

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mia Kovač

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. Prof. dr. sc. Suzana Jakovljević

Student:

Mia Kovač

Zagreb, 2016.

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

Zahvaljujem se svojoj mentorici Izv. Prof. dr. sc. Suzani Jakovljević na pristupačnosti i strpljenju, savjetima i pomoći pri izradi ovoga završnog rada

Mia Kovač



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne 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:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Mia Kovač** Mat. br.: 0035188676

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Karakterizacija biokompozita primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Characterization of biocomposite in application of scanning electron microscopy**

Opis zadatka:

Prirodni materijali su zadnjih godina postali sve češća tema istraživanja u raznim područjima pa tako i inženjera. Čestice biološkog porijekla ugrađene u polimernu matricu nazivaju se biokompozitni materijali.

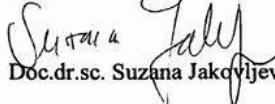
U ovom je radu potrebno:

- 1) Istražiti vrste biokompozitnih materijala.
- 2) Analizirati mikrostrukturu biokompozita primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

Zadatak zadan:

25. studenog 2015.

Zadatak zadao:


Doc.dr.sc. Suzana Jakovljević

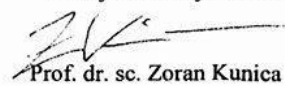
Rok predaje rada:

1. rok: 25. veljače 2016.
2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.
3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.
2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.
3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	III
UVOD	1
1. KOMPOZITI.....	2
1.1. Matrica	2
1.2. Ojačalo	4
1.2.1. Vlákna	4
1.2.2. Čestice.....	4
2. BIODOMPOZITI	5
2.1. Ojačanja	5
2.1.1. Biljna vlakna	5
2.1.1.1. Lan	6
2.1.1.2. Konoplja.....	7
2.1.1.3. Juta	7
2.1.1.4. Pamuk	8
2.1.1.5. Drvo	9
2.1.2. Životinjska vlakna.....	10
2.1.2.1. Svila	10
2.1.2.2. Vuna.....	12
2.1.2.3. Perje	12
2.2. ČESTICE	13
2.2.1. Narančina kora	13
2.2.2. Bademove ljuske	13
2.2.3. Kostí	13
2.2.4. Šećerna trska	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Materijali.....	15
3.1.1. PMMA	15
3.1.2. Školjke	16
3.2. Metode rada.....	17
3.2.1. Usitnjavanje školjaka	18
3.2.2. Prosijavanje praha školjaka.....	20
3.2.3. Izrada kompozita.....	21
3.2.4. Ispitivanje tvrdoće uzorka.....	21
3.2.5. SEM analiza mikrostrukture biokompozita	22
3.3. Rezultati i analiza.....	24
3.3.1. Rezultati ispitivanja tvrdoće	24
3.3.2. SEM analiza mikrostrukture	26
4. ZAKLJUČAK.....	30
LITERATURA.....	31

POPIS SLIKA

Slika 1 Lanena vlakna[8].....	6
Slika 2 Konoplja[9]	7
Slika 3 Vlakna jute [10]	8
Slika 4 Pamučna vlakna [12].....	9
Slika 5 Drvna vlakna [14]	10
Slika 6 Paukova svila [15].....	11
Slika 7 Vlakna vune [16].....	12
Slika 8 Vlakna perja [17]	12
Slika 9 Monomer korišten za izradu matrice	16
Slika 10 Brbavice	17
Slika 11 Uzorak školjaka nakon prvog usitnjavanja	19
Slika 12 Planetarni kuglični mlin	19
Slika 13 Uređaj za prosijavanje Retsch AS 200.....	20
Slika 14 Tvrdomjer ZWICK & Co Härteprüfgerät 3106	21
Slika 15 Napareni ispitni uzorci	22
Slika 16 SEM Tescan VEGA 5136 mm.....	23
Slika 17 Uzorak bez ojačanja uvećan 51 put (lijevo) i 1520 puta (desno).....	26
Slika 18 Uzorak sa 5 % masenog udjela ojačanja uvećan 50 puta (lijevo) i 500 puta (desno)	27
Slika 19 Uzorak sa 5% masenog udjela ojačanja uvećan 1500 puta (lijevo) i 6630 puta (desno)	27
Slika 20 Uzorak sa 10 % masenog udjela ojačanja uvećan 101 puta (lijevo) i 543 puta (desno)	28
Slika 21 Uzorak sa 15 % masenog udjela ojačanja uvećan 102 puta (lijevo) i 579 puta (desno)	28
Slika 22 Uzorak sa 15% masenog udjela ojačanja uvećan 2009 puta (lijevo) i uzorak sa 10 % masenog udjela ojačanja uvećan 1940 puta (desno)	29

POPIS TABLICA

Tablica 1 Podaci o postavkama mlina.....	19
Tablica 2 Podaci o postavkama uređaja za prosijavanje	20
Tablica 3 Rezultati mjerenja tvrdoće kompozita.....	24
Tablica 4 Tvrdoća u ovisnosti o vremenskom trajanju	25

UVOD

U današnje vrijeme kompoziti su postali jako važan materijal za razne svrhe. Zahtjevi za kompozitima stalno rastu, čak im se daje i veća prednost nad ostalim vrstama materijala. Glavni razlog tome je njihova cijena i visoka pristupačnost sirovinama, a uz to svojstva se mogu mijenjati ovisno o željenoj svrsi kompozita.

Industrija se u zadnje vrijeme sve više okreće ekološkim i obnovljivim izvorima sirovina. Proizvodnja sirovina, materijala i proizvoda, njihova uporaba i odlaganje imaju značajan gospodarski i ekološki utjecaj. Prirodni materijali u zadnje vrijeme postaju popularni u proizvodnji kompozita i sve više zamjenjuju sintetske materijale. Iskoristivost prirodnih materijala ne samo da je velika zbog obnovljivih izvora, nego i zbog mogućnosti recikliranja. Škart u drugim vrstama industrije, koja se bavi obradom prirodnih materijala, bio bi skoro u potpunosti iskorišten, a samim iskorištavanjem škarta za proizvodnju cijene materijala su niže. Zbog toga je njihova primjena u kompozitima od izuzetne važnosti. Kako bi se osigurala trajna opskrba prirodnim vlaknima i matricama, nužno je poticati razvoj poljoprivredne proizvodnje i zdravih ekosustava.

1. KOMPOZITI

Kompozit je nehomogeni materijal sastavljen od dva ili više materijala različitih svojstava, s jasnom granicom među njima, s ciljem dobivanja materijala posebnih svojstava koja nema nijedna komponenta sama za sebe. Kombinacijom materijala moguće je poboljšati svojstva kao što su tvrdoća, krutost, čvrstoća, kemijska postojanost, vodljivost ili postojanost na visokim temperaturama. Komponente se međusobno ne miješaju niti rastvaraju stoga se materijal sastoji od dvije ili više faza. Obično se sastoji od dvije faze: matrice ili veziva, koja je kontinuirana, i ojačanja koje je dispergirano unutar matrice. Kompoziti se najčešće dijele prema materijalu matrice i obliku ojačala.

Podjela kompozita prema materijalu matrice:

- Metalni kompoziti – MMC (eng. metal matrix composites)
- Keramički kompoziti – CMC (eng. ceramic matrix composites)
- Polimerni kompoziti – PMC (eng. polymer matrix composites)

Podjela kompozita prema obliku ojačala:

- Kompoziti ojačani česticama
- Kompoziti ojačani vlaknima
- Strukturni kompoziti: - slojeviti kompoziti

- sendvič konstrukcije [1]

Osim navedenih podjela postoje još i hibridni kompoziti, kompoziti koji su ojačani sa više vrsta vlakana čime se dobivaju znatno bolja svojstva i biokompoziti o kojima će biti više rečeno u narednim poglavljima.

1.1. Matrica

Funkcija matrice je da drži ojačanja u željenom položaju radi pravilne raspodjele naprezanja, te ih izolira jedna od drugih. Služi kao zaštita ojačanja od vanjskih utjecaja, a duktilna matrica sprječava nastajanje i propagaciju pukotina. U usporedbi s ojačanjem matrica ima manju tvrdoću od ojačanja ali povećava čvrstoću kompozita. [2]

Matrica ne smije kemijski reagirati s vlaknom i mora dobro prijanjati. Svojstva matrice izrazito su važna za određivanje uzdužne tlačne čvrstoće, poprečne vlačne čvrstoće i

međuslojne posmične čvrstoće. Svojstva matrice najčešće određuju i svojstva kompozita, kao i ograničenja u primjeni. U slučaju izloženosti kompozita kemijskim ili utjecajima okoline, matrica je prva izložena smanjenju mehaničkih svojstava, te njena svojstva značajno određuju ponašanje kompozita. Jako je bitno fizičko svojstvo, temperatura prelaska u čvrsto stanje (engl. glass transition temperature - GTT) koja predstavlja točku prijelaza iz viskoznog u čvrsto stanje matrice. Ova temperatura bitno određuje konačna svojstva matrice. Naime, pri upotrebi iznad GTT, svojstva matrice znatno se snižavaju. Vlaga u kompozitu, ponajviše matrici, znatno snižava GTT. Tehnologija izrade kompozita znatno utiče na njegova svojstva, jer mora osigurati dobru vezu vlakna i matrice kao i minimalan udio šupljina ili pukotina u kompozitu.

Vrste polimera koje se uglavnom koriste kao matrice su duromeri i plastomeri. Duromeri su polimeri koji se najčešće koriste u proizvodnji kompozita zbog relativno niže cijene, niskih proizvodnih temperatura, niske viskoznosti pri proizvodnji. Za kompozite visokih mehaničkih svojstava najčešće su korištene epoksidne smole zbog lakog korištenja, niskih cijena, zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava, dobre kemijske postojanosti, pa i zadržavanja dobrih mehaničkih svojstava i dimenzija pri povišenoj temperaturi i vlazi. Dobro reagiraju (ostvaruju dobru adheziju) s većinom vrsta vlakana. Za razliku od njih, plastomeri imaju svojstvo da se pri hlađenju stvrdnjavaju, ali se pri ponovnom zagrijavanju razmekšavaju te ih je moguće ponovno oblikovati. Ovo omogućuje popravljavanje dijelova koji su izrađeni od ovih kompozita, kao i njihovo djelomično recikliranje. Nadalje, kod plastomera je moguća određena kristaliničnost, dok su duromeri isključivo amorfni. Kristaliničnost je uzrokovana usmjerenošću lanaca. Oni dijelovi polimera (ili oni polimeri) koji su kristalinični imaju veću gustoću, ali i bolja mehanička svojstva i otpornost utjecaju otapala (što je uzrokovana smanjenom molekularnom aktivnošću, odnosno većom uređenošću molekula). Iako su polimeri dominantni kao materijali matrice, u velikoj mjeri se koriste još i metali (engl. Metal Matrix Composites - MMC), također i keramika. Kompoziti s metalnom matricom se odlikuju veoma dobrim mehaničkim svojstvima. Za matricu se koriste laki metali, kao i aluminij i njegove legure, magnezij, titanske legure i drugi. Osnovni problem pri proizvodnji je kemijska (ne)kompatibilnost metalne matrice i vlakna zbog kemijskih reakcija među njima, što i sužava broj kombinacije vlakana i matrica koje je moguće kombinirati. Zato su se za ojačavanje metalnih matrica najbolje pokazali SiC, Al₂O₃. Korištenje ugljičnih vlakana je vrlo ograničeno, obično na aluminijske i magnezijske matrice, ako je izloženost visokim temperaturama minimalna. [3]

1.2. Ojačalo

Ojačalo služi za poboljšanje mehaničkih svojstava kompozita. Različitim ojačanjima dobiju se drugačija svojstva.

1.2.1. *Vlakna*

Vlakna se dijele na tri skupine: viskere, vlakna i žice. Vlaknima ojačani kompoziti imaju izrazito poboljšanu čvrstoću, žilavost i krutost, te imaju povećan omjer čvrstoća/gustoća.

Viskeri su jako mali monokristali koji imaju ekstremno veliki omjer duljine i promjera. Najčvršći su poznati materijal jer zbog malih dimenzija je veliki udio pravilne kristalne građe, pa gotovo nema mogućnosti tečenja, što vodi do izuzetno visoke čvrstoće. Glavni nedostaci su im cijena i otežana ugradba u matricu. [1]

Vlakna su polikristalne ili amorfne strukture i imaju mali promjer. Vlakna su najčešće korišteno ojačalo, a svojstva njima ojačanog kompozita proizlaze iz tipa vlakana, načina njihovog slaganja u strukture, broju vrsta kao i o međusobnoj orijentaciji vlakana.[4]

Žice su relativno velikog promjera, te se primjenjuju pri npr. radijalnom čeličnom ojačavanju (armiranju) automobilskih guma. [1]

1.2.2. *Čestice*

Ojačanje česticama se obično koristi kod kompozita s polimernom matricom. Obzirom na veličinu čestica i način na koje utječu na svojstva dijele se na disperzije i velike čestice. Disperzije su čestice promjera od 10 do 250 nm i njihova količina u materijalu je do 15%. Djeluju kao ojačanje jer sprječavaju gibanje dislokacija. Velike čestice su veličine veće od 0.1 μm i njihov udio u kompozitu je veći od 15%. Velike čestice ne djeluju izravno na sprječavanje gibanja dislokacija te se koriste kod kompozita od kojih se ne traži izražena čvrstoća. [1]

2. BIOKOMPOZITI

Biokompoziti su kompozitni materijali koji sadrži jednu ili više faza biološkog podrijetla. Ojačanje može biti načinjeno od biljnih vlakana kao što su pamuk, lan, konoplja i slično ili vlakana recikliranog drva ili starog papira ili čak nusproizvodi od prehrambenih usjeva. Matrice mogu biti polimerne, idealno je ako su derivirane iz obnovljivih izvora kao što su biljna ulja ili škrob. Najčešće su korišteni, naftno derivirani ili reciklirani, termoplasti kao što su polietilen, polipropilen, polistiren i polivinil klorid, ili derivirani termoplasti poput nezasićenih poliestera, fenol formaldehida, izocijanata i epoksida. [5]

2.1. Ojačanja

Prirodna ojačala se mogu podijeliti s obzirom na porijeklo:

- Biljna
- Životinjska
- Mineralna

Glavna strukturna komponenta svih biljnih vlakana je celuloza, dok su životinjska vlakna proteinska. Mineralna vlakna su se prije pretjerano koristila, no otkriveno je da su štetna za ljudsko zdravlje pa se danas izbjegavaju i u mnogim je zemljama zabranjeno njihovo korištenje. Visoke vrijednosti čvrstoće i krutosti je moguće dobiti iz biljnih vlakana, za razliku od životinjskih. Jedina iznimka je svila, koja iako daje visoku čvrstoću daje jako malu krutost. [6]

2.1.1. Biljna vlakna

Biljna vlakna mogu biti u obliku niti (pamuk, kapok), tvrdih vlakana (kokosova vlakna, sisal) i snopova vlakana (lan, konoplja, juta). Najvažnija kemijska struktura biljnih vlakana je lignoceluloza (celuloza, hemiceluloza i lignin) čija količina se razlikuje u svakoj biljci i o njoj ovise fizikalna svojstva vlakna. Lignocelulozaje nejednoliko raspoređena u biljnoj stanici stoga je teško znati sastav i svojstva vlakna što je jedan od problema biljnih vlakana. Na svojstva vlakana utječu mnogi faktori kao: geografska lokacija biljke, zrelost, veličina, kemijski sastav, dio biljke od kuda je vlakno uzeto itd. Biljna vlakna su ujedno i hidrofilna i sadrže visoki udio vlage što dodatno utječe na mehanička svojstva.

Biljna vlakna su znatno jeftinija u usporedbi s sintetičkim vlaknima kao što su ugljik, čelik i staklo. Omjer svojstava i cijene je znatno veći od sintetičkih materijala kojima će cijena, zbog pada dostupnosti u budućnosti, zasigurno rasti. Stoga se očekuje porast proizvodnje sirovina za prirodna vlakna. [6]

2.1.1.1. Lan

Lan (lat. *Linum usitatissimum*) je prehrambena i tekstilna biljka, danas pretežno korištena za proizvodnju vlakana i lanenog ulja. Duga vlakna visoke kakvoće se obično koriste za proizvodnju tekstila, a njegova niskokvalitetna vlakna se koriste kao ojačanje u kompozitima. Koristi se kao ojačalo zbog visokog sadržaja celuloze i visokog stupnja kristalichnosti što ga čini čvrstim i krutim. Kompoziti ojačani ovim vlaknima imaju dobra tlačna svojstva, dostupni su i proučavaju se u velikoj mjeri. [6] Proizvodnja započinje močenjem stabljika 3-6 tjedana radi lakšeg odvajanja i dobivanja finijih vlakana. Nakon sušenja razbija se drvenasti dio, koji dalje može ići u proizvodnju cigli ili za korištenje u stočarstvu, a vlakna idu na naknadu obradu. Na proizvodnju lanenih vlakana otpada 36% usjeva od 5600 kg/ha.[7]



Slika 1 Lanena vlakna[8]

2.1.1.2. Konoplja

Konoplja (lat. *Cannabis sativa*) je biljka od koje se proizvode vlakna, ulje i sjeme, uglavnom u Kini i Francuskoj. Proizvodi se za razne upotrebe: tekstil, papir, kompozitna vlakna, ulje, vosak, smola, biogorivo itd. Prosječna debljina snopa vlakana je 25 μ m a duljina 25mm. Sadrži oko 70% celuloze. Konopljom ojačani kompoziti koriste se za proizvodnju automobilskih dijelova. [6] Proizvodi se na isti način kao i lan ali je vrijeme močenja duže zbog deblje stabljike.[7]



Slika 2 Konoplja[9]

2.1.1.3. Juta

Juta (lat. *Corchorus capsularis* i *Corchorus olitorius*) se pretežno uzgaja zbog svojih vlakana i najvažnije je prirodno vlakno poslije pamuka. Sadrži između 61%-71.5% celuloze. Zbog lake dostupnosti kompoziti od jute su postali popularna ojačanja u njemačkoj automobilskoj

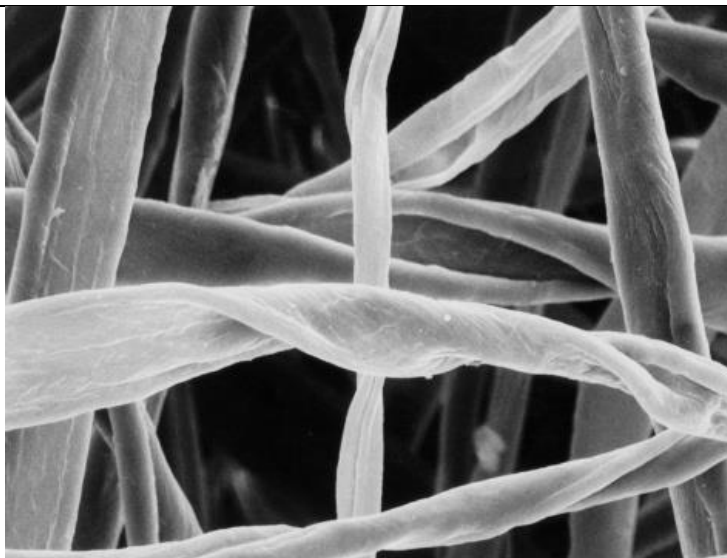
industriji. Jedno je od najistraživanijih vlakana u epoksidnim, PLA, poliester amidskim,, fenolnim kompozitima. [6]



Slika 3 Vlakna jute [10]

2.1.1.4. Pamuk

Pamuk (lat. *Gossypium*) najpoznatije je prirodno vlakno. Prvenstveno se koristi za tekstil. Uzgaja uglavnom u SAD-u, Indiji, Pakistanu, Brazilu i Egiptu, Turskoj, Rusiji. Duljina vlakana je 2-5 cm, a promjer 5-20 mm. Nakon sijanja pamuku je potrebno 3-4 mjeseca da procvjeta, a nakon cvjetanja od samo 10 sati, treba 2-3 mjeseca da sjeme sazrije. Jednu trećinu mase čine pamučna vlakna, a ostatak sjeme. Branje se obavlja ručno ili strojno, a zatim se pamuk odvaja od sjemena i dalje obrađuje. Ručno obrani pamuk je čistiji od strojno obranog pamuka. Jedna biljka daje 125-500, a izuzetno do 1250 g pamuka. Sadrži 82.7% celuloze i 5.7% hemiceluloze što ga čini najčistijim izvorom celuloze. Zbog visokog udjela celuloze hidrofilitnost mu je velika. Svojstva pamučnog vlakna mijenjaju ukoliko se obradi koncentriranom vodenom otopinom natrijeve lužine pri 18°C. Naime, povećanjem broja hidroksilnih skupina mijenja se kristalna struktura: poboljšava se čvrstoća, površinska svojstva i podložnost bojenju. Postupak se naziva mercerizacija.[11]



Slika 4 Pamučna vlakna [12]

2.1.1.5. Drvo

Drvo se dijeli na dvije vrste ojačanja meko drvo (golosjemenjače) i tvrdo drvo (kritosjemenjače). Brzina rasta mekog drva je brža i češće je korišten za izradu kompozita od tvrdog drva.

Svojstva drvnog brašna i/ili drvnih vlakana u mnogočemu su drugačija od svojstava cjelovitog drva od kojega su izrađeni. Sam postupak proizvodnje, koji se gotovo uvijek provodi pri povišenom tlaku i/ili temperaturi, mijenja kemijska svojstva površine drva, njegovu gustoću, sadržaj vode, a djelomično utječe i na higroskopnost drvene tvari. Primjerice, drvena vlakna dobivena termomehaničkim putem imaju površinu zasićenu ligninom, dok ona proizvedena kemijskim putem imaju površinu bogatu ugljikohidratima. Osim kemijskih promjena na drvo pirolitički djeluje i povišena temperatura, mijenjajući time toplinska svojstva drvnih vlakana i brašna. vrijednosti sila i jednake su distribucije.

Osim dimenzija čestica drvnog punila, na konačne iznose savojne i rastezne čvrstoće, te savojnog i rasteznog modula WPC-a, utječe i postotni udio drva u strukturi kompozita. Promatranjem iznosa rastezne čvrstoće i rasteznog modula drvnog punila (vlakana i brašna) u odnosu prema matrici, s povećanjem udjela punila sa 20 na 40 % navedeni modul se povećava. Povećanjem udjela drvnog brašna sa 40 na 50 % rastezna čvrstoća može i smanjiti, uz minimalan porast rasteznog modula. Drvno brašno je punilo koje samo djelomično utječe na čvrstoću kompozita, dok se drvena vlakna mogu upotrebljavati ne samo kao punilo, već kao strukturni elementi čijim se dodatkom kompozitu povećavaju čvrstoća i krutost. [13]



Slika 5 Drvna vlakna [14]

2.1.2. Životinjska vlakna

Životinjska vlakna kao što su svila, vuna, dlaka, perje itd. su drugi važan izvor prirodnih vlakana poslije biljnih. Životinjska vlakna su skuplja od biljnih i pristupačnost im je manja što ih čini skupljima za upotrebu. Ovakvi kompoziti bi se mogli koristiti za biomedicinsku upotrebu. Svila i vuna se već koriste za mnoge svrhe u tekstilnoj industriji i bilo bi ih skupo koristiti za proizvodnju kompozita, ali zato pileće perje, koje je otpad u prehrambenoj industriji, bi se moglo koristiti kao ojačalo. Kao i kod biljnih vlakana, svojstva životinjskih vlakana se razlikuju, što može predstavljati problem. Ova vlakna još nisu dovoljno istraživana za razliku od biljnih. [6]

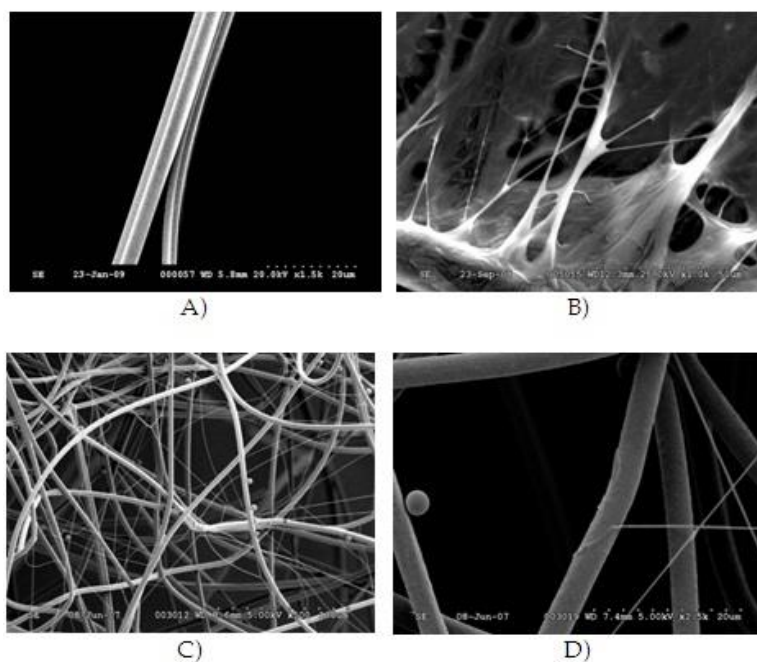
2.1.2.1. Svila

Svila se dobiva iz različitih izvora i njena svojstva ovisno o njima mogu varirati. Neke vrste insekata i ličinke većine vrsta leptira tijekom preobrazbe proizvode svilu, kao i neke vrste paukova. Svila proizvedena od dudova svilca i paukova svila su najviše istraživane i korištene. Svila ima veliki potencijal zahvaljujući izvanrednim svojstvima i strukturi.

Svila od dudovog svilca ima dvije važne komponente vlakno i sericin. Sericin se nalazi na vlaknu, te se u proizvodnji skida s vlakna i koristi se za kozmetiku i u zdravstvene svrhe, dok vlakno ima razne svrhe. Vlakna su izdržljiva pri niskim i visokim temperaturama., otporna su na mnoge kemikalije, netopiva su u većini alkohola i acetona, otporna su na blage kiseline i apsorbiraju manje vode. Vlačna čvrstoća svile je veća od većine biljnih vlakana. Njome su se ojačali razne vrste HDPE (polietilena visoke gustoće), LDPE (polietilena niske gustoće) i prirodna guma. Ima dobru biokompatibilnost, podržava proliferaciju stanica i ima mehaničku stabilnost, pa se stoga koristi u tkivnom inženjerstvu.

Paukova svila je stabilna na višim temperaturama i vlačna čvrstoća im je veća od poliamidnih vlakana. Čvrstoćom se može usporediti s nekim sintetičkim vlaknima. Vlačna čvrstoća mu je kao kod čelika visoke čvrstoće, s mnogo manjom gustoćom i većom istezljivošću što čini ovo vlakno jedinstvenim. No najveći nedostatak ovog vlakna je što se ne može proizvoditi u velikim količinama.

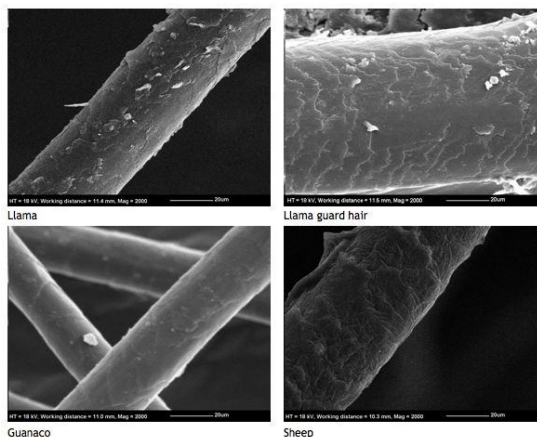
Iako svila ima odlična svojstva kao kompozitno ojačanje, visoka cijena i niska dostupnost to onemogućuju.[6]



Slika 6 A)Paukova svila B) Pričvrtni diskovi C) ovojnica jaja D) uvećana ovojnica jaja [15]

2.1.2.2. Vuna

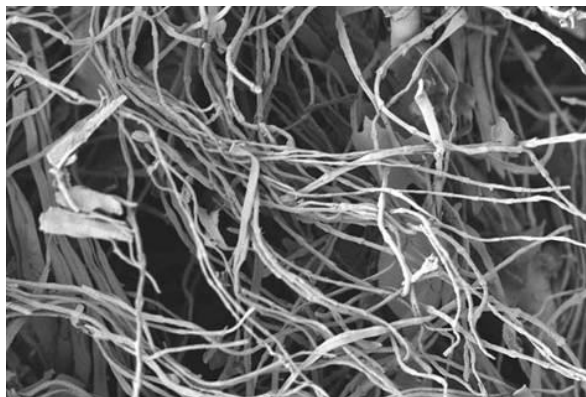
Vuna je često tekstilno vlakno dobiveno od ovaca, koza, deva, zečeva, ljama i drugih sisavaca i njihova se svojstva razlikuju. Vuna je načinjena od keratina koji je manje podložan kemijskim oštećenjima i nepogodnim vanjskim uvjetima od celuloze. Osim u tekstilnoj industriji najviše se koristi kao izolacijsko sredstvo jer zadržava zrak i zadržava toplinu. Vuna je hidrofilna i apsorbira vodu. Može se koristiti kao vlakno u kompozitima u velikoj mjeri jer tekstilna industrija vune proizvodi mnogo otpada.[6] Na slici se vide vune različitog porijekla.



Slika 7 Vlakna vune: a) ljame, b) vlakno s ljaminog čeonog dijela, c) gvanaka i d) ovce [16]

2.1.2.3. Perje

Perje je otpad u prehrambenoj industriji i prodaju se po niskoj cijeni za stočnu hranu. Količina perja u svijetu bi mogla zadovoljiti kompozitnu industriju. Perje ima nisku gustoću i dobru toplinsku i akustičnu izolaciju. Može se koristiti cijelo pero ili keratinska vlakna mogu biti zasebno izvučena. Perjem ojačan polipropilen ima veću vlačnu čvrstoću, modul elastičnosti i savojnu čvrstoću od obrađenih pernih vlakana. Kompoziti ojačani pernim vlaknima mogu se koristiti za tiskane pločice. [6]



Slika 8 Vlakna perja [17]

2.2. ČESTICE

Ojačavanje česticama daje kompozitu mnoga poželjna svojstva; povećanje krutosti, smanjenje koeficijenta toplinske vodljivosti, povećanje otpornosti na puzanje i povećanje lomne žilavosti. No prirodne čestice upijaju vlagu i imaju nedovoljno visoku čvrstoću. Daju visoke vrijednosti vlačne čvrstoće i modula elastičnosti zbog njihove visoke čvrstoće i krutosti. Ovakvi kompoziti imaju jako malo unutrašnjih naprezanja zbog malog promjera čestica. Kompozitima koji su ojačani česticama u većoj količini od optimalne, mehanička svojstva postaju lošija. Ovaj fenomen se povezuje s lošom disperziranosti čestica u matrici što smanjuje prijenos naprezanja između ojačala i matrice. Materijali čestica mogu biti i biljnog i životinjskog podrijetla kao što su: soja, riža, drvo, bambus, badem, školjke, breskva, kosti, koža itd. Česticama ojačani biokompoziti nisu zabilježeni u literaturi koliko vlaknima ojačani biokompoziti. [18]

2.2.1. *Narančina kora*

Naranča je subtropska biljka koja se koristi isključivo u prehrambene svrhe. Provedeno je ispitivanje koje je pokazalo da HDEP matrica ojačana česticama narančine kore ima veću vlačnu i savojnu čvrstoću i veću tvrdoću. Narančina kora se pokazala kao dobro biorazgradivo, ekološko ojačanje.[19]

2.2.2. *Bademove ljuske*

Ljuske badema su prirodni lingo-celulozni materijal koji zaštićuje sjeme badema. Prilikom ekstrakcije bademove sjemenke, koje se koristi u prehrambene i kozmetičke svrhe, ljuske se odbacuju i nisu industrijski značajne. Ojačavanjem epoksidne smole česticama bademovih ljuski dolazi do znatnog porasta žilavosti kao i drugih vlačnih svojstava, te do porasta tvrdoće.[20]

2.2.3. *Kosti*

Kosti kao neupotrebljeni dio prehrambene industrije također se mogu iskoristiti kao ojačalo. Pretežno su se ispitivali kompoziti ojačani kravljim i ribljim kostima. Kompozit ojačan česticama kosti ima povećanu vlačnu čvrstoću, modul elastičnosti i tvrdoću. [21]

2.2.4. Šćerna trska

Šćerna trska je prehrambena industrijska biljka koja tijekom prerade ostavlja dosta otpadaka. Otpadak se koristi kao ojačanje u biokompozitima. Manje čestice trske povećavaju čvrstoću kompozita dok veće čestice ojačanja povećavaju modul elastičnosti. [22]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu analiziran je kompozit s ojačalom biološkog podrijetla. Kompoziti ojačani prirodnim česticama se danas koriste zbog svoje cijene, pristupačnosti, manjeg utjecaja na zagađenost okoliša i ekonomičnosti izrade. Ispitana su četiri uzorka koja sadrže 0%, 5%, 10% i 15% dodatka nanopraha školjaka.

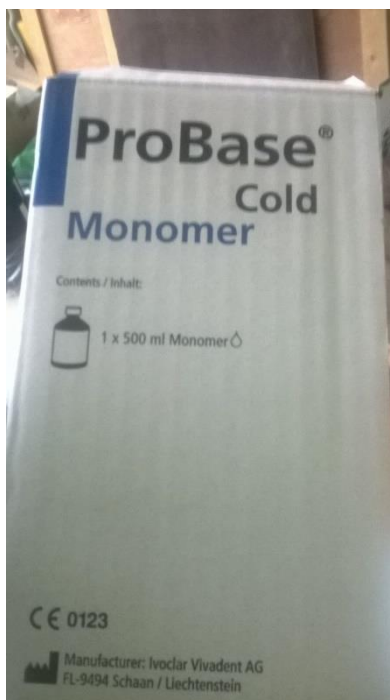
3.1. Materijali

3.1.1. PMMA

Polimetilmetakrilat (PMMA) PMMA, kao kemijski postojani polimer, osobito prema oksidacijskoj razgradnji i djelovanju svjetla, kiselina i lužina, koristio se kao zaštitni premaz sve do tridesetih godina 20. stoljeća, kada Otto Röhm razvija postupak proizvodnje blokova tzv. pleksiglasa koji se kasnije koristi za ostakljivanje zgrada, u automobilskoj industriji, za izradu instrumenata, rasvjetnih tijela, namještaja i sl.

Poli(metil-metakrilat) je amorfan polimer, prvenstveno zbog svojih linearnih makromolekula. Amorfan poli(metil-metakrilat) je velike prozirnosti i propušta 93% bijelog i 75% ultraljubičastog svjetla. Odlikuje se iznimno dobrom mogućnošću obrade, te postojanošću oblika, osobito na djelovanje atmosferilija, kisika i svjetla. Mehanička svojstva prvenstveno ovise o molekulskoj masi, te udjelu omekšivača. Nazočnost polarnih esterskih skupina povećava međumolekulske sile koje doprinose čvrstoći i površinskoj tvrdoći poli(metil-metakrilata). Te kvalitete ga čine boljim od stakla, pa je dobio naziv "organsko staklo". Kao negativna svojstva potrebno je spomenuti krhkost, zapaljivost te prilične količine zaostalog monomera koje ovise o vrsti provedene polimerizacije, a one se kasnije ogledaju u trajnosti i kvaliteti gotovog proizvoda. Prigodom prerade potrebno je provoditi polagano hlađenje gotovih predmeta od PMMA, kako bi se izbjegle unutarnje napetosti materijala. Reakcija polimerizacije se provodi uz radikalne inicijatore, postupcima u suspenziji i masi. S porastom konverzije znatno rastu brzina reakcije i molekulska masa nastalog polimera. Inicijator reakcije je najčešće benzoil-peroksid, a kao regulator dodecil-tiol, kojim se ograničava relativna molekulska masa polimera na 20.000-35.000, jer se prerađevine većih molekulskih masa teško obrađuju. Poli(metil-metakrilat) se u industriji prerađuje prešanjem, ekstrudiranjem, zavarivanjem, ultrazvukom i sl. Primjena mu je svakodnevna; od građevinarstva, autoindustrije, izradbe raznih uređaja, te u stomatologiji za izradu protetskih

izradaka. [23] Na slici 9 je prikazan monomer koji je, zajedno sa polimernim prahom, korišten za hladnu polimerizaciju PMMA. ProBase Cold je samostvrdnjavajući dentalni materijal za temelje proteze. Ima odlične osobine slijevanja i oblikovanja. Lak je i pouzdan za upotrebu s tehnikom lijevanja ili brtvljenja, čak i kad postoje dva ili više kalupa. Sastav: Prašak (Polimetil metakrilat, omekšivač, benzoil peroksid, katalizator, pigmenti) i Tekućina (Metil metakrilat, dimetakrilat, katalizator).



Slika 9 Monomer korišten za izradu matrice

3.1.2. Školjke

Biominerale nastali u okolišnim uvjetima često imaju znatno naprednija mehanička svojstva u usporedbi s njihovim anorganskim inačicama. Trenutno nije moguće proizvesti istovjetne biomaterijale u laboratorijskim uvjetima, koji bi posjedovali takva svojstva. Zbog toga se često koriste spojevi, materijali pa i cijeli organizmi iz prirode. U biomedicini se najviše istražuje uporaba karbonatnih biominerale, proizvedenih od strane raznih morskih organizama poput koralinskih algi, spužvi, ježinaca, sipa, puževa i školjkaša. Primjerice, oblikovanjem sedefnih ljuštura izrađeni su vijci i pločice koje se mogu koristiti za popravke koštanih oštećenja. [24]

Glavna uloga ljuštire školjke je zaštita, davanje oblika i potpore školjci. Velika pozornost je dana školjkama zbog njihovih izvanrednih mehaničkih svojstava i zanimljive strukture. Školjke su prirodni biokompoziti, sastavljeni od slojeva kristala kalcij karbonata koji se nalazi

u sendviču između biopolimernih ili organskih matrica. Dva su oblika kalcij karbonata u školjkama, kalcit i aragonit ili njihova mješavina. Organska matrica je kompleksna ali se može podijeliti u 3 skupine: proteini bogati aspartičnom kiselinom, glikoproteini bogati glukamiskom kiselinom i polisaharidi. Ploče kalcij karbonata su slagane jedna na drugu, poput opeke, s proteinima između njih. Kompozitna struktura školjke se najčešće nalazi u njenom sedefastom dijelu i smatra se da taj, tvrdi anorganski i meki organski, dio je zaslužan za povećanu tvrdoću, krutost i čvrstoću školjke. Zabilježeno je da je čvrstoća školjke povećana u mokrom stanju, za razliku od suhog, što smanjuje otupljivanje oko otvora školjke. Školjke su također stabilne na visokim temperaturama. Školjkama se smanjuju mehanička svojstva kada su osušene. Poroznost je mnogo veća u suhom stanju za razliku od mokrog. [25]



Slika 10 Brbavice

Školjke korištene za izradu kompozita su brbavice (*lat. Venus verrucosa*), školjke koje se mogu naći u svim dijelovima Jadranskog mora.

3.2. Metode rada

Izradi kompozita prethodile su predpripreme potrebnih materijala. Priprema polimetilmetakrilata nije bila potrebna, dok je priprema školjaka zahtijevala posebnu pripremu. Školjke je prije svega trebalo usitniti kako bi se dobile što manje i finije čestice. Školjke su usitnjavane nekoliko puta, te su potom prosijane. Čestice školjaka su nakon sijanja

homogenizirane s PMMA prahom, u omjeru 15 g polimera (prašak) : 10 ml monomera (tekućina). Smjesa je ulivena u kalupe za izradu ispitnih uzoraka, te su ispitni uzorci dobiveni nakon držanja 15 min u preši Belišće HPVER 100 – 40x40, pri tlaku od 3 bara i temperaturi 40°C. Nakon oblikovanja materijala u kalupima ispitana je tvrdoća i uzorci su analizirani skenirajućim elektronskim mikroskopom. Koraci rada su sljedeći:

1. Grubo usitnjavanje školjaka
2. Usitnjavanje školjaka u mlinu
3. Prosijavanje školjaka
4. Homogeniziranje praha školjaka sa PMMA matricom
5. Prešanje smjese PMMA praha i praha školjaka
6. Analiza biokompozita SEM-om
7. Ispitivanje tvrdoće kompozita

U nastavku je detaljnije opisan svaki od navedenih koraka.

3.2.1. Usitnjavanje školjaka

Školjke su iz svog prirodnog staništa preuzete u prirodnom obliku. Školjke je bilo potrebno četkicom očistiti od stranih tvari i prljavštine. Isprane su u čistoj, slatkoj vodi te su ostavljene da se posuše.

Nakon sušenja školjke su grubo, mehanički usitnjavane. Za usitnjavanje su korišteni čekić i ljudska snaga. Krhotine su usitnjavane na što je moguće manje dimenzije. Nakon toga su još dodatno usitnjene korištenjem tučka i tarionika.

Nakon grubog mehaničkog usitnjavanja školjke su prebačene u posudu planetarnog kugličnog mlina Retsch PM100. Materijal stjenke posude i kuglica je aluminij oksidna keramika α - Al_2O_3 . Postavke rada uređaja prikazane su u Tablici 1. Zbog jako sitnih čestica koje su se uspjele dobiti prethodnim usitnjavanjem, postupak je bilo potrebno provesti dva puta. Na slici 11 je prikazan prah školjaka nakon prvog usitnjavanja.



Slika 11 Uzorak školjaka nakon prvog usitnjavanja

Tablica 1 Podaci o postavkama mlina

NAZIV UREĐAJA	Retsch PM100 – planetarni kuglični mlin
BRZINA OKRETAJA	300 rpm
VRIJEME USITNJAVANJA	2 h

Prah školjaka je nakon mljevenja sušen u je električnoj peći 3 sata na temperaturi 100°C, u svrhu eliminiranja vlage.



Slika 12 Planetarni kuglični mlin Retsch PM100

3.2.2. Prosijavanje praha školjaka

Nakon što su školjke samljevene i osušene, dobiven je fini, sitni prah. Pošto je izrada kompozita zahtijevala što sitnije čestice praha, prosijan je u Retsch AS uređaju na čestice $< 50 \mu\text{m}$. Postupak je proveden dva puta zbog čestica koje su blokirale otvore sita. Postavke uređaja su dane u Tablici 2.



Slika 13 Uređaj za prosijavanje Retsch AS 200

Tablica 2 Podaci o postavkama uređaja za prosijavanje

NAZIV UREĐAJA	Retsch AS 200 – uređaj sa sitima
AMPLITUDA	0.98 mm/"g"
VRIJEME TRESENJA	2 min
VELIČINA SITA	$< 50 \mu\text{m}$

3.2.3. Izrada kompozita

Nakon što su školjke prosijane pomiješane su sa PMMA prahom. Izrađene su 4 vrste uzoraka: kompozit bez ojačanja, te kompoziti sa 5%, 10% i 15% udjela praha školjaka u PMMA matrici. Uzorci su potom prešani te je gotovi kompozit izvađen iz kalupa. Uzorci su rezani na potrebne dimenzije za daljnja ispitivanja.

3.2.4. Ispitivanje tvrdoće uzorka



Slika 14 Tvrdomjer ZWICK & Co Härteprüfgerät 3106

Tvrdoća uzoraka je izmjerena Rockwellovom metodom, na tvrdomjeru ZWICK & Co Härteprüfgerät 3106 za mjerenje tvrdoće polimera. Tvrdoća je mjerena utiskivanjem kuglice promjera 5mm prema standardu DIN53456. Kuglica je utiskivana silom od 36.5 kP. Tvrdoća je ispitana u vremenskim intervalima od 10, 30 i 60 sekundi na svim uzorcima. Na svakom ispitnom uzorku izvršeno je 5 mjerenja, 2 u suhom stanju i 3 u mokrom. Od izmjerenih vrijednosti je oduzeta vrijednost korekcije koja iznosi 0.02 mm. Nakon korekcije vrijednosti prodora izračunate su vrijednosti prema jednadžbi (1)

$$H = \frac{F}{D\pi h} \quad (1)$$

Gdje je:

H – tvrdoća, N/mm²

F – sila utiskivanja kuglice, N

D – promjer kuglice, mm

h – dubina prodiranja kuglice, mm

Izračunate su aritmetičke sredine i standardna odstupanja tvrdoća u vremenskim intervalima za sve uzorke. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti dani su u tablicama: Tablica 3, Tablica 4 i Tablica 5.

3.2.5. SEM analiza mikrostrukture biokompozita

Mikrostrukturna analiza ispitnih uzoraka obavljena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu – SEM-u. Model mikroskopa je Tescan VEGA 5136 mm. SEM je opremljen SE (engl. Secondary Electron), BSE (engl. Back Scatter Electron) i EDS (engl. Energy Dispersive Spectrometer) detektorima. Uzorci se lijepi na ljepljivu električno vodljivu grafitnu traku i napare u uređaju za napanje EMITECH se slojem zlata i paladija zbog bolje vodljivosti.



Slika 15 Napareni ispitni uzorci



Slika 16 SEM Tescan VEGA 5136 mm

3.3. Rezultati i analiza

3.3.1. Rezultati ispitivanja tvrdoće

Tablica 3 Rezultati mjerenja tvrdoće kompozita

Broj uzorka	Iznos prodora 10 s, mm	Korekcija, mm	Iznos prodora 30 s, mm	Korekcija, mm	Iznos prodora 60 s, mm	Korekcija, mm
Uzorak sa 0% ojačanja						
1	0,18	0,16	0,19	0,17	0,195	0,175
2	0,18	0,16	0,185	0,165	0,19	0,17
Uzorak sa 5% ojačanja						
3	0,19	0,16	0,195	0,17	0,2	0,175
4	0,195	0,16	0,195	0,165	0,2	0,17
Uzorak sa 10% ojačanja						
5	0,18	0,16	0,19	0,17	0,195	0,175
6	0,18	0,16	0,19	0,165	0,195	0,17
Uzorak sa 15% ojačanja						
7	0,195	0,16	0,2	0,17	0,2	0,175
8	0,19	0,16	0,195	0,165	0,2	0,17

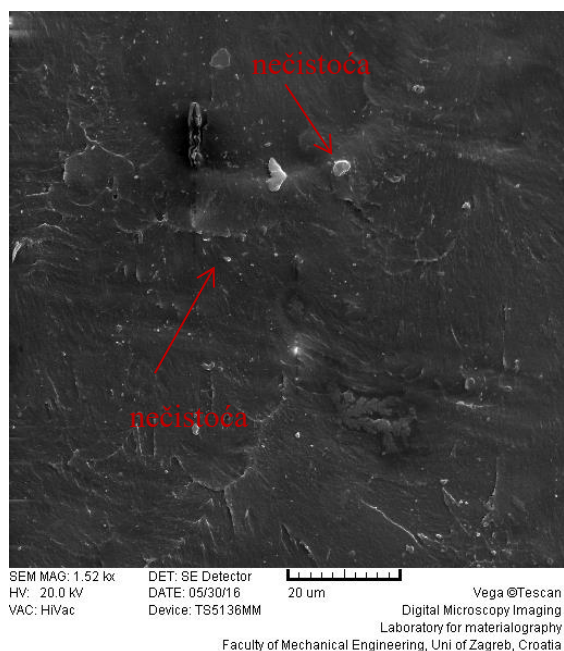
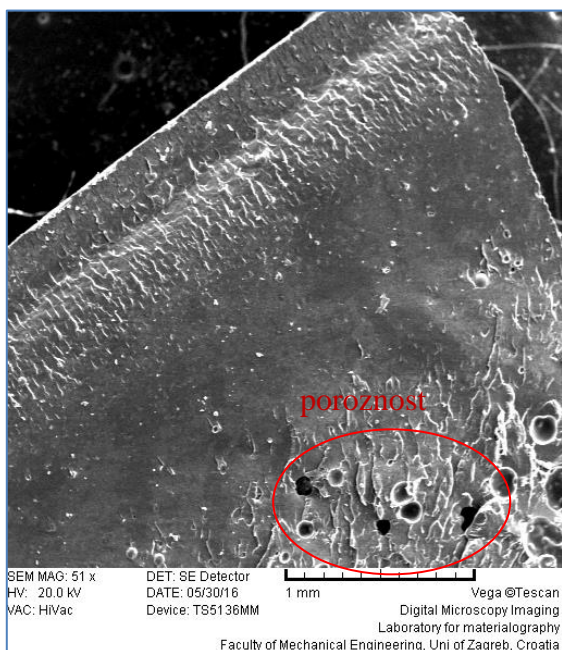
Tablica 4 Tvrdoća u ovisnosti o vremenskom trajanju

Broj uzorka	Iznos prodora 10 s, mm	Tvrdoća, 10s, N/mm ²	Iznos prodora 30 s, mm	Tvrdoća, 30s, N/mm ²	Iznos prodora 60 s, mm	Tvrdoća, 60s, N/mm ²
Uzorak sa 0% ojačanja						
1	0,18	89,43	0,19	84,17	0,195	81,77
2	0,18	89,43	0,185	86,72	0,19	84,17
\bar{x}		89,43		85,445		82,97
Uzorak sa 5% ojačanja						
3	0,19	84,17	0,195	81,77	0,2	79,50
4	0,195	81,77	0,195	81,77	0,2	79,50
\bar{x}		82,67		81,77		79,50
Uzorak sa 10% ojačanja						
5	0,18	89,43	0,19	84,17	0,195	81,77
6	0,18	89,43	0,19	84,17	0,195	81,77
\bar{x}		89,43		84,17		81,77
Uzorak sa 15% ojačanja						
7	0,195	81,77	0,2	79,50	0,2	79,50
8	0,19	84,17	0,195	81,77	0,2	79,50
\bar{x}		82,97		80,635		79,50

Iz navedenih podataka se vidi da tvrdoća s dodatkom čestica pada, daljnjim porastom udjela čestica raste do dodatka od 10 %, zatim počinje ponovno padati pri dodatku od 15 %.

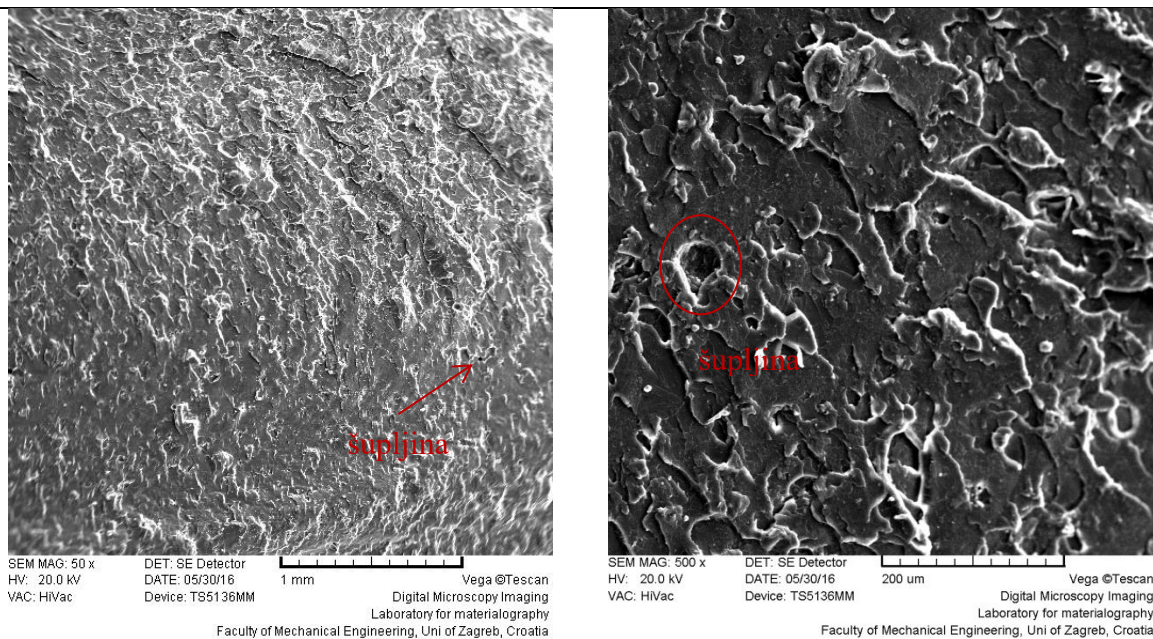
3.3.2. SEM analiza mikrostrukture

Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom provedena je nakon ispitivanja tvrdoće uzoraka. Cilj mikroskopske analize bio je utvrditi stanje i raspored čestica školjaka unutar ispitnog uzorka.



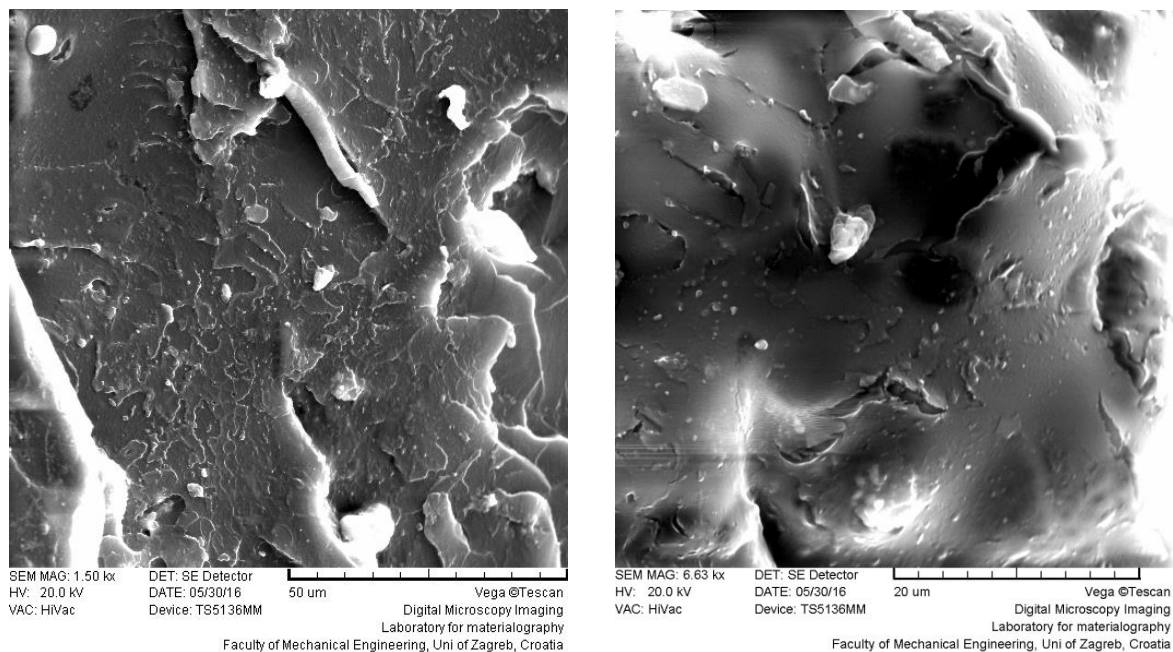
Slika 17 a) uzorak bez ojačanja i b) uzorak bez ojačanja pri većem povećanju

Na slici 17 vidi se da matrica sadrži nečistoće i da je porozna.

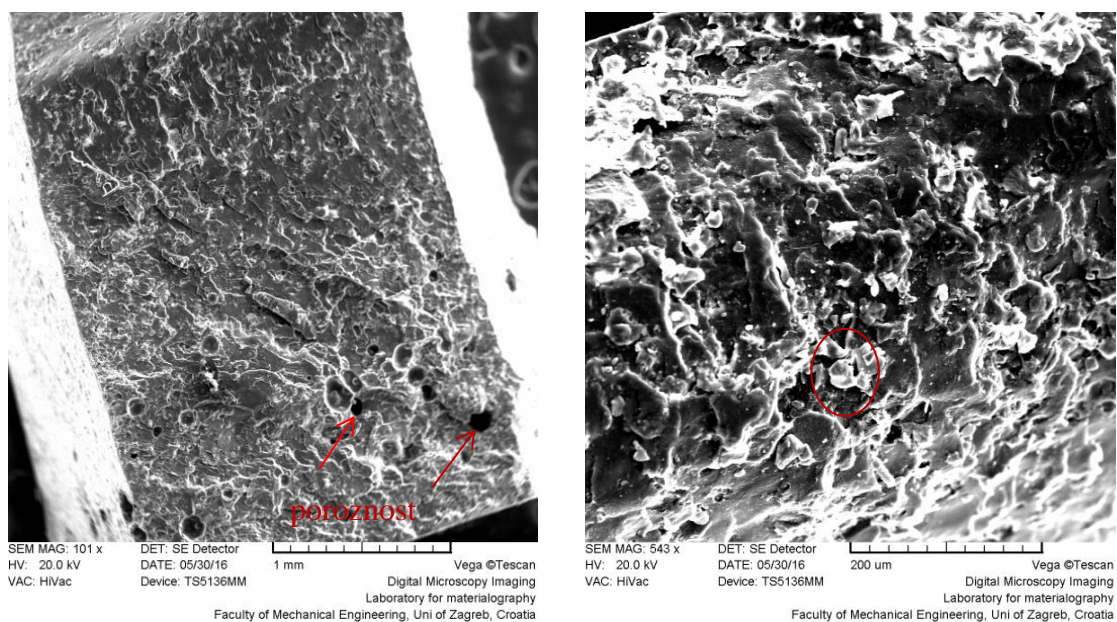


Slika 18 a) uzorak s 5 % školjaka b) uzorak sa 5% školjaka pri većem povećanju

Na slici 18 je uzorak sa ojačanjem s 5% školjki. Primjećuje se bitna razlika u izgledu površine u odnosu na površinu uzorka bez ojačanja. Može se reći da su čestice ravnomjerno raspoređene i vidi se manja poroznost.

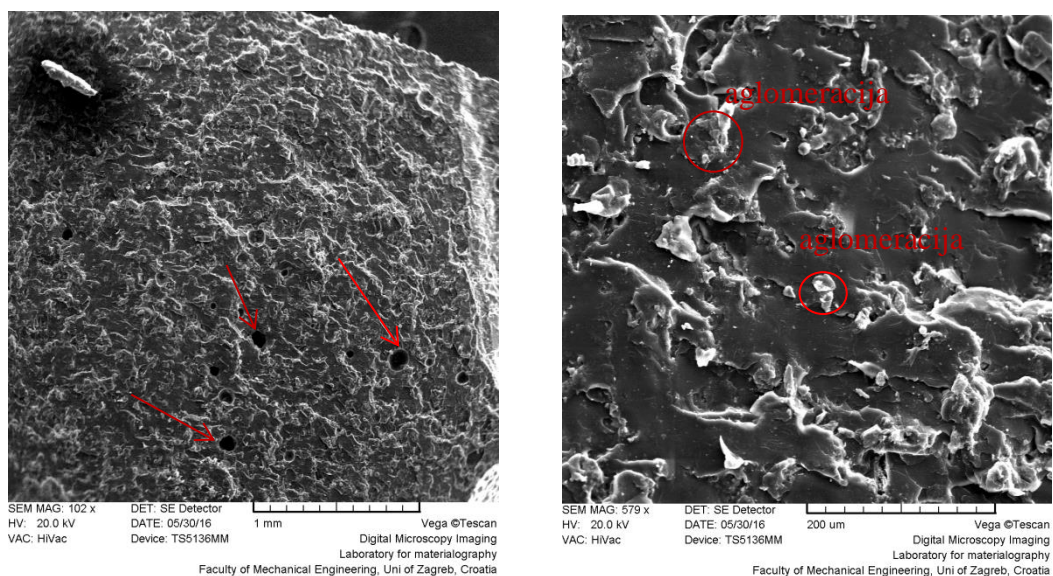


Slika 19 a) uzorak s 5 % školjaka b) uzorak sa 5% školjaka pri većem povećanju



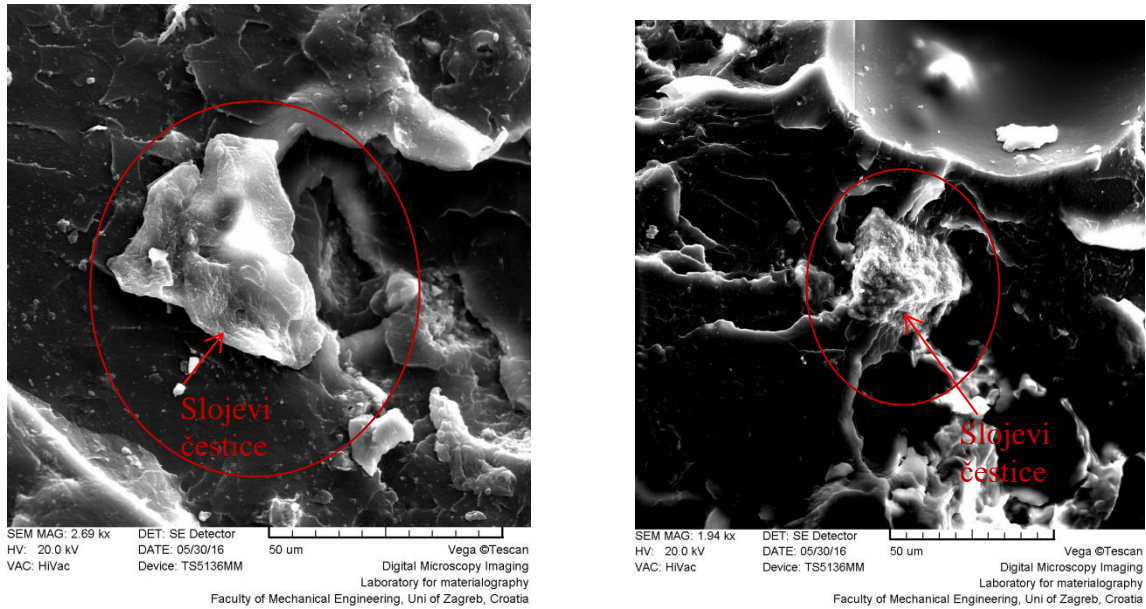
Slika 20 a) uzorak s 10% školjaka b) uzorak sa 10% školjaka pri većem povećanju

Slika 20 prikazuje uzorak s 10% školjki. Materijal sadrži praznine oko čestica i ne može se jasno vidjeti raspoređenost čestica.



Slika 21 a) uzorak s 15% školjaka b) uzorak sa 15% školjaka pri većem povećanju

Na slici 21 su prikazani uzorci s 15% školjki. Materijal je porozan i može se uočiti aglomeracija čestica.



Slika 22 a) uzorak sa 15% školjaka, b) uzorak sa 10 % školjaka

Na slici 22 se vide čestice školjaka u materijalu. Jasno se vidi slojevita mikrostruktura čestice.

4. ZAKLJUČAK

Dodatak 5% školjaka u PMMA malo je snizilo vrijednost tvrdoće. Veća razlika u tvrdoći se dobije kod uzorka sa 10% školjaka, dok kod dodatka 15% školjaka vrijednost tvrdoće opada.

Analiza SEM-om je pokazala zamjetnu poroznost kod svakog od uzoraka. Praznine se javljaju oko čestica školjki kod ojačanih uzoraka, ali se javljaju i u samom materijalu matrice kod neojačanog uzorka. Nezamjetna promjena čvrstoće uzoraka može se pripisati poroznosti kompozita. Lomna površina materijala ima karakteristike krhkog loma. Čestice su kod uzoraka sa 5% i 10% školjaka ravnomjerno raspoređene, dok se kod uzorka s 15% školjaka čestice aglomeriraju. Uočena je formacija šupljina oko nekih čestica.

Iz danih rezultata zaključuje se da je optimalan maseni udio školjaka u PMMA matrici 10%, zbog najviše vrijednosti tvrdoće.

LITERATURA

- [1] Materijali II, Gojko Marić, predavanja, ppt
- [2] Engineering composite materials, Bryan Harris, The Institute of Materials, 1999
- [3] Mehanika kompozitnih materijala, Ivica Smojver, Zagreb, 2007
- [4] Mašinski materijali, Milorad Jovanović, Dragan Adamović, Vukić Lazić, Nada Ratković, Mašinski fakultet u Kragujevcu, 2003
- [5] A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, K. L. Pickering, M. G. Aruan Efendya, T. M. Lea, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing
- [6] A review of natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibres, Sunil Kumar, Ramamoorthy, Mikael Skrifvars and Anders Persson, Polymer reviews, 2015
- [7] Biocomposites: tehnology, enviromental credentials and market forces, Paul A. Fowler, J. Mark Hughes, Robert M Elias, Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006
- [8] <http://www.baltic-flax.com/wp-content/uploads/2010/12/long-flax-fibres2.jpg>
- [9] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2d/Hanfstengel.jpg>
- [10] http://www.factorydirectpromos.com/wordpress/wp-content/uploads/2011/11/3378383775_3cf079d728_z.jpg
- [11] Prirodni polimerni materijali, Branka Andričić, sveučilište u Splitu, 2009
- [12] <http://media.gettyimages.com/photos/cotton-swab-fibers-views-under-a-scanning-electron-microscope-the-picture-id128561266?k=6&m=128561266&s=170667a&w=0&h=88RuRk0345Qc8WMfkQ0CaUcbnONSc7F2RMqy6NhFHWg=>
- [13] Osnovni materijali za proizvodnju drvnoplastičnih kompozita, Nikola Španić, Vladimir Jambreković, Alan Antonović, 2010
- [14] http://www.asknature.org/images/uploads/strategy/1a0d1a1222d3357699629b3d90717e28/4529810957_37970e1bd4_b.jpg
- [15] <http://www.intechopen.com/source/html/16711/media/image3.jpeg>
- [16] <http://www.britishllamasociety.org/Activities/Fibre/files/hair>
- [17] <http://media1.s-nbcnews.com/j/MSNBC/Components/Photo/new/090727-chicken-feathers-hmed1230p.grid-6x2.jpg>

-
- [18] Biocomposites: Design and Mechanical Performances, Manjursi Misra, Jitendra K. Pandey, Amar K. Mohanty, 2015
- [19] Development of High-Density Polyethylene /Orange Peels Particulate Bio-Composite, V.S. AIGBODION, C.U. ATUANYA, E.A. IGOGORI, P. IHOM, Gazi University Journal of Science, 2012
- [20] Experimental Determination of Mechanical and Physical Properties of Almond Shell Particles Filled Biocomposite in Modified Epoxy Resin, Singh VK, Bansal G, Agarwal M and Negi P, Journal of Material Science & Engineering, 2016
- [21] Development of Bone Ash and Bone Particulate Reinforced Polyester Composites for Biomedical Applications, Isiaka Oluwole OLADELE
- [22] Bio-based composites of sugarcane bagasse: effect of bagasse particle size, Parita Premjai, Pasikapan Khammuang, Kedmanee Somord, Nattaya Tawichai, Uraiwan Intatha, Nattakan Soykeabkaew, 2014
- [23] Osnove stomatoloških materijala, Vjekoslav Jerolimov i suradnici, Stomatološki fakultet, Zagreb, 2005
- [24] Biomineralne strukture aragonita morskih beskralješnjaka: morfološke, strukturne i biokemijske značajke, Vida Čadež, Zagreb, 2015.
- [25] Manufacturing of Biocomposite Shell Mimetic via the PowderCompaction Method, Taslima Akter, Dublin, 2006