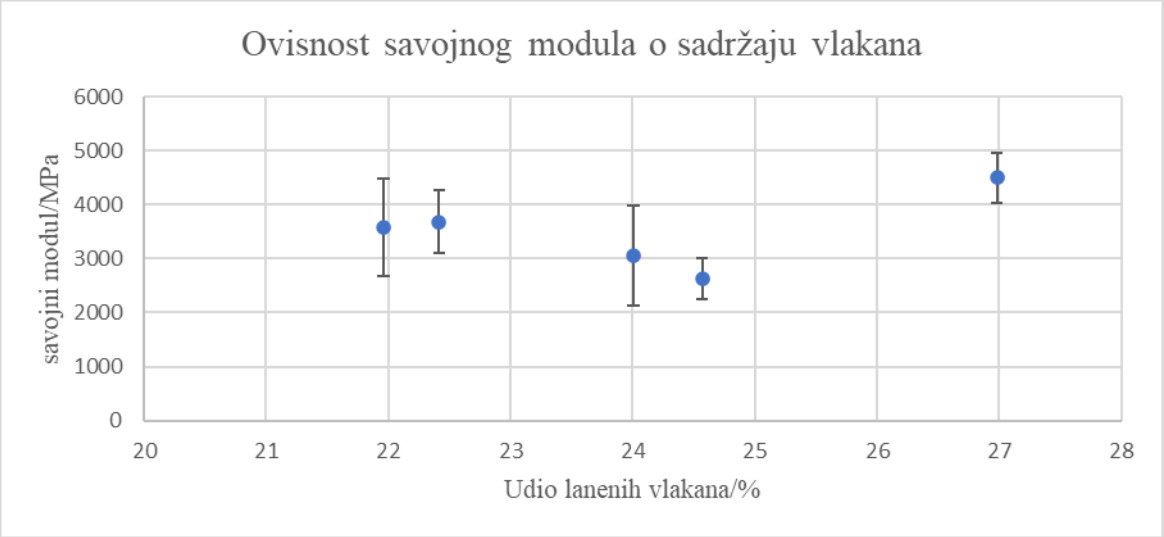
Slika 64. Ovisnost rasteznog modula o sadržaju vlakana

Nadalje, što se tiče vrijednosti rastezne čvrstoće, najbolji rezultat prikazuje također ploča s 24,57% masenog udjela vlakana koja je bila tretirana 10 dana morskom vodom, te je iznos njene rastezne čvrstoće 67,56 MPa što je približno 79,48% propisane vrijednosti. Zanimljivo je primijetiti da je ovo jedina vrijednost od svih kompozitnih ploča koja je viša od vrijednosti netretiranog kompozita.



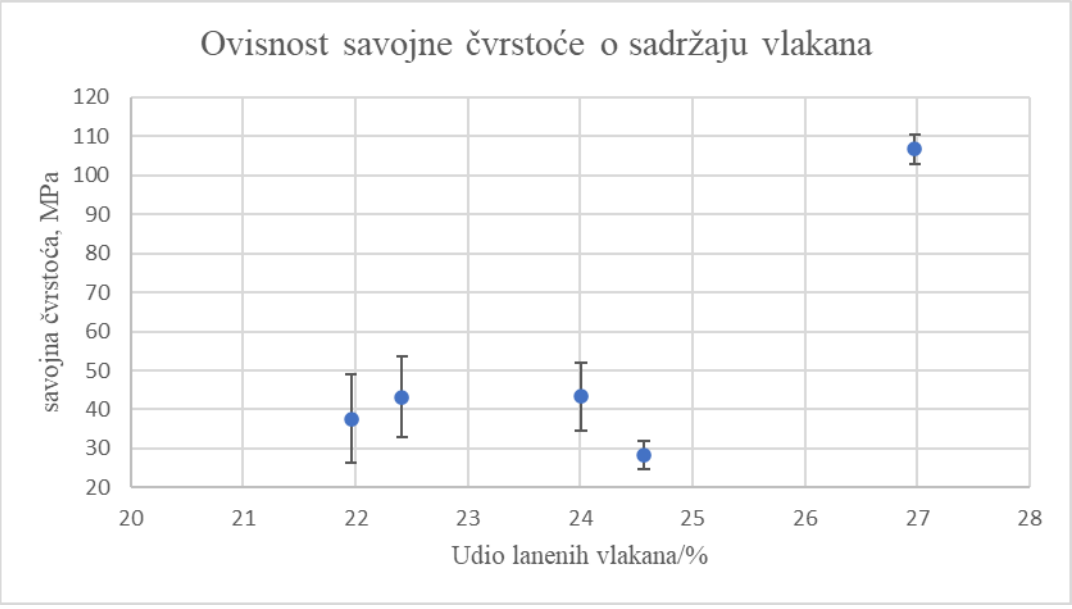
Slika 65. Ovisnost rastezne čvrstoće o sadržaju vlakana

Maksimalna vrijednost savojnoga modula (ako se izuzme referentna vrijednost s 27% masenim udjelom vlakana) iznosi 3684,74 MPa, a postignuta je kod kompozita tretiranog 21 dan morskom vodom s masenim udjelom vlakana od 22,41%. Postignuta vrijednost iznosi približno 67% od propisane vrijednosti od 5500 MPa.



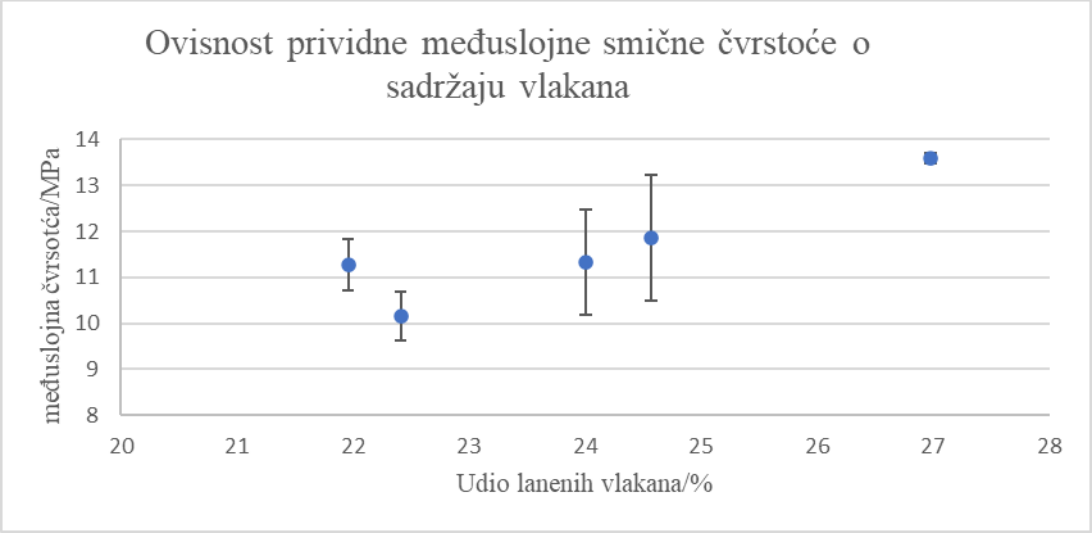
Slika 66. Ovisnost savojnoga modula o sadržaju vlakana

Ispitivanjem savojne čvrstoće utvrđeno je da, po pitanju apsolutnih vrijednosti, rezultati tretiranih ploča najviše odstupaju od netretirane referentne vrijednosti, pa je tako najbolji rezultat pokazala ploča s 24,01% masenim udjelom lanenih vlakana, što odgovara ploči broj 1 koja je bila tretirana najkraće, odnosno samo 4 dana. Vrijednost postignute čvrstoće od 43,29 MPa, približno iznosi 28,86% propisane vrijednosti. Dakle, ovdje se radi o daleko najslabijem postignutom rezultatu u odnosu na zahtjeve HRB-a. Moguć razlog tome potencijalno je upijanje vlage koje je najvjerojatnije odgovorno za povećanje debljine ploča. Uočeno je da su se debljine ploča povećale paralelno s povećanjem vremena trajanja izloženosti morskoj vodi, a budući da je savojna čvrstoća obrnuto proporcionalna kvadratu debljine, vrlo je vjerojatno to jedan od uzroka ovako slabih vrijednosti.



Slika 67. Ovisnost savojne čvrstoće o sadržaju vlakana

Dijagram ovisnosti prividne međuslojne smične čvrstoće o masenom udjelu vlakana pokazuje da je najbolji rezultat od svih tretiranih kompozitnih ploča pokazala ploča s 24,57% masenim udjelom lanenih vlakana koja odgovara ploči tretiranoj 10 dana. Postignuta vrijednost iznosi 11,86 MPa, što je približno 69,76% propisane vrijednosti.



Slika 68. Ovisnost prividne međuslojne smične čvrstoće o sadržaju vlakana

8. ZAKLJUČAK

Sama činjenica da se u posljednjih nekoliko godina daje prednost kompozitima s barem jednom komponentom iz obnovljivih izvora, znak je da se na smanjenju negativnog utjecaja industrije na okoliš intenzivno radi. Međutim, kako bi kompoziti na bazi bioloških vlakana zaista dobili na značaju u vidu strukturnih komponenti koje prenose opterećenje (kao što je na primjer gradnja vozila ili plovila) potrebno je riješiti problem adhezije između polimerne matrice i biljnih vlakana.

Tretiranje vlakana morskom vodom blago lužnatog karaktera u trajanju od 4, 10, 21 i 30 dana u ovom je radu dovelo do degradacije mehaničkih svojstava. Najdulje tretirana vlakna daju najlošija svojstva. Među kompozitima ojačanih tretiranim vlaknima, ne postoji optimalan vremenski interval, već je za rastezna svojstva i prividnu smičnu međuslojnu čvrstoću najbolji kompozit s vlaknima tretiranim 10 dana, a za savojna 21 dan. Mehanička svojstva općenito rastu s udjelom vlakana. Međutim, kako je vidljivo iz Slika 64. do 68., kod najmanje dva udjela trend je obrnut, pri čemu kompozit s najmanje vlakana ima najdulje tretirana vlakna u trajanju od 30 dana, a vlakna prvog sljedećeg po udjelu su tretirana 21 dan; što znači da je manji udio, a dulje izlaganje rezultiralo boljim svojstvima.

Rezultati provedenog ispitivanja na 4 kompozitne ploče koje su provele različita vremena namačući se u morskoj vodi (4, 10, 21 i 30 dana) ne pokazuju izravnu korelaciju s mehaničkim svojstvima. Isto vrijedi za ovisnosti mehaničkih svojstava o masenom udjelu vlakana u kompozitu. Potencijalni razlozi toga su mnogobrojni, a neki od njih vezani su uz tretiranje morske vode i/ili uzoraka prije samog izlaganja uzoraka morskoj vodi.

Prijedlog je da se u budućim istraživanjima vlakna operu prije samog izlaganja morskoj vodi, koja bi također trebala biti tretirana ili lišena eventualnih nečistoća (koje su možda ostale na površini vlakana u ovom istraživanju). Uzorci morske vode bi se trebali uzimati prema pravilu tako da svaka alkalna obrada s morskom vodom kao lužnatim medijem bude uniformna (uzorak morske vode treba biti preuzet na određenoj udaljenosti od obale na određenoj dubini). Zahtjev morske vode za kisikom (engl. *Biochemical Oxygen Demand*) koji pokazuje udio mikroorganizama u uzorku morske vode, nije bio mjeren u sklopu ovog rada, a u literaturi se pokazalo da jako utječe na alkalnu obradu.

Najvjerojatniji uzrok ovakvih nejednolikih rezultata je nedovoljno dugo trajanje sušenja vlakana nakon same obrade koje je bilo provedeno 5 dana pri sobnoj temperaturi. Vlaga i zrak koji su najvjerojatnije ostali zarobljeni između slojeva vlakana i matrice uzrok su prosječne debljine koja se može primijetiti kod uzorka s najduljim trajanjem ispitivanja (30 dana), a

budući da mehanička svojstva ovise obrnuto proporcionalno o debljini, ili u slučaju savojnog ispitivanja, o kvadratu debljine, postoji vrlo velika vjerojatnost da je upravo vlaga uzrok dobivenih mehaničkih svojstava. Najbolji rezultat po pitanju rasteznoga modula, rastezne čvrstoće i prividne međuslojne smične čvrstoće pokazao je kompozit s najvećim udjelom vlakana od 24,57% koji je bio tretiran morskom vodom samo 4 dana. Najbolji rezultat po pitanju savojnoga modula (i savojne čvrstoće) pokazao je kompozit koji je morskom vodom bio tretiran 21 dan, a maseni udio vlakana bio je 22,41% što donekle potvrđuje korelaciju između udjela vlakana i vrijednosti mehaničkih svojstava.

Još jedan mogući razlog za bolja svojstva kompozita s netretiranim vlaknima je što je prilikom tretiranja moglo doći do pucanja vlakana uslijed mehaničkog rukovanja. Iz tog razloga bilo bi poželjno provesti mikroskopsku analizu površine vlakana prije i nakon izlaganja.

U svakom slučaju, povrh toga što je potrebno normirati načine ekstrakcije prirodnih vlakana iz biomase (tj. biljaka u ovom slučaju), starosti biljaka te uvjete njihovoga rasta koliko je moguće, potrebno je i normirati postupak alkalne obrade vlakana. Iako se čini da alkalna obrada vodenim otopinama lužina alkalijskih metala daje bolje i pouzdanije rezultate, morska voda može zamijeniti ove manje ekološki prihvatljive medije nakon provedbe daljnjih istraživanja te utvrđivanja korelacija između parametara morske vode, predtretiranja biljnih vlakana, a potencijalno i njihove orijentacije unutar kompozitnog materijala.

Kako je vidljivo, ni kompoziti s tretiranim ni s netretiranim vlaknima ne zadovoljavaju zahtjeve. Tretiranje lužinama ovoga tipa vlakana nije popravilo svojstva kompozita. Potrebno je istražiti svojstva kompozita s predivom od biljnih vlakana, vlaknima različite mase po površini te ojačati više smjerova. Alternativno, valja razmisliti i o hibridnim rješenjima kombinacije vlakana biljnog porijekla sa sintetskim vlaknima.

LITERATURA

[1] Naegele H, Pfitzer J, Ziegler L, Inone-Kauffmann ER, Eisenreich N. Applications of Lignin Materials and Their Composites (Lignin Applications in Various Industrial Sectors, Future Trends of Lignin and Their Composites). Lignin in Polymer Composites. Elsevier Inc.; 2016. 233–244 p. doi: 10.1016/B978-0-323-35565-0.00013-8

[2] Mohanty AK, Misra M, Hinrichsen G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. Macromol Mater Eng. 2000;276–277:1–24. doi: 10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W

[3] Zhu J, Zhu H, Njuguna J, Abhyankar H. Recent development of flax fibres and their reinforced composites based on different polymeric matrices. Materials (Basel). 2013;6(11):5171–98. doi: 10.3390/ma6115171

[4] Dhakal HN, Ismail SO. Introduction to composite materials. Sustain Compos Light Appl. 2021;1–16. doi: 10.1016/b978-0-12-818316-8.00001-3

[5] Ishak MR, Leman Z, Sapuan SM, Salleh MY, Misri S. The effect of sea water treatment on the impact and flexural strength of sugar palm fibre reinforced epoxy composites. Int J Mech Mater Eng. 2009;4(3):316–20.

[6] Hans Lilholt, J. Mark Lawther. 1.10 Natural Organic Fibers. Vol. 1, Comprehensive Composite Materials. 2000. 303–325 p.

[7] Leman Z, Sapuan SM, Azwan M, Ahmad MMHM, Maleque MA. The effect of environmental treatments on fiber surface properties and tensile strength of sugar palm fiber-reinforced epoxy composites. Polym - Plast Technol Eng. 2008;47(6):606–12. doi: 10.1080/03602550802059451

[8] Verma D, Fortunati E, Jain S, Zhang X. Biomass, Biopolymer-Based Materials and Bioenergy. Elsevier Ltd.; 2019.

[9] Mishra S, Misra M, Tripathy SS, Nayak SK, Mohanty AK. Potentiality of Pineapple Leaf Fibre as Reinforcement in PALF-Polyester Composite: Surface Modification and Mechanical Performance. J Reinf Plast Compos. 2001;20(4):321–34. doi: 10.1177/073168401772678779

[10] Peças P, Carvalho H, Salman H, Leite M. Natural fibre composites and their applications: A review. J Compos Sci. 2018;2(4):1–20. doi: 10.3390/jcs2040066

[11] Khan MZR, Srivastava SK, Gupta MK. Tensile and flexural properties of natural fiber reinforced polymer composites: A review. J Reinf Plast Compos. 2018;37(24):1435–55.

doi: 10.1177/0731684418799528

[12] Bhardwaj S. Natural Fibre Composites- An Opportunity for Farmers. Int J Pure Appl Biosci. 2017;5(5):509–14. doi: 10.18782/2320-7051.5876

[13] Monteiro SN, Satyanarayana KG, Ferreira AS, Nascimento DCO, Lopes FPD, Silva ILA, et al. Selection of high strength natural fibers. Rev Mater. 2010;15(4):488–505. doi: 10.1590/S1517-70762010000400002

[14] Thwe MM, Liao K. Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. Compos Sci Technol. 2003;63(3–4):375–87. doi: 10.1016/S0266-3538(02)00225-7

[15] Yan L, Chouw N, Jayaraman K. Flax fibre and its composites - A review. Compos Part B Eng. 2014;56:296–317. doi: 10.1016/j.compositesb.2013.08.014

[16] Jayan JS, Appukuttan S, Wilson R, Joseph K, George G, Oksman K. An introduction to fiber reinforced composite materials. Fiber Reinforced Composites. Elsevier Ltd.; 2021. 1–24 p. doi: 10.1016/b978-0-12-821090-1.00025-9

[17] Faruk O, Bledzki AK, Fink HP, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. Prog Polym Sci. 2012;37(11):1552–96. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003

[18] Wambua P, Ivens J, Verpoest I. Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? Compos Sci Technol. 2003;63(9):1259–64. doi: 10.1016/S0266-3538(03)00096-4

[19] Preisner M, Wojtasik W, Kulma A, Zuk M, Szopa J. Flax fiber 1. In 2014.

[20] Ho MP, Wang H, Lee JH, Ho CK, Lau KT, Leng J, et al. Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. Compos Part B Eng. 2012;43(8):3549–62. doi: 10.1016/j.compositesb.2011.10.001

[21] Schellbach SL, Monteiro SN, Drelich JW. A novel method for contact angle measurements on natural fibers. Mater Lett. 2016;164(December):599–604. doi: 10.1016/j.matlet.2015.11.039

[22] Bergeret A. Surface treatments in fiber-reinforced composites. Fiber Reinforced Composites. Elsevier Ltd.; 2021. 47–81 p. doi: 10.1016/b978-0-12-821090-1.00020-x

[23] Baley C, Bourmaud A, Davies P. Eighty years of composites reinforced by flax fibres: A historical review. Compos Part A Appl Sci Manuf. 2021;144:106333. doi: 10.1016/j.compositesa.2021.106333

[24] Álvarez C, Reyes-Sosa FM, Díez B. Enzymatic hydrolysis of biomass from wood. Microb Biotechnol. 2016;9(2):149–56. doi: 10.1111/1751-7915.12346

[25] Yamada K, Citterio D. Paper-Based Microfluidics for Point-of-Care Medical Diagnostics. Bioanal 7. 2019;353–82. doi: 10.1007/978-981-13-6229-3_13

[26] Nishat S, Jafry AT, Martinez AW, Awan FR. Paper-based microfluidics: Simplified fabrication and assay methods. Sensors Actuators, B Chem. 2021;336:129681. doi: 10.1016/j.snb.2021.129681

[27] Herrera-Franco PJ, Valadez-González A. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. Compos Part A Appl Sci Manuf. 2004;35(3):339–45. doi: 10.1016/j.compositesa.2003.09.012

[28] Wong L. Microfluidics Lateral Flow Test and Pregnancy Test Kit -Fundamentals What is a microfluidic device? In.

[29] Patari S, Mahapatra PS. Liquid wicking in a paper strip: An experimental and numerical study. ACS Omega. 2020;5(36):22931–9. doi: 10.1021/acsomega.0c02407

[30] Kar S, Das SS, Laha S, Chakraborty S. Microfluidics on Porous Substrates Mediated by Capillarity-Driven Transport. Ind Eng Chem Res. 2020;59(9):3644–54. doi: 10.1021/acs.iecr.9b04772

[31] Altundemir S, Uguz AK, Ulgen K. A review on wax printed microfluidic paper-based devices for international health. Biomicrofluidics. 2017;11(4). doi: 10.1063/1.4991504

[32] Samantarai SP. Tribological behaviour of rice husk reinforced polymer matrix composite. 2014.

[33] Koronis G, Silva A, Fontul M. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. Compos Part B Eng. 2013;44(1):120–7. doi: 10.1016/j.compositesb.2012.07.004

[34] Manaia JP, Manaia AT, Rodriges L. Industrial hemp fibers: An overview. Fibers. 2019;7(12):1–16. doi: 10.3390/?b7120106

[35] Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. Compos Part B Eng. 2012;43(7):2883–92. doi: 10.1016/j.compositesb.2012.04.053

[36] Talley LD, Pickard GL, Emery WJ, Swift JH. Physical Properties of Seawater. In: Descriptive Physical Oceanography. 2011. p. 29–65. doi: 10.1016/b978-0-7506-4552-2.10003-4

[37] Brown WS. 5. Physical Properties of Seawater. In: Springer Handbook of Ocean Engineering. 2016. p. 101–10. doi: 10.1007/978-3-319-16649-0_5

[38] Van De Velde K, Baetens E. Thermal and mechanical properties of flax fibres as potential composite reinforcement. Macromol Mater Eng. 2001;286(6):342–9. doi: 10.1002/1439-2054(20010601)286:6<342::AID-MAME342>3.0.CO;2-P

[39] Gassan J, Bledzki AK. Thermal degradation of flax and jute fibers. J Appl Polym Sci. 2001;82(6):1417–22. doi: 10.1002/app.1979

[40] Pickering KL, Li Y, Farrell RL. Fungal and alkali interfacial modification of hemp fibre reinforced composites. Key Eng Mater. 2007;334-335 I(1):493–6. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.334-335.493

[41] (HRB) CSR. Rules for the Classification of Ships, Part 24 - Non-metallic materials. 2009;385(0).

[42] Haramina T, Žužić M, Zechner J, Živoder M. EFFECT OF FIBER TREATMENT WITH NaOH SOLUTION ON MECHANICAL PROPERTIES OF FLAX FABRIC/EPOXY COMPOSITES FOR MARINE APPLICATION.

[43] Živoder M. Mehanička svojstva epoksidne smole ojačane lanenim vlaknima. University of Zagreb; 2021.

[44] Mlinarić D. Utjecaj naknadnog očvršćivanja i slane vode na mehanička svojstva epoksidne smole ojačane lanenim vlaknima. 2021.

[45] Three Point Bend Testing using a Texture Analyser – Calculating Fundamental Parameters. In. Zadnje pregledano 30.6.2021.