

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Jelena Vidoš

**VREDNOVANJE KVALITETE ADHEZIJE IZMEĐU MATRICE I CELULOZNIH OJAČALA U
BIOKOMPOZITNIM MATERIJALIMA**

Zagreb, 2015

Ovaj rad je izrađen u Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Antonete Tomljenović, i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2014./2015.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Opći i specifični ciljevi rada	2
2. O BIOKOMPOZITNIM MATERIJALIMA	4
2.1. Vlakna kao ojačalo polimernih kompozita	5
2.1.1. Celulozna vlakna	7
2.1.2. Vlakna lana i konoplje	9
2.1.3. Ojačala iz vlakana lana i konoplje	15
2.2. Polimerna matrica i priprava biokompozita	19
2.3. Kvaliteta adhezije između polimerne matrice i ojačala	24
2.3.1. Metode za karakterizaciju	28
3. MATERIJALI I METODE	34
3.1. Primijenjeni materijali	34
3.1.1. Pređe	35
3.1.2. Smole i dodaci	45
3.2. Metodika ispitivanja	49
3.2.1. Priprema uzoraka za ispitivanje	49
3.2.2. Mikroskopiranje pomoću optičkog mikroskopa	52
4. REZULTATI I RASPRAVA	57
4.1. Utjecaj vrste pređe i vrste smole na oblik kapi i njezinu adsorpciju	57
4.2. Utjecaj koncentracije katalizatora na oblik kapi	77
4.3. Utjecaj dodatka bojila na oblik kapi i vrijeme skrtnjavanja	82
5. ZAKLJUČCI	84
6. ZAHVALA	85
7. LITERATURA	86
SAŽETAK	89
SUMMARY	90
ŽIVOTOPIS	91

1. UVOD

Iako se tijekom zadnjih 10 godina potrošnja prirodnih celuloznih vlakana za ojačanje kompozita s polimernom matricom utrostručila, tako ojačani kompoziti čine samo 1,9 % od 2,4 milijuna tona vlaknima ojačanih kompozita na tržištu Europske Unije. Više od 95% komercijalno primjenjivih kompozita ojačanih celuloznim vlaknima se u EU koristi u autoindustriji i to uz 65 % -tni udio lanenih i 10 % -tni udio konopljinih vlakana u ukupnoj proizvodnji, a izrađuje uglavnom kompresijskim prešanjem plastomera. Iako je danas primjena polimernih kompozita ojačanih ugljikovim vlaknima na istoj razini kao i onih ojačanih celuloznim stabličnim vlaknima, na tržištu gotovo 65% vlaknima ojačanih kompozita s polimernom matricom čine kompoziti poliesterske matrice ojačane staklenim vlaknima. Činjenica, da bi se zamjenom 50 % staklenih vlakana s prirodnim vlaknima u kompozitnim materijalima za automobilsku industriju Sjeverne Amerike emisija ugljikovog dioksida smanjila za 3,07 milijuna tona (4,3 % sveukupne industrijske emisije u USA) kao i potrošnja sirove nafte za 1,19 milijuna m³ (1,0 % ukupne potrošnje u Kanadi) ukazuje na opravdanost istraživanja veza uz celuloznim vlaknima ojačane biokompozitne materijale.

Stoga, primjena biokompozita, ojačanih prirodnim celuloznim vlaknima, kao alternative općeprihvaćenim polimernim kompozitnim materijalima ojačanim anorganskim vlaknima - staklenim, metalnim ili ugljikovim, predstavlja značajan doprinos brizi za okoliš. Implementacijom smjernica održivog razvoja u eko-dizajniranje i ulaganjem u istraživanje novih mogućnosti primjene biorazgradljivih i oporabljivih celuloznih vlakana iz domaćih izvora za izradu biokompozitnih materijala, osiguravaju se preduvjeti za razvoj novih proizvoda dodane vrijednosti.

S obzirom na činjenicu da su lan i konoplja biljke koje tradicionalno dobro uspijevaju na području Europe, valja istaći i nastojanja za revitalizacijom uzgoja lana i konoplje u Hrvatskoj i zemljama okruženja. Pritom se, osim u uzgoj predivog lana, dosta ulaže i u uzgoj sjemenskog lana i konoplje, veoma cijenjenih sirovina za dobivanje ulja visokih nutritivnih vrijednosti. Smjernice istraživanja ukazuju na to da će u budućnosti uzgoj lana kao i konoplje većma biti orijentiran proizvodnji ulja, pri čemu će odabir kultivara biljke biti predodređen čim većem prinosu sjemena. Kako se zbog iznimne otpornosti na vlačna opterećenja i relativno male specifične gustoće, za ojačanje polimernih kompozita najčešće koriste tehnička vlakna iz stabljike predivog lana i konoplje, postavlja se pitanje primjenjivosti vlakana dobivenih iz stabljika sjemenskog lana koje se u Hrvatskoj u

pravilu neiskorištene odbacuju odn. zbrinjavaju zaoravanjem ili spaljivanjem. Zbog ograničenja vezanih uz važeću zakonsku legislativu, neiskorištene stabljike industrijske konoplje se u Hrvatskoj nažalost zbrinjavaju na jednak način.

Mehanička svojstva vlaknima ojačanih kompozita se mijenjaju ovisno o vrsti i svojstvima gradbenih komponenti, o usmjerenosti vlakana, načinu ojačanja matrice te kvaliteti adhezije između matrice i ojačala. Kvaliteta granične površine / međusloja kod primjene celuloznih vlakana (sa svojstvom visoke apsorpcije vlage te s tim u vezi i nekompatibilnosti s hidrofobnom matricom) najčešće se ispituje utvrđivanjem međuslojne smične čvrstoće kompozita ili čvrstoće površinskog prijanjanja polimera na pojedinačnim vlaknima. U svrhu ocjene adhezije i kompatibilnosti komponenti u polimernim kompozitima (matrice i ojačala) također se utvrđuje kontakni kut skrutnute mikrokapljice smole na pojedinačnim vlaknima.

Uz činjenice da se za ojačanje polimernih kompozita veće čvrstoće uglavnom koriste celulozna ojačala tkana iz roving pređe (visokoorijentirane pređe iz paraleliziranih vlakna) i predenih pređa te da je pregledom literature utvrđena nedostatnost metoda za vrednovanje kvalitete granične površine međusloja polimerne matrice i celuloznih supstrata u obliku pređe, kao i potreba razvoja metodike nedestruktivnog ispitivanja na čim manjim uzorcima prije izrade kompozitnih materijala, u radu je provedeno vrednovanje kompatibilnosti komponenti za izradu polimernih biokompozitnih materijala ojačanih celuloznim vlaknima kroz razvoj metodike za ocjenu kvalitete adhezije između matrice i pređa za izradu tkanih ojačala.

1.1. Opći i specifični ciljevi rada

Cilj ovog rada je na odabranim uzorcima laboratorijski priređenih visokoorijentiranih pređa iz vlakana predivog i sjemenskog lana te konoplje iz domaćih izvora izrađenih po uzoru na roving pređu iz staklenih vlakana, kao i uzorcima predenih pređa različite konstrukcije iz vlakana lana i konoplje, a s obzirom i na opravdanost istraživanja zamjene staklenih vlakna u kompozitnim materijalima s poliesterskom matricom, vrednovati kvalitetu adhezije između matrice i odabranih celuloznih ojačala kroz:

- razvoj metode temeljene na računalnoj analizi mikroskopske slike, a zasnovanoj na analizi oblika, mjerenju dimenzija i kontaktnog kuta skrutnute kapi nezasićene poliesterske smole (različitih viskoznosti) definiranog volumena aplicirane na uzorke predenih i visoko orijentiranih pređa iz lana i konoplje.

Kako je predmet ovog istraživanja ocjena kompatibilnosti polimerne matrice i celuloznih ojačala, a kao razlog nedostatne kvalitete granične površine se uglavnom navodi neodgovarajuća polarnost i napetost površine dvije komponente (polimera i vlakana) cilj rada je i :

- analizirati utjecaj konstrukcije pređe, vrste i duljine vlakana od kojih je izrađena te vrste iviskoznosti primijenjene smole na adsorpciju polimera i oblik skrutnute kapi ,
- analizirati utjecaj koncentracije otvrdnjivača i dodatka bojila u smolu na oblik kapi i vrijeme skrutnjavanja.

Znajući da na mikrostrukturu celuloznih ojačala utječe kompaktnost vlakana u pređi, finoća i jednolikost poprečnog presjeka pređe, kompaktnost pređe te jednolikost raspodjele i orijentacija vlakna u tkanoj strukturi:

- na temelju dobivenih rezultata analizirati primjenjivost metode za različite celulozne supstrate.

2. O BOKOMPOZITNIM MATERIJALIMA

Kompozitni materijali ili ukratko kompoziti, materijali su dobiveni umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala bitno različitih fizikalnih ili kemijskih svojstava, s ciljem dobivanja materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. Na taj način može se utjecati na poboljšanje i promjenu npr. krutosti, čvrstoće i mase materijala, otpornosti na djelovanje viših temperatura, kemijske otpornosti (antikorozivnosti), tvrdoće ili vodljivosti (električne i toplinske).

Uobičajeno je kompozit izgrađen iz *ojačala* (eng. *reinforcement*) i *matrice* (eng. *matrix*) u koju je uložena. Prema vrsti primijenjene matrice kompozitne materijale možemo podijeliti na 3 temeljne skupine:

- metalne kompozite,
- keramičke kompozite i
- polimerne kompozite.

Za izradu polimernih kompozitnih materijala najčešće se kao matrica primjenjuju polimeri na osnovi naftnih derivata:

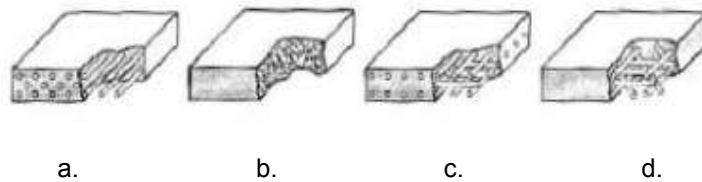
1. *Duromeri* (eng. *thermosetts*) - termostabilne smole i polimeri kao što su npr. nezasićene poliesterske smole, fenolne smole, epoksi smole i guma te
2. *Plastomeri* (eng. *thermoplastic polymers*) - termoplastični polimeri kao što su npr. polietilen, polipropilen, polivinil klorid, polietilen oksid.

Kako su u današnje vrijeme ekologija i briga za okoliš u središtu interesa, sve više se ulaže u razvoj polimernih kompozita kod kojih se kao matrica primjenjuju potpuno biorazgradivi polimeri dobiveni iz prirodnih izvora tzv. biopolimeri kao što su npr.: poliaktidna kiselina (PLA), polihidroksibutirat (PHB), škrob, celuloza ili smole na bazi palminog ulja. Uobičajeno je polimerne kompozite izrađene iz polimera na osnovi naftnih derivata, a ojačane prirodnim (celuloznim) vlaknima nazivati *eko-* ili *bio-kompozitima*, a kompozite izrađene iz biopolimera ojačanih prirodnim vlaknima *zelenim-* ili *bio-kompozitima*.

Ojačala polimernih kompozita se na temelju dimenzijskih karakteristika i strukture mogu podijeliti na: tkana ojačala, kontinuirana filamentna vlakna i pređe te kratka (vlasasta) vlakna i čestice; dok se na temelju morfoloških karakteristika (veličine) dijele na makro-, mikro- ili nano-ojačala. Za većinu konvencionalnih kompozitnih polimernih materijala primjenjuju se makro- ojačala u obliku tkanih i netkanih struktura, pređe ili filamentnih vlakana te mikro-ojačala uz primjenu kratkih vlakana [1].

Usmjerenost vlakana ojačala je također veoma bitna i utječe na svojstva kompozita (slika 1.).

U slučaju jednosmjernog (istosmjernog) ojačanja svojstva kompozita mogu biti vrlo anizotropna i to na način da su kompoziti u smjeru ojačanja visoke čvrstoće, a okomito na njega značajno niže. Izotropnija svojstva susreću se kod kompozita ojačanih slučajno usmjerenim kratkim vlaknima ili tkanim ojačalima jednakih karakteristika u smjeru osnove i potke [1, 2].



Slika 1. Različiti načini usmjerenosti vlakana ojačala: a) Istosmjerno (jednosmjerno) ojačan kompozit, b) kompozit ojačan slučajno usmjerenim kratkim vlaknima, c) dvosmjerno ojačan kompozit, d) višesmjerno ojačan kompozit [2]

Ojačalo u *nanokompozitnim* materijalima ima najmanje jednu dimenziju uobičajeno manju od 100 nm. Dodatak nano-ojačala poboljšava svojstva kompozita ponajprije zahvaljujući velikoj specifičnoj površini ojačala [1].

2.1. Vlakna kao ojačalo polimernih kompozita

Polimerni kompoziti se najčešće ojačavaju anorganskim sintetskim vlaknima - staklenim, ugljikovim ili aramidnim vlaknima. Primjena biokompozita, ojačanih prirodnim celuloznim biljnim vlaknima, kao alternative općeprihvaćenim kompozitnim materijalima ojačanim anorganskim vlaknima predstavlja značajan doprinos brizi za okoliš. Iako se tijekom zadnjih 10 godina potrošnja celuloznih vlakana za ojačanje kompozita s polimernom matricom utrostručila, tako ojačani kompoziti čine samo 1,9 % od 2,4 miliona tona vlaknima ojačanih kompozita na tržištu Europske Unije. Iako je danas primjena polimernih kompozita ojačanih ugljikovim vlaknima na istoj razini kao i onih ojačanih celuloznim vlaknima, na tržištu gotovo 65% vlaknima ojačanih kompozita s polimernom matricom čine kompoziti poliesterske matrice ojačane staklenim vlaknima.

Staklena vlakna su vlakna promjera manjeg od 40 μm , dobivena postupcima ispredanja iz taline različitih vrsta stakla određene fizikalno-kemijske građe i svojstava. Oznaka E-staklo primarno upućuje na veliki električni otpor, međutim kemijski sastav tog stakla

osigurava optimalna svojstva vlakana za širok spektar primjena te se oko 90% ukupne količine staklenih filamenata proizvodi iz te vrste vlakana. Od filamenata promjera 7- 27 μm pretežito se izrađuje neuvijena multifilamentna pređa (tzv. roving) za ojačanje kompozita. Visoke su čvrstoće, jednolikosti svojstava i dostupna u potrebnoj duljini i finoći, ali su mogućnosti njihove uporabe ograničene.

Visoki gradbeni udio native celuloze u primjerice stabljičnim vlaknima - lanenim, vlaknima konoplje i jute, od 60 do 80 % (savojne čvrstoće 138 GP-a i vlačne čvrstoće veće od 2 GP-a) te dodatne ekonomske, tehničke i ekološke prednosti u usporedbi sa staklenim i ugljikovim vlaknima (tablica 1) ukazuju na opravdanost istraživanja njihove zamjene u polimernim kompozitnim materijalima [3, 4].

Tablica 1. Usporedba svojstava biljnih i anorganskih vlakana [5]

Svojstva	Biljna vlakna	Staklena vlakna	Ugljikova vlakna
Ekonomska			
Godišnja proizvodnja (tona)	31000000	4000000	55000
Primjena za kompozite u EU (tona)	Prosječna (~60000)	Visoka (6000000)	Niska (15000)
Cijena (£ /kg)	Niska (~0,5-1,5)	Niska (~1,3-20,0)	Visoka (>12,0)
Tehnička			
Gustoća (g/cm^3)	Niska (~1,35-1,55)	Visoka (2,50-2,70)	Niska (1,70-2,20)
Savojna čvrstoća (GPa)	Prosječna (~30-80)	Prosječna (70-85)	Visoka (150-500)
Vlačna čvrstoća (GPa)	Niska (~0,4-1,5)	Prosječna (2,0-3,7)	Visoka (1,3-6,3)
Prekidna istezljivost (%)	Niska (~1,4-3,2)	Visoka (2,5-5,3)	Niska (0,3-2,2)
Specifična savojna čvrstoća (GPa/gcm^{-3})	Prosječna (~20-60)	Niska (27-34)	Visoka (68-290)
Specifična vlačna čvrstoća (GPa/gcm^{-3})	Prosječna (~0,3-1,1)	Prosječna (0,7-1,5)	Visoka (0,6-3,7)
Trošenje strojnih dijelova	Ne	Da	Da
Ekološka			
Potrošnja energije/ kg vlakana (MJ)	Niska (4-15)	Prosječna (30-50)	Visoka (>130)
Obnovljivi izvor	Da	Ne	Ne
Oporabljivost	Da	Djelomična	Djelomična
Biorazgradivost	Da	Ne	Ne
Štetnost/toksičnost (nakon inhalacije)	Ne	Da	Da

Zbog svoje niske gustoće (oko 1,5 g/cm³) biljna (celulozna) vlakna omogućuju smanjenje mase kompozitnih materijala. Biljna vlakna su netoksična, biorazgradiva, oporabljiva te s tim u vezi ekološki prihvatljiva, lako dostupna jer se dobivaju iz obnovljivih izvora, a time i ekonomičnija te otporna na vlačna opterećenja. U tablici 2 dan je usporedni prikaz mehaničkih svojstava celuloznih stabljičnih i anorganskih vlakana. Vijek trajanja prirodnih vlakana je kraći od vijeka trajanja anorganskih vlakana. Valja istaći i nedostatke celuloznih vlakana – neotpornost na djelovanje viših temperatura, kao i veću higroskopnost i hidrofilitnost, odnosno sposobnost apsorpcije vlage i vode što utječe na dimenzijsku stabilnost i kvalitetu adhezije između matrice i ojačala [3, 4, 6].

Tablica 2. Usporedba mehaničkih svojstava celuloznih-stabljičnih i anorganskih umjetnih vlakana [3, 6-9]

Vlakna	Gustoća (g/cm ³)	Prekidna istežljivost (%)	Vlačna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)
Lanena	1,45	0,2 – 3,2	345 - 1500	27,6 – 80,0
Konopljina	1,48	2,0 -4,0	550 - 900	70,0
Jutina	1,44	1,5 – 1,8	393 - 773	10,0 -30,0
Kenafova	1,30	2,7	427 - 519	23,1 – 27,1
Ramijna	1,50	2,0 – 3,8	220 - 938	44,0 – 128,0
E-staklena	2,55	2,5	3400	73,0
Ugljikova	1,78	1,4 – 1,8	3400 - 4800	240,0 – 425,0

2.1.1. Celulozna vlakna

Postoji veliki broj celuloznih vlakana koja se mogu primijeniti za ojačanje polimernih biokompozita, a s obzirom na dio biljke iz kojeg se dobivaju možemo ih podijeliti na: vlakna iz stabljike (npr. lana, konoplje, jute, kenafa, ramije ili koprive), vlakna iz lista (npr. sisala, palme, henekena, palmi te biljke ananasa i banane), sjemenska vlakna (pamuk, kapok), vlakna iz ploda (npr. kokosa), vlakna trava i trstika (primjerice bambusa, trske, riže, pšenice, kukuruza) i ostala vlakna (uključujući drvena vlakna). Vlačna svojstva celuloznih vlakana se nalaze u sljedećem odnosu: stabljična vlakna > lisna vlakna > sjemenska vlakna, te se s tim u vezi zbog iznimne otpornosti na vlačna opterećenja ali i dostupnosti, vlakna lana, konoplje, kenafa i sisala najčešće koriste za ojačanje biokompozita. Valja naglasiti da se drvena vlakna i vlakna pamuka primjenjuju kao punila

polimernih materijala, no nemaju funkciju ojačanja polimera zbog male duljine vlakana ili čestica.

Stabljična vlakna osiguravaju krutost i čvrstoću stabljike biljke, a zbog dobrih mehaničkih svojstava koja proizlaze iz kemijskog sastava i strukture vlakna, se smatraju najprikladnijim za ojačanje kompozitnih materijala. Uobičajeno su poželjna vlakna s visokim udjelom kristalinične celuloze, malog nagiba celuloznih mikrofibrila u sekundarnoj stjenki vlakana te veće specifične površine. Biljna vlakna se po svojoj građi mogu smatrati kompozitima jer je stanična stjenka elementarnih vlakana izgrađena iz amorfne matrice (lignin-celuloza) ojačane mikrofibrilima kristalinične celuloze. Uz celulozu biljna vlakna sadrže hemicelulozu i lignin, a udio tri temeljna polimera je različit i ovisi o vrsti vlakana. Lignini s celulozom, posebice starenjem biljke, tvore čvrstu i žilavu građu staničnih stjenki čime se povećava otpornost vlakna na vlak, ali im se smanjuje elastičnost. Vlakna sadrže i manji udio pektina, voskova i masnoća, minerala i vodotopljivih tvari koje utječu na smanjenje kvalitete granične površine te s tim u vezi i adhezije između celuloznih vlakana i matrice, što može dovesti do nastanka mikropukotina u kompozitu [4, 10, 11]. U tablici 3 dan je prikaz kemijskog sastava nekih stabljičnih celuloznih vlakana.

Tablica 3. *Kemijski sastav stabljičnih vlakana* [3, 10, 11]

Vrsta vlakana	Celuloza (%)	DP celuloze	Hemi-celuloza (%)	Lignin (%)	Pektin (%)	Vosak i masti (%)	Minerali i pepeo (%)	Voda (%)
Lan, predivi	64,1-71,9	2500	18,6-20,6	2,0-2,2	1,8-2,3	1,7	1-2	8-12
Lan, sjemenski	43-47	-	24-26	21-23	-	-	5	-
Kudjelja	70,2-74,4	2200	17,9-22,4	3,7-5,7	0,9	0,8	0,8	6-12
Juta	61-71,5	1900	13,6-20,4	11,8-13	0,2	0,5	0,5-2	12-13

2.1.2. Vlakna lana i konoplje

Lan i konoplja su biljke koje tradicionalno dobro uspijevaju na području Europe (slika 2.).



a)

b)

Slika 2. Polja stabljičnih biljaka u Europi : a) lan, b) konoplja

Lan se ubraja među najstarije biljke na svijetu, a u Europi se uzgajao u daleko predkršćansko doba. Značenje lanenog vlakna kao tekstilne sirovine bilo je veliko i tijekom novije povijesti sve do konca Drugog svjetskog rata. Od tog vremena proizvodnja lanenih vlakana diljem svijeta znatno opada i danas iznosi svega 600 000 t, što daje učešće od oko 2,3 % u skupini prirodnih vlakana, odn. oko 1,12 % u ukupnoj proizvodnji vlakana. U novije vrijeme u svijetu su očita nastojanja za revitalizacijom uzgoja lana u svrhu dobivanja vlakana. Danas se na najvećim površinama uzgaja lan na području bivšeg SSSR-a (oko 80 % svjetske proizvodnje). Oko 8,6 % površina pod lanom nalazi se u Zapadnoj Europi (Francuska, Belgija), a ostatak otpada na druge zemlje svijeta. 80% svjetske proizvodnje grebenanog lana otpada na Europu, a Francuska je glavni izvoznik. 10000 tvrtki iz 14 zemalja Europske unije uključeno je u industriju prerade lana te danas u Europi uzgoj lana ima posebno važnu ulogu u poljoprivrednoj industriji. Popularnost lana kao tekstilne sirovine u novije vrijeme se povećava te pored uobičajene primjene lana u odjevne svrhe, u novije vrijeme tehnička lanena vlakna postaju veoma cijenjena sirovina u području proizvodnje tehničkog tekstila, a posebice bio-kompozitnih i eko-građevinskih materijala. U Hrvatskoj i Sloveniji se, uz značajan doprinos sveučilišnih djelatnika, revitalizira uzgoj i proizvodnja predivog, ali i sjemenskog lana – veoma cijenjene sirovine za dobivanje lanenog ulja visokih nutritivnih vrijednosti. Smjernice istraživanja ukazuju na to da će u budućnosti uzgoj lana većma biti orijentiran proizvodnji ulja, pri čemu će odabir kultivara biljke biti predodređen čim većem prinosu sjemena.

Lanena vlakna pripadaju skupini prirodnih celuloznih vlakana, a dobivaju se iz stabljike jednogodišnje biljke običnog ili plavog lana (*Linum usitatissimum* L.). Rod *Linum* obuhvaća više od 200 vrsta, neke od njih uzgajaju se s ciljem dobivanja sjemenki za preradu u laneno ulje (sjemenski ili uljni lan), a za dobivanje vlakana uzgaja se predivi

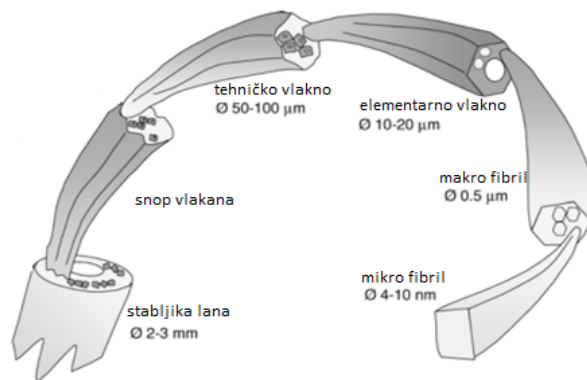
lan. Lanena vlakna se mogu dobiti i iz ostataka stabljika sjemenskog lana nakon prikupljanja sjemena.

Komercijalno dostupna lanena vlakna se dijele u dvije skupine: duga vlakna za visokovrijedne lanene proizvode i kučinu - kratka vlakna koja nastaju kao nus produkt u proizvodnji dugih lanenih vlakana namijenjena za izradu predene pređe, ojačanja kompozitnih materijala i netkane tekstilije. Stabljike lana koje se ciljano ne uzgajaju za dobivanje visokokvalitetnih dugih vlakana se mogu prerađivati i pritom se kao proizvod dobivaju kraća vlakna prosječne kvalitete. Takova rezana kraća vlakna se koriste za izradu predenih pređa ili netkanog tekstila. Lanena vlakna dobivena iz stabljika sjemenskog lana male duljine (zbog specifičnog rezanja stabljike tijekom prikupljanja sjemena), na tržištu poznatija kao kučina, baliraju se te najčešće koriste za izradu celulozne pulpe i izradu papira.

Kako se pritom, za izradu biokompozitnih materijala uglavnom primjenjuju tehnička vlakna predivog lana, postavlja se pitanje primjenjivosti vlakana dobivenih iz stabljika sjemenskog lana koje se u pravilu u Hrvatskoj i Sloveniji neiskorištene odbacuju ili zbrinjavaju na neodgovarajući način – spaljivanjem ili zaoravanjem.

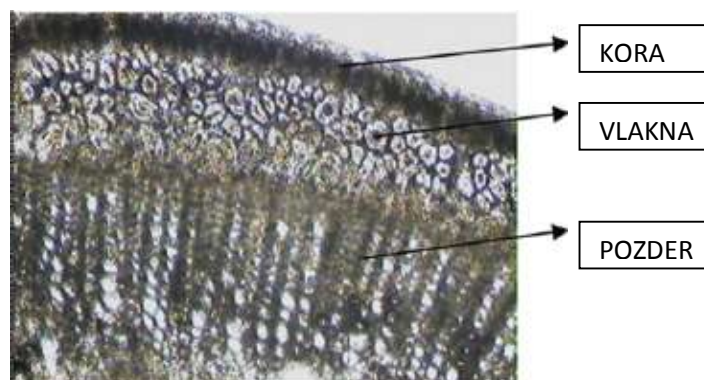
Za dobivanje vlakana najznačajnija je tehnička duljina stabljike, koja s obzirom na različite uzgojne uvjete i kultivar može iznositi 80 - 120 cm (uz debljinu stabljike oko 3 mm). Cijenjene su nerazgranate stabljike što oskudnijeg cvata kakve se dobivaju gustim sijanjem jer je tada tehnička duljina biljke veća, a time i veća duljina vlakana. Sjemenski lan karakteriziraju razgranate biljke s većim prinosom sjemena, kraćih (60 -80 cm) i debljih stabljika s manjim prinosom, uglavnom, kraćih vlakana s manjim udjelom celuloze (tablica 3).

Tehničko laneno vlakno sastavljeno je od velikog broja elementarnih vlakana (i preko 20000) koja su međusobno slijepljena unutarnjim pektinom. Visoko orijentirana fibrilarna struktura i središnjost elementarnih vlakna (slika 3.) ih čini iznimno otpornim na vlačna opterećenja, pa se ova vlakna ubrajaju u najjača prirodna vlakna.



Slika 3. Građa tehničkog vlakna izdvojenog iz stabljike [12]

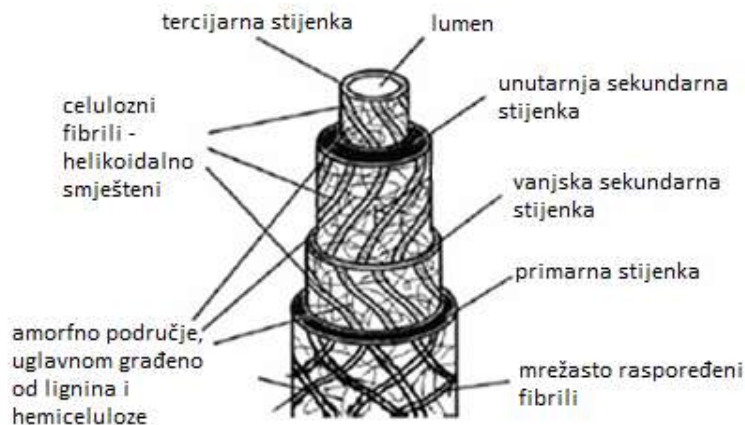
U stabljici lana su vlakna smještena u kori u snopićima, više ili manje pravilno prstenasto ovisno o vrsti biljke. Po poprečnom presjeku kore nalazi se jednoliko raspoređeno oko 40 snopića vlakana, koja se poput vrpca protežu duž cijele stabljike, a pektinom su čvrsto vezani uz *koru* (slika 4.). S vanjske strane kore nalazi se *epiderma* na čijoj je vanjskoj površini *kutikula* i sloj voska. Kutikula ima fine otvore, *puči*, koji omogućavaju prodiranje bakterija pri močenju biljke u svrhu dobivanja vlakna. Ispod kore je *kambij* (sadrži tvari potrebne za rast biljke, dijeli koru od drveta), a ispod kambija se nalazi drvenasti sloj - *pozder*. U središtu se nalazi *srž*.



Slika 4. Poprečni presjek stabljike lana (segment) [11]

Duljina vlakana može biti različita – od nekoliko desetaka cm do duljine stabljike. Elementarno laneno vlakno sadrži primarnu, sekundarnu i tercijarnu stjenku, a u središnjem dijelu je lumen (slika 5.). Vanjski sloj čini tzv. intercelularna tvar, pretežito građena od pektina koji povezuje vlakna. Vanjska primarna stjenka je tanka, a izgrađena

je od mrežasto raspoređenih fibrila. Sekundarnu stjenku čini više slojeva celuloze u kojima su celulozni fibrili helikoidalno smješteni i nagnuti pod različitim kutovima s obzirom na os vlakna. Vanjski sloj sekundarne stjenke je uvijen pod kutom od 10° , a unutarnji slojevi pod kutom od 5° u odnosu na uzdužnu os vlakna. Visoko orijentirana fibrilarna struktura i sređenost elementarnih vlakna čini lanena vlakna iznimno otpornim na vlačna opterećenja, pa se ova vlakna ubrajaju u najjača prirodna vlakna.



Slika 5. Građa elementarnog vlakna lana [11]

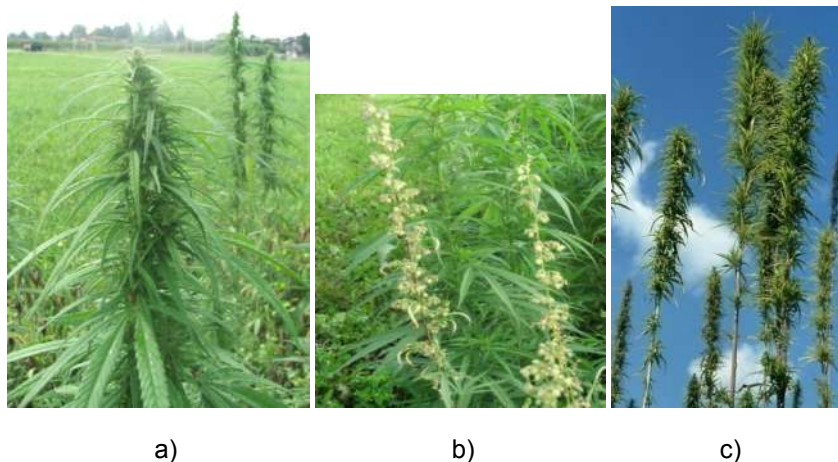
Nakon dozrijevanja biljke, stabljike se čupaju, slažu u snopove, odstranjuje im se korijen i dio stabljike sa sjemenkama. Tehničko vlakno izolira se iz stabljike postupkom močenja (biološkim ili kemijskim) ili maceracije sa svrhom razgradnje vanjskog pektina. Biološko močenje se sastoji od niza biokemijskih procesa koji izazivaju bakterije i gljivice koje izazivaju pektinsko vrenje. Provodi se u vodi ili na rosi. Pektini nisu topljivi u vodi, ali močenjem dolazi do njihova izlučivanja iz stabljika čime se u vodi pojavljuju tvari koje stimulativno djeluju na razvoj mikroorganizama koji razvijaju enzime koji razgrađuju pektin. Nakon močenja stabljike se ispiru i suše. Suhe stabljike se podvrgavaju mehaničkim obradama - stupanju, trlenju i grebenanju, pri čemu se primjenom stupa najprije lomi odrvenjeli dio stabljike (pozder i inkrusti), potom se primjenom trlice vlakna čiste od ostataka drvenastih dijelova te grebenanjem odvajaju vlakna. Grebenanjem i češljanjem dugačka vlakna se paraleliziraju i izdvajaju u povjesmo, a kratka otpadna vlakna ostaju zamršena i nazivaju se kučina [3, 11, 13].

Konoplja se uzgaja od davnina poradi dobivanja vlakana, ali i droge – marihuane i hašiša. Pritom je bitno razlikovati industrijsku konoplju (*Cannabis sativa* L. var. *sativa*) uzgajanu zbog prinosa sjemena i stabljičnih vlakana te indijsku konoplju (*Cannabis sativa* L. var. *indica*) koja se koristi za dobivanje droge iz pupoljaka i cvjetnih vrhova ženske i hermafrodičke biljke.

Članicama Europske Unije koje su koncem 20. stoljeća dekriminalizirale industrijsku konoplju, priključila se i Slovenija, u kojoj je 1999. god. dozvoljena sjetva predivne konoplje pod zakonskim nadzorom, što je rezultiralo revitalizacijom uzgoja konoplje. Za sjetvu su dozvoljeni kultivari koji u gornjoj trećini ženske ili dvospolne biljke sadrže manje od 0,2 % psihoaktivne tvari delta-9-tetrahidrokanabinol-a (Δ^9 -THC). Pritom se industrijska konoplja uzgaja većma zbog sjemena, ali se uzgajaju isti kultivari koji su deklarirani za uzgoj vlakana. 2013. god. je industrijskom konopljom (za sjeme i ulje) u Sloveniji zasijano 250 ha, a u 2014. god. su površine povećane na oko 700 ha. U Hrvatskoj je 2014. god. zasijano oko 60 ha, ali isključivo u svrhu uzgoja sjemena zbog zakonskog ograničenja prerade stabljika za koje je propisano zbrinjavanje – zaoravanjem ili spaljivanjem.

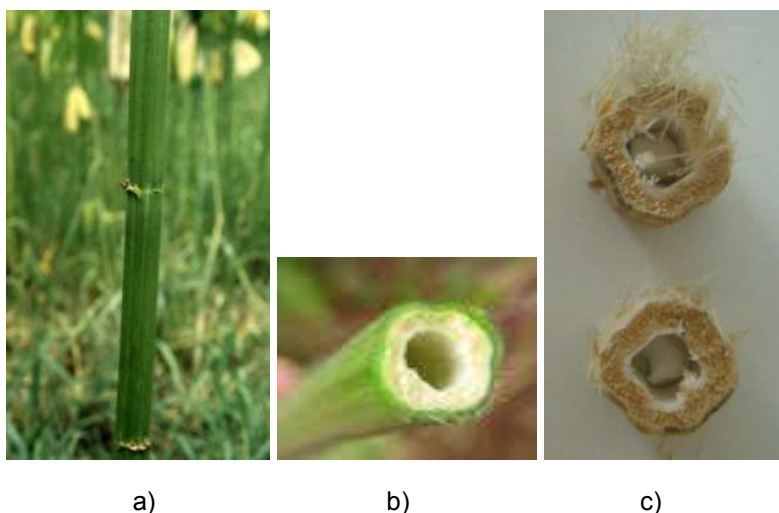
Trenutno je u svijetu industrijskom konopljom zasijano oko 70000 hektara, pri čemu su najveći uzgajivači konoplje za vlakna Kina, Sjeverna Koreja, Čile, Rusija i Ukrajina, a za sjeme Kina, Francuska, Rusija, Ukrajina i Čile. Najkvalitetnija konoplja za dobivanje vlakana danas se uzgaja u Italiji i Francuskoj. Ukupna godišnja svjetska proizvodnja vlakana konoplje je mala i procjenjuje se na oko 90000 tona, što rezultira udjelom od svega 0,15 % ukupne proizvodnje vlakana odn. 0,5 % ukupne proizvodnje prirodnih vlakana.

Konoplja je jednogodišnja dvodomna biljka - meka i čvrsta vlakna slična lanu dobivaju se od muške biljke (bjelice, bjelojke), dok se od ženske biljke (crnice, crnojke) koristi sjeme i dobivaju gruba i tvrda vlakna. U novije vrijeme sve se više usavršava uzgoj jednodomne biljke koja ima muške i ženske cvjetove (slika 6.).



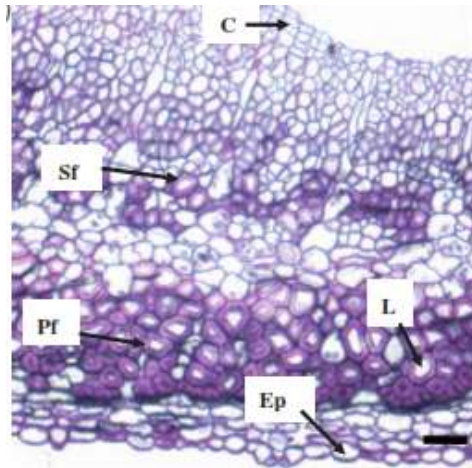
Slika 6. *Industrijska konoplja : a) ženska biljka, b) muška biljka, c) jednodomna biljka*

Nakon dozrijevanja biljke, stabljike (koje mogu biti visoke do 3,5 m i promjera do 6 cm) se beru, slažu u snopove te im se odstranjuje gornji dio sa sjemenkama. Nakon močenja (maceracije) koje se provodi u svrhu razgradnje vanjskog pektina, tehničko vlakno se izolira iz suhих stabljika mehaničkim obradama – stupanjem i grebenanjem. Konopljina vlakna moguće je izdvojiti i mehanički bez močenja, ali stabljika mora biti zelena (ne smije se osušiti). Međutim takav se postupak primjenjuje veoma rijetko (slika 7.).



Slika 7. *Stabljika industrijske konoplje: a) i b) zelena; c) suha*

U stabljici su snopići vlakana raspoređeni u više prstena po poprečnom presjeku, a najkvalitetnija vlakna se nalaze bliže središnjem dijelu stabljike (slika 8.).



Slika 8. Poprečni presjek stabljike konoplje (segment): C-kambij, L-lumen vlakna, Ep-epiderma, Sf-sekundarna stjenka vlakna, Pf- primarna stjenka vlakna [14]

Nakon grebenanja vlakna sadrže ostatke pozdera, a opip im je tvrd i grub. Finoća tehničkih vlakana ovisi o intenzitetu grebenanja, a čvrstoća o udjelu kristalinične celuloze i nagibu celuloznih fibrila u sekundarnoj stjenki elementarnih vlakana. Vanjski sloj sekundarne stjenke je uvijen pod kutom od 6° , a unutarnji slojevi pod kutom od 2° u odnosu na uzdužnu os vlakna. Osim celuloze, vlakna izgrađuju i hemiceluloza, lignin, pektin, vosak i masti, minerali i pepeo te voda (tablica 3) [3, 11, 14, 15].

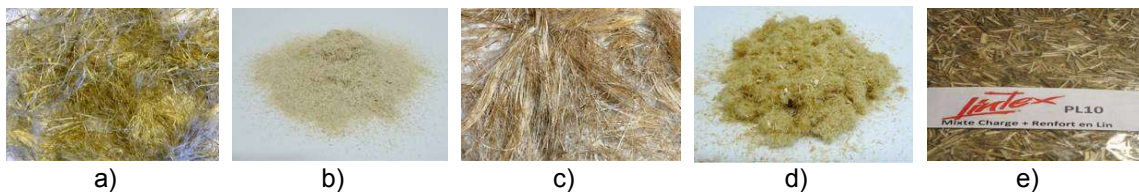
2.1.3. Ojačala iz vlakana lana i konoplje

Sva prirodna vlakna, pa tako i stabljična, i unutar istog uzorka, pokazuju visoku varijabilnost svojstva koja su uvjetovana i varijabilnostima njihove mikrostrukture. Kvaliteta vlakana je uvjetovana: uvjetima rasta i uzgoja biljke (uključujući i kultivar biljke, geografsku lokaciju, klimatske uvjete, karakteristike tla i primjenu agrotehničkih mjera - plodosmjena, obrade i pripreme tla, gnojidbe, sjetve, mjere njege i zaštite usjeva), berbom (vrijeme i način), načinom prerade stabljike i izolacije vlakana (uključujući i starost biljke, dio stabljike iz koje su izolirana, način močenja, stupanja i češljanja) i preradom vlakana. Za izradu tkanih ojačala biokompozita poželjno je koristiti čim dulja lanena vlakna, dok su za izradu netkanih ojačala, ojačanja vlaknima uz primjenu termoplastičnih matrica, primjenjiva i kraća vlakna [4].

Ojačala za izradu polimernih kompozita iz vlakana lana i konoplje mogu se podijeliti u dvije skupine: ojačala koja su izrađena samo iz lanenih vlakana (eng. *dry preforms*) i lanenih ojačala pred- impregniranih smolom koja će se koristiti za izradu kompozitnih materijala (eng. *wet preforms* ili *prepregs*). Ojačala iz lanenih vlakna i vlakana konoplje mogu biti priređena u obliku: kratkih vlakna, predene pređe ili češće visoko orijentirane pređe iz paralelnih vlakana odnosno roving pređe, netkanih ojačala (mat) i tkanih ojačala – istosmjerno orijentirana ojačala (UD), dvosmjerno orijentirana ojačala (2D) i višesmjerno orijentirana ojačala. Uz primjenu ovih ojačala matrica se dodaje tijekom proizvodnje kompozitnih materijala.

Predimpregnirana ojačala se mogu podijeliti na: polimerni granulat s dispergiranim kratkim vlaknima (eng. *compound*) te prepreg predimpregniran s matricom plastomera ili duromera (eng. *thermoplastic (TP) and thermoset (TS) prepregs*) priređenih u oblik pređe, netkanih ili tkanih struktura. Tijekom proizvodnje kompozita provodi se završno impregniranje istovrsnom polimernom matricom.

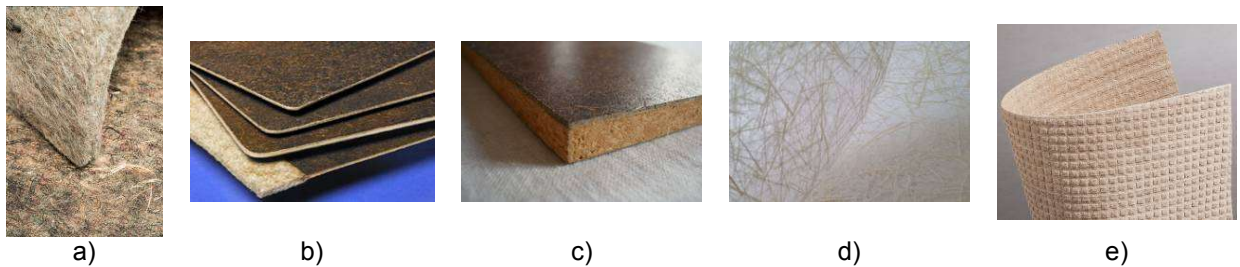
Kratka vlakna (eng. *short fibres*) (slika 9.) su vlakna rezana na određenu duljinu, a tijekom izrade kompozita se dodaju polimeru kao ojačanje. Dostupna su u različitim duljinama i različitog stupnja čistoće, a primjenjuju najčešće kod tehnika ekstrudiranja i injekcijskog oblikovanja. Vlakna se mogu i usitnjavati na veoma male duljine što rezultira ojačalom sličnom prahu koje se može koristiti kao punilo pri izradi kompozita.



Slika 9. Kratka vlakna: a) Fibra © FRD - Fibres Recherche Développement, 100% lan ili konoplja, dostupne duljine od 1 do 150 mm; b) GREEN © FRD - Recherche Développement, 100% lan ili konoplja, dostupne duljine od 150 do 200 mm; c) NATHERM © FRD - Fibres Recherche Développement, 100% lan ili konoplja, dostupne duljine od 40 do 120 mm; d) Fibra ©, FRD - Fibres Recherche Développement, 100% lan ili konoplja; e) LINTEX ©, Groupe Dehondt, 100% lan (mješavina kratkih vlakana i drvenastog ostatka) [13].

Netkana ojačala (eng. *non woven mat*) mogu biti izrađena iz vlakana ili pređa posebnim tehnikama izrade (slika 10.). Ukoliko se radi o predimpregniranom netkanom ojačalu, matrica i vlakna su međusobno povezani što navelike olakšava izradu kompozita:

plastomerna matrica se zgrije na temperaturu višu od temperature tališta i oblikuje primjenom hladne preše. Ukoliko se za ojačanje kompozita primjenjuju netkana ojačala izrađena isključivo iz lanenih vlakana najčešće se za njihovu izradu koriste RTM postupak i vakuumska infuzija .



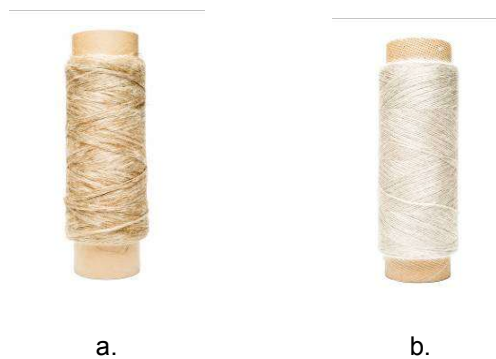
Slika 10. Netkana ojačala: a) FIBRIPLAST, Ecotechnilin, lan/reciklirani PP (polipropilen); b) FIBRIBOARD®, Ecotechnilin, netkani Aiguilleté/biosmola; c) FIBRICORK®, Ecotechnilin, lan/pluto sendvič – biosmola; d) F.R.D – Fibres Recherche Développement, 100% lan ili konoplja, plošna masa: od 50 to 2500 g/m²; e) NORAFIN, 100% lan [13]

Netkana istosmjerno ojačana predimpregnirana ojačala (eng. *unidirectional prepreg*) su ojačala izrađena od istosmjerno orijentiranih vlakana (slika 11.a). Primjeri tržišno dostupnog polimernog granulata ojačanog dispergiranim kratkim vlaknima (eng. *compound*) izrađenih uz primjenu plastomera prikazani su na slici 11. b – d. Kratka vlakna se tijekom proizvodnje dodaju u talinu polimera u postupku ekstrudiranja, pri čemu rotirajuća pužnica ravnomjerno miješa, dispergira i dodatno usitnjava vlakna. Na tržištu su dostupni proizvodi proizvedeni iz različitih matrica s različitim postotnim udjelom vlakana.



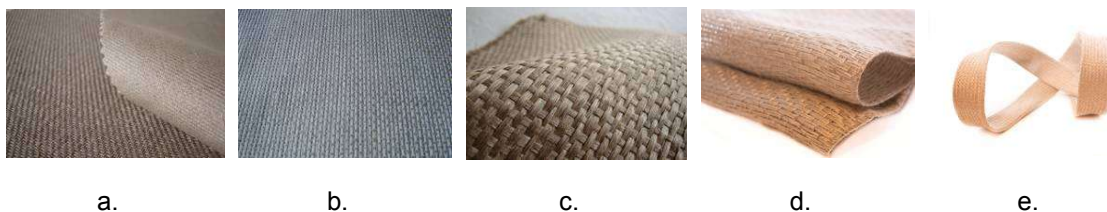
Slika 11. Netkano istosmjerno ojačano predimpregnirano ojačalo: a) PROCOTEX, UD laneni prepreg, matrica: TP i TS; Polimerni granulati ojačani kratkim vlaknima: b) LINCORE CP ©, Groupe Depestele, lan, matrica: PVC (polivinilklorid), PP (polipropilen), PLA (poliaktidna kiselina), ABS (acrylonitril butadien stiren); c) AFT PLASTURGIE, konoplja, matrica: ABS (acrylonitril butadien stiren), PVC (polivinil-klorid), PE (polietilen), PP (polipropilen); d) ECOTECHNILIN, lan, matrica: PPC (polipropilen karbonat) [13]

Roving pređe (slika 12.) su visokoorijentirane pređe iz paraleliziranih vlakana male uvojitosti ili bez uvoja (UD vrpce). Kod proizvodnje pređe iz stabljičnih vlakana se uobičajeno primjenjuje industrijski postupak suhog pređenja za predene pređe i mokrog pređenja za pripravu roving pređe. Tijekom suhog pređenja paralelizirana vlakna u obliku pramena se istežu uz istovremeno uvijanje uslijed čega nastaje predena pređa. Tijekom izrade roving pređe, mokra stabljična vlakna prolaze kroz vruću vodu, zaostali pektini se omekšavaju, a pređa oblikuje i usmjerava prolaskom između valjaka.



Slika 12. Roving pređa: a) NATTEX ROVING©, Dehondt groupe, 100% lan bez uvoja; b) Roving pređa male uvojitosti, Safilin, 100% lan [13]

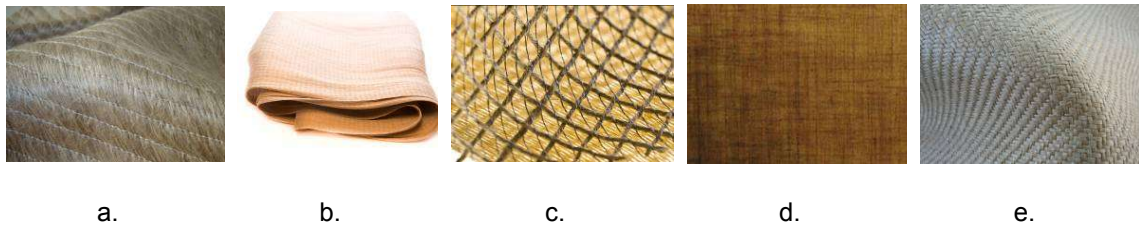
Tkana ojačala (eng. *woven reinforcing materials (fabrics)*) se dobivaju tkanjem odnosno međusobnim ispreplitanjem niti osnove i potke. Izrađuju se u različitim vezovima, a najčešće u platnenom i kepernom. Vez ojačala utječe na mehanička svojstva, ali i na stabilnost tkane konstrukcije. Inovacije u području tkanih ojačala uglavnom uključuju tkanje primjenom roving pređe. Standardna tkana ojačala s mogu podijeliti u dvije skupine: dvosmjerno orijentirana (2D) i jednosmjerno orijentirana (UD) ojačala (slika 13.).



Slika 13. Tkana ojačala: a) LIBECO LAGAE, 100% lan, 2D ili UD; b) TWINFLAX©, Dehondt groupe, 100% lan, 2D, plošna masa: od 200 do 500 g/m²; c) LINCORE©, Groupe Depestele, 100% lan, UD (0° ili 90°) ili 2D, vez: platneni vez 1/1 ili 2/2, ili keperni vez 2/2; d) AMPLITEX©, BCOMP, lan, lagana tkanina; e) AMPLITEX©, BCOMP, lan, vrpca [13]

Višesmjerno orijentirana tkana ojačala (eng. *multiaxial woven reinforcements*) (slika 14. a – c) se sastoje od više slojeva jednosmjerno orijentiranih ojačala (svaki sloj u svom smjeru) koji su spojeni finim šivanjem. Veoma bitan parametar za višesmjerno orijentirana tkana ojačala sa svojstvom ne-nabiranja (eng. *non-crimp fabric*) je broj slojeva i njihova usmjerenost te plošna masa svakog sloja.

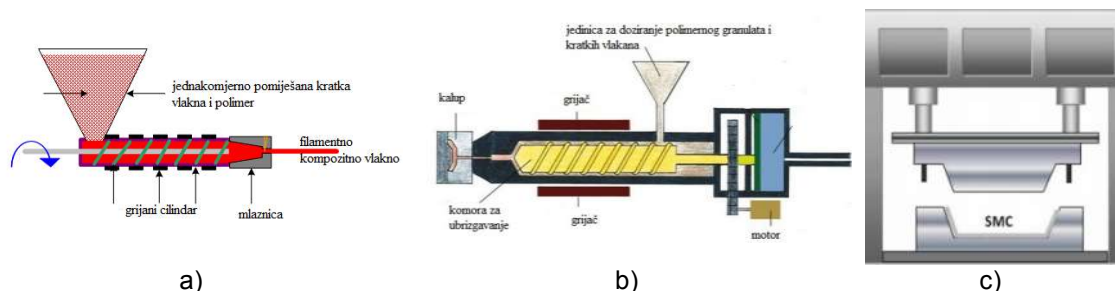
Tkana predimpregnirana ojačala (eng. *prepreg fabrics*) prikazana na slici 14. d i e su proizvedena uz dodatak matrice – duromera ili plastomera. Na tržištu je prisutno dosta tkanih ojačala izrađenih samo iz lanenih vlakna (100% lan) ili predimpregniranih tkanina [4, 13, 16].



2.2. Polimerna matrica i priprava biokompozita

Ovisno o odabiru polimerne matrice (plastomer ili duromer), načinu ojačanja celuloznim ojačalom te krajnjoj namjeni biokompozita za pripravu kompozita mogu se primijeniti različite tehnike.

Komponente celuloznim vlaknima ojačanih plastomernih kompozita se povezuju zagrijavanjem. Temperature obrade celuloznih materijala su ograničene na otprilike 200°C, jer do njihove degradacije dolazi na oko 230 °C, što ograničava vrstu plastomera koji se mogu koristiti u izradi kompozita. Kompoziti iz termoplastičnih polimera ojačani celuloznim vlaknima se najčešće dobivaju primjenom tehnika: ekstrudiranja, injekcijskog prešanja (oblikovanja) i kompresijskog prešanja (oblikovanja). Na slici 15 prikazane su aparature za pripravu ovakvih kompozita.



Slika 15. Proizvodnja polimernih kompozita uz primjenu plastomernih matrica :
a) ekstrudiranje, b) injekcijsko oblikovanje, c) kompresijsko prešanje [17]

Ekstrudiranje (eng. *extrusion*) se primjenjuje za dobivanje kompozita u obliku vlakana (najčešće rezanih na duljinu od samo nekoliko milimetara) ili polimernog granulata. U pužnom ekstruderu dolazi do ravnomjernog miješanja kratkih vlakana i polimera, a prolaskom kroz grijani cilindar do prevođenja polimera iz krutine u talinu. Prolaskom taline polimera kroz mlaznicu te naknadnim istežanjem i hlađenjem dobivaju se: filamentna vlakna definiranog poprečnog presjeka (ukoliko se primjenjuje mlaznica manjeg otvora) koja se uglavnom režu u svrhu dobivanja kraćih kompozitnih vlakana; ili polimerni granulati ojačani ravnomjerno dispergiranim celuloznim vlaknima (ukoliko se primjenjuje mlaznica većeg otvora).

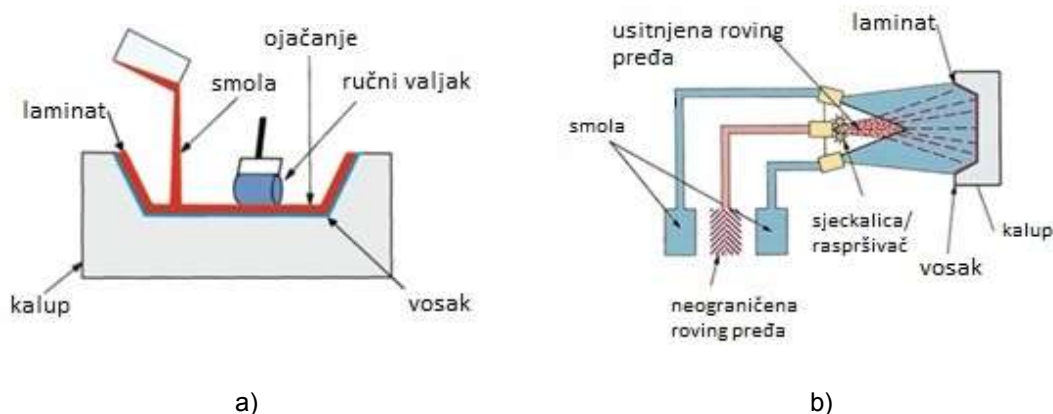
Injekcijsko oblikovanje (eng. *injection molding*) se odnosi na postupak kojim se polimerni materijal ubrizgava u zatvoreni kalup željenog oblika. Polimerni granulati ojačani ravnomjerno dispergiranim vlaknima ili mješavina polimernog granulata i kratkih vlakana se preko jedinice za doziranje uvode u komoru za ubrizgavanje u kojoj se zagrijava i prevodi u talinu te se pomoću klipa ubrizgava u kalup. Ova metoda je pogodna za proizvodnju kompozitnih oblika definiranog oblika i volumena uz relativno nisku cijenu proizvodnje. U ovom postupku je kao polimerni materijal moguće primijeniti duromere ili plastomere. Pri tom se plastomerni materijal prvo rastopi i zatim protisne u kalup u kojem se hladi i poprima zadani oblik kalupa. Ukoliko se kao polimerni materijal primjenjuje duromer potrebno ga je ubrizgati u grijani kalup gdje dolazi do polimerizacije i tvorbe zadanog oblika.

Kompresijsko prešanje (eng. *compression molding*) je jedna od najstarijih proizvodnih tehnika za izradu kompozita, a danas jedna od najprimjenjivijih tehnika za proizvodnju

velikog broja istih kompozitnih dijelova. U ovom postupku se koriste višetonske preše, pri čemu se formiranje kompozitnih dijelova odvija između dvije čelične ploče pod tlakom i visokom temperaturom, pri čemu se materijal formira prešanjem, stiješnjen između dvije zagrijane ploče kalupa. Primjena visokog tlaka omogućava proizvodnju kompozitnih dijelova s malim udjelom zračnih šupljina, a u usporedbi s postupkom injekcijskog prešanja, daje kompozite boljih fizikalnih i mehanička svojstva. Prešanjem se mogu dobiti raznoliki gotovi oblici i veličine. Ovaj proces ima visoku cijenu i nije isplativ za proizvodnju pojedinačnih dijelova [17, 18].

Mnoge tehnike originalno razvijene za izradu polimernih kompozitnih materijala primjenom duromera ojačanih staklenim vlaknima mogu se primjenjivati i kod ojačanja biljnim stabljичnim vlaknima. Za proizvodnju biokompozitnih materijala uz primjenu termoplastične matrice najčešće se primjenjuju metode ručnog polaganja slojeva u kalup pod pritiskom, ali i suvremene metode povezivanja slojevitih konstrukcija uz primjenu tehnike vakuuma. Neke od metoda pripreme su opisane u sljedećem tekstu.

Tehnika ručnog polaganja slojeva u kalup odn. ručnog laminiranja (eng. *hand layup*) i ***tehnika prskanja*** (eng. *spray-up*) su najjednostavnije tehnike izrade polimernih kompozita. Vlakna se ručno stavljaju u kalup, a smola (najčešće nezasićena poliesterska smola) se nanosi kistom ili prskanjem. Često se smola i vlasasta vlakna (rezana na definiranu duljinu) skupa nanose prskanjem na površinu kalupa. U oba slučaja se nakon nanašanja pojedinih slojeva, slojevita struktura učvršćuje (ali i uklanjaju mjehurići zraka) pomoću valjka. Na slici 16. su shematski prikazani opisani postupci. Sa svrhom pravovremene polimerizacije smole u kalupu uobičajeno je u smolu u niskoj koncentraciji dodati ubrzivač (eng. *accelerator*) i otvrdnjivač (eng. *catalyst*). Stvrdnjavanje gotovih oblika se ovisno o primijenjenoj smoli provodi na sobnoj temperaturi ili uz povišenu temperaturu u peći. Kompozitni materijali proizvedeni navedenim tehnikama su lošijih mehaničkih karakteristika i veće nejednolikost.



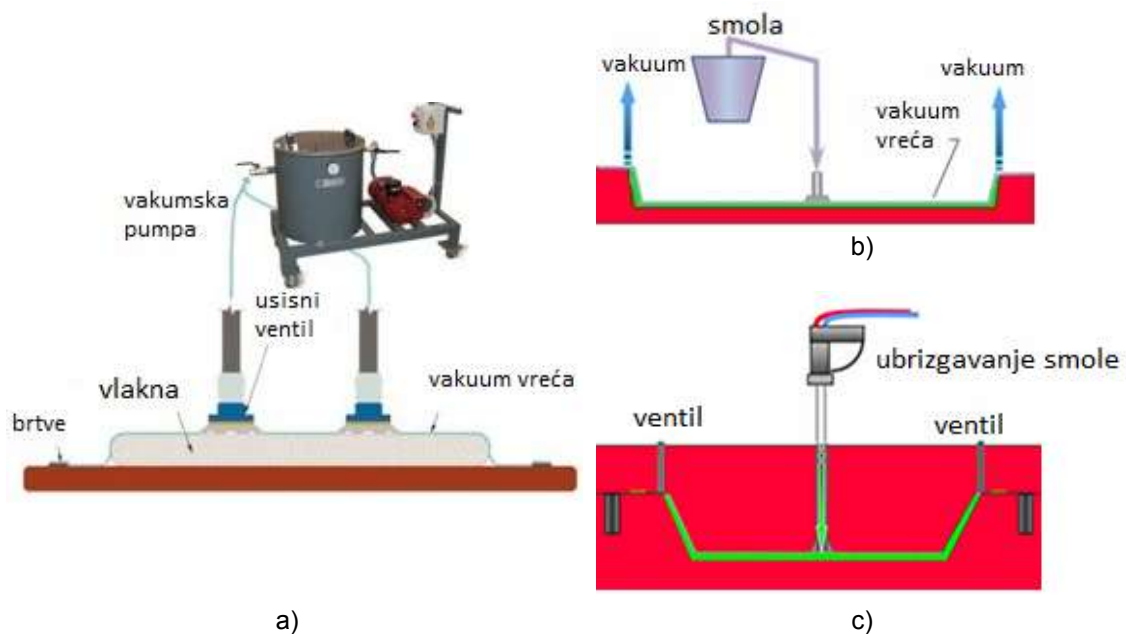
Slika 16. Proizvodnja polimernih kompozita uz primjenu duromera :
 a) ručno polaganje slojeva, b) tehnika prskanja [18]

Unaprijeđenje metode ručnog polaganja slojeva, a u smislu proizvodnje kompozita boljih i ravnomjernijih karakteristika, postiže se primjenom metode ručnog polaganja slojeva u kalup pod pritiskom (eng. *press molding*) ili primjenom vakuumvreće (eng. *vacuum bag*) za istiskivanje viška smole i zraka iz pripravljenog kompozita. Udio istisnute smole ovisi o više čimbenika, kao što su: vrsta ojačala, vrsta smole, brzina polimerizacije, vrijeme skrutnjavanja i sl.

Vacuum bagging postupak (slika 17. a) značajno utječe na omjer primijenjenih vlakana za ojačanje i smole te rezultira čvršćim i lakšim kompozitima. U osnovi se radi o postupku ručnog laminiranja zbog čega postupak formiranja kompozita započinje prije skrutnjavanja polimera, a završava primjenom vakuuma.

Vakuumska infuzija (eng. *vacuum resin infusion*) (slika 17. b) se zasniva na drugačijem radnom postupku, u kojem se primjenjuje vakuum dok je ojačalo još suho. Ojačalo se polaže u kalup uz ostale potrebne dodatke te se potom uz primjenu vakuuma uklanja zrak, a ojačalo priliježe obliku kalupa uz pomoć vakuum vreće. Nakon toga se smola niske viskoznosti uvodi u kalup u kratkom vremenu uz primjenu vakuuma i tvori kompozit. Na ovaj način je moguće proizvesti veoma velike dijelove izuzetnih mehaničkih svojstava s veoma malim udjelom šupljina. Valja napomenuti da je vakuumska infuzija značajno čišći postupak, a količina primijenjene smole predvidljiva kod ponavljanja proizvodnje istovrsnih proizvoda.

Injekcijsko prešanje smole (eng. *resin transfer molding*) ili RTM postupak je niskotlačni postupak proizvodnje kompozita u zatvorenom kalupu primjenom vakuuma (slika 17. c). Ojačalo se polaže u donji dio kalupa, koji se potom zatvara gornjim dijelom kalupa. Smola niske viskoznosti ($< 1 \text{ Pa}$) uz dodatak katalizatora se ubrizgava pod pritiskom, zamjenjujući zrak do ispunjenja kalupa. Stoga, dijelovi proizvedeni RTM postupkom imaju dvije glatke površine. Metoda je pogodna za pripravu većih dijelova prosječnog volumena, ali visoke kvalitete proizvodnje [18].



Slika 17. Proizvodnja polimernih kompozita iz duromera primjenom tehnike vakuuma : a) vacuum bagging postupak, b) vakuumska infuzija, c) injekcijsko prešanje smole (RTM)[18]

2.3. Kvaliteta adhezije između polimerne matrice i ojačala

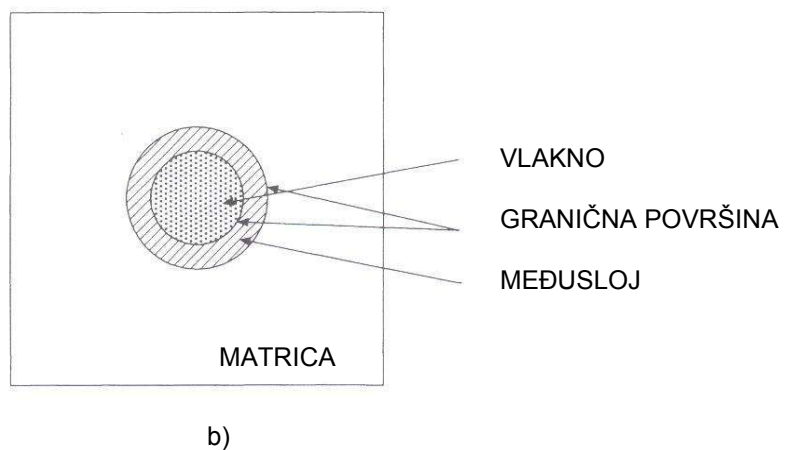
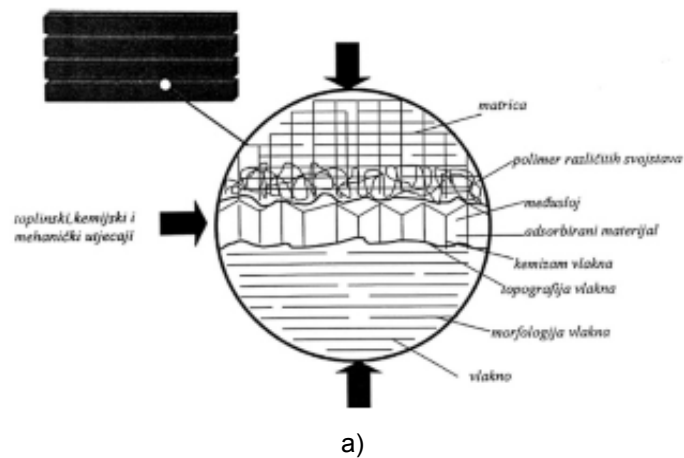
Mehanička svojstva vlaknima ojačanih kompozita ovise o vrsti i svojstvima gradbenih komponenti odnosno o vrsti vlakana i matrice, o usmjerenosti vlakana, načinu ojačanja matrice te kvaliteti adhezije između matrice i ojačala.

Spojno područje između matrice i ojačala (dva različita materijala) ima važnu zadaću u prijenosu opterećenja s matrice na vlaknato ojačalo. Ako je vlaknato ojačalo slabo povezano s matricom, tada se na njega može prenijeti samo mali dio opterećenja. Nepravilna impregnacija vlakana polimernom matricom uzrokuje smanjenje čvrstoće novonastalog kompozita, a manjak adsorbiranog monomera na površini vlakana prije polimerizacije uzrokuje nastanak šupljina unutar kompozita. Ta *slaba mjesta* spojnog područja predstavljaju nepravilnosti u građi materijala.

Granična površina (eng. *interface*) između vlakana i matrice nastaje kao rezultat povezivanja vlakana i polimerne matrice, a od njih se razlikuje morfologijom i kemizmom te predstavlja kritično područje kod vlaknima ojačanih kompozita. Neovisno o prirodi i vrsti veza na graničnoj površini između vlakana i polimerne matrice, prijenos opterećenja preko nje je isključivo mehanički. Najbitnija karakteristika granične površine je prijenos opterećenja s polimerne matrice na vlakna za ojačanje.

Poznato je da reakcije koje nastaju između polimerne matrice i površine vlakana nisu određene vezom samo u jednoj plohi, nego se područje međusobnog djelovanja širi u obliku **prijelaznog područja – jednog međusloja** (eng. *interphase*) čija debljina može varirati od 5 do 100 nm. Pretpostavlja se da je međusloj trodimenzionalno područje koje okružuje cijelo vlakno i čija su svojstva drugačija od svojstava matrice, ali se postupno približavaju njezinim svojstvima s porastom udaljenosti od vlakana.

Struktura i priroda prijelaznog područja ili međusloja znatno utječe na karakteristike vlaknima ojačanih kompozita, a osobito na mehanička te kemijska i toplinska svojstva (slika 18.).



Slika 18. Shematski prikaz međusloja/granične površine u vlaknima ojačanom polimernom kompozitu: a) makro i b) mikro prikaz [19, 20]

Ponašanje vlaknima ojačanih kompozita tijekom njihove uporabe izravno ovisi o učestalosti mikropukotina na graničnoj površini vlakno-matrica odn. u nastalom međusloju. Mikropukotine su gotovo uvijek prisutne, a nastaju zbog uključivanja mjehurića zraka i raznih onečišćenja tijekom izrade vlaknima ojačanih kompozita.

Na pojavu i učestalost mikropukotina u graničnom području utječu karakteristike polimerne matrice, kao primjerice njezin kemijski sastav, sposobnost vlaženja (močenja) vlakana, nus produkti koji nastaju tijekom polimerizacije i sl. te karakteristike vlakana i postupak izradbe vlaknima ojačanih kompozita.

Zbog slabog vlaženja vlakana za ojačanje polimernom matricom granična površina između vlakana i matrice predstavlja kritično mjesto na kojem se pojavljuju mikropukotine te je česta i pojava šupljina i uključevina zraka tijekom izrade vlaknima ojačanih kompozita, što na tim mjestima uzrokuje veliku koncentraciju naprezanja bez

obzira na način i vrstu opterećenja. Slaba mjesta između vlakana i matrice često uzrokuju napukline, a u konačnici i lom međusloja već pri malim opterećenjima zbog velike koncentracije naprezanja na tim mjestima.

Šupljine u vlaknima ojačanim kompozitima mogu se pojaviti u različitim oblicima i veličinama, a nastaju iz dva razloga:

- Ulaska zraka u vlakna ojačanog kompozita tijekom njegove izradbe, pa nastaju uključevine zraka zbog kemijske reakcije tijekom polimerizacije polimerne matrice (osnove) i/ili zbog slabog ovlaživanja vlakana polimernom matricom;
- Stvaranje vlačnih i tlačnih naprezanja u vlaknima ojačanom kompozitu zbog različitog ponašanja matrice i vlakana ojačala tijekom polimerizacije polimerne matrice.

Može se zaključiti da je kvaliteta granične površine vlakno-matrica ključna za dobra svojstva vlaknima ojačanih kompozita.

Mjera za kvalitetu granične površine, odn. međusloja, je međuslojna smična čvrstoća. Ona ovisi o čvrstoći prijanjanja između vlakana za ojačanje i matrice te o veličini dodirnih površina vlakana i adhezije na tim površinama. Razumljivo je da je dobra adhezija potrebna duž cijele granične površine vlakana za ojačanje i matrice, upravo zato da bi se što veće opterećenje moglo prenijeti s polimerne matrice na vlaknato ojačalo.

Adhezija u vlaknima ojačanim kompozitima može se podijeliti na tri segmenta:

- Kemijska adhezija nastaje zbog kemijskih veza između površine vlakana i matrice. Takve veze mogu se postići u izravnoj reakciji između aktivnih skupina vlakana i polimerne matrice ili pak uporabom *veznih posrednika* koji stvaraju kemijski most između vlakana i matrice (primjerice silani).
- Fizikalna adhezija nastaje zbog smanjenja slobodne energije sustava u slučaju kada se spoje dvije površine različitih površinskih napetosti i čine sloj s međuslojnom napetosti.
- Mehanička adhezija nastaje zbog hrapavosti površine vlakana i sposobnosti vlaženja polimerne matrice. Poveća li se površinska hrapavost vlakana za ojačanje, povećat će se i njegova sposobnost vlaženja (močenja)[19, 20].

Za celuloznim vlaknima ojačane kompozite, sposobnost tekućeg polimera da vlaži površinu vlakna ovisi o površinskoj napetosti oba materijala. Opći zahtjev koji mora biti ispunjen za zadovoljavajuće kvašenje (vlaženje) je da površinska napetost tekućeg

polimera mora biti manja od površinske napetosti vlakna. Dodatno, optimalni uvjeti kvašenja postoje kada su polarnosti dvije faze međusobno kompatibilne.

Stabljična vlakna sadrže (zbog visokog udjela celuloze) visok udio hidroksilnih skupina, što ih čini iznimno polarnim; a ove skupine su zadužene za tvorbu vodikovih veza na graničnoj površini u kompozitima. No, celulozna stabljična vlakna su uobičajeno prekrivena slojem pektina i voska koji ometaju izravnu reakciju hidroksilnih skupina s polarnom matricom, te na taj način utječu i na adheziju. Dodatno, zahvaljujući unutarnjim hidrofilnim karakteristikama vlakana (visoko ovisnim o kemijskom sastavu vlakana i udjelu kristaliničnosti celuloze) ova vlakna veoma bubre i apsorbiraju značajan udio vode.

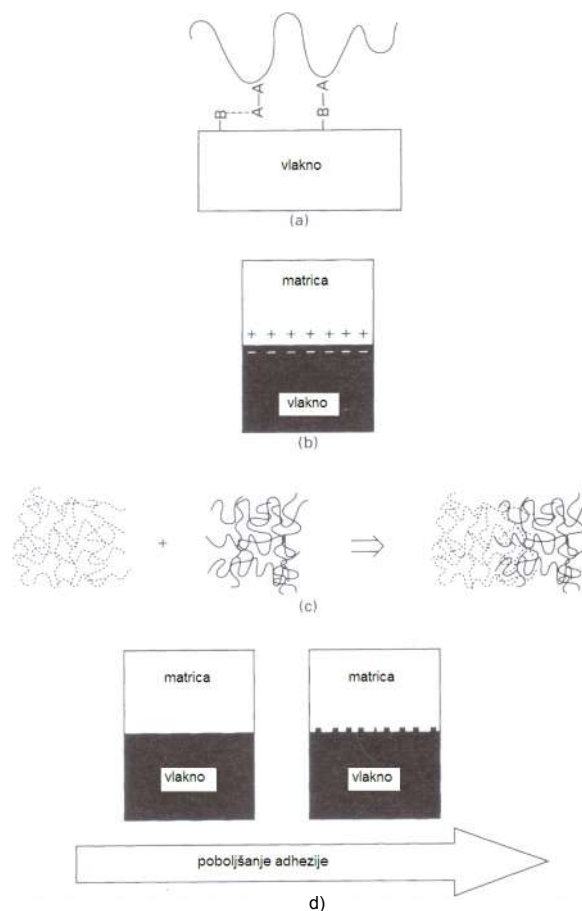
Mehanizam adhezije dva materijala (celuloznih ojačala i polimerne matrice) nije najpotpunije razjašnjen, a prihvaćene teorije su: teorije adsorpcije i tvorbe međumolekulnih veza, difuzije, elektrostatskog privlačenja i mehaničkog povezivanja. Adhezija može rezultirati kombinacijom više navedenih mehanizama povezivanja matrice i ojačala.

Adsorpcija je proces pri kojem se molekula povezuje na specifično mjesto na čvrstoj površini. Povezivanje može rezultirati relativno slabom fizikalnom interakcijom polarnih molekula i/ili jačim sekundarnim vezama primjerice vodikovim te čvrstim primarnim vezama kao što su ionske ili kovalentne na cijeloj graničnoj površini između makromolekula polimera i površine vlakana.

Elektrostatsko povezivanje je rezultat koncentracije površinski suprotno nabijenih čestica koje se međusobno povezuju.

Difuzija ili međusobno prožimanje dva sustava uključuje jednostavan princip pri kojem se makromolekule dva polimerna materijala, u bliskom kontaktu na temperaturi iznad temperature staklišta, međusobno prožimaju djelomično ili u potpunosti.

Mehanička adhezija rezultira mehaničkim povezivanjem i veoma je ovisna o nejednolikosti površine. Preduvjet za ovakav način povezivanja je ulazak matrice u mikropore i mikrošupljine vlakana (slika 19.) [11, 19, 20].



Slika 19. Shematski prikaz principa prihvaćenih teorija mehanizma adhezije matrice i ojačala: a) adsorpcija i kemijsko povezivanje, b) elektrostatska interakcija, c) difuzija ili međuprožimanje, d) mehaničko povezivanje [20]

2.3.1. Metode za karakterizaciju

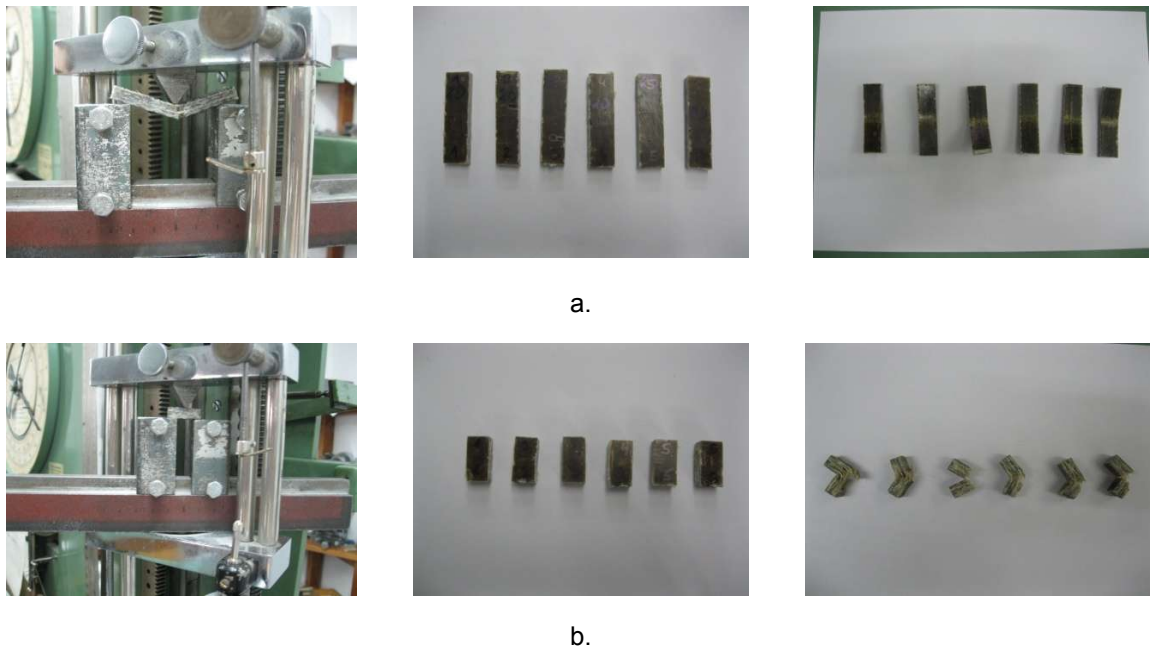
Ne postoji opće prihvaćen model koji opisuje adheziju na graničnoj površini i mehanizam odvajanja dviju komponenti. Karakterizacija adhezije vlakno-polimer je kompleksna i može se definirati na različitim razinama:

- Nano-razini, primjenom ispitivanja kojima se mjere mikronaprezanja unutar vlakna (Raman mikroskopija) ili sile adhezije između vlakna i matrice (*coloidal force* mikroskopija).
- Mikro-razini, primjenom različitih metoda razvijenih za karakterizaciju adhezije između površine pojedinačnih vlakana i polimera.
- Makro-razini, primjenom normiranih metoda ispitivanja mehaničkih svojstava kompozitnih materijala [20, 21].

Kvaliteta granične površine/međusloja kod primjene celuloznih vlakana (sa svojstvom visoke apsorpcije vlage te s tim u vezi i nekompatibilnosti s hidrofobnom matricom) najčešće se ispituje utvrđivanjem međuslojne smične čvrstoće kompozita ili čvrstoće površinskog prijanjanja polimera na pojedinačnim vlaknima. U svrhu ocjene adhezije i kompatibilnosti komponenti u polimernim kompozitima (matrice i ojačala) također se utvrđuje kontaktni kut skrutnute mikrokapljice smole na pojedinačnim vlaknima. Stoga se metode za vrednovanje kvalitete adhezije vlakno-polimer koje se najčešće primjenjuju općenito dijele u dvije skupine:

a) Ispitivanje savojne čvrstoće i međuslojne smične čvrstoće probnih ploča kompozitnih materijala kojima se mogu se i procijeniti svojstva gotovog proizvoda

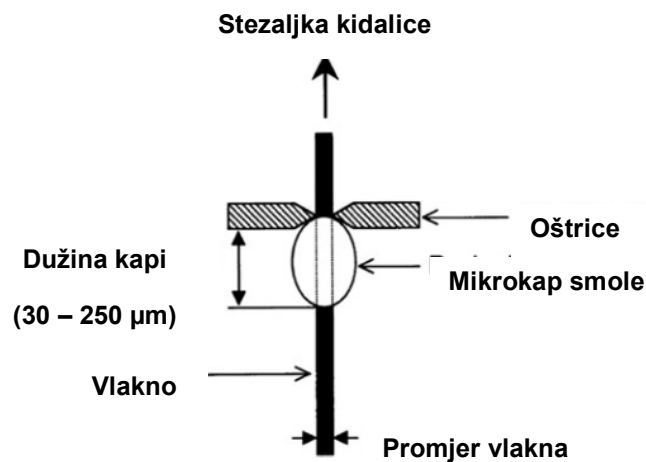
Pritom se najčešće primjenjuju normirane metode kao npr. za savojnu čvrstoću prema HRN EN ISO 14125:2005/A1:2011 [22] te međuslojnu smičnu čvrstoću prema HRN EN ISO 14130:2005 [23]. Nedostatak ovih metoda je što je za njihovu provedbu potrebno pripremiti uzorke kompozitnih ploča, uz primjenu veće količine potrebnih materijala – dakle vremenski dugotrajno i skupo (slika 20.).



Slika 20. Provedba ispitivanja i ispitne epruvete uzorka prije i nakon loma: a. savojne čvrstoće uz opterećenje u tri točke na kidalici, b. međuslojne čvrstoće na kidalici [24]

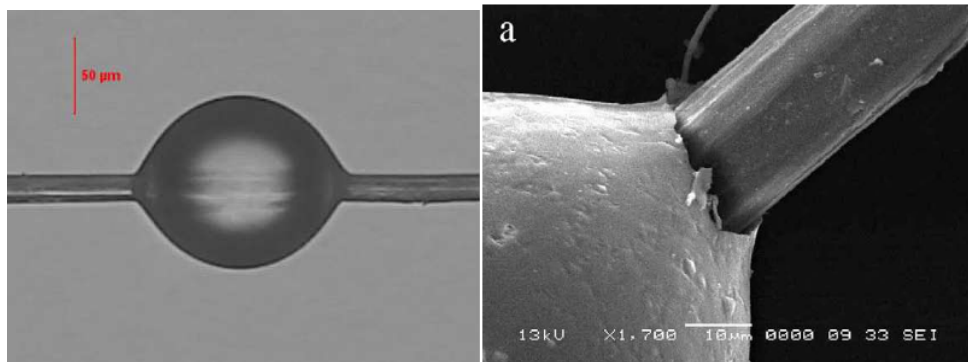
b) Ispitivanje čvrstoće površinskog prijanjanja polimera na pojedinačnim vlaknima

Jedna od najpoznatijih je mikrobond test ili pull-out test metoda kod koje se na pojedinačno vlakno nanese kapljica polimera ili se vlakno uloži u mikro-oblik polimera te mjeri sila potrebna za izvlačenje vlakna (slika 21.).

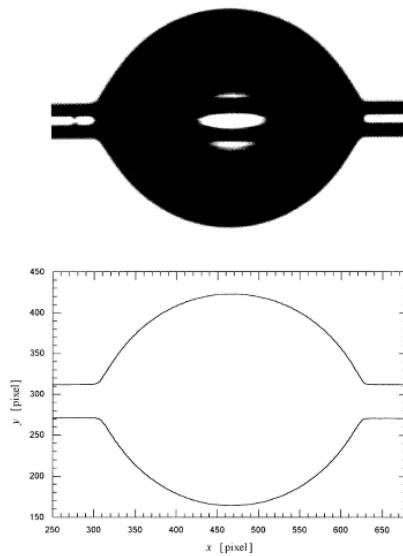


Slika 21. Shematski prikaz ispitivanja čvrstoće površinskog prijanjanja polimera na pojedinačnim vlaknima [11]

U svrhu ocjene adhezije i kompatibilnosti komponenti u polimernim kompozitima (matrice i ojačala) također se utvrđuje kontaktni kut skrtnute mikrokapljice smole na pojedinačnim vlaknima (slika 22.). Kut je moguće mjeriti izravno na mikroskopskoj slici ili primjenom odgovarajućeg računalnog algoritma koji omogućava njegovo izračunavanje (slika 23.). Valja naglasiti da manji kontaktni kut ukazuje na bolju adsorpciju i veću sposobnost vlaženja polimerne matrice. Priprema uzoraka za ispitivanja na pojedinačnim vlaknima je relativno jednostavna uz malu potrošnju materijala, no na taj način je teško predvidjeti svojstva kompozitnog materijala, ali metode su veoma indikativne za karakterizaciju promjena uvjetovanih različitim postupcima modifikacije površine vlakana [11, 20, 21, 25, 26].

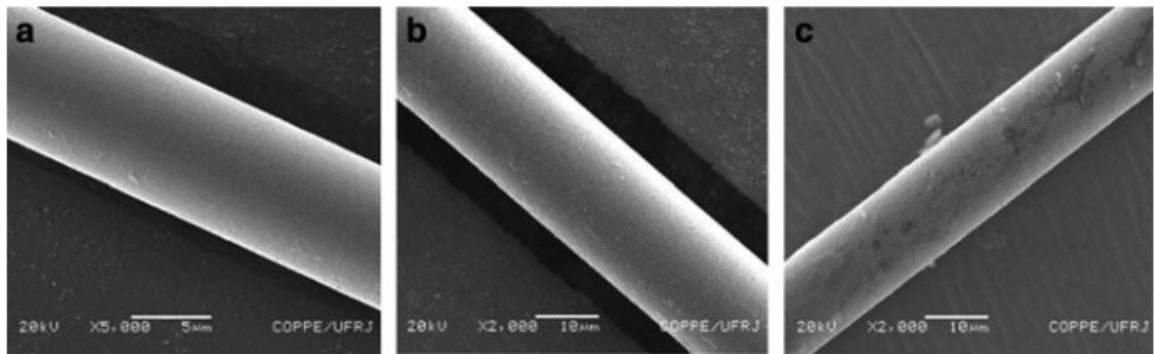


Slika 22. Izgled skrutnute kapljice smole na vlaknu načinjene: a) optičkim mikroskopom, b) skenirajućim elektronskim mikroskopom [21]

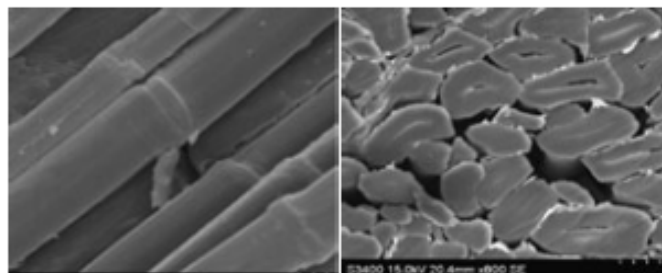


Slika 23. Računalni prikaz poprečnog presjeka kapi kao podloge za izračunavanje kontaktnog kuta kapljice smole [25]

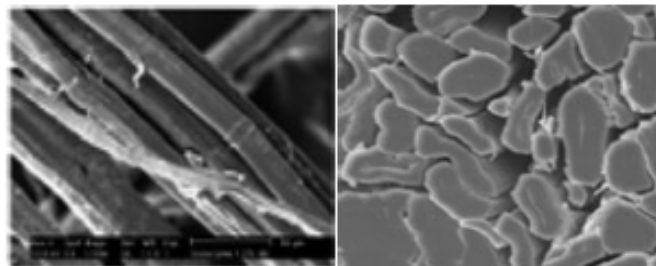
Bitno je naglasiti da su ispitivanja na pojedinačnim vlaknima izvorno razvijena za ispitivanje anorganskih vlakana – staklenih, aramidnih ili ugljikovih (slika 24.), filamentnih vlakana neograničene duljine, glatke površine i gotovo idealnog kružnog poprečnog presjeka. Celulozna stabljična vlakna su nepravilnog poprečnog presjeka, neravnomjerne površine i duljine (slika 25.).



Slika 24. Uzdužna mikroskopska slika: a) ugljikovih, b) staklenih i c) aramidnih vlakana [11]



a)

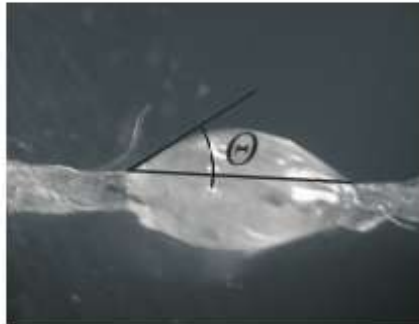


b)

Slika 26. Uzdužna mikroskopska slika i poprečni presjek: a) elementarnih lanenih vlakana, b) elementarnih konopljinih vlakana [11]

Iako neravnomjernost površine pogoduje mehaničkoj adheziji, značajno utječe na smanjenje preciznosti rezultata izračunate vrijednosti čvrstoće površinskog prijanjanja polimera na pojedinačnim vlaknima kod kojeg se u obzir uzima promjer idealno kružnog poprečnog presjeka vlakna, ali i na oblik mikropaljica skrutnute smole za mjerenje kontaktnog kuta [11, 20].

Uz činjenicu da se za ojačanje polimernih kompozita veće čvrstoće uglavnom koriste celulozna ojačala tkana iz roving pređe (visokoorijentirane pređe iz paraleliziranih vlakna) i predenih pređa, pregledom literature utvrđena je nedostatnost metoda za vrednovanje kvalitete granične površine međusloja polimerne matrice i celuloznih supstrata u obliku pređe. Autori [27] su u svrhu vrednovanja kvalitete adhezije polimera i predenih pređa iz celuloznih vlakana utvrđivali kontaktni kut kapljice različitih smola skrnutih na njihovoj površini (slika 26.) uspoređujući ga s kontaktnim kutom smole na staklenoj roving pređi. Pritom su ispitivanje proveli analizom četiri mikroskopske slike primjenjujući odgovarajući računalni program za analizu slike, a rezultat iskazali u obliku prosječne vrijednosti i utvrđena odstupanja. Valja naglasiti da su za usporedbu korištene različite smole – talina PLA polimera i tekuća nezasićena poliesterska smola.



Slika 26. Mjerenje kontaktnog kuta [27]

Na formiranje oblika skrnutute kapi, temeljem kojeg se donosi ocjena o kvaliteti adhezije između pređe i polimerne matrice, utječe veliki broj čimbenika koji u [27] nisu precizno definirani. S obzirom na navedeno, kao i potrebu razvoja metodike nedestruktivnog ispitivanja adhezije na čim manjim uzorcima pređe prije izrade kompozitnih materijala u radu je kroz razvoj metodike ispitivanja ukazano na potrebu preciznog definiranja pripreve uzoraka i uvjeta ispitivanja na odabranim primjerima.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Primijenjeni materijali

Za ojačala polimernih kompozita visoke kvalitete preporuča se koristiti celulozna vlakna dobivena čim jednostavnijim postupkom močenja uz minimalan udio mehaničkih obrada te koristiti ojačala visokog stupnja orijentiranosti i usmjerenosti vlakna. Povećanje uvoja u pređi u pravilu loše utječe na svojstva gotovih kompozita, uključujući pritom lošiju impregnaciju smolom, smanjenu promočivost, povećanu mogućnost stvaranja pora unutar pređe i značajnog smanjenja vlačne čvrstoće uslijed smanjenja orijentacije vlakana. Stoga, a u svrhu postizanja zadovoljavajućeg kompromisa između navedenih zahtjeva, za ojačanje polimernih kompozita najčešće se primjenjuju vlakna priređena u oblik pramena visoke orijentiranosti, roving pređe (neuvijene pređe iz paraleliziranih vlakna) te finije predene pređe [4].

Kako se za izradu polimernih konstrukcijskih materijala najčešće koriste tkana ojačala (poglavlje 2.1.3.) otkana iz roving pređe i predene pređe, za ispitivanje je odabrano devet različitih uzoraka pređe, podijeljenih u dvije skupine. Prva skupina uzoraka su visokoorijentirane pređe iz predivog i sjemenskog lana, izrađene iz duljih i kraćih vlakana, te vlakana konoplje, a kao referentni uzorak za roving pređe iz celuloznih vlakana odabrana je visokoorijentirana pređa iz staklenih vlakana. Druga skupina uzoraka su predene pređe iz konoplje i lana.

Kako danas na tržištu gotovo 65% vlaknima ojačanih kompozita s polimernom matricom čine kompoziti poliesterske matrice ojačane staklenim vlaknima u radu su korištene dvije nezasićene poliesterske smole različitih viskoznosti. Smole koje su primijenjene u radu odabrane su u prvom redu zbog njihove sposobnosti polimeriziranja i skrutnjavanja pri sobnoj temperaturi, a dodatno zbog njihove namjene. Odabrane smole ulaze u skupinu duromera, a primjenjuju se u maloj brodogradnji, kod izrade konstrukcijskih polimernih kompozita ojačanih vlaknima primjenom tehnika ručnog polaganja slojeva i tehnika uz primjenu vakuuma.

3.1.1. Pređe

U tablici 4 je prikazan opis primijenjenih pređa te oznake koje će se primjenjivati u daljnjem tekstu: RPL1, RPL2 (RPL – roving iz predivog lana), RS1, RS2 (RS – roving iz sjemenskog lana), RK – roving iz vlakana konoplje, RS – roving iz staklenih vlakana, PK – predena pređa iz vlakana konoplje, PL1, PL2 (PL – predena pređa iz lanenih vlakana).

Tablica 4. *Primijenjene pređe*

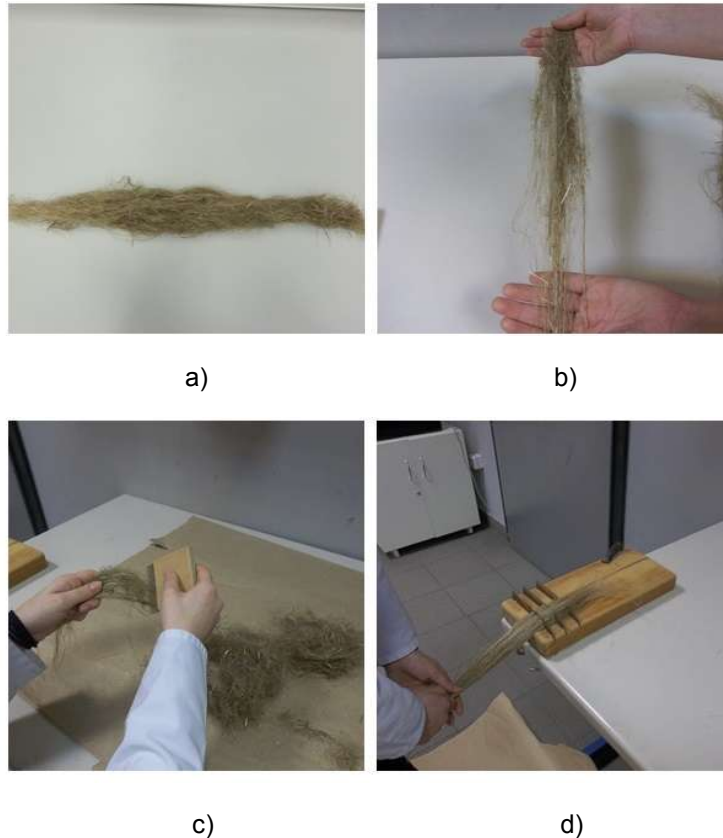
Broj uzorka	Oznaka uzorka pređe	Opis uzoraka pređe
1	RPL1	roving pređa iz vlakana predivog lana prosječne duljine 330 mm
2	RPL2	roving pređa iz vlakana predivog lana prosječne duljine 200 mm
3	RSL1	roving pređa iz vlakana sjemenskog lana prosječne duljine 250 mm
4	RSL2	roving pređa iz vlakana sjemenskog lana prosječne duljine 130 mm
5	RK	roving pređa iz vlakana konoplje prosječne duljine 500 mm
6	RS	roving pređa iz filamenata staklenih vlakana
7	PK	predena pređa iz vlakana konoplje
8	PL1	predena pređa iz vlakana predivog lana
9	PL2	predena pređa iz vlakana predivog lana

a) Dobivanje i obrada vlakana lana i konoplje

Za izradu visukoerijetirane pređe iz predivog lana primijenjena su tehnička lanena vlakna iz kultura Viola (Van de Bilt Zaden, Nizozemska) zasijanog 2009. godine na lokaciji Križevci, Hrvatska. Prije sijanja predivog lana provedeni su osnovni agrotehnički zahvati - obrada i gnojidba tla fosforom i kalijem. Predivi lan je bran (ručno počupan) u fazi rane žute zriobe krajem lipnja, ovisno o ulasku kultura u fazu rane žute zriobe. Stabljike su močene 72 sata u vodi temperature 32 °C u zatvorenim posudama u laboratorijskim uvjetima, zatim sušene te je uslijedio postupak stupanja i grebenanja.

Za izradu visukoerijetirane pređe iz sjemenskog lana primijenjena su tehnička vlakna autohtonog slovenskog sjemenskog lana (izvor Bela Krajina) zasijanog 2010. godine na eksperimentalnom polju Biotehniške fakultete u Ljubljani, Slovenija. Prije sijanja također su provedeni osnovni agrotehnički zahvati - obrada i gnojidba tla fosforom i kalijem. Sjemenki lan je bran (ručno počupan) u fazi žute zriobe početkom srpnja. Maceracija je provedena rošenjem na polju u trajanju od četiri tjedna, zatim sušenje te je uslijedio postupak stupanja i grebenanja. Slika 27. a prikazuje snop vlakna nakon obrade. Kako

bi se dobila što jednoličnija pređa iz snopa tehničkih vlakana najprije se snop vlakana paralelizira (slika 27. b), zatim se uklanjaju nečistoće, ostaci stabljike i kratka vlakna dodatnim češljanjem (slika 27. c i d.).



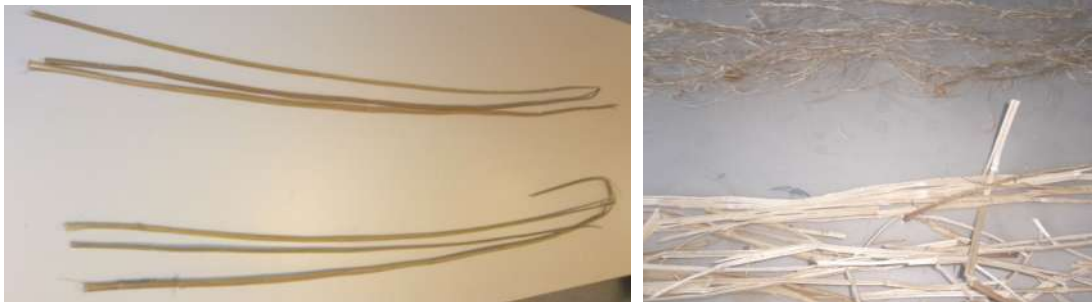
Slika 27. Proces iščešljanja snopa vlakana sjemenskog lana : a) snop vlakana sjemenskog lana, b) paraleliziranje vlakana sjemenskog lana, c) i d) iščešljanje vlakana sjemenskog lana

Prilikom procesa iščešljanja utvrđeno je da je udio dugih vlakana kod sjemenskog lana značajno manji u odnosu na udio istih kod predivog lana te da su vlakna predivog lana u prosjeku dulja. Za izradu visokoorijentirane pređe korištena su dulja i kraća vlakna dobivena iščešljanjem duljinskih skupina vlakana, sa svrhom utvrđivanja primjenjivosti kraćih vlakna za navedenu namjenu (slika 28.). Prosječna duljina kraćih vlakana sjemenskog lana iznosi 130 mm, a duljih vlakana 250 mm, dok je kod predivog lana prosječna duljina kraćih vlakana 200 mm te duljih vlakana 330 mm.



Slika 28. Snopići vlakana lana : a) predivi lan – kraća vlakna, b) predivi lan – dulja vlakna, c) sjemenski lan – kraća vlakna, d) sjemenski lan – dulja vlakna

Za izradu visokoorijentirane pređe iz vlakna konoplje primijenjena su stablična vlakna mađarskog kultivara 'Unico-B', također uzgojenog na eksperimentalnom polju Biotehniške fakultete u Ljubljani. Kultivar 'Unico-B' je dvospolni (hermafroditski) hibrid i pripada skupini jednodomnih biljaka za koji je utvrđen sadržaj Δ^9 -THC-a manji od 0,1%. Sjetva je provedena 16. 04. 2011. god., uz udaljenost redova od 20 cm, udaljenost biljaka u jednom redu od 20 cm te dubinu sjetve od 1,5 do 2,5 cm. Prije sijanja industrijske konoplje provedeni su osnovni agrotehnički zahvati – obrada i gnojidba tla. Biljke su ručno okopavane, a bolesti i nametnika nije bilo. Branje stabljike je provedeno 28.08.2011. god. Stabljike prosječne visine 2 m su u laboratorijski kontroliranim uvjetima podvrgnute postupku biološke maceracije odn. močenju u vodi u vremenu od 20 dana (480 h) u zatvorenim posudama uz temperaturu vode od 36 °C. Nakon močenja su ostaci stabljika uklonjeni mehaničkim putem, snopići tehničkih vlakana isprani vodom i zračno sušeni (slika 29.).



a)

b)

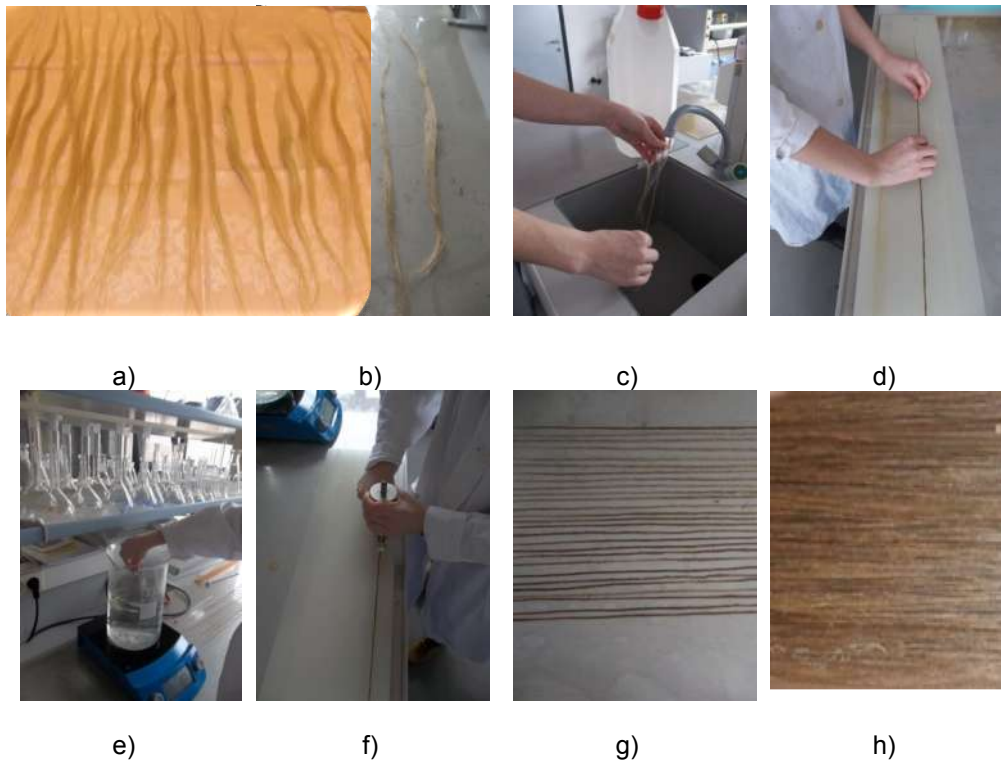
Slika 29. *Industrijska konoplja : a) prije močenja, b) poslije močenja*

b) Priprava visokoorijentirane pređe iz celuloznih vlakana

Visokoorijentirana pređa iz celuloznih vlakana (roving pređa) je izrađena po uzoru na visokoorijentiranu pređu iz staklenih vlakana (E-stakla) finoće 600 tex.

S ciljem dobivanja pređe finoće 600-650 tex-a izdvajani su snopići vlakana od 0,5 g (slika 30. a) te jednoliko raspoređeni na dvostrukoj duljini (slika 30. b). Snopić je namočen u hladnoj vodi (slika 30. c) te razvučen na duljinu cca 90-100 mm (slika 21. d) i 6s izložen djelovanju vode temperature 70 °C (slika 30. e) u svrhu omekšavanja zaostalih pektina u celuloznim vlaknima.

Snop vlakana položen je u utor (širine 2,5 mm i duljine 1,5 m) na podlozi laboratorijskog uređaja za formiranje niti pređe. Uz opterećenje od 1 kg i 6 uzastopnih prolaza pritiskom dijelom uređaja s kotačićem širine jednake širini utora (slika 30. f) provedeno je završno oblikovanje pređe te naknadno sušenje na sobnoj temperaturi (slika 30. g). Slika 30. h prikazuje pripravljenu lanenu roving pređu.



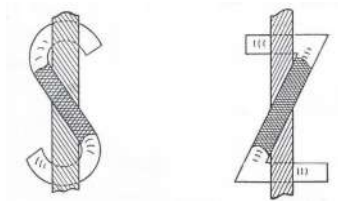
Slika 30. Priprava visokoorijentirane pređe : a) snopići vlakana, b) snop vlakana raspoređen na dvostruku duljinu, c) močenje snopa vlakana u hladnoj vodi, d) razvlačenje snopa vlakana, e) izlaganje snopića vlakana djelovanju vode temperature 70 °C, f) prolaz pritisknim dijelom uređaja s kotačićem, g) sušenje pređe pri sobnoj temperature, h) pripravljena roving pređa iz lanenih vlakana

c) Karakterizacija pređa

U svrhu karakterizacije primijenjenih uzoraka pređe, u radu je utvrđena: za predene pređe - konstrukcija pređe, smjer uvoja, uvojitost, finoća i debljina, a za roving pređe – finoća i debljina odn. promjer.

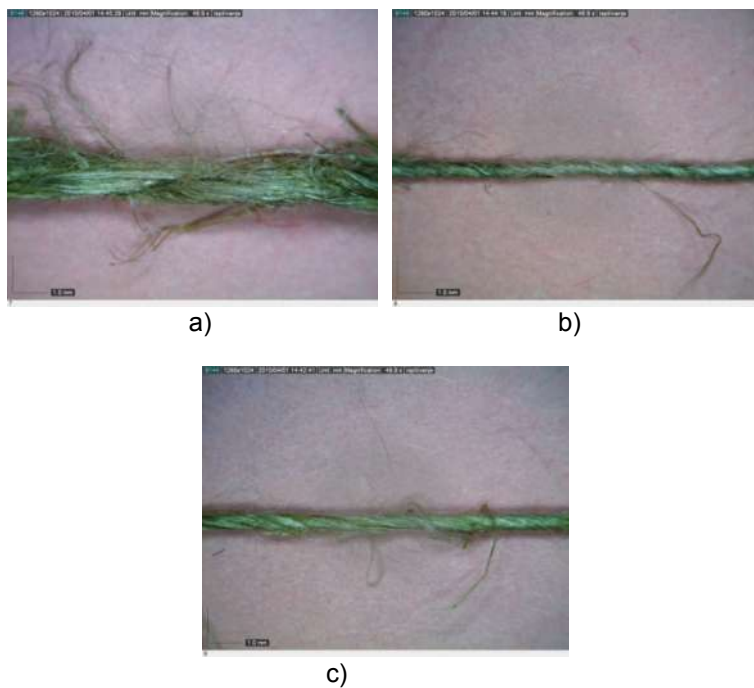
c1) Karakterizacija predenih pređa

Ispitivanje konstrukcije predene pređe provedeno je metodom dekompozicije. Tom metodom moguće je utvrditi smjer uvijanja pređe i vrstu pređe. Smjer uvijanja pređe određen je prema normi HRN ISO 2:2003 [28]. Može biti “S” odnosno lijevi i “Z” odnosno desni smjer uvijanja, što se označuje na sljedeći način (slika 31.).



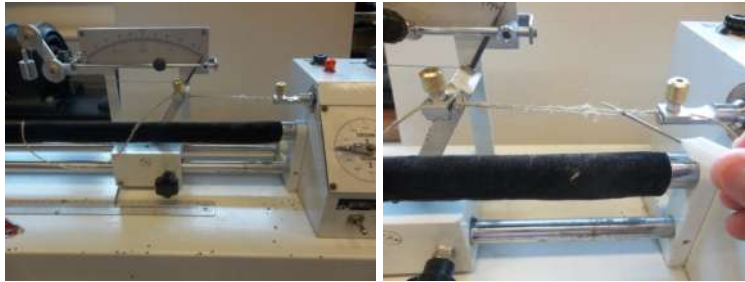
Slika 31. Smjer uvijanja pređe

Utvrđeno je da je predena pređa iz konopljinih vlakna, PK, dvonitna predena pređa, končana u jednom stupnju (smjer "S"), iz dvije jednake jednonitne pređe uvijene u "Z" smjeru. Također je utvrđeno da su predene pređe iz lanenih vlakana, PL1 i PL2, jednonitne i uvijene u "Z" smjeru. Konstrukcija predenih pređa vidljiva je i na uzdužnoj mikroskopskoj slici uzoraka (slika 32.).



Slika 32. Uzdužna slika uzoraka predenih pređa načinjena prijenosnim optičkim mikroskopom: a) uzdužna slika uzorka PK, b) uzdužna slika uzorka PL1, c) uzdužna slika uzorka PL2

Uvojitost predenih pređa je utvrđena metodom odvijanja na torziometru prema HRN EN ISO 2061:2010 [29] provedbom 20 mjerenja na uzorcima PK, PL1 i PL2.



Slika 33. Torziometar

Jednonitne predene pređe iz vlakana lana (PL1, PL2) su postavljene u stezaljke torziometra uz početnu duljinu od 50 mm i predopterećenje od 0,5 cN/tex. Početna udaljenost između stezaljki kod dvonitne predene pređe iz vlakana konoplje bila je 100 mm, a ispitivanje je provedeno uz opterećenje od 0,5 cN/tex. Pređe su odvijane do uspostave paralelnog položaja osnovnih niti (kod dvonitne predene pređe iz konopljinih vlakana) odnosno vlakana (kod jednonitnih prednih pređa iz lanenih vlakana) (slika 33.). Iz dobivenih vrijednosti je izračunata prosječna vrijednost uvojitosti (\bar{x}) prema izrazu 1, te standardna devijacija (σ) i koeficijent varijacije (CV) kao mjerila rasipanja mjernih rezultata (tablica 5).

$$T = \frac{n}{l_0} \cdot 1000 \text{ [uV/m]} \quad (1)$$

gdje je :

T – uvojitost [uvoja/m]

n – broj uvoja

l_0 – početna duljina [mm]

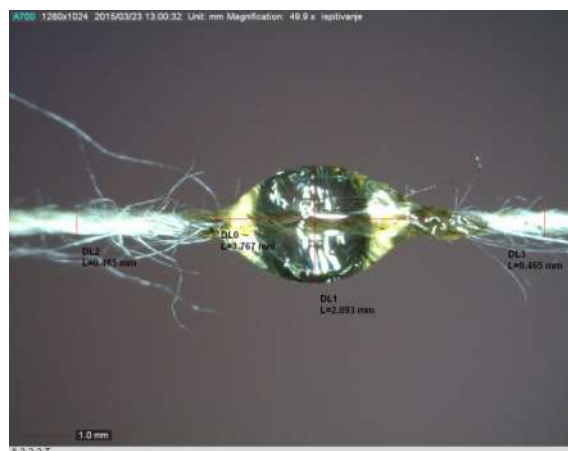
Tablica 5. Uvojitost predenih pređa

Uvojitost [uvoja/m]	Ispitivani uzorak			
	dvonitna predena pređa iz konopljinih vlakana (PK), smjer uvoja „S“	jednonitnekomponente predene pređe iz konopljinih vlakana (PK), smjer uvoja „Z“	jednonitna predena pređa iz vlakana lana (PL1), smjer uvoja „Z“	jednonitna predena pređa iz vlakana lana (PL2), smjer uvoja „Z“
\bar{x}	97	114	383	186
σ	7,0	16,4	30,0	19,1
CV [%]	7,2	14,3	7,8	10,2

Primjenom prijenosnog optičkog mikroskopa Dino-Lite AM413T (poglavlje 3.2.2.) na uzdužnoj slici utvrđena je **debljina** na svim uzorcima predenih pređa. Mjerenje je provedeno primjenom programskog alata (DinoCapture) koji omogućuje mjerenje udaljenosti - dužine između dvije zadane točke. Na mikroskopskim slikama uzoraka predenih pređa načinjenim uz povećanje 50x na 10 različitih mjesta izmjerena je debljina (slika 34). Iskazana je kao prosječna vrijednost (\bar{x}) (tablica 6) uz koeficijent varijacije (CV) i standardnu devijaciju (σ).

Tablica 6. Debljina predene pređe

Br. mjerenja	Debljina pređe [mm]		
	PK	PL1	PL2
1	1,271	0,450	0,594
2	1,333	0,496	0,625
3	1,008	0,589	0,667
4	0,961	0,574	0,682
5	1,194	0,434	0,775
6	1,256	0,465	0,791
7	1,426	0,465	0,682
8	1,457	0,465	0,689
9	0,996	0,529	0,710
10	1,485	0,453	0,675
\bar{x}	1,238	0,492	0,689
σ	0,168	0,061	0,072
CV [%]	11,42	13,89	11,85



Slika 34. Mjerenje debljine pređe koristeći računalni softver DinoCapture

Finoća pređe uzoraka PK, PL1 i PL2 iskazana u tablici 7 utvrđena je primjenom metode vitice (HRN EN ISO 2060:2008 [30]) - gravimetrijskom metodom utvrđivanjem mase poznate duljine pređe. Duljina pređe u vitici je definirana na temelju okvirno utvrđene duljinske mase pređe, a za uzorke pređe primijenjene u ovom radu ona iznosi 10 m. Priređena vitica se kondicionira u prostoru standardne atmosfere za ispitivanje minimalno 24h te važe sa svrhom utvrđivanja kondicionirane mase. Finoća se izračunava prema izrazu 2:

$$Tt = \frac{m_k}{l} \cdot 1000 \text{ [tex]} \quad (2)$$




gdje su :

m_k – masa kondicioniranog uzorka [g]

l – duljina pređe u vitici [m]

Temeljem norme HRN EN ISO 1139:2003 [31] predene pređe su prikladno označene a rezultati prikazani u tablici 7.

Tablica 7. Karakterizacija predenih pređa

Uzorak	Shematski prikaz	Oznaka pređe	Finoća [tex]	Uvojitost [uvoja/m]	Debljina [mm]
PK		314 tex Z 114 x 2 S 97 ; R 628 tex	628	97	1,2
PL1		143,4 tex Z 381	143,4	383	0,4
PL2		242,1 tex Z 186	242,1	186	0,6







Iz tablice je vidljivo da je jednonitna pređa PL1 finija i čvršće uvijena u odnosu na pređu PL2, te da je dvonitna pređa iz vlakana konoplje PK najgrublja, najvoluminoznija i najdeblja.

c2) Karakterizacija roving pređa

Visokoorijentirane pređe iz celuloznih vlakana su izrađene laboratorijski po uzoru na visokoorijentiranu pređu iz staklenih vlakana (RS). **Finoća** svih visokoorijentiranih pređa također je utvrđena prema HRN EN ISO 2060:2008 [30], uz izdvajanje 10 m pređe (s obzirom da se radi o diskontinuiranim uzrocima)

Debljina pređe je definirana veličinom utora (širine 2,5 mm) na podlozi primijenjenog laboratorijskog uređaja za formiranje niti pređe, ali je zbog provjeremjerena na prethodno definirani način, a prosječni rezultati (i utvrđena odstupanja) uz odgovarajuću uzdužnu sliku pređe načinjenu u tlocrtu prikazani u tablici 8.

Tablica 8. Karakterizacija roving pređe

Uzorak	Mikroskopska slika	Finoća [tex]	Debljina [mm]
RPL1		600 ± 20	2,5 ± 0,5
RPL2		600 ± 20	2,5 ± 0,5
RSL1		600 ± 20	2,5 ± 0,5
RSL2		600 ± 20	2,5 ± 0,5
RK		600 ± 20	2,5 ± 0,5
RS		600	2,5

Iz rezultata prikazanih u tablici 8 je vidljivo da su sve visokoorijentirane pređe iz lanenih i konopljinih vlakana približno jednake finoće i promjera (debljine) uz odstupanja karakteristična za prirodna vlakna.

3.1.2. Smole i dodaci

U ovom radu su korištene dvije različite nezasićene poliesterske smole čiji proizvođač je tvrtka Ashland Pefromance Materials. Obje smole ulaze u skupinu duromera i u primjeni pri izradi kompozita polimeriziraju na sobnoj temperaturi.

Prva smola, trgovačkog naziva AROPOL™ M105 TB s niskim stupnjem stirena, je tikotropirana, predubrzana, ortohtalna poliesterska smola s ograničenim vremenom skrutnjavanja. U tablici 9 su prikazane karakteristike smole, a u daljnjem tekstu će biti označena kao smola 1. Primjenljiva je za izradu kompozita ojačanih staklenim vlaknima zbog dobre adsorpcije i jednostavne primjene.

Tablica 9. Svojstva AROPOL™ M105 TB smole u tekućem stanju [32]

Svojstva pri temperaturi 23°C	Vrijednost	Jedinica	Metoda
Viskoznost, Brookfield RV2, 10 rpm	1400	mPas	ISO 2555
Udio stirena	41	%	ASTM D 1644
Gustoća	1,1	kg/dm ³	ISO 2811
Vrijeme skrutnjavanja, 1% MEKP- 50	40	min	Hc- O4a

AROPOL™ M105 TB smola, zbog svojstva navedenih u tablici 10, je prikladna za tehniku prskanja i tehniku ručnog polaganja slojeva (poglavlje 2.2.) u proizvodnji velikog broja vlaknima ojačanih polimernih kompozita za tržište pomorstva, građevine i konstrukcije te transporta.

Tablica 10. Svojstva AROPOL™ M105 TB smole u polimeriziranom stanju [32]

Svojstva	Vrijednost	Jedinica	Metoda
Vlačna čvrstoća	55	MPa	ISO 527
Vlačni modul	3600	MPa	ISO 527
Prekidno produljenje	2,0	%	ISO 527
Savojna čvrstoća	90	MPa	ISO 178
Savojni modul	4100	MPa	ISO 178
Tvrdoća	45	Barcol	ASTM D2583

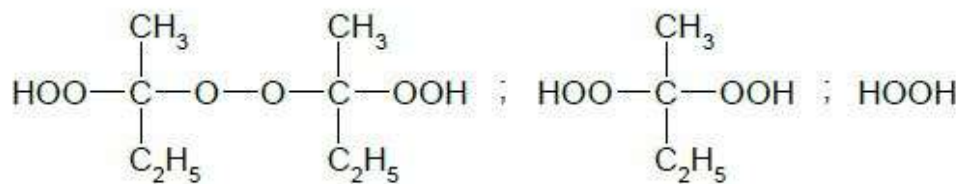
Druga smola, korištena u radu je AROPOL™ G105 E. AROPOL™ G105 E smola je netikotropirana, predubrzana, ortohtalna poliesterska smola niske viskoznosti. U tablici 11 prikazane su karakteristike smole, a u daljnjem tekstu će biti označena kao smola 2. Preporuča se za postupke injekcijskog oblikovanja i kompresijskog prešanja primjenom

vakuuma (poglavlje 2.2). Kod obje smole brže skrutnjavanje (polimerizacija) se može postići dodatkom kobalnog ubrzivača (eng. accelerator) uz obavezan dodatak otvrdnjivača (katalizatora) koji inicira polimerizaciju.

Tablica 11. Svojstva AROPOL™ G105 E smole [33]

Svojstva u tekućem stanju	Vrijednost	Jedinica	Metoda (Norma)
Ukupna kiselost	19	mg KOH/g	ISO 2114
Viskoznost pri temp. 23°C, Brookfield RVT sp 2,10 rpm	180	mPas	ISO 2555
Udio stirena	41	%	SFS 4864
Gustoća	1,1	kg/dm ³	ISO 2811
Vrijeme skrutnjavanja pri 23°C (1% MEKP)	13	min	INTERNAL D006
Svojstva u skrutnutom stanju			
Tvrdoća	45	Barcol	ASTM 2583
Savojna čvrstoća	90	MPa	ISO 178
Savojni modul	4100	MPa	ISO 178
Vlačna čvrstoća	55	MPa	ISO 527
Vlačni modul	3600	MPa	ISO 527
Prekidno produljenje	2,0	MPa	ISO 527

Kako bi došlo do reakcije polimerizacije i ubrao se postupak skrutnjavanja smole prema preporuci proizvođača korišten je otvrdnjivač (katalizator) Butanox® M-50. Butanox® M-50 je proizvod tvrtke AkzoNobel Functional Chemicals, a na slici 35. je prikazana njegova kemijska struktura.



Slika 35. Kemijska struktura Butanox® M-50 ubrzivača

Butanox® M-50 je metil etil keton peroksid (MEKP) namijenjen za skrutnjavanje nezasićenih poliesterskih smola (tablica 12). Ukoliko se Butanox® M-50 koristi pri sobnoj

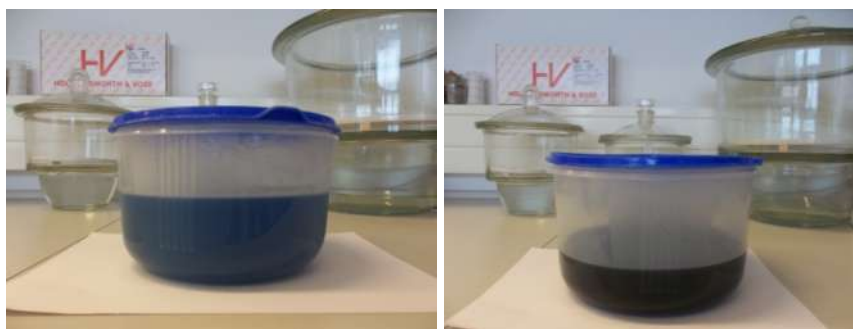
temperaturi preporuča se koristiti kobaltni ubrzivač (npr. NL-49P). Valja istaći da se otvrdnjivač i ubrzivač dodaju u vrlo niskim koncentracijama.

Tablica 12. Svojstva Butanox[®] M-50 otvrdnjivača [34]

Specifikacije	
Izgled	čista i bezbojna tekućina
Udio aktivnog kisika	8.8.-9.0 %
Karakteristike	
Gustoća , 20°C	1800 g/cm ³
Viskoznost, 20°C	24 mPa.s
Skladištenje	
Temperatura skladištenja	max. 25°C
Termička stabilnost	
SADT*	60°C
*Self-Accelerating Decomposition Temperature	

Potrebno je naglasiti da su svi prethodno navedeni spojevi visokotoksični, te je prilikom rukovanja s njima potrebno koristiti zaštitnu opremu za rad u laboratoriju (kuta, rukavice, maska i sl.).

Prije reakcije polimerizacije smole su plave boje. Razlika u tonu (obojenju) između smole 1 i smole 2 je vidljiva (slika 36.). Smola 1 je svijetlo plave boje, dok je smola 2 tamnoplave do tamnozelenene boje.



a)

b)

Slika 36. Prikaz boje smole a) smola 1, b) smola 2

Dodatkom katalizatora smole mijenjaju svoj ton. Smola 1 postaje bezbojna i mutna, dok je smola 2 bezbojna ali prozirna (slika 37.).

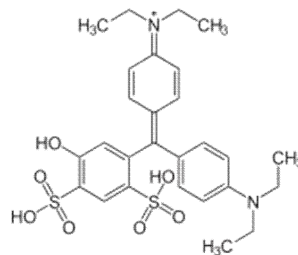


a)

b)

Slika 37. Promjena tona smole dodatkom katalizatora : a) smola 1, b) smola 2

Kako bi se postigla bolja vidljivost skrnututih kapljica nezasićene poliesterske smolena celuloznim supstratima tijekom mikroskopiranja, naknadno je u seriji zasebnih ispitivanja, u smjesu smole i katalizatora dodano bojilo Patentblau V tt. Merck., u koncentraciji od 0,5 %. Slika 38. prikazuje kemijsku strukturu bojila.



Slika 38. Kemijska struktura bojila Patentblau V

Patentblau V je tamnoplavo (modro) sintetičko trifenilmetansko kiselo bojilo koje se koristi za bojenje hrane. Kao dodatak prehrani, mora imati i odgovarajuću oznaku (E-broj). Strukturna formula bojila prikazana je na slici 39., a C.I. je 42051. Za istraživanje je odabran jer se uobičajeno primjenjuje kod ispitivanja vodoodbojnosti tekstilnih supstrata metodom kapljice (Test TEGEWA) u vodenoj otopini.



Slika 39. Patentblau V bojilo



Slika 40. Primjer kapljice smole s dodatkom bojila

3.2. Metodika ispitivanja

S obzirom na potrebu razvoja metodike nedestruktivnog ispitivanja adhezije na čim manjim uzorcima pređe prije izrade kompozitnih materijala, sa svrhom definiranja kompatibilnosti matrice i celuloznih ojačala u radu je kroz razvoj metodike ispitivanja ukazano na potrebu preciznog definiranja pripreme uzoraka i uvjeta ispitivanja na odabranim primjerima.

3.2.1. Priprema uzoraka za ispitivanje

a) Učvršćivanje pređe na nosače

Uzorci pređa izdvojeni su i postavljeni na kartonske kutije kako bi se olakšalo nanošenje kapljica smole. Uzorci su postavljeni jedan uz drugi te označeni rednim brojevima od 1 do 9 kako je navedeno u tablici 4. Kartonske kutije su označene s nazivom i brojem smole, definiranom koncentracijom otvrdnjivača i rednim brojem probe (slika 41.). Iako vrlo jednostavan, ovakav način fiksiranja uvelike je doprinio provedbi eksperimenta. S obzirom da se radi o poliesterskim smolama koje se skrutnute teško uklanjaju s površine, kartonske kutije su poslužile i kao podloga za okapani suvišak nanasene smole. Uzorci pređa su učvršćeni između dva uporišta i iz razloga da bi nanasena kap smole mogla poprimiti specifičan oblik uvjetovan konstrukcijskim karakteristikama pređe.

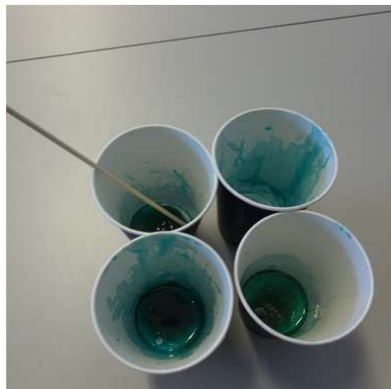


Slika 41. Učvršćivanje i označavanje uzoraka

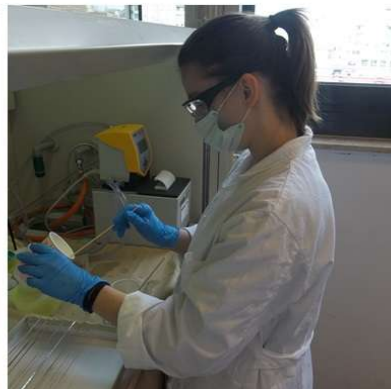
b) Priprema smole

Za eksperiment su priređivane manje količine smole uz dvije različite koncentracije otvrdnivača (1% i 2%). Smjese smole i otvrdnivača su pripravljane u jednokratnim kartonskim čašama (slika 42.). Pomoću plastične šprice u kartonske čaše je dodano 10 ml smole i prethodno izračunata količina otvrdnivača. Na 10 ml smole dodano je: 0,1 ml otvrdnivača Butanox[®] M-50 za zadanu koncentraciju od 1%, a za 2%-tnu koncentraciju 0,2 ml otvrdnivača.

U radu je praćen utjecaj koncentracije katalizatora na vrijeme skrutnjavanja smole te je s tim u vezi provedeno više uzastopnih proba. Praćen je i utjecaj mehaničkog miješanja smjese smole na vrijeme skrutnjavanja. U tu svrhu, pripravljene su jednake količine obadviju smola i koncentracija katalizatora i utvrđeno da postupak miješanja drvenim štapićem ne utječe na vrijeme skrutnjavanja (slika 43.).



Slika 42. Priprava smole



Slika 43. Miješanje smole

c) Nanošenje i skrutnjavanje smole

Smolu smo na učvršćene uzorke pređe nanosili na način da smo iz pripravljene smjese smole i katalizatora, mikropipetom (slika 44.) oduzeli određeni volumen smole koji bismo definirali na digitalnom zaslonu mikropipete. Zbog visoke viskoznosti smola, rad s mikropipetom je bio otežan te je daljnji postupak nanošenja kapi proveden s drvenim štapićem sa zašiljenim završetkom, kako je prikazano na slici 42. Mikropipetom je definiran volumen kapi (od cca. 15-20 μ l), koji je približno jednak volumenu kapi nanosene drvenim štapićem.



a)

b)

Slika 44. Nanošenje smole : a) nanošenje smole mikropipetom, b) nanošenje smole drvenim štapićem s šiljastim vrhom

Kako bi se definiralo najpogodnije vrijeme nanošenja kapljice na uzorke pređa, kroz prvih nekoliko proba je bilježeno vrijeme nanosa kapljice te je dan kritički osvrt. S obzirom na ranije navedena svojstva smola (tablice 7, 8 i 9) poznato je da se vrijeme skrutnjavanja smole razlikuje u odnosu na viskoznost smole. Dodatkom katalizatora u različitim koncentracijama ubrzan je proces skrutnjavanja kod obje smole. Prva smola, AROPOL™ M105 TB, ima dosta širok vremenski raspon za nanošenje kapljica. Kod koncentracije katalizatora od 1% vrijeme skrutnjavanja prve smole je cca.30-50 min. Uz povećanu koncentraciju katalizatora – 2% to vrijeme je manje (cca. 20-30 min). Kod druge smole AROPOL™ G105 E, skrutnjavanje je znatno brže (cca. 13-22 min), uz koncentraciju katalizatora od 1%, a uz koncentraciju katalizatora od 2% skrutnjavanje se odvija unutar vremenskog razmaka od 8-14 minute.

Smola 1 je viskoznija, i najčešće se koristi za izradu kompozita primjenom dugotrajnije tehnike ručnog polaganja slojeva, što uvjetuje dulje vrijeme skrutnjavanje smole. Prema specifikaciji vrijeme skrutnjavanja smole 1 uz koncentraciju katalizatora od 1% je 40 min. S obzirom da su u radu korištene male količine smole, utvrđeno je vrijeme skrutnjavanja od 30-50 min. Skrutnjavanje smole 2, manje viskoznosti, je dosta brže s obzirom da se uobičajeno koristi za izradu kompozita primjenom tehnike vakuuma. Specifikacija smole 2 navodi da vrijeme potrebno za skrutnjavanje smole iznosi 13 minuta, uz koncentraciju katalizatora od 1%. Tijekom nanošenja smole 2 na uzorke pređa u laboratoriju, utvrđeno

vrijeme skrutnjavanja te iste smole uz koncentraciju katalizatora od 1% je u vremenskom periodu od 13-22 minute.

Nakon nanošenja kapljica smole na uzorke pređa učvršćene na kartonskim nosačima, uzorci su ostavljeni u digestoru (bez mehaničkog pokretanja) na sobnoj temperaturi 24 sata. Isti su nakon skrutnjavanja kapibili pripremljeni za daljnji postupak ispitivanja (slika 45.)



Slika 45. Uzorci pređa učvršćeni na kartonske nosače s skrutnutim kapljicama smole

3.2.2. Mikroskopiranje pomoću optičkog mikroskopa

Mikroskopiranje skrutnutih kapi nezasićene poliesterske smole provedeno je primjenom prijenosnog optičkog mikroskopa Dino-lite, model AM413T. Dino-lite AM413T (slika 46.) je univerzalni profesionalni model za ozbiljne i precizne aplikacije. Ovaj model ima dimenzije 10,5 x 3,2 cm i teži 95g. Rezolucija slike je 1,3 MP (megapiksela), a mogućnost optičkog povećanja do 200x. Uz optički mikroskop Dino-lite koristi se i odgovarajući softver DinoCapture. Nakon instalacije softverskog programa, poželjno je načiniti kalibraciju instrumenta, odnosno optičkog mikroskopa.



Slika 46. Dino-Lite prijenosni optički mikroskop

Fotografiranje s optičkim mikroskopom je brzo i jednostavno. Prijenosni USB optički mikroskop je potrebno priključiti na računalo, na čijem se zaslonu preko prozora softverske podrške – DinoCapture, kompatibilne s Dino-Lite mikroskopom provodi mikroskopiranje. Prilikom izrade ovog rada Dino-Lite mikroskop je postavljen na pokretni stalak, koji osigurava stabilnost mikroskopa, a samim tim i kvalitetniju sliku. Primjena stalka je olakšala i način pristupa uzorcima pređe kao što je vidljivo na slici 47.



Slika 47. Fotografiranje prijenosnim USB optičkim mikroskopom – Dino-Lite

Kada se na zaslonu monitora pokaže dovoljno jasna i kvalitetna slika potrebno ju je fotografirati klikom miša na ikonu u lijevom gornjem kutu zaslona slike. Mikroskopsku sliku potrebno je pohraniti u željenu mapu.

a) Uvjeti mikroskopiranja

Provedbom preliminarnih mjerenja utvrđeno je optimalno povećanje od 50x za mikroskopiranje (i fotografiranje) uzoraka kapljica smole na pređama. Mikroskopske slike su načinjene s gornje strane (tlocrt) i s bočne strane (bokocrt), kako bi se što bolje provela analiza oblika i izmjerile karakteristične dimenzije te kontaktni kut skrutnute kapi nezasićenih poliesterskih smola apliciranih na uzorke predenih i visokoorijentiranih pređa.

Fotografiranje je provedeno u tamnom prostoru, a za podlogu je odabran papir, formata A4 u ružičastoj boji, kako bi se omogućila bolja refleksija svjetla i vidljivost skrutnute kapljice koju fotografiramo. Fotografirani su uzorci pređe sa skrutnutim kapljicama, učvršćeni na rubove kartonske kutije pomoću ljepljive trake. Na taj način je omogućen

pristup prijenosnom optičkom mikroskopu na prilagodljivom stalku (slika 47.) kapljicama smole s gornje i bočne strane.

b) Analiza mikroskopskih slika uzoraka

Načinjen je veliki broj mikroskopskih slika, a analiza odabranih uzoraka skrutnutih kapljica smole provedena je u softverskom programu DinoCapture. Za analizu mikroskopskih slika korištene su samo neke od mogućnosti DinoCapture softvera, kao što su mjerenje: dužine-širine (eng. *line*), promjer kruga (eng. *radius*), opseg i površina kruga, te mjerenje kuta (eng. *angle*).

U ovisnosti o supstratu razlikuju se oblici skrutnutih kapljica, dužine i širine skrutnutih oblika i njihova razlijevanja, veličina kontaktnog kuta (kut između kapi smole i pređe), veličina kuta prelijevanja – donji kut (negativni efekt kontaktnog kuta) te odstupanje kapljice smole u odnosu na pravilnu kružnicu. Pomoću navedenih mogućnosti analizirane su razlike, a karakteristične mikroskopske slike s ucrtanim izmjerama prikazane su tablično (tablica 13 i 14) zasebno za uzorke visokoorijentirane pređe iz konopljinih vlakana (RK), roving pređe iz staklenih vlakana (RS) i predene pređe iz lanenih vlakana (PL1).

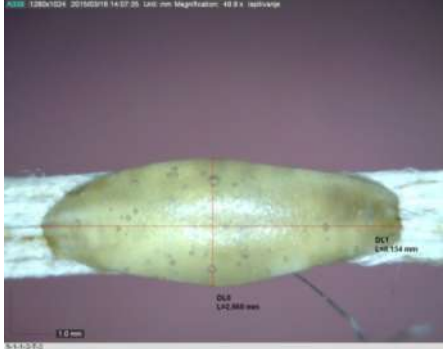
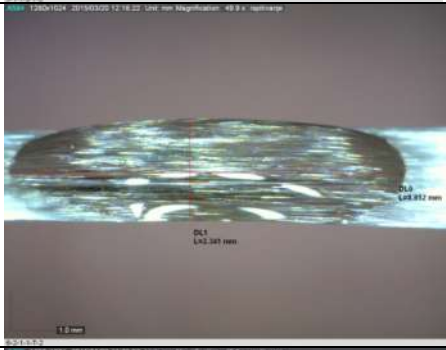
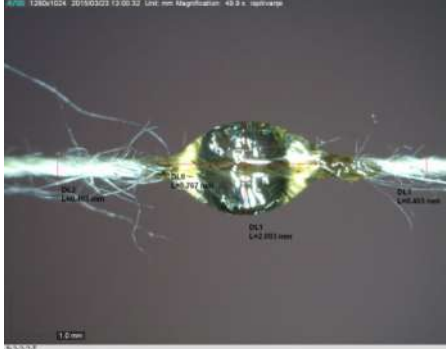

Dužina i širina skrutnute kapi smole i debljina pređe mjerene su na tlocrtu uzorka pomoću opcije *line measurements*, koja ima mogućnost mjerenja udaljenosti između dvije točke, gdje se na slici uz ucrtan pravac omeđen dvjema točkama automatski prikazuje izmjerena dužina, širina i debljina.

Kontaktni kut između pređe i skrutnute kapi smole je mjeren na bokocrtu uzorka uz pomoć opcije *angle measurements*. Ova opcija daje automatski izračun kuta iskazanog u stupnjevima. Kod predenih pređa javlja se i negativni efekt kontaktnog kuta tzv. kut prelijevanja odnosno donji kut.


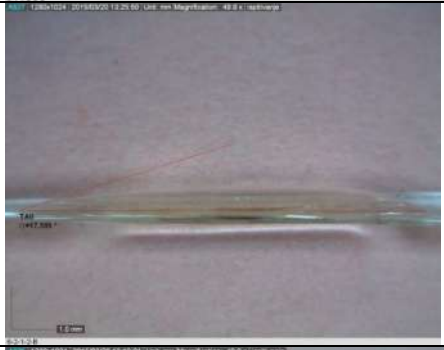


Opcija *radius measurements* korištena je kod predenih pređa kako bi se prikazala odstupanja pravilnih oblika kapi smole u odnosu na idealno kružni, karakterističan za oblike na pojedinačnim vlaknima [21, 25]. Ova opcija nudi izračun površine, promjera i opsega kruga.

Navedene izmjere utvrđene su na više istovrsnih proba te su rezultati iskazani i kao prosječne vrijednosti uz statističku obradu rezultata.

Tablica 13. Analiza mikroskopskih slika uzoraka - promatrane karakteristike s gornje strane (tlocrt)

Uzorak	Promatrana karakteristika	Analiza mikroskopske slike uzorka
RK	oblik kapi smole, dužina i širina razlijevanja kapi, debljina roving pređe	
RS	oblik kapi smole, dužina i širina razlijevanja kapi, debljina roving pređe	
PL1	oblik kapi smole, dužina i širina kapi, debljina predene pređe	
PL1	cirkularnost oblika skrutnute kapi	

Tablica 14. Analiza mikroskopskih slika uzoraka – promatrane karakteristike s bočne strane (bokocrt)

Uzorak	Promatrana karakteristika	Analiza mikroskopske slike uzorka
RK	kontaktni kut između pređe i kapi smole	
RS	razlijevanje kapi smole	
PL1	kut prelijevanja kapi smole (donji kut)	
PL1	cirkularnost oblika skrutnute kapi	

4. REZULTATI I RASPRAVA

U cilju vrednovanja kvalitete adhezije između matrice i celuloznih ojačala u biokompozitnim materijalima, razvojem metode temeljene na računalnoj analizi mikroskopske slike, a zasnovanoj na analizi oblika, mjerenju dimenzija i kontaktnog kuta skrutnute kapi nezasićene poliesterske smole (različitih viskoznosti) definiranog volumena aplicirane na uzorke predenih i visoko orijentiranih pređa iz lana i konoplje, u poglavlju 4. su prikazani i raspravljani rezultati analize utjecaja konstrukcije pređe, vrste i duljine vlakana od kojih je izrađena te vrste i viskoznosti primijenjene smole na adsorpciju polimera i oblik skrutnute kapi; kao i analize utjecaja koncentracije otvrdnjivača (katalizatora) i dodatka bojila u smolu na oblik kapi i vrijeme skrutnjavanja. Kroz utvrđene rezultate je analizirana primjenjivost metode za različite celulozne supstrate u svrhu ocjene kompatibilnosti s polimernom matricom. Rezultati su prikazani slikovno i tablično.

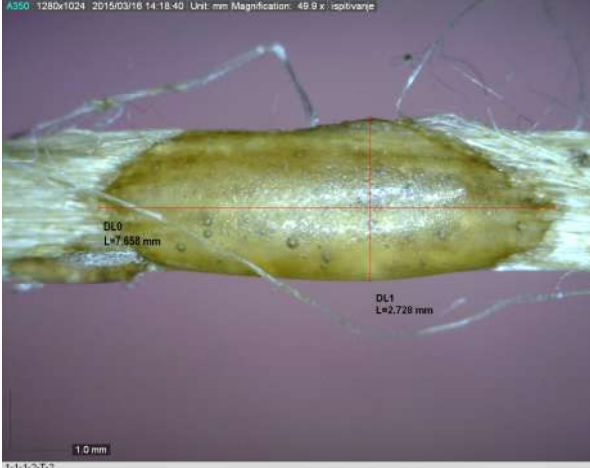

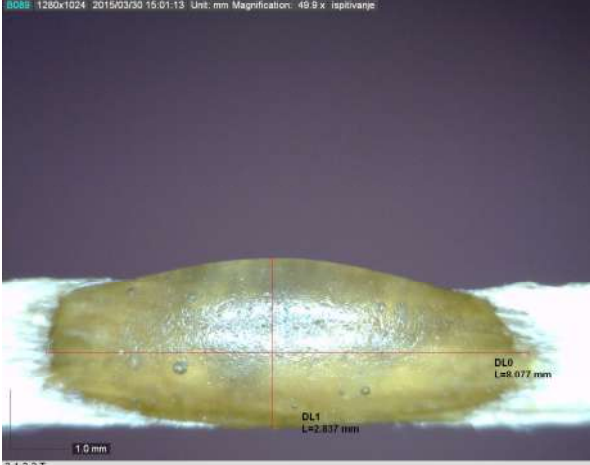
4.1. Utjecaj vrste pređe i vrste smole na oblik kapi i njezinu adsorpciju







U ovom poglavlju, je analiziran utjecaj konstrukcije pređe, vrste i duljine vlakana od kojih je izrađena te vrste i viskoznosti primijenjenih nezasićenih poliesterskih smola na oblik i dimenzije skrutnute kapi i njezinu adsorpciju. Analiza je provedena na mikroskopskim slikama skrutnute kapi smole 1 i smole 2 uz koncentraciju katalizatora od 1 %.


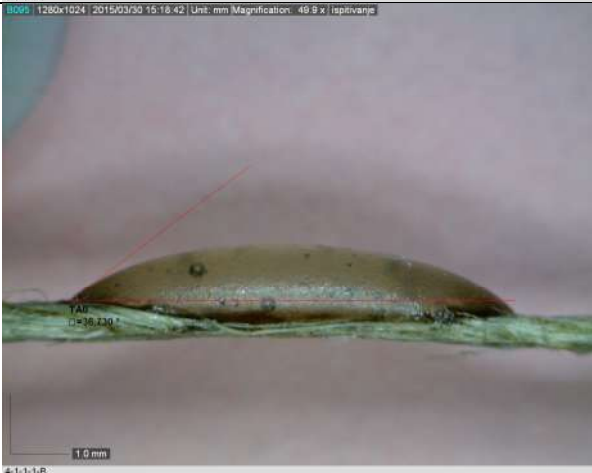
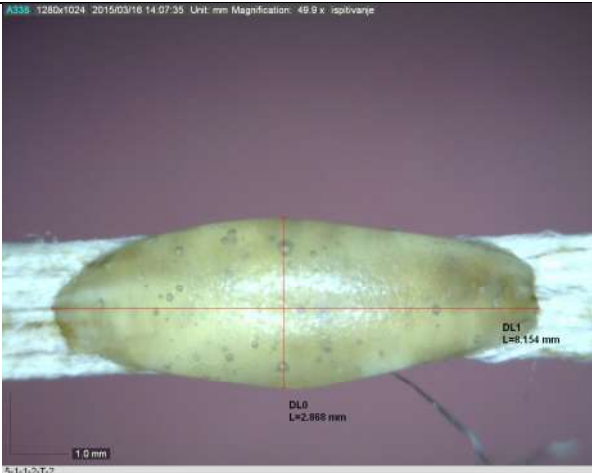
a) Analiza oblika skrutnutih kapi smole 1




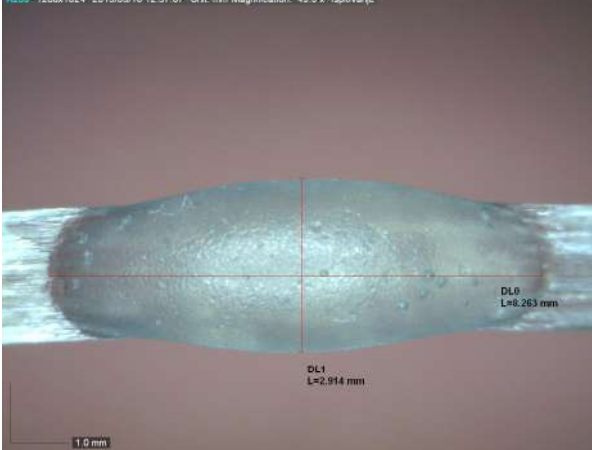

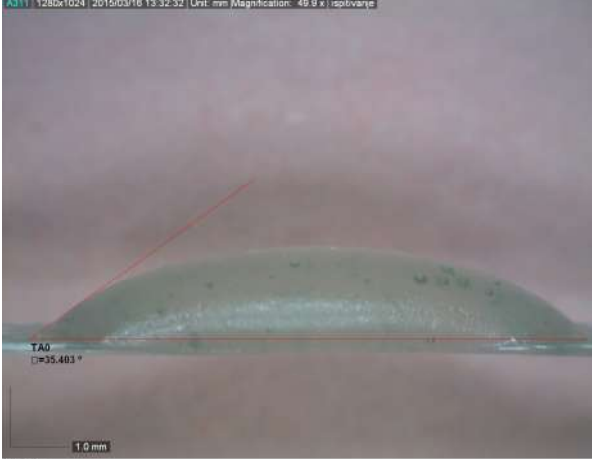
U tablici 15 prikazane su reprezentativne slike skrutnutih kapi smole 1 (koje reprezentativno predstavljaju seriju od 5 ponavljanja) nanosene na uzorke roving pređa - iz predivog lana (RPL1, RPL2), sjemenskog lana (RSL1, RSL2), vlakana konoplje (RK) i staklenih vlakana (RS); te predenih pređa - iz predivog lana (PL1, PL2) i vlakana konoplje (PK), a priređene uz koncentraciju katalizatora od 1%. Uz odabranu mikroskopsku sliku skrutnute kapi smole iskazane su i njezine izmjerene dimenzije: dužina kapi (d), širina kapi (š) i kontaktni kut kapi smole. Dužina i širina skrutnutih kapi su mjerene na bokocrtu kapljice, a kontaktni kut odn. kut prelijevanja smole na bokocrtu.

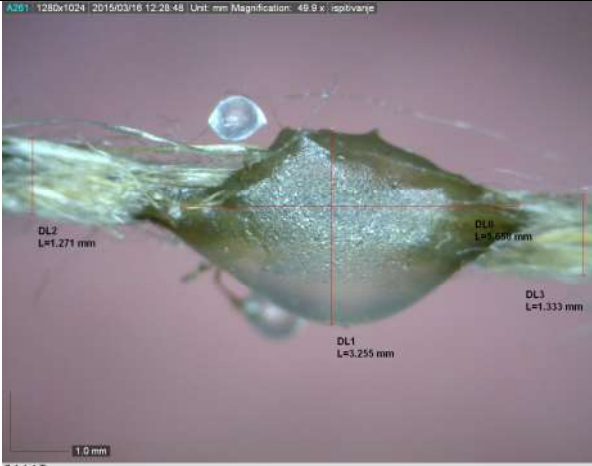

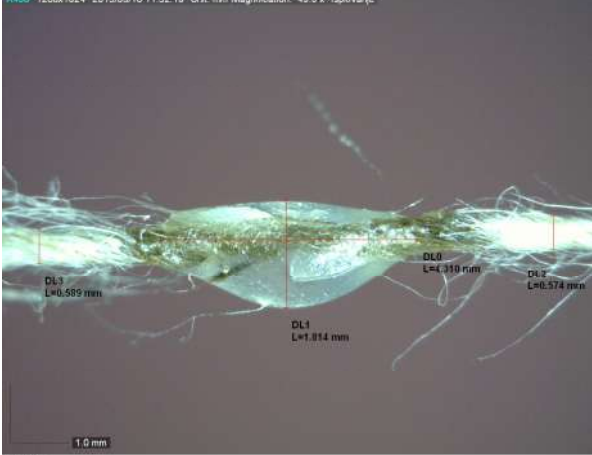
Tablica 15. Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrtnute smole 1




Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
RPL1	TLOCRT	 <p>1280x1024 2015/03/16 14:18:40 Unit: mm Magnification: 49.9 x isplivanje DL0 L=7.658 mm DL1 L=2.726 mm 1.0 mm</p>
	BOKOCRT	 <p>1280x1024 2015/03/30 15:28:24 Unit: mm Magnification: 49.9 x isplivanje d=44.201 1.0 mm</p>
Izmjerene vrijednosti		d = 7,658 mm, š = 2,868 mm, kontaktni kut = 45°
RPL2	TLOCRT	 <p>1280x1024 2015/03/30 15:01:13 Unit: mm Magnification: 49.9 x isplivanje DL0 L=8.077 mm DL1 L=2.837 mm 1.0 mm</p>

Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
RPL2	BOKOCRT 	 d = 8,077 mm, š= 2,837 mm, kontaktni kut = 36°
Izmjerene vrijednosti		
RSL1	TLOCRT 	
	BOKOCRT 	
Izmjerene vrijednosti		d = 9,270 mm, š= 2,837 mm, kontaktni kut = 42°

Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
RSL2	TLOCRT	
	BOKOCRT	
Izmjerene vrijednosti		d = 7,875 mm, š= 2,899 mm, kontaktni kut = 37°
RK	TLOCRT	

Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
RK	BOKOCRT 	 5-1-1-2-B-2 d = 8,154 mm, š= 2,868 mm, kontaktni kut = 45°
Izmjerene vrijednosti		
RS	TLOCRT 	 8-1-1-1-T DL0 L=8.263 mm DL1 L=2.914 mm
	BOKOCRT 	 5-1-1-1-T TA0 α=35.403°
Izmjerene vrijednosti		
		d = 8,263 mm, š= 2,914 mm, kontaktni kut = 35°

Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
PK	TLOCRT	
		
Izmjerene vrijednosti		d = 5,658 mm, š = 3,255 mm, kontaktni kut = 37°
PL1	TLOCRT	

Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
PL1	BOKOCRT	
Izmjerene vrijednosti		d = 4,310 mm, š = 1,814 mm, kontaktni kut = 17°
PL2	TLOCRT	
	BOKOCRT	
Izmjerene vrijednosti		d = 4,790 mm, š = 2,015 mm, kontaktni kut = 30°

Iz mikroskopskih slika skrutnutih kapljica smole 1 priređenih uz koncentraciju katalizatora 1% prikazanih u tablici 15 je vidljivo da oblik kapi ponajprije ovisi o vrsti pređe na koju je aplicirana. Oblici kapi na svim uzorcima visokoorijentiranih pređa su *ovalna oblika* i razlijevaju se po duljini pređe u smjeru paralelnih vlakana u njihovoj strukturi.

U odnosu na referentnu pređu iz staklenih vlakana, zaostali oblici kapljice na uzorcima visokoorijentirane pređe iz celuloznih vlakana (RPL1, RPL2, RSL1, RSL2 i RK) su pravilnijeg oblika i pokazuju veći kontaktni kut, te u pravilu manje razlijevanje u smjeru duljine pređe (manja dužina kapi) – što ukazuje na slabiju adsorpciju i manju sposobnost vlaženja polimerne matrice. Valja istaći da se oblici skrutnutih kapi smole na uzorcima visokoorijentirane pređe iz celuloznih vlakana međusobno razlikuju. Kontaktni kut kapljice na roving pređi priređenoj iz duljih lanenih vlakana predivog lana (RPL1), kao i sjemenskog lana (RSL1) je veći u odnosu na kontaktni kut kapi na pređi iz kraćih vlakana predivog i sjemenskog lana (RPL2 i RSL2). Pritom su razlike kontaktnih kutova kapi utvrđenih na roving pređi izrađenoj od duljih vlakana predivog i sjemenskog lana (RPL1 i RSL1) minimalne (44° i 42°). Isto je utvrđeno i na uzorcima roving pređe priređenim iz kraćih lanenih vlakana predivog i sjemenskog lana (RPL2 i RSL2). To potvrđuje opravdanost istraživanja vezanih uz primjenu vlakana sjemenskog lana za izradu celuloznih ojačala biokompozitnih materijala. Primjenjivost kraćih vlakana predivog i sjemenskog lana za navedenu namjenu potvrđuju utvrđene minimalne razlike kontaktnih kutova kapljica smole na uzorcima iz lanenih vlakana (RPL2 = 36° i RSL2 = 37°) u usporedbi s kontaktnim kutom kapljice smole na staklenom rovingu (35°). Izmjeren kontaktni kut kapi smole na roving pređi iz duljih vlakana konoplje (RK) od 45° , ukazuje na činjenicu da na kontaktni kut osim vrste celuloznih vlakana utječe i duljina vlakana primijenjenih za izradu visokoorijentirane pređe.

U usporedbi s oblicima skrutnutih kapi smole 1 na uzorcima visokoorijentiranih pređa, oblici skrutnutih kapi smole na uzorcima predenih pređa (PK, PL1 i PL2) su drugačijih oblika. Usporedbom mikroskopskih slika je utvrđeno da kod predenih pređa na oblik kapi smole najviše utječu konstrukcijske karakteristike pređe. Pritom na jednonitnim predenim pređama iz predivog lana (PL1 i PL2) zaostaju pravilniji oblici kapi koju obavijaju pređu što je vidljivo iz prikazanih slika načinjenih u tlocrtu i bokocrtu. U pravilu kod najfinije i čvrsto uvijene predene pređe PL1 te malo grublje i slabije uvijene pređe PL2 (tablica 7) zaostaju pravilniji oblici kapi najbližnji onima navedenih u citiranoj literaturi [21, 25].

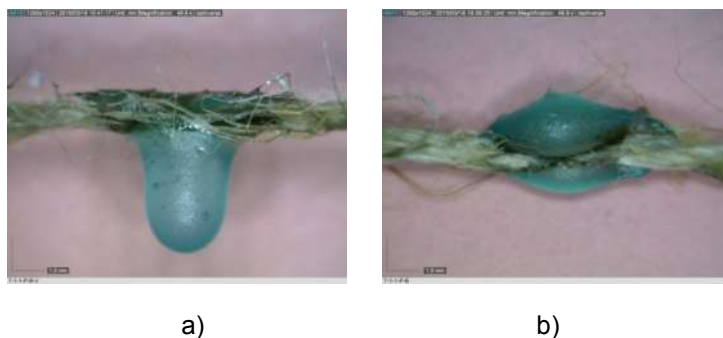
Pritom kod analize izmjera kapi, a posebice kontaktnog kuta valja uzeti u obzir karakteristike smole, jer kod viskoznijih smola kao što je smola 1 ne dolazi do okapavanja smole te je vrlo često kut prelijevanja kapi smole (donji kut) veći u odnosu na kontaktni kut (gornji kut) (slika 48). To ukazuje na činjenicu da kontaktni kut kapljice smole izmjeren na čvrsto uvijenim predenim pređama ne mora nužno biti mjerilo bolje adsorpcije odn. adhezije između polimera i ojačala.



Slika 48. Kut prelijevanja/donji kut kapi smole

Utvrđeno je da povećanje uvojitosti pređe u pravilu loše utječe na svojstva gotovih kompozita, uključujući pritom lošiju impregnaciju smolom i lošije vlaženje [4]. Kod voluminozne i nejednolike dvonitne pređe iz vlakna konoplje (PK) relativno male uvojitosti s mnogo stršećih vlakna u strukturi (tablice 5 i 6) zaostaju nepravilni oblici skrtnute kapi na kojima je teže definirati dimenzije, no definitivno ukazuju na veću adsorpciju smole, međuprožimanje i ulazak u strukturu pređe što se može povezati i s boljom kvalitetom adhezije.

Utjecaj nejednolikosti pređe i viskoznosti smole 1 na pojavu karakterističnih oblika i deformaciju kapi smole na uzorcima voluminozne predene pređe iz konoplje KP, u pojedinim probama; prikazan je na slici 49.







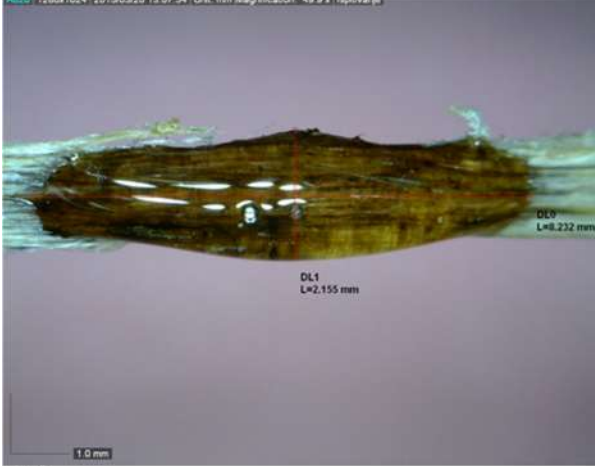
Slika 49. Utjecaj nejednolikosti pređe na oblik i deformaciju kapi primjenom smole 1:
a) neokapana kapljica, b) „obavijanje“ pređe







b) Analiza oblika skrutnutih kapi smole 2



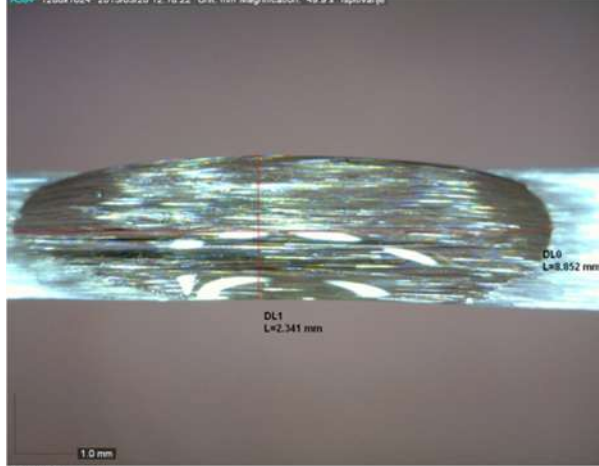
U tablici 16 prikazane su reprezentativne slike skrutnutih kapi smole 2 (koje reprezentativno predstavljaju seriju od 10 ponavljanja) nanasene na uzorke roving pređa - iz predivog lana (RPL1, RPL2), sjemenskog lana (RSL1, RSL2), vlakana konoplje (RK) i staklenih vlakana (RS); te predenih pređa - iz predivog lana (PL1, PL2) i vlakana konoplje (PK), a priređene uz koncentraciju katalizatora od 1%. Uz odabranu mikroskopsku sliku skrutnute kapi smole iskazane su i njezine izmjerene dimenzije: dužina kapi (d), širina kapi (š) i kontaktni kut kapi smole. Dužina i širina skrutnutih kapi su mjerena na bokocrtu kapljice, a kontaktni kut odn. kut prelijevanja smole na bokocrtu.

Tablica 16. Analiza mikroskopske slike oblika skrutnute kapi smole 2

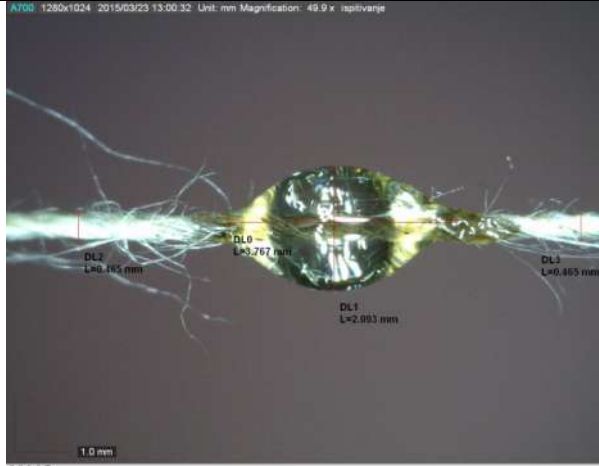

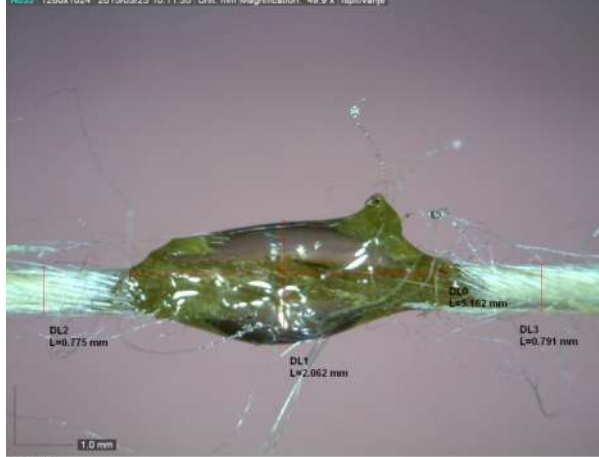
Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
RPL1	TLOCRT	
	BOKOCRT	
Izmjerene vrijednosti		d = 8,790 mm, š = 2,077 mm, kontaktni kut = 23°


Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
RPL2	TLOCRT	
	BOKOCRT	
Izmjerene vrijednosti		d = 8,542 mm, š= 2,263 mm, kontaktni kut = 20°
RSL1	TLOCRT	

Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
RSL1	BOKOCRT 	 3-2-1-2-B d = 8,232 mm, š = 2,155 mm, kontaktni kut = 31°
RSL2	TLOCRT 	 4-2-1-2-T DL0 L=2,162 mm DL1 L=2,418 mm
	BOKOCRT 	 4-2-1-1-B TA0 =31,367°
Izmjerene vrijednosti		d = 7,126 mm, š = 2,418 mm, kontaktni kut = 31°

Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
RK	TLOCRT	
	BOKOCRT	
Izmjerene vrijednosti		d = 8,945 mm, š= 2,186 mm, kontaktni kut = 35°
RS	TLOCRT	

Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
RS	BOKOCRT	<p>6-2-1-2-B TA0 θ=17,555° 1.0 mm</p>
Izmjerene vrijednosti		d = 8,852 mm, š = 2,341 kontaktni kut = 17°
PK	TLOCRT	<p>7-2-1-2-T DL3 L=1,194 mm DL1 L=2,558 mm DL2 L=1,256 mm DL4 L=6,619 mm 1.0 mm</p>
	BOKOCRT	<p>7-2-1-1-B TA0 θ=11,310° TA1 θ=43,727° 1.0 mm</p>
Izmjerene vrijednosti		d = 6,619 mm, š= 2,558 mm, kontaktni kut = 11°

Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
PL1	TLOCRT	
	BOKOCRT	
Izmjerene vrijednosti		d = 3,767 mm, š= 2,093 mm, kontaktni kut = 30°
PL2	TLOCRT	

Uzorak	Mikroskopska slika kapi smole	Analiza mikroskopske slike uzorka kapi smole
PL1	BOKOCRT	
Izmjerene vrijednosti		d = 5,162 mm, š = 2,062 mm, kontaktni kut = 22°

Analizom mikroskopskih slika skrnutih kapljica smole 2 na ispitivanim uzrocima pređe priređenih uz koncentraciju katalizatora 1%, a prikazanih u tablici 16 i usporedbom s mikroskopskim slikama i pripadajućim dimenzijama kapi smole 1 prikazanim u tablici 15 ustanovljena je slična slijednost rezultata.

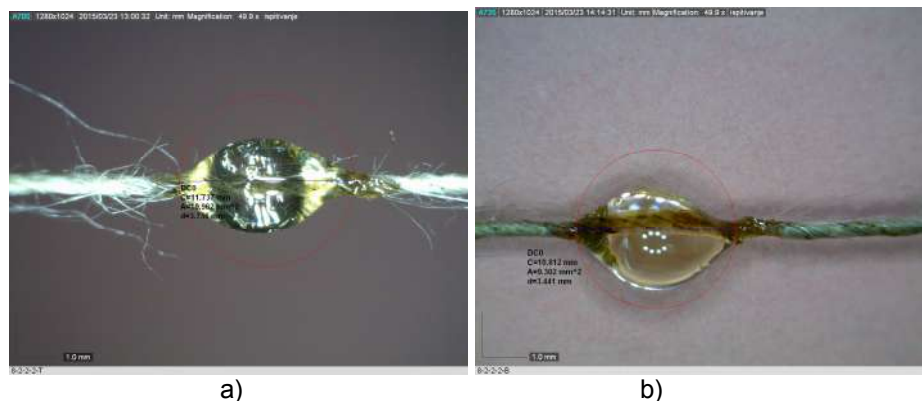
Kako je kao smola 2 u radu primijenjena nezasićena poliesterska smola manje viskoznosti tijekom rada je utvrđeno da ima bolju sposobnost vlaženja pređa za izradu ojačala kompozitnih materijala. To je potvrđeno i dobivenim rezultatima. Oblici kapi na svim uzorcima visokoorijentiranih pređa su također *ovalna oblika* i razlijevaju se po duljini (gornjoj strani) pređe u smjeru paralelnih vlakana u njihovoj strukturi, no analizom kontaktnih kutova skrnutih kapljica smole 2 su gotovo kod svih uzoraka roving pređe utvrđene niže vrijednosti. To je posebice vidljivo kod staklenog rovinga (17°), te roving pređe izrađene iz predivog lana (RPL1 = 23° i RPL2 = 20°) i vlakana konoplje (RK = 35°).

Dobra sposobnost vlaženja i bolja adhezija polimerne matrice i roving pređe iz staklenih vlakana prikazana je i na slici 50.



Slika 50. Adhezija smole 2 na površini visokoorijentirane pređe iz staklenih vlakana - tlocrt

U usporedbi s oblicima skrutnutih kapi smole 2 na uzorcima visokoorijentiranih pređa, oblici skrutnutih kapi smole su i na uzorcima predenih pređa (PK, PL1 i PL2) drugačijih oblika. Analizom mikroskopskih slika je utvrđeno da primjenom smole 2 kod predenih pređa također na oblik kapi smole najviše utječu konstrukcijske karakteristike pređe. Pritom na jednonitnim predenim pređama iz predivog lana (PL1 i PL2) zaostaju pravilniji oblici kapi koju obavijaju pređu što je vidljivo iz prikazanih slika načinjenih u tlocrtu i bokocrtu. Razlog tome je i veća jednolikost navedenih predenih pređa što potvrđuju prosječne vrijednosti i pripadajući statistički pokazatelji analiziranih konstrukcijskih parametara prikazani u tablicama 5-7. U pravilu kod najfinije i čvrsto uvijene predene pređe PL1 zaostaju pravilniji oblici kapi najbližiji onima navedenih u citiranoj literaturi [21, 25, 27] jer kod primjene smola manje viskoznosti, kao što je smola 2, često dolazi do okapavanja viškasmole, a kut prelijevanja kapi smole (donji kut) je približno jednak kontaktnom kutu (gornjem kutu). U takvim primjerima je analizirana i pravilnost cirkularnosti skrutnute kapljice u bokocrtu (slika 51.).



Slika 51. Cirkularnost skrutnute kapljice: a) tlocrt, b) bokocrt

c) Usporedna analiza izmjera skrutnutih kapi smole 1 i 2

Vrijednosti izmjera skrutnutih kapi smole 1 i 2 priređenih uz koncentraciju katalizatora od 1% uz odstupanja utvrđena mjerenjem na više istovrsnih proba prikazane su u tablicama 17 i 18. Pritom je za analizu odabrano pet usporednih skrutnutih kapljica smole za svaki uzorak pređe karakterističnih oblika opisanih u poglavlju 4.1. pod a) i b) za svaku pojedinu smolu.

Tablica 17. Usporedna analiza izmjera kapi smole 1 i 2 na uzorcima visokoorijentiranih pređa

Uzorak	Smola 1			Smola 2		
	Koncentracija katalizatora 1%					
	Kontaktni kut [°]	Dužina kapi [mm]	Širina kapi [mm]	Kontaktni kut [°]	Dužina kapi [mm]	Širina kapi [mm]
RPL1	44,2±3	7,6 ± 0,5	2,7± 0,5	22,9± 3	8,7± 0,5	2,0± 0,5
RPL2	36,6 ±3	7,5 ± 0,5	3,1 ± 0,5	20,0± 3	8,5± 0,5	2,2± 0,5
RSL1	42,3 ± 3	8,6± 0,5	3,2± 0,5	31,7± 3	8,2± 0,5	2,2± 0,5
RSL2	38,7 ±3	7,8± 0,5	2,8± 0,5	31,3± 3	7,2± 0,5	2,4± 0,5
RK	45,0 ±3	8,1± 0,5	2,8± 0,5	30,4± 3	8,6± 0,5	2,4± 0,5
RS	35,4±1	8,2± 0,5	2,9± 0,5	17,6 ± 1	8,8± 0,5	2,3± 0,5

Tablica 18. Usporedna analiza izmjera kapi smole 1 i 2 na uzorcima predenih pređa

Uzorak	Smola 1				Smola 2			
	Koncentracija katalizatora 1%							
	Kontaktni kut [°]	Kut prelijevanja [°]	Dužina kapi [mm]	Širina kapi [mm]	Kontaktni kut [°]	Kut prelijevanja [°]	Dužina kapi [mm]	Širina kapi [mm]
PK	36,7 ± 5	23,8± 5	5,6± 0,5	3,2± 0,5	11,3 ± 5	43,7± 5	6,6± 0,5	2,5± 0,5
PL1	39,7 ± 3	41,3 ± 3	3,0± 0,5	2,4± 0,5	40,9 ± 3	48,7± 3	3,8± 0,5	1,6± 0,5
PL2	8,2 ± 3	40,7± 3	3,1± 0,5	2,0± 0,5	22,5 ± 3	27,6 ± 3	5,1± 0,5	2,0 ± 0,5

Iz rezultata prikazanih u tablici 17 je vidljivo da su utvrđena odstupanja unutar serije mjerenja za roving pređu iz staklenih vlakana (RS) manja u odnosu na odstupanja utvrđena za izmjere celuloznih roving pređa (RPL1, RPL2, RSL1, RSL2 i RK). Usporedbom izmjerenih vrijednosti kontaktnog kuta skrutnute kapljice smole, koji kod roving pređa ukazuje na bolju adsorpciju i veću sposobnost vlaženja polimerne matrice, uz primjenu smole 2, manje viskoznosti, kod svih uzoraka pređe su utvrđene manje vrijednosti. Kod svih roving pređa iz celuloznih vlakana primjenom obje smole izmjereni kontaktni kut je veći u odnosu na kut utvrđen kod staklenog rovinga. Iz rezultata prikazanih u tablici 18 se jasno može uočiti da je cirkularnost skrutnutih kapljica smole najveća kod uzorka najfinije predene pređe iz predivog lana (PL1).

Može se pretpostaviti da kvaliteta adhezije između matrice i ojačala kod ispitivanih uzoraka ovisi o kombiniranom učinku mehaničke i kemijske adhezije odn. da je došlo do kemijskog vezanja smole na cijeloj graničnoj površini te mehaničkog povezivanja uslijed površinskih i strukturnih neravnomjernosti pređe.

Veća odstupanja izmjerenih dimenzija unutar serije mjerenja utvrđena kod pređa iz prirodnih celuloznih vlakana, osim činjenicom da se radi o diskontinuiranim vlaknima različitih duljina, možemo obrazložiti nejednolikošću i površinskom neravnomjernosti celuloznih vlakana, što u konačnici utječe na veću hrapavost površine pređe. Sve navedeno pogoduje mehanizmu mehaničke adhezije između polimerne matrice i ojačala, ali i boljim vlaženjem supstrata.

Temeljem provedene analize utvrđeno je da oblik i položaj skrutnute kapljice smole ovisi o obliku i konstrukciji supstrata te vrsti vlakana od kojih je izrađen te se može zaključiti da primjena ove metode nije prikladna za međusobnu usporedbu adhezijskih svojstava pređa različite konstrukcije (npr. predene i roving pređe) preko mjerenja kontaktnog kuta skrutnute kapi smole što je u kontradikciji s rezultatima publiciranih istraživanja [27].

d) Analiza oblika skrutnute kapi smole u ovisnosti o vremenu nanošenja kapi

























Nezasićene poliesterske smole se koriste u razne svrhe, a ovisno o njihovoj namjeni vrijeme skrutnjavanja je različito. Specificirano vrijeme skrutnjavanja smole 1 nakon dodatka katalizatora (od cca. 40 min uz koncentraciju katalizatora 1%) je znatno dulje u odnosu na vrijeme skrutnjavanja smole 2 (od cca. 13 min uz koncentraciju katalizatora 1%).

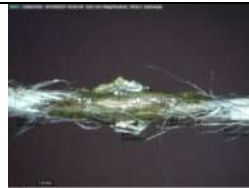
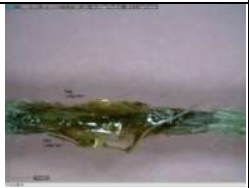




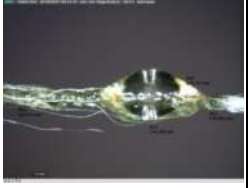





Za smolu 1 uz dodatak katalizatora u koncentraciji od 1% karakteristično je da su sve kapi nanese unutar vremenskog perioda od 30-50 minuta približno sličnog oblika, te da ne dolazi do okapavanja kapi smole. To ukazuje da se kod primjene ove smole ne mora voditi računa o vremenu nanašanja ako se ono provodi unutar unaprijed definiranog vremenskog perioda.

Kod smole 2, manje viskoznosti, prilikom nanošenja kapi smole dolazi do razlijevanja, a vrijeme skrutnjavanja je značajno kraće. Reprezentativne kapljice uz dodatak katalizatora (koncentracije 1%) se dobivaju unutar vremenskog perioda od 9-20 minute. Oblici kapi nanese u tom periodu se uvelike razlikuju, a najpravičniji oblici se postižu netom prije reakcije skrutnjavanja. Stoga su za analizu oblika skrutnute kapi u radu odabrane kapi

nanesene na pređuunutar definiranog vremenskog perioda. Razlike u oblicima kapi s obzirom na vrijeme nanašanja kapljice i izmjerene dimenzije prikazana su u tablici 19.

Tablica 19. Utjecaj viskoznosti iskazan kroz vrijeme nanošenje kapljice smole 2

Uzorak	Prva kap (9 min)		Zadnja kap (20 min)	
	TLOCRT	BOKOCRT	TLOCRT	BOKOCRT
RPL1				
	d = 7,193 mm, š= 2,217 mm, k. kut = 13°		d = 6,805 mm, š= 2,248 mm, k. kut = 30°	
RPL2				
	d = 9,234 mm, š= 2,279 mm, k. kut = 23°		d = 9,224 mm, š= 2,263 mm, k. kut = 27°	
RSL1				
	d = 8,480 mm, š= 2,310 mm, k. kut = 16°		d = 8,077 mm, š= 2,651 mm, k. kut = 32°	
RSL2				
	d = 7,736 mm, š= 2,124 mm, k. kut = 24°		d = 6,774 mm, š= 2,279 mm, k. kut = 25°	
RK				
	d = 7,813 mm, š= 2,356 mm, k. kut = 24°		d = 7,673 mm, š= 3,085 mm, k. kut = 25°	
RS				
	d = 8,836 mm, š= 2,697 mm, k. kut = 10°		d = 8,464 mm, š= 2,759 mm, k. kut = 20°	

Uzorak	Prva kap (9 min)		Zadnja kap (20 min)	
	TLOCRT	BOKOCRT	TLOCRT	BOKOCRT
PK				
	d = 4,604 mm, š= 2,170 mm, k. kut = 11°		d = 4,084 mm, š= 2,666 mm, k. kut = 44°	
PL1				
	d = 4,883 mm, š= 2,015 mm, k. kut = 28°		d = 4,341 mm, š= 2,248 mm, k. kut = 16°	
PL2				
	d = 4,679 mm, š= 1,442 mm, k. kut = 34°		d = 4,204 mm, š= 2,139 mm, k. kut = 19°	

Kod uzoraka visokoorijentiranih pređa iz celuloznih vlakana (RPL1, RPL2, RSL1, RSL2 i RK) i roving pređe iz staklenih vlakana (RS), kapljice nanese na samom početku reakcije polimerizacije (tzv. prva kap) imaju manji kontaktni kut, a može se zamijetiti i malo veće razlijevanje kapi u smjeru dužine i širine.

Za uzorke predene pređe (PK, PL1 i PL2), kod nanašanja prve kapi smole 2, karakteristično je razlijevanje kapi smole po dužini i širini te okapavanje kapljice smole. Utvrđeno je da je donji kut (kut prelijevanja) kapi smolenanesene u 20 minuti kod svih uzoraka predenih pređa veći nego kod nanašanja u 9 minuti.

4.2. Utjecaj koncentracije katalizatora na oblik kapi

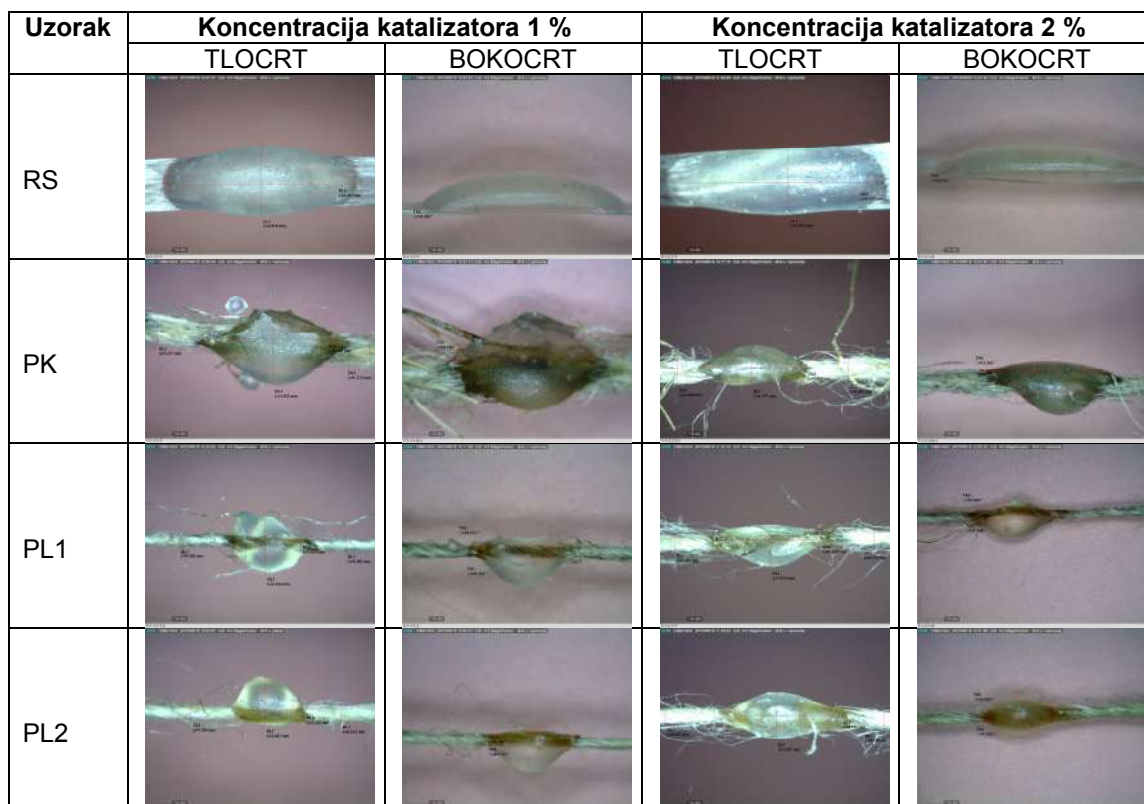
U radu su korištene dvije nezasićene poliesterske smole s različitim vremenom skrutnjavanja i sposobnošću polimeriziranja pri sobnoj temperaturi. Kako bi se potaknula reakcija polimerizacije i skrutnjavanje smole, prema preporuci proizvođača u smolu je dodan katalizator Butanox® M-50. Smjesa smole i katalizatora pripremljena je uz dvije različite koncentracije katalizatora (1% i 2%). Utjecaj koncentracije katalizatora na oblik i dimenzije skrutnute kapi smole prikazan je slikovno i tablično.

a) Utjecaj koncentracije katalizatora na oblik kapi kod smole 1

U tablici 20 prikazane su reprezentativne slike skrutnutih kapi smole 1 nanasene na uzorke roving pređa - iz predivog lana (RPL1, RPL2), sjemenskog lana (RSL1, RSL2), vlakana konoplje (RK) i staklenih vlakana (RS); te predenih pređa - iz predivog lana (PL1, PL2) i vlakana konoplje (PK), a priređene uz koncentraciju katalizatora od 1% i 2%. Na odabranoj mikroskopskoj slici skrutnute kapi smole iskazane su i njezine izmjerene dimenzije: dužina kapi (d), širina kapi (š) i kontaktni kut kapi smole. Dužina i širina skrutnutih kapi su mjerene na bokocrtu kapljice, a kontaktni kut odn. kut prelijevanja smole na bokocrtu.

Tablica 20. Utjecaj koncentracije katalizatora na oblik kapi kod smole 1

Uzorak	Koncentracija katalizatora 1 %		Koncentracija katalizatora 2 %	
	TLOCRT	BOKOCRT	TLOCRT	BOKOCRT
RPL1				
RPL2				
RSL1				
RSL2				
RK				



Vrijednosti izmjera skrutnutih kapi smole 1 priređenih uz koncentraciju katalizatora od 1% i 2% uz odstupanja utvrđena mjerenjem na pet istovrsnih proba prikazane su u tablici 21. Pritom je za analizu odabrano pet usporednih skrutnutih kapljica smole za svaki uzorak pređe karakterističnih oblika prikazanih u tablici 20.

Tablica 21. Analiza utjecaja koncentracije katalizatora na oblik kapi kod smole 1












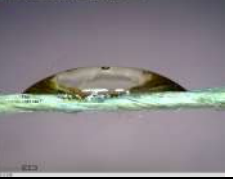
Uzorak	Smola 1					
	Koncentracija katalizatora 1%			Koncentracija katalizatora 2%		
	Kontaktni kut [°]	Dužina kapi [mm]	Širina kapi [mm]	Kontaktni kut [°]	Dužina kapi [mm]	Širina kapi [mm]
RPL1	44,2 ± 3	7,6 ± 0,5	2,7 ± 0,5	39,6 ± 3	7,9 ± 0,5	2,9 ± 0,5
RPL2	36,6 ± 3	7,5 ± 0,5	3,1 ± 0,5	26,5 ± 3	8,0 ± 0,5	2,8 ± 0,5
RSL1	43,2 ± 3	8,6 ± 0,5	3,2 ± 0,5	42,2 ± 3	9,2 ± 0,5	2,8 ± 0,5
RSL2	38,7 ± 3	7,8 ± 0,5	2,8 ± 0,5	40,1 ± 3	7,9 ± 0,5	2,8 ± 0,5
RK	45,0 ± 3	8,1 ± 0,5	2,8 ± 0,5	31,2 ± 3	8,6 ± 0,5	3,4 ± 0,5
RS	35,4 ± 1	8,2 ± 0,5	2,9 ± 0,5	33,6 ± 1	9,2 ± 0,5	2,8 ± 0,5
PK	36,7 ± 5	5,6 ± 0,5	3,2 ± 0,5	12,5 ± 5	4,4 ± 0,5	1,7 ± 0,5
PL1	39,7 ± 3	3,0 ± 0,5	2,4 ± 0,5	16,8 ± 3	4,3 ± 0,5	1,8 ± 0,5
PL2	8,2 ± 3	3,1 ± 0,5	2,0 ± 0,5	29,8 ± 3	4,7 ± 0,5	2,0 ± 0,5

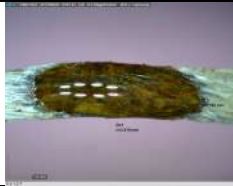









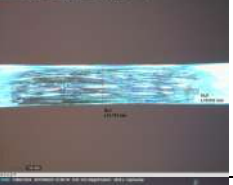



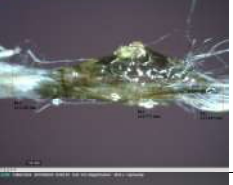

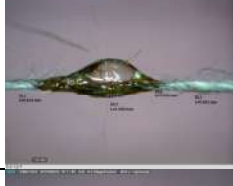

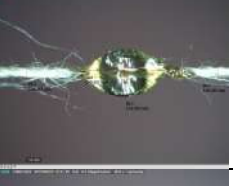





Analizom karakterističnih oblika skrutnutih kapljica smole 1 prikazanih u tablici 20 i pripadajućih dimenzija izmjerenih na pet paralelnih proba prikazanih u tablici 21 utvrđeno je da se primjenom nezasićene poliesterske smole 1 uz povećanje koncentracije katalizatora (s 1% na 2%) kontaktni kut kod većine ispitivanih uzoraka uglavnom smanjuje. Istraživanjem je utvrđeno da primjenom koncentracije katalizatora od 1% do reakcije skrutnjavanja polimera dolazi u vremenskom periodu od 30 do 50 minuta, dok se povećanjem koncentracije katalizatora na 2% vrijeme skrutnjavanja smanjuje na 20 do 40 minuta. Rezultati ukazuju na to da se optimiranjem vremena skrutnjavanja smole može postići bolji učinak vlaženja supstrata.

b) Utjecaj koncentracije katalizatora na oblik kapi kod smole 2

U tablici 22 prikazane su reprezentativne slike skrutnutih kapi smole 2 nanasene na uzorke roving pređa - iz predivog lana (RPL1, RPL2), sjemenskog lana (RSL1, RSL2), vlakana konoplje (RK) i staklenih vlakana (RS); te predenih pređa - iz predivog lana (PL1, PL2) i vlakana konoplje (PK), a priređene uz koncentraciju katalizatora od 1% i 2%. Na odabranoj mikroskopskoj slici skrutnute kapi smole iskazane su i njezine izmjerene dimenzije: dužina kapi (d), širina kapi (š) i kontaktni kut kapi smole. Dužina i širina skrutnutih kapi su mjerene na bokocrtu kapljice, a kontaktni kut odn. kut prelijevanja smole na bokocrtu.

Tablica 22. Utjecaj koncentracije katalizatora na oblik kapi kod smole 2

Uzorak	Koncentracija katalizatora 1 %		Koncentracija katalizatora 2 %	
	TLOCRT	BOKOCRT	TLOCRT	BOKOCRT
RPL1				
RPL2				
RSL1				

Uzorak	Koncentracija katalizatora 1 %		Koncentracija katalizatora 2 %	
	TLOCRT	BOKOCRT	TLOCRT	BOKOCRT
RSL2				
RK				
RS				
PK				
PL1				
PL2				

Vrijednosti izmjera skrnutih kapi smole 2 priređenih uz koncentraciju katalizatora od 1% i 2% uz odstupanja utvrđena mjerenjem na pet istovrsnih proba prikazane su u tablici 23. Pritom je za analizu odabrano pet usporednih skrnutih kapljica smole za svaki uzorak pređe karakterističnih oblika prikazanih u tablici 22.

Tablica 23. Analiza utjecaja koncentracije katalizatora na oblik kapi kod smole 2











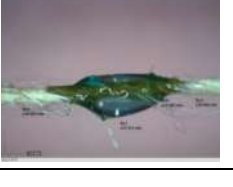

Uzorak	Smola 2					
	Koncentracija katalizatora 1%			Koncentracija katalizatora 2%		
	Kontaktni kut [°]	Dužina kapi [mm]	Širina kapi [mm]	Kontaktni kut [°]	Dužina kapi [mm]	Širina kapi [mm]
RPL1	22,9 ± 3	8,7 ± 0,5	2,0 ± 0,5	24,1 ± 3	8,8 ± 0,5	2,4 ± 0,5
RPL2	20,0 ± 3	8,5 ± 0,5	2,2 ± 0,5	19,3 ± 3	8,6 ± 0,5	2,4 ± 0,5
RSL1	31,7 ± 3	8,2 ± 0,5	2,1 ± 0,5	41,2 ± 3	7,9 ± 0,5	2,7 ± 0,5
RSL2	31,3 ± 3	7,1 ± 0,5	2,4 ± 0,5	38,7 ± 3	8,0 ± 0,5	2,4 ± 0,5
RK	30,4 ± 3	8,6 ± 0,5	2,4 ± 0,5	35,5 ± 3	8,9 ± 0,5	3,1 ± 0,5
RS	17,5 ± 1	8,8 ± 0,5	2,3 ± 0,5	21,8 ± 1	8,0 ± 0,5	1,5 ± 0,5
PK	11,3 ± 5	6,6 ± 0,5	2,5 ± 0,5	16,2 ± 5	5,5 ± 0,5	2,7 ± 0,5
PL1	40,9 ± 3	3,8 ± 0,5	1,6 ± 0,5	29,8 ± 3	3,7 ± 0,5	2,0 ± 0,5
PL2	22,5 ± 3	5,1 ± 0,5	2,0 ± 0,5	15,3 ± 3	3,8 ± 0,5	1,6 ± 0,5

Analizom karakterističnih oblika skrutnutih kapljica smole 2 prikazanih u tablici 22 i pripadajućih dimenzija izmjerenih na pet paralelnih proba prikazanih u tablici 23 utvrđeno je da se primjenom nezasićene poliesterske smole 2 uz povećanje koncentracije katalizatora (s 1% na 2%) kontakti kut kod većine ispitivanih uzoraka uglavnom povećava. Kako je vrijeme skrutnjavanja smole 2 prilagođeno tehnici apliciranja koja nije vremenski dugotrajna, skraćenje vremena skrutnjavanja s 20 minuta (uz koncentraciju katalizatora od 1%) na 13 minuta (uz koncentraciju katalizatora od 2%) uvjetuje bržu reakciju. Prebrzo skrutnjavanje smole 2 uvjetuje slabiju sposobnost vlaženja supstrata te rezultira i većim kontaktnim kutovima skrutnute kapi smole. Navedeno potvrđuje tezu o neophodnom optimiranju vremena skrutnjavanja polimera povezanom uz kvalitetu adhezije matrice i ojačala kompozitnih materijala.

4.3. Utjecaj dodatka bojila na oblik kapi i vrijeme skrutnjavanja

Reakcijom odabranih poliesterskih smola i odgovarajuće količine katalizatora nakon iniciranja reakcije polimerizacije dolazi do obezbojavanja smjese. Zbog bolje uočljivosti kapljica smole te karakterizacije oblika kapi smole, u zasebnoj seriji ispitivanja u smjesu smole i katalizatora dodano je bojilo Patentblau V (poglavlje 3.1.2.). S obzirom na visoku postojanost obojenja smole, nanosene kapi smole su uočljive modro plave boje, čime je olakšan proces analize mikroskopske slike uzoraka. Preliminarnim ispitivanjima je utvrđeno da dodatak bojila u definiranoj koncentraciji od 0,5 % ne utječe na vrijeme skrutnjavanja smole. Zaključeno je da je navedeno bojilo moguće koristiti u predloženoj analizi. Karakteristični primjeri skrutnutih kapljica smole 1 i 2 naodabranim uzorcima pređe (RSL2 – roving pređa iz sjemenskog lana kraćih vlakana, RS – roving pređa iz staklenih vlakana, PL2 – predena pređa iz predivog lana) prikazani su u tablici 24.

Tablica 24. Mikroskopske slike skrnutih kapi smole 1 i smole 2 uz dodatak bojila

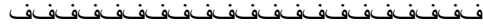
Uzorak	SMOLA 1		SMOLA 2	
	TLOCRT	BOKOCRT	TLOCRT	BOKOCRT
RSL2				
RS				
PL2				

5. ZAKLJUČCI

Temeljem provedene analize, a u skladu s postavljenim ciljevima rada, doneseni su sljedeći zaključci :

- Vrednovanje kvalitete adhezije između matrice i odabranih celuloznih ojačala provedeno je kroz razvoj nedestruktivne metode temeljene na računalnoj analizi mikroskopske slike, a zasnovanoj na analizi oblika, mjerenju dimenzija i kontaktnog kuta skrutnute kapi nezasićene poliesterske smole (različitih viskoznosti) definiranog volumena aplicirane na uzorke predenih i visoko orijentiranih pređa iz lana i konoplje.
- Ukazano je na opravdanost istraživanja primjenjivosti vlakna iz stabljike sjemenskog lana i konoplje za ojačanje biokompozitnih materijala, koje se u Hrvatskoj uglavnom neiskorištene zbrinjavaju zaoravanjem ili spaljivanjem, kao i vlakana predivog lana.
- Analizom utjecaja konstrukcije pređe, vrste i duljine vlakana od kojih je izrađena te vrste i viskoznosti primijenjene smole na adsorpciju polimera te oblik i dimenzije skrutnute kapi na različitim uzorcima potvrđena je potreba:
 - Preliminarnih ispitivanja kojim će se definirati vrijeme i način skrutnjavanja odabrane smole pripravljene u maloj količini.
 - Definiranja utjecaja dodataka (primjerice ubrzivača, otvrdnjivača) uz definiranu koncentraciju na rezultate ispitivanja.
 - Definiranja načina i vremena nanašanja kapljica smole određene viskoznosti na uzorke celuloznih ojačala.
 - Karakterizacije tekstilnih supstrata namijenjenih za ojačanje kompozitnih materijala.
 - Odabira odgovarajućih parametara analize mikroskopske slike načinjene u tlocrtu i bokocrtu, vezanog uz specifične skrutnute oblike kapljica smole ovisne o vrsti primijenjenog celuloznog ojačala.
- Pomnom analizom i preciznim definiranjem uvjeta ispitivanja primjenom razvijene metode moguće je donijeti zaključak o kompatibilnosti komponenti u polimernim kompozitima ojačanim celuloznim vlaknima odn. vrednovati kvalitetu adhezije matrice i ojačala prije izrade kompozitnih materijala.

6. ZAHVALA



Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Antoneti Tomljenović, na ukazanom povjerenju, pruženoj podršci, nesebičnoj pomoći i svom uloženom trudu prilikom izrade ovog rada.

Iskrena zahvala kolegici Ivani Kukić, na uloženom vremenu, trudu i društvu pri izradi ovog rada.

Zahvala djelatnicima Zavoda za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila, Tekstilno-tehnološkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu, na svim savjetima i ljubaznim riječima.

Zahvala izv. prof. dr. sc. Tomislavu Rolichu na korisnim savjetima i uputama.

Zahvaljujem se roditeljima, bratu i dečku, na obrazovanju koje su mi omogućili, neizmjerne ljubavi i riječima podrške.

Hvala mojoj široj obitelji koji me uvijek bodre i ohrabruju.

Hvala Vam što vjerujete u mene!



7. LITERATURA

1. C. Miao, W.Y. Hamad, Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review, *Cellulose*, 20 (2013), pp. 2221-2262
2. T. Filetin, F. Kovačiček., J. Indorf, *Svojstva i primjena materijala*, FSB, Zagreb, 2007.
3. R. Čunko, M. Andrassy, *Vlakna*, Sveučilište u Zagrebu, Zrinski d.d., Čakovec, 2005.
4. D.U. Shah, Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review, *Journal of Materials Science*, 48 (2013), pp. 6083-6107
5. D. U. Shah, P.J. Schubel, P. Licence, M.J. Clifford, Hydroxyethylcellulose surface treatment of natural fibres: the new 'twist' in yarn preparation and optimization for composites applicability, *Journal of Materials Science*, 47 (2012), pp. 2700-2711
6. T.K. Sathishkumar, P. Navaneethakrishan, S. Shankar, R. Rajasekar, N. Rajini, Characterisation of natural fiber and composites – A review, *Journal of Reinforced Plastic and Composites*, 32 (2013) 19, pp. 1457-1476
7. R. Malkapuram, V. Kumar, Y.S. Negi, Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 28 (2009) 10, pp. 1169-1189
8. P.K. Bajpai, I. Singh, J. Madaan, Development and characterisation of PLA-based green composites: A review, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27 (2012)1, pp. 52-81
9. N. Suizu, T. Uno, K. Goda, J. Ohgi, Tensile and impact properties of fully green composites reinforced with mercerized ramie fibers, *Journal of Materials Science*, 44 (2009), pp. 2477-2482
10. B. Ndazi, J.V. Tesha, E.T.N. Bisanda, Some opportunities and challenges of producing bio-composites from non-wood residues, *Journal of Materials Science* 41(2006), pp. 6984-6990
11. S. Kalia, B.S. Kaith, I. Kaur, *Cellulose Fibers: Bio- and Nano- Polymer Composites, Green Chemistry and Technology*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2011
12. H. L. Bos, M. J. A. Vam den Oever, O. C. J. J. Peters, Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites, *Journal of Materials Science*, 37 (2002), pp. 1683-1692

13. ..., European Linen and Hemp, *Dostupno na:* <http://www.mastersoflinen.com>, *Posjećeno:* 2015-15-03
14. A. Abot, C. Bonnafous, F. Touchard, F. Thibault, L. Chocinski-Arnault, R. Lemoine, F. Dedaldechamp, Effects of cultural conditions of the hemp (*Cannabis sativa*) phloem fibres: Biological development and mechanical properties, *Journal of Composite Materials*, 47 (2013), pp. 1067-1077
15. A. Shahzad, Hemp fiber and its composites – a review, *Journal of Composite Materials*, 46 (2012), pp. 973-986
16. A. Tomljenović, K. Rusak, Flax and hemp fibre reinforcements for polymer composite materials, 8. Znanstveno-stručno savjetovanje Tekstilna znanost i gospodarstvo, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet Zagreb, 26. siječnja 2015. Zagreb, pp. 102-107
17. Q. T. Shubhra, A. Alam, M. Quaiyyum, Mechanical properties of polypropylene composites: A review, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26 (2013), pp. 362-391
18. K. K. Chawla, *Composite Materials*, Department of Materials Science and Engineering, Springer, Birmingham, 2013.
19. A. Lončar, D. Vojvodić, D. Komar, Vlasknima ojačani polimeri – Prvi dio: osnove i problematika izgradnje, *Acta Stomatologica Croatica*, 40 (2006), pp.72-82
20. N. E. Zafeiropoulos, *Interface engineering of natural fibre composites for maximum performance*, Woodhead Publishing, New Delhi, 2011.
21. A. L. Deigou, P. Davies, C. Baley, Interfacial bonding of Flax fibre / Poly(L-lactide) bio-composites, *Composites Science and Technology*, 70 (2010), pp. 231-239
22. HRN EN ISO 14125:2005/A1:2011 Plastični kompoziti ojačani vlaknima- Određivanje savojnih svojstava
23. HRN EN ISO 14130:2005 Plastični kompoziti ojačani vlaknima – Određivanje prividne međuslojne smične čvrstoće metodom kratke grede
24. G. Marić, I. Vojnović, A. Tomljenović, Replacement of E-glass fibres with flax fibres in unsaturated polyester resin based composites: comparison of mechanical properties, *Conference Proceedings of International Conference MATRIB 2014, materials/tribology/recycling*, June 26th-28th 2014, Island Korčula, Vela Luka, Croatia, pp. 331-342

25. B. Song, A. Bismarck, R. Tahhan, J. Springer, A generalized drop length – height method for determination of contact angle in drop-on-fibre systems, *Journal of colloid and interface science*, 197 (1998), pp. 68-77
26. C. Baley, Y. Grohens, F. Busnel, P. Davies, Application of interlaminar tests to marine composites, Relation between glass fibre/ polymer interfaces and interlaminar properties of marine composites, *Applied Composite Materials*, 11 (2004), pp. 77-98
27. A. Širvaitiene, V. Jankauskaite, P. Bekampiene, A. Kondratas, Influence of natural fibre treatment on interfacial adhesion in biocomposites, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 21 (2013), pp. 123-129
28. HRN ISO 2:2003 Tekstil - Označivanje smjera uvijenosti pređa i sličnih proizvoda
29. HRN EN ISO 2061:2010 Tekstil -Određivanje uvojitosti pređa – Metoda izravnog brojenja
30. HRN EN ISO 2060:2008 Tekstil - Pređa s namotka - Određivanje duljinske mase (masa po jedinici duljine) metodom vitice
31. HRN EN ISO 1139:2003 Tekstil - Označivanje pređa
32. Tehničke informacije proizvođača Ashland Performance Materials za AROPOL™ M 105 TB
33. Tehničke informacije proizvođača Ashland Performance Materials za AROPOL™ G 105 E
34. Tehničke informacije proizvođača AkzoNobel za Butanox ® M-50

SAŽETAK

Vrednovanje kvalitete adhezije između matrice i celuloznih ojačala u biokompozitnim materijalima

Jelena Vidoš

Uporaba biokompozita ojačanih biorazgradljivim i oporabljivim celuloznim vlaknima, kao alternative općeprihvaćenim polimernim kompozitnim materijalima ojačanim anorganskim vlaknima predstavlja značajan doprinos brizi za okoliš. Zbog iznimne otpornosti na vlačna opterećenja i relativno male specifične gustoće, za ojačanje polimernih kompozita se najčešće koriste tehnička vlakna iz stabljike lana i konoplje. Kako se u Hrvatskoj stabljike sjemenskog lana i konoplje u pravilu neiskorištene odbacuju odn. zbrinjavaju zaoravanjem ili spaljivanjem postavlja se pitanje njihove iskoristivosti. Mehanička svojstva vlaknima ojačanih kompozita se mijenjaju ovisno o vrsti i svojstvima gradbenih komponenti, o usmjerenosti vlakana, načinu ojačanja matrice te kvaliteti adhezije između matrice i ojačala. Kvaliteta granične površine/međusloja kod primjene celuloznih vlakana (sa svojstvom visoke apsorpcije vlage te s tim u vezi i nekompatibilnosti s hidrofobnom matricom) najčešće se ispituje utvrđivanjem međuslojne smične čvrstoće kompozita ili čvrstoće površinskog prijanjanja na pojedinačnim vlaknima. U svrhu ocjene adhezije i kompatibilnosti matrice i ojačala također se utvrđuje kontaktni kut skrutnute mikrokapljice smole na pojedinačnim vlaknima. Kako se za ojačanje polimernih kompozita veće čvrstoće uglavnom koriste ojačala tkana iz različitih pređa, u radu je prikazan razvoj metode temeljene na računalnoj analizi mikroskopske slike, a zasnovanoj na analizi oblika, mjerenju dimenzija i kontaktnog kuta skrutnute kapi nezasićene poliesterske smole (različitih viskoznosti) definiranog volumena aplicirane na uzorke predenih i visoko orijentiranih pređa izrađenih iz lana i konoplje iz domaćih izvora. Kroz istraživanje je analiziran: utjecaj konstrukcije pređe, vrste i duljine vlakana od kojih je izrađena te vrste i viskoznosti primijenjene smole na adsorpciju polimera i oblik skrutnute kapi; te utjecaj koncentracije otvrdnjivača i dodatka bojila u smolu na oblik kapi i vrijeme skrutnjavanja. Utvrđeno je da adsorpcija polimera i oblik skrutnute kapi ovise o konstrukciji pređe, vrsti vlakana od kojih je izrađena i viskoznosti primijenjene smole, a na temelju dobivenih rezultata je analizirana primjenjivost metode za različite celulozne supstrate.

Ključne riječi: lan i konoplja, predene i roving pređe, nezasićena poliesterska smola, biokompoziti, kvaliteta adhezije

SUMMARY

Quality evaluation of interfacial adhesion between matrix and cellulose reinforcements in bio-composite materials

Jelena Vidoš

Use of bio-composites reinforced with biodegradable and recyclable cellulose fibers, as an alternative to generally accepted polymer composites reinforced with inorganic fibers represents an important contribution to environmental care. Due to its exceptional resistance to tensile loads and relatively low specific density, for reinforcing are commonly used technical fibers obtained from flax and hemp stems. As the stems of seed flax and hemp are mostly unused discarded or disposed by incineration or plowing in Croatia, the question arises about their usability. The mechanical properties of fiber reinforced composites vary depending on: the type and properties of the components, orientation of fibers, structure of reinforcements, and quality of adhesion between matrix and reinforcement. Quality of the fiber-matrix interface/interphase when using cellulose fibers (with the high moisture absorption properties and in this regard the incompatibility with the hydrophobic matrix) frequently are tested by determining interlaminar shear strength of the composite and the interfacial adhesion of single fibers. Interfacial bonding and compatibility of matrix and reinforcement can be determined also by measuring of contact angle of cured resin microdroplets on individual fibers. As for the reinforcing of polymer composites of higher strength are mainly used reinforcements woven with different yarns, this paper presents the development of method based on computer analysis of microscopic images - analysis of shape, measuring of size and contact angle of cured droplets of unsaturated polyester resin (of different viscosities) applied on samples of flax and hemp spun and highly oriented roving from domestic sources. Through research was analyzed the impact: of yarn construction, fiber type and length from which it is made, and the type and viscosity of the resin applied on the adsorption of polymers and cured droplets shape; and the impact of the hardener concentration and added colorant on the droplets shape and time of resin solidification. It was found that adsorption of the polymer and shape of cured droplets depends on yarn construction, type of fiber from which it is made and viscosity of resin applied. On the base of results obtained was analyzed applicability of the method for different cellulosic substrates.

Keywords: *flax and hemp, spun and roving yarns, unsaturated polyester resin, bio-composites, interfacial adhesion*

ŽIVOTOPIS

Jelena Vidoš

Rođena je u Zenici, 22.11.1991. godine. Nakon završene Opće gimnazije u Katoličkom školskom centru Don Bosco 2010. godine, upisuje preddiplomski studij pri Tekstilno-tehnološkom fakultetu, smjer: Tekstilni i modni dizajn, kao redovan student uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske. U okviru aktivnosti vezanih uz popularizaciju znanosti sudjelovala je na: Znanstvenom pikniku (2013., 2014.) i Međunarodnom danu boja (2014., 2015.) te godišnjim skupštinama AMCA-e TTF (2013., 2014.). 2013. je javno izlagala u galeriji Vladimira Nazora na temu *Bijelo iza vidljivog* te u okviru 8. Modnog ormara na temu *Etno svijet*, gdje je predstavila i svoju prvu odjevnu kolekciju. 2014. je sudjelovala na Izložbi radova studenata Tekstilno-tehnološkog fakulteta, u Šibeniku, u prostoru galerije gradske knjižnice Juraj Šižgorić. Aktivno je sudjelovala u nastavi kao demonstrator na kolegijima: *Bojadsanje tekstila*, *Metrika boja*, *Kvaliteta tekstila i odjeće*, *Ispitivanje tekstila i odjeće* *Tekstilni materijali*. 2014. je dobila priznanje od Hrvatske udruge bivših studenata Tekstilno-tehnološkog fakulteta – AMCA TTF za najbolji studentski znanstveni rad. Trenutno je student druge godine diplomskog studija Tekstilna tehnologija i inženjerstvo, s prosječkom ocjena 4,955. 2015. je dobila nagradu Dekanice kao najbolji student na prvoj godini diplomskog studija, a stipendistica je Sveučilišta u Zagrebu u kategoriji stipendija iz javnih proračunskih sredstava za izvrsnost (2013./2014., 2014. /2015.).