Ispitivanje tekstilnih ojačala za polimerne kompozitne materijale

Kukić, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:045459

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

ISPITIVANJE TEKSTILNIH OJAČALA ZA POLIMERNE KOMPOZITNE MATERIJALE

IVANA KUKIĆ

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
Zavod za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila

DIPLOMSKI RAD

ISPITIVANJE TEKSTILNIH OJAČALA ZA POLIMERNE KOMPOZITNE MATERIJALE

Mentorica:

Izv.prof.dr.sc. Antoneta Tomljenović

IVANA KUKIĆ 8114/TTI-IDO

Zagreb, rujan 2017.

Zahvale

Neizmjerno se zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Antoneti Tomljenović na uloženom trudu, strpljenju, poticajima i savjetima koji su mi bili od velike važnosti pri izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se članovima povjerenstva, prof.dr.sc. Budimiru Mijoviću, doc. Koraljki Kovač Dugandžić, prof.lik.kul. i doc.dr.sc. Maji Somogyi Škoc te svim članovima Zavoda za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila, Tekstilno-tehnološkog fakulteta na svesrdnoj pomoći.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima na strpljenju i bezuvjetnoj podršci tijekom cijelog studiranja.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Tekstilno-tehnološki fakultet

Sveučilišni preddiplomski studij: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

Smjer: Industrijski dizajn odjeće

Student: Ivana Kukić

Matični broj (broj indeksa): 8114/TTI-IDO

Mentorica: Izv.prof. dr. sc. Antoneta Tomljenović

Laboratoriji u kojima je izrađen diplomski rad:

Laboratoriji Zavoda za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila, Tekstilno-tehnološkog fakulteta

Broj stranica: 71

Broj tablica: 35

Broj slika: 33

Broj literaturnih izvora: 27

Članovi povjerenstva:

1. Prof.dr.sc. Budimir Mijović, predsjednik
2. Izv.prof.dr.sc. Antoneta Tomljenović (mentor), članica
3. Doc. Koraljka Kovač Dugandžić, prof.lik.kul., članica
4. Doc.dr.sc. Maja Somogyi Škoc, zamjenik člana/ice

Datum predaje rada:

Datum obrane rada:

SAŽETAK

Primjena polimernih kompozitnih materijala, ojačanih prirodnim stabljičnim lanenim i konopljinim vlaknima, kao alternative općeprihvaćenim kompozitnim materijalima ojačanim anorganskim staklenim vlaknima, predstavlja značajan doprinos brizi za okoliš. Pitanje tehnološke iskoristivosti sjemenskog lana i konoplje u hrvatskom gospodarskom sustavu i zemalja okruženja, izuzetno je bitna tema, obzirom da se stabljike sjemenskog lana i konoplje uglavnom zbrinjavaju zaoravanjem ili spaljivanjem poslije pobiranja sjemena. Kako se mehanička svojstva vlaknima ojačanih polimernih kompozita mijenjaju ovisno o vrsti i svojstvima gradbenih komponenti, o usmjerenosti vlakana, načinu ojačanja matrice te kvaliteti adhezije između matrice i ojačala, u ovom radu je provedena usporedba kvalitete tehničkih vlakana predivog i sjemenskog lana te vlakana konoplje na dvije izdvojene duljinske skupine vlakana (duljim i kraćim) sa monofilamentnim staklenim vlaknima - analizom duljine, finoće, čvrstoće i sorpcijskih svojstava vlakana. Razrađenim laboratorijskim mokrim postupkom izrađene su visokoorijentirane neuvijene pređe iz tehničkih vlakana predivog i sjemenskog lana te vlakana konoplje po uzoru na roving pređu iz staklenih vlakana. Provedena je karakterizacija pređa izrađenih iz tehničkih vlakana predivog i sjemenskog lana te vlakana konoplje različitih duljinskih skupina u usporedbi sa standardnom roving pređom iz staklenih vlakana, a u svrhu utvrđivanja njihove primjenjivosti za ojačanje polimernih kompozitnih materijala – ispitivanjem finoće, promjera, sorpcijskih svojstava i čvrstoće pređe, kao i procjenom kompatibilnosti s poliesterskom polimernom matricom.

Ključne riječi: tehnička vlakna konoplje, sjemenskog i predivog lana, staklena vlakna, visokoorijentirana pređa, polimerni kompoziti, ispitivanje primjenjivosti

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 2

2.1 Polimerni kompozitni materijali 2

2.2 Vlakna za ojačanje polimernih kompozitnih materijala 2

2.2.1 Vlakna lana i konoplje 7

2.3 Ojačala iz vlakana lana i konoplje 13

3. METODIKA RADA 18

3.1 Temeljni pristup istraživanju 18

3.2 Dobivanje i priprema vlakana lana i konoplje 19

3.2.1 Karakterizacija vlakana 22

3.3 Izrada visokoorijentirane pređe 26

3.4 Karakterizacija visokoorijentirane pređe 27

4. REZULTATI I RASPRAVA 33

4.1 Rezultati karakterizacije vlakana 33

4.2 Rezultati karakterizacije visokoorijentirane pređe 35

4.2.1 Rezultati ispitivanja finoće i promjera te količine vlage 35

4.2.2 Rezultati ispitivanja čvrstoće 36

4.2.3 Analiza oblika skrutnutih kapi smole 1 46

5. ZAKLJUČAK 67

6. LITERATURA 68

1. UVOD

Pitanje tehnološke iskoristivosti sjemenskog lana i konoplje u hrvatskom gospodarskom sustavu, izuzetno je bitna tema, s obzirom da se stabljike sjemenskog lana i konoplje uglavnom zbrinjavaju zaoravanjem ili spaljivanjem. Činjenica je da su lan i konoplja biljke koje tradicionalno dobro uspijevaju na području Europe, valja istaknuti 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 većinom 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 koje se u Hrvatskoj i zbog ograničenja vezanih uz važeću zakonsku legislativu u pravilu nažalost neiskorištene odbacuju.

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 biorazgradivih i uporabljivih celuloznih vlakana iz domaćih izvora za izradu biokompozitnih materijala, osiguravaju se preduvjeti za razvoj novih proizvoda dodane vrijednosti. Kako se mehanička svojstva vlaknima ojačanih kompozita mijenjaju ovisno o vrsti i svojstvima gradbenih komponenti, o usmjerenosti vlakana, načinu ojačanja matrice te kvaliteti adhezije između matrice i ojačala, a za ojačanje polimernih kompozita veće čvrstoće uglavnom koriste celulozna ojačala tkana iz roving pređe (visokoorijentirane pređe iz paraleliziranih vlakna), u radu je prikazan razrađen laboratorijski postupak priprave visokoorijentiranih pređa iz tehničkih vlakana predivog i sjemenskog lana, te konoplje iz domaćih izvora izrađenih po uzoru na roving pređu iz staklenih vlakana. Provedena je analiza kvalitete vlakana i od njih izrađenih visokoorijentiranih pređa, a rezultati uspoređeni sa staklenim vlaknima i standardnom roving pređom u svrhu karakterizacije primjenjivosti takovih tekstilnih ojačala za polimerne kompozitne materijale.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Polimerni kompozitni materijali

Kompozitni materijali ili kompoziti 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 utječe se na poboljšanje i promjenu npr. krutosti, čvrstoće i mase materijala, otpornost na djelovanje viših temperatura, kemijske otpornosti (antikorozinvosti), tvrdoće ili vodljivosti (električne ili toplinske). Kompozitni materijali su obično izgrađeni od ojačala (eng.reinforcement) i matrice (eng.matrix) te se obzirom na vrstu primijenjene matrice mogu podijeliti u 3 temeljne skupine od kojih jednu čine *Polimerni kompoziti*.

Ekologija i briga za okoliš sve više postaju središte interesa, pa proporcionalno tome rastu i ulaganja u razvoj polimernih kompozita kod kojih se kao matrica primjenjuju potpuno biorazgradivi polimeri dobiveni iz prirodnih izvora tzv. biopolimeri kao što su npr.: polilaktid (PLA), polihidroksibutirat (PHB), škrob, celuloza ili smole na bazi palminog ulja.

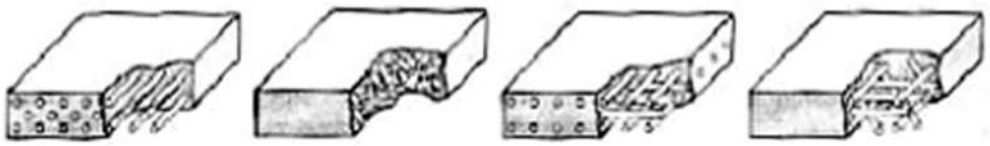
Za izradu polimernih kompozitnih materijala najčešće se kao matrica primjenjuju polimeri na osnovi naftnih derivata: *Duromeri* (eng. *thermosetts*) - termostabilne smole i polimeri kao što su npr. nezasićene poliesterske smole, fenolne smole, epoksi smole i guma, te *Plastomeri* (eng. *thermoplasticpolymers*) - termoplastični polimeri kao što su npr. polietilen, polipropilen, polivinil klorid, polietilen oksid.

Polimerni kompoziti izrađeni iz polimera na osnovi naftnih derivata, a ojačani prirodnim (celuloznim) vlaknima nazivaju se *eko-* ili *bio-kompozitima*, a kompoziti izrađeni iz biopolimera ojačanih prirodnim vlaknima *zelenim-* ili *bio-kompozitima.*

Primjena biokompozita, ojačanih prirodnim celuloznim biljnim vlaknima, kao alternative opće prihvaćenim 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.

2.2 Vlakna za ojačanje polimernih kompozitnih materijala

Ojačala polimernih kompozita se mogu podijeliti na temelju dimenzijskih i konstrukcijskih karakteristika (tkana ojačala, kontinuirana filamentna vlakna i pređe te kratka ili vlasasta vlakna i čestice), morfoloških karakteristika i usmjerenosti vlakana ojačala (Slika 1.) [1, 2].



a. **b.** **c.** **d.**

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

Polimerni kompoziti se najčešće ojačavaju anorganskim sintetskim vlaknima - staklenim, ugljikovim ili aramidnim vlaknima. Primjena polimernih kompozita ojačanih ugljikovim vlaknima danas je na istoj razini kao i onih ojačanih celuloznim vlaknima, a 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 oko90% 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 oporabe ograničene.

Aramidna vlakna posljednja četiri desetljeća postala vrlo važno ojačavalo za zahtjevne konstrukcije. Aramidna vlakna prvi je put 1972. komercijalizirala tvrtka DuPont, SAD, i to pod nazivom Kevlar. Osnova aramidnih vlakana je poli(p-fenilentereftalamid) (PPD-T), vrsta aromatskih poliamida proizvedena prvi put 1965. godine. PPD-T je, kao i većina para - orijentiranih aromatskih poliamida, jako postojan u klasičnim otapalima, međutim otapa se u visoko koncentriranim jakim kiselinama poput sulfi dne kiseline1 U navedenom razdoblju sve je raširenija uporaba aramidnih vlakana kao ojačavala u izradi proizvoda za protubalističku zaštitu poput kaciga, prsluka, ploča za vozila i zrakoplove, za ojačavanje optičkih kabela, izradu brtvi, gumenih pneumatika, za proizvodnju posebnih asfaltnih mješavina, posebnih betona, elemenata kočničkih sustava, kompozitnih tvorevina za zrakoplove, vozila i mnoge druge proizvode.

Ugljikova vlakna (karbonska vlakna), vlakna koja sadrže najmanje 90% ugljika, vrlo su fina, većinom kružna presjeka, promjera 5 do 10μm i svojstvene crne boje. Dobivaju se iz već

oblikovanih drugih organskih vlakana, pretežito poliakrilonitrilnih vlakana velike čvrstoće, a u manjoj mjeri i od celuloznih viskoznih vlakana, te iz smolastog ostatka nakon pirolize nafte (tzv. mezofazna smola). Neovisno o vrsti ishodišnoga materijala, proces dobivanja provodi se termičkom obradbom u nekoliko stupnjeva (predobradba i karbonizacija). U njem se pod strogo definiranim uvjetima i procesnim parametrima iz početnoga materijala postupno uklanjaju svi kemijski elementi osim ugljika, uz njegovu istodobnu postupnu ciklizaciju. Kod proizvodnje grafitnih vlakana, u završnoj se obradbi ciklička struktura ugljika grafitiranjem oblikuje u grafitnu.

Prema udjelu ugljika te molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi razlikuju se anizotropna i izotropna ugljična vlakna. Poznatija su i zastupljenija u uporabi a*nizotropna ugljična vlakna*(zvana još i*grafitna vlakna*) s grafitnom strukturom ugljika, a udjelom ugljika većim od 95% (u pravilu većim od 99%). Grafitni slojevi oblikuju kristalite fibrilna oblika, koji su usmjereni usporedno s uzdužnom osi vlakna, zbog čega se svojstva vlakana u smjeru osi i smjeru okomitom na os vlakna razlikuju (anizotropija). Grafitna vlakna većinom se proizvode u obliku gotovo neuvijene multifilamentne pređe (tzv. roving), koja sadrži od stotinjak do nekoliko tisuća vrlo finih filamenata (promjera nekoliko mikrometara). Ta se pređa koristi za ojačavanje kompozita, bilo u izvornom obliku ili se za istu namjenu prerađuje u različite dvodimenzionalne i trodimenzionalne strukture.

Izotropna ugljična vlakna sadrže 70 do 90% ugljika, polikristalaste su građe i nemaju prevladavajućega smjera orijentacije strukturnih elemenata (kristalita), pa se ponašaju kao izotropni materijal. Zbog toga mehanička svojstva nisu tako izvrsna kao kod grafitnih vlakana. Izotropna ugljična vlakna pretežito se proizvode kao kratka vlasasta vlakna i dalje prerađuju u netkani tekstil, vrste i oblika ovisnih o namjeni.

Općenito su za ugljična vlakna karakteristična sljedeća svojstva: velika čvrstoća (3000 do 5000N/mm²) i velik modul elastičnosti (kod grafitnih vlakana 200000 do 450000N/mm²), velika krutost, razmjerno mala gustoća u odnosu na metalne niti (1,5 do 2,2g/cm³), izvrsna otpornost na toplinu uz istodobnu stabilnost dimenzija (termički raspad u području 3600 do 4000°C), veoma slaba gorivost, kemijska inertnost, nekorozivnost, otpornost na kiseline, lužine i organska otapala, dobra toplinska i električna vodljivost, nemagnetičnost, vrlo mala apsorpcija rendgenskih zraka, neupijanje vlage i izvrsna biokompatibilnost.

Celulozna vlakna, koja je moguće koristiti za ojačanje, se dijele obzirom na dio biljke iz koje se dobivaju na *vlakna iz stabljike*(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 drvna vlakna). Vlačna svojstva celuloznih vlakana se nalaze u sljedećem odnosu: *stabljična vlakna* > *lisna vlakna* > *sjemenska vlakna*, te se obzirom na iznimnu otpornost i vlačna opterećenja ali i dostupnosti, vlakna lana, konoplje, kenafa i sisala najčešće koriste za ojačanje biokompozita. Bitno je naglasiti kako se drvna 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, smatraju se 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.

Visoki gradbeni udio nativne 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 hidrofilnost, odnosno sposobnost apsorpcije vlage i vode što utječe na dimenzijsku stabilnost i kvalitetu adhezije između matrice i ojačala.

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

Vlakna	**Gustoća (g/cm^3)**	**Prekidna istezljivost (%)**	**Vlačna čvrstoća (MPa)**	**Young-ov modul elastičnosti (GPa)**
Lanena	1,45	0,2 – 3,2	345 - 1500	27,6 – 80,0
Kudjeljina	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

Obzirom na građu, biljna vlakna imaju izrazito svojstvo kompozita 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. Kemijski sastav nekih stabljičnih vlakana prikazan je u tablici 3.

Tablica 3. *Kemijski sastav stabljičnih vlakana*[7]

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

Biokompozitni materijali ojačani lanenim vlaknima danas se najčešće koriste u automobilskoj industriji. Automobilska industrija je glavni pokretač zelenih kompozita, jer se industrija suočava s pitanjima za koja zeleni kompoziti nude rješenje. Mnogi dijelovi u automobilu su izrađeni od biokompozitnih materijala. U Europi, proizvođači vozila koriste biokompozitne materijale za izradu prostirki, sjedala, kućišta motora i naslona za glavu. Za potrošače, prirodna celulozna vlakna u sastavu automobila pružaju bolju toplinsku i zvučnu izolaciju od vlakana stakla i smanjuju iritaciju kože i dišnog sustava. Niska gustoća celuloznih vlakana smanjuje težinu vozila, što smanjuje potrošnju goriva. Proizvodi za slobodne aktivnosti kao i sportska oprema većsu dio široke primjene. Kompoziti ojačani lanenim vlaknima zauzimaju svoje mjesto u uređenju interijera, a također se očekuje njihovo korištenje u zrakoplovnoj i željezničkoj industriji.

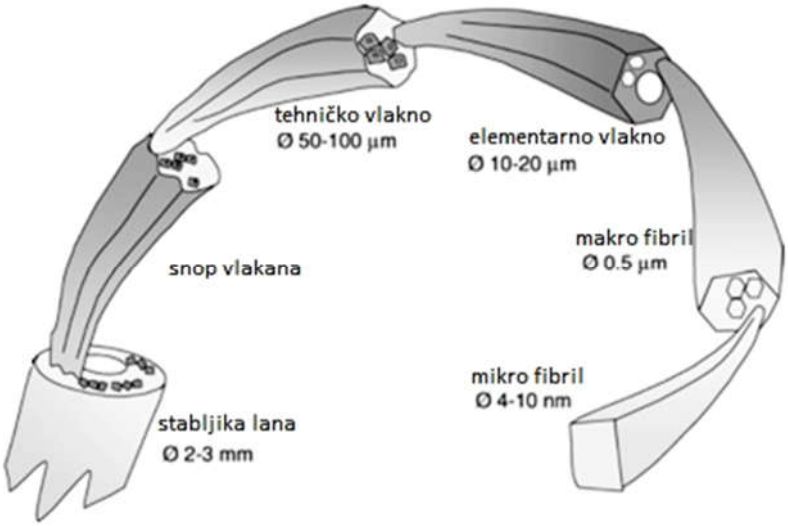
2.2.1 Vlakna lana i konoplje

Lan se ubraja u najstarije biljke na svijetu. Postoje nalazi koji svjedoče kako se lan koristio u nekadašnjoj Mezopotamiji, na poduručju današnjeg Irana (8.t.pr.Kr.), te u starom Egiptu - grobni nalazi svjedoče kako se već tada koristio u preradi i za izradu tkanine.U Europi podatci o lanu datiraju u vrijeme 5000. - 3000. g. pr. Kr., na području današnje Švicarske, a u sojeničkom naselju nedaleko od Ljubljane nađeni su dokazi o uzgoju i upotrebi lana u tekstilne svrhe još u neolitiku. Postoje zapisi da su se lanena vlakna za izradu tkanina koristila u Europi za ojačanje keramike još 6500 g. pr. Kr. te da su stari Egipćani koristili slamu i travu kao ojačala u izradi cigli i građevnog materijala prije 3000 g. Kao sirovinsko vlakno u tekstilnoj industriji,

lan je imao itekako veliku ulogu tijekom novije povijesti sve do konca Drugog svjetskog rata kada proizvodnja lanenih vlakana diljem svijeta znatno opada, te danas iznosi svega 600 000 tona što daje učešće od oko 2,3 % u skupini prirodnih vlakana, odnosno oko 1,12 % u ukupnoj proizvodnji vlakana. U novije vrijeme u svijetu su očita nastojanja za revitalizacijom uzgoja lana u svrhu dobivanja vlakana, tako da svojom namjenom zauzima posebno bitnu ulogu u poljoprivrednoj industriji. Popularnost lana kao tekstilne sirovine sve se više povećava, te pored uobičajene primjene lana u odjevne svrhe, tehnička lanena vlakna postaju veoma cijenjena sirovina u području proizvodnje tehničkog tekstila, a posebice bio-kompozitnih i eko-građevinskih materijala. Danas se lan u najvećem dijelu uzgaja na području bivšeg SSSR-a (oko 80 % svjetske proizvodnje), dok se oko 8,6 % površine pod lanom nalazi se u Zapadnoj Europi (Francuska, Belgija), a ostatak otpada na druge zemlje svijeta.

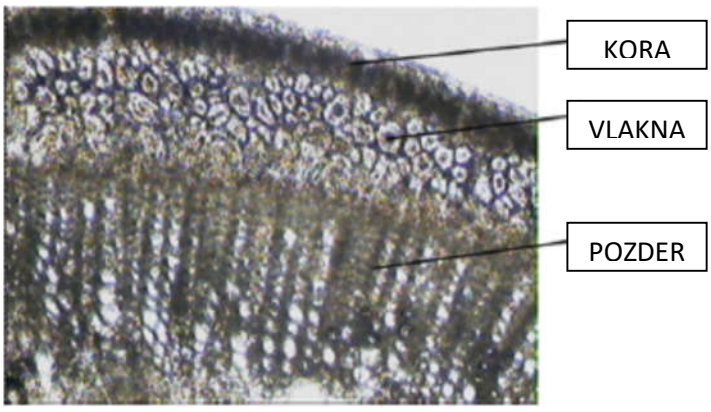
Vlakna lana pripadaju skupini prirodnih celuloznih vlakana, a dobivaju se iz stabljike jednogodišnje biljke običnog ili plavog lana (*Linum usitatissimum* L.). Rod Linum obuhvaća više od 200 vrsta, neke od njih uzgajaju se s ciljem dobivanja sjemenki za preradu u laneno ulje (sjemenski ili uljni lan), 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 na *duga vlakna* za visokovrijedne lanene proizvode i kučinu, te *kratka vlakna* koja nastaju kao nus produkt u proizvodnji dugih lanenih vlakana namijenjenih izradi predene pređe, ojačanja kompozitnih materijala i netkane tekstilije. Ukoliko se stabljike lana,koje nisu ciljano uzgajane za dobivanje visokokvalitetnih dugih vlakana, prerade, rezultat je proizvod kraćih vlakana prosječne kvalitete. Takova rezana kraća vlakna se koriste za izradu predenih pređa ili netkanog tekstila. Lanena vlakna dobivena iz stabljika sjemenskog lana su manje duljine (zbog specifičnog rezanja stabljike tijekom prikupljanja sjemena). Najčešće se koriste za izradu celulozne pulpe i izradu papira. Za dobivanje vlakana najznačajnija je tehnička duljina stabljike, koja s obzirom na različite uzgojne uvjete i kultivar može iznositi 60 - 120 cm (uz debljinu stabljike oko 3 mm). Na vrijednosti 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 (50 - 80 cm) i debljih stabljika s manjim prinosom, uglavnom, kraćih vlakana s manjim udjelom celuloze.

Zahvaljujući visoko orijentiranoj fibrilarnoj strukturi i sređenosti elementarnih vlakana, te iznimnoj otpornosti na vlačna opterećenja, čini tehničko vlakno najjačim prirodnim vlaknom. Tehničko laneno vlakno sastavljeno je od velikog broja elementarnih vlakana (i preko 20000) koja su međusobno slijepljena unutarnjim pektinom (Slika 2.)[8,9,10].



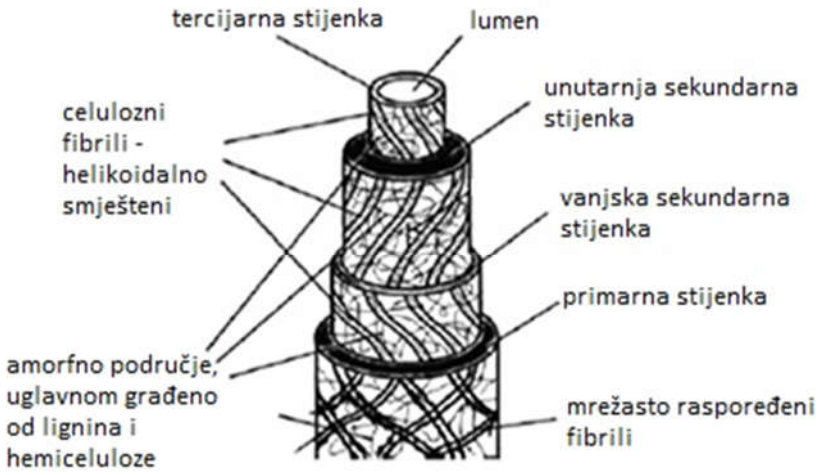
Slika 2.*Građa tehničkog vlakna izdvojenog iz stabljike*[11]

U stabljici lana vlakna su 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*. 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 3.).



Slika 3. *Poprečni presjek stabljike lana (segment)*[12]

Duljina vlakana varira od nekoliko desetaka cm do duljine stabljike. Elementarno laneno vlakno sadrži primarnu, sekundarnu i tercijarnu stjenku, a u središnjem dijelu je lumen (Slika 4.).



Slika 4. *Građa elementarnog vlakna lana)*[12]

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.

Dozrjeloj biljci stabljike se čupaju, slažu u snopove, odstranjuje se korijen i dio stabljike sa sjemenkama. Iz stabljike se postupkom močenja (biološkim ili kemijskim) ili maceracije sa svrhom razgradnje vanjskog pektina izdvaja tehničko vlakno. 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. Primjenom stupa najprije se 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, 12, 13].

a. ***b.***

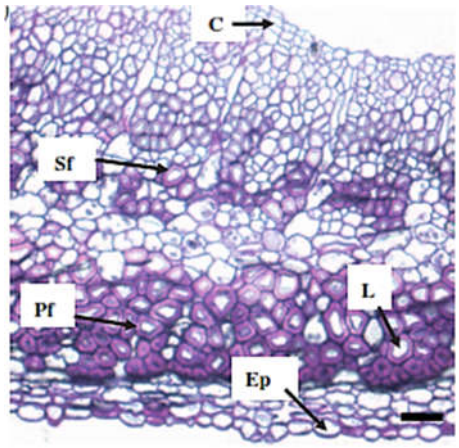
Slika 5. *Polja stabljičnih biljaka u Europi : a. lan i b. konoplja*

Konoplja se od davnina uzgaja u svrhu dobivanja vlakana, ali i droge – marihuane i hašiša (Slika 5.). Pritom se bitno razlikuju industrijska konoplja (*Cannabissativa L. var. sativa*) uzgajana zbog prinosa sjemena i stabljičnih vlakana te indijska konoplja*(Cannabissativa L. var. indica*) koja se koristi za dobivanje droge iz pupoljaka i cvjetnih vrhova ženske i hermafroditske biljke. 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. Stabljike mogu biti visoke do 3,5 m i promjera do 6 cm (Slika 6).

a. **b.** **c.**

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

Pri dozrijevanju biljke, stabljike se beru, slažu u snopove te im se odstranjuje gornji dio sa sjemenkama. U stabljici su snopići vlakana raspoređeni u više prstena po poprečnom presjeku, a najkvalitetnija vlakna se nalaze bliže središnjem dijelu stabljike. Nakon močenja (maceracije) koje se provodi u svrhu razgradnje vanjskog pektina, tehničko vlakno se izolira iz suhih stabljika mehaničkim obradama – stupanjem i grebenanjem. 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. Vlakna konoplje moguće je izdvojiti i mehanički bez močenja, ali stabljika mora biti zelena (ne smije se osušiti), no takav se postupak primjenjuje veoma rijetko. Slika 7. prikazuje poprečni presjek stabljike konoplje [3, 13, 14, 15].



Slika 7. *Poprečni presjek stabljike konoplje (segment): C-kambij, L-lumen vlakna, Ep-epiderma, Sf-sekundarna stjenka vlakna, Pf- primarna stjenka vlakna*[14]

Članicama Europske Unije koje su dekriminalizirale industrijsku konoplju, priključila se i Hrvatska 2012. god. 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.

U tablici 4 dana je usporedba svojstava stabljičnih vlakana, uključujući i vlakna lana i konoplje.

Tablica 4. *Usporedba svojstava biljnih stabljičnih vlakana* [6]

Vlakno	Gustoća (g/cm^3)	Duljina tehničkog vlakna (m)	Duljina elementarnog vlakna (mm)	Promjer (µm)	Duljinska masa (tex)	Youngov modul elastičnosti (GPa)
Lan	1,50	0,2-1,4	13-40	17-20	0,289	27,6
Kudjelja	1,48-1,49	1,0-3,0	15-25	15-30	0,333	70
Ramija	1,51-1,55	0,1-1,8	120-150	40-60	0,500	24,5
Juta	1,44-1,49	0,15-0,4	2-3	14-20	0,244	26,5
Kenaf	1,2	0,9-1,8	1,5-11	14-33	1,9-2,2	53

2.3 Ojačala iz vlakana lana i konoplje

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. *Drypreforms*) i ojačala pred-impregnirana smolom koja će se koristiti za izradu kompozitnih materijala (eng. *Wetpreforms* ili *prepregs*). Mogu biti priređena u obliku: *kratkih vlakana*, *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*. Primjenom ovih ojačala matrica se dodaje tijekom proizvodnje kompozitnih materijala.

Sva prirodna vlakna, pa tako i stabljična, unutar istog uzorka, pokazuju visoku varijabilnost svojstva koja su uvjetovana i varijabilnostima njihove mikrostrukture. Rast i uzgoj 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), berba (vrijeme i način), način prerade stabljike i izolacije vlakana (uključujući i starost biljke, dio stabljike iz koje su izolirana, način močenja, stupanja i češljanja) i prerada vlakana uvjeti su koji određuju kvalitetu 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].

Predimpregnirana ojačala se mogu podijeliti na: polimerni granulat s dispergiranim kratkim vlaknima te prepreg predimpregniran s matricom plastomera ili duromera priređen u obliku pređe, netkanih ili tkanih struktura. Tijekom proizvodnje kompozita provodi se završno impregniranje istovrsnom polimernom matricom.

Kratka vlakna (*eng. short fibres*)su vlakna rezana na određenu duljinu, a tijekom izrade kompozita ojačavaju polimere. 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 u svrhu punila pri izradi kompozita (Slika 8).

a. ***b.*** ***c.*** ***d.*** ***e.***

Slika 8.*Kratka vlakna: a.Fibra © FRD - FibresRechercheDéveloppement, 100% lan ili konoplja, dostupne duljine od 1 do 150 mm, b. GREEN © FRD - RechercheDéveloppement, 100% lan ili konoplja, dostupne duljine od 150 do 200 mm, c. NATHERM © FRD - FibresRechercheDéveloppement, 100% lan ili konoplja, dostupne duljine od 40 do 120 mm, d.Fibra ©, FRD - FibresRechercheDéveloppement, 100% lan ili konoplja i e. LINTEX ©, GroupeDehondt, 100% lan (mješavina kratkih vlakana i drvenastog ostatka)* [12]

Netkana ojačala (*eng. nonwoven mat*) mogu biti izrađena iz vlakana ili pređa posebnim tehnikama izrade (Slika 9.). Kada se radi o predimpregniranom netkanom ojačalu, matrica i vlakna su međusobno povezani što uvelike olakšava izradu kompozita: plastomerna matrica se zagrije 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.

a. ***b.*** ***c.*** ***d.*** ***e.***

Slika 9.*Netkana ojačala: a. FIBRIPLAST, Ecotechnilin, lan/reciklirani PP (polipropilen); b. FIBRIBOARD©, Ecotechnilin, netkaniAiguilleté/biosmola; c. FIBRICORK©, Ecotechnilin, lan/pluto sendvič – biosmola; d. F.R.D – FibresRechercheDéveloppement, 100% lan ili konoplja, plošna masa: od 50 to 2500 g/m²; e.NORAFIN, 100% lan* [12]

Netkana istosmjerno ojačana predimpregnirana ojačala (*eng. unidirectional prepreg*) su izrađena od istosmjerno orijentiranih vlakana (Slika 10.a.). Primjeri tržišno dostupnog **polimernog granulata ojačanog dispergiranim kratkim vlaknima** (eng. c*ompound*) izrađenih uz primjenu plastomera prikazani su na slici 10. 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.

a. ***b.*** ***c.*** ***d.***

Slika 10*. Netkano istosmjerno ojačano predimpegnirano ojačalo: a. PROCOTEX, UD laneni prepreg, matrica: TP i TS; Polimerni granulat ojačan kratkim vlaknima: b. LINCORE CP ©,GroupeDepestele,lan, matrica: PVC (polivinilklorid), PP (polipropilen), PLA (poliaktidna kiselina), ABS (acrylonitrilbutadienstiren); c. AFT PLASTURGIE, konoplja, matrica: ABS (acrylonitrilbutadienstiren), PVC (polivinil-klorid), PE (polietilen), PP (polipropilen); d.ECOTECHNILIN, lan, matrica: PPC (polipropilen karbonat)* [12]

Roving pređe (Slika 11.) su visokoorijentirane pređe iz paraleliziranih vlakana male uvojitosti ili bez uvoja (UD vrpce). Kod proizvodnje pređe iz stabljičnih vlakana obično se primjenjuje industrijski postupak suhog predenja za predene pređe i mokrog predenja za pripravu roving pređe. Tijekom suhog predenja 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.

a. ***b.***

Slika 11*. Roving pređa: a. NATTEX ROVING©, Dehondtgroupe, 100% lan bez uvoja; b. Roving pređa male uvojitosti, Safilin, 100% lan* [12]

Tablica 5.*Četiri standardna proizvoda tvrtke Safilin*

Svojstva				
Finoća [**tex**]	200	400	1000	2800
Uvojitost [uv/m]	72	40	30	20
Prekidna sila [**N**]	22	32	164	309
Istezljivost [%]	1,2	1,0	1,9	1,8

Tvrtka *Safilin* osnovana 1788. god, sa godišnjom proizvodnjom od 5000 tona. Na tržištu nudi proizvode za ojačanje biokompozita prikazane u tablici 5. (roving pređa male uvojitosti, dobivene suhim postupkom) te predene pređe iz kraćih vlakana male uvojitosti od 68 *tex*-a (320 uv/m) i 105 *tex*-a (149 uv/m) [16].

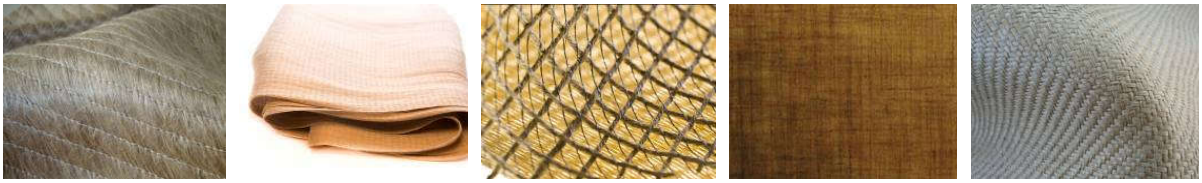
Tkana ojačala (eng. *woven reinforcing materials (fabrics)*) se dobivaju tkanjem odnosno međusobnim ispreplitanjem niti osnove i potke. Izrađuju se u različitim vezovima, a najčešće u platnenom i kepernom. Vez ojačala utječe na mehanička svojstva, ali i na stabilnost tkane konstrukcije. Inovacije u području 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 12.).

a. ***b.*** ***c.*** ***d.*** ***e.***

Slika 12.*Tkana ojačala: a. LIBECO LAGAE, 100% lan, 2D ili UD; b. TWINFLAX©, Dehondtgroupe, 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* [12]

Višesmjerno orijentirana tkana ojačala (eng. m*ultiaxial woven reinforcements*) (Slika 13. 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-crimpfabric*) je broj slojeva i njihova usmjerenost te plošna masa svakog sloja.

Tkana predimpregnirana ojačala (eng. *prepreg fabrics)* prikazana na slici 13.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.



a. ***b.*** ***c.*** ***d.*** ***e.***

Slika 13. *Višesmjerno orijentirana tkana ojačala: a. FRD, 100% lan, plošna masa: 1640 g/m^2, sa epoksi ili poliesterskom matricom; b. AMPLITEX©, BCOMP, lan, noncrimp, c. AMPLITEX©, BCOMP, lan,Predimpregnirana tkana ojačala: d. FLAXPREG© - FLAXPLY©LINEO, lan, matrica: epoksi smola, UD,plošna masa: od 150 i 170 g/m^2; e.LINCORE©, GroupeDepestele, co-mingled lan impregniran s PLA, PP, PA matricom, UD (0° ili 90°) ili 2D, vez: platneni vez 1/1 ili 2/2, ili keperni vez 2/2 [12]*

3. METODIKA RADA

3.1 Temeljni pristup istraživanju

Primjena polimernih kompozitnih materijala, ojačanih prirodnim stabljičnim lanenim i konopljinim vlaknima, kao alternative općeprihvaćenim kompozitnim materijalima ojačanim anorganskim staklenim vlaknima, predstavlja značajan doprinos brizi za okoliš. Pitanje tehnološke iskoristivosti sjemenskog lana i konoplje u hrvatskom gospodarskom sustavu i zemalja okruženja, izuzetno je bitna tema, obzirom da se stabljike sjemenskog lana i konoplje uglavnom zbrinjavaju zaoravanjem ili spaljivanjem poslije pobiranja sjemena. Kako se mehanička svojstva vlaknima ojačanih polimernih kompozita mijenjaju ovisno o vrsti i svojstvima gradbenih komponenti, o usmjerenosti vlakana, načinu ojačanja matrice te kvaliteti adhezije između matrice i ojačala, cilj ovog rada je:

- usporediti kvalitetu tehničkih vlakana predivog i sjemenskog lana te vlakana konoplje na izdvojenim različitim duljinskim skupinama vlakana (duljim i kraćim) sa monofilamentnim staklenim vlaknima;
- razrađenim laboratorijskim mokrim postupkom izraditi visokoorijentirane neuvijene pređe iz tehničkih vlakana predivog i sjemenskog lana te vlakana konoplje po uzoru na roving pređu iz staklenih vlakana;
- provesti karakterizaciju visokoorijentiranih pređa izrađenih iz tehničkih vlakana predivog i sjemenskog lana te vlakana konoplje različitih duljinskih skupina (duljih i kraćih) u usporedbi sa standardnom roving pređom iz staklenih vlakana u svrhu utvrđivanja njihove primjenjivosti za ojačanje polimernih kompozitnih materijala.

3.2 Dobivanje i priprema vlakana lana i konoplje

Za izradu visokoorijetirane pređe iz *predivog lana* primijenjena su tehnička lanena vlakna iz kultivara Viola (Van de BiltZaden, 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 koncem lipnja. Stabljike su močene 72 sata u vodi temperature 32 ºC u zatvorenim posudama u laboratorijskim uvjetima, zatim sušene te je uslijedio postupak stupanja i grebenanja.

Za izradu visokoorijentirane 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. Sjemenski 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 14a prikazuje snop vlakna nakon obrade. Kako bi se dobila što jednolikija pređa iz snopa tehničkih vlakana najprije se snop vlakana paralelizira (Slika 14.b.), zatim se uklanjaju nečistoće, ostatci stabljike i kratka vlakna dodatnim češljanjem (Slika 14.c. i d.).

a. ***b.*** ***c.*** ***d.***

Slika 14.*Proces iščešljavanja snopa vlakana sjemenskog lana: a. snop vlakana sjemenskog lana, b. paraleliziranje vlakana sjemenskog lana, c. i d. iščešljavanje vlakana sjemenskog lana*

Prilikom procesa iščešljavanja 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 iščešljavanjem duljinskih skupina vlakana, a sa svrhom utvrđivanja primjenjivosti kraćih vlakna za navedenu namjenu (Slika 15.). Vlakna predivog lana su označena kao: PL1-predivi

lan iz duljih vlakana i PL2-predivi lan iz kraćih vlakana. Dok su vlakna sjemenskog lana označena kao: SL1-sjemenski lan iz duljih vlakana i SL2-sjemenski lan iz kraćih vlakana.

a. ***b.*** ***c.*** ***d.***

Slika 15.*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* korištene su dvije vrste vlakana. Primijenjena su stabljična 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 u travnju 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 u kolovozu 2011. god. Stabljike prosječne visine 2 m su u laboratorijski kontroliranim uvjetima prerezane podvrgnute postupku biološke maceracije odn. močenju u vodi u vremenu od 20 dana (480 h) u zatvorenim posudama na sobnoj temperaturi. Nakon močenja i sušenja ostaci stabljika su uklonjeni mehaničkim putem, a snopići tehničkih vlakana zračno sušeni te naknadno češljani (Slika 16). Vlakna su podijeljena u dvije duljinske skupine. Označena su kao: K2-konoplja iz duljih vlakna i K22- konoplja iz kraćih vlakana.

a. ***b.*** ***c.*** ***d.*** ***e.***

Slika 16. *Proces iščešljavanja konoplje uzgojene u Sloveniji: a. močenje, b. sušenje, c. ručno stupanje, d. češljanje i e. snopići duljih i kraćih vlakana*

Dodatno su za izradu pređe iz vlakana konoplje (Slika 17.) primijenjena češljana vlakna kupljena od proizvođača W.KirchoffGmbh-Germany. Vlakna su dodatno češljana i podijeljena u dvije duljinske skupine. Vlakna su označena kao: K1-konoplja iz duljih vlakana i K12-konoplja iz kraćih vlakana

a. ***b.***

Slika 17. *Vlakana kupljene konoplje: a. snop vlakana prije češljanja i b. češljanje vlakana*

3.2.1 Karakterizacija vlakana

Ispitivanje količine vlage

Svojstvo koje nam govori o tome u kojoj je mjeri vlakno sposobno da iz prostora u kojem se nalazi upija vlagu (plinovitu vodu). U zraku koji nas okružuje, tj. u prostoru u kojem se nalaze i upotrebljavaju tekstilni materijali, uvijek se nalazi veća ili manja količina plinovite vode, odnosno vlage. Prisutne molekule vode mogu se iz zraka adsorbirati na površinu vlakna i dalje prodirati u njegovu unutrašnjost. Taj se proces naziva *apsorpcija* ili upijanje vlage i pretežito se odvija ako se u prostor s vlažnim zrakom unese suho vlakno ili suhi tekstilni materijal. Obrnuto, vlažno ili mokro vlakno pretežito otpušta molekule vode u prostor koji ga okružuje, a pritom se ono suši. Takav se proces naziva *desorpcija* ili otpuštanje vlage. Karakteristično je da se tijekom vremena u prostoru uspostavlja ravnotežno stanje između količine vlage u vlaknu i vlažnosti zraka u prostoru koji okružuje vlakno. Pritom je ta ravnoteža dinamička, što znači da se interakcija vlakna i prostora u smislu izmjene molekula vode odvija i dalje i to u oba smjera, uz zadržavanje razine ravnotežne vlage u vlaknu.

Razlika u količini vlage koja se postiže u vlaknu ovisno o tome da li se proces odvijao upijanjem ili otpuštanjem vlage, naziva se histereza vlažnosti. Zbog histereze vlažnosti i potrebe jednoznačnog iskazivanja sorpcijskih i drugih o njima ovisnih karakteristika definirana je tzv. standardna atmosfera. Za umjereni geografski klimatski pojas dogovoreno je da je to prostor temperature T= 20 ºC ± 2 ºC i relativne vlažnosti zraka H_R= 65% ± 4%, a prostor takvih karakteristika označava se kao standardna atmosfera za ispitivanje. Treba napomenuti da različiti tipovi vlakana unutar jedne vrste vlakana u istom prostoru postižu ravnotežnu vlagu na ponešto različitim razinama, što je posljedica izvjesnih razlika u njihovoj strukturi.

Sadržaj vlage u vlaknima za tehnička stabljična vlakna (za obje duljinske skupine) i filamentna staklena vlakna određen je u skladu s ASTM D 2654-89a metodom sušenja. Uzorci vlakana (mase oko 1g) su kondicionirani u prostoru standardne atmosfere (pri temperaturi od 20 ± 2ºC i relativne vlažnosti zraka od 65 ± 4%)tijekom 24h te je utvrđena kondicionirana masa iskazana u gramima. Nakon toga su stavljeni u sušionik i sušeni uz temperaturu od 105 ± 2 ºC 24h te im je utvrđena apsolutno suha masa [17].

Količina vlage u izračunata je prema izrazu:

$$V_r = \frac{m_k - m_{as}}{m_{as}} \, x \, 100 \;\; [\%] \qquad (1)$$

gdje su:

V_r – ravnotežnavlaga (%),

m_k– masa kondicioniranog uzorka (g) i

m_{as} – masa apsolutno suhog uzorka (g).

Duljina vlakana

Tehničkim stabljičnim vlaknima (za obje duljinske skupine) utvrđena je duljina na uzorku od 100 vlakana metodom pojedinačnog mjerenja prema HRN ISO 6989:2003 [18].

Dvije najvažnije dimenzijske karakteristike koje određuju kvalitetu vlakana kao tekstilne sirovine su duljina i finoća. Posebno se to odnosi na prirodna vlakana jer se kod sintetskih vlakana na ove karakteristike može utjecati u procesu proizvodnje. Duljina vlakana je svojstvo koje u velikoj mjeri utječe na karakter pređe, postignutu finoću, čvrstoću i istezanje, kao i jednolikost navedenih svojstava. Pod duljinom vlakana podrazumijeva se najveći razmak između krajeva ispravljenog, ali neistegnutog vlakna. Dok se kod sintetskih vlakana duljina može po želji i potrebi regulirati, dotle je kod prirodnih vlakana ona izvorno svojstvo koje ovisi o nizu čimbenika, kako genetske prirode , tako i podneblja u kojem se vlakno razvija. Između prirodnih vlakana su razlike u duljini značajne. Osim razlika u duljini pojedinih vrsta vlakana potrebno je naglasiti da se unutar jedne te iste vrste vlakana, čak unutar jednog uzorka određene vrste, vlakana međusobno više ili manje razlikuju po duljini. Ova karakteristika obuhvaća se *pojmom polidisperznost* duljine, a posebno je prisutna kod prirodnih vlakana i od presudnog je značenja za ponašanje vlakana u pređi. Metoda pojedinačnog mjerenja duljine vlakana je jedna od najstarijih metoda, a sastoji se u izravnom mjerenju duljine pojedinačnih vlakana u ispravljenom, ali neistegnutom stanju. Uz pretpostavku da je uzorkovanje provedeno na ispravan način te da su prilikom mjerenja subjektivne pogreške mjeritelja svedene na najmanju mjeru, ovo je jedna od najtočnijih metoda određivanja duljine te je kao takva i normirana.

Za mjerenje duljine potrebna je podloga presvučena crnim samtom ili parafinskim uljem, a koja na jednom uzdužnom rubu ima mjernu skalu s duljinskom raspodjelom preciznosti 1 mm. Paralelizirani uzorak ispitivanih vlakana se stavlja s lijeve strane podloge za mjerenje i to tako da su vlakna paralelna s duljom stranom podloge. Snopić vlakana se prekrije staklenom pločicom tako da sa desne strane strše samo vrhovi vlakana izvan pločice. Lijevom rukom se staklena pločica lagano pritisne na vlakna, a desnom rukom se izvlače pojedina vlakna zahvaćajući ih pincetom za sam vrh. Prilikom izvlačenja vlakno se ispravlja uslijed trenja o

podlogu i pritiska staklene pločice tako da se mjerenjem dobiva duljina ispravljenog vlakna. U radu je za obje duljinske skupine tehničkih vlakana izračunata prosječna vrijednost duljine uz pripadajući koeficijent varijacije, *V*.

Finoća vlakana

Drugo temeljno svojstvo vlakna je njegova finoća. Finoća je mjera za površinu poprečnog presjeka vlakna. Što je ta površina manja vlakno je finije. To ujedno znači i da je tanje. Međutim vlakna su vrlo fina pa su te površine veoma male i teško mjerljive, a osim toga različita vlakna imaju poprečne presjeke različitih oblika neprikladnih za mjerenje. Zbog te teškoće u određivanju poprečnog presjeka finoća se izražava duljinskom masom tj. masom koja je sadržana u jediničnoj duljini vlakna, što je propisano i međunarodnim normama. Oznaka za duljinsku masu je *Tt*, a osnovna jedinica za izražavanje duljinske mase, time i finoće, naziva se teks (tex).

Postoje različiti postupci i metode određivanja finoće vlakana, između ostalih i titrajna metoda. Tehničkim vlaknima valna obje duljinske skupine i staklenim filamentnim vlaknima utvrđena je finoća na uzorku od 100 vlakana titrajnom metodom prema HRN EN ISO 1973:2008 na instrumentu Vibroscop 400 tt. Lenzing. Ova metoda određivanja finoće se zasniva na mjerenju rezonantne frekvencije vlakna određene duljine, napetog određenom silom i dovedenog u stanje titranja. Duljina ispitivanih vlakana je bila 60 mm, a uzorak je izdvojen izrezivanjem odreska iz sredine snopa vlakana. Provedeno je ispitivanje uz pred opterećenje od 0,5cN/tex. Prosječne vrijednosti finoće ($\bar{x}$) uz pripadajući koeficijent varijacije utvrđene su za dvije duljinske skupine ispitivanih tehničkih vlakana kao i za filamentna staklena vlakna. Tehničkim vlaknima konoplje finoća je utvrđena gravimetrijskom metodom prema HRN EN ISO 1973:2008 [19].

Čvrstoća vlakana

Vlačna čvrstoća odražava ponašanje vlakana pri djelovanju vlačne sileodnosno opterećenja. Definira se kao maksimalno naprezanje koje vlakno može podnijeti bez prekida. Što su vlakna čvršća, to veća opterećenja mogu podnijeti, a da se ne oštete. Čvrstoća mora biti tolika da omogući dobru preradivost vlakna u različite složenije tekstilne proizvode i da osigura dovoljnu trajnost tih proizvoda u upotrebi.Da bi se saznala čvrstoća vlakna, na aparatima koji se zovu

kidalice, mjeri se najveća sila koju vlakno može izdržati tj, *maksimalna sila*, i /ili sila pri kojoj se vlakno prekida, tzv. *prekidna sila* [3] te prekidna istezljivost.

Tijekom ispitivanja vlakana, vlačna sila F djeluje duž uzdužne osi vlakna te nastoji razmaknuti čestice strukture. Vlačno naprezanje, σ, je otpor vlakna tijekom razmicanja strukturnih elemenata, omjer sile F i površine A. Ako se tekstilni materijal npr. vlakno, podvrgne djelovanju sile tada će se u njemu pojaviti naprezanje kao otpor kojim se vlakno suprotstavlja djelovanju sile, a posljedica toga je promjena oblika odnosno deformacija. Ako je vanjska sila vlačna, nastojat će razdvojiti molekule vlakna, a deformacija će se očitavati u vidu povećanja duljinske mase odnosno produljenja, l. Produljenje je veće što je veća vanjska sila, sve dok ne dođe do prekida. Ovisnost deformacije o opterećenju najčešće se određuje mjerenjem i iskazuje grafičkim prikazom, dijagramom sila/produljenje. Iz takvih dijagrama mogu se dobiti važne dodatne informacije o ponašanju vlakana pri vlačnim opterećenjima. Vlačna čvrstoća je maksimalno naprezanje koje materijal može podnijeti pri djelovanju vlačne sile. Iskazuje se specifičnom čvrstoćom, odnosno omjerom prosječne utvrđene prekidne sile i finoće vlakana u cN/tex.

Lanenim, konopljinim i staklenim vlaknima utvrđena su vlačna svojstva na uzorku od 100 vlakana prema HRN EN ISO 5079:2003 [20] utvrđivanjem prekidne sile (cN) i prekidnog istezanja (%) te izračunom specifične vlačne čvrstoće. Na kidalici za vlakna Vibrodyn 400 tt. Lenzing ispitivana su lanena i staklena vlakna. Kidalica radi na principu konstantne brzine istezanja (KBI) i računalno je vođena. Ispitivanje se vrši pomoću dviju pneumatskih stezaljki od kojih je gornja statična, a donja pokretna. Istraženi su radni parametri instrumenta i prilagođeni ispitivanju tehničkih stabljičnih vlakana. U tu su svrhu na standardne stezaljke postavljeni čelični dodaci sa zupcima i odabrana brzina istezanja od 3 mm/min. Odabrana duljina ispitivanog uzorka je 5 mm kako bi se osiguralo da su prilikom ispitivanja čvrstoće u tehničkom vlaknu obuhvaćena sva elementarna vlakna. Zbog veće čvrstoće vlakna konoplje ispitivana su na kidalici Mesdan Tensolab 3000 uz duljinu ispitivanog uzorka od 20 mm i brzinu istezanja od 20 mm/min.

Prosječne vrijednosti ($\bar{x}$) 100 mjerenja i temeljni statistički pokazatelji su izračunati za svaku duljinsku skupinu tehničkih stabljičnih vlakana kao i za filamentna staklena vlakna – uključujući vrijednosti izmjerene prekidne sile i prekidnog istezanja te izračunate specifične vlačne čvrstoće [17].

3.3 Izrada visokoorijentirane pređe

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 oko 600 tex-a izdvajani su snopići vlakana od 0,5 g (Slika 18.a.) te u slučaju duljih vlakana jednoliko raspoređeni na dvostrukoj duljini (Slika 18.b.). U slučaju kraćih vlakana, vlakna su raspoređena na četverostrukoj duljini. Snopić je namočen u hladnoj vodi (Slika 18.c.) te razvučen na duljinu cca 90-100 mm (Slika 18.d.) i 6sekundi izložen djelovanju vode temperature 70 °C (Slika 18.e.) u svrhu omekšavanja zaostalih pektina u celuloznim vlaknima. Snop vlakana potom je položen 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 pritisnim dijelom uređaja s kotačićem širine jednake širini utora (Slika 18.f.) provedeno je završno oblikovanje pređe te naknadno sušenje na sobnoj temperaturi. Slika 18.h. prikazuje pripravljenu lanenu roving pređu.

Slika 18.*Priprava visokoorijentirane pređe iz duljih vlakana predivog lana: 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 pritisnim dijelom uređaja s kotačićem, g. sušenje pređe pri sobnoj temperaturi h. pripravljena roving pređa iz lanenih vlakana*

3.4 Karakterizacija visokoorijentirane pređe

Ispitivanje količine vlage

Na uzorcima duljine oko 10m utvrđena je količina vlage (iskazana kao repriza). Uzorci su kondicionirani u prostoru standardne atmosfere 24 h te je utvrđena kondicionirana masa iskazana u gramima. Nakon toga su stavljeni u sušionik i sušeni uz temperaturu od 105 ± 2 ºC 24 h te im je utvrđena apsolutno suha masa (Slika 19).
Vlaga je izračunata prema izrazu 1.

a. ***b.***

Slika 19*.Prikaz: a. kondicioniranje uzoraka i b. sušenje*

Ispitivanje finoće

Prema modificiranim zahtjevima norme HRN EN ISO 2060:2008 [21] na devet različitih uzoraka pređe iz lanenih i konopljinih vlakana (dulja i kraća vlakna) te staklenih vlakana priređeni suuzorci duljine oko 10 m (Slika 20.a.). Tako priređeni uzorci stavljeni suu posudicu za vaganje i u otvorenoj posudici predkondicionirani. Uzorci su potom kondicionirani u prostoru standardne atmosfere za ispitivanje minimalno 24h.Uzorak s posudicom te sama posudica izvagani su na analitičkoj vagi, kako bi se iz razlika u odvagama odredila masa kondicioniranog uzorka. Finoća vlakana je izračunata i iskazana prema izrazu:

$$T_t = \frac{m_k}{l} \, x \, 1000 \quad [\text{tex}] \qquad (2)$$

gdje su:

m_k- masa kondicioniranog uzorka [g],

l - duljina pređe [m].

a. ***b.*** ***c.***

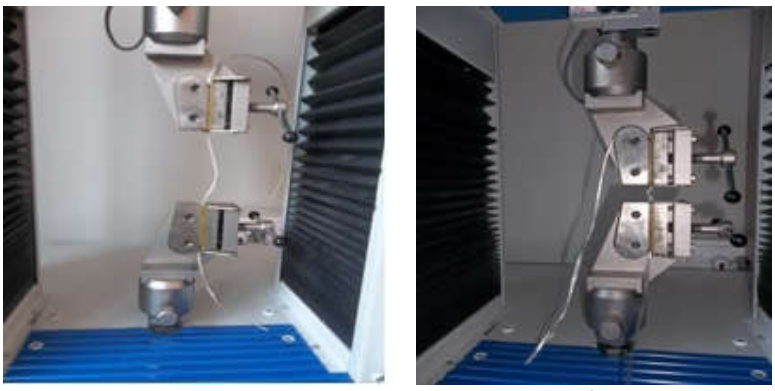
Slika 20. *Prikaz: a. mjerenja duljine pređe i b. pređe lana, konoplje i staklenih vlakana duljine 10 m i c. utvrđivanja mase pređe*

Ispitivanje čvrstoće pređe

Na danom uzorku pređe ispitivali smo prekidnu silu i prekidno istezanje metodom pojedinačnog mjerenja prema modificiranim zahtjevima norme HRN EN ISO 2062:2010 [22].

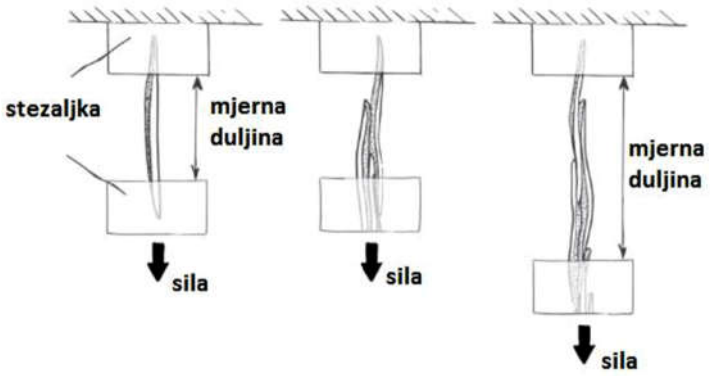
Ispitivanja su provedena na kidalici Mesdan Tensolab 3000, uz brzinu istezanja od 20 mm/min i predopterećenje od 0,5 cN/tex. Znajući da udaljenost između stezaljki utječe na dobivene vrijednosti prekidne sile, a posebice u roving pređa izrađenih iz vlakana različite duljine (Slika 21.), mjerna duljina epruvete (razmak između stezaljki) iznosila je 100 mm i 20 mm. U skladu s time epruveta je morala imati dostatnu duljinu za umetanje u stezaljke uz predopterećenje. Slika 22. prikazuje utjecaj početne duljine na ispitivanje.

Provedeno je 10 mjerenja. Kao rezultat ispitivanja dana je prosječna vrijednost prekidne sile iskazane u N, prekidnog istezanja u % te specifične čvrstoće F_s iskazane u cN/tex, a rezultati dobiveni uz različitu mjernu duljinu pređe uspoređeni.



a. ***b.***

Slika 21*. a. Ispitivanje čvrstoće gdje je razmak između stezaljki 100 mm b. ispitivanje čvrstoće sa razmakom između stezaljki od 20 mm*



Slika 22. *Utjecaj početne duljine uzorka na ispitivanje* [12]

Promjer pređe

Primjenom prijenosnog optičkog mikroskopa Dino-Lite AM413T 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 20x na 10 različitih mjesta izmjerena je debljina. Iskazana je kao prosječna vrijednost ($\bar{x}$).

Kompatibilnost polimerne matrice i ojačala

Metode za vrednovanje kvalitete adhezije vlakno-polimer koje se najčešće primjenjuju dijele se u dvije skupine:

Ispitivanje savojne čvrstoće i međuslojne smične čvrstoće ploča kompozitnih materijala kojima se mogu se i procijeniti svojstva gotovog proizvoda. Pritom se najčešće primjenjuju normirane metode kao npr. za savojnu čvrstoću HRN EN ISO 14125:2005/A1:2011 [23] te međuslojnu smičnu čvrstoću HRN EN ISO 14130:2005 [24]. Nedostatak ovih metoda je što je za njihovu provedbu potrebno pripremiti uzorke kompozitnih ploča, uz primjenu veće količine potrebnih materijala.

Ispitivanje čvrstoće površinskog prianjanja polimera na pojedinačnim vlaknima. Jedan od najpoznatijih je mikrobond test ili pull-out 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. U svrhu ocjene adhezije i kompatibilnosti komponenti u polimernim kompozitima (matrice i ojačala) također se utvrđuje kontaktni kut skrutnute mikrokapljice smole na pojedinačnim vlaknima. Kut je moguće mjeriti izravno na mikroskopskoj slici ili primjenom

odgovarajućeg računalnog algoritma koji omogućava njegovo izračunavanje. Valja naglasiti da manji kontaktni kut ukazuje na bolju adsorpciju i veću sposobnost vlaženja polimerne matrice. Priprema uzoraka za ispitivanje na pojedinačnim vlaknima je relativno jednostavna uz malu potrošnju materijala, no na taj način je teško predvidjeti svojstva kompozitnog materijala [25].

Kako se za ojačanje polimernih kompozita veće čvrstoće uglavnom koriste roving pređe i iz njih tkana ojačala, kvaliteta adhezije matrice i ojačala odn. njihova kompatibilnost utvrđena je primjenom metode temeljene na računalnoj analizi mikroskopske slike odn. mjerenju dimenzija i kontaktnog kuta skrutnute kapi nezasićene poliesterske smole aplicirane na uzorke pređa [8, 10, 25]: visokoorijentirane (roving) pređe iz predivog i sjemenskog lana, izrađenih u laboratorijskim uvjetima iz duljih i kraćih vlakana te konoplje iz domaćeg uzgoja i kupljene također iz duljih i kraćih vlakana, a kao referentni uzorak odabrana je visokoorijentirana pređa iz staklenih vlakana iste finoće.

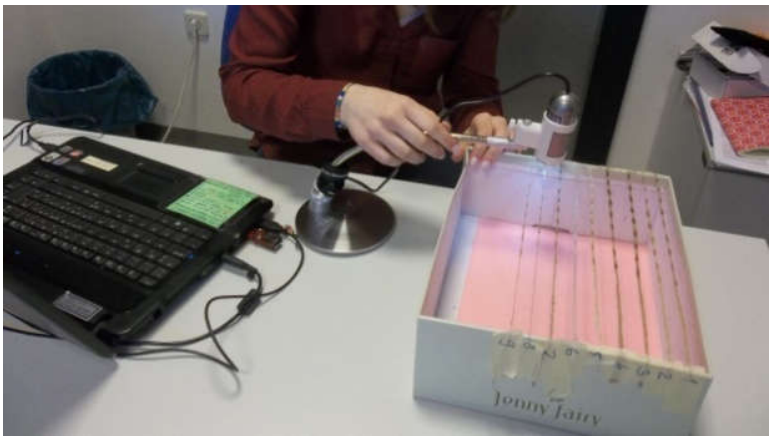
Primijenjene su dvije različite nezasićene poliesterske smole s niskim udjelom stirena, proizvođača Ashland Pefromance Materials: AROPOL™ M105 TB i AROPOL™ G105 E. Obje smole ulaze u skupinu duromera i u primjeni pri izradi kompozita polimeriziraju pri sobnoj temperaturi uz dodatak otvrdnjivača. U radu je primijenjen Butanox® M-50 proizvođača Akzo Nobel Functional Chemicals, metil etil keton peroksid, u koncentraciji od 1%. Primijenjeno je i bojilo Patentblau V tt. Merck. u koncentraciji od 0,5 % kako bi se postigla bolja vidljivost skrutnutih kapljica nezasićene poliesterske smole tijekom mikroskopiranja. Smola 1, AROPOL™ M105 TB, je više viskoznosti i namijenjena je za izradu vlaknima ojačanih polimernih kompozita tehnikom prskanja i ručnog laminiranja– konstrukcijskih materijala za tržište pomorstva, građevine te transporta. Smola 2, AROPOL™ G105 E, je niže viskoznosti i preporuča se za postupke injekcijskog prešanja i kompresijskog prešanja primjenom vakuuma [8].

Uzorci pređa su postavljeni na nosač te učvršćeni između dva uporišta kako bi se olakšalo nanošenje kapljica smole. Za eksperiment su priređivane manje količine smole u jednokratnim kartonskim čašama, a kapljice smole su zbog viskoznosti nanesene na vlaknati supstrat primjenom drvenog štapića s zašiljenim vrhom. Pritom je mikropipetom definiran volumen kapi od cca. 20 µl (Slika 23.).

a. ***b.***

Slika 23. *a. priprava smole i b. nanošenje kapljica smole na vlaknati supstrat*

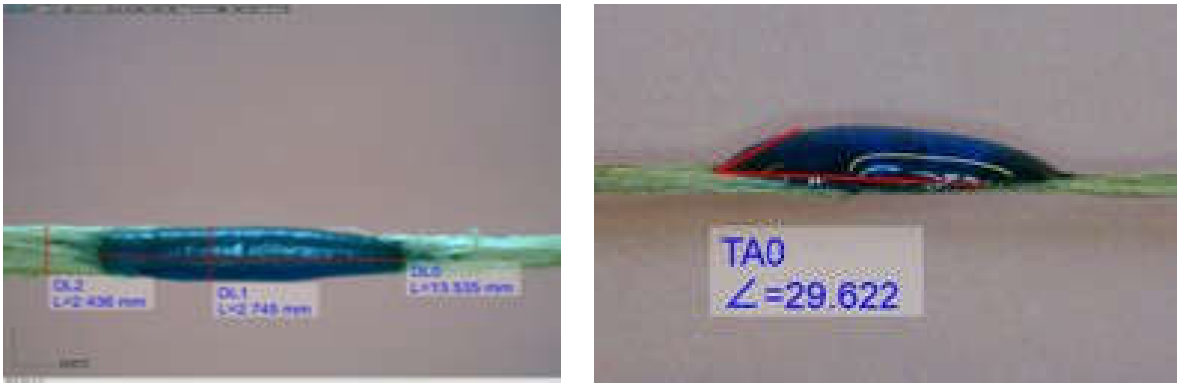
Na svaki uzorak pređe nanesene su 3 kapi smole. Prva kapljica se nanosi odmah nakon priprave smole, druga kapljica u sredini između priprave smole i skrutnjavanja, a treća kapljica se nanosi prije skrutnjavanja smole. Vrijeme nanošenja kapljica je različito za obje smole. Kod smole 1 vrijeme1 - odmah nakon priprave smole, vrijeme 2- oko petnaeste minute nakon priprave i vrijeme 3 - oko dvadeset i prve minute (vrijeme potpunog skrutnjavanja smole: 25 min). Dok je za smolu 2 vrijeme 1-odmah nakon priprave smole, vrijeme 2- oko pete minute nakon priprave i vrijeme 3- oko sedme minute (vrijeme potpunog skrutnjavanja smole: 9 min). Nakon nanošenja kapljica smole na uzorke pređa učvršćene na nosačima, uzorci su ostavljeni u digestoru (bez mehaničkog pokretanja) na sobnoj temperaturi 24 sata. Isti su nakon skrutnjavanja kapi bili pripremljeni za daljnji postupak ispitivanja. Mikroskopska analiza skrutnutih kapi nezasićene poliesterske smole provedena je primjenom prijenosnog optičkog mikroskopa Dino-lite, model AM413T. Mikroskop je postavljen na pokretni stalak, koji osigurava stabilnost mikroskopa i olakšava pristup uzorcima (Slika 24.)



Slika 24. *Fotografiranje prijenosnim USB optičkim mikroskopom – Dino-Lite*

Mikroskopske slike su načinjene uz povećanje od 20x i to s gornje strane te s bočne strane skrutnute kapi smole na vlaknatom supstratu. Za analizu mikroskopskih slika i mjerenje željenih dimenzija kapljica smole primijenjene su mogućnosti DinoCapture računalne podrške: ***Dužina i širina*** skrutnute kapi smole te promjer pređe (Slika 25.a.) izmjereni su s gornje strane uzorka pomoću opcije *line measurements,* koja ima mogućnost mjerenja udaljenosti između dvije točke, gdje se na analiziranoj slici uz ucrtan pravac omeđen dvjema točkama automatski prikazuje izmjerena vrijednost.

Kontaktni kut između pređe i skrutnute kapi smole (Slika 25.b.) je mjeren s bočne strane uzoraka uz pomoć opcije *angle measurements.* Ova opcija daje automatski izračun kuta iskazanog u stupnjevima



a. ***b.***

Slika 25. *Prikaz: a. mikroskopska analiza gornje strane skrutnute kapi smole na vlaknatom supstratu i b. mikroskopska analiza bočne strane skrutnute kapi smole na vlaknatom supstratu*

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Rezultati karakterizacije vlakana

U tablici 6. analizirana je kvaliteta tehničkih vlakana predivog i sjemenskog lana te vlakana konoplje dviju duljinskh skupina (duljih i kraćih), kaoi monofilamentnih staklenih vlakana - duljina, finoća, čvrstoća i sorpcijska svojstva vlakana.

Tablica 6. *Rezultati karakterizacije vlakana* [17, 26, 27]

UZORAK	**Količina vlage u vlaknima [%]**	**Duljina**		**Finoća**	
		***L* [mm]**	***V* [%]**	***Tt* [dtex]**	***V* [%]**
PL1	9,73	337,5	34,58	39,5	35,7
PL2	9,65	202,6	33,83	38,6	33,5
SL1	9,14	260,6	15,61	30,0	21,7
SL2	9,08	132,2	21,80	39,6	28,6
K1	9,32	662,3	13,25	99,9	6,2
K12	9,74	287,4	21,27	81,2	9,4
K2	9,28	504,8	11,81	209,3	8,4
K22	9,47	210,3	16,19	201,4	17,4
S	0,008	-	-	4,5	16,2

UZORAK	**Prekidna sila**		**Prekidno istezanje**		**Čvrstoća**	
	***F_P* [cN]**	***V* [%]**	**ε_p [%]**	***V* [%]**	***Fs* [cN/tex]**	***V* [%]**
PL1	241,71	35,67	3,80	30,50	64,10	37,30
PL2	214,12	38,90	3,80	29,03	57,01	31,53
SL1	195,60	31,74	3,25	21,13	66,20	28,15
SL2	209,00	36,65	3,52	24,11	54,50	36,83
K1	443,00	47,07	5,35	42,56	44,09	47,07
K12	480,88	60,01	5,68	52,44	48,09	60,07
K2	731,44	45,85	6,11	41,61	73,15	45,85
K22	656,68	67,45	6,15	68,33	65,67	67,45
S	21,00	41,70	2,56	32,84	47,20	40,17

Tehnička lanena vlakna i vlakna konoplje su, kao i sva ostala prirodna celulozna vlakna, za razliku od primjerice filamentnih staklenih vlakana koja se uobičajeno primjenjuju za ojačanje biokompozitnih materijala, diskontinuirana i različitih duljina. Stabljična vlakna su i unutar uzoraka vlakana određene duljinske skupine varijabilnih duljina, što je vidljivo i iz pripadajućih

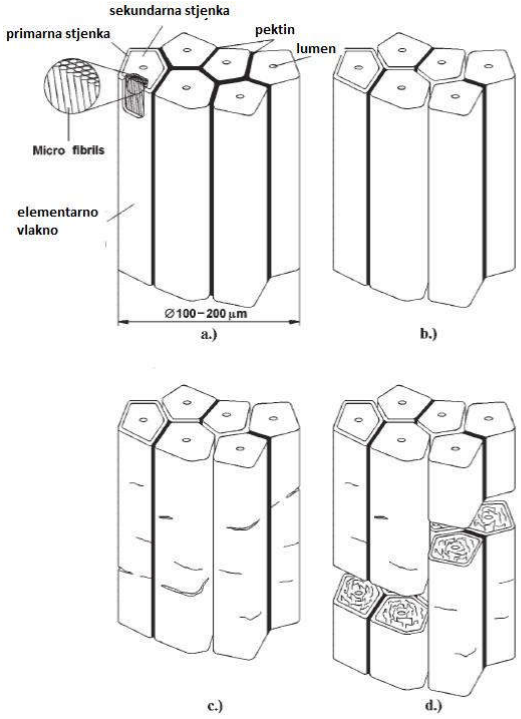
vrijednosti koeficijenta varijacije. Valja istaći da je tijekom pripreme (češljanja) uzoraka vlakana sjemenskog lana utvrđen najmanji udio vlakana iz veće duljinske skupine, za razliku od vlakana predivog lana i vlakana konoplje iz oba izvora te da su dulja vlakna sjemenskog lana (SL1) u prosjeku kraća od vlakana predivog lana (PL1).Vlakna konoplje su prema očekivanju najdulja (K1 i K2).

Utvrđeno je da su najdulja vlakna sjemenskog lana ujedno i najfinija. Kraća vlakna sjemenskog lana su grublja i usporedive finoće s vlaknima predivog lana [26]. Za monofilamentna staklena vlakna (iz staklene roving pređe) utvrđena je prosječna vrijednost finoće od 4,5 dtex. Vlakna konoplje su prema očekivanju najgrublja. Pritom su vlakna konoplje dobivena iz domaćih izvora značajno grublja. Utvrđene vrijednosti koeficijenta varijacije ukazuju na relativno visoku varijabilnost rezultata finoće lanenih, ali i staklenih vlakana i vlakana konoplje.

Iako je za ispitivanje vlačnih svojstava na kidalici za vlakna odabrana relativno mala duljina ispitivanog uzorka, a kako bi se osiguralo da su prilikom ispitivanja čvrstoće u tehničkom vlaknu obuhvaćena sva elementarna vlakna, utvrđena je visoka varijabilnost mjernih rezultata. Visoke vrijednosti utvrđenog koeficijenta varijacije za vlačna svojstva moguće je obrazložiti nejednolikostima u ispitivanom segmentu tehničkog vlakna (prisutnost slabih mjesta), ali i različitosti udjela celuloze koja vlaknu daje čvrstoću odnosno pektina koji povezuju elementarna vlakna, kao i specifičnostima prekida vlakana uslijed djelovanja vlačne sile (Slika 26.). Analizom rezultata između *dvije* duljinsk*e* skupin*e* lanenih vlakana utvrđeno je da sa smanjenjem prosječne duljine vlakana *uglavnom* dolazi do smanjenja vrijednosti prekidne sile, prekidnog istezanja, kao i vlačne čvrstoće. Utvrđene vrijednosti vlačne čvrstoće *sjemenskog lana* su usporedive s vlačanom čvrstoćom predivog lana. Prosječne vrijednosti prekidnog istezanja vlakana sjemenskog lana su malo niže od vlakana predivog lana [26], što je sukladno s drugim objavljenim rezultatima.Vlakna konoplje su najčvršća i najveće prekidne istezljivosti. Pri usporedbi dobivenih vrijednosti vlačnih svojstava tehničkih vlakana sa staklenim vlaknima treba voditi računa da su ispitivana monofilamentna staklena vlakna neograničene duljine, znatno veće finoće i jednolikosti. No, s obzirom da vlakna lana i konolje imaju znatno manju gustoću u odnosu na staklena, a pokazuju usporedive vrijednosti vlačne čvrstoće, i prekidne istezljivosti možemo ih primijeniti za ojačanje biokompozitnih materijala.

Upijanje vlage ispitivanih tehničkih vlakana sjemenskog i predivog lana te vlakana konoplje se kreće u rasponu od 9,74 % do 9,08%. Prema očekivanju, za staklena vlakna utvrđeno je malo upijanje vlage i to 0,008 %. U usporedbi s lanenim vlaknima i vlaknima konoplje koja pokazuju zavidnu higroskopnost, staklena vlakna gotovo da i ne upijaju vlagu. Veća sposobnost upijanja

vlage vlakana namijenjenih ojačanju kompozitnih materijala se ne smatra prednošću, no moguće ju je modificirati/smanjiti različitim fizikalnim i kemijskim obradama.



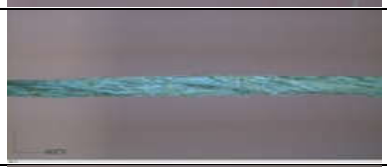
Slika 26. *Shematski prikaz strukture (a) tehničkog lanenog vlakna i mogućnosti prekida tijekom vlačnog testa; b) uzdužno odvajanje elementarnih vlakana, c) poprečne mikropukotine elementarnih vlakana, d) potpuni prekid tehničkog vlakna [14]*

4.2 Rezultati karakterizacije visokoorijentirane pređe

4.2.1 Rezultati ispitivanja finoće i promjera te količine vlage

Prosječni rezultati finoće, promjera i količine vlage, uz odgovarajuću uzdužnu sliku visokoorijentirane pređe prikazani su u tablici 7. U usporedbi sa staklenim rovingom (finoće 600 tex-a) utvrđeno je da su sve visokoorijentirane pređe iz lanenih i konopljinih vlakana približno jednake i finoće uz odstupanje od oko 50 tex-a karakteristično za prirodna vlakna. Sve pređe su vrlo sličnog prosječnog promjera - 2 mm uz minimalna odstupanja. Rezultati ispitivanja količine vlage utvrđenje metodom sušenja za roving pređe lana i konoplje te stakleni roving prikazani su također u tablici 7. Za razliku od vlakana, na ovaj način pripremljena pređa iz stabljičnih vlakana pokazuje nešto niže vrijednosti upijanja plinovite vode (od 8,01 % do 8,74 %). Navedeno je moguće obrazložiti međusobnom slijepljenosti stabljičnih vlakana u pređi i manjom dostupnosti strukture. Pređa iz staklenih vlakana, prema očekivanju, upija vrlo malo plinovite vode.

Tablica 7. *Karakteristike visokoorijentiranih pređa iz stabljičnih i staklenih vlakana*

Uzorak	Opis	Mikroskopska slika	Finoća [tex]	Promjer [mm]	Količina vlage [%]
PL1	roving pređa iz duljih vlakana predivog lana		557	2,1	8,74
PL2	roving pređa iz kraćih vlakana predivog lana		634	2,1	8,01
SL1	roving pređa iz duljih vlakana sjemenskog lana		554	2,1	8,37
SL2	roving pređa iz kraćih vlakana sjemenskog lana		527	2,0	8,24
K1	roving pređa iz duljih vlakana konoplje		585	2,0	8,11
K12	roving pređa iz kraćih vlakana konoplje		581	1,8	8,55
K2	roving pređa izduljih vlakana konoplje		644	2,0	8,43
K22	roving pređa iz kraćih vlakana konoplje		650	1,9	8,33
S	roving pređa iz filamenata staklenih vlakana		598	1,8	0,11

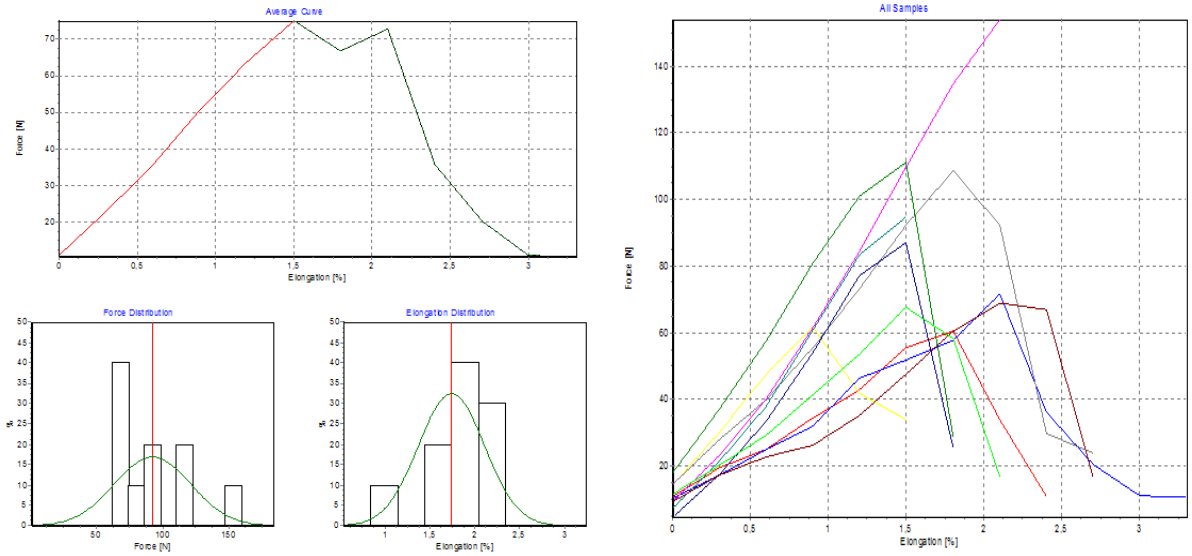
4.2.2 Rezultati ispitivanja čvrstoće

S obzirom na opsežnost mjerenih rezultata tablično su prikazane prosječne vrijednosti izmjerene prekidne sile i prekidnog istezanja te izračunate čvrstoće, utvrđene za pređe lana i

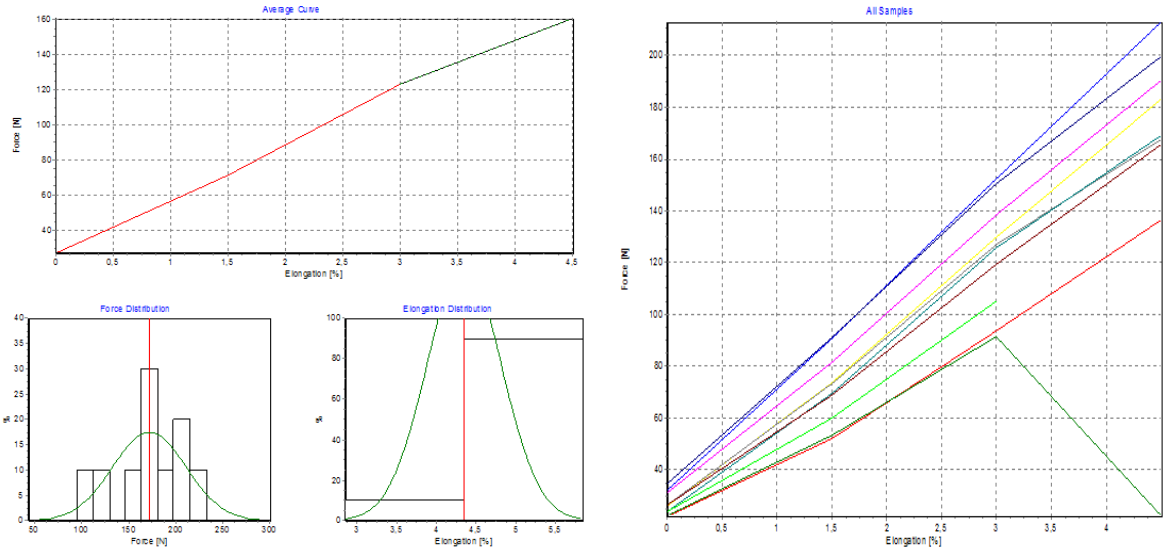
konoplje za dvije mjerne duljine te staklene pređe dobivenih na temelju 10 mjerenja uz pripadajuću statističku analizu rezultata (tablice 8-16.). Dan je i grafički prikaz sila/istezanje (pojedinačne vrijednosti i prosjek, kao i dijagram rasipanja pojedinih izmjerenih vrijednosti prekidne sile i prekidnog istezanja podijeljenih u razrede (slike 27-33).

***Tablica 8**. Prosječne vrijednosti rezultata ispitivanja čvrstoće na uzorku pređe predivog lana iz duljih vlakana*

PL1	Prekidna sila		Prekidno istezanje		Čvrstoća	
	F_P [N]	V [%]	ε_p [%]	V [%]	Fs	V [%]
l_o=100	92,28	31,17	1,75	21,20	16,57	31,17
l_o=20	171,91	22,74	4,36	10,91	30,87	22,74



a.

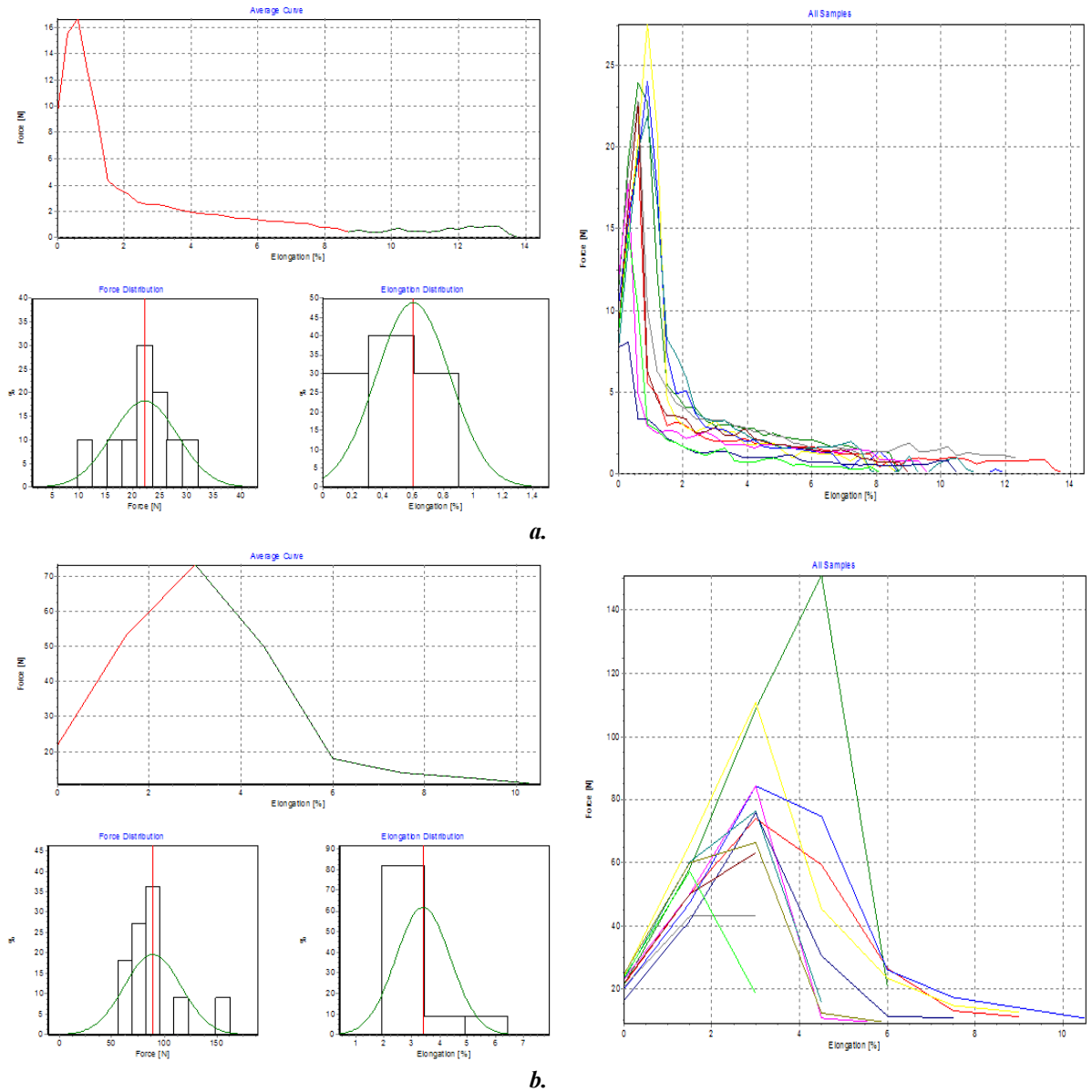


b.

***Slika 27**. Ovisnost specifične čvrstoće o prekidnom istezanju za PL1: a. l_0=100 mm i b. l_0=20mm*

Tablica 9. *Prosječne vrijednosti rezultata ispitivanja vlačnih svojstava na uzorku pređe predivog lana iz kraćih vlakana*

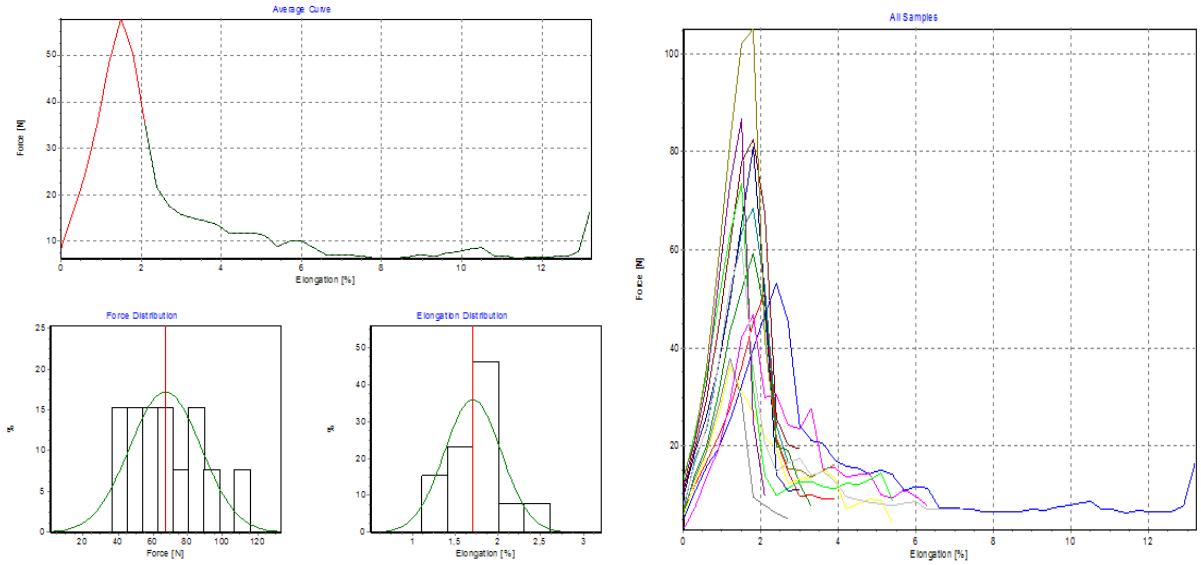
PL2	Prekidna sila		Prekidno istezanje		Čvrstoća	
	F_P [N]	V [%]	ε_p [%]	V [%]	Fs [cN/tex]	V [%]
l_o=100	22,09	27,52	0,60	40,83	3,49	27,52
l_o=20	88,96	30,07	3,40	28,46	14,04	30,37



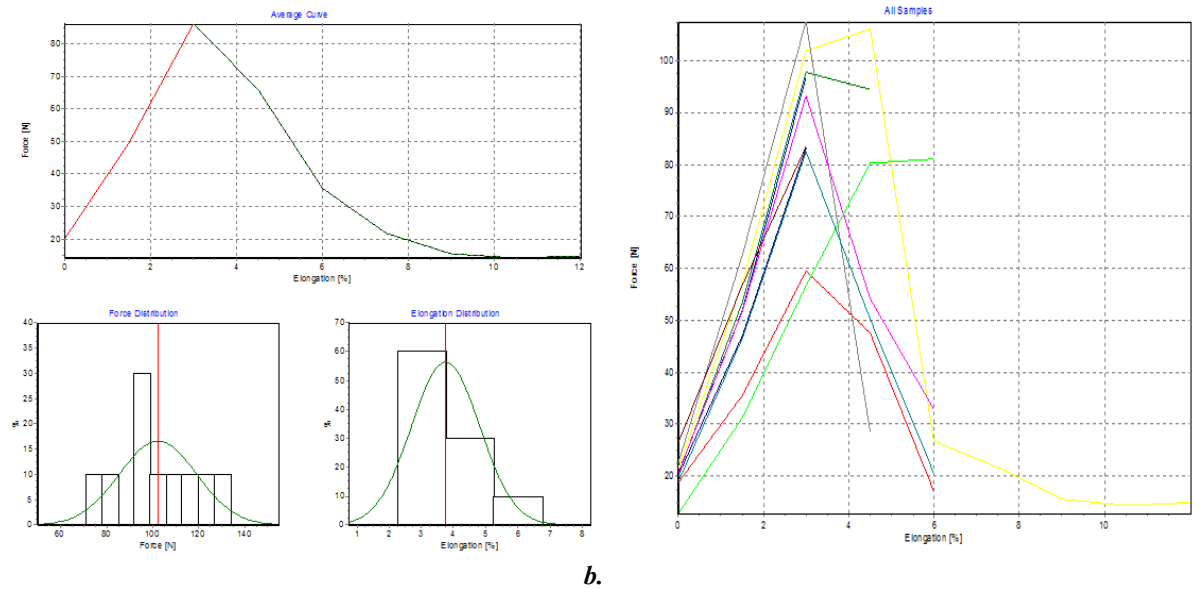
Slika 28. *Ovisnost specifične čvrstoće o prekidnom istezanju za PL2: a. l_0=100 mm i b. l_0=20mm*

Tablica 10. *Prosječne vrijednosti rezultata ispitivanja vlačnih svojstava na uzorku sjemenskog lana iz duljih vlakana*

SL1	Prekidna sila		Prekidno istezanje		Čvrstoća	
	F_P [N]	V [%]	ε_p [%]	V [%]	Fs [cN/tex]	V [%]
l_o=100	67,18	30,43	1,71	19,49	12,13	30,43
l_o=20	102,42	16,41	3,76	28,29	18,49	16,41



a.

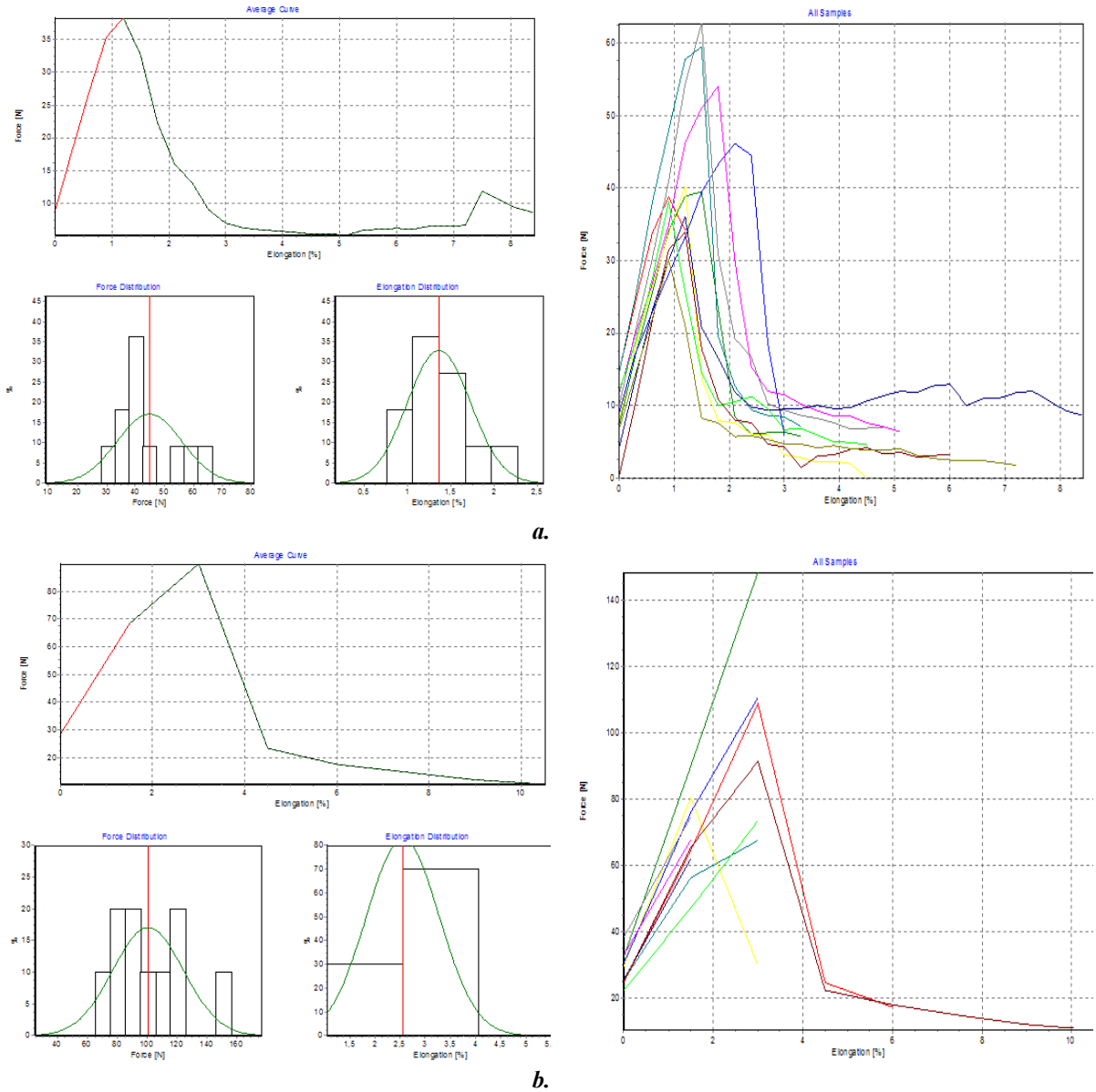


b.

Slika 29. *Ovisnost specifične čvrstoće o prekidnom istezanju za SL1: a. l_0=100 mm i b. l_0=20mm*

Tablica 11. *Prosječne vrijednosti rezultata ispitivanja čvrstoće na uzorku pređe sjemenskog lana iz kraćih vlakana*

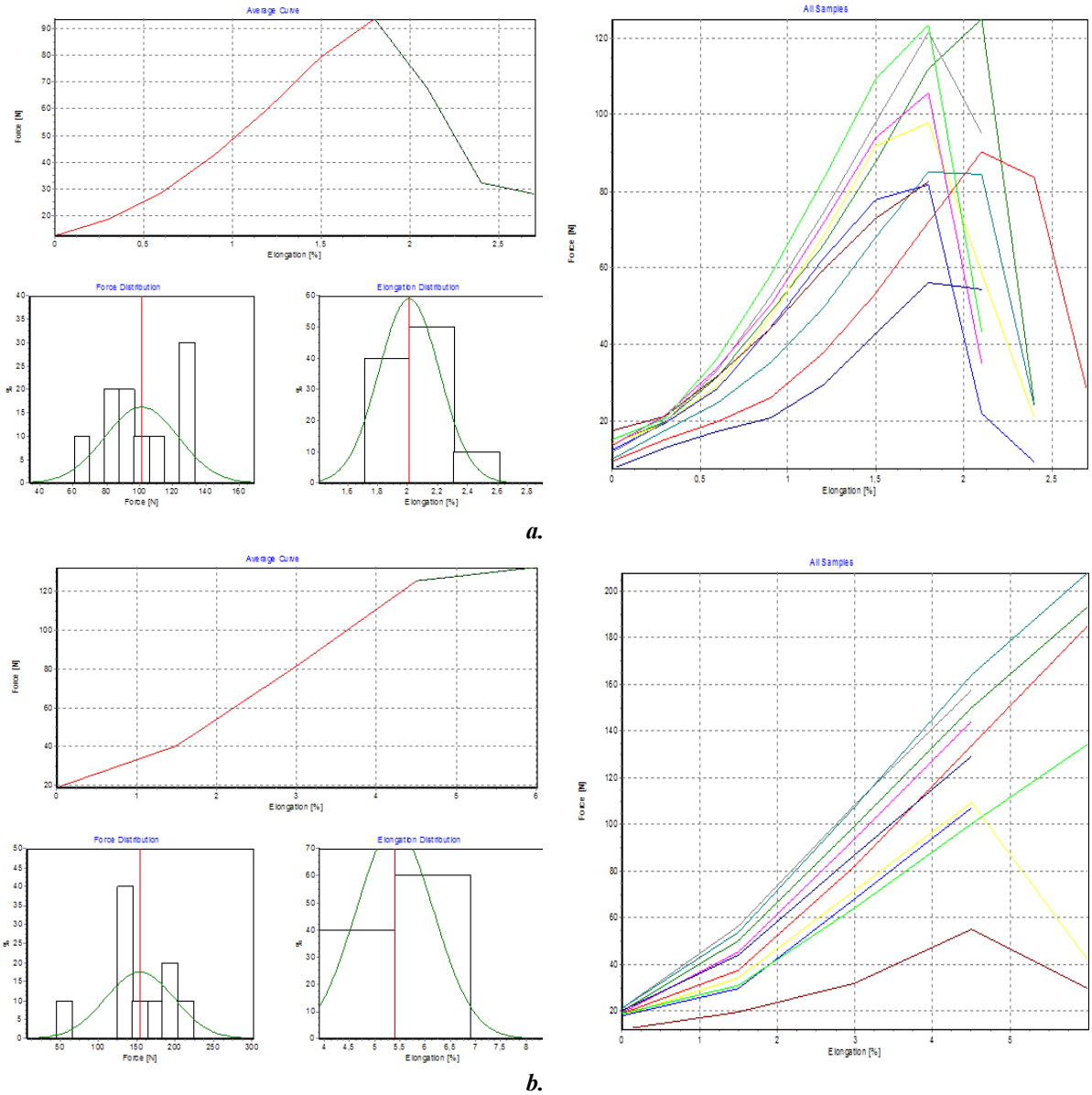
SL2	Prekidna sila		Prekidno istezanje		Čvrstoća	
	F_P [N]	V [%]	ε_p [%]	V [%]	Fs [cN/tex]	V [%]
l_o=100	44,84	24,96	1,37	26,70	8,51	24,96
l_o=20	100,69	23,48	2,56	28,42	19,11	23,48



Slika 30. *Ovisnost specifične čvrstoće o prekidnom istezanju za SL2: a. l_0=100 mm i b. l_0=20mm*

Tablica 12. *Prosječne vrijednosti rezultata ispitivanja čvrstoće na uzorku pređe kupljene konoplje-dulja vlakana*

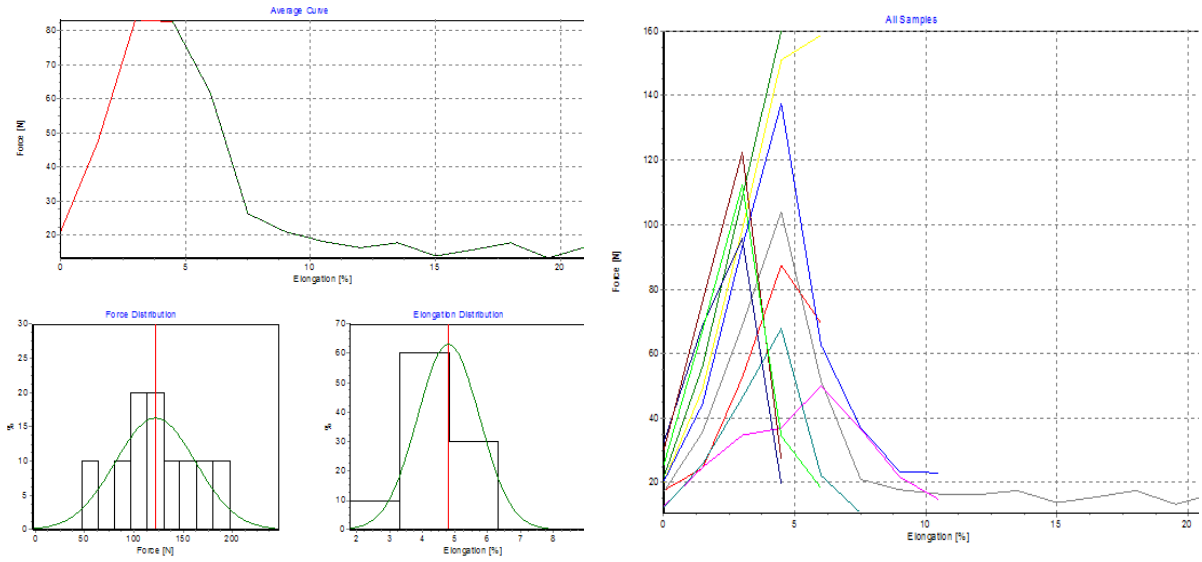
K1	Prekidna sila		Prekidno istezanje		Čvrstoća	
	F_P [N]	V [%]	ε_p [%]	V [%]	Fs [cN/tex]	V [%]
l_o=100	101,20	21,93	2,01	10,08	17,29	21,93
l_o=20	153,88	29,18	5,40	14,35	26,30	29,18



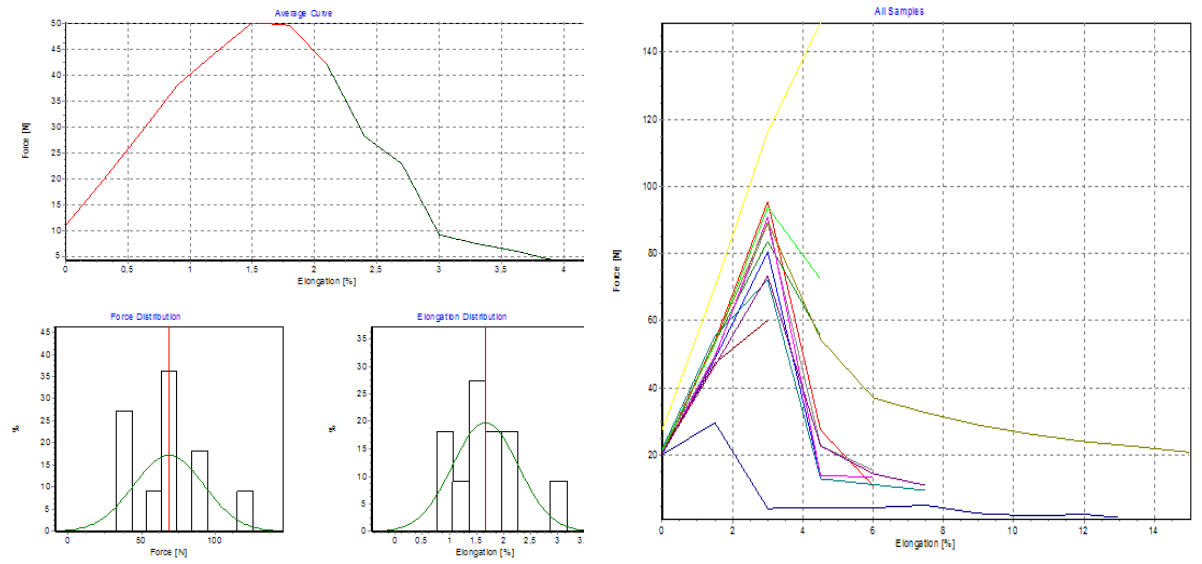
Slika 31. *Ovisnost specifične čvrstoće o prekidnom istezanju za K12: a. l_0=100 mm i b. l_0=20mm*

Tablica 13. *Prosječne vrijednosti rezultata ispitivanja čvrstoće na uzorku pređe iz kupljene konoplje -kraća vlakana*

K12	Prekidna sila		Prekidno istezanje		Čvrstoća	
	F_P [N]	V [%]	ε_p [%]	V [%]	Fs [cN/tex]	V [%]
l_o=100	68,58	35,16	1,67	36,39	11,81	35,16
l_o=20	122,04	33,34	4,80	19,77	21,01	33,34



a.

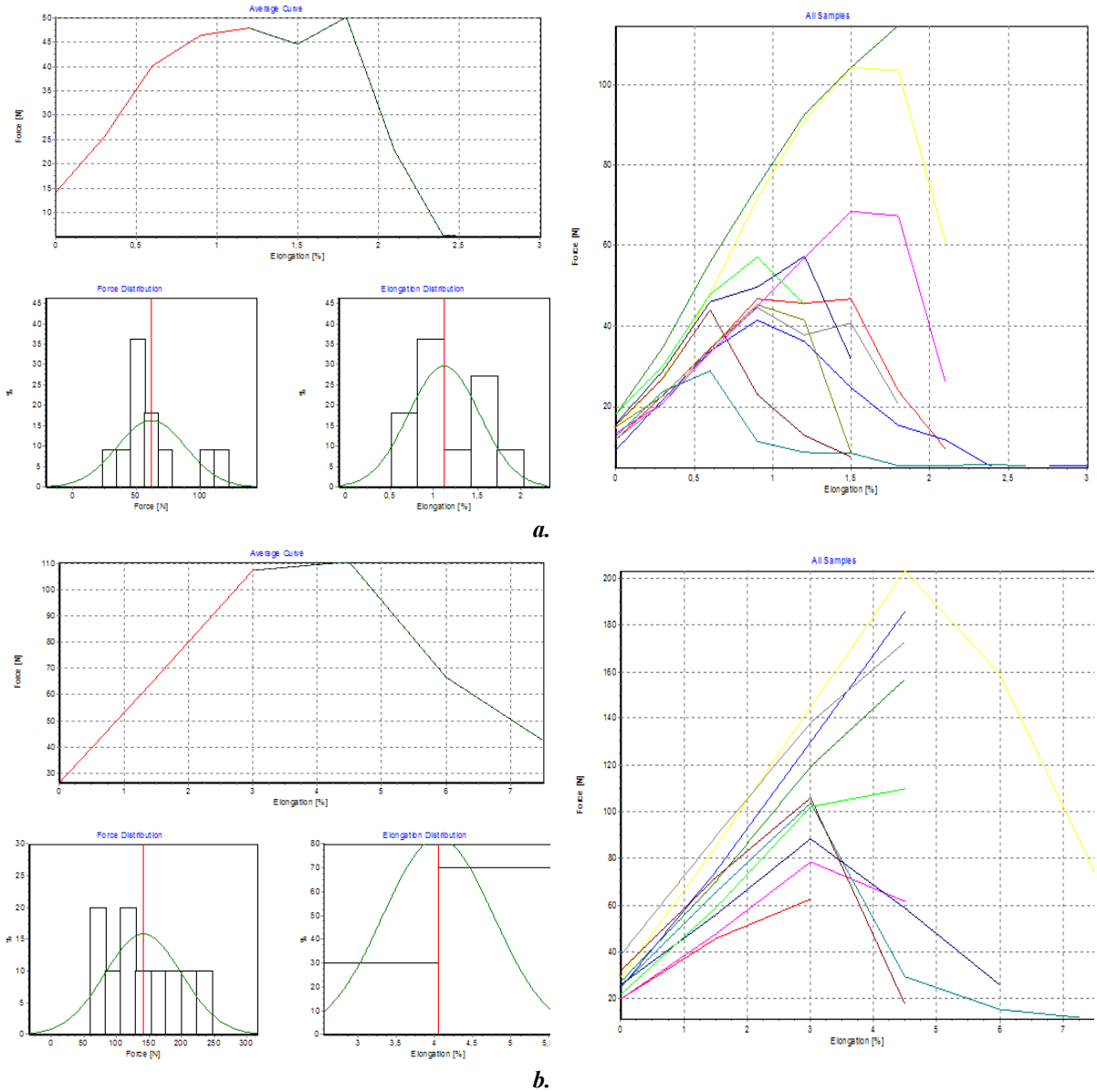


b.

Slika 32. *Ovisnost specifične čvrstoće o prekidnom istezanju za K12: a. l_0=100 mm i b. l_0=20mm*

Tablica 14. *Prosječne vrijednosti rezultata ispitivanja čvrstoće na uzorku pređe konplje iz domaćeg uzgoja- dulja vlakna*

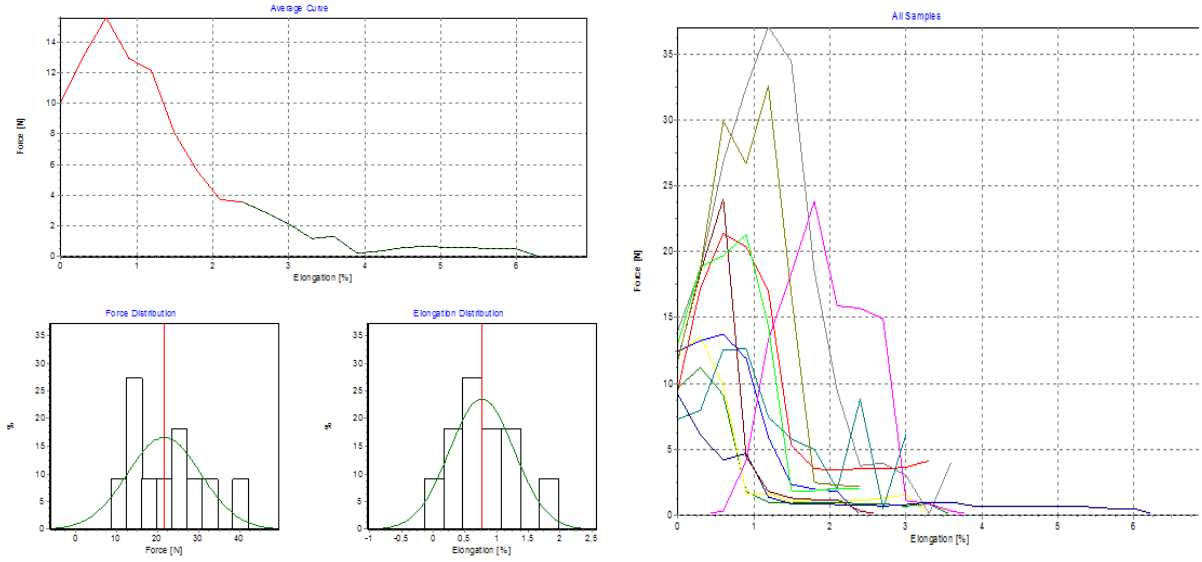
K2	Prekidna sila		Prekidno istezanje		Čvrstoća	
	F_P [N]	V [%]	ε_p [%]	V [%]	Fs [cN/tex]	V [%]
l_o=100	61,72	43,69	1,12	36,18	9,59	43,69
l_o=20	141,29	41,74	4,05	17,89	21,94	41,75



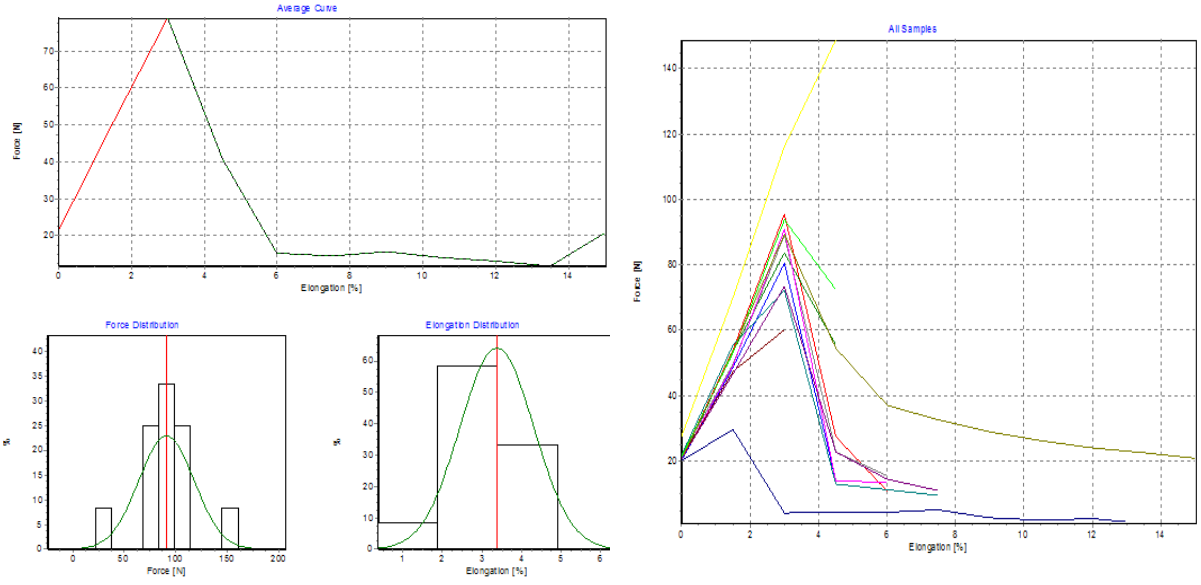
Slika 33. *Ovisnost specifične čvrstoće o prekidnom istezanju za K2: a. l_0=100 mm i b. l_0=20mm*

Tablica 15. *Prosječne vrijednosti rezultata ispitivanja čvrstoće na uzorku pređe konoplje iz domaćeg uzgoja-kraća vlakna*

K22	Prekidna sila		Prekidno istezanje		Čvrstoća	
	F_P [N]	V [%]	ε_p [%]	V [%]	Fs [cN/tex]	V [%]
l_o=100	21,57	41,39	0,76	66,59	8,13	41,39
l_o=20	90,95	29,52	3,38	27,63	13,19	29,52



a.

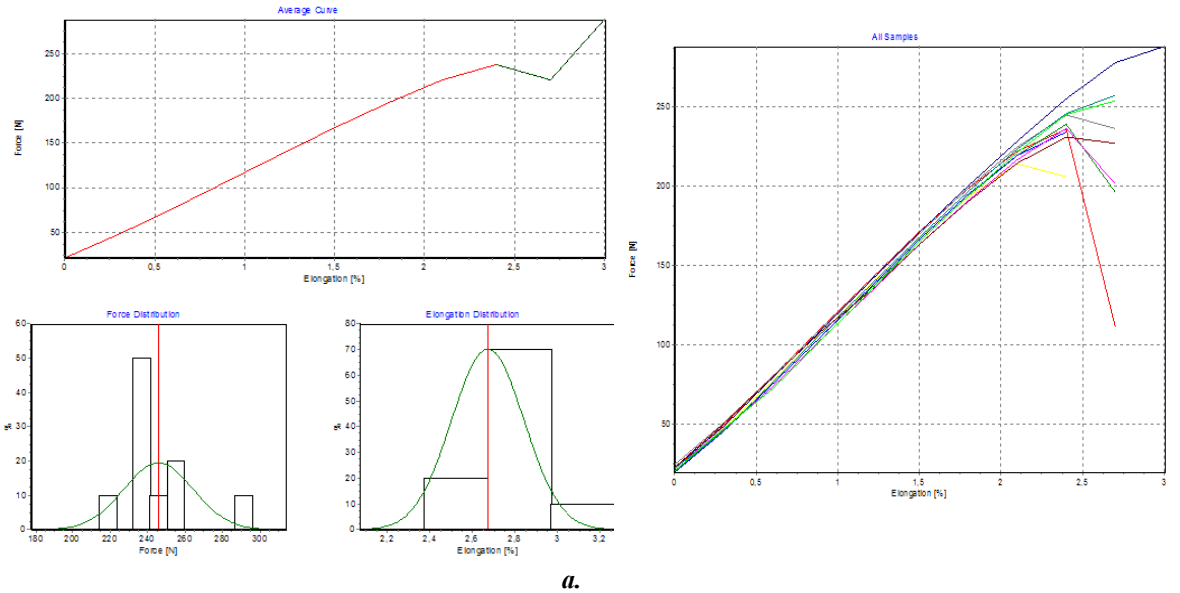


b.

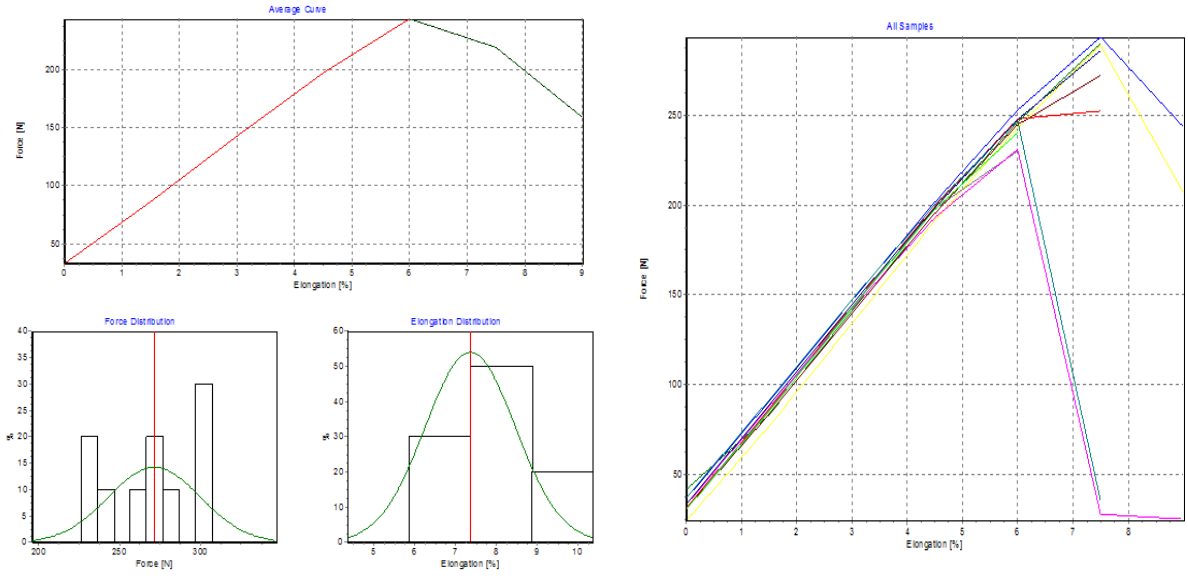
Slika 32. *Ovisnost specifične čvrstoće o prekidnom istezanju za K22: a. l_0=100 mm i b. l_0=20mm*

Tablica 16. *Prosječne vrijednosti rezultata ispitivanja čvrstoće na uzorku pređe iz staklenih vlakana*

S	Prekidna sila		Prekidno istezanje		Čvrstoća	
	F_P [N]	V [%]	ε_p [%]	V [%]	Fs [cN/tex]	V [%]
l_o=100	245,64	7,58	2,68	6,34	40,94	7,58
l_o=20	271,48	10,41	7,35	15.06	45,25	10,42



a.



b.

Slika 33*.Ovisnost specifične čvrstoće o prekidnom istezanju za S: a. l_0=100 mm i b. l_0=20mm*

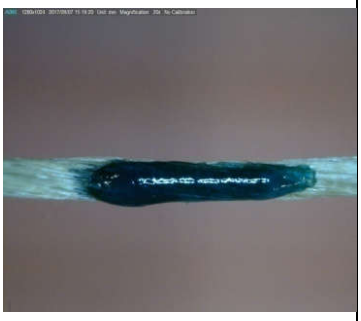
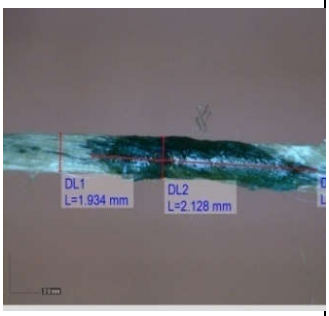
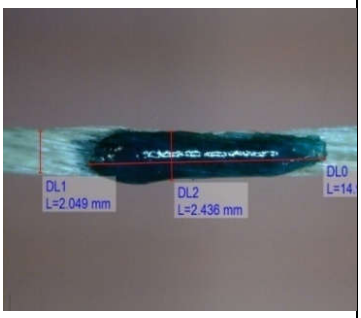
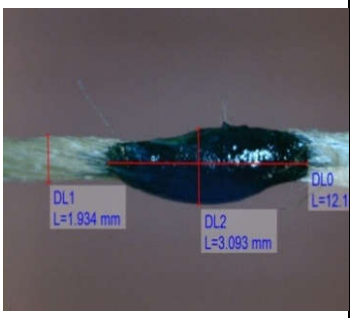
Iz tablično prikazanih rezultata u ovom poglavlju vidljivo je da su vrijednosti prekidne sile, prekidnog istezanja i izračunate specifične čvrstoće za sve uzorke visokoorijentiranih pređa iz stabljičnih vlakana utvrđene uz manju mjernu duljinu (20 mm) prema očekivanju veće u odnosu na one utvrđene uz veću mjernu duljinu (100 mm). Pritom se i varijabilnost mjernih rezultata povećava s povećanjem mjerne duljine. Navedeno je razvidno iz pripadajućih vrijednosti koeficijenta varijacije, ali i grafičkih prikaza sila/istezanje. Analizom rezultata je utvrđeno da se kod uzoraka pređe izrađenih iz duljih vlakana, posebice uz manju mjernu duljinu dobivaju jednolikiji rezultati, što se očituje i pravilnim prekidima tijekom ispitivanja odn. pravilnijim zabilježenim dijagramima sila/istezanje. Iako nisu utvrđena značajna odstupanja u utvrđenim mehaničkim karakteristikama tehničkih vlakana unutar duljinskih skupina istovrsnih vlakana, kao ni značajne razlike u dobivenoj pređi vizualnim pregledom, zaključeno je da kraća stabljična vlakna nisu primjenjiva za izradu visokoorijentirane pređe namijenjene za ojačanje konstrukcijskih materijala izloženih većim naprezanjima. Visokoorijentirana pređa dobivena iz duljih vlakana predivog i sjemenskog lana, kao i iz vlakana konoplje iz dva izvora pokazuju usporedive vrijednosti otpornosti na djelovanje vlačnog opterećenja, kako međusobno tako i sa vrijednostima tržišno dostupnih proizvoda prikazanim u tablici 5.

Kod staklene roving pređe nije utvrđen značajan utjecaj mjerne duljine na utvrđene vrijednosti prekidne sile i specifične čvrstoće, za razliku od prekidne istezljivosti. Uz veću udaljenost između stezaljki u odnosu na manju zabilježene su nešto niže vrijednosti prekidne sile (246 N i 271 N) i specifične čvrstoće, a značajno niže vrijednosti prekidnog istezanja (2,68 % i 7,35%). Koeficijent varijacije je niži nego u pređa iz stabljičnih vlakana, kao i jednolikost pojedinih mjernih krivulja sila/istezanje. Navedeno je moguće pojasniti jednakom duljinom svih ispitivanih monofilamentnih staklenih vlakana u pređi tijekom ispitivanja, što kod pređe iz stabljičnih vlakana posebice uz veće mjerne udaljenosti nije ostvarivo.

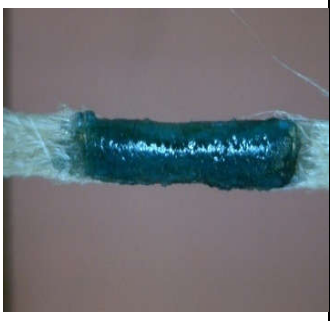
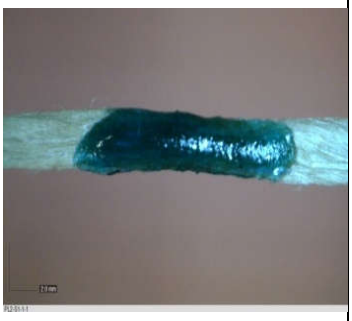
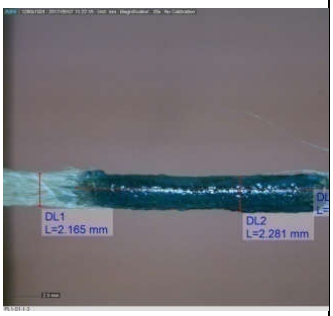
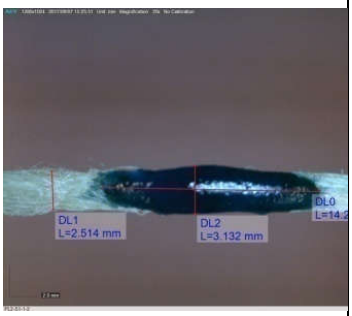
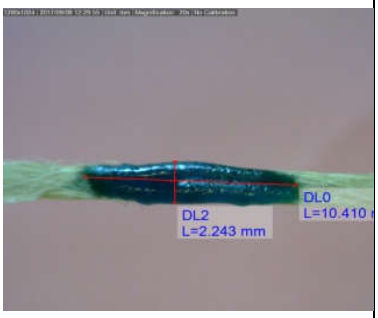
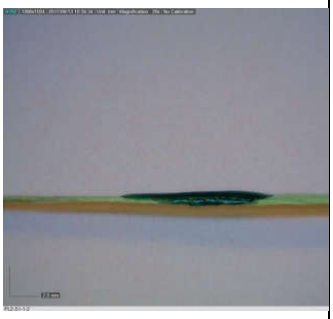
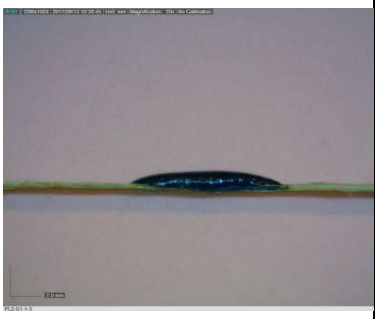
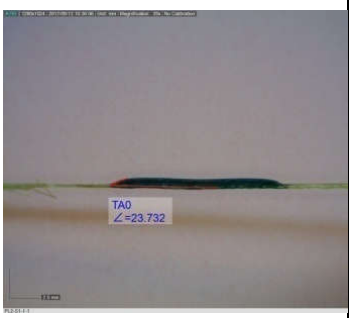
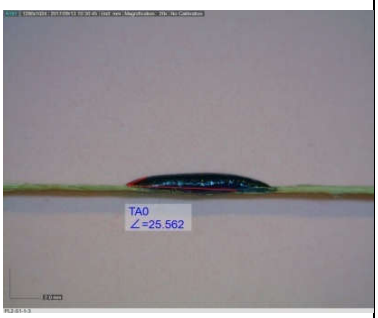
4.2.3 Analiza oblika skrutnutih kapi smole 1

U tablicama 17-25 prikazane su slike skrutnutih kapi smole 1 (koje reprezentativno predstavljaju seriju od 5 ponavljanja) nanesene na uzorke roving pređa - iz predivog lana (PL1, PL2), sjemenskog lana (SL1, SL2), vlakana konoplje iz domaćeg uzgoja (K2, K22) i vlakna kupljene konoplje (K1, K12) staklenih vlakana (S). 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 mjereni na tlocrtu kapljice (s gornje strane kapljice), a kontaktni kut skrutnute kapi smole na bokocrtu (s bočne strane kapljice).

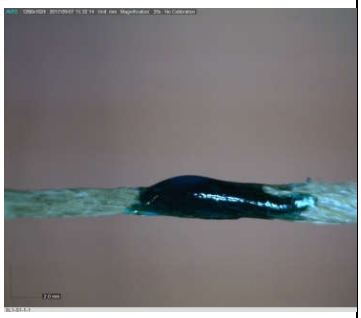
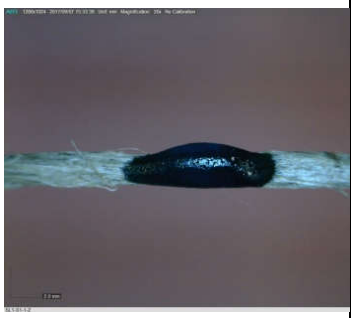
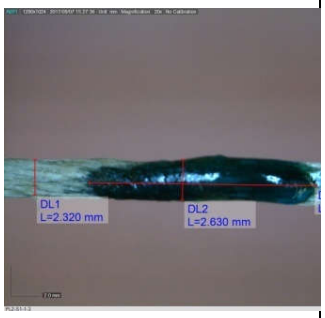
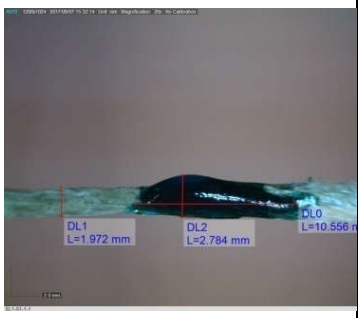
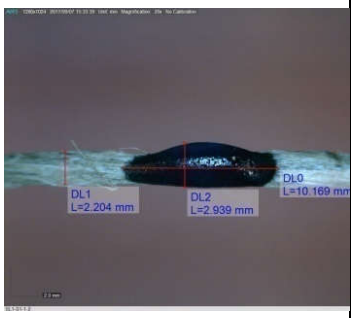
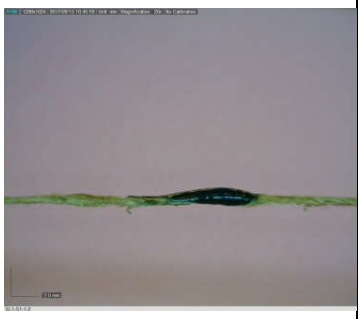
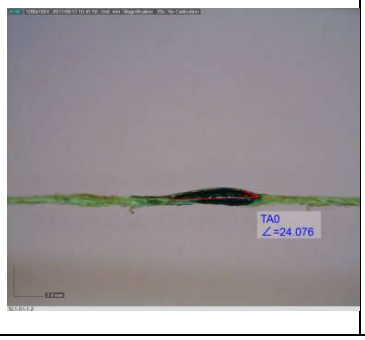
Tablica 17. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole1 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe predivog lana iz duljih vlakna*

Uzorak: **PL1**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	14,4	14,3	12,1
Širina [mm]	2,1	2,4	3,0
Kut nagiba [°]	-	16,1	20,9
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			

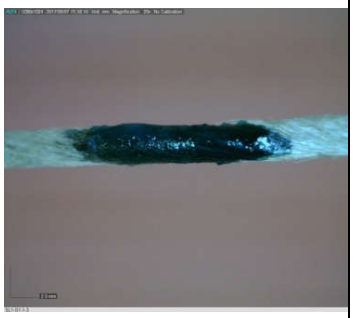
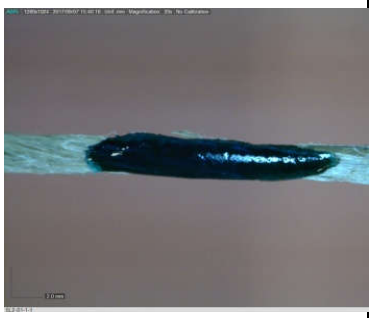
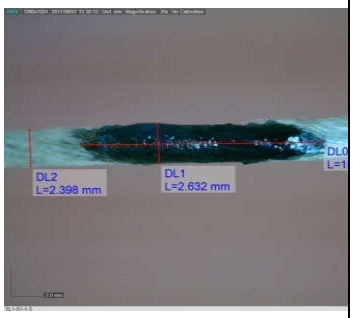
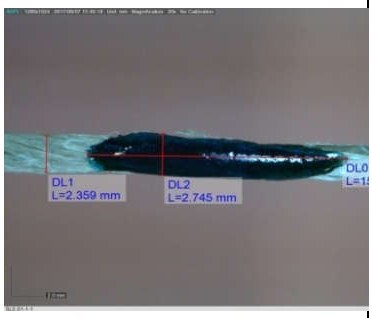
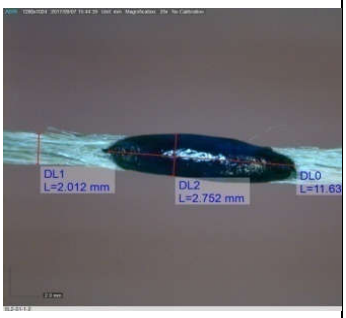
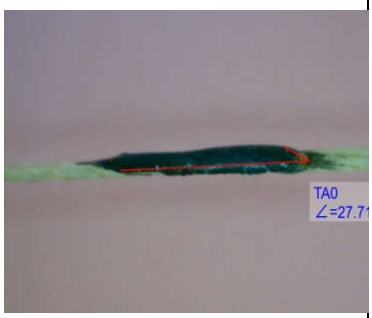
Tablica 18. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole1 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe predivog lana iz kraćih vlakna*

Uzorak: **PL2**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	16,6	14,2	1O,4
Širina [mm]	2,2	3,1	2,2
Kut nagiba [°]	20,0	23,7	25,5
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			
			

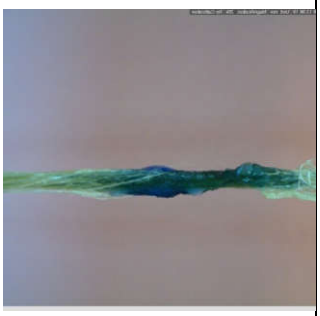
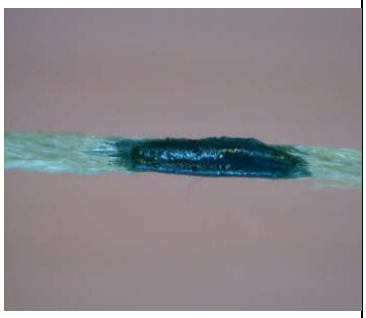
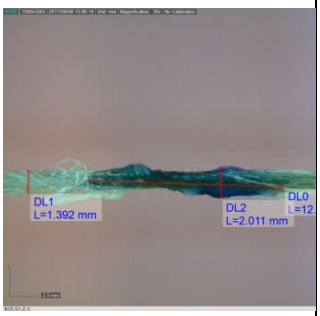
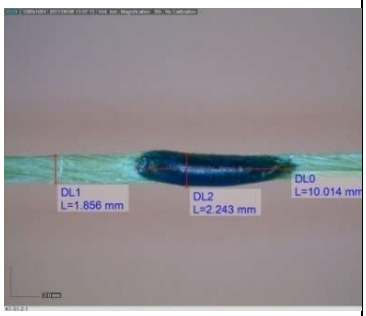
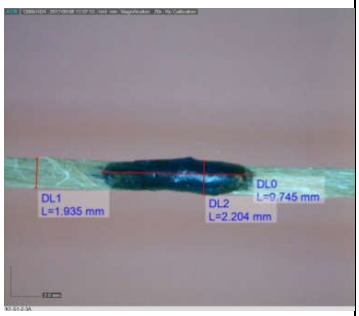
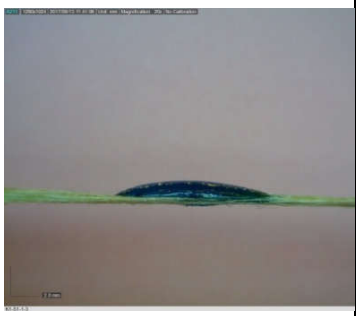
Tablica 19. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole 1 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe sjemenskog lana iz duljih vlakna*

Uzorak: **SL1 1**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	14,8	10,5	10,1
Širina [mm]	2,6	2,7	2,9
Kut nagiba [°]	19,2	24,0	39,1
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			
			

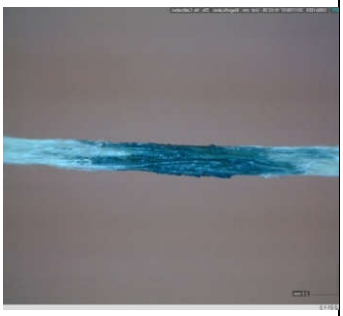
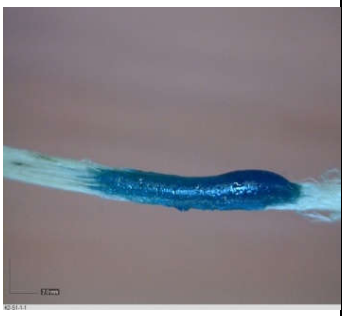
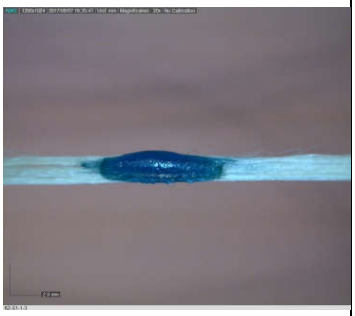
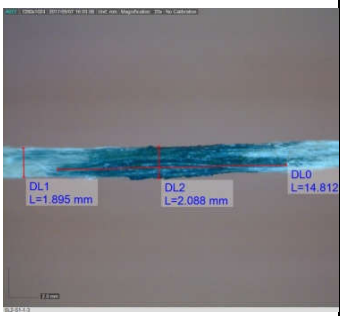
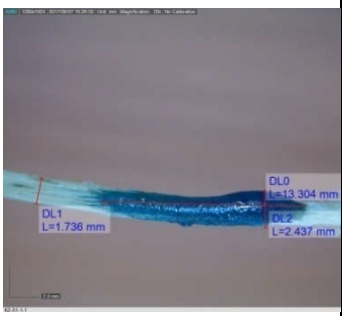
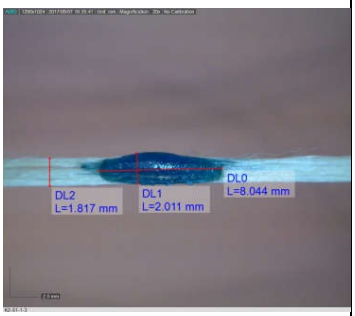
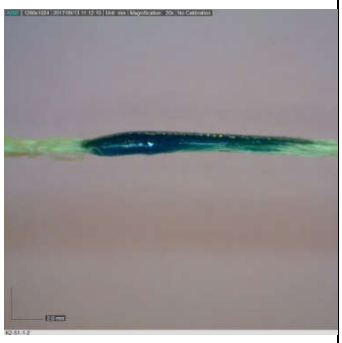
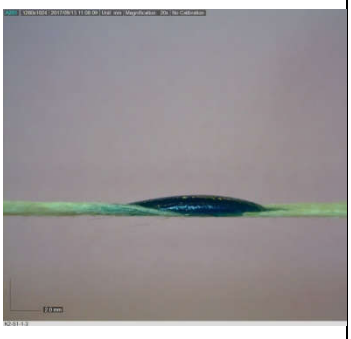
Tablica 20. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole1 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe sjemenskog lana iz kraćih vlakna*

Uzorak: **SL2**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	15,0	15,5	11,6
Širina [mm]	2,6	2,7	2,7
Kut nagiba [°]	23,3	27,7	32,6
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			
			

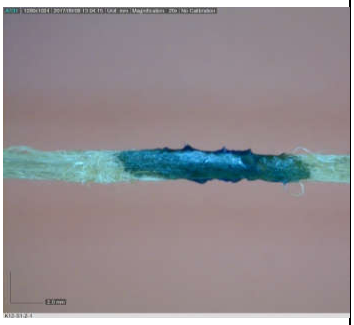
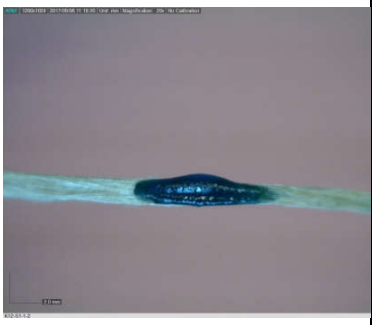
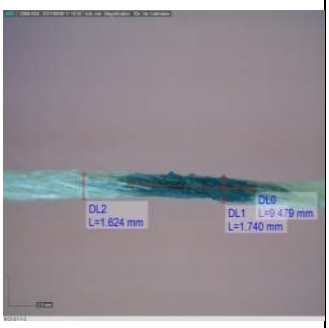
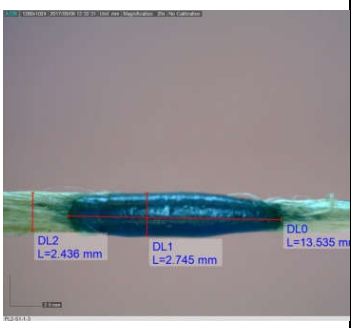
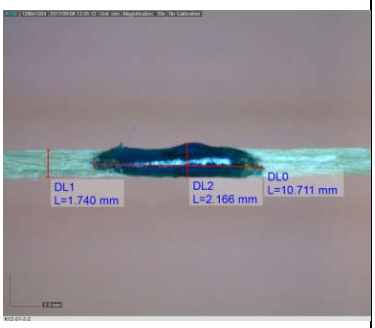
***Tablica 21**. Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole1 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe kupljene konoplje-dulja vlakna*

Uzorak: **K1**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	12,6	10,0	9,7
Širina [mm]	2,0	2,2	2,2
Kut nagiba [°]	-	15,8	19,3
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			

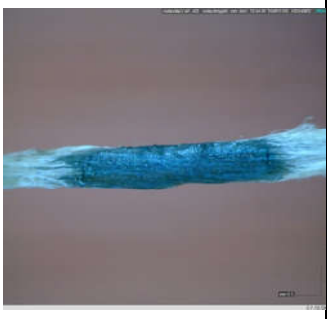
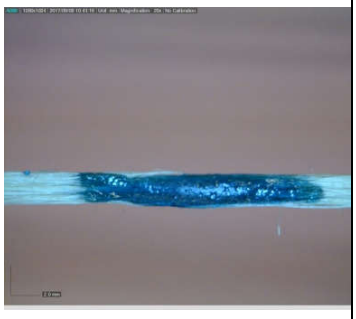
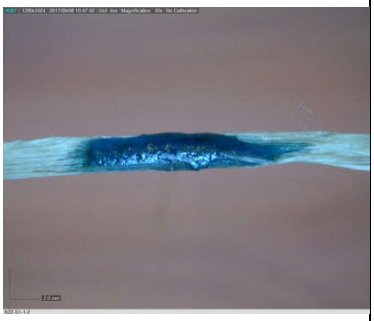
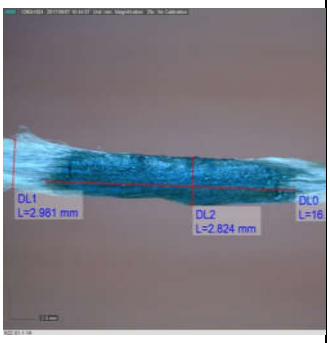
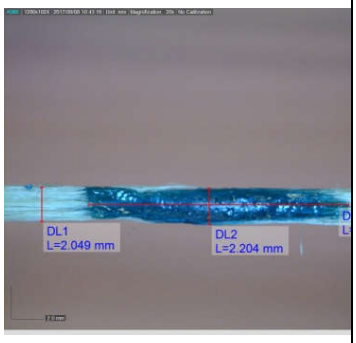
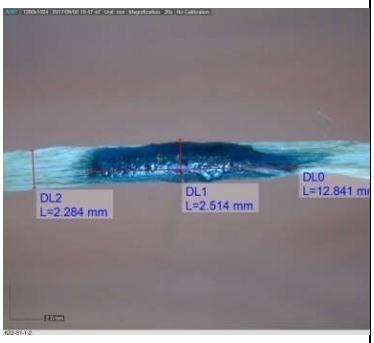
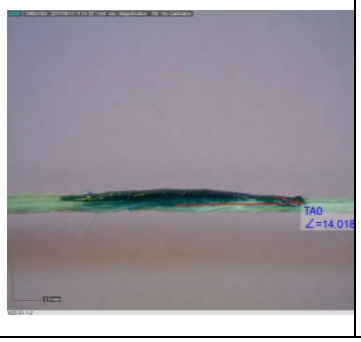
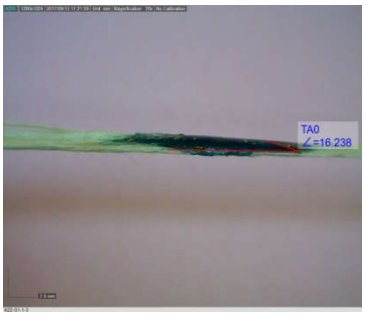
Tablica 22. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole1 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe kupljene konoplje-kraća vlakna*

Uzorak: **K12**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	14,8	13,3	8,0
Širina [mm]	2,0	2,4	2,0
Kut nagiba [°]	-	23,6	30,1
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			

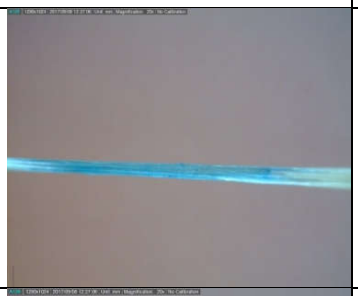
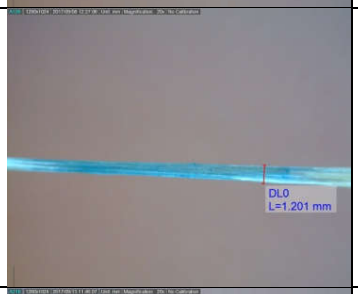
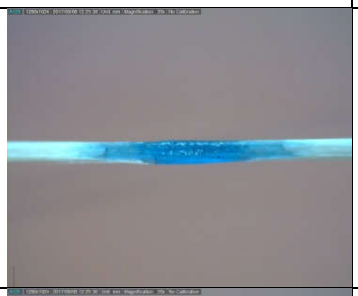
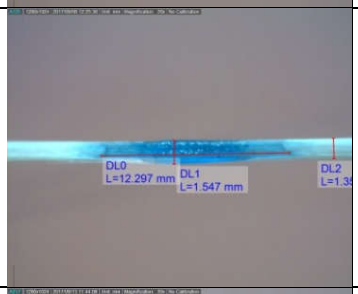
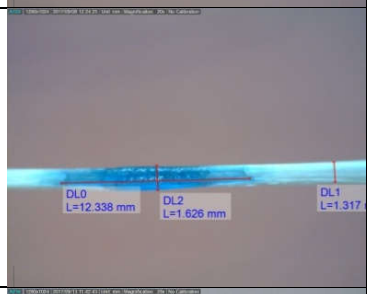
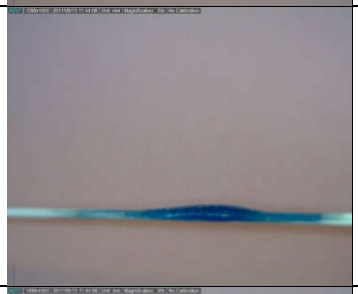
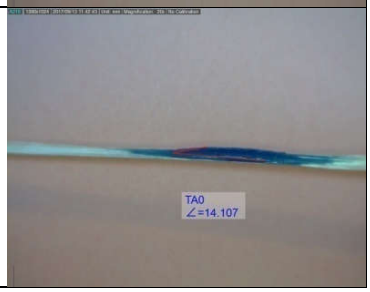
Tablica 23. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole1 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe konoplje iz domaćeg uzgoja-dulja vlakna*

Uzorak: **K2**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	9,4	13,5	10,7
Širina [mm]	1,7	2,7	2,1
Kut nagiba [°]	-	20,9	20,9
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			

Tablica 24. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole1 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe konoplje iz domaćeg uzgoja-kraća vlakna*

Uzorak: **K22**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	16,9	15,7	12,8
Širina [mm]	2,8	2,2	2,5
Kut nagiba [°]	-	14.0	16,2
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			
			

***Tablica 25**. Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole1 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe iz staklenih vlakana*

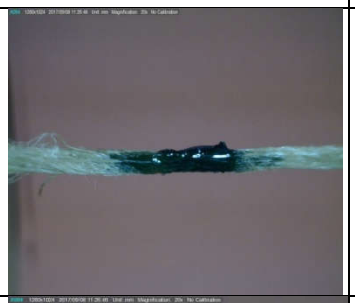
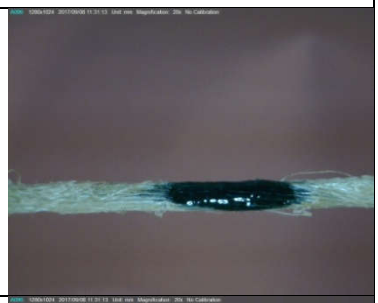
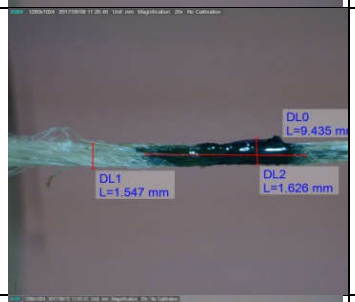
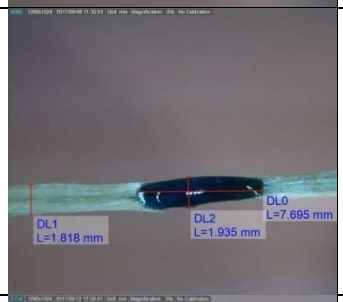
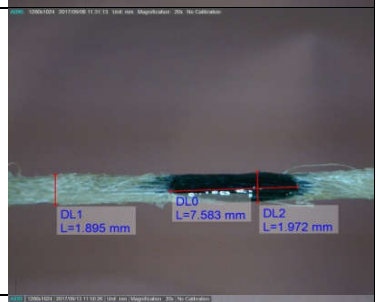
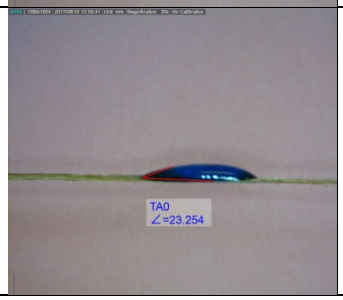
Uzorak: **S**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	-	12,2	12.3
Širina [mm]	1,2	1,5	1,6
Kut nagiba [°]	-	13,4	14,1
GORNJA STRANA SLIKE	 	 	
BOČNA STRANA SLIKE			

4.2.4 Analiza oblika skrutnutih kapi smole 2

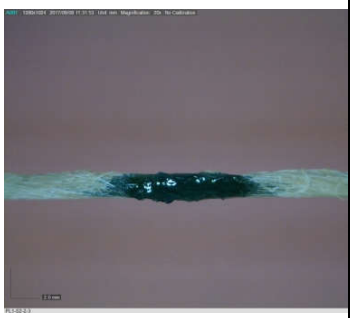
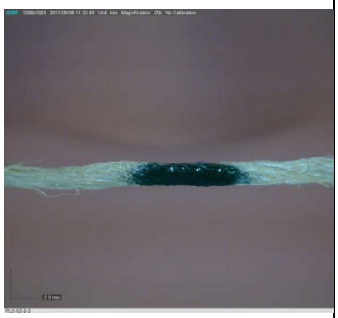
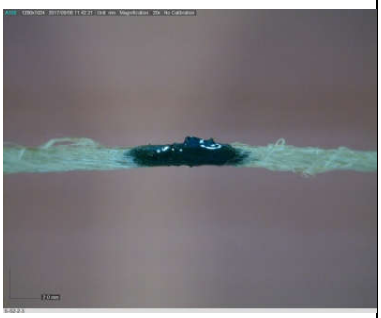
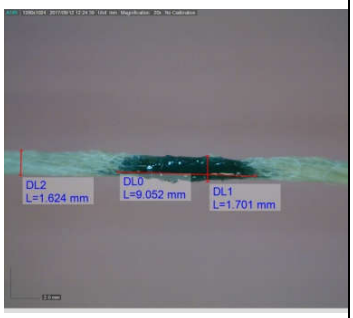
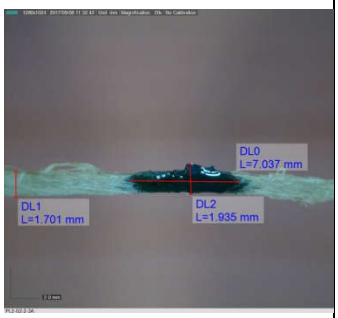
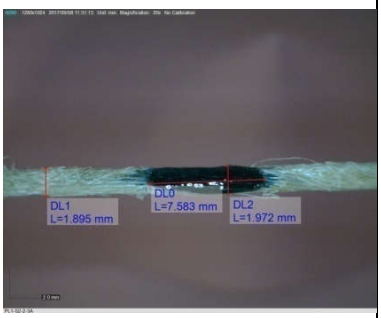
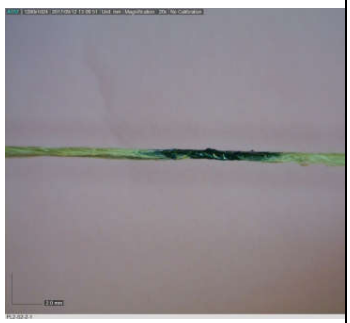
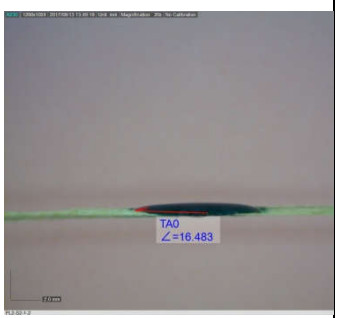
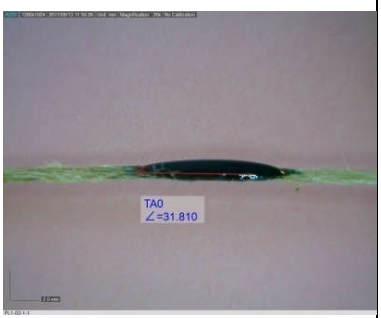
U tablicama 26-34 prikazane su slike skrutnutih kapi smole 2 (koje reprezentativno predstavljaju seriju od 5 ponavljanja) nanesene na uzorke roving pređa - iz predivog lana (PL1, PL2), sjemenskog lana (SL1,SL2), vlakana konoplje iz domaćeg uzgoja (K2, K22) i vlakna

kupljene konoplje (K1, K12) staklenih vlakana (S). 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 mjereni na tlocrtu kapljice (s gornje strane kapljice), a kontaktni kut skrutnute kapi smole na bokocrtu (s bočne strane kapljice).

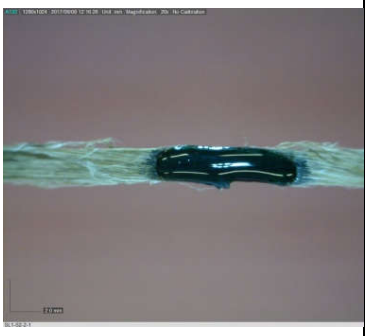
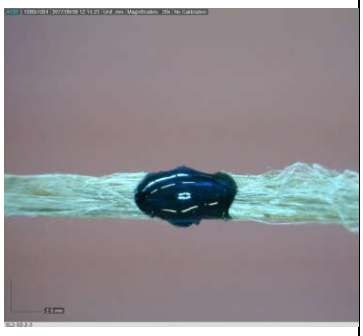
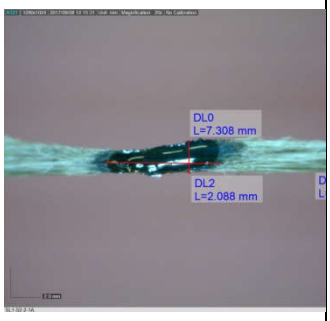
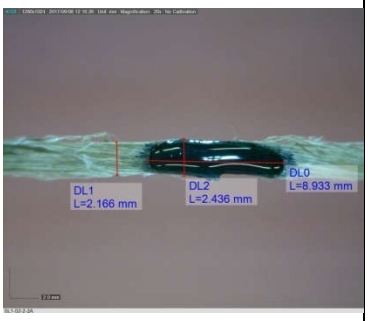
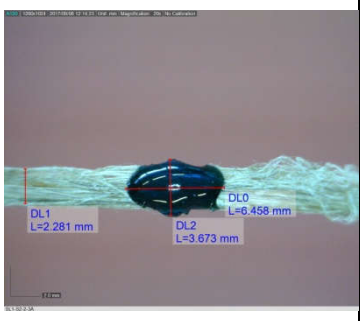
Tablica 26. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole 2 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe pedivog lana iz duljih vlakana*

Uzorak: **PL1**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	9,4	7,6	7,5
Širina [mm]	1,9	1,9	1,6
Kut nagiba [°]	-	23,2	31,8
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			
			

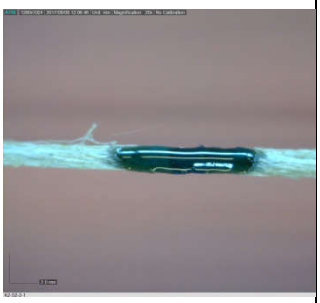
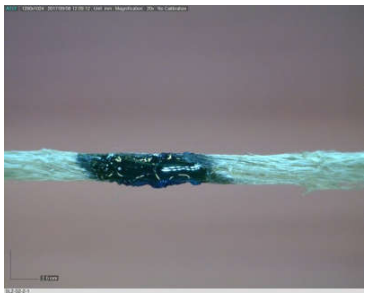
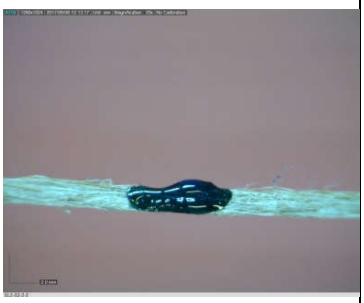
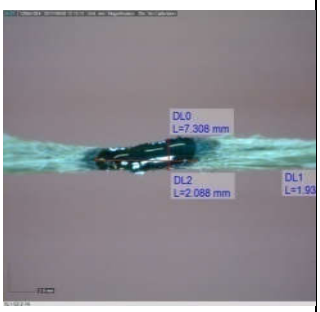
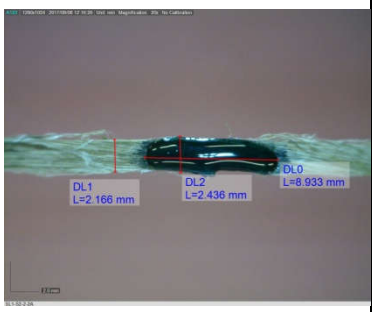
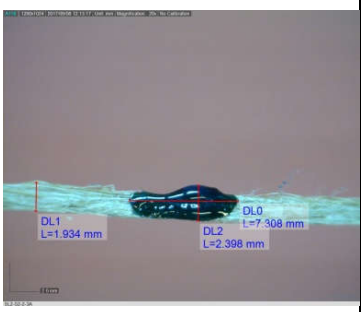
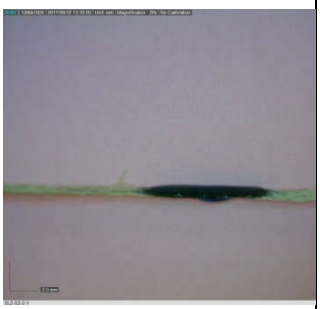
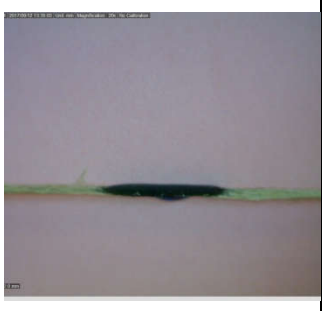
Tablica 27. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole 2 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe pedivog lana iz kraćih vlakana*

Uzorak: **PL2**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	9,052	7,038	7,583
Širina [mm]	1,701	1,935	1,972
Kut nagiba [°]	-	16,483	31,810
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			
			

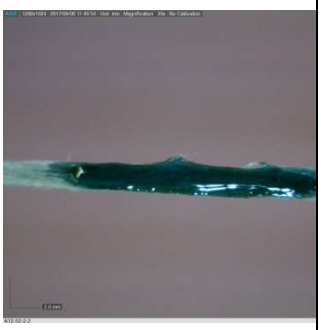
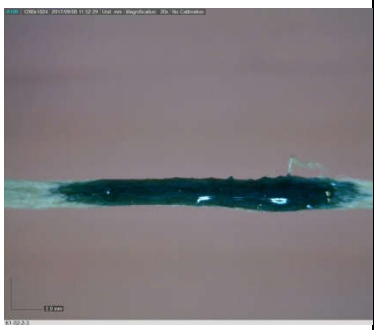
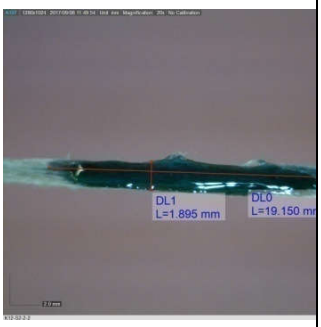
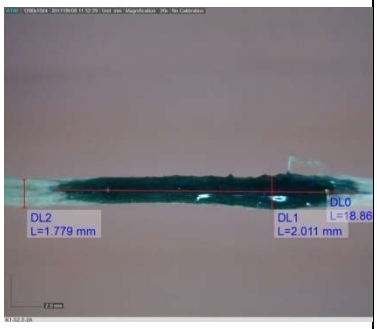
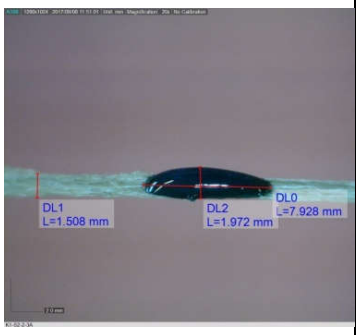
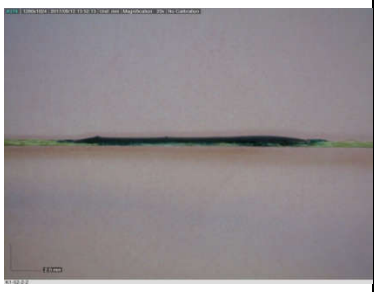
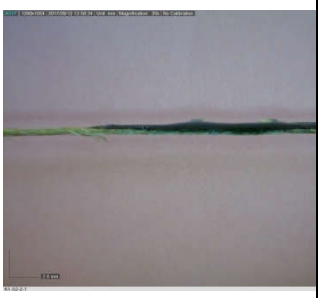
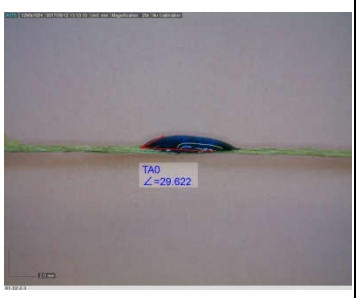
Tablica 28. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole 2 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe sjemenskog lana iz duljih vlakana*

Uzorak: **SL1**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	7,3	8,9	6,4
Širina [mm]	2,0	2,4	3,6
Kut nagiba [°]	-	27,4	39,5
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			

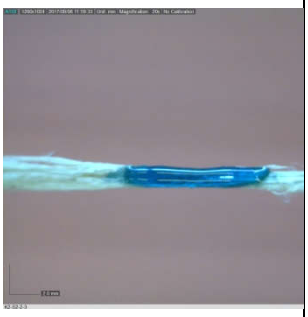
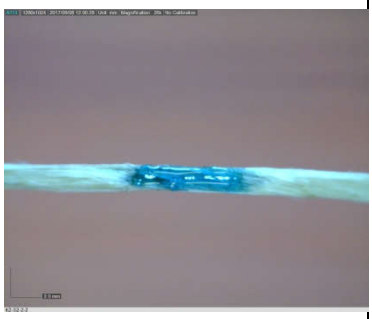
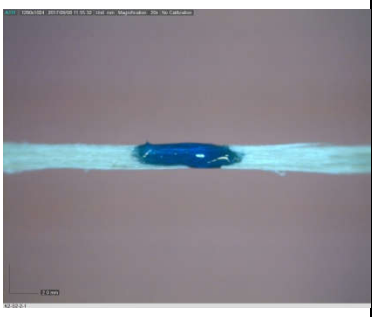
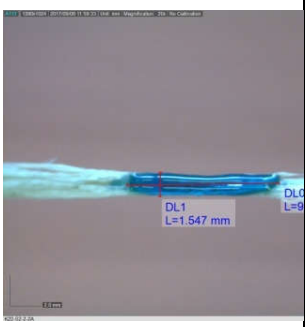
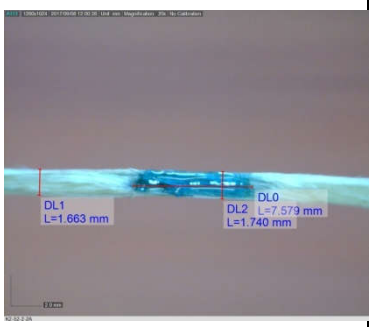
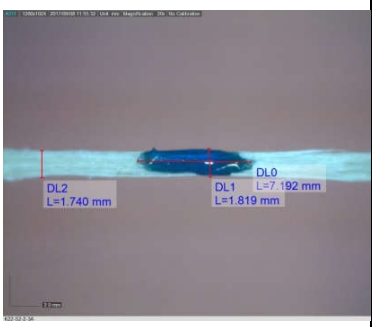
Tablica 29. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole 2 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe sjemenskog lana iz kraćih vlakana*

Uzorak: **SL2**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	7,6	7,8	7,5
Širina [mm]	2,1	2,2	2,3
Kut nagiba [°]	-	29,0	38,2
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			
			

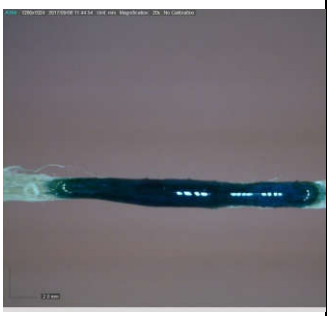
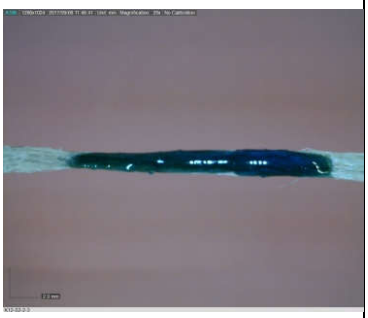
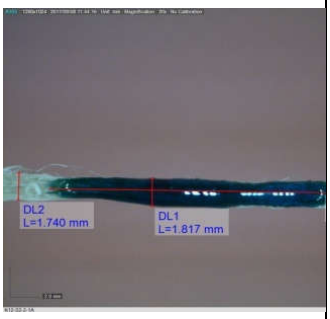
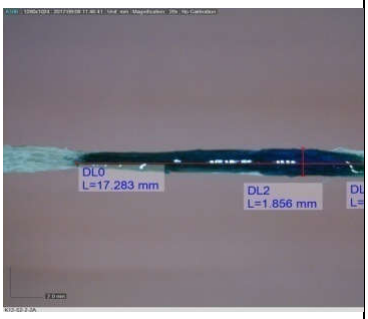
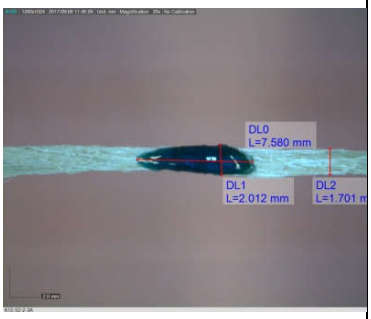
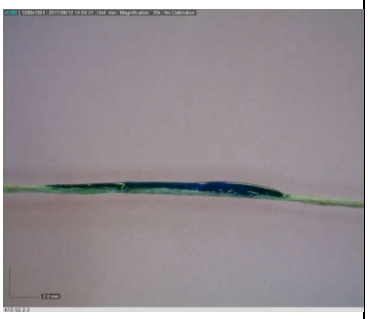
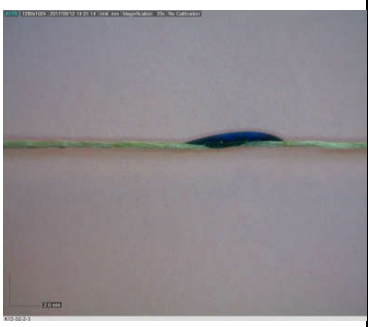
Tablica 30. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole 2 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe kupljene konoplje--dulja vlakna*

Uzorak: **K1**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	19,1	18,8	7,9
Širina [mm]	1,8	2,0	1,9
Kut nagiba [°]	-	-	29,6
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			
			

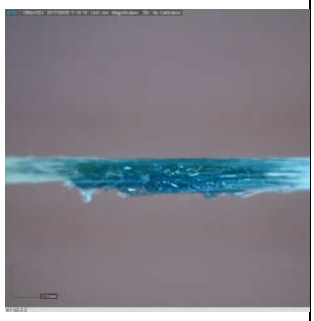
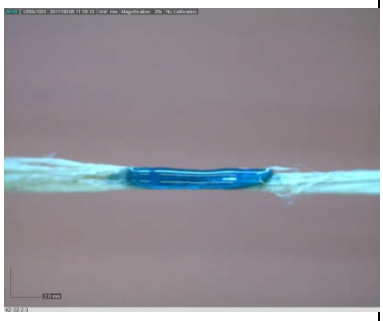
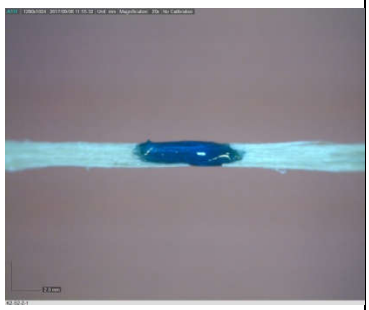
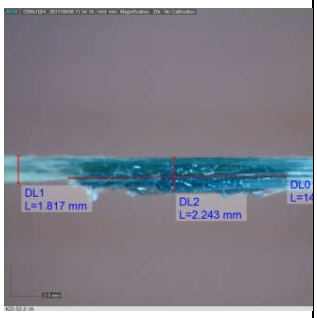
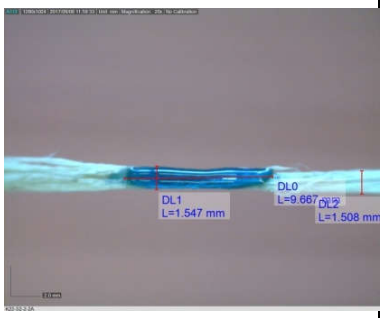
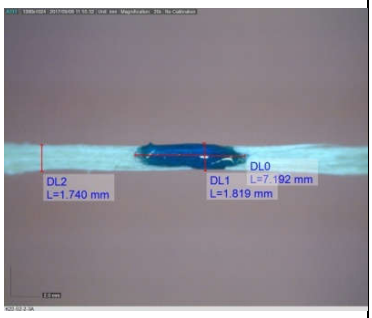
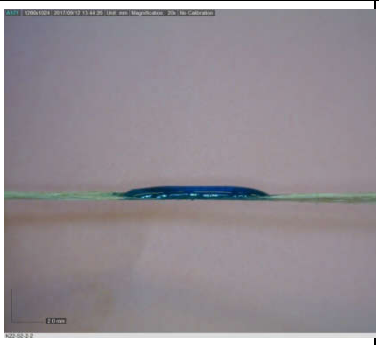
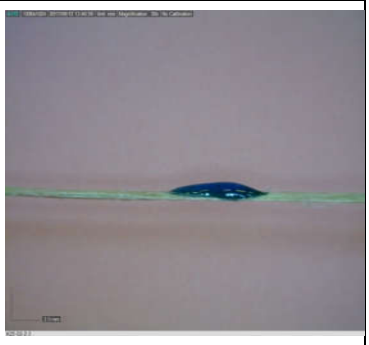
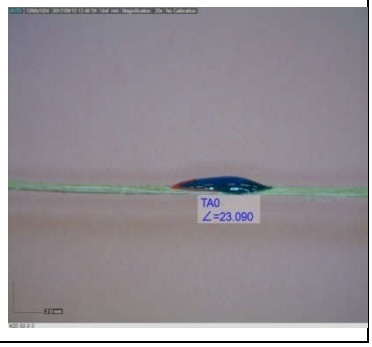
Tablica 31. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole 2 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe kupljene konoplje-kraća vlakna*

Uzorak: **K12**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	9,6	7,5	7,1
Širina [mm]	1,5	1,7	1,8
Kut nagiba [°]	-	24,3	24,4
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			

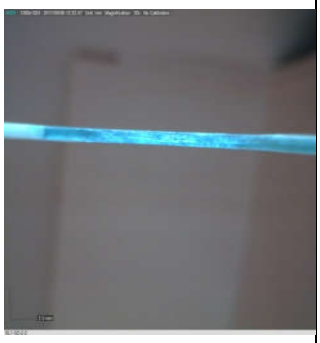
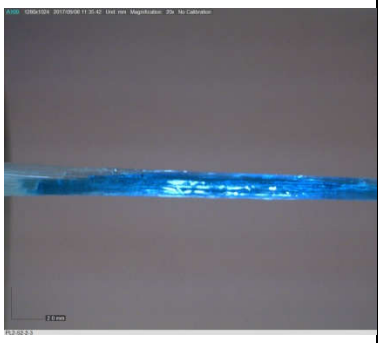
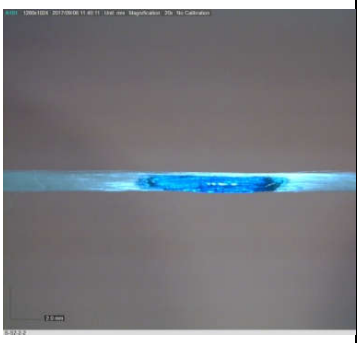
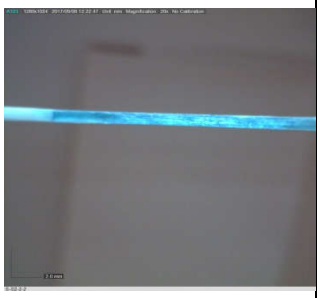
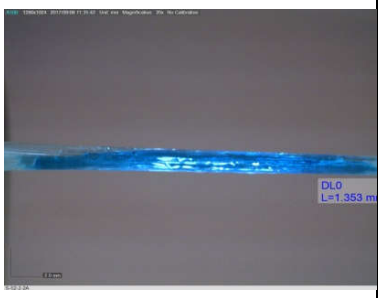
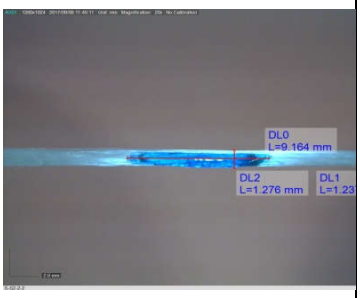
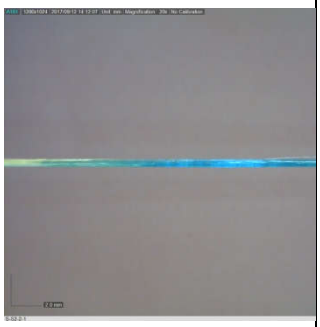
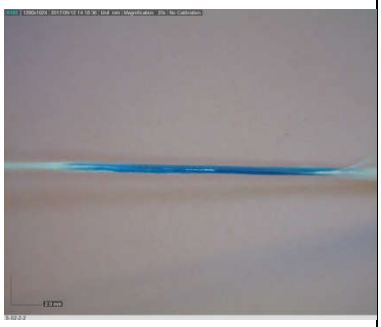
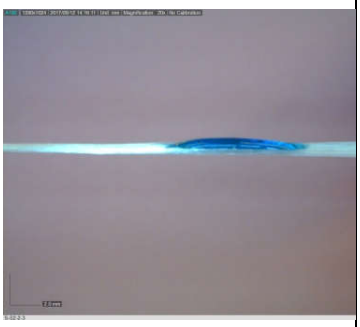
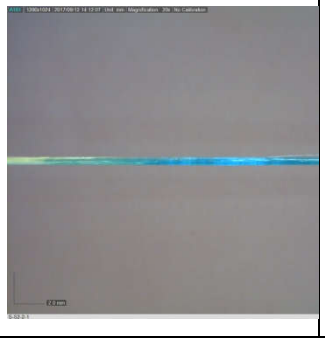
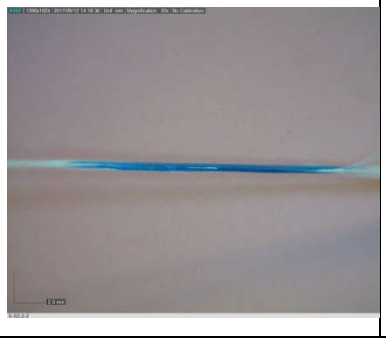
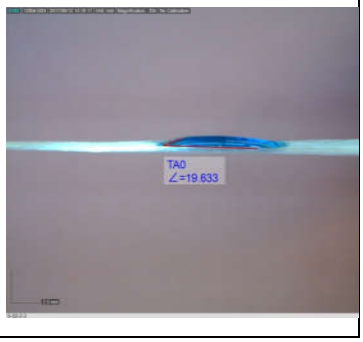
Tablica 32. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole 2 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe konoplje iz domaćeg uzgoja-dulja vlakana*

Uzorak: **K2**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	17,9	17,2	7,5
Širina [mm]	1,8	1,8	2,0
Kut nagiba [°]	19,7	24,3	24,4
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			

Tablica 33. *Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole 2 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe konoplje iz domaćeg uzgoja-kraća vlakna*

Uzorak: **K22**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	14,2	9,6	7,1
Širina [mm]	2,2	1,5	1,8
Kut nagiba [°]	-	20,3	23,0
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			
			

***Tablica 34**. Analiza mikroskopske slike uzoraka kapi skrutnute smole 2 u ovisnosti o vremenu nanašanja na uzorku pređe iz staklenih vlakana*

Uzorak: **S**	**Vrijeme 1**	**Vrijeme 2**	**Vrijeme 3**
Duljina [mm]	-	-	9,1
Širina [mm]	-	-	1,2
Kut nagiba [°]	-	-	19,6
GORNJA STRANA SLIKE			
			
BOČNA STRANA SLIKE			
			

Iz mikroskopskih slika skrutnutih kapljica smola 1 i 2 priređenih uz koncentraciju otvrdnjivača 1% prikazanih u tablicama 17-34 je vidljivo da se kapi smole na svim uzorcima visokoorijentiranih pređa razlijevaju se po duljini pređe u smjeru paralelnih vlakana u njihovoj strukturi.

Tijekom nanašanja prve kapi smole netom po njezinom pripravku zabilježeno je primjenom smole 1 potpuno razlijevanje kapi na uzorcima pređe izrađenih iz duljih vlakana predivog lana (PL1), duljih vlakana konoplje K1 i K2 te relativno duljih vlakana konoplje K12, kao i staklenih vlakana, S. Primjenom viskoznije smole 2 navedeno je zabilježeno u svih uzoraka pređe. To ukazuje da sve pređe, a posebice one iz duljih vlakana pokazuju dobru adsorpciju i sposobnost vlaženja od strane polimerne matrice na početku nanašanja pripremljene smole odn. izrade kompozita.

U naknadna dva vremena nanašanja kapi smole, smola je viskoznija te su zaostale kapi ovalnija oblika. Bliže vremenu skrutnjavanja smole, duljina kapi se uglavnom skraćuje, a širina kapi prilagođava širini pređe. Primjenom obje smole u odnosu na referentnu pređu iz staklenih vlakana, zaostali oblici kapljice na uzorcima visokoorijentirane pređe iz stabljičnih vlakana 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 u procesu skrutnjavanja smole.

Tablica 35. *Usporedna analiza izmjera skrutnutih kapi smole 1 i 2 na uzorcima visokoorijentiranih pređa*

Uzorak pređe	**Smola 1**			**Smola 2**		
	Kontaktni kut [°]	**Dužina kapi [mm]**	**Širina kapi [mm]**	**Kontaktni kut [°]**	**Dužina kapi [mm]**	**Širina kapi [mm]**
PL1	20,9 ± 3	12,1 ± 0,5	3,0 ± 0,5	31,8 ± 3	7,5± 0,5	1,6 ± 0,5
PL2	25,5 ± 3	10,4 ± 0,5	2,2 ± 0,5	31,7 ± 3	7,3 ± 0,5	1,9 ± 0,5
SL1	39,1 ± 3	10,1 ± 0,5	2,9 ± 0,5	39,5 ± 3	6,4 ± 0,5	3,6 ± 0,5
SL2	32,6 ± 3	11,6 ± 0,5	2,7 ± 0,5	38,2 ± 3	7,5 ± 0,5	2,3 ± 0,5
K1	19,3 ± 3	9,7 ± 0,5	2,2 ± 0,5	29,6 ± 3	7,9 ± 0,5	1,9 ± 0,5
K12	30,1 ± 3	8,0 ± 0,5	2,0 ± 0,5	24,4 ± 3	7,1 ± 0,5	1,8 ± 0,5
K2	20,9 ± 3	10,7 ± 0,5	2,1 ± 0,5	32,4 ± 3	7,5 ± 0,5	2,0 ± 0,5
K22	16,2 ± 3	12,8 ± 0,5	2,5 ± 0,5	23,0 ± 3	7,1 ± 0,5	1,8 ± 0,5
S	14,1 ± 1	12,3 ± 0,5	1,6 ± 0,5	19,6 ± 1	9,1 ± 0,5	1,2 ± 0,5

Stoga je tablici u 35 prikazana usporedna analiza izmjera prosječnih vrijednosti skrutnutih kapi smole 1 i 2 na uzorcima visokoorijentiranih pređa utvrđenih po trećem vremenu nanašanja. Iako su oblici kapi na svim uzorcima visokoorijentiranih pređa ovalna oblika i razlijevaju se po duljini (gornjoj strani) pređe u smjeru paralelnih vlakana u njihovoj strukturi, analizom kontaktnih kutova skrutnutih kapljica smole 2 su kod svih uzoraka roving pređe utvrđene više vrijednosti u odnosu na smolu jedan. To je vidljivo i kod staklenog rovinga. Navedeno ukazuje na to da je smolu 2 tijekom izrade kompozitnih materijala potrebno brzo nanositi. Navedene razlike u izmjerenom kontaktnom kutu nisu značajno različite na skrutnutim kapljicama smole unutar drugog vremena nanašanja.

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 navedenog je potvrđena primjenjivost visokoorijentirane pređe iz stabljičnih vlakana za ojačanje polimernih kompozitnih materijala sa poliesterskom matricom. Rezultati ukazuju na to da je za roving pređu bolje primijeniti dulja stabljična vlakna.

5. ZAKLJUČAK

U radu je provedena analiza kvalitete stabljičnih vlakana predivog, sjemenskog lana i konoplje te od njih izrađenih visokoorijentiranih pređa, a rezultati uspoređeni sa staklenim vlaknima i standardnom roving pređom. Potvrđena je primjenjivost tekstilnih ojačala iz prirodnih stabljičnih vlakana za polimerne kompozitne materijale. Kako je odabir vlaknatog ojačala (kratka vlakna, roving/pređe, netkano ili tkano ojačalo) veoma bitan za konačna svojstva vlaknima ojačanog polimernog kompozita, temeljem dobivenih rezultata je moguće odabrati ojačalo – vlakana odn. visokoorijentiranu pređu za specifičnu namjenu. Kraća stabljična vlakna je moguće primijeniti u izradi netkanih ojačala ili usitnjena za ojačanje plastomera u postupku ekstruzije, a duga za izradu roving pređe i tkanih ojačala.

6. 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 optimizing 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: Hydroxyethyl cellulose 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] M. Krstić: Izrada i karakterizacija biokompozitnih materijala s ojačalom od lanenih vlakana, diplomski rad Tekstilno-tehnološki fakultet, Mentor: izv.prof.dr.sc. Antoneta Tomljenović, obranjen 19.06.2015.

[7] A. Tomljenović, Ž. Knezić, R. Brunšek, K. Rusak, M. Kristić: Razvoj i optimiranje postupka izrade ojačala od lanenih vlakana za biokompozitne materijale, Proceedings of International Conference MATRIB 2014, materials/tribology/recycling, (Ed. Ž.Alar), Croatian Society for Materials and Tribology, 26-28.06.2014., Vela Luka, Korčula, Hrvatska, pp. 597-608

[8] J. Vidoš: Vrednovanje kvalitete adhezije između matrice i celuloznih ojačala u biokompozitnim materijalima, Rektorova nagrada za ak.god. 2014/2015

[9] A. Tomljenović, K. Rusak: Flax and hemp fibre reinforcements for polymer composite materials**,** Zbornik radova 8. Znanstveno-stručnog savjetovanja Tekstilna znanost i gospodarstvo, Bishof, S. & Penava, Ž. (Ur.), pp. 102-107, ISSN 1847-2877, Zagreb, 2015., Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb.

[10] I. Kukić, J. Vidoš: Izrada i primjenjivost ojačala od stabljičnih vlakana za ojačanje biokompozita, 20th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić 2016, 07- 10th September 2016., Senj, Croatia, pp. 164-178

[11] 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

[12] 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

[13] 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

[14] G. Romha´ny, J. Karger-Kocsis, T. Cziga´ny: Tensile Fracture and Failure Behavior of Thermoplastic Starch with Unidirectional and Cross-Ply Flax Fiber Reinforcements, Macromolecular Materials and Engineering, 288 (2003) 9, 699–707

[15] A. Shahzad: Hemp fiber and its composites – a review, Journal of Composite Materials, 46 (2012), pp. 973-986

[16] Tehničke informacije tt. Safilin: Flax reinforcements

[17] M. Međugorac: Primjenjivost sjemenskog lana za ojačanje biokompozitnih materijala, završni rad Tekstilno-tehnološki fakultet, Mentor: izv.prof.dr.sc. Antoneta Tomljenović, obranjen 12/2016

[18] HRN ISO 6989: 2003 Tekstilna vlakna – Određivanje duljine i distribucije duljina vlasastih vlakana (metodom pojedinačnog mjerenja).

[19] HR EN ISO 1973: 2008 Tekstilna vlakna – Određivanje duljinske mase – Gravimetrijska metoda i titrajna metoda

[20] HRN EN ISO 5079: 2003 Tekstilna vlakna – Određivanje prekidne sile i prekidnog istezanja pojedinačnih vlakana

[21] HRN EN ISO 2060:2008 Tekstilije - Pređa s namotka - Određivanje duljinske mase (masa po jedinici duljine) metodom vitice

[22] HRN EN ISO 2062:2010 Tekstil - Pređa s namotka - Određivanje prekidne sile i istezanja pri prekidu uređajem s konstantnom brzinom produljenja

[23] HRN EN ISO 14125:2005/A1:2011 Plastični kompoziti ojačani vlaknima- Određivanje savojnih svojstava

[24] HRN EN ISO 14130:2005 Plastični kompoziti ojačani vlaknima – Određivanje prividne međuslojne smične čvrstoće metodom kratke grede

[25] A. Tomljenović, J. Vidoš, I. Kukić: Ispitivanje kvalitete adhezije gradbenih komponenti u polimernim kompozitima ojačanim celuloznim vlaknima, Proceedings of International Conference MATRIB 2016, materials/tribology/recycling, Žmak, Irena et al (ed.), Zagreb: Croatian Society for Materials and Tribology, Vela Luka, Croatia, 23-25 June 2016, pp 408-418

[26] A. Tomljenović, M. Erceg: Characterization of Textile and Oleaginous Flax Fibrous and Shieves Material as Potential Reinforcement for Polymer Composites, Tekstilec, 59 (2016),4, pp. 350-366

[27] A. Tomljenović, T. Rijavec, D. Kocjan Ačko, M. Međugorac, R. Vučica: Evaluation of Fibres from Seed and Fibre Flax Varieties (*Linum usitatissimum* L.) as a Potential Reinforcement of Polymer Composites, 8th Central European Conference on Fiber-Grade Polymers, Chemical Fibres and Special Textiles (CEC 2015), Zagreb, September 16th-18th 2015, pp. 49-54