

Biokompoziti ojačani miskantusom

Vurnek, Vjekoslav

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:061060>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-09**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Vjekoslav Vurnek

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Student:

Doc. dr. sc. Irena Žmak, dipl. ing.

Vjekoslav Vurnek

Zagreb, 2015.

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

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ireni Žmak što je toliko vremena i truda uložila za vrijeme izrade rada, na velikodušnoj pomoći i zainteresiranosti, susretljivosti i snalažljivosti oko nabavke potrebnog pribora.

Također velika hvala pokojnom prof. dr. sc. Gojku Mariću što me zainteresirao i uveo u svijet kompozita i započeo ovu temu nabavom ojačala *Miscanthus giganteus*.

Hvala laborantu Božidaru Bušetinčanu na uloženom vremenu, trudu, znanju i sposobnostima bez kojega eksperimentalni dio ne bi bio moguć.

Veliko hvala prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na pomoći i podršci, kao i savjetu oko odabira matrice.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Suzani Jakovljević na uloženom vremenu za dobivanje fotografija mikrostruktura uzoraka.

Hvala i prof. dr. sc. Zlati Hrnjak - Murgić s FKIT-a na susretljivosti i posudbi kalupa za izradu uzoraka.

Zahvaljujem svojoj obitelji na razumijevanju i potpori koju su mi pružili tijekom studiranja.

Zahvaljujem mojoj djevojci na podršci tokom pisanja rada.

Vjekoslav Vurnek



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
 Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
 proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
 materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **VJEKOSLAV VURNEK**

Mat. br.: 0035178197

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **BIOKOMPOZITI OJAČANI MISKANTUSOM**

Naslov rada na engleskom jeziku: **MISCANTHUS REINFORCED BIOCOMPOSITES**

Opis zadatka:

Biokompozitni materijali su kompoziti dobiveni spajanjem prirodnih vlakana i biološki nerazgradljivih polimera, od sintetičkih vlakana i biopolimera ili od prirodnih vlakana i biopolimera. Utjecaj na okoliš biokompozita je znatno manji te su oni stoga prihvatljiviji za okoliš i lakše se recikliraju nego ostale vrste kompozita.

Polimerni kompoziti ojačani prirodnim vlaknima sve se više primjenjuju u suvremenoj, prije svega automobilske industriji, gdje se vlakna konoplje, lana ili jute koriste kao ojačalo unutarnjih obloga oplate automobila, polica i pregrada. Razvoj novih kompozita s drugačijim prirodnim vlaknima omogućio bi uzgajivačima proširenje područja poslovanja orijentiranog do sada na proizvodnju biomase.

Jedna takva biljka je miskantus (*Miscanthus giganteus*), kineska trska, kineska trava ili slonova trava, koja je jedna vrsta uzgojene trstike namijenjena prije svega za proizvodnju biomase zbog njene visoke energetske vrijednosti. Osim toga, u odnosu na slične vrste trava, ona za svoj rast troši gotovo četiri puta više ugljičnog dioksida. To su samo neki od razloga zašto se ta biljka i u Hrvatskoj uzgaja. Cilj ovog rada je istražiti mogućnosti upotrebe miskantusa za izradu biokompozitnih materijala.

U radu je potrebno:

- 1) Opisati biokompozitne materijale te uzgoj i svojstva biljke miskanus
- 2) Od uzoraka subog miskantusa pripremiti ojačalo primjerene veličine čestica
- 3) Izabrati pogodnu polimernu matricu
- 4) Tretirati površinu miskantusa radi bolje prionjivosti na matricu
- 5) Izraditi polimerne kompozite različitog udjela ojačala
- 6) Od dobivenog materijala izraditi ispitne uzorke
- 7) Na uzorcima ispitati savojna svojstva materijala
- 8) Snimiti mikrostrukturu,

Dobivene rezultate ispitivanja različitih biokompozita analizirati i donijeti zaključke.

Zadatak zadan:

Rok predaje rada:

Predviđeni datum obrane:


24. rujna 2015.

26. studenog 2015.

2., 3. i 4. prosinca 2015.

Zadatak zadao:

Predsjednik Povjerenstva:


 Doc. dr. sc. Irena Žmak


 Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. KOMPOZITNI MATERIJALI OBNOVLJIVOG PORIJEKLA	2
2.1. Prirodna ojačala.....	3
2.1.1. Ojačala biljnog porijekla	4
2.1.2. Ojačala životinjskog porijekla	16
2.2. Prirodne matrice	18
2.2.1. Bio-polimeri na škrobnoj osnovi	20
2.2.2. Biopolimeri na celuloznoj osnovi	21
2.2.3. Biopolimeri na bazi soje	22
2.2.4. Poliesteri polilaktičke kiseline (PLA).....	23
2.2.5. Poli(hidroksialkanoati) (PHA)	23
2.2.6. Poli(3-hidroksibutirat) (PHB)	23
2.2.7. Ostali biorazgradivi polimeri	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Priprema ojačala od suhog miskantusa	25
3.2. Odabir polimerne matrice	29
3.3. Tretiranje površine miskantusa	30
3.4. Izrada kompozita.....	34
3.5. Ispitivanje mehaničkih svojstava	41
3.5.1. Savojna čvrstoća	41
3.5.2. Snimanje mikrostrukture.....	81
3.6. Usporedba rezultata savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti sa ostalim kompozitima.....	87
4. ZAKLJUČAK.....	89
LITERATURA.....	91

POPIS SLIKA

Slika 1. Prirodna vlakna biljnog i životinjskog podrijetla [3]	3
Slika 2. <i>Miscanthus giganteus</i> [6]	5
Slika 3. Rizom [9]	6
Slika 4. Sadnja <i>Miscanthusa giganteusa</i> [10].....	7
Slika 5. Lan [14].....	9
Slika 6. Lanena vlakna [16].....	10
Slika 7. Grafički prikaz udjela proizvodnje prirodnih vlakana u svijetu [4].....	11
Slika 8. Drvne čestice [18]	12
Slika 9. Proizvodi ojačani drvnim brašnom [19].....	13
Slika 10. Konoplja [20]	13
Slika 11. Vlakna od konoplje [21]	14
Slika 12. Biokompozit od konopljinih vlakana u autoindustriji [22]	14
Slika 13. Vlakna biljke kuraua [23]	15
Slika 14. SEM-slike za jednostavna tkanja tekstila (a) lan, (b) konoplja, (c) i (d) svila, (e) i (f) poprečni presjeci vlakana svile [25]	16
Slika 15. Vuneno vlakno [27]	17
Slika 16. Klasifikacija polimernih materijala s obzirom na razgradivost i osnovu od koje su načinjeni [28].....	18
Slika 17. Kompostana u Belgiji [29].....	19
Slika 18. Biljke iz kojih se dobiva škrob [30].....	20
Slika 19. Plantaža pamuka [32].....	21
Slika 20. Soja [33].....	22
Slika 21. Osušene stabljike miskantusa.....	25
Slika 22. Usitnjavanje stabljike miskantusa	25
Slika 23. Prosijavanje drvenih čestica na situ RETSCH AS 200.....	27
Slika 24. Drvno brašno veličine do 200 µm nakon prosijavanja	27
Slika 25. Prosijavanje na metalnom ručnom situ	28
Slika 26. Poliesterska smola [38]	29
Slika 27. Termička obrada čestica većih od 200 µm	30
Slika 28. Termička obrada čestica veličine manjih od 200 µm	31
Slika 29. Filtriranje termički obrađenih drvnih čestica	31
Slika 30. Manje drvne čestice nakon filtriranja.....	32
Slika 31. Postavljanje čestica na podložni lim peći	32
Slika 32. Kalupni okvir za izradu ispitnih tijela.....	34
Slika 33. Spacewax 300 vosak za odvajanje	38
Slika 34. Priprema kalupa i ulijevanje suspenzije.....	38
Slika 35. Peć korištena za umrežavanje kompozita	39
Slika 36. Izvađeni biokompozitni uzorci iz kalupa	40
Slika 37. Shema ispitivanja savojne čvrstoće [40].....	41
Slika 38. Savijanje uzoraka na univerzalnoj kidalici	42
Slika 39. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak M1	44
Slika 40. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak M2.....	47
Slika 41. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak M3.....	50

Slika 42. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak MT1	53
Slika 43. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak MT2	56
Slika 44. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak MT3	59
Slika 45. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak V1	62
Slika 46. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak V2	65
Slika 47. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak V3	68
Slika 48. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak VT1	71
Slika 49. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak VT2	74
Slika 50. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak VT3	77
Slika 51. Usporedba savojnih čvrstoća	79
Slika 52. Usporedba savojnih modula elastičnosti	80
Slika 53. Pojednostavljeni prikaz dijelova SEM-a [41]	81
Slika 54. Naparivanje uzoraka zlatom i paladijem	83
Slika 55. Uzorci spremni za promatranje	83
Slika 56. Mikrostruktura uzorka M2	84
Slika 57. Mikrostruktura uzorka MT2	84
Slika 58. Mikrostruktura uzorka VT2	85
Slika 59. Mikrostruktura uzorka V3	85
Slika 60. Mikrostruktura uzorka VT3	86
Slika 61. Usporedba savojne čvrstoće različitih kompozita i poliesterske matrice	87
Slika 62. Usporedba savojnog modula elastičnosti različitih kompozita i poliesterske matrice	88

POPIS TABLICA

Tablica 1. Usporedba fizikalnih svojstava nekih biopolimera [31]	21
Tablica 2. Svojstva kompozita s različitim matricama ojačani staklenim vlaknima [34]	22
Tablica 3. Masa drvnih čestica prije i poslije postupaka kuhanja/sušenja	33
Tablica 4. Označavanje uzoraka	36
Tablica 5. Potrebne masene količine ojačala i matrice za dobivanje 15 uzoraka	37
Tablica 6. Progibi pri opterećenjima za uzorak M1	43
Tablica 7. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak M1	44
Tablica 8. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak M1	45
Tablica 9. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak M2	46
Tablica 10. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak M2	47
Tablica 11. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak M2	48
Tablica 12. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak M3	49
Tablica 13. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak M3	50
Tablica 14. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak M3	51
Tablica 15. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak MT1	52
Tablica 16. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak MT1	53
Tablica 17. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak MT1	54
Tablica 18. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak MT2	55
Tablica 19. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak MT2	56
Tablica 20. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak MT2	57
Tablica 21. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak MT3	58
Tablica 22. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak MT3	59
Tablica 23. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak MT3	60
Tablica 24. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak V1	61
Tablica 25. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak V1	62
Tablica 26. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak V1	63
Tablica 27. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak V2	64
Tablica 28. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak V2	65
Tablica 29. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak V2	66
Tablica 30. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak V3	67
Tablica 31. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak V3	68
Tablica 32. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak VT1	69
Tablica 33. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak VT1	70
Tablica 34. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak VT1	71
Tablica 35. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak VT1	72
Tablica 36. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak VT2	73
Tablica 37. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak VT2	74
Tablica 38. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak VT2	75
Tablica 39. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak VT3	76
Tablica 40. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak VT3	77
Tablica 41. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak VT3	78
Tablica 42. Usporedba svojstava svih uzoraka	78

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
b	mm	širina
E	MPa	rastezni modul elastičnosti
E_s	MPa	savojni modul elastičnosti
F_{max}	N	maksimalna sila opterećenja
h	mm	debljina ispitnog tijela
l	m	duljina ispitnog tijela
L	mm	razmak između oslonaca
m	kg	masa
R_m	MPa	rastezna čvrstoća
R_{ms}	MPa	savojna čvrstoća
S	-	standardna devijacija
S_0	mm ²	površina početnog presjeka
T_g	°C	temperatura staklišta
T_m	°C	maksimalna radna temperatura
V	mm ³	volumen
w	%	maseni udio
\bar{X}	-	aritmetička sredina
ρ	g/cm ³	gustoća

SAŽETAK

Kompoziti ojačani prirodnim ojačalima u zadnjih nekoliko godina postali su zanimljivi inženjerima i znanstvenicima kao alternativa konvencionalnim ojačalima polimernim kompozitima. Privlače niskom cijenom, relativno dobrim mehaničkim svojstvima, visokom specifičnom čvrstoćom i ekološkom prihvatljivošću u smislu biorazgradivosti. Iz tog razloga sve više zamjenjuju konvencionalna ojačanja. Razvojem nekoliko kompozita od alternativnih materijala koji rastu na plantažama (npr. *Miscanthus giganteus*) nastoji se povećati prilika za poljoprivrednike koji trenutno uzgajaju *Miscanthus giganteus* za biogorivo ili za one koji uzgajaju neke druge kulture. U radu su opisana svojstva biomatrixa i bioojačala. Svrha ovog rada je određivanje svojstava *Miscanthus giganteusa* kao ojačala u polimernom kompozitu. Prikazane su formule, parametri procesa i kompletan eksperimentalan dio za određivanje svojstava u ovisnosti o nekoliko faktora (maseni udio ojačala, tretiranje površine i veličine čestice).

Ključne riječi: *Miscanthus giganteus*, biokompoziti, prirodna vlakna, mehanička svojstva

SUMMARY

Natural reinforced composites or biocomposites have recently become attractive to researchers, engineers and scientists as an alternative reinforcement for conventional reinforced polymer composites. Due to their low cost, fairly good mechanical properties, high specific strength, non-abrasive, eco-friendly and bio-degradability characteristics, they are exploited as a replacement for the conventional reinforcement. By developing viable composites from alternative materials grown on the plantation (like *Miscanthus giganteus*), it is hoped to increase financial opportunities for farmers who are either currently growing *Miscanthus giganteus* for biomass or who wish to diversify from more traditional hemp farming. In this work the properties of bio-reinforcement matrix are described. The purpose of this work is to determine the suitability of *Miscanthus giganteus* as a reinforcement in polymer composites. The formulation and processing parameters were altered and a design of experiments methodology was used to determine whether the variations of factors (the mass percentage of reinforcement, surface treatment and particle size) led to improved flexural properties.

Key words: *Miscanthus giganteus*, biocomposites, natural fibres, mechanical properties

1. UVOD

Zbog ograničenosti naftnih sirovina i porastom korištenja obradivih površina, održivi i učinkoviti resursi postali su iznimno važni. Korištenje i povećavanje korištenja obnovljivih izvora postalo je imperativ kako bi se osigurala dostupnost resursa u budućnosti. Proizvodnja sirovina, materijala i proizvoda, njihova uporaba i odlaganje imaju značajan gospodarski i ekološki utjecaj. Iskoristivost sirovina i ekološka prihvatljivost može se povećati zatvaranjem kruga, tj. stvaranjem oporabljivog proizvoda, ali isto tako i korištenjem obnovljivih izvora sirovina. Zbog toga je upotreba prirodnih ojačala u kompozitima od velike važnosti. Prilikom razvoja bilo koje industrijske grane potrebno je imati na umu dugoročnu dostupnost sirovina. Kako bi se osigurala trajna opskrba prirodnim vlaknima i matricama, nužno je poticati razvoj poljoprivredne proizvodnje i zdravih ekosustava. Takva poljoprivreda označava ravnotežu između očuvanja prirodnih dobara i njihova korištenja, kako na lokalnom, tako i na globalnom planu. Drvno-polimerni kompoziti su grupa inovativnih materijala koji se sastoje uglavnom od obnovljivih resursa. Drvo i drugi prirodni materijali kao ojačala kod polimera privukli su pažnju svojom niskom cijenom i ekološkom prihvatljivošću. Daljnji razvoj tih materijala i širenje njihova tržišta ovisit će o istraživanjima i poboljšanju njihovih preradbenih i uporabnih svojstava. Energetska biljka mora ispuniti nekoliko uvjeta: mora brzo rasti, ne isušivati previše tlo i biti upotrebljiva u razne svrhe. Mnogi već smatraju biljku *Miscanthus giganteus* kao idealno energetske biljke budućnosti, a ideja ovog rada je istražiti njena svojstva kao ojačalo kompozitnih materijala.

2. KOMPOZITNI MATERIJALI OBNOVLJIVOG PORIJEKLA

Kompoziti su materijali dobiveni umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s ciljem dobivanja materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. Obično jedna faza (matrica) okružuje ostale faze (ojačala) [1].

Podjela kompozita temelji se na vrsti matrice od koje je izrađen, stoga postoje: [2]

- metalni kompoziti
- keramički kompoziti
- polimerni kompoziti

Kompoziti se prema vrsti ojačala dijele na :

- kompozite s dodatkom čestica, koje mogu biti [2]:
 - velike čestice
 - male čestice
- kompozite s dodatkom vlakana, koja mogu biti [2]:
 - duga
 - kratka
 - usmjerena
 - neusmjerena
- strukturne kompozite [2]:
 - slojeviti kompoziti
 - stanični kompoziti
 - sendvič kompoziti

Materijal vlakna kao ojačala može biti:

- stakleno
- ugljično
- aramidno
- prirodno

Ukoliko je matrica ili ojačalo na prirodnoj osnovi riječ je biokompozitima, a ako su i matrica i ojačalo prirodnog porijekla takav materijal zove se zeleni kompozit [2].

2.1. Prirodna ojačala

Prirodna vlakna mogu biti kao što je prikazano na slici 1. [3]:

Biljnog podrijetla:

- vlakna (drva, trave, slame itd.)
- lišće
- sjeme
- voće

Životinjskog podrijetla:

- vuna
- dlaka
- svila



Slika 1. Prirodna vlakna biljnog i životinjskog podrijetla [3]

Prednosti prirodnih vlakana [4]:

- dobivaju se iz obnovljivih izvora
- niske su gustoće
- nisu abrazivna
- lako se oporabljuju
- lako su dostupna u velikim količinama
- imaju dobra akustička i izolacijska svojstva
- biorazgradiva su
- mali je utrošak energije potreban za preradbu
- niske su cijene

Nedostaci prirodnih vlakana [4]:

- higroskopnost
- niže temperature preradbe - granična temperatura razgradnje prirodnih vlakana je oko 200 °C
- osjetljiva su na truljenje/degradaciju iz okruženja (mikroorganizmi, gljivice itd.)
- dimenzije vlakana i mehanička svojstva variraju
- teško raspršljivi u matrici

2.1.1. Ojačala biljnog porijekla

2.1.1.1. *Miscanthus giganteus*

PODRIJETLO RODA MISCANTHUS

Miscanthus se svrstava obitelji trava (*Poaceae*), a rod obuhvaća oko četrnaest vrsta trajnica koje rastu na području od JI Azije, preko Kine, Japana, te Polinezije. Nekoliko vrsta raste u Africi, a prostiru se duž tropskog i suptropskog područja. *Miscanthus* se danas može također naći i u velikom dijelu Europe, a unesena je prvobitno kao ukrasna biljka. *Miscanthus* može rasti do nadmorske visine više od 3000 m. Zbog ukrasnih vrijednosti, za razliku od prirodne hibridizacije, hortikultura industrija križa *Miscanthus* s ostalim rodovima. Najčešće se križa s rodom *Saccharum*, a neki su križanci sterilni. Među poznatijim *Miscanthus* vrstama su: *Miscanthus giganteus*, *Miscanthus floridulus*, *Miscanthus sacchariflorus*, *Miscanthus sinensis*, *Miscanthus oligostachyus*, *Miscanthus tinctorius*. *Miscanthus giganteus* ima najveći značaj. *Miscanthus giganteus* (slika 2.) hibrid je križanja između *M. sinensis* i *M. sacchariflorus*. Prvi put je prikupljen u Japanu u Yokohami 1934. godine nakon čega je duže vrijeme poznat i

uveden i među europske energetske biljne kulture kao brzorastuća trava. Visoka energijska vrijednost razlog je prijenosa u industrijski razvijena područja. Temeljita istraživanja provedena na *Miscanthus giganteus* u Europi i SAD –u dokazala su da daje visoke prinose lignoceluloznog materijala za proizvodnju energije ili vlakana. *Miscanthus* svojom biomasom masom povoljno utječe na ekosustav [5].



Slika 2. *Miscanthus giganteus* [6]

Miscanthus giganteus poznata je kao kineska trska ili kineski šaš. Izgledom je vrlo slična bambusu ili rogozu. Zbog veličine, na engleskom je jeziku dobila naziv “elephant grass”, što u prijevodu znači “slonova trava”. Gospodarska korisnost eksploatacije je 20 godina, ali za postizanje maksimalnih prinosa potrebno je 3-6 godina. U drugoj godini prinosi mogu dostići 6-10 tona suhe mase po hektaru, a već treće godine očekuje se prinos od 12-17 tona po hektaru. Sade se mladice uzgojene u laboratorijskim uvjetima i to po 10.000 komada na svaki hektar namijenjenog tla. Jedna sadnica podrazumijeva površinu veličine 1 m². Stabljika je uspravna, tanka i obično se ne grana. Ispunjena je čvrstom srčikom i promjera je 10 mm.

Miscanthus giganteus karakterizira niski sadržaj vlage u žetvi, niska razina osjetljivosti na bolesti i štetočine i visoka učinkovitost korištenja vode i dušika. [7]

UZGOJ

Uzgoj je moguć na tlu niže kvalitete, kao i na tlu potpuno nepogodnom za ratarske kulture čime se ne okupira poljoprivredno zemljište namijenjeno za proizvodnju ljudske i stočne hrane, tj. uzgoj ne ulazi u hranidbeni lanac. Biljka je sama po sebi neplodna, pa se sadnice mogu razmnožavati isključivo u laboratoriju. Ne zahtijeva puno gonjenja, kao ni upotrebu kemikalija i pesticida, stoga nalazi sve veću primjenu u mnogim europskim zemljama (Danska, Njemačka, Poljska, Švicarska, Austrija, Francuska, V. Britanija) gdje se uzgaja od 1982. godine ponajviše u seoskim domaćinstvima jer pomaže kod pročišćavanja otpadnih voda. Datum sadnje treba biti dovoljno kasno kako bi se izbjegli jači proljetni mrazovi, no i dovoljno rano da se omogući dobro zasnivanje usjeva, njegov rast i pohrana pričuvnih tvari u rizome (tip podzemnog stabla kod višegodišnjih zeljastih biljaka – slika 3.) prije zimskih mrazova. U našim uvjetima tipičan rok sadnje je od ožujka do svibnja. Oprema za sadnju *Miscanthusa giganteusa* ovisi o sadnom materijalu. Može se koristiti oprema za sadnju drugih usjeva koja je posebno prilagođena ili posebno dizajnirana oprema za sadnju *Miscanthusa giganteusa*. Korištenje posebno dizajnirane opreme za sadnju je skuplje pa negativno utječe na ekonomiku proizvodnje. Sadnja rizoma prepoznata je kao najčešće korištena kod zasnivanja usjeva *Miscanthusa giganteusa* [8].



Slika 3. Rizom [9]



Slika 4. Sadnja Miscanthusa giganteusa [10]

Zbog dobrog iskorištavanja hranjivih tvari iz tla i sposobnosti biljke da premješta velike količine hranjivih tvari iz nadzemne mase u podzemne organe, tj. rizome na kraju vegetacije, godišnji zahtjevi prema hranjivim tvarima vrlo su niski. U prve dvije godine rasta nije potrebna primjena gnojiva *M. giganteusa* jer ima dovoljno hranjivih tvari u tlu. U tablici 1. prikazane su potrebe za hranjivim tvarima u narednim godinama [11] :

Tablica 1. Potrebe za hranjivima [11]

Indeks kvalitete tla	Dušik (N) kg/ha	Fosfor (P ₂ O ₅) kg/ha	Kalij (K ₂ O) kg/ha
1	100	23	120
2	80	13	75
3	50	0	40
4	30	0	0

Dugogodišnji uzgoj *M. giganteusa* pretvara neplodna zemljišna u plodna tako da smanjuje sadržaj štetnih metala čime omogućuje pripremu zemljišta za poljoprivrednu obradu sjetve nekih drugih kultura. *M. giganteus* apsorbira nadprosječnu količinu CO₂ (30 tona po hektaru) iz okoline i trajno povećava kvalitetu tla na kojem se uzgaja. Biljka raste u gustom sklopu

širine do 1 m s dubokim snažnim korijenom. Korijen prodire u dubinu površine jednako kao što izraste u visinu. Nakon treće godine uzgoja može dostići visinu do četiri metara. Za kulturu je potrebna izravna sunčana svjetlost i vlažno tlo. Biljka je otporna na hladnoću i vjetrovitu klimu, a poželjno je tlo s pH-vrijednošću 5. [8]

Žetva *Miscanthusa* može se obaviti kao i žetva ostalih kultura. Žetvu je potrebno obaviti nakon sazrijevanja usjeva, kada je sadržaj vlage najniži te prije početka novog porasta u proljeće sljedeće godine. Važno je da je usjev dovoljno zreo, tako da ima dovoljno rezervnih hranjiva u rizomima radi preživljavanja zime i početka rasta.

Postoje dva sustava žetve *Miscanthusa*:

- višefazni postupak (više strojeva), koji uključuje košnju, zbijanje i baliranje
- jednofazni postupak (jedan stroj), koji uključuje košnju, sjeckanje, baliranje i vezanje ili peletiranje.

Kosilica s dvostrukim nožem najbolji je odabir košnje *Miscanthusa*. Kad se govori o baliranju, postoji nekoliko strojeva koji proizvode bale različitih veličina (npr. pravokutne bale, role, okrugle bale) što olakšava daljnje rukovanje, transport i skladištenje.

Uzgoj kulture nudi niz općih i posebnih koristi, kao na primjer [12]:

- održavanje ekološke stabilnosti prostora
- korištenje zaparloženih i nekvalitetnih poljoprivrednih tla
- trajno poboljšavanje pedološkog sastava tla (obnova površinskog sloja tla)
- pojačana apsorpcija CO₂ iz atmosfere u vegetacijskom razdoblju
- korištenje obnovljivog energetskog izvora u nekoliko oblika proizvodnje energije
- lako uzgajanje i održavanje
- mala potreba za gnojivom
- ekološka biljka, ne zahtijeva špricanje
- niska potrošnja vode
- neškodljiv za okoliš
- ima pristupačnu cijenu

2.1.1.2. Lanena vlakna

Lanena vlakna smatraju se najboljim vlaknima dobivenih iz biljaka koje rastu u području umjerene klime. Povijest uzgoja lana duga je već 10.000 godina, no lanena vlakna se tek omedavno koriste kao sastavni dio modernih polimernih kompozita. Biljka lan (slika 5) sastoji se od korijena, stabljike i grana koje nose kapsule sa sjemenjem. [13]



Slika 5. Lan [14]

Za izradu vlakana koristi se samo središnji dio biljke, koji se nalazi na 75 % visine biljke [13]. Vlakna se odlikuju čvrstoćom i fleksibilnošću te slabim istežanjem prilikom naprežanja. Vlakna su također elastična, ali samo za mala istežanja. Gustoća vlakana iznosi $1,5 \text{ g/cm}^3$. Stanična stjenka sastoji se od celuloze (70 % – 75 %), hemiceluloze (15 %), pektinske tvari (10 % – 15 %), lignina (2 %) i voska (2 %). Pri temperaturi od $200 \text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do raspadanja vlakana. Lanena su vlakna postojana na razrijeđene slabe kiseline i lužnate otopine. Vlakna na suncu postupno gube čvrstoću, ne podnose vruće razrijeđene kiseline i hladne koncentrirane kiseline. Cijena vlakana vrlo je visoka zbog brojnih koraka u proizvodnji koji zahtijevaju ljudski rad. Koriste se kao ojačala za kompozitne materijale gdje je potrebno podnijeti malo do srednje opterećenje, a posebno su pogodna za izradu dijelova unutrašnjosti

automobila. Zamjenjuju staklena vlakna u kompozitima od kojih su građeni unutrašnji paneli vrata, nasloni sjedala, pregradne police, pokrov rezervnog kotača te ostale unutrašnje presvlake. Poznato je da se već dulje vrijeme ulažu velika novčana sredstva u istraživanja vezana za primjenu kompozita ojačanih lanenim vlaknima u eksterijerima automobila [15]. Slika 6. prikazuje vlakna lana.



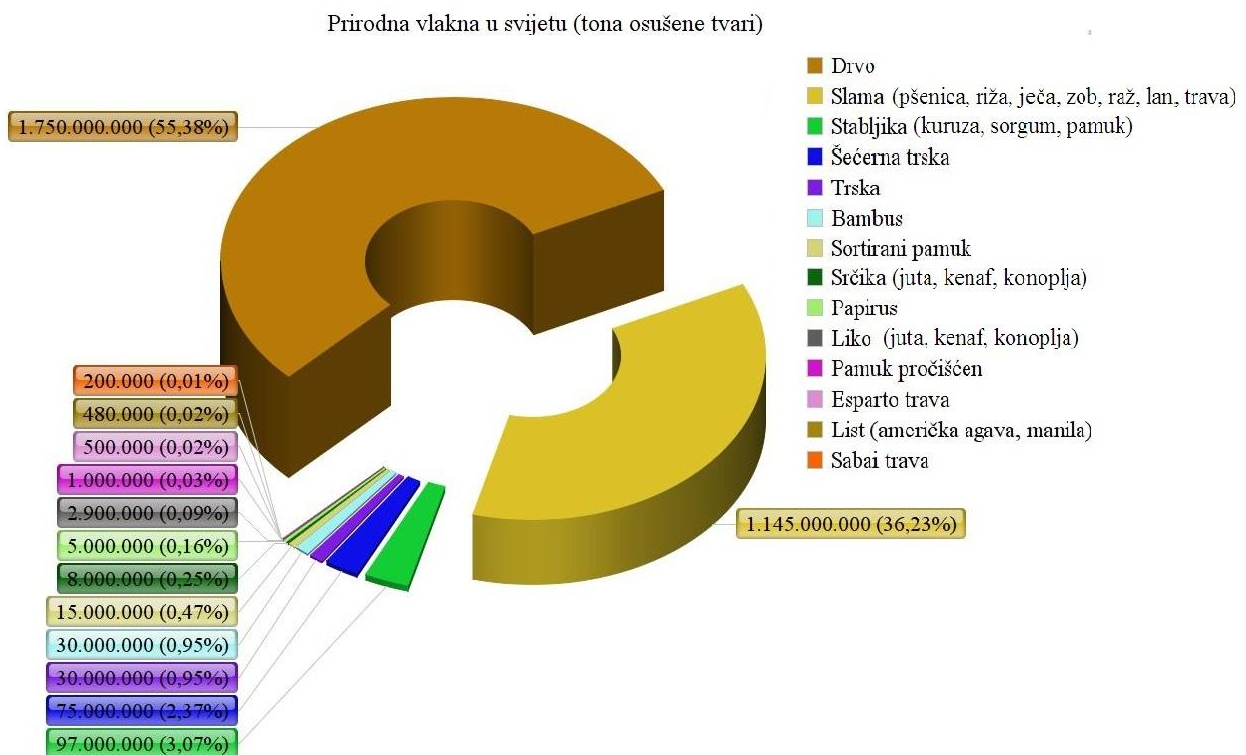
Slika 6. Lanena vlakna [16]

2.1.1.3. Drvo

Kad govorimo o drvno-polimernim kompozitima (WPC), drvni produkti kao npr. drvena piljevina, drvno brašno ili drvna vlakna su osnovne komponente takvih kompozita. Krajnja, tj. uporabna svojstva drvnog kompozita ovisit će o veličini i obliku drvnih komponenata. Mehanička svojstva drvnih vlakana i drvnog brašna uvelike se razlikuju ovisno o vrsti drva, starosti, geografskom podrijetlu i uvjetima rasta stabla, načinu proizvodnje (usitnjavanja drva) i sadržaju vode, no mehanička se svojstva drvnog ojačala prije svega razlikuju ovisno o dimenzijama drvnih čestica [4]. Vlakna drva moguće je dobiti različitim metodama koje obuhvaćaju neku vrstu mehaničkog ili kemijskog razdvajanja cjelovitog drva. Veliki omjer promjera i duljine drvnih vlakana kod WPC-a omogućuju njihovu visoku čvrstoću, no zbog tehnoloških problema izrade drvnih vlakana, češće se upotrebljava ojačalo u obliku drvnog

brašna. Drvnim brašnom smatraju se sitne razdvojene čestice koje su veličinom, izgledom i strukturom slične brašnu žitarica.

Drveno brašno je ekonomičan materijal, a tehnološki je proces izrade kompozita ojačanog drvnim česticama puno jednostavniji za razliku od vlakana. Kompozit ojačan drvnim česticama također je ekološki prihvatljiviji iz razloga što se drveno brašno može dobiti recikliranjem uporabljenih gotovih drvnih proizvoda. Najčešća vrsta drva koja se upotrebljavaju za proizvodnju drvnog brašna su bor, javor, smreka i hrast. Svojstva dobivenog drvnog brašna (ili vlakana) u mnogočemu se drugačija od svojstva cjelovitog drva od kojeg su izrađeni. Na slici 7. prikazana je primjena WPC kompozita u svijetu pri čemu je vidljivo da građevinarstvo zauzima najveći postotak svjetske proizvodnje drvenih kompozita. [4]



Slika 7. Grafički prikaz udjela proizvodnje prirodnih vlakana u svijetu [4]

Prednosti drvno-polimernih kompozita [17]:

- koriste jeftine i lako nabavljive sirovine
- cijenom su konkurentni i drvu i polimerima
- lako se proizvode primjenom već postojećih tehnika proizvodnje
- proizvodi mogu biti raznoliki i veličinom i oblikom
- ne zahtijevaju površinsku zaštitu poput drva
- smanjena je cijena održavanja u odnosu na drvo
- mogu se spajati čavlima i obrađivati postupcima za obradu drva

Nedostaci drvno polimernih kompozita [17]:

- imaju veću gustoću od polimera i drva
- skuplji su od drva
- za proizvodnju je potrebna veća količina energije u odnosu na drvo
- niže su čvrstoće u odnosu na drvo



Slika 8. Drvne čestice [18]



Slika 9. Proizvodi ojačani drvnim brašnom [19]

2.1.1.4. Konoplja

Konoplja (slika 10.) je trajna biljka koja se od rane povijesti koristi za mnoge svrhe. Smatra se jednom od jednostavnijih biljaka za uzgoj jer zahtijeva nimalo ili vrlo malo herbicida, pesticida, fungicida i gnojiva. Karakterizira je brz rast, čime suzbija rast korova. Obnavlja minerale u tlima, stoga je korisna za rotacijsku poljoprivredu. Za dobivanje vlakana iskorištava se 28 % do 46 % biljke. [15]



Slika 10. Konoplja [20]

Duljina vlakana dosežu 55 mm, postojana su na vodu te se odlikuju dobrom rasteznom čvrstoćom. Vlakna konoplje grublja su od lanenih i teško ih je izbijeliti. 20 % su čvršća od lanenih vlakana, ali im je istezljivost niska [15]. Slika 11. prikazuje vlakna konoplje. Kao i lanena vlakna, vlakna konoplje također se koriste u auto industriji (slika 12.), a najčešća korištena matrica koja ih povezuje je polipropilen.



Slika 11. Vlakna od konoplje [21]



Slika 12. Biokompozit od konopljinih vlakana u autoindustriji [22]

2.1.1.5. Curaua vlakna

Vrlo perspektivna biljka za proizvodnju vlakana je i kuraua (*Ananas lucidus*), tj. biljka u srodstvu s ananasom koja se uzgaja u Južnoj Americi. Vlakna karakteriziraju pogodna mehanička svojstva i niska cijena. Pogodna su za izradu biokompozitne unutrašnjosti automobila jer za razliku od ostalih biljnih vlakana nemaju miris. Sastoje se od celuloze (73,6 %), hemiceluloze (9,9 %), holoceluloze (8,3 %), lignina (7,5 %), pepela (0,9 %) i vlage (0,79 %). Polimerni kompoziti ojačani vlaknima kuraua (slika 13.) lako se oporabljaju spaljivanjem, što nije slučaj s kompozitima sa staklenim vlaknima i / ili ostalim sintetičkim ojačalima. Iako programi reciklaže postoje, ekonomski je isplativo jedino recikliranje skupih ugljikovih vlakana [15].

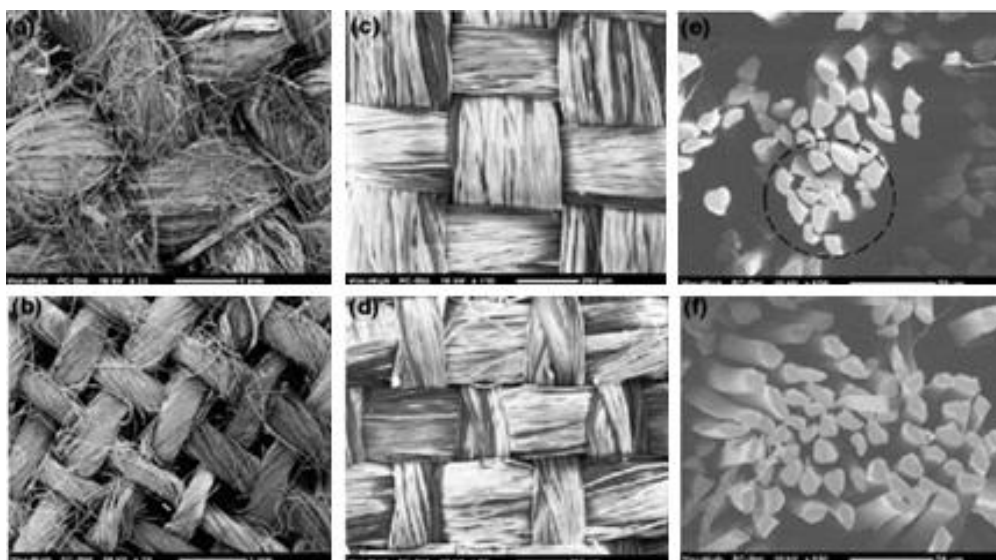


Slika 13. Vlakna biljke kuraua [23]

2.1.2. Ojačala životinjskog porijekla

2.1.2.1. Svila

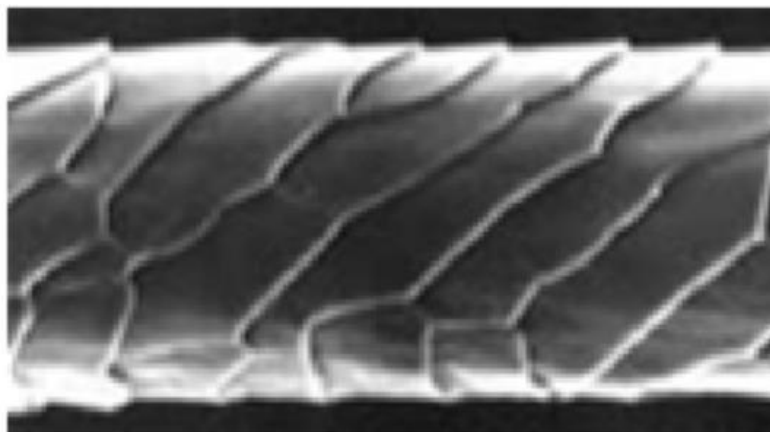
Svila je tanko prirodno proteinsko vlakno. Proizvode ga svilci koji spadaju u porodicu leptira kada izrađuju čahuru. Svila kao ojačalo bolja je od konoplje i lana zbog trokutastog presjeka koji omogućuje bolje prijanjanje te ima tanja i urednija vlakna bez sitnih niti koje se odvajaju. Mogu izdržati više savojno opterećenje nego biljna vlakana, što kod kompozita poboljšava mehanička svojstva. Kompoziti ojačani svilom imaju visoku žilavost i malu masu. Svilena vlakna mogu konkurirati staklenim vlaknima i manje su štetna za okoliš [24].



Slika 14. SEM-slike za jednostavna tkanja tekstila (a) lan, (b) konoplja, (c) i (d) svila, (e) i (f) poprečni presjeci vlakana svile [25]

2.1.2.2. Vuna

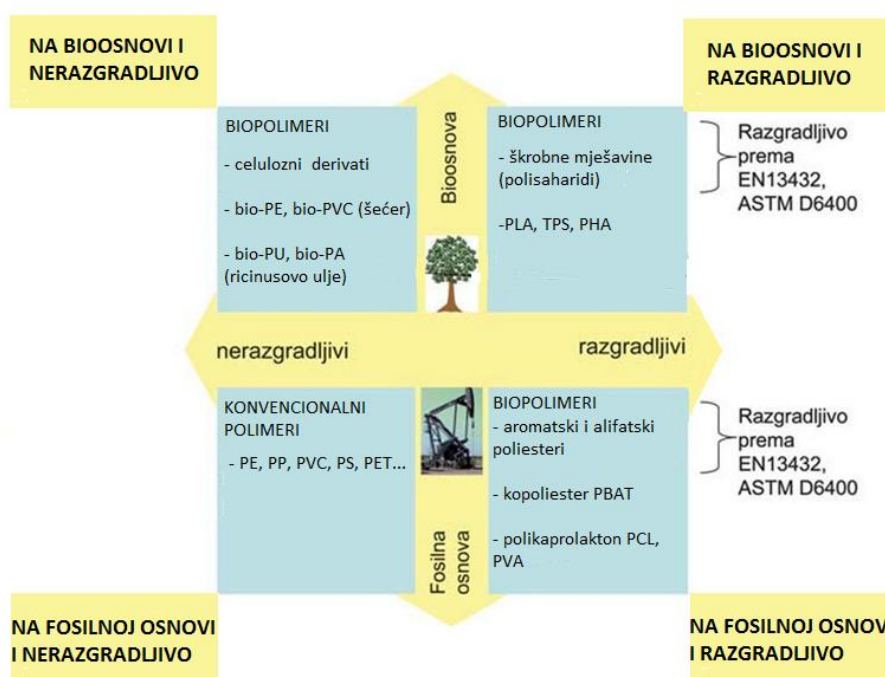
Vuna je prirodno tekstilno vlakno životinjskog porijekla građeno od bjelančevine keratina. Ima složenu molekularnu strukturu, a vanjski dio prekriven je ljuskama, kao što je prikazano na slici 15. Oblik ljusaka i način prekrivanja površina vlakana može se znatno razlikovati ovisno o vrsti ovce pa prema tome vunu možemo podijeliti na finu i grubu. Vlakna su najčešće blijedo žuta, ali prirodno mogu biti sive, crne i smeđe boje te su kovrčava i sjajna. Vuna nije čvrsta kada se uspoređuje s drugim tekstilnim vlaknima, ali je visoke istežljivosti. Vlakna su porozna i mogu upiti veliku količinu vlage. Ovčja vuna koristi se za toplinsku i zvučnu izolaciju, a osnovna svojstva su: finoća, struktura površine, elastičnost, higroskopnost, toplinska provodnost i duljina [26]. Slika 15. prikazuje vuneno vlakno.



Slika 15. Vuneno vlakno [27]

2.2. Prirodne matrice

Prirodne matrice su biopolimeri koji imaju svojstva koja se zahtijevaju od konvencionalnih matrica kompozitnih materijala. Rijetko se upotrebljavaju u čistom stanju, već im se uglavnom dodaju razni aditivi, kao što su punila, pigmenti, stabilizatori ili omekšavala. Većina prirodnih polimera je biorazgradiva. Na brzinu razgradnje utječe okoliš i značajke polimernog materijala. Važno je napomenuti da i neki sintetski polimeri mogu biti biorazgradivi. Kad se spominju biopolimeri, treba razlikovati dva pojma, a to su biorazgradivost i bioosnova. Biorazgradivost odnosno kompostabilnost je svojstvo materijala, a bioosnova je porijeklo materijala. Biorazgradivost ovisi o kemijskoj strukturi, a ne o porijeklu osnovnog sastojka. Kompostabilan materijal se biorazgradnjom pretvara u humus te nema nikakve štetne tvari. Na slici 16. prikazana je podjela materijala ovisno o razgradivosti i osnovi od koje su načinjeni.



Slika 16. Klasifikacija polimernih materijala s obzirom na razgradivost i osnovu od koje su načinjeni [28]

Važno je znati i razliku između biorazgradivosti i kompostabilnosti. Mnogi smatraju da se na odlagalištu biorazgradivi materijali u potpunosti razgrađuju i da se time smanjuje ukupna količina otpada što nije istina jer je otpad na odlagalištu sabijen i zarobljen pod zemljom. U tom okolišu nema dovoljno kisika i vlage koji su uvjet za razgradnju biorazgradivog materijala pa tako i razgradnja na odlagalištu može trajati godinama, a može i uzrokovati probleme s procjednim vodama. Samo određene vrste biopolimernih materijala se mogu kompostirati. Brzina biorazgradnje ovisi o temperaturi, vlažnosti, broju i vrsti mikroba. Samo ako su zadovoljena sva tri uvjeta, razgradnja će se odvijati brzo. U kućnim komposterima razgradnja se odvija sporo u odnosu na industrijsko kompostiranje. U industrijskim postrojenjima biopolimerni proizvodi se pretvaraju u biomasu, vodu i CO₂ unutar 12 tjedana. U nastavku će biti opisano nekoliko značajnijih biopolimera.



Slika 17. Kompostana u Belgiji [29]

2.2.1. Bio-polimeri na škrobnoj osnovi

Škrob je ugljikohidrat kojeg biljke proizvode za pohranu energije unutar stanica u obliku granula. Komercijalni škrob najviše se dobiva iz kukuruza, krumpira, pšenice, riže i ječma. Škrob se brzo biološki razgrađuje, ali su mu žilavost i vodootpornost puno slabije u odnosu na polimere dobivene iz nafte. Moguće je miješanje škroba s vodootpornim polimerima i kemijska modifikacija. Škrobni polimer dobiva se rekonstrukcijom škroba uz pomoć topline i energije te se takav restrukturirani škrob ponaša poput polimernog materijala. U prirodnom obliku preosjetljiv je na vlagu. Škrobni polimeri imaju nisku čvrstoću u odnosu na polipropilen ili polietilen pa se ne mogu koristiti za proizvodnju kod koje se zahtijevaju dobra mehanička svojstva proizvoda. Zbog toga se u škrobne polimere mogu dodavati prirodna vlakna kako bi se poboljšala fizikalna svojstva. [30]



Slika 18. Biljke iz kojih se dobiva škrob [30]

Fizikalna svojstva biomatrice na bazi škroba su prikazana u tablici 1.

Tablica 1. Usporedba fizikalnih svojstava nekih biopolimera [31]

BIO-POLIMERI	T_g [°C]	T_m [°C]	R_m [MPa]	E [MPa]	A [%]
Škrobni biopolimer	-	110-115	35-80	600-850	580-820
Celulozni biopolimer	-	-	55-120	3000-5000	18-55
PLA	40-70	130-180	48-53	3500	30-240
PHA	-30-10	70-170	18-24	700-1800	3-25
PHB	0	140-180	25-40	3500	5-8

2.2.2. Biopolimeri na celuloznoj osnovi

Celuloza je ugljikohidrat i najzastupljeniji je polimer na Zemlji. Dobiva se iz pamuka, lana, jute i različitih žitarica. Škrob i celuloza imaju istu monomernu jedinicu, ali se razlikuju po obliku polimernog lanca. Celuloza je glavni sastojak papira, a upotrebljava se i za proizvodnju vlakana, filmova i celuloznih derivata. Mehanička svojstva polimera na bazi celuloze prikazana su u tablici 1. Od celuloze također se mogu izrađivati vlakna koja, kada se dodaju u biorazgradivi polimer, poboljšavaju mehanička svojstva, vodootpornost i propusnost za plinove. Glavni izvor celuloze za industrijske procese su drvo i pamuk, prikazan na slici 19. [30].



Slika 19. Plantaža pamuka [32]

2.2.3. Biopolimeri na bazi soje

Sojin protein upotrebljava se za povećavanje biološke razgradivosti polimera. Istraživanja pokazuju da se sojin protein može primjenjivati i za proizvodnju polimernih proizvoda kao što su ambalaža, igračke i posuđe. Injekcijski prešani polimeri na bazi sojinih proteina pokazuju dobra mehanička i vodootporna svojstva, a na kraju životnog vijeka mogu se reciklirati. Slojevi sojinih proteina mogu se koristiti kao zaštita od UV-zračenja i zaštita od prodora kisika. Upotrebljavaju se u poljoprivredi kao folije i ne moraju se otklanjati s tla jer se same razgrade. Od soje se također može dobiti smola koja dobro prigušuje buku i vibracije. U tablici 2. prikazana su mehanička svojstva epoksidne smole, poliesterske smole i smole na bazi soje ojačane staklenim vlaknima. Kompozit s matricom na bazi soje pokazuje najbolje rezultate [30].



Slika 20. Soja [33]

Tablica 2. Svojstva kompozita s različitim matricama ojačani staklenim vlaknima [34]

Matrica ojačana staklenim vlaknima	ρ [g/cm ³]	w [%]	T_g [°C]	R_m [MPa]	E_s [MPa]	$R_{m,s}$ [MPa]
Smola na bazi soje	1,90	25	102	350	16640	420
Poliesterska smola	1,91	26	127	326	14117	334
Epoksidna smola	1,83	28	97	324	16260	470

2.2.4. Poliesteri polilaktičke kiseline (PLA)

Poliester polilaktičke kiseline ili skraćeno PLA je biorazgradiva smola koja se uglavnom koristi za medicinske svrhe. Dobiva se iz šećerne repe, šećera, melase ili iz škroba dobivenog iz kukuruza, pšenice i riže. Prednosti su čvrstoća, prozirnost i biorazgradivost, zbog čega je osim upotrebe u medicini i tehnički primjenjiva. Nažalost, ima slabu žilavost i toplinska svojstva. Pokazala se uspješnom i kao matrica kompozita, što je prikazano u tablici 1. [35]

2.2.5. Poli(hidroksialkanoati) (PHA)

Poli(hidroksialkanoati) ili skraćeno PHA se dobivaju bakterijskom fermentacijom ugljikohidrata i lipida, biorazgradivi su te mogu biti plastomerni i elastomerni. Mogu se miješati s drugim polimerima, enzimima i organskim materijalima kako bi se postigla željena svojstva. PHA se koristi za izradu ortopedskih pomagala, umjetnih kukova i ligamenata, patela, pa čak i štapova i proteza. Koriste se i kao ambalažni materijali. Mehanička su svojstva prikazana u tablici 1. [36]

2.2.6. Poli(3-hidroksibutirat) (PHB)

Poli(3-hidroksibutirat) ili skraćeno PHB se proizvodi procesom bakterijske fermentacije iz šećerne repe, šećerne trske ili kukuruza, ali i iz poljoprivrednog otpada. PHB ima dobru otpornost prema kisiku i ugljičnom dioksidu, nije osjetljiv na vlagu što ga značajno razlikuje od ostalih biorazgradivog polimera. Primjenjuje se u medicini te za pelene, britvice, vrećice, boce i folije. Mehanička svojstva prikazana su u tablici 1. [36]

2.2.7. Ostali biorazgradivi polimeri

Veliki je broj različitih biorazgradivih polimera te njihovih kopolimera: polikaprolakton (PLC), poli(laktid-ko-glikolid), polialkil-2-cianoakrilat, poli(ϵ -kaprolakton), glikol(trimetilenkarbonat), poliglikolid (PGL), poli-L-laktid(DL-laktid), polilaktid(δ -valerolakton), poli- β -hidroksibutarat, poli-p-dioksanon, poli(amino kiseline), polivinilalkohol, poli- β -maleinska kiselina itd. U cilju poboljšavanja biokompatibilnosti, monomeri za biorazgradive polimere se kopolimeriziraju s monomerima biorazgradivih polimera. Ostali biorazgradivi polimeri mogu imati široku upotrebu u postupcima nanošenja tankih slojeva i prevlaka, čime se u potpunosti mijenja njihova funkcionalnost i biokompatibilnost. Koriste se i u zdravstvu za izradu stentova te kirurških konaca. U sam polimer može se ugraditi i lijek koji se tijekom procesa biorazgradnje polimera postupno oslobađa. Jedan od nedostataka im je i to što su relativno visoke cijene [36].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema ojačala od suhog miskantusa

Miscanthus giganteus dobiven u obliku osušenih stabljika usitnjen je pomoću uređaja za usitnjavanje „Bosch MKM6000“. Slika 21. prikazuje suhe stabljike miskantusa prije usitnjavanja.



Slika 21. Osušene stabljike miskantusa



Slika 22. Usitnjavanje stabljike miskantusa

Nakon usitnjavanja dobivene su različite veličine drvenih čestica koje je bilo potrebno prosijati kako bi se odvojile fine čestice, tj. drveno brašno od grubljih. Korišten je uređaj RETSCH AS 200 koji se nalazi u Laboratoriju za polimere i kompozite Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

Uređaj se sastoji od više različitih sita:

- sito za veličine čestica manje od 50 μm
- sito za veličine čestica 50 -100 μm
- sito za veličine čestica 100 – 150 μm
- sito za veličine čestica 150 – 200 μm
- sito za veličine čestica veće od 200 μm

Za dobivanje ispitnih uzoraka kompozita ojačanim drevnim brašnom korištene su čestice manje od 200 μm . Postupak prosijavanja radi na način da se prethodno usitnjeni miskantus postavi na sito najveće veličine otvora mrežice, tj. veličine 200 μm pri čemu uređaj vibrira i propušta sitne čestice kroz sito, dok veće ostaju na površini sita.

Uređaj je podešen na sljedeće parametre:

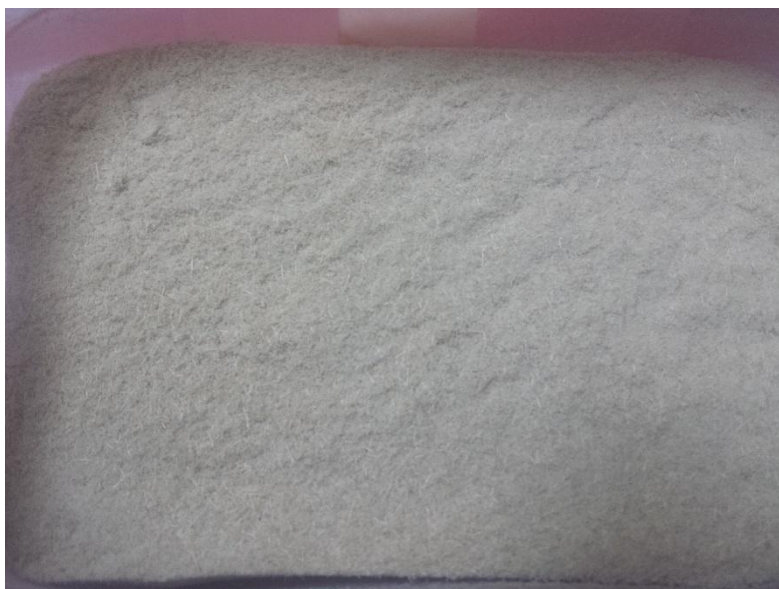
- amplituda: 80 mm/g
- interval prosijavanja: 30 s
- vrijeme prosijavanja 30 min

Na slici 23. prikazan je uređaj za prosijavanje.



Slika 23. Prosijavanje drvenih čestica na situ RETSCH AS 200

Dobivene čestice nakon prosijavanja prikazane su na slici 24. Masa dobivenog drvnog brašna iznosila je 450 grama. Čestice su manje od 200 μm i duljine do 1 mm.



Slika 24. Drvno brašno veličine do 200 μm nakon prosijavanja

Odlučeno je, osim ispitivanja kompozita s različitim udjelima drvnog brašna, također provesti ispitivanje kompozita s različitim veličinom ojačala, stoga su preostale čestice još jednom ručno prosijane pomoću metalnog ručnog sita veličine otvora 0,8 mm, što je prikazano na slici 25. Duljina čestica dobivena je metodom procjene aritmetičke sredine slučajno uzetog uzorka. Ukupan broj uzoraka iznosio je 100. Aritmetička sredina uzorka iznosi 3,5 mm.



Slika 25. Prosijavanje na metalnom ručnom situ

3.2. Odabir polimerne matrice

Prvobitni izbor matrice za željeni kompozit bio je polivinil-alkohol ili skraćeno PVA. Izrađen je jedan uzorak miješanjem PVA i sitnog brašna miskantusa, no dobiveni rezultati nisu zadovoljili očekivanja. Umjesto prirodne biorazgradive plastomerne matrice, odlučeno je da će se koristiti poliesterska matrica. U nastavku će biti opisana svojstva odabrane matrice.

Poliesterska smola najčešće je korištena vrsta smole, posebice u brodograđevnoj industriji pri proizvodnji plovila. Koristi se mješavina poliestera i monomera, najčešće stirena. Dodatak stirena do 50 % snižava viskoznost smole i olakšava primjenu jer stiren potpomaže povezivanje molekula polistirena i samim time očvršćuje materijal. Poliesterske smole imaju ograničeni rok trajanja pa se često u postupku proizvodnje dodaju male količine usporavala. Ova vrsta smole je pogodna zbog svoje niske cijene te relativno dobrih mehaničkih svojstava. Poliesterske smole spadaju u skupinu duomera stoga se odlikuju postojanošću na višim temperaturama te su dimenzijski stabilne za razliku od plastomera. Pogodne su i jer se mogu prerađivati i pri sobnoj temperaturi što pojednostavljuje njihovu primjenu. Često se koriste kao antikorozivni materijali zbog svoje kemijske postojanosti i postojanosti prema atmosferilijama. [37]



Slika 26. Poliesterska smola [38]

3.3. Tretiranje površine miskantusa

Prema znanstvenim istraživanjima prionjivosti površine ojačala drvnog brašna *Miscanthus giganteus* [46], odlučeno je da će se termički tretirati površina brašna prema spomenutom istraživanju. U radu su provedena i ispitivanja savojnih svojstava biokompozita s tretiranim i netretiranim česticama, kao i mikroskopsko istraživanje prionjivosti čestice u poliesterskoj matrici.

Postupak termičke obrade čestica sastoji se od kuhanja čestica u destiliranoj vodi. Temperatura kuhanja bila je 90 °C – 95 °C, a vrijeme kuhanja 3 sata. Masa čestica (većih i manjih) prije termičke obrade iznosila je točno 60 grama. Slike 27. i 28. prikazuju termičku obradu brašna veličine čestica manjih od 200 μm i čestica većih od 200 μm.



Slika 27. Termička obrada čestica većih od 200 μm



Slika 28. Termička obrada čestica veličine manjih od 200 μm

Nakon termičke obrade, drvene čestice je potrebno filtrirati kako bi se iscijedio što veći udio vode. Filtriranje je obavljeno pomoću tkanine, što je prikazano na slici 29.



Slika 29. Filtriranje termički obrađenih drvnih čestica

Masa manjih filtriranih čestica iznosila je 170,8 grama, a masa većih čestica 183,7 grama, što govori da je masa većih porasla za 305 %, a manjih čestica za 285 %. Manje čestice formirale su se u grudice, što je prikazano na slici 30 .



Slika 30. Manje drvene čestice nakon filtriranja

Daljnji postupak je sušenje. Sušenje se provodi u peći pri konstantnoj temperaturi 80 °C. Čestice su pažljivo prenesene na podložni lim peći i u tankom sloju jednoliko raspoređene kako bi sušenje bilo efikasnije (slika 31.).



Slika 31. Postavljanje čestica na podložni lim peći

Sušenje čestica traje toliko dugo dok se masa čestica više ne smanjuje. U ovom istraživanju sušenje je trajalo 8 sati. Nakon gotovog sušenja, drvene čestice potrebno je bilo ponovno izvagati. Masa čestica nakon sušenja prikazana je u tablici 3.

Tablica 3. Masa drvnih čestica prije i poslije postupaka kuhanja/sušenja

	Masa neobrađenih čestica	Masa termički obrađenih čestica	Masa osušenih čestica
Drvene čestice <200 μm	60 g	170,8 g	50,4 g
Drvene čestice >200 μm	60 g	183,7 g	50,9 g

Vidljivo je da je masa čestice smanjena za približno 15 % u odnosu na početnu masu od 60 g nakon sušenja i smanjenja udjela vlage. Smanjenje mase uzrokovano je otapanjem dijela organske komponente stabljike miskantusa tijekom termičke obrade u destiliranoj vodi, što je vidljivo i na slici 29. Čestice koje su formirale grudice bile su još jednom podvrgnute postupku usitnjavanja istim uređajem koji je korišten za usitnjavanje grana miskantusa.

3.4. Izrada kompozita

Prije same izrade biokompozita, nužna je pažljiva priprema potrebnih komponenata i prateće opreme. Zadatak ovog rada bio je ispitati svojstva kompozitnih materijala s obzirom na udio ojačala. Preliminarna su ispitivanja pokazala da maseni udio ojačala od 20 % ne daje dobre rezultate jer se zbog slabe povezanosti matrice i ojačala stvaraju grudice, materijal je vrlo visoke viskoznosti te ga nije moguće formirati u željeni oblik. Smanjenjem na 15 % udjela ojačala dobiveno je potpuno homogeno povezivanje čestica ojačala. Određena su tri postotka koja će se ispitivati, a to su 5 %, 10 % i 15 % masenog udjela ojačala. Za svaki maseni udio potrebno je bilo izraditi pet ispitnih tijela za ispitivanje svakog svojstva. Navedeni uzorci kompozitnih materijala rađeni su na ravnoj staklenoj površini. Znajući da se traži određeno svojstvo kompozita, točnije ispitivanje savojne čvrstoće, bilo je potrebno smisliti način kako napraviti uzorke na najjednostavniji način, a da se pritom zadovolji norma ispitivanja savojne čvrstoće koja će biti opisana u nastavku. Kako bi se izbjegla izrada ravne ploče i rezanje ispitnih uzoraka iz ploče, upotrijebljen je kalup koji se sastoji od nekoliko različitih šupljina za dobivanje ispitnih epruveta za nekoliko tipova ispitivanja mehaničkih svojstava. Kalup je prikazan na slici 32. Šupljine za savojna ispitivanja su dimenzija 80 x 10 mm, a debljina kalupnog okvira je 4 mm.



Slika 32. Kalupni okvir za izradu ispitnih tijela

Prednost kalupa je ta što je izrađen po normama koje obuhvaćaju ispitivanja planirana u ovom radu. Kalup također omogućava bržu izradu uzoraka i uštedu na vremenu jer se dobivaju točno dimenzionirani uzorci potrebni za ispitivanje savojne čvrstoće te je potrebna minimalna obrada površine nakon vađenja uzoraka iz kalupa. Kalup, kao što se vidi na slici, ima više različitih oblika za dobivanje ispitnih tijela. Mjerenjem kalupa ustanovljeno je da je kalup moguće iskoristiti tako da se odjednom dobije potrebnih 15 uzoraka biokompozita s tri različita udjela ojačala, dakle pet ispitnih tijela po jednom masenom udjelu.

Osim ispitivanja različitih udjela i veličine drvnih čestica, provodit će se ispitivanje između tretiranih i netretiranih površina čestica. Navedeno upućuje na to da je potrebno napraviti sveukupno 60 različitih uzoraka:

- 15 uzoraka kompozita ojačanog tretiranim čestica veličine manjih od 200 μm (5 %, 10 % i 15 %)
- 15 uzoraka kompozita ojačanog tretiranim česticama veličine većih od 200 μm (5 %, 10 % i 15 %)
- 15 uzoraka kompozita ojačanog netretiranim čestica veličine manjih od 200 μm (5 %, 10 % i 15 %)
- 15 uzoraka kompozita ojačanog netretiranim čestica veličine većih od 200 μm (5 %, 10 % i 15 %)

U nastavku će različiti uzorci biti označavani prema tablici 4.

Tablica 4. Označavanje uzoraka

Maseni udio/veličina i vrsta čestica	5%	10%	15%
Male tretirane čestice	MT1	MT2	MT3
Male netretirane čestice	M1	M2	M3
Velike tretirane čestice	VT1	VT2	VT3
Velike netretirane čestice	V1	V2	V3

Udio omjera ojačala i matrice je maseni, stoga je potrebna formulacija koje se treba držati kako bi se dobila točna masa obiju komponenti. Maseni udio nekog sastojka u smjesi ili otopini jednak je omjeru mase tog sastojka i ukupne mase svih sastojaka smjese ili otopine [39]. Vrijednost masenog udjela, w iskazan je u obliku postotka ili decimalnog broja.

$$w \text{ (maseni udio)} = \frac{\text{masa (sastojak)}}{\text{masa (smjesa)}}$$

$$w = \frac{m(\text{ojačalo})}{m(\text{ojačalo}) + m(\text{matrica})}$$

Izračunom volumena kalupa u koji se ulijeva suspenzija i na temelju gustoće poliesterske smole koja iznosi $1,2 \text{ g/cm}^3$, može se izračunati koja količina smole je potrebna za ispunu kalupa.

Prema formuli masenog udjela i izračuna dobivanja potrebne količine suspenzije, u sljedećoj tablici navedene su potrebne količine smole za ispunu kalupa. Šupljina unutar kalupa za

dobivanje uzoraka za vlačno ispitivanje bit će ispunjena udjelom ojačala 5%. Dobiven uzorak potrebno je skratiti kako bi se dobila duljina ispitnog tijela potrebna za ispitivanje savojne čvrstoće. Širina i debljina odgovara preostalim uzorcima.

Sukladno označavanju uzoraka prilikom izrade, na isti način bit će prikazani ovdje. Tako slijedi:

- 1 označava udio drva 5 %
- 2 označava udio drva 10 %
- 3 označava udio drva 15 %

Tablica 5. Potrebne masene količine ojačala i matrice za dobivanje 15 uzoraka

Oznaka masenog udjela	Masa smole	Masa ojačala
1	40 g	7,05 g
2	30 g	3,33 g
3	130 g	6,85 g

Nakon vaganja potrebnih količina smole i ojačala, potrebna je priprema površine kalupa i stakla na kojem će se nalaziti kalup. Staklo je rezano na veličinu kalupa. Kalup je potrebno premazati posebnim voskom koji omogućuje odvajanje gotovog kompozita od podloge.

Korišten vosak je Spacewax 300 (slika 33). Vosak je namijenjen za razne smole, no najbolja učinkovitost je prilikom korištenja poliesterske smole, koja je prethodno i odabrana. Prednost ovog voska je vrlo brzo sušenje. Maksimalna temperatura na koju se vosak smije izložiti, a da zadrži učinkovitost je 140 °C. Za nanošenje voska potrebna je suha i čista tkanina na koju se nanese 0,5 do 1 g voska. Navedena količina dovoljna je za 1 m² površine. Vosak se ravnomjerno raspoređuje u tankom sloju i vrlo je važno prekriti cijelu površinu stakla i kalupa. Višak je potrebno odstraniti. Nakon nanošenja potrebno je pričekati 15 min kako bi ishlapile hlapive tvari. Potrebno je nanijeti tri sloja, a poželjno je i da se za svaki novi sloj mijenja način nanošenja (kružno, uzdužno, poporečno).



Slika 33. Spacewax 300 vosak za odvajanje

Nakon nanošenja i sušenja voska, kalup se postavlja na staklo. Kalup se steže stezaljkama kako bi se omogućio dobar prihvata i kako ne bi došlo do pomicanja kalupa što bi uzrokovalo istjecanje lijevane suspenzije. Slijedi miješanje smole i 1 % katalizatora uz dodatak točno određene količine ojačala. Katalizator se koristi kako bi započela reakcija umrežavanja smole. Čašice u kojima se miješa smola ne smiju biti napravljene od PS-a (polistiren) jer dolazi do otapanja čašice pri kontaktu s poliestrom. Korištene su stoga PP (polipropilenske) čašice za miješanje sastojaka. Nakon homogeniziranja smjese, suspenzija se pažljivo ulijeva u predviđen prostor kalupa kao što se vidi na slici 34. Ispunjavanje kalupa prikazano je na slici 34.



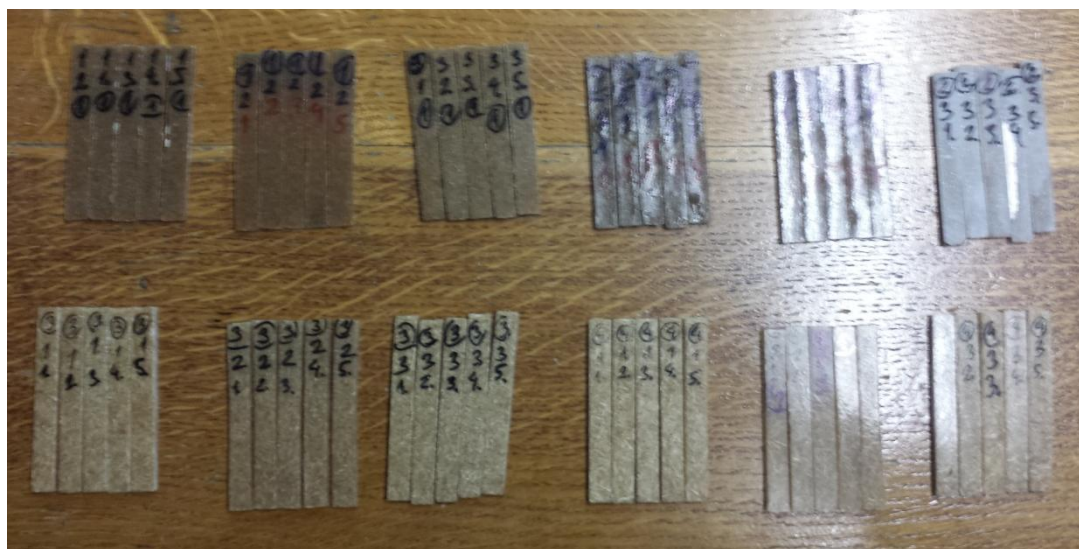
Slika 34. Priprema kalupa i ulijevanje suspenzije

Na slici 34. vidljiva je i razlika u boji različitih područja kalupa što znači da se mogu prepoznati različiti udjeli ojačala. Ispunjen kalup potrebno je ostaviti 24 sata kako bi duromerna smola umrežila. Nakon vađenja uzoraka, potrebno ih je staviti u peć na temperaturu 80 °C kako bi se dodatno umrežili i otvrdnuli. Slika 35. prikazuje peć u kojoj je umrežavan kompozit.



Slika 35. Peć korištena za umrežavanje kompozita

Slika 36. prikazuje gotove uzorke nakon vađenja iz kalupa. Postupak ulijevanja u kalup ponovljen je četiri puta za dobivanje svih potrebnih 60 uzoraka. Uzorci koji imaju površinu reljefne strukture, dodatno su obrađeni brušenjem kako bi se poravnale neravnine jer one uzrokuju zarezno djelovanje, čime bi se dobili nerealni rezultati mjerenja.



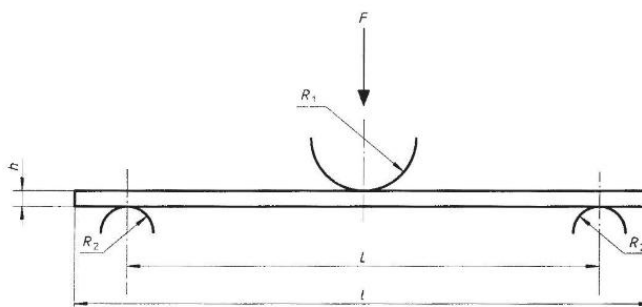
Slika 36. Izvađeni biokompozitni uzorci iz kalupa

Svi uzorci pažljivo su označeni i izmjerene su dimenzije potrebne za izračun savojne čvrstoće, a rezultati i odstupanja vidljivi su u tablicama u nastavku.

3.5. Ispitivanje mehaničkih svojstava

3.5.1. Savojna čvrstoća

Epruvete za ispitivanje mogu biti okruglog ili pravokutnog poprečnog presjeka, a sam oblik i dimenzije epruvete ovise o vrsti materijala koji se ispituje. Za ispitivanje je korištena epruveta pravokutnog poprečnog presjeka, a radi se o trotočkastom ispitivanju (slika 37.). Epruveta se opterećuje u sredini raspona savojnom silom F_s , stoga je na tom mjestu maksimalni savojni moment $M_{s,max}$ [40]. Epruveta se opterećuje sve do loma pri prekidnoj sili, a za svaki je uzorak mjereno i odgovarajući progib za pojedine sile opterećenja. Ispitivanje savojnog modula elastičnosti se provodi tako da se epruveta postavi na dva oslonca te se po sredini epruvete vrši pritisak posmakom opterećenog elementa prema epruveti. Postupak se provodi do konačnog pucanja epruvete, a kao izlazni podatak se dobiva ovisnost sile kojom se na epruvetu djeluje o progibu opterećenog dijela epruvete, tj. posmaku opterećenog elementa.



Slika 37. Shema ispitivanja savojne čvrstoće [40]

Za vrijednost savojne čvrstoće vrijedi izraz :

$$R_{ms} = \frac{3 \cdot F_p \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

gdje je:

R_{ms} – savojna čvrstoća, MPa

F_p – prekidna sila, N

L – razmak između oslonaca, mm

b – širina ispitnog uzorka, mm

h – debljina ispitnog uzorka, mm

Savojni modul elastičnosti računa se prema izrazu:

$$E_s = \frac{\Delta F}{\Delta f} \cdot \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^3}$$

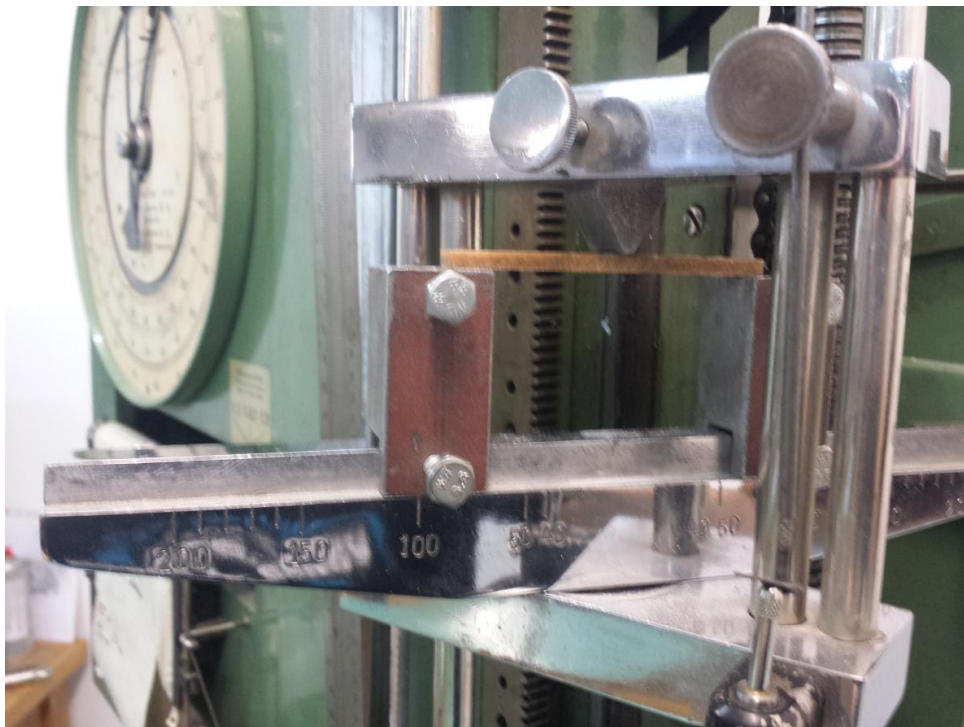
gdje je:

$$\frac{\Delta F}{\Delta f} = \operatorname{tg} \alpha$$

$\operatorname{tg} \alpha$ – nagib pravca u dijagramu progib-sila

Prema normi HRN EN ISO 14125:2005/A1:2011 ispitano je po pet epruveta svakog uzorka. Uzorak je dimenzije 80 x 10 x 4 mm.

Slika 38. prikazuje univerzalnu kidalicu na kojoj je provođeno ispitivanje savijanjem u Laboratoriju za polimere i kompozite, FSB.



Slika 38. Savijanje uzoraka na univerzalnoj kidalici

UZORAK M1

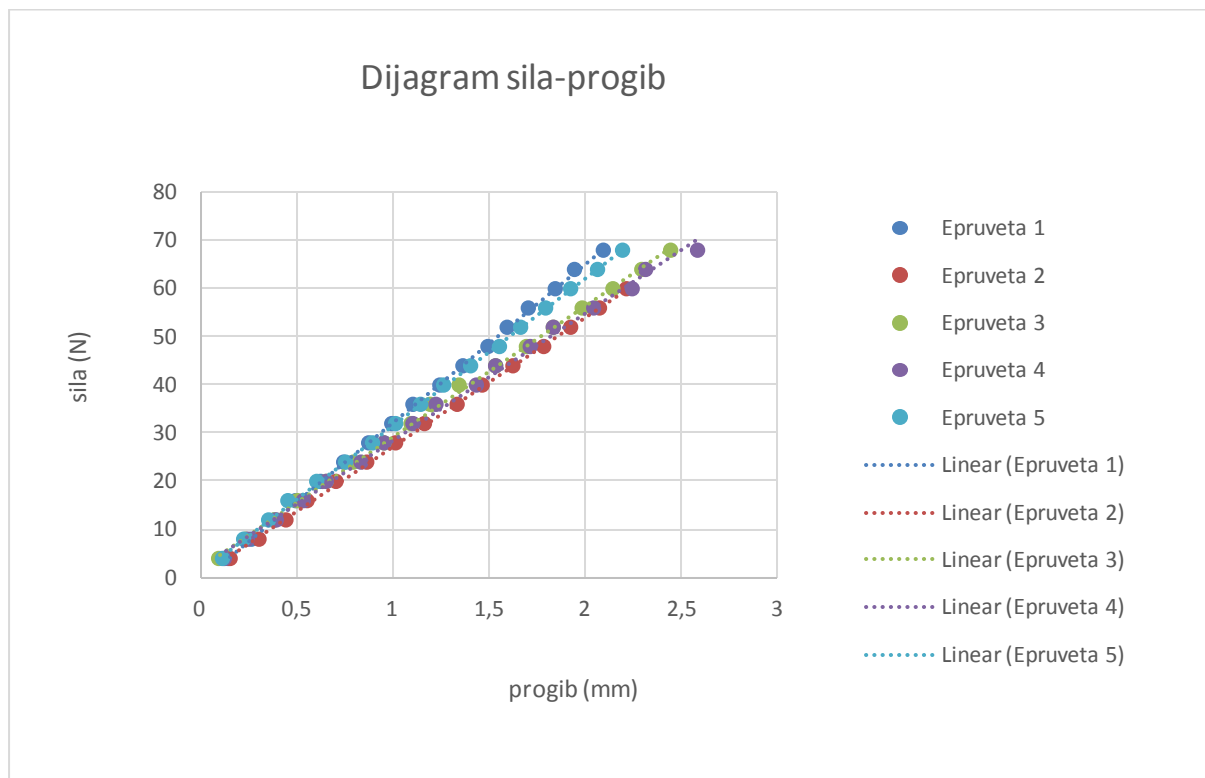
U svim tablicama progiba pri opterećenjima prikazane su dimenzije epruveta izmjerene pomičnim mjerilom prije ispitivanja i za svaku silu su zabilježeni pripadajući progibi pod opterećenjem do 100 N. Progibi su očitani i upisani u razmaku opterećenja 4 N. Na kraju je upisana sila F_{\max} pri kojoj je došlo do pucanja epruvete. Nakon mjerenja izračunata je savojna čvrstoća prema formuli danoj u opisu samog ispitivanja, a taj opis vrijedi i za sve ostale uzorke.

Tablica 6. Progibi pri opterećenjima za uzorak M1

	1	2	3	4	5
b [mm]	9,36	10,06	9,24	9,52	10,00
h [mm]	4,30	4,30	4,00	4,12	4,10
S_o [mm²]	40,248	43,258	36,96	39,2224	41
F[N]	Δf [mm]				
4	0,15	0,16	0,1	0,13	0,12
8	0,27	0,31	0,24	0,25	0,23
12	0,39	0,45	0,39	0,4	0,36
16	0,5	0,56	0,51	0,54	0,46
20	0,63	0,71	0,66	0,66	0,61
24	0,75	0,87	0,8	0,84	0,76
28	0,88	1,02	0,96	0,96	0,9
32	1	1,17	1,1	1,11	1,02
36	1,11	1,34	1,2	1,23	1,15
40	1,25	1,47	1,35	1,44	1,27
44	1,37	1,63	1,54	1,54	1,41
48	1,5	1,79	1,7	1,72	1,56
52	1,6	1,93	1,84	1,84	1,67
56	1,71	2,08	1,99	2,05	1,80
60	1,85	2,22	2,15	2,25	1,93
64	1,95		2,30	2,32	2,07
68	2,10		2,45	2,59	2,20
F_{\max} [N]	84,00	60,00	72,00	78,00	82,00
R_{ms}[N/mm²]	48,49	32,22	48,65	48,22	48,73

Pomoću vrijednosti izmjerenih prilikom ispitivanja savojne čvrstoće, a prikazane u tablicama progiba u ovisnosti o opterećenju, konstruiran je dijagram sila – progib. Iz tablica su dobivene

točke pomoću kojih su aproksimirani pravci za koje je očitana jednadžba. Jednadžbe aproksimiranih pravaca vrijednosti progiba u ovisnosti o opterećenju navedene su u tablicama 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37 i 41.



Slika 39. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak M1

U ponašanju uzoraka ne postoji odstupanje. Kroz rezultate ispitanih uzoraka aproksimirani su pravci kako bi se mogao odrediti nagib pravca potreban za izračun savojne čvrstoće. Jednadžbe aproksimiranih pravaca vrijednosti progiba u ovisnosti o opterećenju navedeni su u tablici 7.

Tablica 7. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak M1

Ispitni uzorak	Jednadžba pravca
1	$F_1 = 32,942f_1 - 0,837$
2	$F_2 = 26,883f_2 + 0,2599$
3	$F_3 = 27,172f_3 + 1,9876$
4	$F_4 = 26,387f_4 + 2,0533$
5	$F_5 = 30,466f_5 + 1,0182$

Koeficijent uz progib predstavlja nagib aproksimacijskog pravca koji je potreban za izračun savojnog modula elastičnosti.

Tablica 8. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak M1

Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{\max} [N]
1	4,30	9,36	32,94	66,60	3269,12	48,49	84
2	4,30	10,06	26,88	66,60	2481,92	32,22	60
3	4,00	9,24	27,172	66,60	3393,38	48,65	72
4	4,12	9,52	26,387	66,60	2927,01	48,22	78
5	4,10	10,00	30,46	66,60	3263,93	48,73	82
x	4,16	9,64	28,77	66,60	3067,07	45,26	75,20
S	0,13	0,37	2,83	0,00	370,16	7,29	9,65

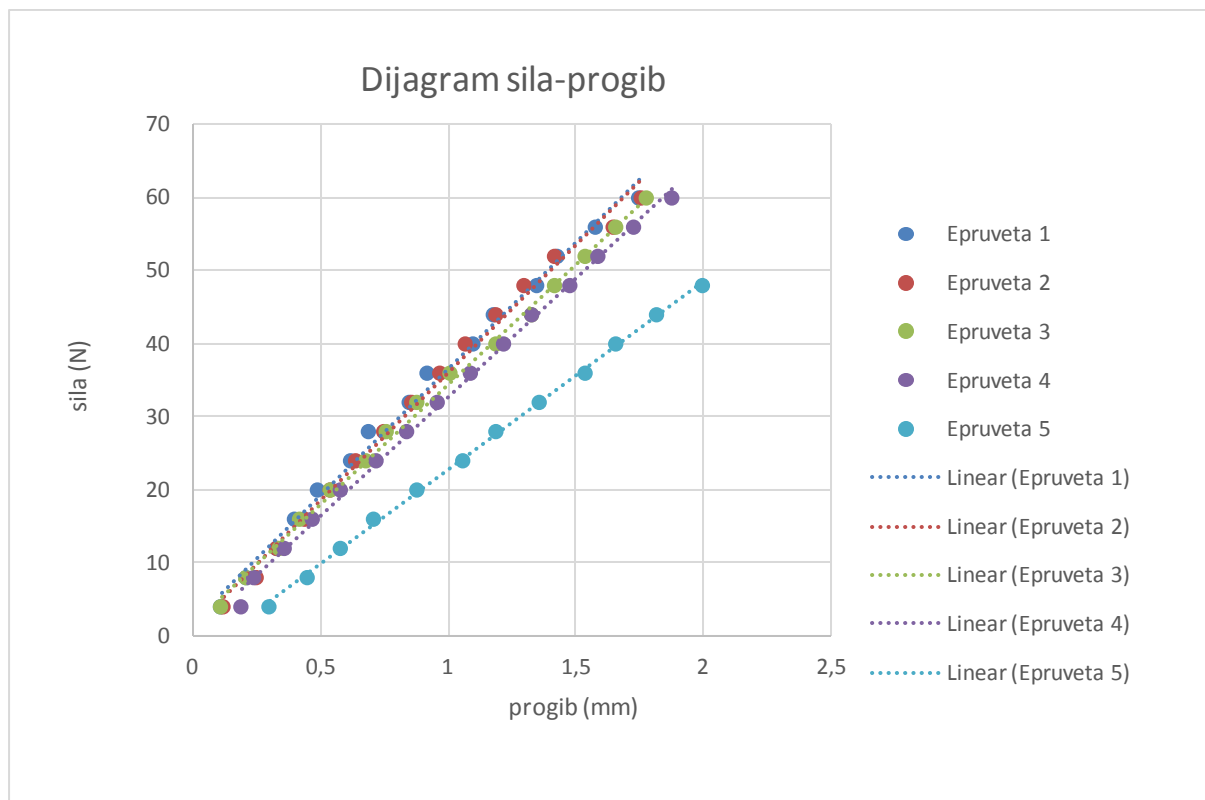
Prema standardnoj devijaciji vidimo nešto veća odstupanja, a razlog tome je uzorak broj 2 koji imaju značajno manju savojnu čvrstoću, kao i savojni modul elastičnosti iz razloga što je prekidna sila manja nego kod ostalih uzoraka. Moguć uzrok tome su uključine zraka, loša prionjivost matrice i ojačala ili faktor ljudske pogreške.

UZORAK M2

Tablica 9. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak M2

	REDNI BROJ EPRUVETE				
	1	2	3	4	5
b [mm]	10,00	10,08	10,10	10,12	10,02
h [mm]	4,00	4,40	4,08	4,20	3,68
S_0 [mm²]	40,00	44,35	41,21	42,50	36,87
F [N]	Δf [mm]				
4	0,11	0,12	0,11	0,19	0,3
8	0,21	0,25	0,21	0,24	0,45
12	0,33	0,33	0,34	0,36	0,58
16	0,4	0,44	0,42	0,47	0,71
20	0,49	0,54	0,54	0,58	0,88
24	0,62	0,64	0,68	0,72	1,06
28	0,69	0,75	0,76	0,84	1,19
32	0,85	0,86	0,88	0,96	1,36
36	0,92	0,97	1,01	1,09	1,54
40	1,1	1,07	1,19	1,22	1,66
44	1,18	1,19	1,33	1,33	1,82
48	1,35	1,3	1,42	1,48	2
52	1,43	1,42	1,54	1,59	2,1
56	1,58	1,65	1,66	1,73	
60	1,75	1,76	1,78	1,88	
F_{\max} [N]	80,00	88,00	78,00	70,00	56,00
R_{ms} [N/mm²]	48,86	44,07	45,34	38,32	40,33

Iz dijagrama na slici 40 vidljiva je ovisnost progiba o opterećenju za uzorak M2. Primjećuje se kako se uzorci ponašaju približno jednako ovisno o opterećenju. Uzorak broj pet odstupa od ostalih rezultata. Uzrok tome je debljina uzorka koja je vidljiva tablici 9. Jednadžbe aproksimiranih pravaca vrijednosti progiba u ovisnosti o opterećenju navedeni su tablici 10.



Slika 40. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak M2

Tablica 10. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak M2

Ispitni uzorak	Jednadžba pravca
1	$F_1 = 34,509f_1 + 2,069$
2	$F_2 = 34,982f_2 + 1,006$
3	$F_3 = 32,838f_3 + 1,6429$
4	$F_4 = 32,429f_4 + 0,2632$
5	$F_5 = 25,791f_5 - 3,123$

Tablica 11. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak M2

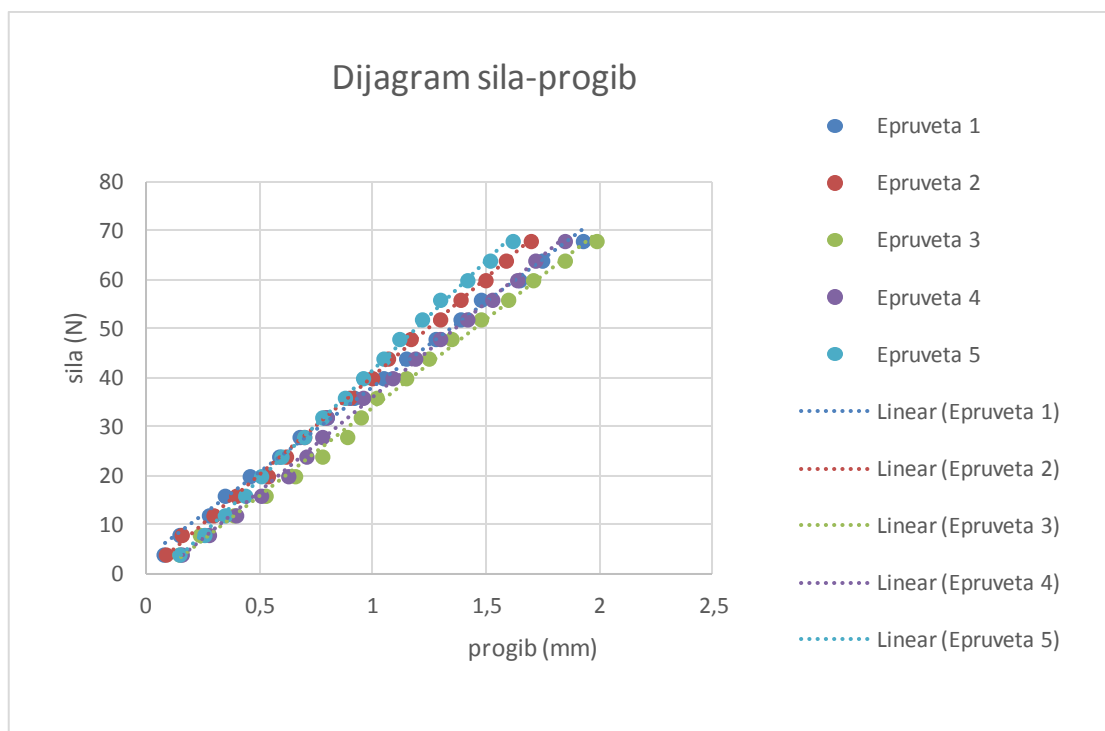
Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{max} [N]
1	4,00	10,00	34,51	65,15	3727,65	48,86	80
2	4,40	10,08	34,98	65,15	2816,50	44,07	88
3	4,08	10,10	32,84	65,15	3309,47	45,34	78
4	4,20	10,12	32,43	65,15	2990,12	38,32	70
5	3,68	10,02	25,79	65,15	3570,59	40,33	56
x	4,07	10,06	32,11	65,15	3282,87	43,38	74,40
<i>S</i>	0,27	0,05	3,69	0,00	382,27	4,16	12,12

U tablici 11. prikazani su rezultati ispitivanja savojne čvrstoće uzorka M2. Vidljiva su odstupanja koja su u prihvatljivim granicama.

UZORAK M3

Tablica 12. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak M3

	REDNI BROJ EPRUVETE				
	1	2	3	4	5
b [mm]	10,40	11,38	10,00	10,44	10,74
h [mm]	4,08	4,20	4,22	4,24	4,40
S_0 [mm ²]	42,432	47,796	42,2	44,2656	47,256
F [N]	Δf [mm]				
4	0,08	0,09	0,15	0,16	0,15
8	0,15	0,16	0,24	0,28	0,26
12	0,28	0,3	0,39	0,4	0,35
16	0,35	0,4	0,53	0,51	0,44
20	0,46	0,54	0,66	0,63	0,51
24	0,59	0,62	0,78	0,71	0,6
28	0,68	0,7	0,89	0,78	0,7
32	0,8	0,79	0,95	0,8	0,78
36	0,92	0,9	1,02	0,96	0,88
40	1,05	1	1,15	1,09	0,96
44	1,15	1,07	1,25	1,19	1,05
48	1,28	1,17	1,35	1,3	1,12
52	1,39	1,3	1,48	1,42	1,22
56	1,48	1,39	1,60	1,53	1,30
60	1,65	1,50	1,71	1,64	1,42
64	1,75	1,59	1,85	1,72	1,52
68	1,93	1,70	1,99	1,85	1,62
F_{\max} [N]	76,00	80,00	72,00	78,00	80,00
R_{ms} [N/mm ²]	44,51	40,41	41,00	42,14	43,89



Slika 41. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak M3

Tablica 13. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak M3

Ispitni uzorak	Jednadžba pravca
1	$F_1 = 34,742f_1 + 3,322$
2	$F_2 = 40,065f_2 + 0,1302$
3	$F_3 = 35,999f_3 - 2,0953$
4	$F_4 = 38,547f_4 - 2,479$
5	$F_5 = 44,571f_5 - 3,013$

Tablica 14. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak M3

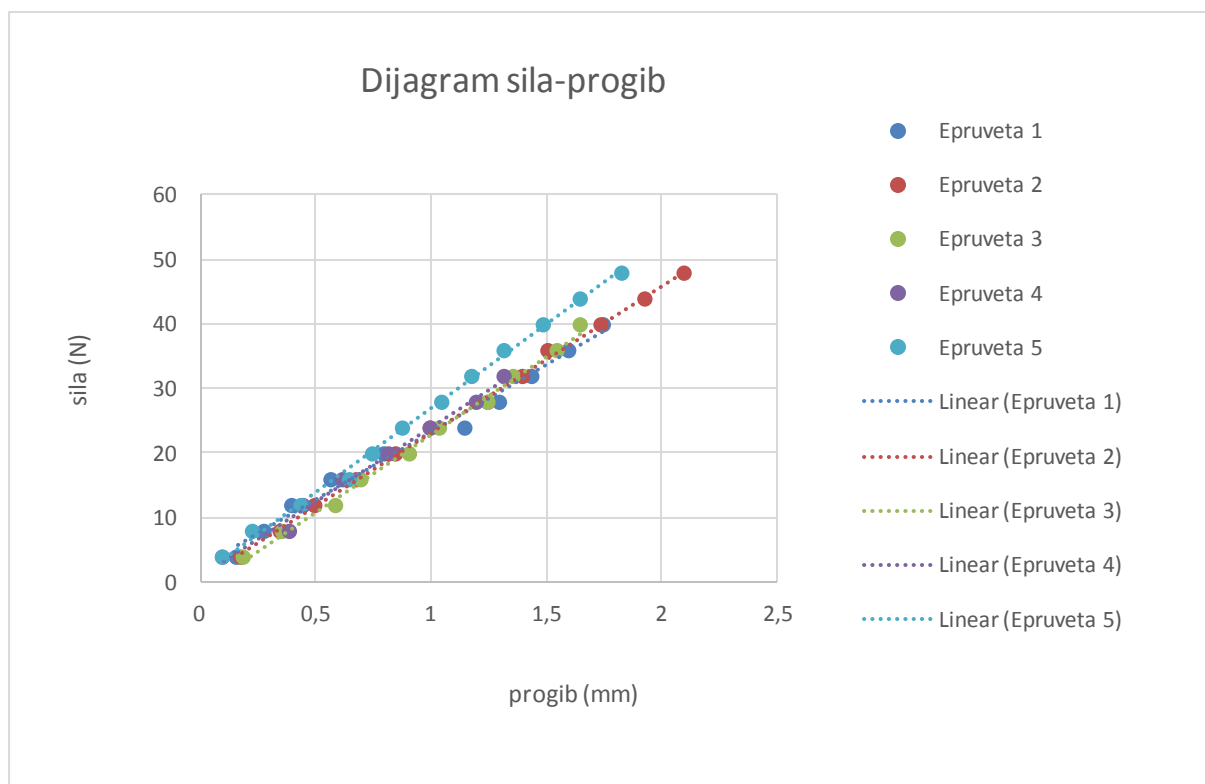
Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{\max} [N]
1	4,08	10,40	34,74	67,60	3798,36	44,51	76
2	4,20	11,38	40,06	67,60	3669,45	40,41	80
3	4,22	10,00	35,99	67,60	3698,49	41,00	72
4	4,24	10,44	38,54	67,60	3740,19	42,14	78
5	4,40	10,74	44,57	67,60	3762,36	43,89	90
x	4,23	10,59	38,78	67,60	3733,77	42,39	79,20
S	0,11	0,51	3,85	0,00	51,02	1,78	6,72

Prema svim tablicama i prema dijagramu vidljivo je da epruvete imaju gotovo jednake progibe pri jednakim silama što upućuje na to da je smjesa homogena, da nije bilo ljudskih pogrešaka i da su rezultati vjerodostojni.

UZORAK MT1

Tablica 15. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak MT1

	REDNI BROJ EPRUVETE				
	1	2	3	4	5
b [mm]	9,82	93,98	9,24	8,72	9,34
h [mm]	4,20	4,12	4,28	4,28	4,18
S_0 [mm²]	41,244	387,198	39,5472	37,3216	39,0412
F [N]	Δf [mm]				
4	0,16	0,18	0,19	0,1	0,1
8	0,28	0,35	0,36	0,39	0,23
12	0,4	0,5	0,59	0,45	0,44
16	0,57	0,68	0,7	0,62	0,65
20	0,8	0,85	0,91	0,82	0,75
24	1,15	1	1,04	1	0,88
28	1,3	1,25	1,25	1,2	1,05
32	1,44	1,4	1,36	1,32	1,18
36	1,6	1,51	1,55	1,54	1,32
40	1,75	1,74	1,65	1,73	1,49
44	1,9	1,93	1,85	1,89	1,65
48	2,08	2,1	2,05	2,05	1,83
52	2,27	2,15	2,2	2,1	2
56	2,44	2,45	2,36	2,45	2,15
60	2,68	2,63	2,55	2,64	2,35
64		2,81	2,75	2,88	2,55
68		2,90			2,68
F_{\max} [N]	64,00	70,00	58,00	64,00	70,00
R_{ms} [N/mm²]	37,33	41,75	34,62	40,48	43,34



Slika 42. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak MT1

Tablica 16. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak MT1

Ispitni uzorak	Jednadžba pravca
1	$F_1 = 20,81f_1 + 2,333$
2	$F_2 = 22,811f_2 + 0,356$
3	$F_3 = 24,255f_3 - 1,284$
4	$F_4 = 23,057f_4 + 0,9955$
5	$F_5 = 25,949f_5 + 0,983$

Tablica 17. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak MT1

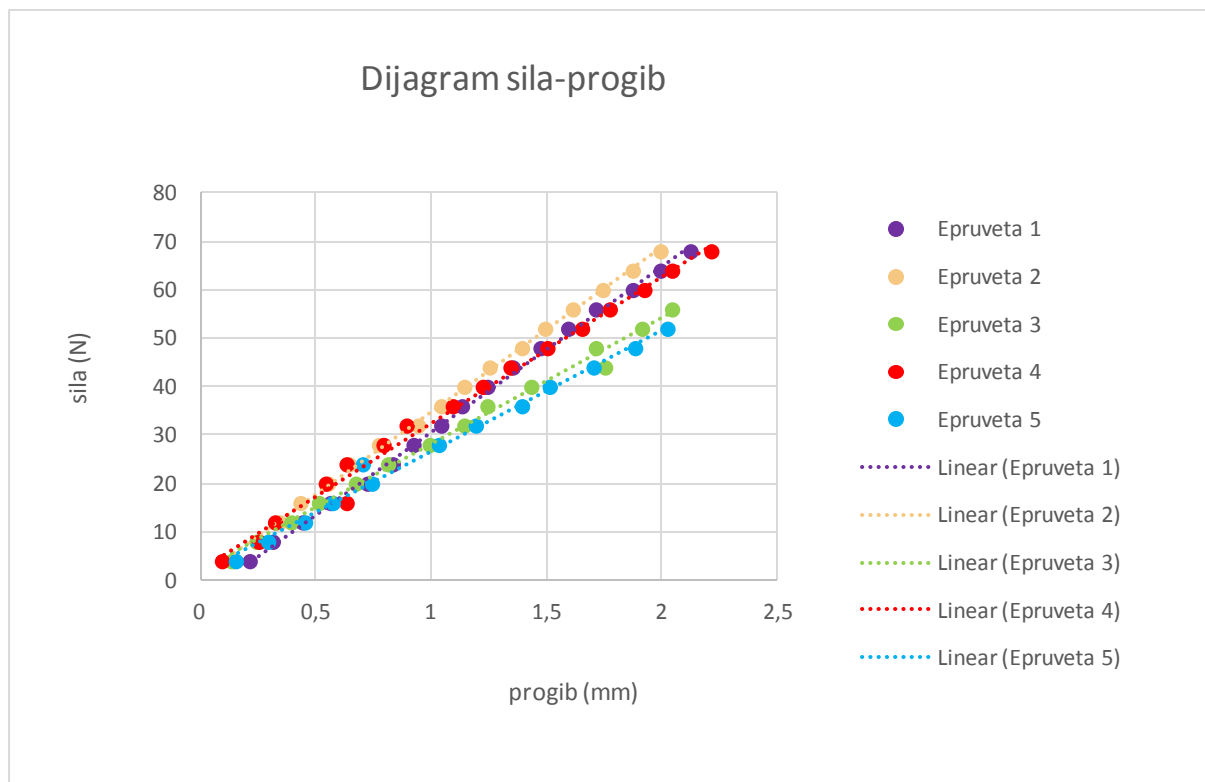
Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{\max} [N]
1	4,20	9,82	20,81	67,36	2185,54	37,33	64
2	4,12	9,98	22,81	67,36	2497,29	41,75	70
3	4,28	9,24	24,26	67,36	2558,26	34,62	58
4	4,28	8,72	23,06	67,36	2576,92	40,48	64
5	4,18	9,34	25,94	67,36	2905,63	43,34	70
x	4,21	9,42	23,37	67,36	2544,73	39,51	65,20
S	0,07	0,50	1,89	0,00	256,29	3,51	5,02

Rezultati nemaju većih odstupanja. Usporedivi su i vjerodostojni.

UZORAK MT2

Tablica 18. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak MT2

	1	2	3	4	5
b [mm]	10,00	10,08	9,88	10,14	10,00
h [mm]	4,58	4,70	4,30	4,34	4,12
S_0 [mm²]	45,8	47,376	42,484	44,0076	41,2
F [N]	Δf [mm]				
4	0,22	0,15	0,14	0,1	0,16
8	0,32	0,25	0,25	0,26	0,3
12	0,45	0,35	0,4	0,33	0,46
16	0,57	0,44	0,52	0,64	0,58
20	0,73	0,56	0,68	0,55	0,75
24	0,84	0,65	0,82	0,64	0,71
28	0,93	0,78	1	0,8	1,04
32	1,05	0,95	1,15	0,9	1,2
36	1,14	1,05	1,25	1,1	1,4
40	1,25	1,15	1,44	1,23	1,52
44	1,36	1,26	1,76	1,35	1,71
48	1,48	1,4	1,72	1,51	1,89
52	1,6	1,5	1,92	1,66	2,03
56	1,72	1,62	2,05	1,78	
60	1,88	1,75		1,93	
64	2,00	1,88		2,05	
68	2,13	2,00		2,22	
F_{\max} [N]	84,00	78,00	60,00	72,00	54,00
R_{ms} [N/mm²]	42,29	36,99	34,68	39,81	33,59



Slika 43. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak MT2

Tablica 19. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak MT2

Ispitni uzorak	Jednadžba pravca
1	$F_1 = 34,064f_1 - 3,413$
2	$F_2 = 34,181f_2 + 0,336$
3	$F_3 = 26,124f_3 + 1,726$
4	$F_4 = 30,369f_4 + 1,968$
5	$F_5 = 25,048f_5 + 1,507$

Tablica 20. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak MT2

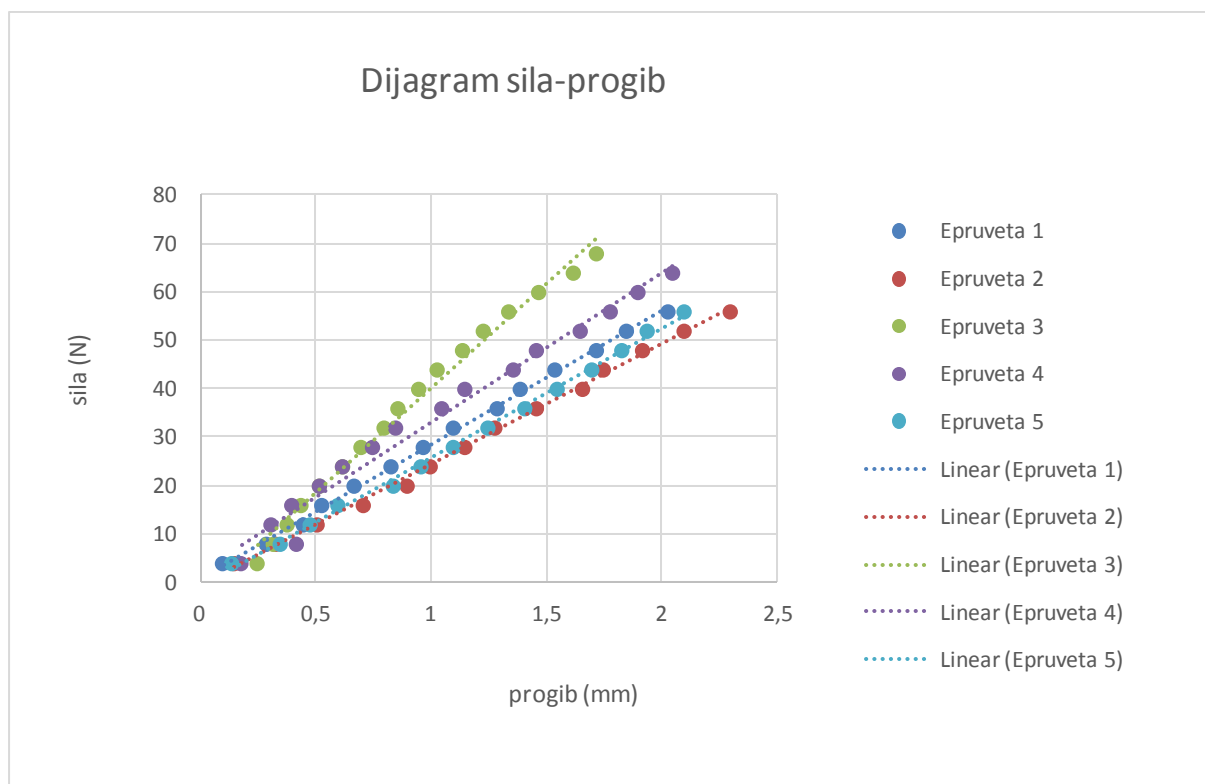
Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{\max} [N]
1	4,58	10,00	34,06	70,40	3092,47	42,29	84
2	4,70	10,08	34,18	70,40	2848,89	36,99	78
3	4,30	9,88	26,12	70,40	2900,47	34,68	60
4	4,34	10,14	30,36	70,40	3194,87	39,81	72
5	4,12	10,00	25,04	70,40	3123,21	33,59	54
x	4,41	10,02	29,95	70,40	3031,98	37,47	69,60
S	0,23	0,10	4,29	0,00	149,44	3,59	12,44

Iako su dva uzorka pukla pri manjoj prekidnoj sili, iz dijagrama i tablica vidljivo je da su podaci približno jednaki i usporedivi. Takvo je ponašanje moguće zbog greške u strukturi, greške na površini zbog kojeg je moglo doći do zareznog djelovanja ili ljudske pogreške.

UZORAK MT3

Tablica 21. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak MT3

	REDNI BROJ EPRUVETE				
	1	2	3	4	5
b [mm]	10,04	10,00	10,00	9,90	9,98
h [mm]	4,00	3,88	4,32	4,20	3,78
S_0 [mm²]	40,16	38,8	43,2	41,58	37,7244
F[N]	Δf [mm]				
4	0,1	0,15	0,25	0,18	0,14
8	0,29	0,33	0,32	0,42	0,35
12	0,45	0,51	0,38	0,31	0,48
16	0,53	0,71	0,44	0,4	0,6
20	0,67	0,9	0,52	0,52	0,84
24	0,83	1	0,62	0,62	0,96
28	0,97	1,15	0,7	0,75	1,1
32	1,1	1,28	0,8	0,85	1,25
36	1,29	1,46	0,86	1,05	1,41
40	1,39	1,66	0,95	1,15	1,55
44	1,54	1,75	1,03	1,36	1,7
48	1,72	1,92	1,14	1,46	1,83
52	1,85	2,1	1,23	1,65	1,94
56	2,03	2,30	1,34	1,78	2,10
60			1,47	1,90	
64			1,62	2,05	
68			1,72		
F_{\max} [N]	58,00	56,00	70,00	68,00	54,00
R_{ms}[N/mm²]	34,93	35,99	36,29	37,67	36,64



Slika 44. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak MT3

Tablica 22. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak MT3

Ispitni uzorak	Jednadžba pravca
1	$F_1 = 27,588f_1 + 0,9144$
2	$F_2 = 24,974f_2 - 0,718$
3	$F_3 = 43,53f_3 - 3,407$
4	$F_4 = 30,845f_4 + 2,888$
5	$F_5 = 26,754f_5 - 1,053$

Tablica 23. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak MT3

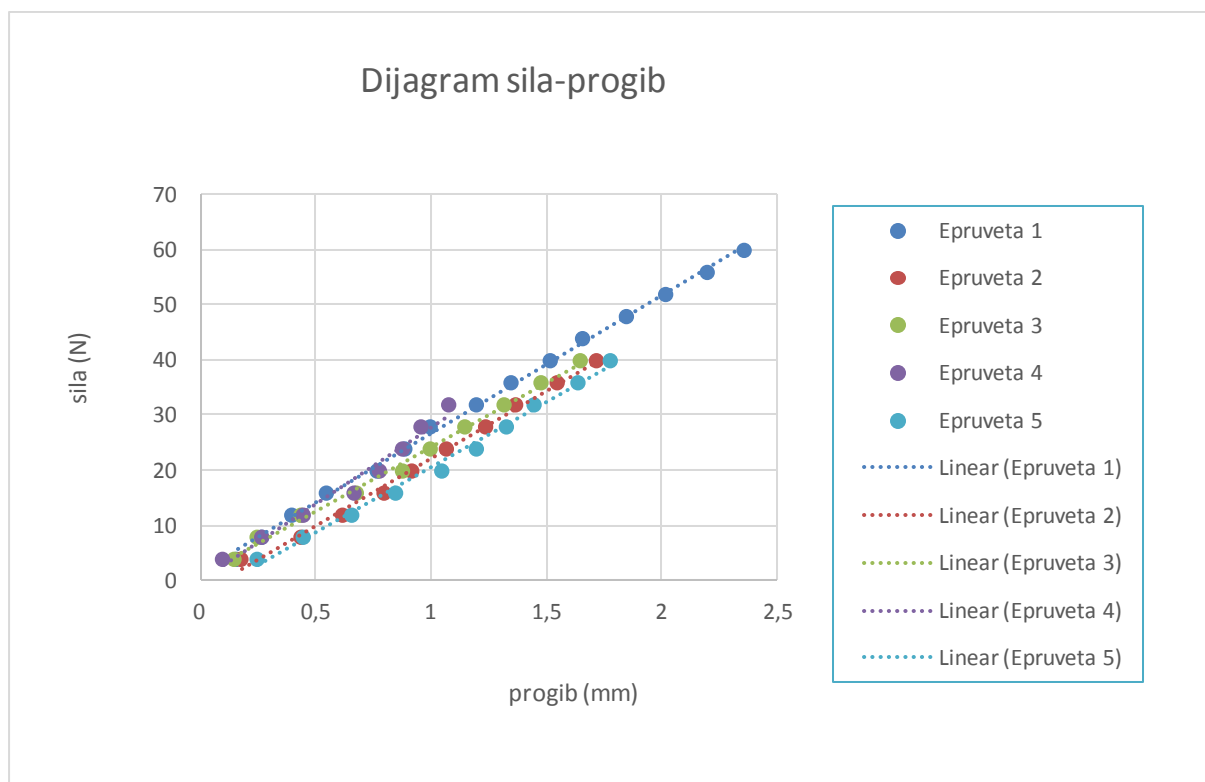
Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{max} [N]
1	4,00	10,04	27,58	64,50	2879,38	34,93	58
2	3,88	10,00	24,95	64,50	2865,12	35,99	56
3	4,32	10,00	43,53	64,50	3622,07	36,29	70
4	4,20	9,90	30,85	64,50	2821,12	37,67	68
5	3,78	9,98	26,75	64,50	3329,68	36,64	54
x	3,94	9,98	30,73	64,50	3103,47	36,30	61,20
S	0,22	0,05	7,47	0,00	355,97	1,00	7,29

U rezultatima postoje manja odstupanja zbog razlika u dimenzijama uzorka. Tanji uzorci (epruveta 2 i 5) pukli su pri manjoj prekidnoj sili, a uzorak broj 3 koji je deblji od ostalih je puknuo pri znatno većoj sili pa zbog toga postoje razlike u savojnoj čvrstoći i modulu elastičnosti. Odstupanje se može dobro vidjeti na slici 44.

UZORAK V1

Tablica 24. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak V1

	REDNI BROJ EPRUVETE				
	1	2	3	4	5
b [mm]	9,14	9,32	10,00	10,10	8,66
h [mm]	4,02	4,00	4,26	4,20	4,08
S_0 [mm²]	36,7428	37,28	42,6	42,42	35,3328
F [N]	Δf [mm]				
4	0,16	0,18	0,15	0,1	0,25
8	0,27	0,44	0,25	0,27	0,45
12	0,4	0,62	0,44	0,45	0,66
16	0,55	0,8	0,68	0,67	0,85
20	0,77	0,92	0,88	0,78	1,05
24	0,89	1,07	1	0,88	1,2
28	1	1,24	1,15	0,96	1,33
32	1,2	1,37	1,32	1,08	1,45
36	1,35	1,55	1,48	1,19	1,64
40	1,52	1,72	1,65	1,3	1,78
44	1,66		1,78	1,4	
48	1,85		1,94	1,53	
52	2,02				
56	2,20				
60	2,36				
F_{\max} [N]	66,00	40,00	50,00	54,00	44,00
R_{ms} [N/mm²]	44,10	26,48	27,19	29,92	30,13



Slika 45. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak V1

Tablica 25. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak V1

Ispitni uzorak	Jednadžba pravca
1	$F_1 = 25,08f_1 + 1,55$
2	$F_2 = 24,45f_2 - 2,23$
3	$F_3 = 23,43f_3 + 0,91$
4	$F_4 = 27,94f_4 - 0,129$
5	$F_5 = 23,711f_5 - 3,27$

Tablica 26. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak V1

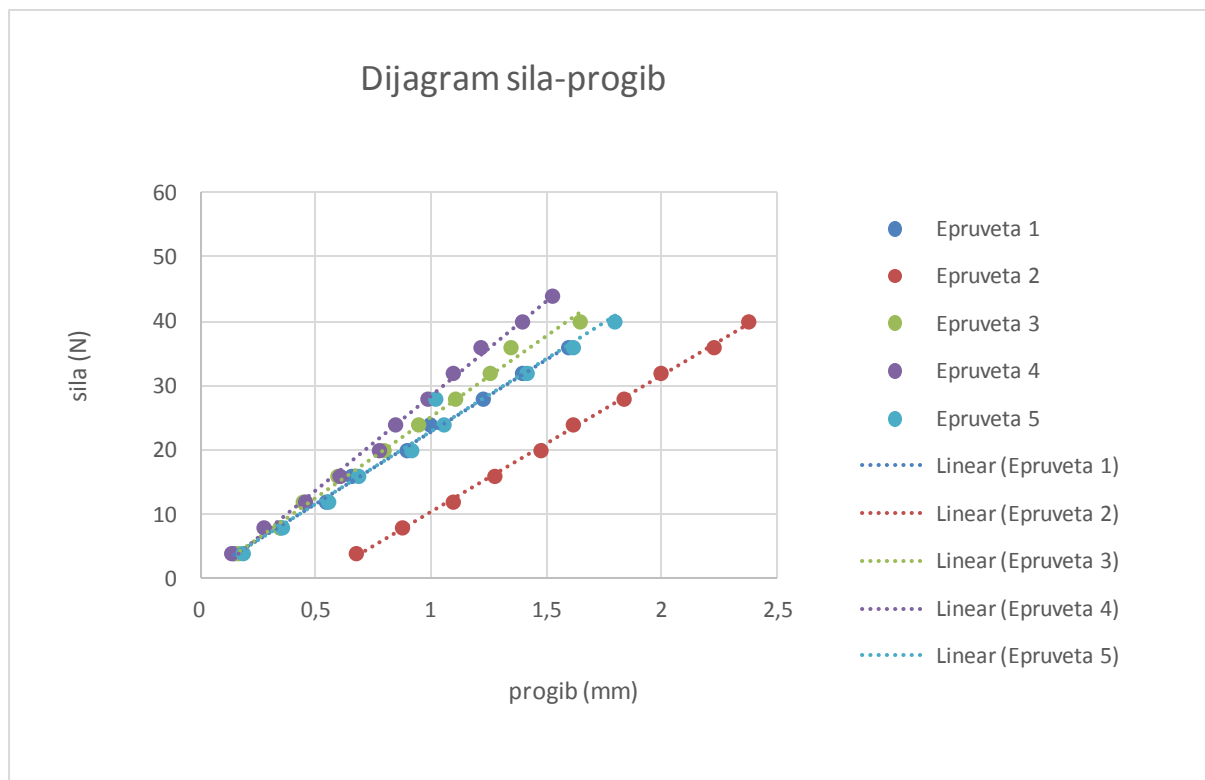
Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{max} [N]
1	4,02	9,14	25,08	65,80	3008,30	44,10	66
2	4,00	9,32	24,45	65,80	2919,45	26,48	40
3	4,26	10,00	23,43	65,80	2158,55	27,19	50
4	4,20	10,10	27,94	65,80	2659,35	29,92	54
5	4,08	8,66	23,71	65,80	2871,12	30,13	44
x	4,11	9,44	24,92	65,80	2723,35	31,56	50,80
S	0,11	0,60	1,81	0,00	340,80	7,19	10,06

Prema rezultatima koji su prikazani u dijagramu vidljivo je da su progibi gotovo jednaki, no jedan od uzoraka znatno odskače po svojoj maksimalnoj sili. Logično objašnjenje za to je da su zadnji izliveni uzorci zapravo uzorci s većim postotkom ojačala nego prvi. Razlog tome je što su se čestice nataložile na dno. Unatoč konstantnom miješanju ručnim lijevanjem to se nije moglo spriječiti.

UZORAK V2

Tablica 27. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak V2

	REDNI BROJ EPRUVETE				
	1	2	3	4	5
b [mm]	10,04	9,96	9,94	9,90	9,94
h [mm]	4,22	4,10	4,18	4,44	4,04
S_0 [mm ²]	42,3688	40,836	41,5492	43,956	40,1576
F [N]	Δf [mm]				
4	0,15	0,68	0,17	0,14	0,19
8	0,35	0,88	0,35	0,28	0,36
12	0,55	1,1	0,45	0,46	0,56
16	0,66	1,28	0,6	0,61	0,69
20	0,9	1,48	0,8	0,78	0,92
24	1	1,62	0,95	0,85	1,06
28	1,23	1,84	1,11	0,99	1,024
32	1,4	2	1,26	1,1	1,42
36	1,6	2,23	1,35	1,22	1,62
40		2,38	1,65	1,4	1,8
44				1,53	
48					
52					
56					
60					
F_{\max} [N]	40,00	42,00	42,00	44,00	44,00
R_{ms} [N/mm ²]	22,53	25,26	24,35	22,70	27,31



Slika 46. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak V2

Tablica 28. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak V2

Ispitni uzorak	Jednadžba pravca
1	$F_1 = 22,464f_1 + 0,432$
2	$F_2 = 21,21f_2 - 10,86$
3	$F_3 = 25,17f_3 + 0,122$
4	$F_4 = 29,39f_4 - 1,01$
5	$F_5 = 22,51f_5 + 0,28$

Tablica 29. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak V2

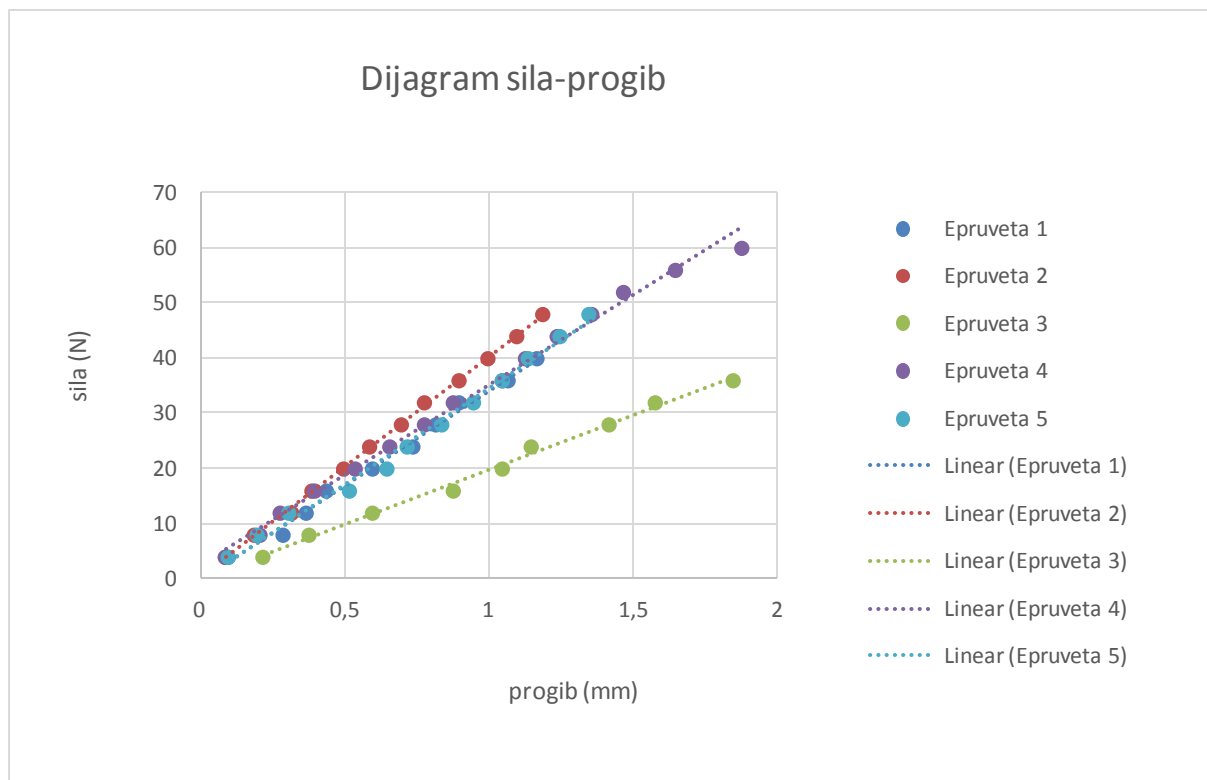
Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{max} [N]
1	4,22	10,04	22,46	67,13	2251,28	22,53	40
2	4,10	9,96	21,21	67,13	2336,79	25,26	42
3	4,18	9,94	25,17	67,13	2622,15	24,35	42
4	4,44	9,90	29,39	67,13	2565,11	22,70	44
5	4,04	9,94	22,51	67,13	2597,38	27,31	44
x	4,20	9,96	24,15	67,13	2474,54	24,43	42,40
S	0,15	0,05	3,27	0,00	168,75	1,97	1,67

Kao i u prošlom uzorku sa velikim česticama zamijećeno je da jedna epruveta znatnom odstupa, ovaj put ne odstupa prema maksimalnoj prekidnoj sili već prema iznimno velikim progibima. Moguć uzrok tome je veća koncentracija ojačala do koje je došlo zbog jednakog razloga kao i u prethodnom slučaju.

UZORAK V3

Tablica 30. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak V3

	REDNI BROJ EPRUVETE				
	1	2	3	4	5
b [mm]	9,80	10,50	9,85	10,18	10,40
h [mm]	4,00	4,60	3,90	4,02	4,32
S_0 [mm ²]	39,2	48,3	38,415	40,9236	44,928
F [N]	Δf [mm]				
4	0,1	0,09	0,22	0,09	0,1
8	0,29	0,19	0,38	0,21	0,2
12	0,37	0,32	0,6	0,28	0,31
16	0,44	0,39	0,88	0,4	0,52
20	0,6	0,5	1,05	0,54	0,65
24	0,74	0,59	1,15	0,66	0,72
28	0,82	0,7	1,42	0,78	0,84
32	0,9	0,78	1,58	0,88	0,95
36	1,07	0,9	1,85	1,05	1,05
40	1,17	1		1,13	1,14
44	1,27	1,1		1,24	1,25
48	1,4	1,19		1,36	1,35
52	1,5	1,32		1,47	1,55
56				1,65	
60				1,88	
F_{\max} [N]	58,00	54,00	40,00	64,00	62,00
R_{ms} [N/mm ²]	37,01	24,32	26,74	38,92	31,96



Slika 47. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak V3

Tablica 31. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak V3

Ispitni uzorak	Jednadžba pravca
1	$F_1 = 34,47f_1 - 0,40$
2	$F_2 = 40,047f_2 + 0,14$
3	$F_3 = 19,83f_3 - 0,124$
4	$F_4 = 32,49f_4 + 2,49$
5	$F_5 = 34,72f_5 - 0,2771$

Tablica 32. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak VT1

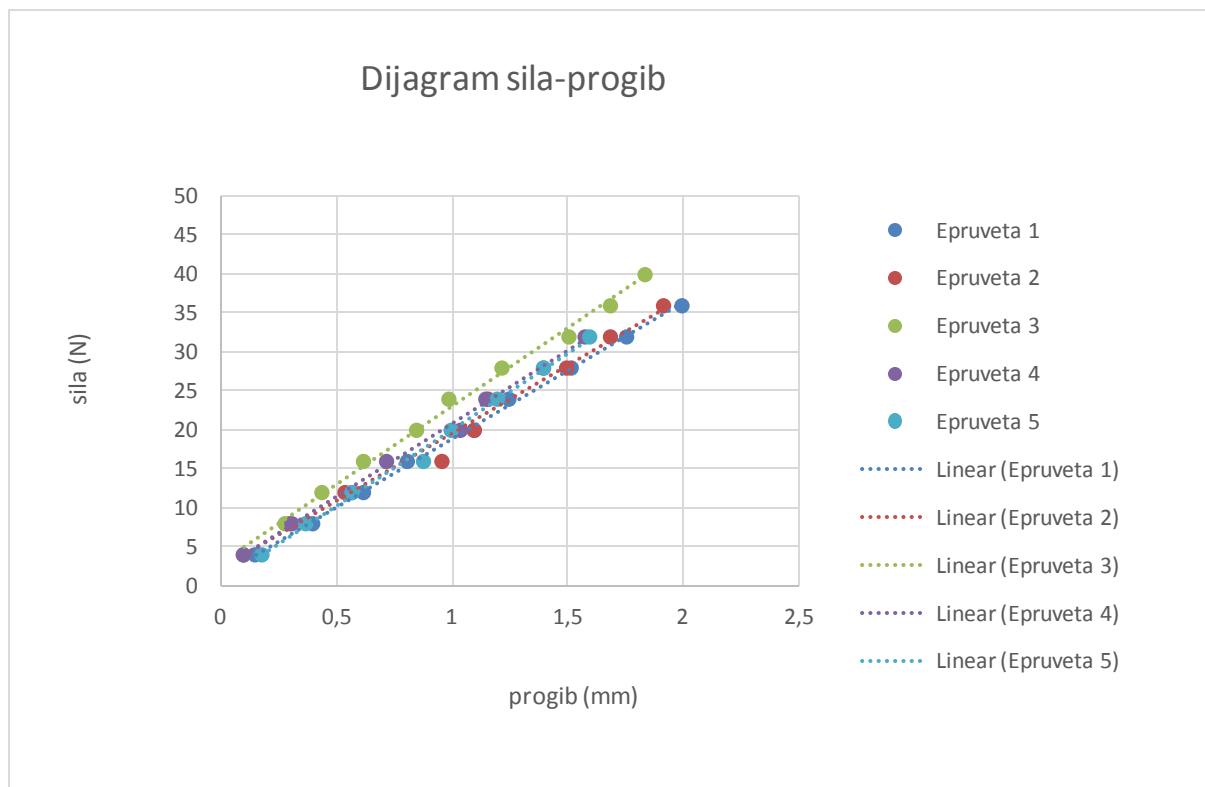
Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{max} [N]
1	4,00	9,80	34,47	66,70	4077,11	37,01	58
2	4,60	10,50	40,04	66,70	2906,36	24,32	54
3	3,90	9,84	19,83	66,70	2520,29	26,74	40
4	4,02	10,18	32,49	66,70	3644,53	38,92	64
5	4,32	10,40	34,72	66,70	3071,94	31,96	62
x	4,17	10,14	32,31	66,70	3244,05	31,79	55,60
S	0,29	0,32	7,52	0,00	616,82	6,31	9,53

Vidljivo je da ručna izrada s većim česticama nije usporediva i vjerodostojna. Velika su odstupanje u prekidnim silama, a kod progiba je vidljivo odstupanje opet samo kod jedne epruvete, za koju je moguće da je lijevanja zadnja pa da ima veći udio čestica i zbog toga i veće progibe.

UZORAK VT1

Tablica 33. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak VT1

	REDNI BROJ EPRUVETE				
	1	2	3	4	5
b [mm]	10,12	10,09	10,04	9,98	10,08
h [mm]	4,39	4,40	4,54	4,50	4,50
S_0 [mm ²]	44,4268	44,396	45,5816	44,91	45,36
F [N]	Δf [mm]				
4	0,15	0,1	0,1	0,1	0,18
8	0,4	0,3	0,28	0,31	0,37
12	0,62	0,54	0,44	0,57	0,57
16	0,81	0,96	0,62	0,72	0,88
20	1,1	1,1	0,85	1,04	1
24	1,25	1,16	0,99	1,15	1,2
28	1,52	1,5	1,22	1,4	1,4
32	1,76	1,69	1,51	1,58	1,6
36	2	1,92	1,69	1,74	
40			1,84		
44			2,05		
F_{\max} [N]	38,00	36,00	46,00	36,00	32,00
R_{ms} [N/mm ²]	20,86	19,73	24,77	19,07	16,78



Slika 48. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak VT1

Tablica 34. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak VT1

Ispitni uzorak	Jednadžba pravca
1	$F_1 = 17,466f_1 + 1,350$
2	$F_2 = 17,435f_2 + 2,041$
3	$F_3 = 20,024f_3 + 2,897$
4	$F_4 = 18,709f_4 + 1,933$
5	$F_5 = 19,56f_5 + 0,3973$

Tablica 35. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak VT1

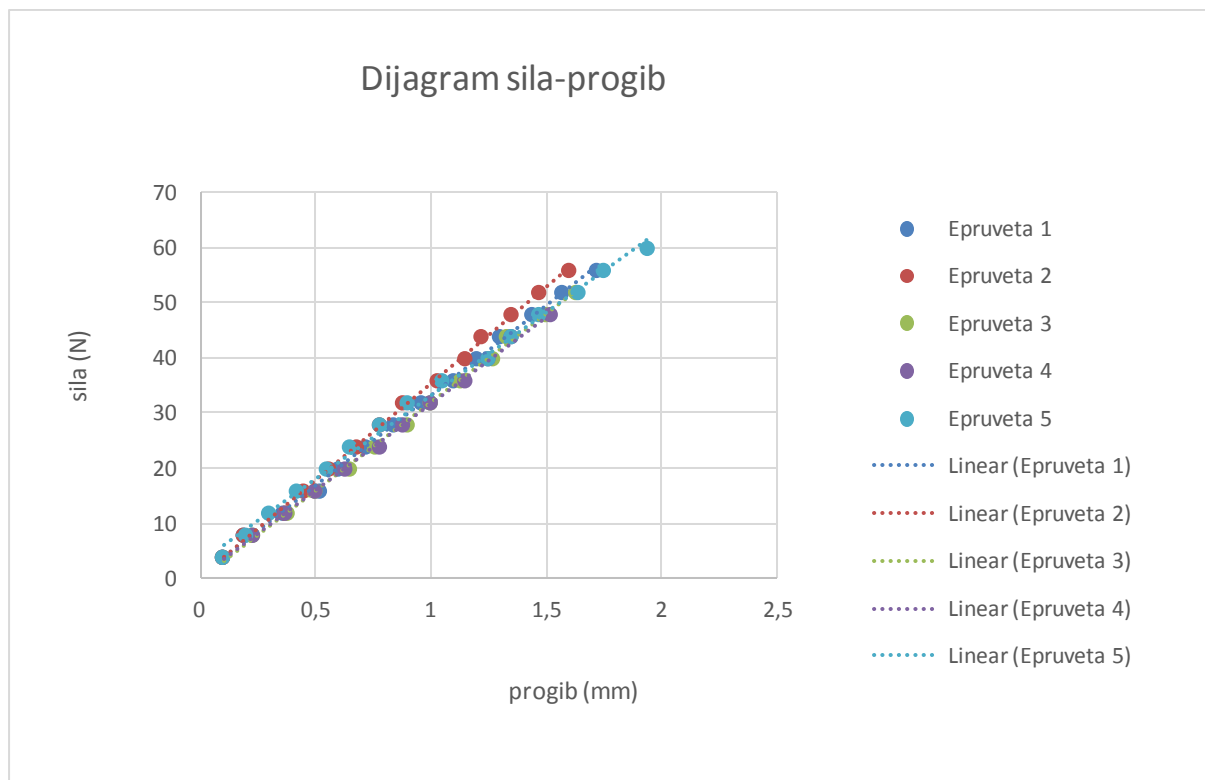
Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{max} [N]
1	4,39	10,12	17,47	71,36	1853,21	20,86	38
2	4,40	10,09	17,43	71,36	1842,27	19,73	36
3	4,45	10,04	20,02	71,36	2056,09	24,77	46
4	4,50	9,98	18,71	71,36	1869,00	19,07	36
5	4,50	10,08	19,56	71,36	1934,43	16,78	32
x	4,45	10,06	18,64	71,36	1911,00	20,24	37,60
<i>S</i>	0,05	0,05	1,18	0,00	88,64	2,94	5,18

Progibi su usporedivi, a maksimalne prekidne sile nisu što je moguće zbog taloženja sitnih čestica

UZORAK VT2

Tablica 36. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak VT2

	REDNI BROJ EPRUVETE				
	1	2	3	4	5
b [mm]	10,50	10,30	9,80	11,08	10,30
h [mm]	4,46	4,72	4,60	4,47	4,68
S_0 [mm²]	46,83	48,616	45,08	49,5276	48,204
F[N]	Δf [mm]				
4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
8	0,19	0,19	0,23	0,23	0,2
12	0,36	0,37	0,38	0,37	0,3
16	0,52	0,45	0,5	0,5	0,42
20	0,6	0,56	0,65	0,63	0,55
24	0,72	0,68	0,76	0,78	0,65
28	0,84	0,78	0,9	0,88	0,78
32	0,96	0,88	1	1	0,9
36	1,1	1,03	1,13	1,15	1,05
40	1,2	1,15	1,27	1,25	1,25
44	1,3	1,22	1,33	1,35	1,35
48	1,44	1,35	1,5	1,52	1,47
52	1,57	1,47	1,63		1,64
56	1,72	1,60			1,75
60					1,94
F_{\max} [N]	56,00	52,40	60,00	52,00	70,00
R_{ms}[N/mm²]	29,52	25,14	31,86	25,86	34,16



Slika 49. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak VT2

Tablica 37. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak VT2

Ispitni uzorak	Jednadžba pravca
1	$F_1 = 32,63f_1 + 0,584$
2	$F_2 = 35,024f_2 + 0,405$
3	$F_3 = 31,828f_3 + 0,45$
4	$F_4 = 31,456f_4 + 0,415$
5	$F_5 = 30,19f_5 + 3,11$

Tablica 38. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak VT2

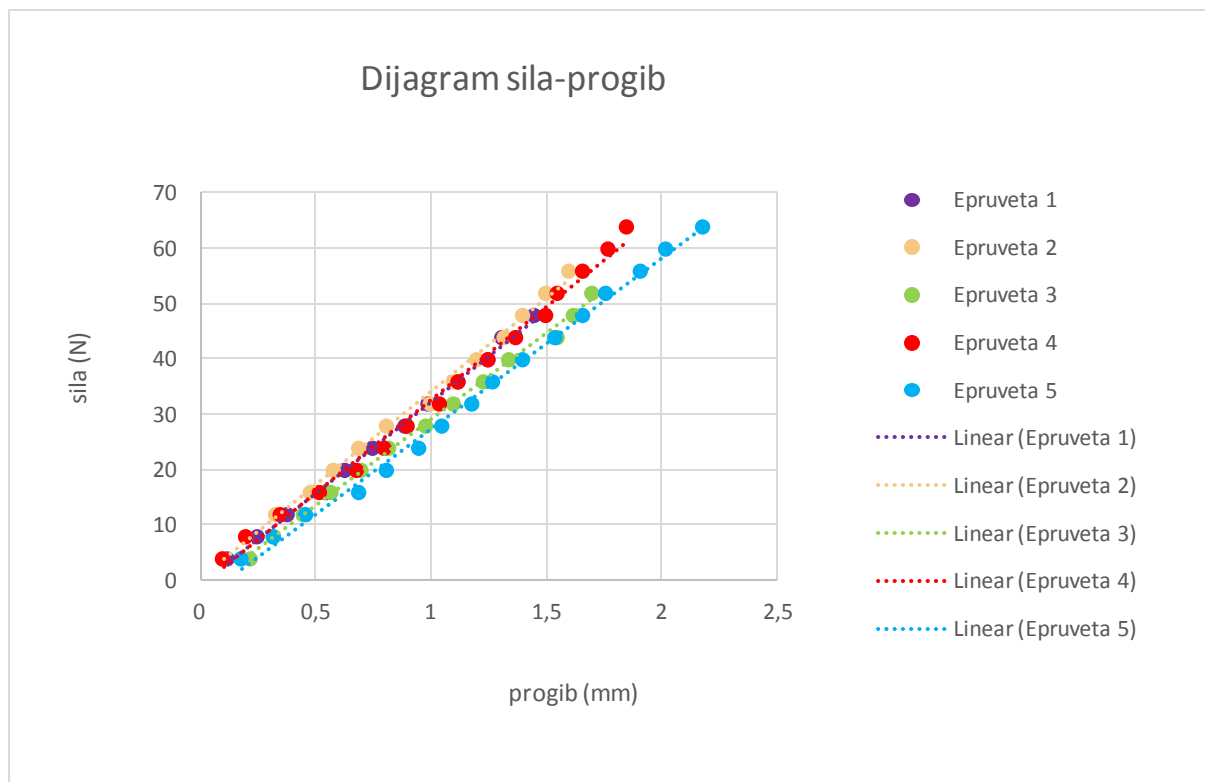
Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{max} [N]
1	4,46	10,50	32,63	73,40	3462,99	29,52	56
2	4,72	10,30	35,04	73,40	3198,37	25,14	52,4
3	4,60	9,80	31,82	73,40	3297,83	31,86	60
4	4,47	11,08	31,45	73,40	3141,86	25,86	52
5	4,68	10,30	30,19	73,40	2826,94	34,16	70
x	4,59	10,40	32,23	73,40	3185,60	29,31	58,08
S	0,12	0,46	1,80	0,00	234,66	3,85	7,40

Progibi se vrlo dobro prate i poklapaju što je vidljivo prema dijagramu sila-progib, ali u tablici je vidljivo da sile kod kojih dolazi do pucanja osciliraju. Mogući uzrok su različite dimenzije čestica i taloženje krupnijih na dno. U tim situacijama dolazi do različitih vrijednosti sila pucanja ako je uzorak okrenut na stranu s više ili manje čestica. Obzirom da mogućnost taloženja nije predviđena, prilikom ispitivanja došlo je do vidljivih oscilacija u prekidnim silama.

UZORAK VT3

Tablica 39. Progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorak VT3

	REDNI BROJ EPRUVETE				
	1	2	3	4	5
<i>b</i> [mm]	8,52	9,20	9,34	9,90	9,98
<i>h</i> [mm]	4,80	4,72	4,50	4,44	4,38
<i>S</i>₀ [mm ²]	40,896	43,424	42,03	43,956	43,7124
<i>F</i> [N]	Δf [mm]				
4	0,12	0,1	0,22	0,1	0,18
8	0,25	0,2	0,32	0,2	0,32
12	0,38	0,33	0,45	0,35	0,46
16	0,55	0,48	0,57	0,52	0,69
20	0,63	0,58	0,7	0,68	0,81
24	0,75	0,69	0,82	0,8	0,95
28	0,89	0,81	0,98	0,9	1,05
32	0,99	1	1,1	1,04	1,18
36	1,12	1,1	1,23	1,12	1,27
40	1,25	1,2	1,34	1,25	1,4
44	1,31	1,32	1,55	1,37	1,54
48	1,45	1,4	1,62	1,5	1,66
52		1,5	1,7	1,55	1,76
56		1,60		1,66	1,91
60				1,77	2,02
64				1,85	2,18
68					
<i>F</i>_{max} [N]	48,00	48,00	54,00	72,40	78,00
<i>R</i>_{ms} [N/mm ²]	26,78	25,64	31,26	40,62	44,61



Slika 50. Ovisnost progiba o opterećenju za uzorak VT3

Tablica 40. Jednadžbe aproksimiranih pravaca za uzorak VT3

Ispitni uzorak	Jednadžba pravca
1	$F_1 = 33,23f_1 - 0,833$
2	$F_2 = 33,688f_2 + 0,388$
3	$F_3 = 30,991f_3 - 2,035$
4	$F_4 = 33,731f_4 - 1,124$
5	$F_5 = 30,884f_5 - 3,408$

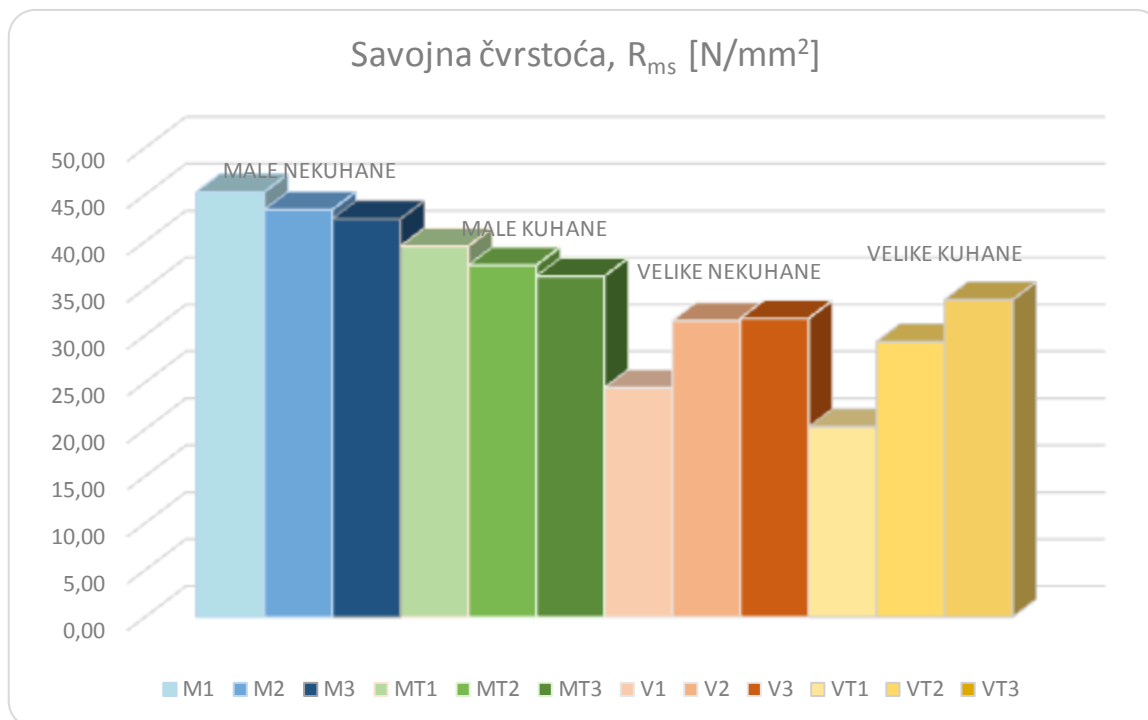
Tablica 41. Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće za uzorak VT3

Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{max} [N]
1	4,80	8,52	33,23	73,00	3429,85	26,78	48
2	4,72	9,20	33,68	73,00	3385,84	25,64	48
3	4,50	9,34	30,99	73,00	3541,28	31,26	54
4	4,44	9,90	33,73	73,00	3785,65	40,62	72,4
5	4,38	9,98	30,88	73,00	3581,70	44,61	78
x	4,57	9,39	32,50	73,00	3544,87	33,78	60,08
S	0,18	0,59	1,44	0,00	156,42	8,45	14,16

Prema progibima rezultati su vrlo usporedivi i uzorci se jednako ponašaju, međutim sile prilikom kojih je došlo doma loma epruvete osciliraju i nisu vjerodostojne.

Tablica 42. Usporedba svojstava svih uzoraka

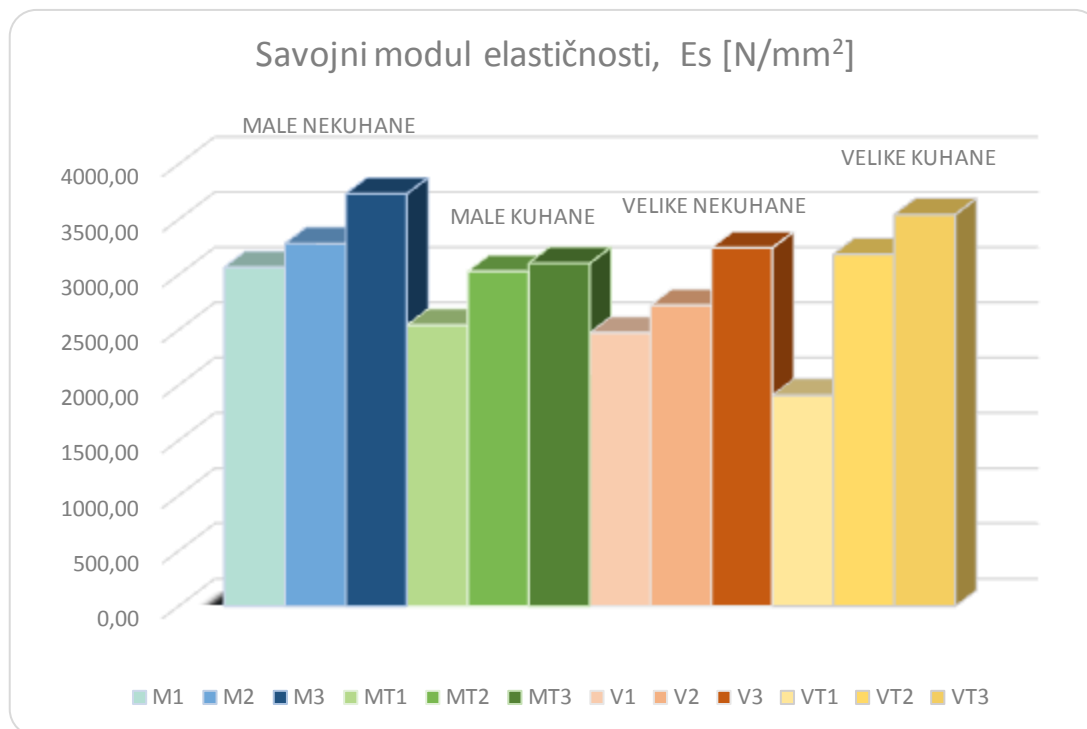
Uzorak	h [mm]	b [mm]	S_0 [mm ²]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	L [mm]	E_s [N/mm ²]	R_{ms} [N/mm ²]	F_{max} [N]
Uzorak M1	4,16	9,64	40,12	28,77	66,60	3067,07	45,26	75,20
Uzorak M2	4,07	10,06	40,98	32,11	65,15	3282,87	43,38	74,40
Uzorak M3	4,23	10,59	44,78	38,78	67,60	3733,77	42,39	79,20
Uzorak MT1	4,21	9,42	39,68	23,37	67,36	2544,73	39,51	65,20
Uzorak MT2	4,41	10,02	44,17	29,95	70,40	3031,98	37,47	69,60
Uzorak MT3	3,89	10,01	38,89	30,73	64,50	3103,47	36,30	61,20
Uzorak V1	4,20	9,96	41,78	24,15	67,13	2474,54	24,43	42,40
Uzorak V2	4,11	9,44	38,83	24,92	65,80	2723,35	31,56	50,80
Uzorak V3	4,17	10,14	42,28	32,31	66,70	3244,05	31,79	55,60
Uzorak VT1	4,45	10,06	44,76	18,64	71,36	1911,00	20,24	37,60
Uzorak VT2	4,59	10,40	47,68	32,23	73,40	3185,60	29,31	58,08
Uzorak VT3	4,57	9,39	42,88	32,50	73,00	3544,87	33,78	60,08



Slika 51. Usporedba savojnih čvrstoća

Iz slike 51 vidljivo je:

- manje čestice imaju znatno bolja svojstva nego velika
- u slučaju velikih čestica, kao i u slučaju malih čestica, kompozit s netretiranim česticama ima bolja svojstva, iznimka je jedino kod kompozita VT3
- kompozit ojačan malim česticama pokazuje da povećanjem udjela ojačala savojna čvrstoća pravilno pada, dok je kod kompozita ojačanim velikim česticama situacija takva da povećanjem udjela ojačala vrijednost savojne čvrstoće raste i to sa većim razlikama između postotaka



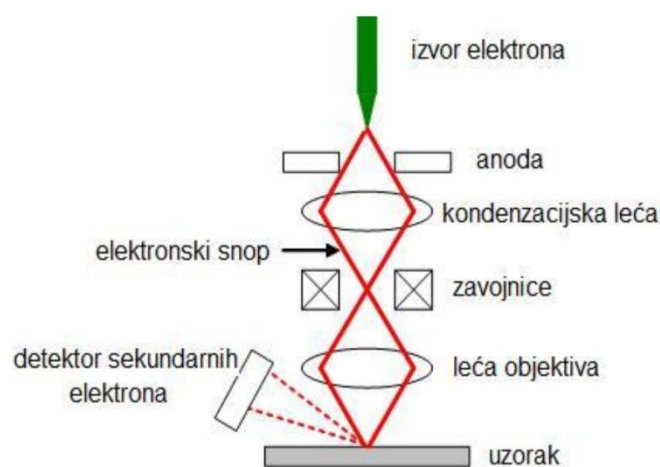
Slika 52. Usporedba savojnih modula elastičnosti

Iz slike 52. vidljivo je:

- kompozit ojačan malim česticama ima bolji savojni modul elastičnosti kada je riječ o kompozitu s netretiranim česticama, dok za kompozit ojačan tretiranim česticama ne vrijedi ta tvrdnja
- za razliku od savojne čvrstoće, savojni modul elastičnosti porastom udjela ojačala također raste kod kompozita ojačanog i s velikim i s malim česticama.

3.5.2. Snimanje mikrostrukture

Za snimanje mikrostrukture upotrijebljen je elektronski mikroskop, tj. uređaj koji koristi snop elektrona za istraživanje površine uzorka. Zahvaljujući manjoj valnoj duljini vala snopa elektrona u odnosu na valnu duljinu vidljive svjetlosti, elektronskim mikroskopom je moguće postići veća povećanja uz vrlo dobru rezoluciju u odnosu na svjetlosni mikroskop. Ovisno o tome stvara li se slika pomoću elektrona koji prolaze kroz uzorak ili pomoću elektrona koji se odbijaju od uzorka, razlikuju se transmisijski (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (SEM). Osnovni dijelovi pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM od engl. *Scanning Electron Microscope*) su izvor elektrona, niz leća koje formiraju i fokusiraju snop elektrona, komora s uzorcima, detektori, sustav za postizanje i održavanje vakuumu u koloni kroz koju prolaze elektroni te u komori s uzorcima i elektronički dijelovi za upravljanje i prikaz slike na računalu. Pojednostavljena shema elektronskog mikroskopa prikazana je na slici 53.



Slika 53. Pojednostavljeni prikaz dijelova SEM-a [41]

Kod pretražnog elektronskog mikroskopa snop elektrona postupno „pretražuje” površinu uzorka uslijed čega dolazi do interakcije elektrona iz izvora i uzorka. Dio elektrona koji iz snopa dolaze na površinu reflektira se od uzorka te se nazivaju povratno raspršeni (engl. *backscattered*) elektroni. S obzirom da broj reflektiranih elektrona ovisi o atomskim masama elemenata koji se nalaze u sastavu uzorka, slika koja se dobije pomoću povratno raspršenih

elektrona pokazuje elementne kontraste. U interakciji sa snopom elektrona, uzorak emitira sekundarne elektrone koji su niske energije tako da samo oni nastali neposredno uz površinu mogu napustiti uzorak i dospjeti do detektora. Na taj način, pomoću detektiranih sekundarnih elektrona, postiže se izvrstan prikaz topografije površine uzorka. Usto, uzorak emitira i X-zrake pomoću kojih se može analizirati kemijski sastav uzorka [42]. Uz elektronski mikroskop često se veže i energetska disperzivna spektroskopija (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Kao što je ranije spomenuto, prilikom udara snopa elektrona na uzorak, dolazi do emisije karakterističnog rendgenskog zračenja. Pomoću emitiranih X-zraka može se analizirati kemijski sastav uzorka, tj. spektar elemenata u nekoj točki ili po liniji na površini uzorka ili se može analizirati kemijski sastav jednog dijela površine [42].

Uzorke je potrebno izrezati na manje dimenzije. Izrezani su uzorci s 10 % ojačala (M2, MT2, VT2) i dva uzorka kompozita ojačana velikim tretiranim i netretiranim česticama udjela 15 % (V3 i VT3). Zbog prethodno objašnjenog načina rada elektronskog mikroskopa, uzorke je potrebno nepariti kako bi se povećala vodljivost. Neparivanje se provodi pomoću posebnog uređaja (Emitech) koji se sastoji od komore u kojoj se nalaze držači uzoraka.

Nakon postavljanja uzoraka okrenutih na stranu koja će biti gledana, neparivanjem zlatom i paladijem uzorci su spremni za SEM. Slika 54. prikazuje pokazuje izrezane uzorke postavljene na držače u trenutku neparivanja.



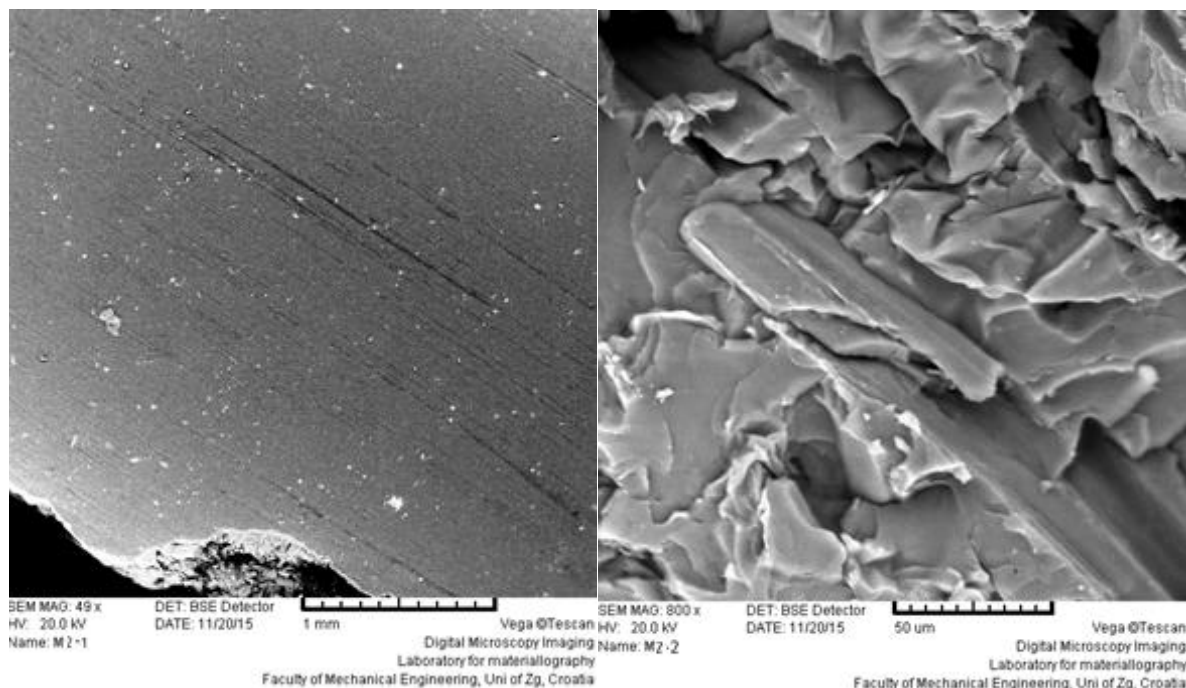
Slika 54. Naparivanje uzoraka zlatom i paladijem

Nakon neparivanja, uzorci su preneseni u prostor za promatranje unutar SEM uređaja, TESCAN VEGA 5136NM, kao što je prikazano na slici 55.



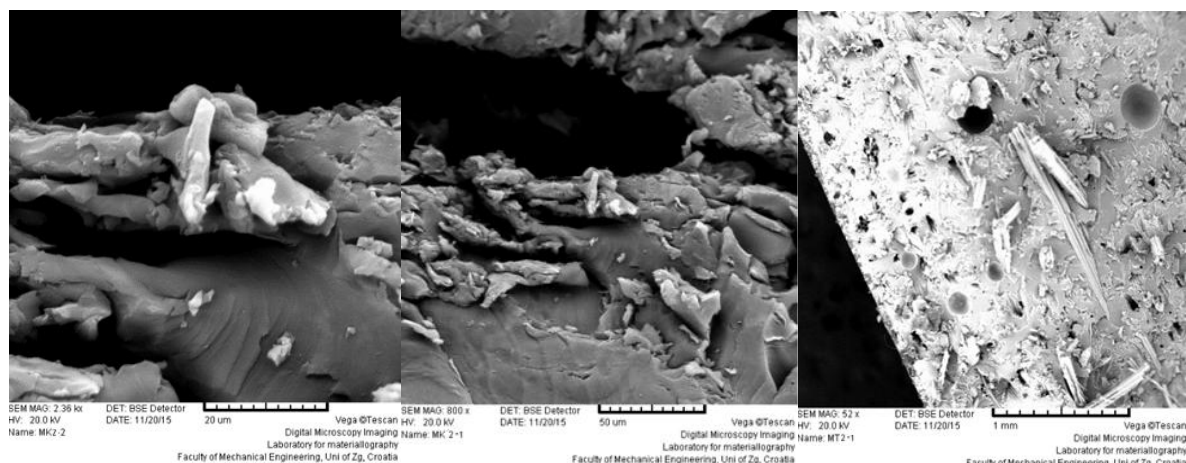
Slika 55. Uzorci spremni za promatranje

Nakon izvedenog ispitivanja pomoću računala zabilježene su slike mikrostrukture, a prikazane i analizirane slijede u nastavku.



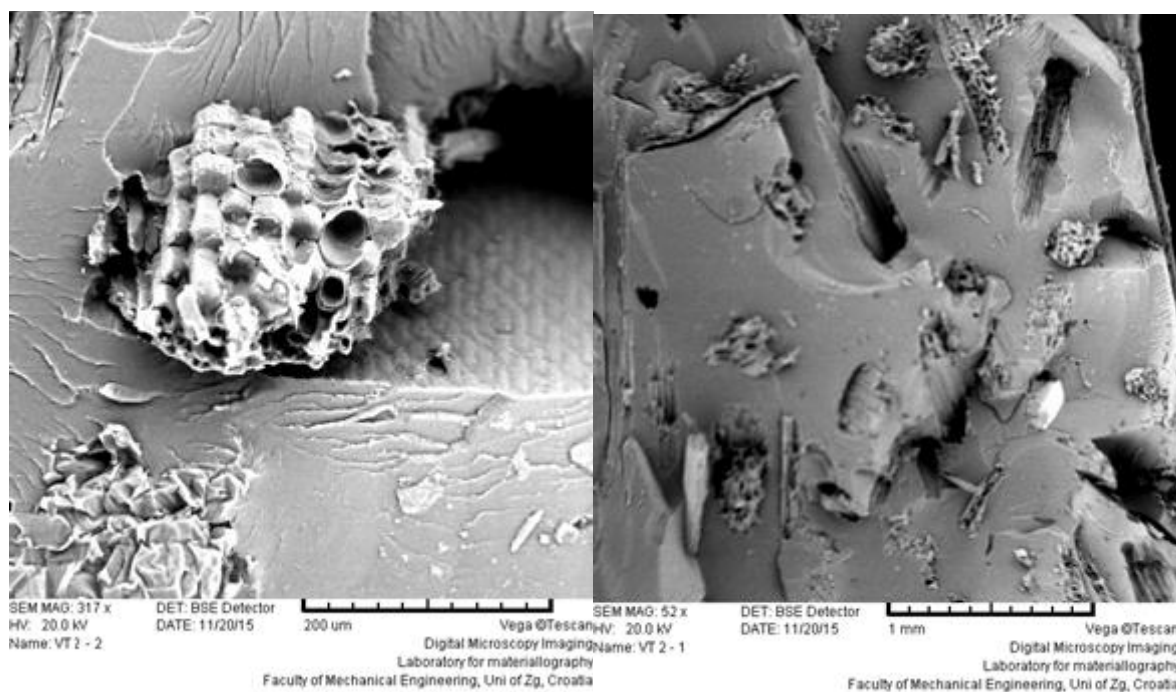
Slika 56. Mikrostruktura uzorka M2

Slika 56. prikazuje uzorak M2 povećan 800x. Na slici je vidljiva površina puknuća.



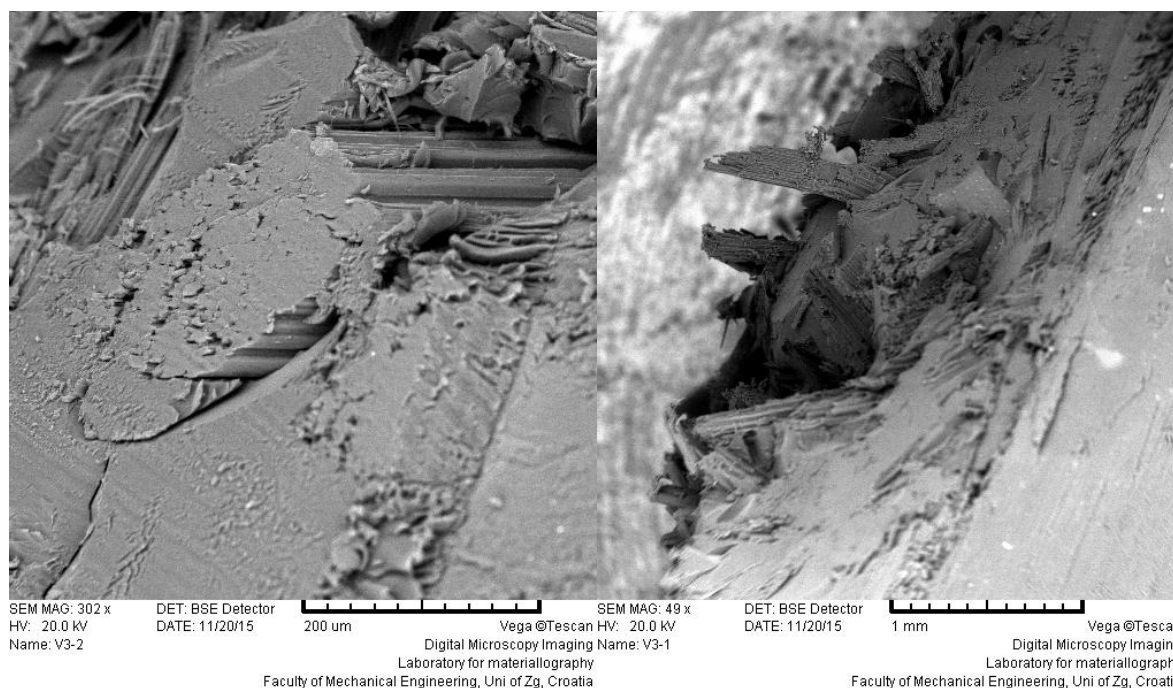
Slika 57. Mikrostruktura uzorka MT2

Slika 57. prikazuje uzorak MT2 pri povećanju 2360x, 800x i 52x. To je uzorak kompozita ojačan s 10 % tretiranih čestica. Kao što smo prije mogli zamijetiti, tretirane čestice imaju slabija svojstva od netretiranih, a na ovoj slici zamjećuju se velike uključine zraka (crno područje) vidljivo na povećanjima 2360x i 800x. Na povećanju 52x vidimo uključine zraka u obliku sivih ili crnih mjehurića.



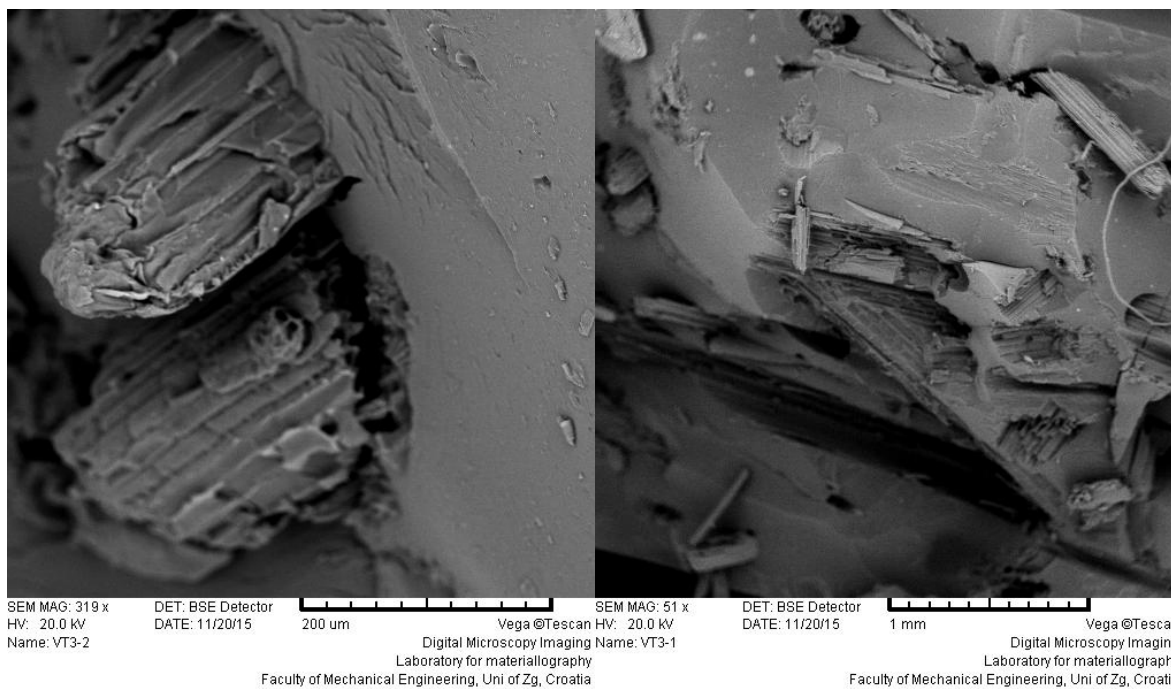
Slika 58. Mikrostruktura uzorka VT2

Slika 58. prikazuje uzorak VT2 povećan za 317x i 52x. Opet je vidljivo da kod tretiranih čestica nije tako dobra prionjivost i da smola i čestica nisu tako dobro povezane kao kod netretiranih uzoraka.



Slika 59. Mikrostruktura uzorka V3

Na slici 59. prikazane su slike uzorka V3 povećane 302x i 49x. To su kompoziti ojačani velikim netretiranim česticama i vidljivo je da je prionjivost čestice jako dobra i da između smole i ojačala nema većih uključina zraka.



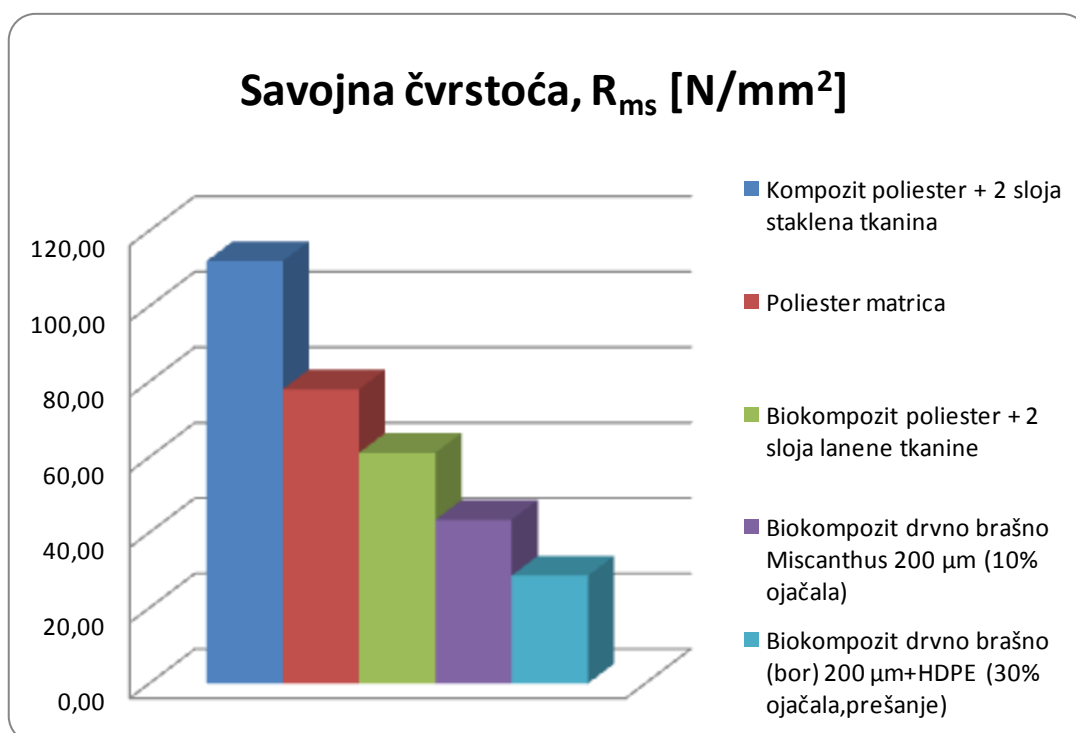
Slika 60. Mikrostruktura uzorka VT3

Slika 60. prikazuje uzorak VT3 pri povećanju 319x i 51x gdje se ponovno mogu vidjeti mjestimični uključci zraka i slabija prionjivost tretiranih čestica.

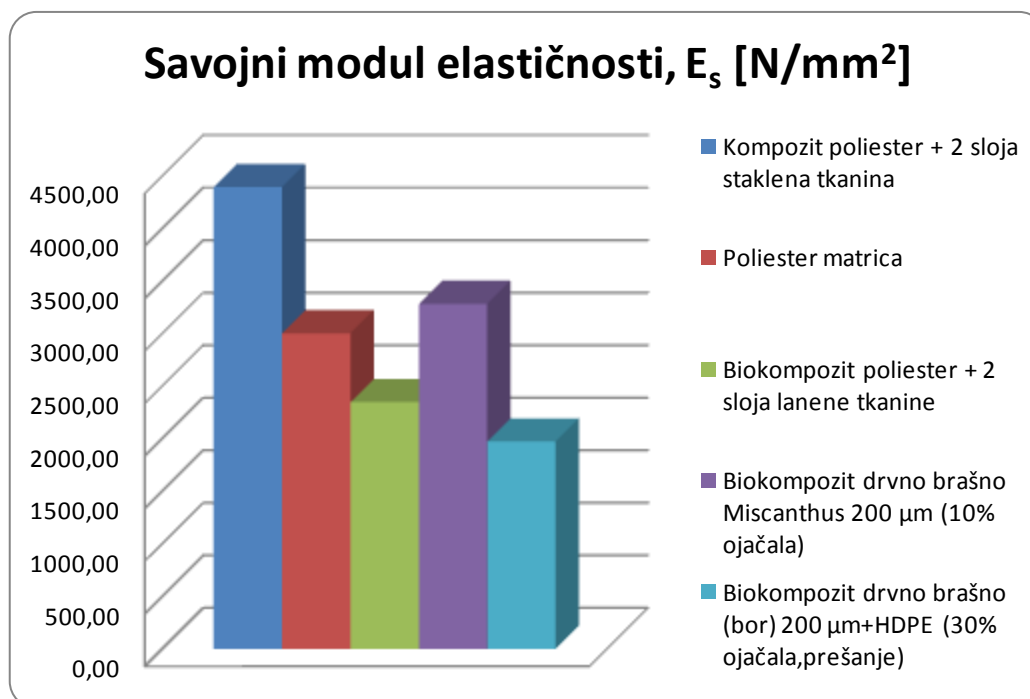
3.6. Usporedba rezultata savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti sa ostalim kompozitima

U nastavku je prikazana usporedba savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti dobivenog biokompozita ojačanog česticama miskantusa (10 % ojačala) i:

- poliesterskom matricom bez ojačala [42]
- kompozitom ojačanog s dva sloja staklene tkanine i poliester matricom [43]
- biokompozitom ojačanog s dva sloja lanene tkanine i poliester matricom [43]
- biokompozitom ojačanog drvnim česticama bora (200 μm , 30 % ojačala) i HDPE (polietilen visoke gustoće) [44]



Slika 61. Usporedba savojne čvrstoće različitih kompozita i poliesterske matrice



Slika 62. Usporedba savojnog modula elastičnosti različitih kompozita i poliesterske matrice

Iz prikazanih dijagrama moguće je zaključiti da kompozit s poliesterskom matricom i staklenim vlaknima i dalje ima najbolja svojstva, a razlog su filamentne niti za razliku od primjerice lanenih vlakana, a vidljivo bolja svojstva od kompozita ojačanog česticama ima iz razloga što su vlakna kao ojačalo sama po sebi boljih svojstava od čestica.

Svojstvo koje je važno naglasiti je savojni modul elastičnosti koji pokazuju čestice miskantusa čime nadmašuju lanena vlakna. Kompozit s drvnim česticama bora izrađen je od plastomerne matrice koja ima slabija svojstva od duromerne poliesterske matrice i zbog toga ima manju vrijednost savojnog modula elastičnosti, kao i savojne čvrstoće.

Savojni modul elastičnosti u praksi je vrlo poželjno svojstvo, a neki od primjera materijala čija je težnja postići što veću vrijednost su sendvič konstrukcije (slojeviti kompoziti sastavljeni od dvodimenzionalnih slojeva s preferiranim smjerom visoke čvrstoće) koji se koriste u raznim primjenama gdje se traži što veći otpor savijanju (zrakoplovna industrija, autoindustrija, građevinarstvo...) [46].

4. ZAKLJUČAK

Zbog ograničenih resursa nafte, ekoloških problema s kojima se susreće planet Zemlja, postoje brojne studije o prirodnim matricama i ojačalima, a i primjena biokompozita je sve šira. Za proizvodnju sintetskih ojačala potrebno je utrošiti puno više energije nego za dobivanje prirodnih ojačala pa je daljnje ispitivanje i uspoređivanje svojstava kompozita ojačanih sintetskim i prirodnim ojačalima korisno kako bi se kompoziti određene namjene mogli zamijeniti biokompozitima sličnih mehaničkih svojstava, uz smanjenje troškova proizvodnje. Zbog toga je u ovom radu prikazan kratak presjek svih važnijih prirodnih ojačala i matrica. Zbog raznolikosti biljnih i životinjskih kultura, postoji još mnogo prostora za doprinos u istraživanju prirodnih ojačala, stoga je ovaj rad baziran na istraživanju biljke *Miscanthus giganteus* kao prirodnom ojačalu. Ispitivana je razlika u savojnoj čvrstoći i savojnom modulu elastičnosti između kompozita s velikim i malim česticama, s tretiranom i netretiranom površinom prema udjelu ojačala 5 %, 10 % i 15 %. Iz istraživanja su navedeni osnovni zaključci:

- kompozit ojačan malim česticama ima bolja svojstva od onih s velikim
- kompozit ojačan česticama s tretiranom površinom imaju lošija svojstva od onih s netretiranom
- kod kompozita ojačanim malim česticama, porastom udjela ojačala savojna, čvrstoća raste, a savojni modul elastičnosti pada
- kod velikih čestica porastom udjela ojačala rastu i savojna čvrstoća i savojni modul elastičnosti

Kompozit s poliesterskom matricom ojačan česticama miskantusa svoju primjenu mogao bi naći u brojnim proizvodima koji ne zahtijevaju visoke vrijednosti mehaničkih svojstava. Estetski izgled takvog kompozita je zanimljiv, a i jednostavna je optimizacija svojstava reguliranjem udjela ojačala. Kod ručne izrade takvog materijala postoje brojne mogućnosti pogreške, kao što su uključine zraka, hrapavost površine, nepovezanost matrice i ojačala uzrokovane najčešće ljudskom greškom, stoga bi se strojnom izradom, npr. injekcijskim prešanjem postigla više ujednačena svojstva, a zbog višeg tlaka i više temperature i bolja svojstva jer bi se značajno smanjile uključine zraka. Zbog lakog uzgoja, obnavljanja zemlje sadnjom *Miscanthusa giganteusa*, njegove lake i brze prerade, ovakav materijal vrlo je

ekonomičan i zanimljiv stoga bi se istraživanja svakako trebala nastaviti i proširiti te bi takav kompozit sigurno mogao pronaći svoju primjenu, npr. u automobilskoj industriji.

LITERATURA

- [1] Tomislav Filetin, Franjo Kovačiček, Janez Indof; Svojstva i primjena materijala; Zagreb, 2002.
- [2] Dr. Sc. Gojko Marić; Kompoziti; Podloge predavanja iz kolegija Materijali II, 5.11.2015.
- [3] <https://lizciokajlo.files.wordpress.com/2012/06/raw-materials.jpg> 5.11.2015.
- [4] Maja Rujnić Sokele, Mladen Šercer, Božo Bujanić, Utjecaj recikliranja na mehanička svojstva drvno-plastomernoga kompozita, Polimeri, 25(2004)1-2: 12-19
- [5] Caslin B., Finnan, J., McCracken A. (2010). Miscanthus best practice guidelines. Belfast. Ireland
- [6] https://c1.staticflickr.com/7/6210/6133598453_20a006821a_b.jpg 10.11.2014
- [7] N. R. O'Neill, D. F. Farr, Miscanthus Blight, a new foliar disease of ornamental grasses and sugarcane incited by Leptosphaeria sp. and its anamorphic state Stagonospora sp., Plant Disease, (1996) 80: 980- 4.
- [8] <http://www.agroklub.ba/ratarstvo/miskantus-uspijeva-i-na-devastiranim-zemljistima/21337/> 10.11.2015
- [9] http://www.drumparam.at/miscanthus_e.html 11.15.2015.
- [10] <http://www.gannett-dn.com/media/IowaCity/USATODAY/2014/05/07//1399517074000-IOW -0508-Miscanthus-Farm-03.jpg> 13.11.2015.
- [11] http://www.seai.ie/Renewables/Bioenergy/Miscanthus_Best_Practice_Guide_2010.pdf 10.11.2015.
- [12] <http://zelenihr.hr/wp-content/uploads/2011/11/MISCANTHUS-X-GIGANTEUS-info.pdf> 10.11.2015.
- [13] Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, Lawrence T. Drzal, Susan E. Selke, Bruce R. Harte, and Georg Hinrichsen. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites 16.11.2014.
- [14] http://s2.pticica.com/foto/0000971273_1_0_pt9r0j.jpg 10.11.2015.
- [15] Kompoziti u automobilskoj industriji, Goran MILARDOVIĆ, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
- [16] <http://www.baltic-flax.com/wp-content/uploads/2010/12/long-flax-fibres2.jpg> Branka Andričić; Prirodni polimerni materijali; Split, 2008.
- [17] <http://www.gradjevinarstvo.rs/tekstovi/367/820/kompoziti-drvo-plastika-%E2%80%93-mogucnosti-kombinovanja-plastike-i-drвета> 10.11.2015.

- [18] <http://upload.martrus.com/AddProduct/1/a92edeb32e670c46!8.jpg> N. N. : Bioplastics, www.european-bioplastics.org, 12.11.2015.
- [19] <http://www.wpdeckingfloor.com/wp-content/uploads/2012/07/wood-plastic-composite.jpg> 12.11.2015.
- [20] http://www.producer.com/wp-content/uploads/2013/08/84_4col_MPM072811hemp_close_up_2-copy.jpg 12.11.2015.
- [21] <http://www.smartplasticsgroup.com/wp-content/uploads/2013/07/HempFibre.jpg> 12.11.2015.
- [22] <http://www.biocycle.net/wp-content/uploads/2013/05/quasar.jpg> 12.11.2015.
- [23] <http://www.emater.pa.gov.br/upload/ck/ckfinder/userfiles/images/fibra%20curau%C3%A1%20dentro.jpg> 12.11.2015.
- [24] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=59076> 12.11.2015.
- [25] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114002211> 12.11.2015.
- [26] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=65693> 12.11.2015.
- [27] <http://www.textileassociationindia.org/images/191/Page%20371-378.pdf> 12.11.2015.
- [28] Jan-Erik Johansson: Plastics – A vital enabler in an integrated resource management strategy Landfill to recovery, PlasticsEurope, 2007, Otepää, 12.11.2015.
- [29] Askeland, D. R., The Science and Engineering of Materials, PWS-KENT, Boston, 1989.
- [30] Šprajcar, M., Horvat, P., Kržan, A., Biopolimeri in bioplastika–Plastika skladna znaravo, Kemijski inštitut, Ljubljana, 2012.
- [31] <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x/full> 13.11.2015.
- [32] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/ac/Cotton_field%2C_West_Texas.jpg/1536px-Cotton_field%2C_West_Texas.jpg 13.11.2015.
- [33] <http://www.estacaovida.org.br/tag/soja/> 13.11.2015.
- [34] Frederick T. Wallenberger, Norman E. Weston; Natural Fibers, Plastics and Composites
- [35] Ristić, I., Nikolić, Lj., Cakić S., Poli(laktid): Dostignuća i perspektive, Savremene tehnologije 1 (1) (2012), str. 67-77
- [36] Askeland, D. R., The Science and Engineering of Materials, PWS-KENT, Boston, 1989.
- [37] W. Kunej: Poliesterski kompoziti, 2. Prošireno izdanje, Zagreb, 2006.
- [38] <http://www.kemosan.hr/proizvodi/poliesterske-smole-i-tkanine/poliesterska-smola-pps> 14.11.2015.
- [39] <http://www.instrukcije-poduka.com/instrukcije-iz-kemije-maseni-udio.html> 14.11.2015.

-
- [40] Franz M., Kovačiček F., Novosel M., Indof J., Inženjerski priručnik ip4, 1. svezak, ŠK, Zagreb, 1998.
- [41] www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=scanning_electron_microscope, 21.11.2015.
- [42] Meller, N.: Scanning Electron Microscope, www.cmse.ed.ac.uk/AdvMat45/SEM.pdf, 20.11.2015.
- [43] Tomislav Filetin, Gojko Marić, Napredne tehnologije materijala, FSB, Zagreb, 2013.
- [44] Ivana Vukušić, Usporedba mehaničkih svojstava kompozita ojačanih prirodnim i staklenim vlaknima, diplomski rad, FSB, Zagreb, 2014.
- [45] Ksenija Gašparić, Svojstva drvno-polimernog kompozita, diplomski rad, FSB, Zagreb, 2011.
- [46] Kirwan, Kerry, Johnson, R. M., Jacobs, D. K., Smith, G. F., Shepherd, L. and Tucker, N.. (2007) Enhancing properties of dissolution compounded *Miscanthus giganteus* reinforced polymer composite systems: Part 1. Improving flexural rigidity. *Industrial Crops and Products*, Vol.26 (No.1). 14-27.