Uniwersytet Morski w Gdyni
Wydział Mechaniczny
Katedra Podstaw Techniki

ROZPRAWA DOKTORSKA

Katarzyna Panasiuk

ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH KOMPOZYTÓW WARSTWOWYCH Z RECYKLATEM POLIESTROWO-SZKLANYM

PROMOTOR:
dr hab. inż. Lesław Kyzioł – prof. UMG
PROMOTOR POMOCNICZY:
dr inż. Michał Barcikowski

Gdynia 2019

***

Składam szczere podziękowanie Panu prof. dr. hab. inż. ***Lesławowi Kyziołowi*** *za wysoce profesjonalną i wymierną pomoc udzieloną mi podczas prowadzenia badań naukowych oraz w trakcie ewaluacji materiałów badawczych i redagowania rozprawy doktorskiej. Panu mgr. inż.* ***Grzegorzowi Hajdukiewiczowi*** *dziękuję za to, że brał czynny udział w realizowanych przeze mnie badaniach naukowych i pomagał mi przy syntetyzowaniu wyników badań. Słowa podzięki adresuję do Pana dr. inż.* ***Michała Barcikowskiego****, który pomógł mi wykonać materiały badawcze w laboratorium Katedry Mechaniki i Inżynierii Materiałowej Wydziału Mechanicznego Politechniki Wrocławskiej, a także pozwolił pogłębić moją wiedzę o nowoczesnych technologiach wytwarzania kompozytów. Wyrażam też szczerą wdzięczność* ***Mamie, Tacie*** *i* ***Siostrze*** *za życzliwość, wyrozumiałość, zaufanie, troskliwą opiekę i wsparcie moralne, a także przyjaciołom.*

Spis treści

Wykaz skrótów i symboli stosowanych w rozprawie doktorskiej 5
Wprowadzenie do rozprawy 7
CZĘŚĆ TEORETYCZNA 10
1. Ogólna charakterystyka kompozytów 10
1.1. Rodzaje kompozytów konstrukcyjnych 10
1.2. Żywice 15
1.3. Napełniacze i modyfikatory żywic 17
1.3.1. Napełniacze ziarniste 17
1.3.2. Włókna wzmacniające 18
1.4. Właściwości mechaniczne kompozytów poliestrowo-szklanych 28
1.5. Właściwości korozyjne kompozytów poliestrowo-szklanych 30
2. Problematyka odpadów polimerowych 31
2.1. Wpływ odpadów polimerowych na środowisko naturalne 32
2.2. Przetwarzanie odpadów polimerowych 34
2.2.1. Odzysk energetyczny 36
2.2.2. Recykling surowcowy 38
2.2.3. Recykling materiałowy 40
2.3. Recykling materiałów kompozytowych w Polsce oraz w innych państwach 42
2.4. Możliwości wykorzystania odpadów polimerowych w produkcji przemysłowej i specjalistycznej 46
CZĘŚĆ BADAWCZA 51
3. Cel i zakres pracy 51
4. Materiały badawcze 52
4.1. Technologia uzyskiwania recyklatu poliestrowo-szklanego 52
4.2. Technologie wytwarzania kompozytów z dodatkiem recyklatu 54
4.2.1. Laminowanie ręczne 55
4.2.2. Metoda worka próżniowego 58
5. Metodyka badań, wyniki oraz analiza 62
5.1. Statyczna próba rozciągania 63
5.1.1. Opis właściwości mechanicznych metodą entropii metrycznej K - S 75

5.2. Badania udarności kompozytów 94
5.2.1. Kinetyka zniszczeń 101
5.3. Próba zginania materiałów kompozytowych 108
5.4. Twardość 114
5.5. Starzenie kompozytów 118
5.6. Badania strukturalne kompozytów 128
6. Podsumowanie i wnioski 136
Spis rysunków 152
Spis tabel 159

Wykaz skrótów i symboli stosowanych w rozprawie doktorskiej

AFRP - z ang. Aramid FIber Reinforced Plastics/Polymers, kompozyty polimerowe zbrojone włóknami aramidowymi,

BMC - z ang. Bulk Molding Compounds, formowanie tłoczywa sypkiego,

C - z ang. Carbon, węgiel,

CF/CNFs - z ang. Carbon Fiber/s, włókna węglowe,

CFRP - z ang. Carbon Fiber Reinforced Plastics, kompozyty polimerowe zbrojone włóknami węglowymi,

E - moduł Younga [MPa]

EVA - kopolimer etylen-octan winylu,

F - siła maksymalna przy dynamicznym zginaniu [N],

f - ugięcie [mm],

GE glikol etylowy,

GFRP - z ang. Glass Fiber Reinforced Plastics, kompozyty polimerowe zbrojone włóknami szklanymi,

HB - twardość Brinella [N/mm^2],

HDPE - z ang. high density polyethylene – polietylen o wysokiej gęstości,

HM - z ang. High Modulus - wysokomodułowe włókna węglowe,

HT/HS - z ang. High Tensile/High Strength - wysokowytrzymałe włókna węglowe,

IM - z ang. Intermediate strength (module) – włókna węglowe o średnim module i średniej wytrzymałości,

MMA - monomeryczny metakrylan metylu,

MMC - z ang. Metal Matrix Composite, kompozyty o osnowie metalicznej,

MMT - montmorylonit,

PET - poli(tereftalan etylenu),

PMMA - poli(metakrylan metylu),

PUR - poliuretan,

RDF - z ang. Refuse Derived Fuels, paliwo alternatywne,

$R_{eK\text{-}S}$ - granica plastyczności, wyznaczona na podstawie entropii metrycznej K-S [MPa]

R_m - wytrzymałość na rozciąganie [MPa],

R_{mg} - wytrzymałość na zginanie [MPa],

SMC - z ang. Sheet Molding Compounds, tłoczywa termoutwardzalne,

SRF - z ang. Solid Recovered Fuel – stałe paliwo odzyskane,

U - udarność [kJ/m^2],

U_e - pole pracy stanu sprężystego przy dynamicznym zginaniu [mm^2],

UHM - z ang. Ultra High Modulus - ultrawysokomodułowe włókna węglowe,

UNEP - z ang. United Nations Environment Programme - Program Środowiskowy Organizacji Narodów Zjednoczonych,

U_p - pole pracy związanej z rozwojem zniszczeń przy dynamicznym zginaniu - [mm^2],

VCC - Vega-CombiCrack – niemiecki proces skraplania,

ε - wydłużenie przy rozciąganiu [%][-],

ε_g - wydłużenie przy zginaniu [%][mm],

σ - naprężenie [MPa].

Wprowadzenie do rozprawy

Bezsprzecznie różnorodne materiały kompozytowe, w szczególności zaś laminaty poliestrowo-szklane, są powszechnie stosowane w przemyśle. Są one ważnym elementem konstrukcyjnym jednostek pływających (kadłubów, nadbudówek, grodzi, przedziałów, kabin), samolotów, samochodów, cystern, motocykli czy rowerów. Wykorzystuje się też w budownictwie lądowym jako elementy mostów i pręty zbrojeniowe [1]. Charakteryzuje je bowiem wysoka odporność i względnie dobre właściwości wytrzymałościowe uzyskane przy stosunkowo niskich kosztach wytwarzania [2]. Powszechność rzeczonego materiału daje asumpt do dyskursu na temat jego utylizacji. Rozważania o sposobach utylizacji laminatów poliestrowo-szklanych (także innych tworzyw sztucznych) warto rozpocząć od tezy, iż w Polsce każdego roku produkuje się ponad 80 000 ton elementów zawierających ów laminat (ok. 845 zakładów produkcyjnych). Generuje to tworzenie się około 2 000 ton odpadów poprodukcyjnych powstających obok gotowych wyrobów w procesie produkcyjnym. Przykładowo, w roku 2011, pewna firma z okolic Trójmiasta, produkująca jednostki pływające z laminatu, wytworzyła ponad 10 ton odpadów. W sposób naturalny, po okresie użytkowania, wyroby tej firmy (podobnie jak innych przedsiębiorstw produkcyjnych) trafiają na składowiska odpadów. Dane empiryczne mówią, że w Polsce rokrocznie jest ponad 20000 ton tychże odpadów [3].

Nie ma wątpliwości, że duża ilość odpadów i ich niekorzystny wpływ na środowisko motywuje do konkretnych działań interwencyjnych. Aktualnie jest wiele metod przetwarzania owych odpadów na pełnowartościowe produkty [4, 5, 6]. Postęp techniczny w recyklingu sprawił, że obecnie są duże możliwości wykorzystania zutylizowanych odpadów na różnego typu kompozyty, które w nieodległej przeszłości, traktowano jako zbędne materiały [7].

Z literatury przedmiotu [5, 6, 8, 9, 10] wynika, że współcześnie jest wiele sposobów odzyskiwania włókien szklanych z odpadów, które można – z dużym powodzeniem – wykorzystać w produkcji pełnowartościowego komponentu. Może on występować w formie [11]: 1) sproszkowanej jako równomierne rozdrobnione i krótkie włókna; 2) wydłużonych cząstek znajdujących zastosowanie w procesie wytwarzania specyficznych wyrobów.

Rozważne modelowanie i zarządzanie materiałami odpadowymi, rozumiane jako tzw. wysoki wskaźnik recyklingu, może spowodować znaczne obniżenie kosztów ich składowania i przetwarzania. Przede wszystkim, pomogłoby to obniżyć koszty transportu i zmniejszyć emisję gazów cieplarnianych. Jak wiadomo, tworzywa sztuczne są prawie zawsze produktem powstałym z przerobu ropy naftowej (statystycznie jest to 8% światowej produkcji ropy

naftowej, z czego 4% wykorzystuje się jako surowiec i 3-4% jako źródła energii niezbędnej w produkcji przemysłowej) [12]. Wyniki badań naukowych dowodzą, że recykling tworzyw sztucznych i innych odpadów, wywiera duży wpływ na ograniczenie skutków zmiany klimatu, a także zmniejszenie zapotrzebowania na tzw. abiotyczne zasoby i znaczne obniżenie toksyczności zarówno małych akwenów morskich, jak i oceanów. Nowoczesne technologie stwarzają możliwość zmniejszenia energochłonności transportu surowców koniecznych do wytwarzania kompozytu i przewozu gotowych materiałów konstrukcyjnych, co w efekcie ogranicza emisję gazów cieplarnianych [13, 14, 15].

Doświadczenie uczy, zaś nauka to potwierdza, że recykling odpadów, a zwłaszcza tzw. złomu poliestrowo-szklanego, może przynieść nie tylko korzyści materialne i finansowe, ale też korzyści moralne i społeczne. Może wywrzeć korzystny wpływ na jakość środowiska naturalnego. W tym miejscu, warto zadać pytanie, czy ważne są tylko i wyłącznie właściwości nowego kompozytu z wykorzystaniem odpadów na elementy konstrukcyjne pracujące w ekstremalnie trudnych warunkach (np. poddane wysokim i zmiennych obciążeniom, niskim bądź wysokim temperaturom lub funkcjonujące w „środowisku korozyjnym''), czy też duże znaczenie ma samo ich zagospodarowanie.

Próbę odpowiedzi na pytanie (także na wiele innych pytań dotyczących kompozytów), zawiera niniejsza rozprawa doktorska, która składa się z części teoretycznej i badawczej. **Część teoretyczna** jest rezultatem pogłębionych studiów nad literaturą przedmiotu. Zawiera zwięzły opis materiałów kompozytowych, a także ich komponentów, m.in. kompozytów konstrukcyjnych, żywic, napełniaczy ziarnistych oraz włókien wzmacniających, modyfikatorów żywic. Omawia właściwości mechaniczne i korozyjne różnych kompozytów (w tym też poliestrowo-szklanych). Syntetyzuje opinie na temat odpadów polimerowych oraz ich wpływu na środowisko przyrodnicze i stan zdrowotny ludności. Opisuje sposoby przetwarzania tego odpadu, określane mianem odzysku energetycznego, recyklingu surowcowego i recyklingu materiałowego. Zawiera dyskurs na temat recyklingu kompozytu zarówno w naszym kraju, jak i w ościennych państwach. Pokazuje możliwości wykorzystania owego odpadu w produkcji przemysłowej i specjalistycznej.

Część badawcza rozprawy jest natomiast rezultatem badań kompozytów warstwowych zawierających recyklat poliestrowo-szklany. Początek tej części rozprawy dotyczy metodologii i zawiera następujące elementy struktury procesu badawczego: cele badań, problemy badawcze, hipotezy badawcze, metody badań i wyniki badań własnych. W ciągu dalszym pracy scharakteryzowano materiały badawcze uzyskane za pomocą technologii uzyskiwania recyklatu poliestrowo-szklanego oraz technologii wytwarzania kompozytów, drogą

laminowania ręcznego i metodą worka próżniowego. Dokonano prezentacji statycznej próby rozciągania kompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym, celem określenia właściwości mechanicznych przy rozciąganiu. Wyniki zostały wykorzystane do określenia granicy plastycznej materiałów kompozytowych, metodą entropii metrycznej Kolmogorova-Sinaia. Przedstawiono metodykę oraz wyniki badań, takich jak: udarność (oraz z nią związana kinetyka zniszczeń), zginanie trójpunktowe, twardość, starzenie kompozytów. Podjęto też się zagadnienia badań mikroskopowych, z wykorzystaniem mikroskopu stereoskopowego i optycznego.

Całość rozprawy zamyka podsumowanie i wnioski końcowe oraz bibliografia i wykaz załączników (tj. spis rysunków, tabel).

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Ogólna charakterystyka kompozytów

Poszukiwanie nowoczesnych tworzyw sztucznych mających właściwościach, których nie uzewnętrzniają tradycyjne materiały budowlane, wzbudziło zainteresowanie kompozytami, zarówno polimerowymi, jak i metalowymi czy ceramicznymi [16]. Składnikami większości kompozytów są co najmniej dwie rozdzielne fazy warunkujące właściwości i zakres użytkowania. Pierwsza z nich – faza ciągła – nadaje kształt i wygląd. Druga faza natomiast, to tak zwana faza rozproszona determinująca określone właściwości kompozytów. W terminologii angielskiej faza ciągła, określana jest terminem ,,matrix'', jest odpowiedzialna za łączenie cząstki rozproszonej [1]. Cechami charakteryzującymi kompozyty są właściwości anizotropowe oraz lepkosprężystość i niejednorodność. Od formy wzmocnienia zależy rodzaj właściwości anizotropowych, od stosunku wskaźników wytrzymałości lub sztywności wzmocnienia do osnowy, zależy stopień właściwości anizotropowych. Lepkosprężystością charakteryzują się kompozyty o osnowie polimerowej, stąd też konieczność stosowania stałej prędkości obciążenia w trakcie badań. Mikroniejednorodność wynika z budowy kompozytu z dwóch lub więcej składników, makroniejednorodność - z błędów technologicznych. Na właściwości mechaniczne kompozytów, a także mechanizm ich niszczenia, główny wpływ mają: sztywność osnowy, wytrzymałość włókien oraz połączenie między włóknami i osnową. Kompozyty dają pole do popisu dla rozwijającej się techniki, dzięki możliwości zaprojektowania materiału o ściśle określonych właściwościach pod konkretną konstrukcję [17].

1.1. Rodzaje kompozytów konstrukcyjnych

W literaturze przedmiotu zwykle spotyka się z podziałem materiałów kompozytowych ze względu na: rodzaj osnowy oraz rodzaj i postać zbrojenia, a także przeznaczenie kompozytów [18, 19]. Zróżnicowane postacie, a także rodzaje wzmocnień i osnowy kompozytów, umożliwiają konstruowanie kompozytów o ściśle określonych cechach. Przeważnie kompozyty dzielimy na: metaliczne i niemetaliczne. Kompozyty metaliczne (MMC – ang. Metal Matrix Composite) są grupą heterogenicznych materiałów, które składają się z co najmniej dwóch różnych połączonych ze sobą komponentów, zajmującym w materiale kompozytowym określone formy geometryczne i charakteryzują go swym udziałem objętościowym [20]. Osnowę tych kompozytów stanowią metale (np.: wolfram, kobalt, nikiel, żelazo), występujące

w procesie formowania w formie sproszkowanej [21, 22]. Ponadto rozróżniamy kompozyty niemetaliczne, z osnową:

- polimerową: termoplastyczną, utwardzalną,
- węglową,
- ceramiczną: węglik krzemu (SiC), trójtlenek aluminium (Al_20_3), azotek siarki (Si_3N_4),
- cementową [1].

Zgodnie z kryterium rodzaju i postaci zbrojenia, rozróżnia się dwa podstawowe rodzaje kompozytów:

1) kompozyty włókniste – włóknami nazywamy fazę rozproszoną, gdy wymiar długości cząstek jest znacznie większy od wymiarów poprzecznych. Wzmocnienie tych kompozytów ma postać włókien, zaś osnowa jest spoiwem. Pod kątem długości włókien możemy wyróżnić włókna: krótkie (do ok. 0,3 mm), długie (0,3÷20 mm) i ciągłe (długość włókna krótkiego jest dużo większa od średnicy włókna krótkiego [23]. Różnica pomiędzy włóknami długimi a krótkimi leży w tym, że włókna długie to włókna o długości większej niż długość krytyczna. Długość krytyczna włókien zależy od ich średnicy, wytrzymałości na rozciąganie oraz wytrzymałości adhezyjnej pomiędzy włóknem a żywicą. W tego typu kompozytach włókna mogą być zorientowane, czyli posiadać jeden kierunek ich rozmieszczenia lub niezorientowane (zazwyczaj w postaci włókien nieciągłych) o losowym kierunku ich ułożenia w kompozycie. Trzecia kategoria kompozytów włóknistych określa ich podział, uwzględniając materiał z jakiego są one zbudowane. Mogą więc występować włókna szklane, węglowe czy też aramidowe;

2) kompozyty cząstkowe, ziarniste, proszkowe – rozproszone cząstki sferyczne tworzą fazę rozproszoną, wśród których, w zależności od wielkości cząstek, wyróżniamy dwa podtypy – dyspersyjne i zbrojone dużymi cząstkami. Kompozyty zbrojone dyspersyjnie zbudowane są z metalowej matrycy, wzmocnionej drobnymi ceramicznymi lub metalicznymi cząstkami o średnicy 0,01÷0,1 μm i udziale objętościowym w kompozycie wynoszącym około 15%. Kompozyty zbrojone dużymi cząstkami, to takie w których, w przenoszeniu obciążeń uczestniczy osnowa oraz wzmocnienie, którego udział objętościowy wynosi w przedziale 20÷90%. Wielkość zbrojących cząstek powinna mieć podobne wymiary geometryczne, wynoszące około 1 μm. Przykładem tego typu kompozytu jest opona, w której do gumy dodaje się 15÷30% sadzy w postaci kulistych cząsteczek. Takie zbrojenie znacząco podnosi właściwości wyrobu, zwiększając jego odporność na rozrywanie, ścieranie oraz czynniki chemiczne. Do kompozytów zbrojonych cząstkami należą także tzw. cermetale (cermety). Są

to materiały kompozytowe zbudowane z metalowej, miękkiej i plastycznej osnowy, wzmocnionej cząstkami ceramicznymi. - włóknem (1) [24].

Produkcja kompozytów polimerowych zbrojonych włóknami, rozwinęła się na przestrzeni ostatnich lat. Najczęściej stosowanymi kompozytami polimerowymi są wzmocnione:

- włóknami szklanymi (GFRP – z ang. Glass Fiber Reinforced Plastics);
- włóknami węglowymi (CFRP – z ang. Carbon Fiber Reinforced Plastics);
- włóknami aramidowymi (AFRP – z ang. Aramid Fiber Reinforced Plastics).

Kompozyty mogą mieć wzmocnienie w postaci: włókien szklanych, węglowych, grafitowych, organicznych, borowych, ceramicznych i metalowych. Powszechnie stosowanym materiałem są kompozyty wzmacniane włóknami szklanymi (GFRP). Charakteryzuje je niski koszt (koszt włókna szklanego to 2-3Eur/kg) oraz mało skomplikowany proces wytwarzania. Drugim materiałem są kompozyty wzmacniane włóknami węglowymi (CFRP). Cechują się one większą wytrzymałością, w porównaniu do kompozytów zbrojonych włóknami szklanymi. Ich cena jest jednak znacznie wyższa (koszt włókna węglowego to ok. 140Eur/kg). Mało jeszcze rozpowszechnione są kompozyty wzmocnione włóknami aramidowymi, w związku z wysokimi kosztami (koszt włókna aramidowego to ok. 100Eur/kg). Włókna aramidowe używane są do produkcji elementów, których zadaniem jest odpowiednia absorpcja bardzo dużej energii (np. w produkcji kamizelek kuloodpornych lub osłon balistycznych) [25].

Zaletami kompozytów zbrojonych włóknami są m.in. mała gęstość, możliwość nadawania kształtu w temperaturze pokojowej, możliwość produkcji jednostkowej. Do najważniejszych wad tego typu materiałów należy: łatwość uszkodzenia powierzchni, długi czas formowania i wysoki koszt materiału.

Kompozyty są powszechnie stosowane:

1) w budownictwie (profile konstrukcyjne, struktury przekładkowe, konstrukcje sklepień hal wystawowych i pawilonów, elementy nośne kładek dla pieszych, elementy wzmacniające konstrukcje stalowe i betonowe, inżynieria bezwykopowa, baseny, zbiorniki, pręty zbrojeniowe itp.,) (Rys.1.1);
2) w okrętownictwie i szkutnictwie (kadłuby łodzi, jachtów (Rys.1.2), motorówek, kutrów, drzwi okrętowe i chłodnicze, pontony i pływaki, rury wyrzutni torpedowych i pocisków rakietowych, tarcze ochronne, maszty antenowe, osłony i anteny radarów, itp.);
3) w lotnictwie (elementy płatowców pasażerskich, konstrukcje szybowcowe (Rys.1.3) itp.);
4) w kolejnictwie i przemyśle motoryzacyjnym (obudowy wagonów i lokomotyw (Rys.1.4), zabudowy wagonów – ściany i sufity, zbiorniki na wodę, zespoły kabin umywalkowych,

wagoniki kolejek linowych, karoserie samochodów, szoferki ciężarówek, dachy i przody autobusów, obudowy skuterów i wozów ciężarowych, przyczepy campingowe itp.);

5) w przemyśle chemicznym, petrochemicznym i spożywczym (rurociągi (Rys.1.5), zbiorniki, wanny galwanizerskie, wyciągi, kominy, obudowy pomp i wentylatorów, mieszalniki, itp.);

6) w elektrotechnice i przemyśle maszynowym (obudowy urządzeń i silników elektrycznych, osłony i obudowy tablic rozdzielczych i skrzynek gazowych, obudowy obrabiarek, wentylatorów, pokrywy, itp.;

7) w produkcji sprzętu sportowego (łuki, tyczki do skoków, narty, kijki narciarskie, rakiety tenisowe, wędki, maszty, łodzie sportowe i wyczynowe, itp.);

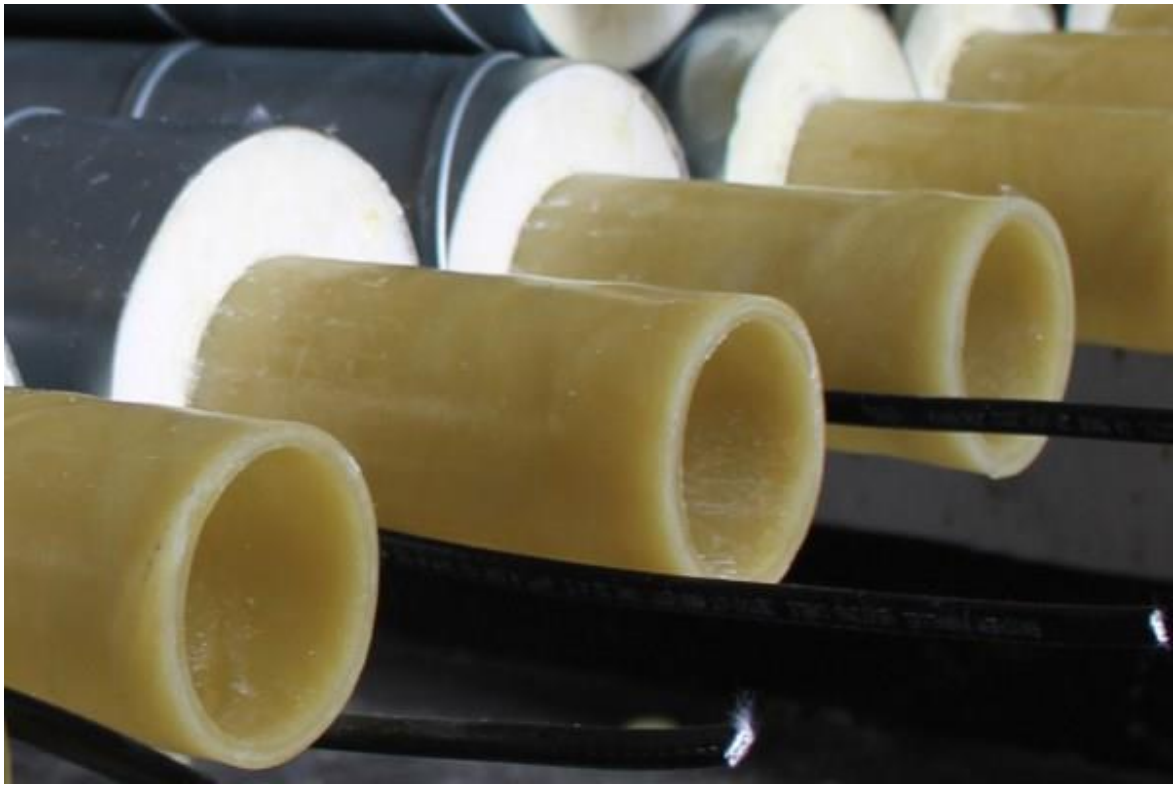
8) w elementach tzw. małej architektury (np. donice, rzeźby, sztuczne kamienie, ścianki wspinaczkowe, itp.) [25].

Rysunek 1.1. Pręty zbrojeniowe wykorzystywane w budownictwie [26]

Rysunek 1.2. Luksusowy sportowy jacht Ponam-28V , firmy Toyota [27]

Rysunek 1.3. Szybowiec SZD-54-ACRO [28]

Rysunek 1.4. Kabina motorniczego, wyprodukowana przez firmę Stratiforme Polska [29]



Rysunek 1.5. System rur Termotech – Duroplasty - TWS [30]

1.2. Żywice

Osnowa w kompozycie (określana fazą ciągłą) jest ważnym czynnikiem odpowiedzialnym za kształt całej konstrukcji i rozmieszczenie włókien. Jest też odpowiedzialna za rozdzielenie działających naprężeń w obrębie tworzywa, równomierny rozkład obciążeń na włókna, a w przypadku ewentualnego zniszczenia części włókien, za przekazywanie obciążenia na pozostałe [17].

Wymagania eksploatacyjne żywic są następujące:

- zabezpieczenie przed różnego rodzaju obciążeniami,
- zapewnienie odporności na działanie czynników chemicznych,
- zabezpieczenie przed wysoką lub podwyższoną temperaturą pracy,
- wzmocnienie odporności na czynniki atmosferyczne,
- zapewnienie stabilności właściwości elektrycznych itp. [17].

Do wymagań technologicznych żywic można zaliczyć:

- równomierne rozmieszczenie włókien w osnowie,
- duża zawartość włókien w kompozycie, celem otrzymania wysokich wskaźników wytrzymałości,
- zachowanie wymaganej wytrzymałości na granicy włókno-osnowa,

- zapewnienie dobrej zwilżalności włókien, która w dużej mierze zależy od preparacji na włóknach.

- możliwość przygotowania wcześniej półfabrykatów do produkcji,

- dobre połączenie warstw kompozytów w procesie utwardzania.

Materiały na osnowy zwykle dzielone są zazwyczaj na: polimerowe (chemo- i termoutwardzalne) i duroplastyczne, metalowe oraz ceramiczne. W tab. 1.1 podano właściwości materiałów na osnowy kompozytów.

Tabela 1.1. Właściwości materiałów na osnowy kompozytów [17]

Rodzaj osnowy			Gęstość g/cm3	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Wytrzymałość na ściskanie MPa	Moduł Younga GPa	Względne wydłużenie %	Współczynnik Poissona	Twardość HB	Zakres trwałość temperatur
Polimerowe	Termo- lub chemoutwardzalne	Epoksydowe	1,16	25÷40	70÷140	4,0÷5,0	1÷5	0,37	14÷18	125÷190
		Poliestrowe	1,1÷1,29	40÷60	120÷180	2,8÷3,5	1,2÷4,5	0,36	16÷20	100÷140
		Fenolowe	1,1÷1,2	70	130	3,0	1÷3	0,35	-	135
	Termoplastyczne	Nylon 6,6	1,14	-	-	2,7÷3,3	10÷40	-	-	120
		Poliestry termoplastyczne PET, PBT	1,3÷1,32	>55	-	2,5÷2,8	20÷50	-	-	280
		Poliwęglan	1,2	57÷70	80÷90	2,4÷2,8	50÷100	-	110÷160	-
		Polipropylen	0,9÷0,92	25÷40	50÷70	1,3÷1,8	200÷800	-	40÷70	100
		Polieteroeteroketon PEEK	1,3	>45	-	4,0	30÷35	-	-	250
		Polisiarczek fenylenu PPS	1,36÷1,37	-	-	2,6÷2,8	20÷50	-	-	230
		Poliamidoimid PAI	1,38÷1,4	150÷160	85÷200	3,2÷3,8	9÷30	-	110÷220	267
		Politereoimid PEI	1,27	150÷160	-	4,5÷4,7	7÷8	-	-	-
Metalowe		Stopy aluminiowe	2,8	420	-	77	-	-	500	-
		Stopy tytanowe	4,5	940÷1100	-	105	10÷15	-	800	500÷800
		Stopy magnezowe	1,8	280	-	42	-	-	-	-
		Stopy miedzi	8,0	500÷800	-	-	-	-	400÷600	-

W kompozytach zbrojonych włóknami dość często stosowane są polimery termoutwardzalne (poliepoksydy i poliestry) i polimery termoplastyczne [31]. Zwykle są to żywice poliestrowe, żywice epoksydowe oraz żywice winyloestrowe. Żywice poliestrowe cechuje: łatwość stosowania, niska cena i łatwość przesycania. Do ich wad można zaliczyć:

palność, duży skurcz przy utwardzaniu oraz stosunkowo małą odporność korozyjną. Zaletami żywic epoksydowych są: bardzo wysokie właściwości mechaniczne i termiczne, duża wodoodporność i odporność korozyjna, dobra adhezja do włókien wzmacniających. Ich mankamentami są: wysoka cena, duża lepkość, potrzeba stosowania dodatkowych modyfikatorów w postaci rozcieńczalników i plastyfikatorów. Żywice winyloestrowe odznaczają się - w porównaniu - z żywicami poliestrowymi lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi, wyższą odpornością cieplną i korozyjną oraz zwiększoną odpornością na czynniki atmosferyczne. Do ich wad można też zaliczyć wyższe ceny, występowanie dużego skurczu przy utwardzaniu, potrzebę stosowania procesów dotwardzania w wyższych temperaturach [32].

1.3.Napełniacze i modyfikatory żywic

Fazę rozproszoną w kompozytach polimerowych stanowią rozdrobnione napełniacze ziarniste i włókna wzmacniające, które są stosowano osobno lub też łącznie**.**

1.3.1. Napełniacze ziarniste

Napełniacze ziarniste spełniają w kompozycie wiele funkcji. Są one odpowiedzialne za umożliwienie stosowania metod przetwarzania, które bez ich udziału byłyby niemożliwe, jak wytłaczanie i wtrysk tłoczyw z żywic termoutwardzalnych, czy też wytłaczanie konstrukcyjnych profili napełnionych mączką drzewną. Powodują obniżenie ceny masy materiału polimerowego i zmianę właściwości fizycznych. Mają też wpływ na wygląd wyrobu oraz na jego gęstość.

Tego rodzaju napełniacze mogą być pochodzenia mineralnego lub organicznego, bądź mieć charakter syntetyczny lub naturalny. Napełniaczami nieorganicznymi są: różne rodzaje kredy, bentonity, talk, kaolin, krzemionka, mączka porcelanowa itd. Napełniacze, które są często stosowane to m.in. różne rodzaje sadz, grafit, disiarczek molibdenu, proszki, płatki i włókienka metali.

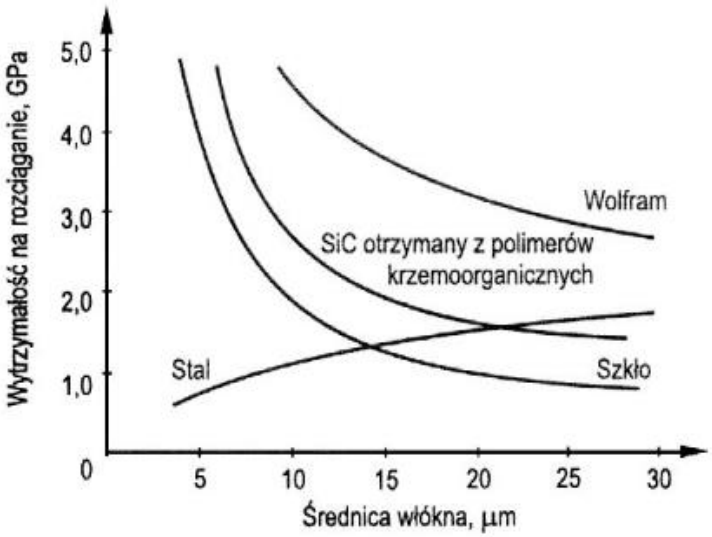
Napełniacze mogą być stosowane jako tzw. faza rozproszona oraz w połączeniu z włóknami wzmacniającymi.

Wyniki badań pokazują, że napełniacze mają duży wpływ na właściwości chemiczne samej żywicy [33], właściwości mechaniczne [34, 35, 36, 37] i termomechaniczne [38]. Wykorzystanie SiC, a także Al_2O_3 wpływa na poprawę właściwości wytrzymałościowych kompozytu [34, 35, 37], a dodanie TiC – wpływa na właściwości mechaniczne w podwyższonych temperaturach. W literaturze przedmiotu jest pokazany wpływ napełniaczy na właściwości termoochronne kompozytów [39]. Bardzo często stosowanym dodatkiem jest

modyfikowany montmorylonit MMT [40]. Stosowane są też inne napełniacze, takie jak: tlenki i węgliki metali wysokotopliwych, pył węglowy, grafit srebrzysty, perlit ekspandowany czy też wermikulit, a czasem także proszki metali wysokotopliwych w czystej postać, ale o wysokiej gęstości, jako że kształtowanie ablacyjnych właściwości termoochronnych polega na poszukiwaniu materiałów o dużym cieple właściwym i dużej gęstości (dużej pojemności cieplnej) tudzież o niskim współczynniku przewodzenia ciepła (czyli małej dyfuzyjności cieplnej) [41, 42].

1.3.2. Włókna wzmacniające

Włókna uzyskane z materiałów kruchych charakteryzują się większą wytrzymałością, aniżeli materiał bazowy. Mają też mniejszą ilość pęknięć, a jeżeli się pojawiają to mają postać pęknięć wzdłużnych. Z tego powodu, włókna o mniejszej średnicy, mają większą wytrzymałość. Na rysunku 1.6 przedstawiono wytrzymałość materiałów, w zależności od średnicy włókna [17].



Rysunek 1.6. Wpływ średnicy włókna na wytrzymałość na rozciąganie [17]

Wzmocnienie w postaci włókien wywiera istotny wpływ na właściwości konstrukcyjne kompozytów. Walory wytwarzanej konstrukcji, zależą od właściwego doboru włókien, ich typu oraz postaci. Jako wzmocnienie w kompozytach polimerowych wykorzystywane są następujące włókna:

- szklane,

- bazaltowe,
- kwarcowe,
- Wollastonit,
- węglowe i grafitowe,
- z poliamidów aromatycznych (Kevlar),
- polietylenowe o wysokim module (Spectra, Dyneema),
- z innych różnych polimerów syntetycznych,
- roślinne różnego pochodzenia [1].

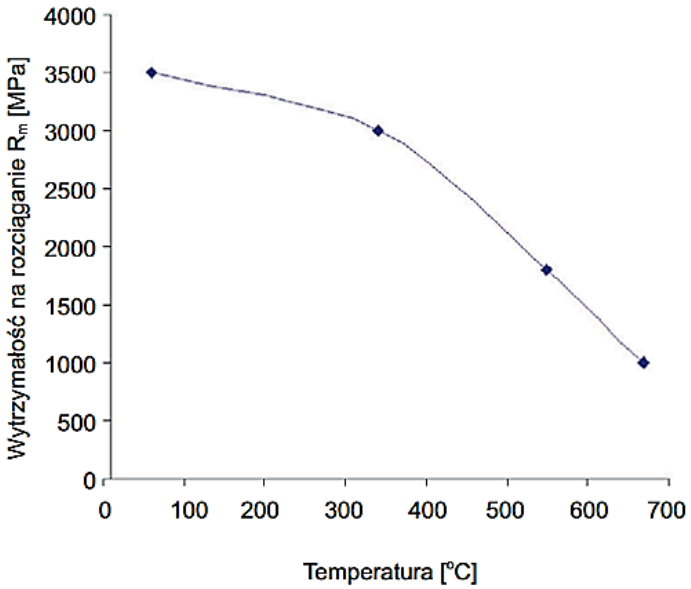
W ostatnich latach wytwarzano włókna tzw. drugiej i trzeciej generacji (np. włókna węglowe i aramidowe), które charakteryzują się wysoką wytrzymałością i dużym modułem sprężystości. Powszechnie stosowanym jednak zbrojeniem, są włókna szklane [1].

Około 60% włókien szklanych wykorzystywanych jest do wytwarzania kompozytów polimerowych, mimo iż mają „gorsze'' właściwości mechaniczne i fizyczne od węglowych [43]. Włókna szklane mają niższy moduł i większe wydłużenie do zerwania niż włókna węglowe. Mają one dobre właściwości dielektryczne, oraz cechują się niskim poziomem przenikalności elektrycznej względnej i współczynnika strat dielektrycznych. Zaletą włókien szklanych jest bardzo dobra zwilżalność przez polimery (uzyskiwana przez preparacje proadhezyjne), dzięki czemu połączenie na granicach międzyfazowych polimer/szkło jest mocne. Im długości włókien są większe, tym własności mechaniczne się polepszają, a wytrzymałość pojedynczego włókna zależna jest od jego średnicy. Do kompozytów o osnowie polimerowej naczęściej stosowane są włókna szklane typu E, w związku z większą wytrzymałością od włókien typu A, a także lepszymi właściwościami elektrycznymi. Charakteryzują się one również niskim kosztem produkcji, stąd też niższa cena kompozytów wytwarzanych [18, 44]. W tabeli 1.2 przedstawione są podstawowe własności fizyczne i mechaniczne poszczególnych typów włókien szklanych.

Tabela 1.2. Właściwości fizyczne i mechaniczne różnych typów włókien szklanych [45]

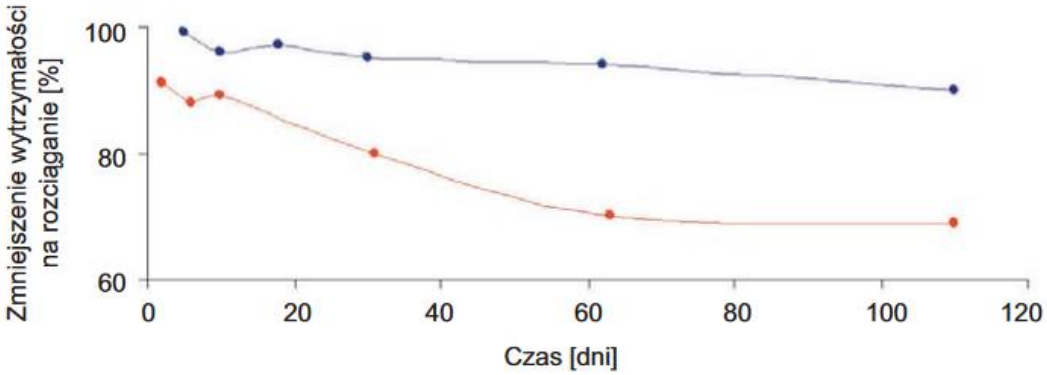
Rodzaj włókna szklanego	Średnica, μm	Gęstość, g/cm^3	Wytrzymałość na rozciąganie Rm, MPa	Moduł sprężystości E, GPa
Typ E	5÷9	2,54	1350÷3500	60÷70
Typ M	8÷10	2,89	b.d.	124
Typ R	10	2,50	4750	83
Typ S	16	2,49	4900	87

Niezbyt korzystną cechą włókien szklanych jest wrażliwość na działalność wody. Tworzy ona szczeliny w warstwach wierzchnich, przez wypłukiwanie soli metali alkalicznych [46]. W celu zapobiegania tym procesom, pokrywane są one warstwami zabezpieczającymi, zapewniającymi ochronę przed działaniem wilgoci ze środowiska. Związkami chemicznymi wykorzystywanymi do tzw. preparacji są różnego rodzaju ksylany oraz chlorometakrylan chromu. Rys. 1.7 przedstawia zależność wytrzymałości na rozciąganie włókien szklanych typu E od temperatury.



Rysunek 1.7. Zależność wytrzymałości na rozciąganie włókien szklanych typu E od temperatury [44, 47]

Rys. 1.8 obrazuje wpływ czasu składowania włókien szklanych typu E (wilgotność względna 100%) na spadek ich wytrzymałości na rozciąganie.



Rysunek 1.8. Wpływ czasu składowania włókien szklanych typu E (niebieski – w atmosferze suchej; czerwony – przy wilgotności względnej 100%) na spadek ich wytrzymałości na rozciąganie [48]

Na rysunku 1.9 przedstawiono matę szklaną konstrukcyjną typu E [49].

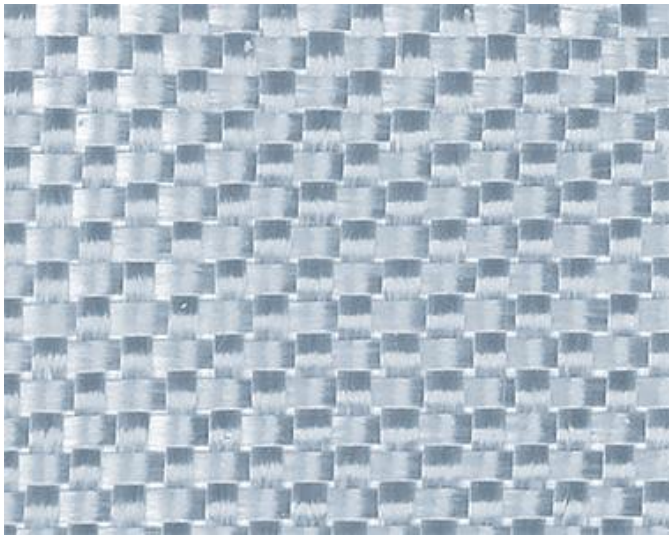
Rysunek 1.9. Mata konstrukcyjna typu E [49]

Polimerowe kompozyty ze wzmocnieniem w postaci włókien szklanych, znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, dlatego, iż mają m.in. konkurencyjną cenę, w porównaniu do innych materiałów konstrukcyjnych, oraz cechują się dobrymi właściwościami mechanicznymi [50, 51]. Włókna szklane występują m.in. w postaci mat i w formie tzw. rovingu w nawoju (rys.1.10) oraz rovingu ciętego (rys.1.11) i tkaniny (rys.1.12). Rovingi w nawoju stosowane są głownie do formowania wyrobów metodą nawijania, przeciągania profili oraz do otrzymywania tkanin rovingowych. Nie ma możliwości otrzymywania wyrobów wysokiej jakości, bez posiadania rovingów o zróżnicowanych właściwościach i przeznaczonych do konkretnych zastosowań. Rozróżnia się:

- roving do laminowania natryskowego,
- roving do tłoczyw SMC,
- roving do nawijania typu standardowego,
- roving do nawijania bezpośredni,
- roving tkacki,
- maty rovingowe wytwarzane z nawojów przędzalniczych [1].

Rysunek 1.10. Roving w nawoju, stosowany głównie do formowania wyrobów metodą nawijania [49]

Rysunek 1.11. Roving cięty, stosowany do wzmacniania materiałów polimerowych [49]



Rysunek 1.12. Tkanina rovingowa, splot 1/1 [49]

Dzięki dużej odporności włókien szklanych na ogień oraz czynniki chemiczne, z polimerów nimi wzmacnianych wykonuje się pojemniki magazynowe, rury, pompy oraz zbiorniki na paliwo [46]. Z żywic poliestrowych lub epoksydowych z włóknem szklanym, w transporcie samochodowych wykonuje się takie elementy, jak: zderzaki, kontenery chłodnicze, nadwozia ciężarówek, samochodów oraz autobusów. Materiały te wykorzystuje się w produkcji jachtów i motorówek [44]. Warto również wspomnieć o trałowcach Marynarki Wojennej RP projektu 207, których kadłuby w całości wykonane były z laminatów poliestrowo-szklanych (rys.1.13).

Rysunek 1.13. Trałowiec ORP Wdzydze, oddany do służby w 1994 r. [52]

Włókna węglowe wytwarza się za pomocą pirolizy poliakrylonitrylu - parametry wytwarzania mają główny wpływ na ich właściwości [53, 54]. Mogą być również wytwarzane

z innych surowców, takich jak: celuloza, asfalty, paki mezofazowe, żywice fenolowe [45, 18]. Pod względem zawartości węgla te włókna dzieli się na: częściowo karbonizowane (90%), karbonizowane (91÷99%) i grafityzowane (powyżej 99%). W języku angielskim oznaczane zwykle są jako – C (ang. Carbon), CF/CNFs (ang. Carbon Fiber/s) [55, 56]. Ten rodzaj włókien cechuje duża odporność chemiczna i cieplna. Jedną z najważniejszych zalet jest temperatura pracy. W atmosferze nieutleniającej do temperatury 2000°C, ich właściwości nie ulegają zmianie, w porównaniu do włókien szklanych czy aramidowych [57, 47]. Charakteryzują się małą gęstością, dobrą przewodnością cieplną i elektryczna, a także małym współczynnikiem tarcia. Włókna węglowe charakteryzują się wysokimi właściwościami mechanicznymi. Cechują się małą gęstością włókna (średnio około 1,79 g/cm3), oraz wysoką wytrzymałością na rozciąganie, na zmęczenie i na pełzanie. Pod względem właściwości mechanicznych, włókna węglowe dzielimy na:

- wysokowytrzymałe – HS (ang. High Strength), określane też jako lht (ang. Low heat treated), których moduł Younga wynosi w granicach 100÷350 GPa, otrzymywane w temperaturze poniżej 1400°C,
- wysokomodułowe – HM (ang. High Modulus) lub hht (ang. Highly heat treated) o module Younga z zakresu 350÷400 GPa, grafityzowane w temperaturze powyżej 2000°C,
- ultrawysokomodułowe – UHM (ang. Ultra High Modulus) o module Younga powyżej 450 GPa,
- o średnim module i średniej wytrzymałości – IM (ang. Intermediate strenght (module)) lub imht (ang. Intermediate heat treated), obrabiane w temperaturze 1300-2000°C [58, 1]. Wadami włókien węglowych jest kruchość, przez co nie ma możliwości stosowania ich powtórnie, a także wysoka cena [59, 60]. W tabeli 1.3 przedstawiono właściwości włókien węglowych.

Tabela 1.3. Właściwości włókien węglowych [1]

Rodzaj włókna	Gęstość, mg/m^3	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wydłużenie, %	Moduł Younga, GPa	Wytrzymałość na ściskanie, MPa
HS	1,78	3750	1,6	240	2900
HM	1,85	2450	0,7	400	1600
UHM	2,00	1850	0,4	540	1100

Włókna węglowe występują w postaci pasm rovingu o wielu włóknach elementarnych (filamentach), aż do 48000 i więcej. Na rysunku 1.14 przedstawiono roving węglowy, a na rysunku 1.15 tkaninę rovingową.

Rysunek 1.14. Roving węglowy [61]

Rysunek 1.15. Tkanina węglowa 120g/m^2 [62]

Kompozyty ze wzmocnieniem w postaci włókien węglowych stosowane są do wytwarzania jachtów oraz łodzi, a także w produkcji ram rowerowych. Z włókien wytwarza się tkaniny termoodporne i niepalne. Z żywic epoksydowych ze wzmocnieniem w postaci włókna węglowego wykonuje się deski surfingowe, charakteryzujące się bardzo dobrym stosunkiem wagi do wyporności, dużą wytrzymałością i odpornością na uderzenia oraz sztywnością. Stosuje się je także do produkcji nart, kijów golfowych i rakiet tenisowych [45, 50]. Dzięki zastosowaniu włókna węglowego do produkcji kasków ochronnych, obniżono ich masę. Elementy z kompozytów polimerowych wzmocnionych włóknami węglowymi znajdują zastosowanie w budownictwie i wykorzystywane są jako wewnętrzne wkładki zbrojeniowe lub

zewnętrzne zbrojenia [45, 53], a także jako konstrukcje budowli. Kompozyty te znalazły również zastosowanie w budownictwie, m.in. jako liny nośne mostów wiszących [53]. W medycynie, wykorzystuje się włókna węglowe w celu wzmocnienia polimerowych szyn ortopedycznych w ortezach. Materiały te wykorzystuje się w nadwoziach bolidów Formuły 1, a także jako panele główne. Dzięki przenoszeniu dużego obciążenia, stosuje się je w konstrukcjach lotniczych oraz w kosmicznych [57]. Z kompozytów z włóknem węglowym są wytwarzane łopaty wirników śmigłowców, zbiorniki ciśnieniowe i elementy podwozi oraz silników [48]. Wachlarz możliwości kompozytów CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymer) ciągle się poszerza. Na rysunku 1.16 przedstawiono pociąg metra Cetrovo, opracowanego przez chińskiego giganta CRRC (China Railway Rolling Stock Corporation) zaprezentowanego na targach InnoTrans w Berlinie. Może się on poruszać bez maszynisty, a wykonany jest z włókna węglowego, dlatego jest on o 13 proc. lżejszy od standardowych pociągów produkowanych ze stali lub aluminium [63].

Rysunek 1.16. Pociąg metra Cetrovo, firmy CRRC, wykonany z włókna węglowego [63]

Kolejną grupą włókien wykorzystywanych w kompozytach są włókna aramidowe (oznaczane jako A – ang. Aramid). ,,Aramidy'' tworzą grupę aromatycznych poliamidów [1], ich budowa to liniowe, regularne, sztywne łańcuchy cząstek poli(parafenylenu teraeftalamidu) (ang. poly para-phenylene terephthalamide – PPTA), które charakteryzują się uporządkowaną strukturą powłokową połączoną za pomocą bardzo silnych wiązań wodorowych nadających im wysokie właściwości mechaniczne [64]. Produkuje je koncern DuPont i występują w dwóch podstawowych typach: Nomex i Kevlar. Nomex cechuje się odpornością cieplną i chemiczną oraz małą palnością. Wykorzystywany jest do wytwarzania tkanin specjalnych, filtracyjnych,

do izolacji cieplnych, elektroizolacji i struktur o charakterze plastra miodu. Aramidowe włókna Kevlar cechuje duża wytrzymałość i moduł sprężystości, dlatego są używane do wzmocnienia elastomerów i plastomerów.

Na rynku światowym można spotkać trzy następujące typy włókien Kevlar:

1) typ Kevlar RI (do wzmacniania gum, opon, pasów klinowych i transmisyjnych),

2) typ Kevlar 29 (do zastosowań przemysłowych, jak: tkaniny i taśmy powlekane, wytwarzanie tłoczyw i termoplastów wzmocnionych),

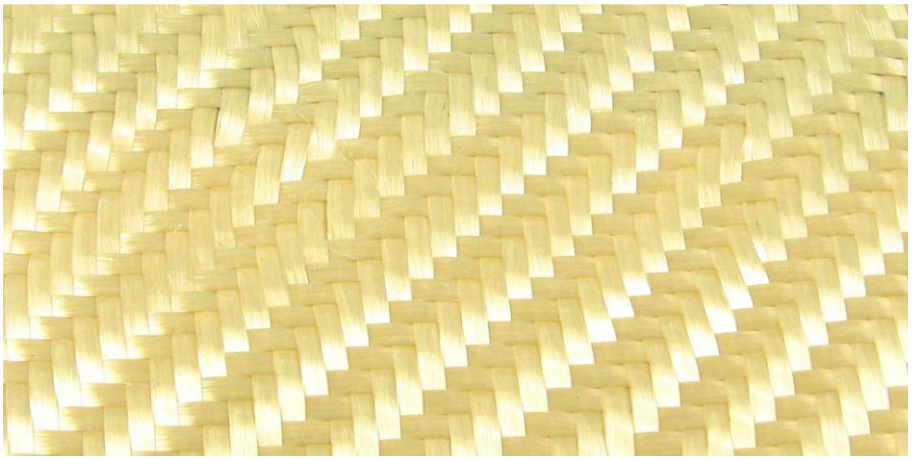
3) typ Kevlar 49 (do wytwarzania kompozytów konstrukcyjnych, stosowanych w technice lotniczej, morskiej, rakietowej i sprzętu sportowego). Wysoki stosunek wytrzymałości do gęstości, a także wytrzymałość właściwa, która jest 5-krotnie większa od typowych stali i 10-krotnie większa od stopów aluminium, to cenna zaleta tego rodzaju włókna [1]. Podstawową zaletą jest duża praca zniszczenia, którą ilustruje pole pod krzywą naprężenie-odkształcenie. Ta duża praca zniszczenia wynika z wysokiej wytrzymałości i dużego odkształcenia do zerwania. Tabela 1.4 zawiera porównanie właściwości włókien Kevlar z innymi włóknami.

Tabela 1.4. Porównanie właściwości włókien Kevlar z innymi włóknami [1]

Właściwości	Włókna				
	Kevlar 29	Kevlar 49	Grafitowe o dużej wytrzymałości	Szklane E	Polietylenowe Dyneema
Gęstość, g/cm^3	1,44	1,45	1,75	2,55	0,97
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	2760÷3620	2760÷3620	3150	2450	2600÷3050
Moduł E przy rozciąganiu, GPa	58	120	224	73	90÷175
Wydłużenie przy zerwaniu, %	3,7	1,9	1,25	1,5÷3,5	2,7÷3,5

Włókna Kevlar charakteryzują się wysoką wytrzymałością zmęczeniową, odpornością na ścieranie, dużą energią zniszczenia i niską wytrzymałością na ściskanie. Są też nietopliwe i niepalne oraz mają niski współczynnik rozszerzalności cieplnej. Znalazły zastosowanie jako

osłony balistyczne [64], tworząc osłony balistyczne w śmigłowcach bojowych i nie tylko [24]. Na rysunku 1.17 przedstawiono tkaninę aramidową o gramaturze 173 g/m^2.



Rysunek 1.17. Tkanina aramidowa (kevlar) – 173 g/m^2 [62]

Rysunek 1.18 obrazuje samolot Airbus A380, w którym z kompozytów z udziałem włókna Kevlar wytwarzane są części samolotów, m.in. także krawędzie skrzydeł, winglety, czy owiewki [65].

Rysunek 1.18. Samolot Airbus A380 [65]

1.4.Właściwości mechaniczne kompozytów poliestrowo-szklanych

Właściwości mechaniczne kompozytów warunkują trzy podstawowe składniki: 1) sztywność osnowy, 2) sztywność i wytrzymałość włókien, 3) adhezja pomiędzy osnową, a włóknami [17]. Na mechanizm niszczenia i właściwości owych kompozytów ma wpływ stosunek tych parametrów. Właściwości mechaniczne kompozytów wzmocnionych włóknami zależne są od wytrzymałości połączenia włókien z żywicą, czyli od dobrej adhezji. Zapewnia to spójność i makroskopową jednorodność materiału. Producenci włókien szklanych stosują

tzw. preparację powierzchniową włókien, pokrywając je substancjami tworzącymi wiązania chemiczne z materiałem włókna i z osnową. Grubość tej warstewki granicznej, zwanej interfazą, przeważnie wynosi około 0,2−0,5 μm. Dobór preparacji powierzchniowej może bardzo silnie wpływać na właściwości mechaniczne materiału kompozytowego. Właściwości mechaniczne kompozytu polimerowego zależą również od struktury (tj. przestrzennego rozmieszczenia elementów wzmacniających). Moduł sprężystości wzmocnienia jest 15-30 razy większy niż polimerów, stanowiących matrycę. W celu wzmocnienia materiału polimerowego stosuje się włókna o dużym module sprężystości [1]. W tabeli 1.5 pokazano - właściwości kompozytów poliestrowych wzmocnionych włóknami szklanymi.

Tabela 1.5. Właściwości kompozytów poliestrowych wzmocnionych włóknami szklanymi w różnych formach (wg danych firmy BASF) [1]

Właściwości	Formy wzmocnienia z włókien szklanych					
	Mata z rovingu ciętego		Tkanina rovingowa	Tkanina z jedwabiu szklanego	Tkanina rovingowa UD	Mata rovingowa + tkanina rovingowa
	1[1)]	2[2)]				
Zawartość szkła, %	25-35	40-45	55-60	60-70	70-75	50-55
Gęstość, kg/m^3	Ok. 1500	Ok. 1580	Ok. 1760	Ok. 1880	Ok. 1980	Ok. 1760
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	120	160	320	340	630	300
Wydłużenie przy zerwaniu, %	3,5	3,3	3,7	3,4	2,7	3,5
Moduł E przy rozciąganiu, GPa	11	12,4	20	27	33	17
Wytrzymałość na zginanie, MPa	200	250	320	420	420	360
Moduł E przy zginaniu, MPa	10	12	19	25	30	16
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	160	160	200	290	230	170
Udarność, kJ/m^2	280	300	370	380	390	360
Przewodność cieplna, W/(K·m)	0,22	0,24	0,28	0,29	0,43	0,27
Stała dielektryczna przy 50Hz	0,007	0,006	0,006	0,004	0,005	0,005

1.5.Właściwości korozyjne kompozytów poliestrowo-szklanych

Ogólnie biorąc, korozja to proces zachodzący na powierzchni metali i ich stopów, a także tworzyw niemetalowych, polegający na niszczącym oddziaływaniu chemicznego lub elektromechanicznego środowiska. Zjawisko korozji występuje również w kompozytach, które określa się mianem procesu starzenia się kompozytu na skutek niszczącego działania atmosfery ziemskiej, przede wszystkim zaś wiatru, temperatury powietrza i wody oraz światła słonecznego [66, 67]. Panuje zgoda co do tego, że może być naturalne, klimatyczne i ,,sztuczne'' starzenie się kompozytów. Zmiany w materiale mogą mieć charakter trwały lub odwracalny. Do trwałych zmian można zaliczyć przemiany chemiczne zachodzące na skutek polimeryzacji, depolimeryzacji, sieciowania i utleniania oraz te, które są efektem działania czynników termodynamicznych (m.in. krystalizacji i uporządkowania makrocząsteczek). Granica między zmianami odwracalnymi i nieodwracalnymi nie jest ścisła i często nie ma praktycznego znaczenia. Do zmian odwracalnych można zaliczyć procesy, w wyniku których materiał zmienia właściwości, tylko podczas działania narażenia środowiskowego. Zaś po zaprzestaniu działania, powraca do stanu pierwotnego [66, 67].

Degradacja laminatu polimerowego spowodowana wpływem warunków atmosferycznych (np. wody) w różnych postaciach, jest procesem prowadzącym do zmian w strukturze materiału. Ma to wpływ na właściwości fizyczne i mechaniczne, a nawet na jego ,,właściwości estetyczne'', takie jak przezroczystość, kolor oraz połysk. Kompozyty nie należą do materiałów rozpuszczalnych w wodzie, ale mają zdolność do jej pochłaniania w różnych ilościach. Jest to zależne od składu kompozytu, udziału osnowy, jej budowy chemicznej, siły adhezji osnowy oraz włókien i jakości strukturalnej [68, 69].

Zjawiska związane z pochłanianiem wody (sorpcji) można podzielić na procesy adsorpcji na powierzchni polimeru i włókien oraz absorpcji, w których woda wnika w struktury polimeru oraz w warstwę powierzchniową włókien wywołując różne zmiany chemiczne.

Woda wnika w polimery: 1) samorzutnie (dyfuzyjnie - bezpośrednio do osnowy), 2) kapilarnie – do warstwy granicznej włókno/osnowa, 3) przez mikropęknięcia.

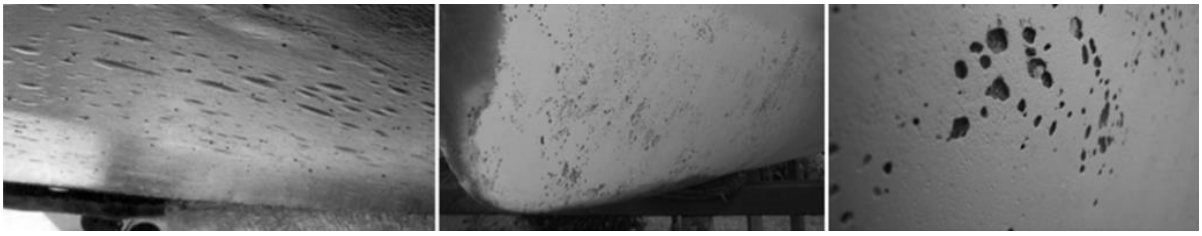
Mechanizmy te stają się szczególnie aktywne po uszkodzeniu kompozytu, np. na skutek uderzenia lub uformowaniu się siatki pęknięć spowodowanych długotrwałą dyfuzją wody. Te wewnętrzne nieciągłości powodują dalsze wnikanie wody skutkujące tak zwaną samonapędzającą się degradacją materiału [70, 71].

Wnikanie cząsteczek wody w polimery, jest swoistym fizycznym starzeniem się materiału. Woda wnika w mikroszczeliny oraz puste miejsca pozostałe po wymyciu żywicy i tym samym obniża jego właściwości. Czynniki te powodują m.in. delaminację pomiędzy warstwami

włókien, a także obniżenie odporności na pęknięcia. Laminaty tracą swoje właściwości dopiero po kilku miesiącach zanurzenia w wodzie. Krótkotrwałe przebywanie w środowisku wodnym, nie powoduje obniżenia ich właściwości [66].

Mechanizm niszczenia warstw powierzchniowych kompozytów polimerowych podczas ekspozycji w wodzie określa się mianem pęcherzykowania. To zjawisko występuje w laminatach zanurzonych przez cały czas w wodze (np. jachtach) (Rys. 2.19) [69].

a) b) c)



Rysunek 1.19. Powierzchnia podwodnej części kadłuba jachtu pokryta pęcherzykami (a), powierzchnia po zeszlifowaniu pęcherzyków (b), ujawnione są głębsze zniszczenia wchodzące w laminat (c) [72]

2. Problematyka odpadów polimerowych

Tworzywa sztuczne są stosowane w przemyśle, budownictwie, do wyrobu części maszyn, przyrządów, elementów aparatury chemicznej, artykułów gospodarstwa domowego, galanterii, opakowań, zabawek, środków dydaktycznych, pomocy szkolnych itp. Ograniczenie emisji CO_2, a także oszczędność paliwa zyskuje się poprzez projektowanie samochodów i samolotów z lekkich oraz innowacyjnych materiałów. Materiały izolacyjne o wysokiej wydajność pozwalają na oszczędność rachunków za energię. Tworzywa sztuczne w przemyśle opakowaniowym, pozwalają na bezpieczeństwo żywności. Wykorzystanie kompozytów staje się mniej ekonomiczne, gdy przeanalizuje się ich szkodliwy wpływ na środowisko naturalne. Co roku do oceanów trafiają miliony ton śmieci z tworzyw sztucznych, które zaburzają ich równowagę. Innowacyjne podejście do produkcji, a także późniejszego recyklingu wymaga współpracy producentów, recyklerów, detalistów, a także konsumentów. Przemysł tworzyw sztucznych jest bardzo ważny dla gospodarki europejskiej, a zwiększenie jego trwałości może przynieść nowe możliwości innowacji, konkurencyjności i tworzenia miejsc pracy, zgodnie z celami realizowanymi przez odnowioną strategię polityki przemysłowej Unii Europejskiej [73]. W grudniu 2015 r. Komisja przyjęła w UE Plan działania na rzecz zaplanowania gospodarki o obiegu zamkniętym [74]. Ich zdaniem, tworzywa sztuczne są kluczowym priorytetem i

zobowiązali się do „przygotowania strategii dotyczącej wyzwań stawianych przez tworzywa sztuczne w całym łańcuchu wartości i uwzględnienia ich całego cyklu życia". W 2017 r. Komisja potwierdziła, że skoncentruje się na produkcji i użytkowaniu tworzyw sztucznych i będzie dążyć do celu, jakim jest zapewnienie, że wszystkie materiały z tworzyw sztucznych będą nadawały się do recyklingu do 2030 r. [75]. Strategia ta kładzie podwaliny pod nową gospodarkę tworzywami sztucznymi, gdzie projektowanie i produkcja tworzyw sztucznych i wyrobów z tworzyw sztucznych w pełni respektuje potrzeby w zakresie ponownego użycia, naprawy i recyklingu oraz opracowuje i promuje bardziej zrównoważone materiały. Zapewni to większą wartość dodaną w Europie oraz pobudzi innowacje. Tym sposobem ograniczy się zanieczyszczenie tworzywami sztucznymi i jego negatywny wpływ na życie i środowisko. Realizując te cele, strategia pomoże również osiągnąć priorytet wyznaczony przez tę Komisję dla Unii Energetycznej o nowoczesnej, niskoemisyjnej, zasobooszczędnej i energooszczędnej gospodarce oraz wniesie wymierny wkład w osiągnięcie celów zrównoważonego rozwoju do roku 2030 i Porozumienie paryskie. Rzeczona „Strategia'' przedstawia kluczowe zobowiązania do działania na szczeblu UE. Jednak sektor prywatny, wraz z władzami krajowymi i regionalnymi, miastami i obywatelami, również będzie musiał się zmobilizować. Podobnie zaangażowanie międzynarodowe będzie konieczne, aby napędzać zmiany poza granicami Europy. Dzięki zdecydowanym i skoordynowanym wysiłkom Europa może przekształcić wyzwania w możliwości i dać przykład zdecydowanych działań na poziomie globalnym [76].

2.1.Wpływ odpadów polimerowych na środowisko naturalne

Na podstawie danych statystycznych i empirycznych, można stwierdzić, że od 5 do 13 milionów ton tworzyw sztucznych (tj. od 1,5 do 4% światowej produkcji tego materiału), rokrocznie trafia do mórz i oceanów [77]. Szacuje się, że te tworzywa są w ponad 80% odpadem zalegającym akweny morskie. Mogą się osadzić na lądzie lub tworzyć gęste obszary morskich śmieci uwięzionych w wirach oceanicznych (Rys.2.1).

Rysunek 2.1. Tworzywa sztuczne wraz z innymi odpadami wyrzucone na brzeg oceanu [78]

UNEP szacuje, że globalne szkody w środowisku morskim wynoszą co najmniej 8 miliardów USD rocznie. W krajach Unii Europejskiej, każdego roku, od 150000 do 500000 ton odpadu z tworzyw sztucznych trafia do akwenu mórz i oceanów [76]. Trafiają one do szczególnie wrażliwych obszarów morskich, takich jak Morze Bałtyckie i Śródziemne oraz część akwenu Oceanu Atlantyckiego. Aktualne wyniki badań dowodzą, że tworzywa sztuczne zalegają basen Morza Śródziemnego w gęstości porównywalnej z obszarami o największej akumulacji tworzyw sztucznych w oceanach. Zanieczyszczenie tworzyw sztucznych dotyczy także obszarów tzw. europejskiej strefy ekonomicznej, najbardziej oddalonych regionów Morza Karaibskiego, Oceanu Indyjskiego, Pacyfiku i Oceanu Atlantyckiego. Oprócz szkodzenia środowisku, odpady morskie powodują szkody gospodarcze m.in. w turystyce, rybołówstwie i w żegludze. Przykładowo, koszt ściółki dla rybaków EUfisheries został oszacowany na około 1% całkowitych dochodów z połowów floty UE [79]. Zjawisko to pogarsza rosnąca ilość odpadów plastikowych wytwarzanych każdego roku, a także wzrost zużycia jednorazowego użytku tworzyw sztucznych (tj. opakowań lub innych produktów konsumenckich, które są wyrzucane po jednym krótkim użyciu, rzadko są poddawane recyklingowi i są podatne na zaśmiecanie). Należą do nich małe opakowania, torby, jednorazowe kubki, pokrywki, słomki i sztućce, do których plastik jest powszechnie stosowany ze względu na jego lekkość, niski koszt i praktyczne funkcje. Rosną także nowe źródła wycieków tworzyw sztucznych, stwarzając dodatkowe – potencjalne - zagrożenia zarówno dla środowiska, jak i zdrowia wielu ludzi.

Jan M. Węsławski, kierownik Zakładu Ekologii Morza w Instytucie Oceanologii PAN twierdzi, że są dwa potencjalne zagrożenia: „[…]Są to po pierwsze tak zwane mikroplastiki (mikrogranulki i nici), które są tak małe, że zooplankton morski może je połykać. Przez to nie dostarcza sobie pokarmu i przestaje rosnąć. Drugie zagrożenie to bezpośrednie, mechaniczne działanie makroplastiku – głównie folii i taśm, które są zjadane przez duże zwierzęta morskie, powodując mechaniczne uszkodzenia przewodu pokarmowego i fałszywe poczucie wypełnienia żołądka […] Przez zjadanie śmieci, wiele z nich umiera'' [80].

Jego zdaniem, nie ma bezpośredniego zagrożenia dla ludzi, z tego powodu, że ,,fauna coraz częściej żywi się plastikiem. […] Nie ma danych wskazujących na to, że z mikrocząstek plastiku wydobywają się substancje chemiczne, które mogłyby wnikać w tkanki organizmu i gromadzić się tak jak to dzieje się na przykład z pestycydami. […] Większość plastiku w środowisku naturalnym pochodzi z odpadów przeznaczonych do kontaktu z żywnością, np. opakowań. Z założenia są to trwałe produkty o małej reaktywności, a więc nie emitują szkodliwych substancji i nie wchodzą w reakcje z wodą" (81).

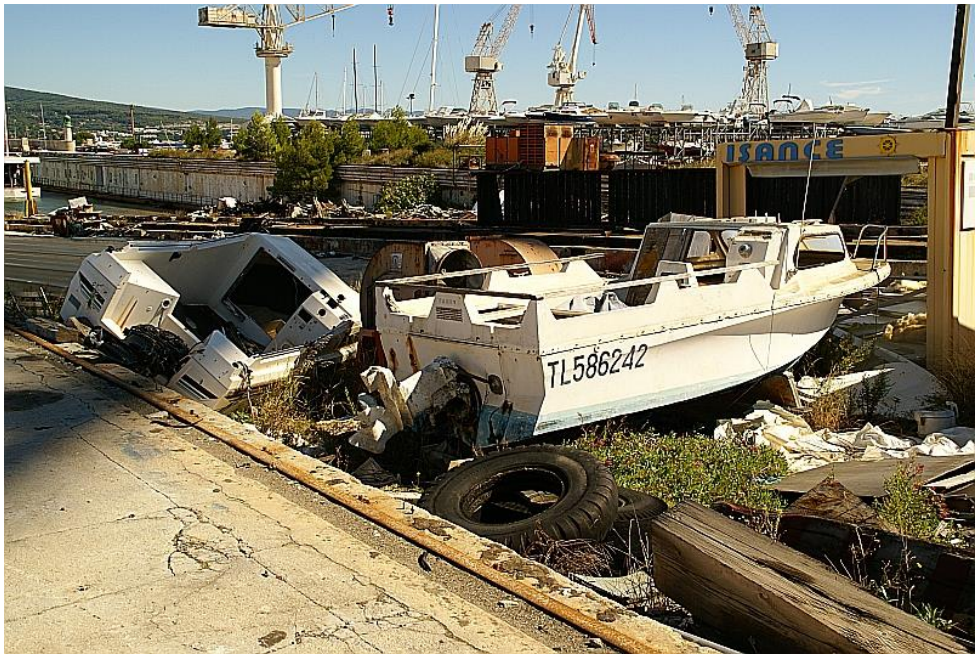
Warte uwagi są też następujące spostrzeżenia J.M. Węsławskiego, że ryby patroszone są przed ich przyrządzeniem, nie spożywa się ich układu trawiennego. Śmieci w oceanach są jednak jedną z przyczyn spadania populacji ryb czy morskich ptaków. Kalifornijska organizacja „Turtle Island Restoration Centre", zajmująca się ochroną morskich żółwi, oszacowała, że rocznie w wyniku zaśmiecenia plastikiem oceanów i mórz ginie ok. 100 tys. morskich gadów i ssaków (raport z 2010 r.). Ok. 1 milion ptaków, ryb, mięczaków itp. ponosi śmieć w wyniku występowania tworzyw sztucznych w ekosystemach [80].

Na powierzchni północnej części Oceanu Spokojnego, między Kalifornią a Hawajami, unosi się prawie 3,5 mln ton plastiku. 90 % z tej Wielkiej Pacyficznej Plamy Śmieci stanowią tworzywa sztuczne. Światło słoneczne powoduje ich rozpadanie się na drobny pył, który mieszając się z wodą, tworzy gęstą zawiesinę. Wspomaga to rozwój bakterii (m.in. z rodzaju Bacillus). Naukowcy określili tą część ekosystemu jako plastisferę. Sytuacja na północnym Pacyfiku, ze względu na jej powagę jest nagłaśniania od wielu lat. Jednak plastikowe odpady pływają także w wodach morskich przy wybrzeżu Azji Południowej i Południowo-Wschodniej. Wynika to bezpośrednio gęstego zaludnienia tego kontynentu. W wodach Bałtyku również znajdują się plastikowe śmieci [80].

2.2.Przetwarzanie odpadów polimerowych

Niewłaściwa gospodarka odpadami w Polsce i na świecie doprowadzała do zalegania tych odpadów na składowiskach. Na jednego Polaka w roku 2008, przypadało 320 kg odpadów komunalnych, 87% z nich znalazło się na legalnych wysypiskach lub nielegalnych,

zagrażającym środowisku naturalnemu [81]. Dynamiczny wzrost ilości odpadów powoduje problemy z ich składowaniem, a także zwiększa koszt ich eksploatacji. Priorytetem więc staje się zmniejszenie ilości odpadów oraz zwiększenie odzysku materiałowego.



Rysunek 2.2. Jachty po okresie eksploatacji, na składowisku [82]

Miejsce pozyskiwania odpadów ma decydujący wpływ na ich skład. Inną specyfikę mają odpady pochodzące z gospodarstw wiejskich, a inną te, które pochodzą z domów jednorodzinnych, bloków itp. Większą jednorodnością składu charakteryzują się śmieci pochodzące ze zbiórek selektywnych. Odpady pochodzenia produkcyjnego, najczęściej utylizowane są w specjalnie do tego przygotowanych zakładach. Działania interwencyjne prowadzone w różnych krajach, wykazały, że najistotniejsza w całym procesie przetwarzania odpadów jest ich segregacja. Kolejnym krokiem jest przetwarzanie tych odpadów celem wytworzenia nowych materiałów oraz wyrobów. Proces ten nazywany jest recyklingiem [83].

Recykling można podzielić na następujące etapy:

- zbiórka i składowanie odpadów;
- identyfikacja rodzaju odpadów i ich sortowanie;
- rozdrabnianie;
- mycie i suszenie,
- przetwórstwo.

Na każdym etapie recyklingu, wymagane jest specjalistyczne oprzyrządowanie. W związku z tym, w ciągu ostatnich lat nastąpił rozwój w projektowaniu urządzeń oraz linii technologicznych do recyklingu. W Polsce istnieje ok. 250 firm zajmujących się recyklingiem,

28 produkujących urządzenia do recyklingu (wg. Danych Organizacji Recyklingowych w Polsce). Tylko w Europie jest 3000 takich firm, a ich liczba - z roku na rok - wzrasta [83, 84].

Biorąc pod uwagę specyfikę obróbki, można wyodrębnić:

- recykling energetyczny (pozyskiwanie energii w procesie spalania odpadów),
- recykling surowcowy (przetworzenie odpadów do postaci pierwotnej),
- recykling materiałowy (odzyskiwanie tworzyw z odpadów oraz ich powtórne przetwarzanie w celu wytworzenia nowych materiałów lub wyrobów),
- recykling organiczny (obróbka tlenowa lub beztlenowa w warunkach kontrolowanych),
- recykling chemiczny (pozyskane odpady przetwarzane są na produkty o innych właściwościach fizyczno-chemicznych [85].

2.2.1. Odzysk energetyczny

Bezsprzecznie tworzywa sztuczne, zwłaszcza polimery i guma kauczukowa, powinny być poddawane recyklingowi. Zwykle poddaje się je: recyklingowi materiałowemu (pierwszy i drugi poziom recyklingu); konwersji (przerób odpadu na chemikalia lub paliwa płynne) – jest to trzeci poziom recyklingu; spalaniu (czwarty poziom recyklingu) [86].

Odzysk energii jest ważnym sposobem zagospodarowania odpadu, gdyż stwarza możliwości jego wykorzystania jako źródła energii elektrycznej i cieplnej. Efektywność recyklingu energetycznego warunkują następujące czynniki:

- wielkość i jakość strumienia odpadów,
- dostępne technologie sortowania,
- zapotrzebowanie na produkty pozyskane z odzysku odpadów,
- jakość produktu [87].

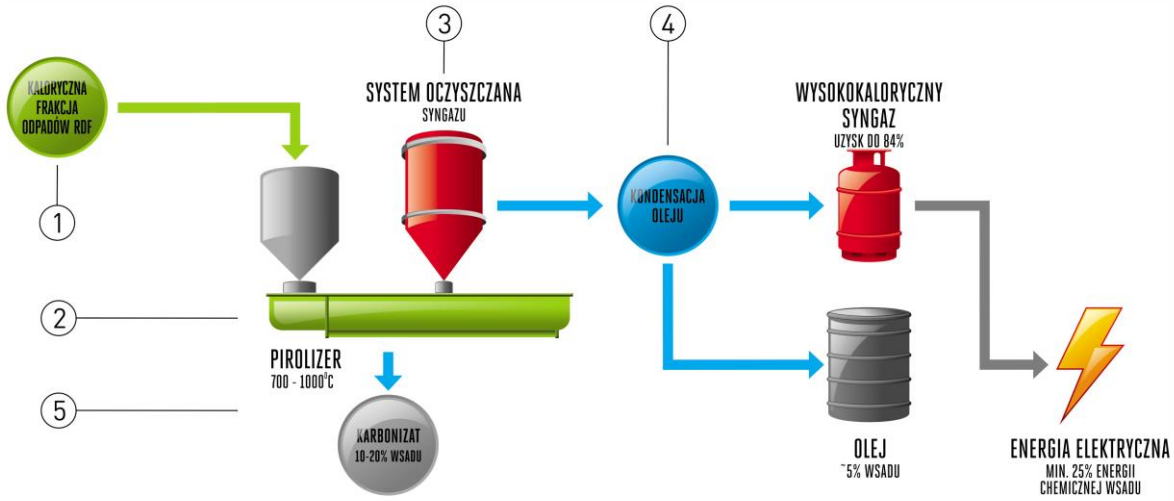
Recyklingowi energetycznemu poddaje się głownie odpady zanieczyszczone lub też zmieszane, ze względu na wysokie koszty wydzielenia czystego polimeru lub monomeru [88]. Recyklingowi energetycznemu poddaje się również takie materiały, jak PE czy PP, których często nie opłaca się poddawać recyklingowi materiałowemu. Wykorzystuje się spalanie (bezpośredni odzysk energii zmagazynowanej), półspalanie (zgazowanie) i termolizę odpadów polimerowych do związków będących standaryzowanymi paliwami samoistnymi. Technologie recyklingu energetycznego tworzyw można podzielić na uzyskany stan skupienia paliwa (stałe, płynne) [89].

Jednym z przykładowym paliw stałych o znacznym udziale odpadów polimerowych jest SRF (ang. Solid Recovered Fuel – w/g normy EN 15359:2011) – paliwo zdefiniowane w CEN/TC-343, jest to frakcja wytwarzana z odpadów innych niż niebezpieczne o przeważającym udziale papieru, tekstyliów, tworzyw sztucznych i drewna. Elektrownie

opalane paliwem alternatywnym, z odzysku są masowym odbiorą SRF (32 instalacje w Niemczech) [90, 91]. Wykorzystywane jest również w cementowniach, gdzie paliwo z recyklingu jest spalane w piecach obrotowych. Zagospodarowanie tworzyw sztucznych z recyklingu możliwe jest, przez zastosowanie ich jako nawęglacza w procesach metalurgicznych (substytut koksu). Wymagane jest jednak wykorzystanie paliwa o wyższej wartości opałowej, a dominujący udział mają tworzywa o niskim stopniu zaawansowania korozji oksydacyjnej (dopuszczalne są zanieczyszczenia biologiczne i chemiczne materiału) – parametrach znacznie przekraczających możliwości paliw komponowanych na bazie SRF.

Przetwarzanie do standaryzowanych paliw płynnych jest drugą ze ścieżek odzysku energetycznego. Paliwa te przeznaczone są na transport i ogrzewanie. Proces ten zakłada wiele wariantów technologii : termiczne odchlorowanie, pirolizę, kraking, wytlewanie, a produktami są ciekłe frakcje paliwowe: oleju opałowego, napędowego i benzyn [92].

Instalacje wykorzystywane współcześnie do skojarzonej produkcji ciepła i energii elektrycznej mogą wykorzystywać jako paliwo odpady tworzyw wraz z innymi wysokokalorycznymi materiałami. Odpady te mogą zaspokoić do 10% zapotrzebowania danego kraju, stanowią bowiem wartościowe źródło energii i ciepła. Procesy pirolizy są dobrze znane i prowadzą do uzyskania interesujących produktów ciekłych, jednak ze względu na specyfikę i różnorodność powstałych produktów, głównie wykorzystywane są w cementowniach [93].



Rysunek 2.3. Zasada działania instalacji pirolizy i zgazowania frakcji kalorycznej odpadów [94]

Powstawanie karbonizatu, w wyniku procesu pirolizy można podzielić na następujące etapy:

1) Przygotowanie materiału i obróbka wstępna;

2) Proces termiczny – piroliza. Do strefy pirolizera wprowadzany jest Surowiec o wilgotności nie przekraczającej 15%. Wielkość cząstek i wilgotność wsadu ma wpływ na uzyskanie karbonizatu, frakcji ciekłej (oleju) i gazu. Wprowadza się surowiec do komory reaktora;
3) Oczyszczanie gazu na gorąco, z wykorzystaniem sorbentów;
4) Wytrącanie frakcji ciekłej w kondensatorze z czynnikiem chłodniczym;
5) Szybkie chłodzenie karbonizatu, po opuszczeniu komory pirolizy [94].

Spalarnie miejskie odpadów są najpopularniejszym sposobem na odzyskiwanie energii. Produkcja paliw alternatywnych RDF (ang. Refuse Derived Fuels), należy do korzystnych form odzyskiwania energii. Jest ona wykonywana w procesie selekcji kalorycznych odpadów oraz przetwarzania ich w paliwo, zgodnie ze specyfikacją. Proces produkcji dzieli się na: rozdrabnianie, suszenie i mieszaniem z innymi odpadami. Paliwa pozyskane znajdują wykorzystanie w cementowniach i elektrociepłowniach do produkcji energii cieplnej, a także prądu.

2.2.2. Recykling surowcowy

Ogólnie biorąc, recykling surowcowy jest jedną z najczęściej stosowanych metod zagospodarowania odpadowych tworzyw sztucznych, w odniesieniu do kompozytów pochodzących z poliaddycji, polikondensacji, rzadziej produktów polimeryzacji łańcuchowej. Do grupy polimerów, które wykorzystane mogą być do recyklingu surowcowego, ze względu na łatwą depolimeryzację termiczną jest poli(metakrylan metylu) – PMMA [95]. Depolimeryzacja termiczna PMMA pozwala na uzyskanie monomerycznego metakrylaniu metylu z dużą wydajnością oraz o dużej czystości.

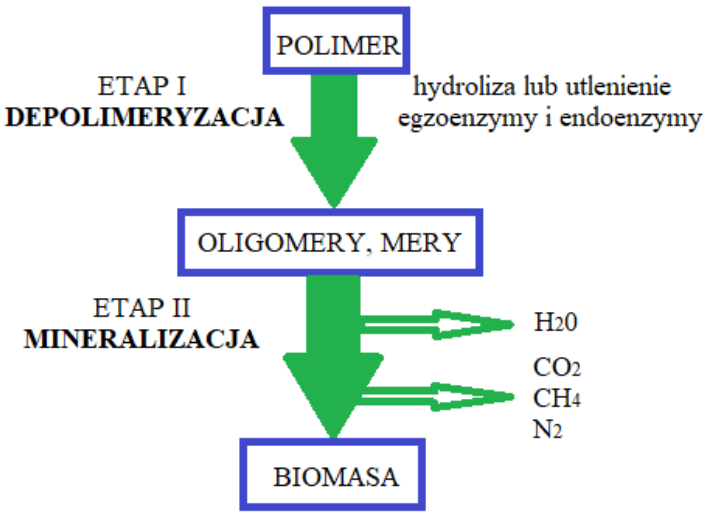
PMMA wykazuje przydatność do recyklingu, ponieważ:
- proces depolimeryzacji przebiega łatwo, w temperaturze nieprzekraczającej 400°C,
- możliwe jest wykorzystanie monomeru z recyklingu surowcowego do syntezy metodą odlewania tafli szkła organicznego oraz granulowania w celu formowania metodą wytłaczania oraz wtryskiwania,
- proces jest opłacalny, ze względu na wysoką cenę polimerów MMA.

Depolimeryzację PMMA uzyskuje się poprzez następujące metody:
- dostarczenie ciepła za pomocą strumienia przegrzanej pary wodnej,
- pirolizę, w złożu fluoidalnym,
- destylowanie,
- reaktywne wytłaczanie odpadowego MMA.

Techniką realizacji recyklingu surowcowego PMMA, której perspektywy wykorzystania są największe jest piroliza w złożu fluoidalnym. Istota tego procesu polega na wykorzystaniu złoża obojętnych stabilnych cząstek, które w fazie fluoidalnej odpowiedzialne są za przekazywanie ciepła pochodzącego z zewnętrznego źródła poddawanemu depolimeryzacji polimerowi. Proces ten może być przeprowadzany w złożu fluidyzowanym gazem obojętnym (N_2) lub za pomocą wibracji mechanicznej.

Recyklingowi chemicznemu poddawane są odpady tworzyw termoplastycznych, m.in. poli(tereftalan etylenu) (PET), poliuretany. Grupy estrowe oraz uretanowe występujące w łańcuchach tych polimerów podatne są na solwolizę [96]. Recykling surowcowy PET oraz poliuretanów ograniczony został do procesów glikolizy, ponieważ glikole są zdolne do rozszczepienia grup estrowych i uretanowych. W jej wyniku otrzymuje się surowce do syntezy pierwotnego polimeru, tj. glikol etylenowy, kwas teraftalowy itp.

W przypadku poliuretanów (PUR) stosuje się glikolizę. Wykorzystuje się w tym procesie, reaktory zbiornikowe wyposażone w mieszadło, w temperaturze ok. 150-200°C [96, 95, 97]. Czynniki glikolityczne to glikol: dietylenowy, dipropylenowy, a także alkanoloamina: monoetanoloamina, dietanoloamina [96, 98]. Stosowanymi w procesie katalizatorami są wodorotlenki sodu i potasu, a także związki metaloorganiczne [95].



Rysunek 2.4. Kluczowe etapy procesu biodegradacji polimerów syntetycznych, na podstawie [99]

2.2.3. Recykling materiałowy

Recyklingiem materiałowym określa się oczyszczanie odpadowego materiału, rozdrabnianie, mielenie i topienie, a także powtórne granulowanie bez wpływu czynników chemicznych [100, 101]. Jego głównym celem jest wytworzenie nowego produktu, z wykorzystaniem obróbki termomechanicznej. W tym procesie wykorzystuje się odpady tworzyw polimerowych, zamiast oryginalnych polimerów. Ma on wpływ na zmniejszenie wykorzystania ropy naftowej, emisję szkodliwych związków do środowiska, a także na mniejsze zużycie energii.

Najważniejsze kierunki rozwoju recyklingu materiałowego to:

- poprawienie jakości uzyskanego recyklatu, stosując np. szybkie i niezawodne metody identyfikacji oraz rozdzielania tworzyw,
- uzyskiwanie kompozytów polimerowych,
- wytłaczanie reaktywne, dzięki któremu możliwe jest wytwarzanie kompozytów polimerowych o właściwościach tworzyw konstrukcyjnych.

Właściwy recykling materiałowy pozwala na uzyskanie recyklatu o dobrych, powtarzalnych i zdefiniowanych właściwościach. W zagospodarowaniu odpadów, największy rozwój w zakresie recyklingu materiałowego, uzyskano dla opakowań, takich jak folie, czy butelki [102]. Odpady te przechodzą procesy przygotowawcze, jak m.in. usunięcie naklejek, nakrętek oraz innych zanieczyszczeń. Ich zasadniczym celem jest otrzymanie czystego surowca, przeznaczonego do dalszej obróbki. W dalszych etapach, materiał ten jest płatkowany, myty oraz granulowany [103]. Finalnym produkt nazywany jest recyklatem lub też regeneratem (Rys. 3.4). Jego przeznaczenie jest inne lub też takie samo, aniżeli pierwotnego tworzywa. Przykładowo recyklat z butelek PET wykorzystywany jest jako surowiec w zakładach włókienniczych [104, 105]. W wyniku recyklingu PET, uzyskuje się materiały dobrej jakości, do zastosowań typu *high-tech* (zaawansowane rozwiązania techniczne). Pozwala to na przemysłowe zastosowanie opracowanych technologii, głównie przez małe i średnie przedsiębiorstwa.

Rysunek 2.5. Linia do granulacji tworzyw PSMG110 [106]

Stosując się do reguły tzw. zielonej chemii, możliwe jest poprawienie właściwości odpadów tworzyw polimerowych oraz ich mieszanin. Otrzymuje się tym samym kompozyty wzmacniane napełniaczami naturalnymi, jak: mączka drzewna, sizal, juta, konopie, len, kenaf. Możliwe jest również otrzymanie materiałów polimerowych podatnych na biodegradację, czy też zastosowanie nowatorskich technik przetwórstwa, jak wytłaczanie reaktywne.

Kompozyty z wypełnieniem w postaci włókien naturalnych, charakteryzują się właściwościami porównywalnymi do drewna litego. Produkowanie tego typu materiałów staje się coraz bardziej atrakcyjne, biorąc pod uwagę wzrost cen drewna naturalnego. Zastosowanie włókien naturalnych umożliwia łatwiejszą utylizację wyrobów, aniżeli np. włókien szklanych.

Wytłaczanie reaktywne pozwala na uzyskanie wysokoudarowych materiałów polimerowych [102]. Łączenie różnego typu polimerów pozwala na uzyskanie materiałów, których właściwości zależne są od wielu czynników, jak: wzajemna mieszalność, warunki przetwórstwa, skład mieszaniny, reaktywność składników. Polimery, w większości są niemieszalne termodynamicznie, a po ustąpieniu sił ścinających w stanie stopionym separują na oddzielne fazy. Można uzyskać materiały o dobrych właściwościach mechanicznych, konieczne jest jednak utworzenie wiązań chemicznych lub fizycznych, bądź fazy pośredniej, stabilizując dyspersję na poziomie mikrofazowym. Wytłaczanie reaktywne daje takie możliwości, stąd też ciągły rozwój tej dziedziny inżynierii materiałowej. Jest również tańszą alternatywą uzyskiwania tworzyw o określonych właściwościach, niż połączenie nowych rodzajów tworzyw [107, 108].

Przeszkodą w recyklingu polimerów, nie są jedynie problemy techniczne czy technologiczne. Istotnymi aspektami, które należy wziąć pod uwagę jest opłacalność, a także wpływ na środowisko. W związku z szybkim rozwojem przemysłu przetwórczego, możliwe jest zwiększenie recyklingu materiałowego, w najbliższych latach [102].

2.3.Recykling materiałów kompozytowych w Polsce oraz w innych państwach

Rozwój technologii w dziedzinie wykorzystania materiałów kompozytowych, zarówno w Polsce, jak i w innych krajach wpłynął też na świadomość ekologiczną. Rosnąca ilość odpadów z tworzyw sztucznych sprawiła, że konieczne stało się podjęcie działań, które wpłyną na zmniejszenie ich ilości.

W literaturze krajowej [109, 110] przedstawionych jest wiele przykładów opanowania pod względem technicznym procesów przetwarzania odpadów tworzyw sztucznych do wyrobów użytkowych, takich jak m.in. : rury kanalizacyjne i osłonowe, profile konstrukcyjne pracujące bez znacznych obciążeń, płyty izolacyjne, szalunki fundamentów, palety, skrzynki balkonowe, pojemniki magazynowe itp. Znaczące sukcesy odnosiły ostatnio Zakłady Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych w Klaju, współpracujące z Politechniką Krakowską, Instytutem Przemysłu Tworzyw i Farb w Gliwicach oraz Instytutem Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie-Koźlu. Opracowały one technologię i linię mycia, suszenia i przemiału odpadów folii oraz kształtek, gdzie dostawcą maszyn oraz urządzeń były przedsiębiorstwa zrzeszone w Metalchemie. Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych - Metalchem w Toruniu oferuje urządzenia własnej konstrukcji do materiałowego recyklingu OTS. W ofercie posiadają urządzenia do mycia i rozdrabniania odpadów oraz zagęszczanie odpadów foliowych, a także przerób otrzymanego granulatu metodą wytłaczania.

W przypadku jednorodnych odpadów tworzyw sztucznych możliwe jest zastosowanie chemicznego recyklingu, poprzez surowce (monomery) lub oligomeryczne półprodukty, wykorzystywane następnie do wytwarzania polimerów. PET [poli(tereftalan etylenu)] jest przykładem takiego tworzywa. Głównymi źródłami odpadów PET są pozostałości poprodukcyjne, a także zużyte folie opakowaniowe, włókna (tekstylia) i butelki. Odpady te są w Polsce gromadzone i granulowane przez kilka firm. Odpady PET poddane procesom hydrolizy, alkoholizy, acydolizy lub aminolizy odpady PET mogą być przetworzone w substancje wyjściowe do produkcji polimerów (kwas tereftalowy, tereftalan dimetylowy, glikole), lub też w substancje oligomeryczne z grupami funkcyjnymi, nadające się do wytwarzania żywic alkidowych i poliestrowych oraz poliuretanów czy plastyfikatorów do tworzyw sztucznych. Procesy takie stosowane są z powodzeniem w skali przemysłowej, m.in. w Zakładach Chemicznych Zachem w Bydgoszczy [111].

W Polsce wykorzystanie recyklingu mechanicznego do odzyskiwania PET wzrosło w ostatnich latach i wynosi około 44% rocznie [112]. Dania jest jednym z krajów, w których recykling PET jest dobrze zorganizowany [113]. Mieszkańcy oddzielają odpady w 100% i zwracają butelki PET. Sprzedający jest zobowiązany do handlu napojami alkoholowymi i

gazowanymi w butelkach zwrotnych. W Niemczech odzyskuje się do 93,5% odpadów PET, a zbieranie butelek odbywa się również w sklepach. W Polsce możesz zwrócić butelkę tylko przy odbiorze, a nie we wszystkich punktach sprzedaży. W ten sposób zmniejsza się udział Polski w zwrotach butelek i ich ponownym wykorzystaniu przez producenta. W przeciętnym samochodzie osobowym ilość użytych materiałów wynosi 9,3% całkowitej masy pojazdu. Największy udział mają poliuretany (19,5%), które są używane jako gąbki do konstrukcji siedzeń, kierownic i dystrybutorów. Drugi materiał to PVC (15,8%), który służy do izolowania przewodów elektrycznych i warstw ochronnych, a PP składa się z obudowy akumulatora, zbiornika paliwa i zderzaków. Ponadto stosuje się elastomery, kopolimery ABS, poliamidy. Innym materiałem pochodzącym z samochodów są opony, które są najczęściej używane do ponownego użycia lub przetwarzania [114].

Alternatywą jest przekształcenie zużytych opon w pokrycia podłogowe. W tym procesie stosowana jest drobnoziarnista i czysta mąka kauczukowa, którą uzyskuje się przez wieloetapowe mielenie opon i usuwanie metali i łańcucha tkanin. Inne metody odzyskiwania cząstek stałych z opon stanowią połączenie procesu mechanicznego i termicznego lub kriogenicznego. Ze względu na dużą ilość pracy często lepiej jest spalać opony w piecach cementowych jako paliwo zastępcze niż poddawać je recyklingowi mechanicznemu, który jest obecnie najbardziej odpowiedni. Zaletą jest zastosowanie siarki zawartej w oponach w tworzeniu klinkieru cementowego.

Innym przykładem materiałów pochodzących z recyklingu jest recykling ram okiennych z PVC w wyniku prac remontowych i rozbiórkowych. Składa się z oddzielnych elementów szklanych i metalowych, które są zgniatane i używane do tworzenia nowych profili okiennych ze świeżego materiału. Odpady tworzyw sztucznych mogą również pochodzić z dachów, ale recykling obejmuje również sortowanie, cięcie i przetwarzanie odpadów. Zainteresowanie mechaniczną metodą przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych wciąż rośnie, ponieważ jest to jeden z najłatwiejszych sposobów ich ponownego wykorzystania. Prawodawstwo UE wymaga od państw członkowskich zwiększenia odzysku surowców z odpadów, w tym odpadów komunalnych [105].

Upłynnianie odpadów z tworzyw sztucznych jest jednym z najważniejszych wyzwań w dziedzinie recyklingu tworzyw sztucznych. Wiele tworzyw sztucznych ze strukturą węglowodorową (polietylen, polipropylen, polistyren) jest chemicznie podobnych pod względem składu do ciężkich pozostałości z destylacji ropy naftowej i jest oczywiste, że można je przetwarzać w paliwa ciekłe. Dobrym przykładem procesu przemysłowego opartego na procesie skraplania jest niemiecki proces VCC (Vega-CombiCrack), który ma wieloletnie

doświadczenie w dziedzinie uwodorniania upłynnionego węgla [115, 84]. Proces ten przeprowadzono w 1993 r. w zakładzie pilotażowym (40 tys. Ton) fabryki Kohleol-Anlage w Bottrop.

Inną możliwością wykorzystania odpadów z tworzyw sztucznych jest ich obróbka termiczna. Tworzywa sztuczne mają wysoką wartość opałową i mogą być traktowane jako paliwo stałe o wysokiej wartości opałowej. Najwyższą wartość opałową dają poliolefiny i polistyren. Obecność heteroatomów zmniejsza tę wartość. W przypadku, gdy ani recykling surowcowy, ani materiałowy (w tym produkcja paliw płynnych) nie są uzasadnione ekonomicznie, możliwość wykorzystania odpadów z tworzyw sztucznych do wytwarzania ciepła pozostaje otwarta. Przełomem w polskiej praktyce spalania odpadów komunalnych, w tym tworzyw sztucznych, w 1930 r. była budowa i uruchomienie pierwszej w pełni nowoczesnej spalarni ,,Zabraniecka'' w Warszawie [116]. Spalarnia została wybudowana za 180 mln zł i przerabia 500 ton / dobę (około 90% całkowitej masy) odpadów komunalnych z części Warszawy.

Innym oryginalnym rozwiązaniem dotyczącym wykorzystania odpadów z tworzyw sztucznych do produkcji paliw stałych był proces KARBOTERM, w którym odpady te są koksowane w mieszaninach węglowych. Metoda ta została opracowana wspólnie przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu, Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie, Instytut Gospodarki Odpadami w Katowicach i Zakłady Koksownicze w Wałbrzychu (1996-1997). Proces ten opierał się na założeniu, że węgle kopalne są naturalnymi substancjami polimerowymi i że proces koksowania ma charakter zbliżony do pirolizy tworzyw sztucznych. Oczekuje się zatem, że dodanie odpowiednio rozdrobnionych i przetworzonych odpadów nie spowoduje znaczących zmian w jakości powstałego koksu i nie wpłynie znacząco na działanie zbierania pieca koksowniczego i oddzielania ciekłych produktów koksowania [117].

W Polsce prekursorem w dziedzinie kompozytów, zwłaszcza tłoczyw BMC (tłoczyw termoutwardzalnych), był Instytut Polimerów ówczesnej Politechniki Szczecińskiej. Tam także, w latach 90-tych XX w., we współpracy z Institut fur Werkstofftechnik Uniwersytetu w Kassel, prowadzono badania nad recyklingiem takich materiałów. Prace te dotyczyły możliwości zastosowania różnych frakcji recyklatów z SMC w tłoczywach poliestrowych, związanych z tym ograniczeń technologicznych, modyfikacji receptur, płynięcia tłoczywa z recyklatem w formie, itp. Badano równie możliwości wykorzystania rozdrobnionych laminatów poliestrowo-szklanych w przekładkach lekkich i polimerobetonach, a także proces solwolizy utwardzonej żywicy poliestrowej (111; 112). Jedną z dróg utylizacji odpadów kompozytowych, która jest badana od kilku lat, jest wykorzystanie odpadów FRP jako

alternatywnego paliwa w przemyśle cementowym. W piecu cementowym odpady kompozytowe są przekształcane w energię i surowce do cementu, co powoduje:

• 67% odzysk materiału: mineralna część kompozytu (krzemionka, węglan wapnia, tlenek glinu itp.) jest zintegrowana z klinkierem (produkt pieca cementowego i podstawowy surowiec do cementu); oraz

• 33% odzysku energii: organiczna część kompozytu (żywica) jest wykorzystywana jako paliwo zastępcze, umożliwiając oszczędności w wykorzystaniu innych paliw (kopalnych).

Jest to stosunkowo proste i tanie rozwiązanie, ze 100% stopniem odzysku (nie wytwarza się popiół jak na drodze spalania), ale odpady kompozytowe muszą zostać zredukowane do małej wielkości cząstek i sformułowane tak, aby były odpowiednie do użycia w piecu do wypalania cementu. W Niemczech funkcjonuje obecnie przemysłowy schemat tej trasy. Jest to partnerstwo między Zajons Zerkleinerungs GmbH, firmą zajmującą się recyklingiem z siedzibą w Melbeck, a Holcim, wiodącą szwajcarską grupą cementową, która wprowadza „współprzetwarzanie" różnych materiałów odpadowych jako „paliwa alternatywne i surowce (AFR) „do swoich zakładów na całym świecie poprzez działalność Geocycle. Jörg Lempke, dyrektor zarządzający Zajons Logistik, wyjaśnił, w jaki sposób firma recyklingowa ComposCycle rozpoczęła działalność w 2009 r. Od projektu likwidacji dużych łopat turbin wiatrowych i nawiązania współpracy z Holcim w Niemczech. W 2010 r. Zajons uzyskał aprobatę lub budowa zakładu przetwórczego o wydajności 60 000 ton / rok, obejmującego inwestycję w wysokości 6 mln EUR. Biorąc pod uwagę przykład kompozytowych łopat turbin wiatrowych, ostrze wycofane z eksploatacji jest najpierw cięte na miejscu za pomocą ruchomej piły na kawałki, które mogą być transportowane przez normalnej wielkości ciężarówkę. Po transporcie do fabryki Melbeck w Zajon elementy kompozytowe są następnie poddawane kilku innym cięciom, operacjom rozdrabniania i mielenia oraz oddzielanie surowców wtórnych w celu wytworzenia małych cząstek (<60 mm), które można stosować w cementowni. Z Melbeck materiał trafia do cementowni Lagerdorf w Holcim, która uzyskała pozwolenie na wykorzystanie łopatek wirnikowych jako alternatywnego paliwa i surowca w 2009 r. Tutaj odpady kompozytowe są mieszane z drugą frakcją paliwową i przetwarzane w piecu cementowym. CompoCycle to system dobrowolny. Firmy, które chcą pozbyć się odpadów GRP, podpisują umowę licencyjną z Zajons i mogą korzystać z logo CompoCycle. Lempke z Zajon twierdzi, że koszt wynosi około 114 euro za tonę odpadów, ale należy dodać do tego koszty transportu odpadów od producenta do zakładu w Zajons. Duński pultruder Fiberline Composites zaczął dostarczać wszystkie swoje odpady z produkcji GRP do Zajons w 2010 r. W ramach programu redukcji i recyklingu odpadów, którego celem jest osiągnięcie zerowego

składowania odpadów. Firma koncentruje swoje wysiłki w zakresie zrównoważonego rozwoju na redukcji i niezależności energetycznej oraz dużym wyzwaniu związanym z analizą cyklu życia, deklaracją produktów środowiskowych i etykietowaniem produktów dla kompozytów. A motorem tego wszystkiego jest przyszła konkurencyjność przemysłu kompozytów [118].

Należy dodać, że w Japonii prowadzono badania przemysłowe w analogicznym procesie. Od wielu lat Japonia poszukuje procesów recyklingu kompozytów opartych głównie na żywicach poliestrowych i epoksydowych wzmocnionych włóknami węglowymi. Badane są między innymi różne metody recyklingu surowców, na przykład w wyniku glikolizy utwardzonych żywic poliestrowych, pary wodnej i degradacji wody w stanie nadkrytycznym i rozpuszczania w silnych rozpuszczalnikach [119]. Firma Klean przykładowo oferuje na technologię pirolizy odpadów tworzyw sztucznych: PE, PP, PS dla frakcji węglowodorowej oleju lekkiego lub oleju napędowego. Uruchomiona w 2000 r. w Sapporo pilotażowa instalacja Plastics Recycle Company Ltd. przetwarza ponad 13,3 tys. Rocznie ton odpadów polimerowych. Każda tona odpadów plastikowych wytwarza do 700 kg frakcji węglowodorowych oraz 100 kg depozytu węglowego [120]. Pozostałe gazy są spalane, a wytworzone ciepło jest wykorzystywane na własny użytek zakładu. Wyższą jakość produktu można osiągnąć między innymi dzięki głębszemu przetwarzaniu lub udoskonalaniu otrzymanych frakcji, ale wymaga to zwiększonych nakładów energetycznych i finansowych (instalacji wodorowych), które często wpływają na ekonomikę procesu [92].

2.4. Możliwości wykorzystania odpadów polimerowych w produkcji przemysłowej i specjalistycznej

W literaturze znaleźć można wiele przykładów, które pokazują możliwość wykorzystania odpadów w produkcji ceramiki budowlanej. W pracy [121] opisano proces uzyskiwania cegieł, w tym osadów ściekowych z cynkowania ścieków, komunalnych osadów ściekowych zmieszanych z odpadami koksowniczymi oraz odpadami polimerowymi. Dodatek mączki szklanej wpływa także na zmniejszenie nasiąkliwości otrzymanych produktów ceramicznych [122]. Jako dodatek do porowatych wyrobów ceramicznych można stosować także styropian. Powstała w ten sposób porowata cegła ma dużą wytrzymałość mechaniczną, a jednocześnie charakteryzuje się bardzo dobrym współczynnikiem izolacyjności termicznej.

Z powodu zbyt małych wartości współczynnika pęcznienia glin, wymaganego do właściwego przebiegu procesu termicznego ekspandowania keramzytu (zaliczanego do kruszyw lekkich), do jego produkcji stosuje się różne dodatki technologiczne. Do wytworzenia

keramzytu można stosować komunalne osady ściekowe [123]. Jako produkt uboczny oczyszczania ścieków powstały osad ściekowy zawiera od 30 do 85% materii organicznej w suchej masie, a zatem działa jako środek porotwórczy. Prowadzi to do poprawy właściwości izolacyjnych kruszywa i ma również pozytywny wpływ na zmniejszenie pozornej gęstości i wzrost ogólnej porowatości spienionej gliny.

Keramzyt może być z powodzeniem stosowany do produkcji betonu lekkiego. Przetworzony beton, zbrojony beton, asfalt lub żwir, określany jako jednostka recyklingu, został oceniony jako cenny materiał budowlany, który może być stosowany jako substytut zasobów naturalnych, takich jak piasek, żwir i wapno. Cement jest materiałem budowlanym, który jest zużywany z roku na rok. Materiał ten wymaga wysokotemperaturowej technologii produkcji, która umożliwia połączenie produkcji cementu z ideą recyklingu odpadów, które mogą służyć jako surowce lub paliwa. Odpady unieszkodliwione w ten sposób mogą obejmować: zużyte opony (całe lub złomowane) lub inne odpady gumowe, zużyte oleje, rozpuszczalniki, farby, lakiery, popioły i żużle, odpady węglowe, odpady tworzyw sztucznych, odpady papierowe, odpady drzewne, odpady włókiennicze, odpady komunalne, osady ściekowe z komunalnych i przemysłowe oczyszczalnie ścieków, odpady zwierzęce [121, 124].

Beton odgrywa ważną rolę w recyklingu odpadów budowlanych, zwłaszcza odpadów z tworzyw sztucznych. Niektóre odpady mogą być stosowane w betonie jako część kleju lub jako kruszywo. Wprowadzenie odpadów z tworzyw sztucznych w postaci włókien może zatrzymać rozprzestrzenianie się mikropęknięć i zwiększyć wytrzymałość materiału na rozciąganie. Stwierdzono, że bardzo dobrą wytrzymałość na zginanie betonu cementowego można uzyskać, gdy jest on wzmacniany nienasyconymi żywicami poliestrowymi syntetyzowanymi z politereftalanem etylenu (PET) [125]. Badano również możliwości zastąpienia piasku przez odpad otrzymany z procesu przetworzenia butelek plastikowych [126]. Badania te potwierdziły, że rozdrobnione na małe części butelki PET mogą z powodzeniem zastąpić piasek w betonach cementowych.

Zweryfikowano również, , czy podobne wyniki można osiągnąć, wykorzystując odpady z tworzyw sztucznych z zakładów produkcji betonu zamiast kruszyw zawierających około 80% polietylenu (PE) i 20% polistyrenu (PS) [127]. W celu ponownego wykorzystania odpadów szklanych zastąpiono nimi częściowo kruszywo drobne w betonie [128]. Na zebrane odpady złożyły się szklane pojemniki (butelki, słoiki) oraz szkło płaskie okienne. Zostały one rozkruszone i zastosowane jako substytut piasku na poziomie 10, 15 i 20% wagowych. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie osiągnięta po 28 dniach dojrzewania dla próbek z 20%

zawartością odpadów szklanych jest odpowiednio o 10,99% i 4,23% wyższa niż dla próbek kontrolnych niezawierających szklanych dodatków.

Gliwickie Przedsiębiorstwo Wzornictwa i Urządzeń Przemysłowych opracowało proces produkcji włókien szklanych z użyciem tłuczonego szkła. Stłuczka jest topiona w piecu garnkowym z dodatkiem składnika bogatego w tlenek wapnia lub tlenek sodu. Tak otrzymany stop o temperaturze 1300 do 1450 ° C jest kierowany do maszyny do formowania przez rozdmuchiwanie z rozciąganiem. W rezultacie otrzymuje się włókna szklane, które można wykorzystać do produkcji mat i płyt izolacyjnych, takich jak wełna szklana. Aby uzyskać wełnę szklaną, włókna szklane są powlekane środkiem wiążącym i środkami hydrofobowymi, a następnie poddawane procesom dojrzewania termicznego, utwardzania i utwardzania [122].

Możliwe jest również pozyskanie materiałów drewnopochodnych [129]. W procesie produkcji dysków wykorzystano następujące odpadowe materiały opakowaniowe: butelki do piwa do prania etykiet, odpady z pianki poliuretanowej odpornej na uderzenia wytwarzane podczas procesu spieniania oraz opakowania, odpady folii polietylenowej LDPE z powłoką aluminiową, odpady papierowe pokryte folią polietylenową LDPE, odpady polistyrenu, spienione z odpadów pokonsumpcyjnych. Opakowania konsumenckie, odpady folii PVC wzmocnionej włóknem poliestrowym. Uzyskane wyniki pokazują, że wybrane typy odpadów mogą być przetwarzane w panele konstrukcyjne i izolacyjne o bardzo dobrych właściwościach, które można wykorzystać jako ścianki działowe, fundamenty, podłogi, sufity itp.

Asfalt stosowany jest w budownictwie drogowym od lat. Najlepiej nadają się do powierzchni o właściwościach takich jak odporność na wodę, przyczepność, elastyczność. Coraz częściej wprowadza się różne modyfikatory w celu osiągnięcia jeszcze lepszych właściwości funkcjonalnych. Na podstawie badań wpływu na właściwości i mikrostrukturę asfaltu dodatku recyklatu EVA (kopolimer etylen-octan winylu), stwierdzono, że wybrane właściwości asfaltu w wysokiej temperaturze po dodaniu modyfikatora są lepsze i zależą od stopnia penetracji asfaltu [130]. Ponadto znaczące zmiany w mikrostrukturze często występują w asfalcie z powodu zwiększonego stężenia polimeru. Te zmiany w mikrostrukturze mają znaczący wpływ na zachowanie spoiwa i ocenę jego działania. W związku z tym wykorzystanie odpadów EVA w asfalcie można uznać za odpowiednią alternatywę zarówno dla środowiska, jak i gospodarki.

HDPE (polietylen o wysokiej gęstości) jest dobrym modyfikatorem asfaltu w betonie asfaltowym. Oferują lepszą odporność na trwałe odkształcenia, zapewniają wysoką stabilność i charakteryzują się wysokim współczynnikiem Marshalla, który jest wskaźnikiem odporności betonu asfaltowego na odkształcenia. Jednocześnie odpady są usuwane.

Ważne jest również, aby proces produkcji można było łatwo zastosować do istniejących zakładów produkcyjnych. Wśród nowych materiałów, które są otrzymywane na bazie materiałów odpadowych, na uwagę zasługuje ultralekki granulat, który uzyskuje się ze spienionego proszku szklanego ze szkła odpadowego. Oprócz aspektów ekologicznych, granulat uzyskany z pozostałości odpadów ma również następujące zalety: bardzo niska waga w połączeniu z odpornością na wysokie ciśnienie, kulisty kształt wszystkich ziaren, bardzo wysoka odporność na ciepło, doskonałe właściwości pochłaniania dźwięku, odporność chemiczna i klimatyczna, odporność na kontakt z substancjami alkalicznymi - kontakt z cementem i wapno, niepalność, brak zawartości rozpuszczalnika, brak zapachu i neutralny kolor (krem). Zastosowanie granulatu o unikalnej geometrii porów jako wypełniacza w tynkach pozwala na ich swobodne oddychanie, a jednocześnie chroni przed penetracją wody. Granulat można wysypywać luzem we wszelkiego rodzaju pustkach budowlanych, gdzie pełni rolę izolacji termicznej oraz akustycznej. Można go też spajać cementem oraz żywicami polimerowymi [131].

W Polsce jest wiele firm zajmujących się recyklingiem tworzyw sztucznych, a także przetwarzaniem odpadów w nowe komponenty. Firma Jaro Sp.z.o.o. z Lublina, zajmuje się przetwórstwem odpadów z tworzyw sztucznych. Posiada w stałej sprzedaży wysokiej, sprawdzonej i powtarzalnej jakości surowce z tworzyw sztucznych w postaci regranulatów i przemiałów z wyselekcjonowanych, czystych odpadów poprodukcyjnych i zapasów magazynowych. Dodatkowo z regranulatów, w dalszym etapie produkcji powstają m.in. folie, rury, kształtki i inne wyroby [132].

Rysunek 2.6. Rury osłonowe RHDPE dla telkomunikacji i energetyki, mogą być również wykorzystywane dla osłony ochronnych rurociągów wodnych i gazowych [132]

Około 40% wszystkich produkowanych na świecie tworzyw sztucznych przeznaczanych jest na opakowania. O połowę mniejsze, ale również bardzo wysokie zużycie odnotowuje się w budownictwie. Opakowania, które znajdują się w gospodarstwach domowych w przeważającej części są surowcem, który może zostać ponownie wykorzystany, ale niezbędna w tym procesie jest właściwa segregacja. Z poddanego recyklingowi plastiku można wyprodukować, m. in.: opakowania, butelki, pojemniki, odzież, różnego typu folie, zabawki, długopisy, ogrodzenia, powłoki, słupki drogowe, elementy maszyn, ekrany wyciszające, ramy okienne, oleje opałowe, a nawet płyty termoizolacyjne czy meble ogrodowe [133].

CZĘŚĆ BADAWCZA

3. Cel i zakres pracy

Wśród znawców metodologii panuje zgoda, co do tego, że ważnymi elementami struktury procesu badawczego są: 1) przedmiot i cele badań, 2) problemy i hipotezy badawcze, 3) zmienne i wskaźniki, 4) metody, techniki i narzędzia badawcze, 5) teren badań, 6) organizacja badań, 7) analiza i ocena materiałów badawczych oraz wnioski, opinie i dyrektywy postępowania. Ogólnie biorąc przedmiotem badań są kompozyty z odpadem poliestrowo-szklanym, uzyskanym przez jego przeróbkę w przebiegu procesu technologicznego. Celem głównym badań jest określenie właściwości mechanicznych (m.in. wytrzymałości, twardości, odporności na obciążenia udarowe) owego kompozytu, a także opracowania technologii wytwarzania, użytkowania, składowania i recyklingu tego nowego materiału. Tak sformułowany cel badań zamierza się osiągnąć poprzez realizację następujących celów etapowych (szczegółowych):

1) Ocenę jakości odpadu poliestrowo-szklanego pochodzącego z kadłubów i nadbudówek jednostek pływających (np. okrętów, statków, żaglowców, jachtów, łodzi ratunkowych itp.) oraz z elementów konstrukcyjnych pojazdów mechanicznych, części maszyn i urządzeń, tudzież z artykułów gospodarstwa domowego, odzieży, opakowań i tym podobnych,
2) Opracowanie technologii recyklingu odpadu poliestrowo-szklanego
3) Określenie wpływu granulatu poliestrowo-szklanego na właściwości mechaniczne nowego kompozytu (jego zawartości % oraz granulacji),
4) Zweryfikowanie możliwości wykorzystania tradycyjnych technologii produkcji tworzyw sztucznych w procesie wytwarzania kompozytu z regranulatem poliestrowo-szklanym,
5) Wyznaczenie parametrów mechanicznych, na podstawie badań, w szczególności zaś wytrzymałościowych, korozyjnych, a także strukturalnych,
6) Opracowanie wniosków i propozycji dotyczących dalszego doskonalenia procesu wytwarzania oraz użytkowania kompozytu z recyklatem poliestrowo-szklanym.

Podjęto też próbę sformułowania następującej hipotezy ogólnej:

Kompozyt z recyklatem poliestrowo-szklanym ma właściwości mechaniczne pełnowartościowego produktu i może być budulcem, czy też materiałem stosowanym na konstrukcje maszyn, urządzeń itp.

Zarysowane powyżej przypuszczenie stanowiło podstawę konkretyzacji i tworzenia następujących hipotez cząstkowych (szczegółowych):

1) Odpady poliestrowo-szklane mają dużą wartość materialną, finansową oraz użytkową,
2) Odpady poliestrowo-szklane należy poddawać procesowi recyklingu materiałowego, a w ostateczności, stosować recykling energetyczny i surowcowy,
3) Recyklat poliestrowo-szklany warunkuje właściwości mechaniczne kompozytu zawierającego ten rozdrobniony produkt,
4) Kompozyt z regranulatem poliestrowo-szklanym można wytwarzać w zakładach utylizacyjnych, które mają maszyny i urządzenia pozwalające rozdrabniać oraz segregować odpady z tworzyw sztucznych,
5) Nowoczesne technologie produkcji kompozytu z granulatem poliestrowo-szklanym pozwalają uzyskiwać ten produkt, charakteryzujący się dobrymi właściwościami mechanicznymi,
6) Zastosowanie entropii metrycznej Kolmogorova-Sinaia pozwala określić stadium przejściowe kompozytu z fazy sprężystej do fazy plastycznej, swoistej dla tego materiału,
7) Jest potrzeba rozwijania i doskonalenia badań nad procesem wytwarzania kompozytu z recyklatem poliestrowo-szklanym oraz użytkowania go w sposób efektywny, zyskowny i nie wywołujący kontrowersji.

Uwzględniając specyfikę przedmiotu badań i podstawowe założenia naukowej metody poznania wypływające z współczesnej metodologii, w rozprawie wykorzystano następujące metody badawcze: 1) Statyczna próba rozciągania – wyznaczenie wytrzymałości materiału przy rozciąganiu, określenie modułu sprężystości oraz wydłużenia, 2) Entropia metryczna K-S – określenie granicy plastyczności badanych kompozytów, 3) Badania udarności – weryfikacja odporności materiału na obciążenia dynamiczne, 4) Kinetyka zniszczeń – określenie pracy w zakresie sprężystości, a także rozwoju zniszczeń, 5) Trójpunktowe zginanie – określenie wytrzymałości przy zginaniu, 6) Starzenie – odporność kompozytu na środowisko korozyjne, 7) Mikroskopia – weryfikacja właściwości wytrzymałościowych, z ich strukturami.

4. Materiały badawcze

4.1. Technologia uzyskiwania recyklatu poliestrowo-szklanego

Części kadłuba statku wykonanego z kompozytu poliestrowo-szklanego, stanowiącego złom, poddano przetworzeniu. Złom w postaci dużych fragmentów kompozytu poliestrowo-

szklanego poddano wstępnemu kruszeniu na młocie, a następnie rozdrobniono na specjalnie przygotowanym stanowisku do przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych (tzw. kruszarce). Częścią zasadniczą kruszarki są trzy noże obracające się w bębnie. Wielkość rozkruszonego materiału jest regulowana średnicą oczek na sicie. Średnice oczek sita wynoszą od 4 mm do 10 mm. Po rozdrobnieniu, materiał został przesiany na sicie o średnicy oka sita wynoszącej 1,2 mm oraz 3 mm, w celu uzyskania recyklatu, który posłużył jako wypełniacz dodawany do osnowy kompozytu. Przygotowanie recyklatu o takiej granulacji jest procesem dość złożonym i silnie oddziaływującym na otoczenie - powstaje duża ilość silnie drażniącego pyłu. Proces przygotowania materiału do badania wymagał zatem odpowiedniego sprzętu i zabezpieczeń [134].

Rysunek 4.1. Stanowisko do przetwarzania tworzyw kompozytowych w laboratorium Katedry Podstaw Techniki : 1 – komora wsypowa, 2 – skrzynka zasilająca, 3 - dmuchawa, 4- separator [134]

W laboratorium Katedry Podstaw Techniki Wydziału Mechanicznego Uniwersytetu Morskiej w Gdyni (rys. 4.1) opracowano koncepcję i zainstalowano stanowisko do rozdrabniania tworzyw.

Rysunek 4.2. Materiał przesiany na sicie, granulacja: 1 – ≤1.2 mm, 2 – ≤3.0 mm

Na rysunku 4.2 pokazano postacie przesianego przez sita rozdrobnionego kompozytu poliestrowo-szklanego. Zawartość % zbrojenia w recyklacie zweryfikowano za pomocą metody tygielkowej. Odmierzone ilość recyklatu zostały umieszczone w tygielkach, a następnie w piecu na 8 godzin. Dla granulacji ≤1.2 mm uzyskano wartość % zbrojenia w ilości 28%, zaś dla granulacji ≤3,0 mm – 30%.

4.2.Technologie wytwarzania kompozytów z dodatkiem recyklatu

Ważną rolę w procesie wytwarzania kompozytów stanowi dobór odpowiedniej technologii, gwarantującej wyrób o, jak najlepszych parametrach, dobrej powtarzalności oraz biorąc pod uwagę względy ekonomiczne – opłacalnej. Najtańszą oraz najczęściej do tej pory stosowaną technologią wytwarzania kompozytów polimerowych jest metoda laminowania kontaktowego. Tą metodą wykonywane były okręty przeciwminowe projektu 207 będące w służbie Marynarki Wojennej RP do obecnej chwili. Konstrukcja kadłuba, pokładówki oraz masztu trałowców wykonana została z laminatu poliestrowo-szklanego, formowanego bezciśnieniowo w temperaturze ok. 20°C, na bazie żywic nienasyconych, ortoftalowych lub chemoutwardzalnych. Po utwardzeniu konstrukcja była wygrzewana w celu uzyskania pełnych własności fizykochemicznych. Grubość kompozytów poliestrowych wynosi od 20 do 50 mm (w zależności od konstrukcji kadłuba okrętu) [135]. Okręty mają długość ponad 38 metrów, wyporność 216 ton i maksymalną prędkość 14,6 węzłów. Obecnie wykorzystuje się coraz częściej bardziej zautomatyzowane technologie wytwarzania kompozytów polimerowych, takie jak worek próżniowy, infuzja oraz RTM, które gwarantują lepszą jakość i powtarzalność wyrobów [136] [137].

W celu wykonania kompozytów z recyklatem poliestrowo – szklanym wykorzystano matę o przypadkowym kierunku włókien jako zbrojenie. Zaletą wykorzystania tego rodzaju zbrojenia są porównywalne właściwości w różnych kierunkach. Osnowę stanowiła żywica Polimal 1094-AWTP. Polimal 1094 AWTP-1 jest żywicą konstrukcyjną, średnio-elastyczną, ortoftalową, przyspieszoną, o niskiej emisji styrenu oraz systemem barwnego wskaźnika utwardzania [138].

Tabela 4.1. Właściwości maty szklanej wykorzystanej w procesie wytwarzania [139]

Gęstość	**Wytrzymałość na rozciągania, Rm**	**Moduł Younga, E**	**Wydłużenie po rozerwaniu, ε**
kg/m^3	MPa	GPa	%
2550	2900	73,5	3,37

Tabela 4.2. Właściwości żywicy poliestrowej Polimal 1094 AWTP [138]

Parametr badany/norma	**Jednostka**	**Wartość**
Lepkość, w 20s^{-1}(ISO3219),23°C	mPa s	**300-450**
Czas żelowania, w 25°C wg. ISO 2535	min.	**19-26**
Wytrzymałość na zginanie, min wg. ISO 178	MPa	**110**
Wytrzymałość na zerwanie, min wg. ISO 527-2	MPa	**70**
Moduł rozciągania wg. ISO 527	MPa	**4300**
Wydłużenie przy rozciąganiu wg. ISO 527	%	**2**
Odporność termiczna (HDT) wg. ISO 75	°C	**63**

W tabelach 4.1 i 4.2 przedstawiono właściwości maty szklanej i żywicy stosowane do wytwarzania kompozytów z udziałem recyklatu poliestrowo-szklanego.

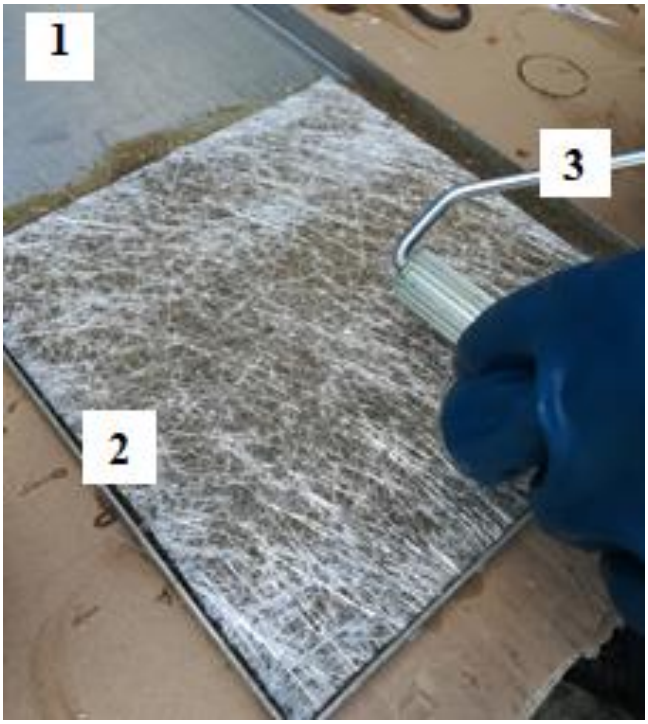
4.2.1. Laminowanie ręczne

Najprostszą metodą formowania elementów kompozytowych to laminowanie ręczne [1]. Polega ona za układaniu zbrojenia w formie (kolejnych wartw maty szklanej) i przesyceniu jej warstw żywicą za pomocą wałków, pędzli itp. W zależności od ilości utwardzacza i przyspieszacza, po przesyceniu żywica żeluje, sieciuje, a następnie utwardza się. Ponieważ

żywica podawana jest do formy w stanie płynnym w tym samym czasie, co zbrojenie, metoda ta nazywana jest metoda laminowania „na mokro”.

W metodzie ręcznej włókna w postaci mat i tkanin lub kombinacji obu tych materiałów są układane w formie w postaci szerokich (1-2,5mb) pasów zbrojenia odwijanych z rolki. Wydajność wytwarzania laminatu w tej technologii waha się od 4kg/roboczo godzinę wyrobu przy skomplikowanych i małych detalach do 20kg/roboczo godzinę przy dużych i prostych elementach [140].

W celu wykonania kompozytu z recyklatem poliestrowo-szklanym należało przygotować formę z wykorzystaniem rozdzialacza w postaci np. wosku. Kolejnym etapem było określenie udziału żywicy, maty oraz recyklatu, w celu przesączenia całej maty oraz otrzymania materiału o najlepszych właściwościach. Recyklat został zmieszany z żywicą, aby otrzymać materiał o porównywalnych właściwościach, a następnie dodano utwardzacz [15].



Rysunek 4.3. Kompozyt z recyklatem poliestrowo – szklanym w trakcie laminowania ręcznego: 1 – płyta stalowa, 2 – mata szklana, 3 - wałek

Rysunek 4.4. Kompozyt po laminowaniu ręcznym

Na rysunkach 4.3 i 4.4 przedstawiono kolejne etapy wytwarzania kompozytu metodą laminowania ręcznego. Metoda laminowania ręcznego wymaga doświadczenia, w kwestii chociażby ilości utwardzacza dodanego do żywicy. W momencie dostosowania się do instrukcji (1%/kg), średni czas żelowania to 19-26 minut, przesączenie małej formy nie stanowi problemu. W celu uzyskania kompozytu poliestrowo-szklanego z dodatkiem recyklatu przeprowadzono badania eksperymentalne dotyczące procesu żelowania i sieciowania. Przy wytwarzaniu kompozytów z recyklatem, nie pojawiały się większe problemy w produkcji tego typu materiałow, pod kątem chociażby połączenia żywicy z recyklatem, a także przesączenia maty szklanej [15]. Wstępne badania dotyczące uzyskania kompozytów poliestrowo-szklanych z dodatkiem recyklatu, wykazały, że zawartość recyklatu powinna zawierać się w przedziale 10÷30%. Powodem zastosowania takiej ilości wynikała ze zmiany lepkości żywicy po dodaniu recyklatu, przesączanie kolejnych warstw maty było trudniejsze. Zastąpienie zbrojenia recyklatem, wynikało z faktu konieczności zastosowania odpowiedniej ilości żywicy do przesączenia maty. Różnice w zawartości maty wynikają z jej różnej gęstości.

Tabela 4.3. Zawartość poszczególnych materiałów kompozytowych wykonanych metodą laminowania ręcznego

Lp	Granulacja [mm]	Liczba warstw maty	% zawartość żywicy	% zawartość maty	% zawartość recyklatu	Oznaczenie w pracy
1	-	12	**65%**	**35%**	**0%**	**LR0**
2	3	10	**63%**	**27%**	**10%**	**LR10.3**
3	1,2	10	**64%**	**26%**	**10%**	**LR10.1,2**
4	3	3	**70%**	**10%**	**20%**	**LR20.3**
5	1,2	3	**69%**	**11%**	**20%**	**LR20.1,2**
6	3	2	**64%**	**6%**	**30%**	**LR30.3**
7	1,2	2	**64%**	**6%**	**30%**	**LR30.1,2**

Na podstawie przeprowadzonych szeregu badań eksperymentalnych, opracowano procedury wytwarzania kompozytu z udziałem recyklatu metodą laminowania ręcznego. W tabeli 4.3 przedstawiono udziały składników wchodzących w skład kompozytów wykonanych tą metodą.

W celu uproszczenia identyfikacji poszczególnych kompozytów wykonanych metodą laminowania ręcznego o różnej zawartości recyklatu i granulacji w tab. 4.3 w kolumnie 6 wprowadzono stosowne oznaczenia:

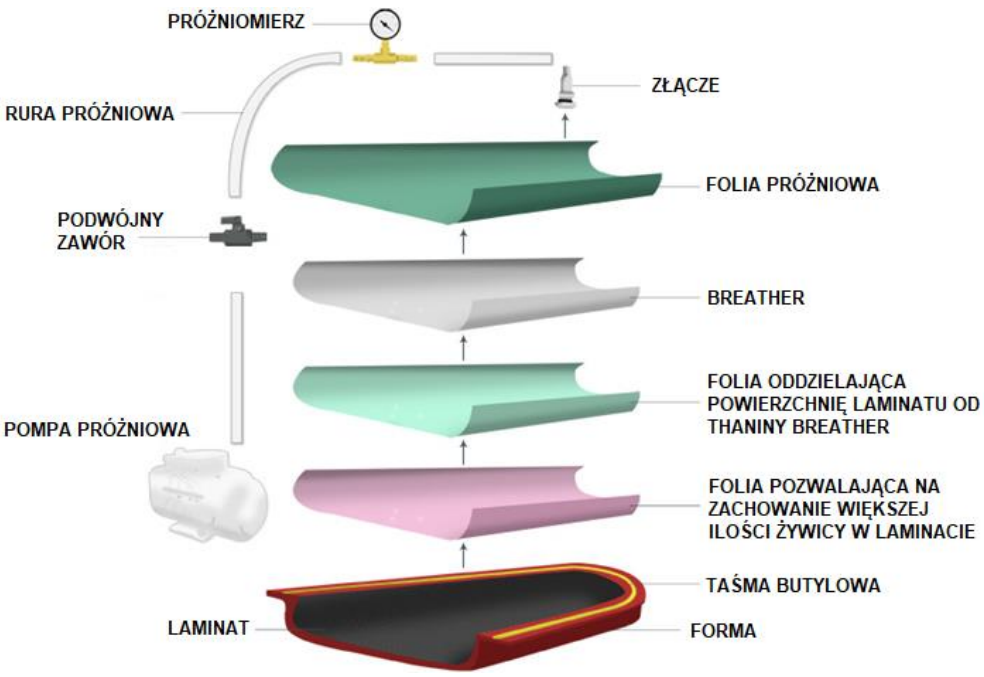
- kompozyt bez recyklatu – LR0;
- kompozyt z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm – LR10.1,2;
- kompozyt z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm – LR10.3;
- kompozyt z 20% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm – LR20.1,2;
- kompozyt z 20% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm – LR20.3;
- kompozyt z 30% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm – LR30.1,2;
- kompozyt z 30% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm – LR30.3.

4.2.2. Metoda worka próżniowego

Z wykorzystaniem metody laminowania ręcznego nie da się uniknąć defektów, jak np. pory powietrza pomiędzy warstwami laminatu i w samym laminacie [1]. Lepszy efekt uzyskamy usuwając powietrze przed utwardzeniem się żywicy. Proces ten nazywamy odpowietrzaniem. Wykorzystanie podciśnienia pozwala nam na wytworzenie docisku, który równoważąc naprężenia włokien zbrojenia pozwala na lepsze przyleganie kolejnych warstw laminatu do

siebie i formy, a także pozbycie się powietrza. Dodatkowo, jeżeli zastosujemy podciśnienie zanim żywica zacznie żelować możemy odessać nadmiar nieusieciowanej żywicy, dzięki czemu uzyskamy materiał o większej zawartości zbrojenia w kompozycie, co jest równoznaczne ze wzrostem właściwości wytrzymałościowych. Metoda worka próżniowego „wybacza'' też niedociągnięcia przy laminowaniu, takie jak m.in. niedokładne przesączenie kolejnych warstw [140].

Przy metodzie worka próżniowego, wykonuje się to samo, co przy laminowaniu ręcznym, ale zanim położymy żelkot należy okleić powierzchnię taśmą butylową. Po wylaminowaniu elementu wykonuje się szereg czynności, nakłada na laminat folię rozdzielającą, a następnie tkaninę odsączającą (tzw. Breather). Następnie podłącza się instalację próżniową, aż do momentu utwardzenia.



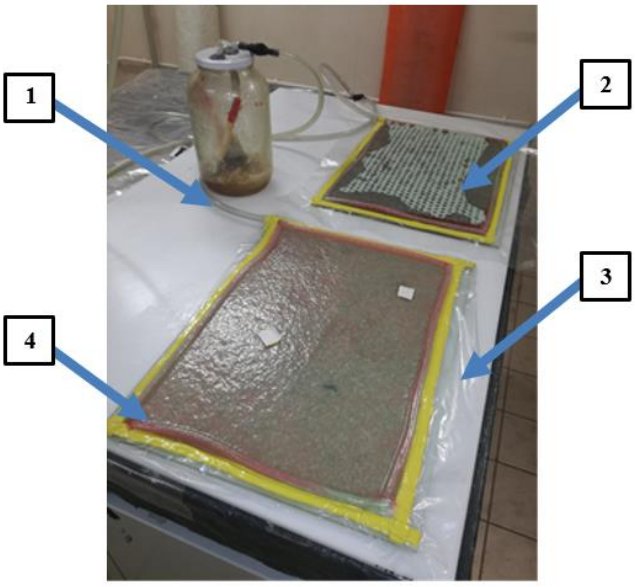
Rysunek 4.5. Schemat podłączenia instalacji do metody worka próżniowego [140]

Na rys. 4.5 przedstawiono schemat podłączenia instalacji do metody worka próżniowego. Zgodnie ze schematem, pierwszą wykonywaną czynnością jest przygotowanie formy, oklejenie taśmą butylową dookoła powierzchni, którą ma mieć konstruowany element. Następnym krokiem jest laminowanie. Po przygotowaniu laminatu nakłada się na jego powierzchnię: folię pozwalającą na zachowanie większej ilości żywicy, folię oddzielająca powierzchnię laminatu od tkaniny odsączającej (tzw. Breather). Ostatnia warstwa to folia próżniowa, którą dokładnie należy przykleić za pomocą taśmy butylowej, tak aby nie było możliwości wnikania powietrza, które może zaburzyć proces odsączania żywicy. Pomiędzy taśmą, a laminatem umieszcza się

pod folią kanały odprowadzające. Kolejnym krokiem jest podłączenie zaworów oraz rury próżniowej. Po wykonaniu szeregu ww. czynności załącza się pompę próżniową, weryfikując cały czas, czy powietrze nie dostaje się „pod próżnię''.

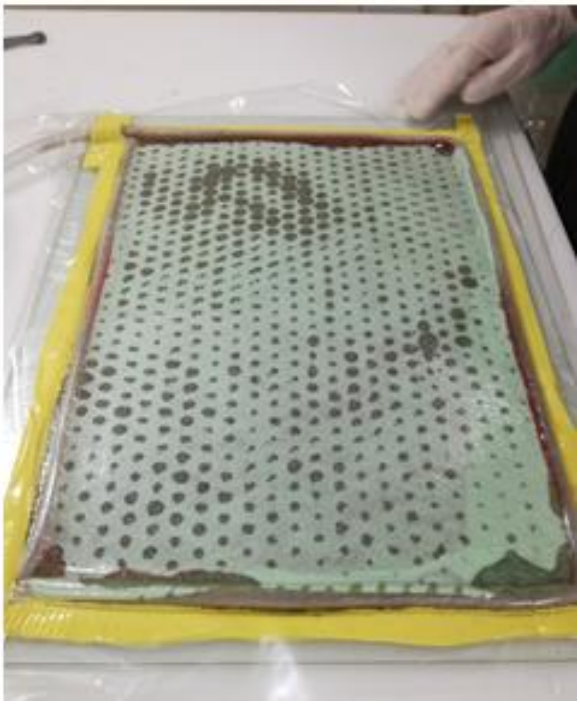
Rysunek 4.6. Kompozyt warstwowy w trakcie laminowania

Na rysunku 4.6 przedstawiono kompozyt warstwowy w trakcie laminowania. Jest to materiał z 20% zawartością recyklatu, co szczególnie widoczne jest zmianie koloru żywicy. Widoczna jest taśma butylowa (zaznaczona strzałką) naklejona dookoła laminatu, w celu przyklejenia do niej folii próżniowej.



Rysunek 4.7. Kompozyty warstwowe w trakcie wytwarzania metodą worka próżniowego: 1 – rura próżniowa, 2 – tkanina odsączająca (tzw. Breather), 3 – folia próżniowa, 4 – kanały odprowadzające

Na rysunku 4.7 przedstawiono kompozyt warstwowy w trakcie procesu odsączania nadmiaru żywicy. Widoczne są kanaliki odprowadzające nadmiar żywicy z kompozytu, a także worek próżniowy połączony z taśmą butylową.



Rysunek 4.8. Przebieg procesu wytwarzania kompozytu z wykorzystaniem próżni

Na rysunku 4.8 zobrazowano przebieg procesu wytwarzania kompozytu z wykorzystaniem próżni. Zaobserwować można, jak nadmiar żywicy jest odsączany przez tkaninę tzw. Breather.

W metodzie worka próżniowego stosunek zawartości zbrojenia do osnowy, w dużej mierze zależy od ilości utwardzacza. Ma to wpływ na czas żelowania, sieciowania, a następnie utwardzenia. W tym celu przeprowadzono szereg eksperymentów mających na celu dokładne rozeznanie tego zagadnienia. Metoda worka próżniowego przyspiesza proces technologiczny wytwarzania kompozytu i polepsza przesycanie maty szklanej.

W metodzie worka próżniowego, oprócz standardowego oprzyrządowania jak przy laminowaniu ręcznym, niezbędna jest pompa próżniowa, folia rozdzielająca, folia odsączająca Breather, folia próżniowa, taśma butylowa itp. W tabeli 4.4 przedstawiono zestawienie zawartości poszczególnych materiałów, wykonanych z wykorzystaniem metody worka próżniowego.

Tabela 4.4. Zawartość poszczególnych materiałów kompozytowych wykonanych metodą worka próżniowego

Lp	Granulacja [mm]	Liczba warstw maty	% zawartość żywicy	% zawartość maty	% zawartość recyklatu	Oznaczenie w pracy
1	-	12	**55%**	**45%**	**0%**	**WP0**
2	3	10	**60%**	**30%**	**10%**	**WP10.3**
3	1,2	10	**58%**	**32%**	**10%**	**WP10.1,2**
4	3	3	**66%**	**15%**	**20%**	**WP20.3**
5	1,2	3	**68%**	**10%**	**20%**	**WP20.1,2**

Na podstawie przeprowadzonych szeregu badań eksperymentalnych, opracowano procedury wytwarzania kompozytów z udziałem recyklatu metodą worka próżniowego. W tabeli 4.4 przedstawiono udziały składników wchodzących w skład kompozytów wykonanych tą metodą. Materiały kompozytowe wykonano dla zawartości % recyklatu, kolejno: 0%, 10% oraz 20%. Nie przygotowano materiałów kompozytowych z 30% zawartością recyklatu, z powodu pojawiających się już w trakcie wykonania kompozytów z 20% zawartością, problemów z odsączaniem nadmiaru żywicy. Wraz ze zwiększeniem % zawartości recyklatu, kanały odprowadzające, odsączały mniejsze ilości żywicy. Miało to związek bezpośredni ze średnicą otworów w kanałach odprowadzających, które recyklat zatykał.

W celu uproszczonej identyfikacji poszczególnych kompozytów wykonanych metodą worka próżniowego o różnej zawartości recyklatu i granulacji w tabeli 4.4 w kolumnie 6 wprowadzono stosowne oznaczenia:

- kompozyt bez recyklatu – WP0;
- kompozyt z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm – WP10.1,2;
- kompozyt z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm – WP10.3;
- kompozyt z 20% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm – WP20.1,2;
- kompozyt z 20% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm – WP20.3.

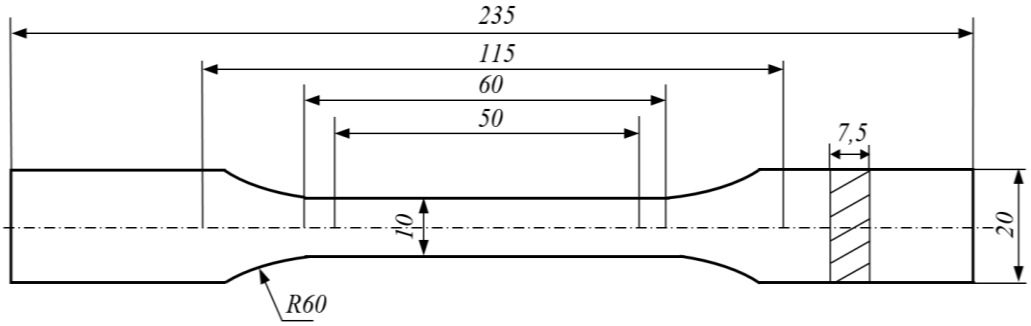
5. Metodyka badań, wyniki oraz analiza

Na podstawie opracowanych procedur dotyczących udziału poszczególnych składników w kompozytach metodą laminowania ręcznego i worka próżniowego przygotowano materiał badawczy. W rezultacie przygotowano 12, z czego 7 wykonano metodą laminowania ręcznego

i 5 metodą worka próżniowego. Materiał badawczy stanowiły płyty odpowiadające wielkością formy. Forma miała wymiary 50 x 25 x 2 mm (długość x szerokość x głębokość). Z płyt przygotowywano próbki do badań.

5.1.Statyczna próba rozciągania

W celu określenia wpływu zawartości i wielkości granulatu recyklatu na właściwości z wytworzonych materiałów kompozytowych przygotowano próbki do statycznej próby rozciągania zgodnie z wymaganiami obowiązującej normy [141]. Materiał kompozytowy wykonany metodą laminowania ręcznego i metodą worka próżniowego był brany do przeprowadzenia badań. Wyniki badań powinny wskazać, jak technologia wytwarzania kompozytów i wpływ zawartości recyklatu wpływa na ich właściwości mechaniczne. Próbki z materiałów kompozytowych wykonano metodą cięcia strumieniem wody. Metoda ta zapewniła bardzo dokładne zachowanie wykonanych próbek, a także uniknięcie wpływu temperatury na zmiany struktury materiału (w przypadku obróbki mechanicznej). Kształt i wymiary próbek przedstawiono na rys. 5.1.



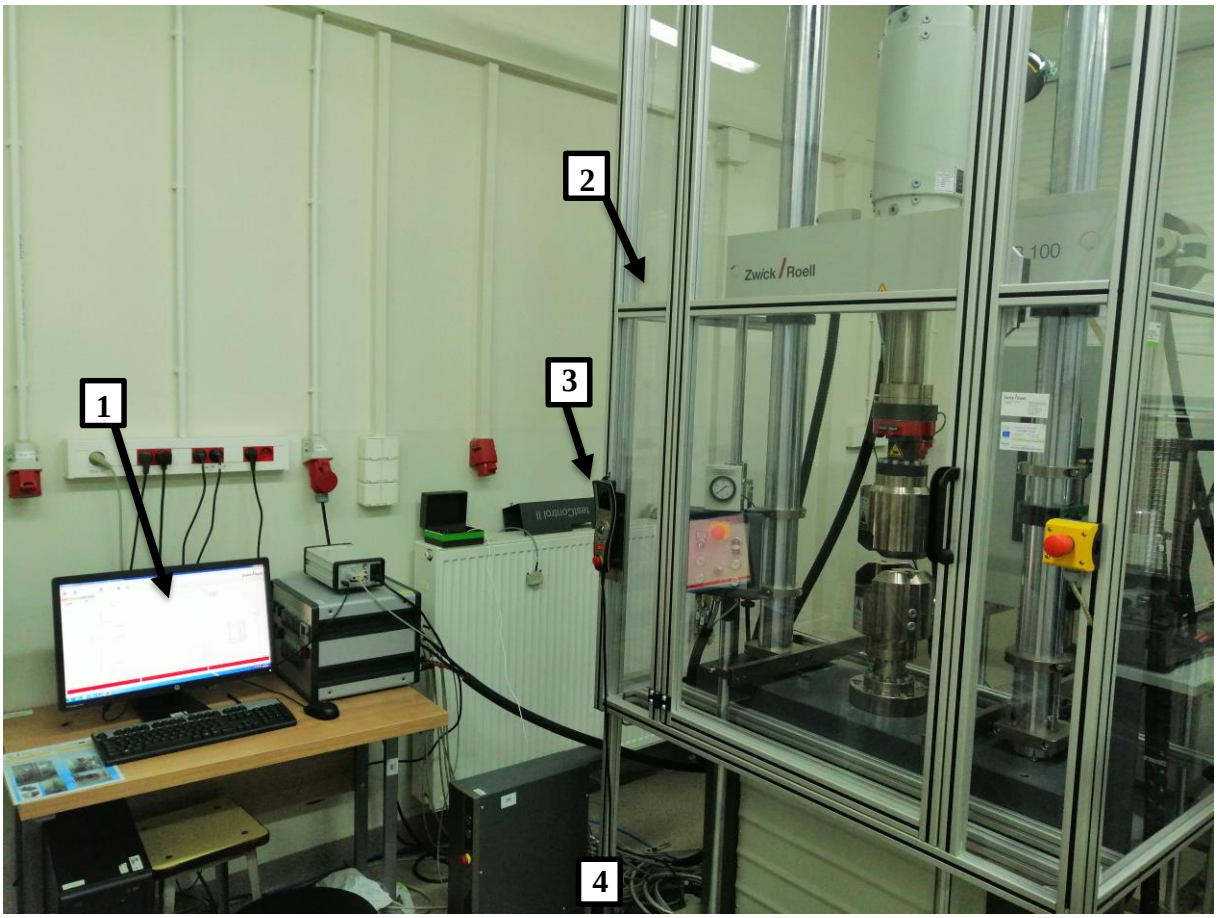
Rysunek 5.1. Kształt i wymiary próbek do badań statycznej próby rozciągania

Rysunek 5.2. Próbki przygotowane do statycznej próby rozciągania [134]

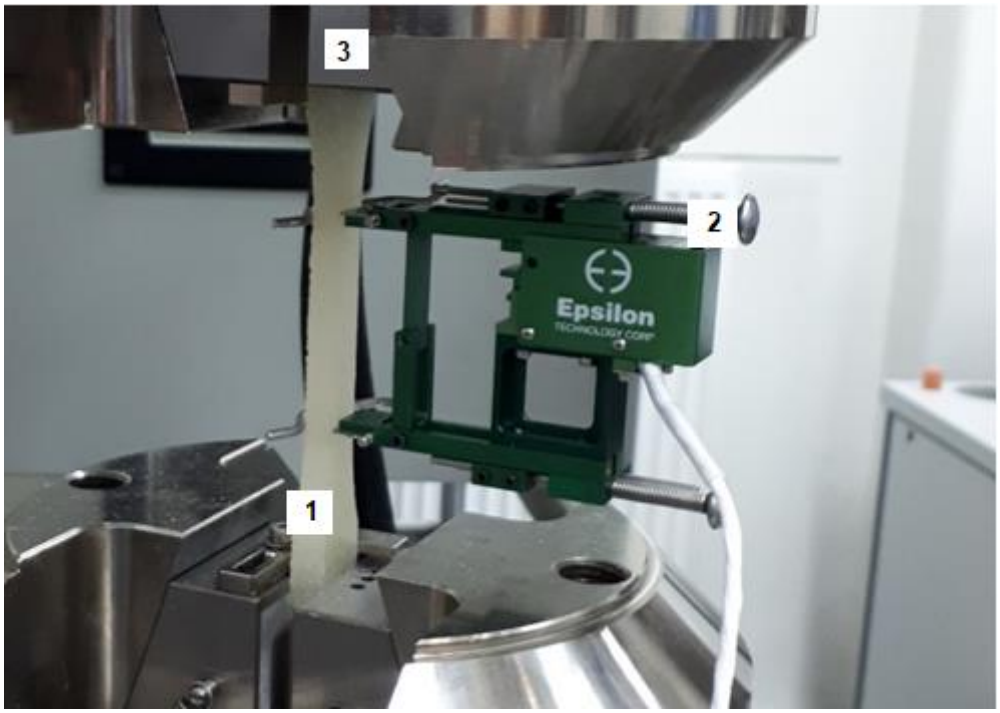
Rysunek 5.3. Przykładowa próbka przed statyczną próbą rozciągania, wykonana metodą laminowania ręcznego o zawartości recyklatu 30% oraz granulacji 3,0 mm

Na rysunkach 5.2 i 5.3 przedstawiono obrazy próbek z kompozytów do badań statycznej próby rozciągania.

Statyczną próbę rozciągania próbek z badanych kompozytów przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej z napędem hydraulicznym typ MPMD P10B z oprogramowaniem TestXpert II w wersji 3.61. firmy Zwick&Roell wraz z ekstensometrem Epsilon model 3542 (rys. 5.4).



Rysunek 5.4. Uniwersalna maszyna wytrzymałościowa Zwick Roell: 1 – komputer z oprogramowaniem TestXpert II, 2 – obudowa, 3 – pilot do sterowania, 4 - elektronika

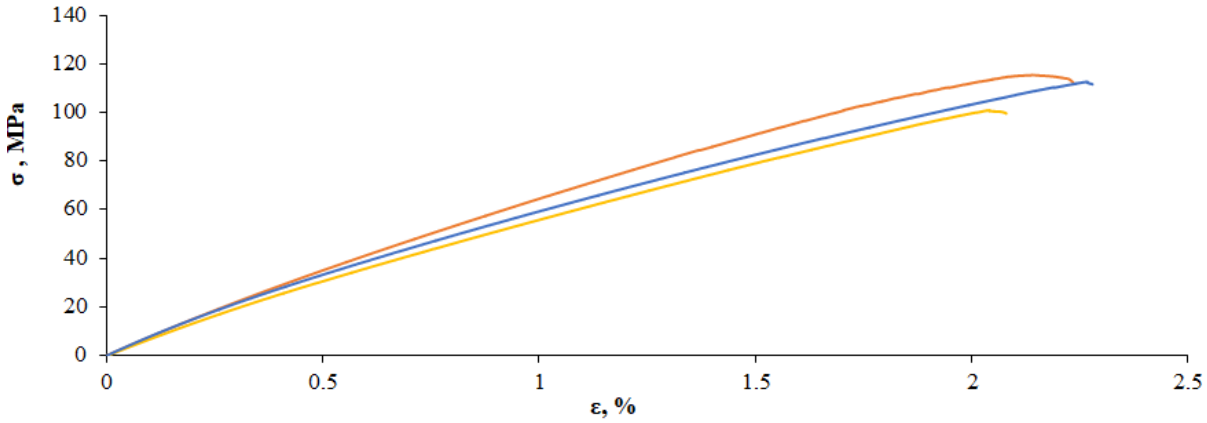


Rysunek 5.5. Ekstensometr Epsilon 3542 do pomiaru wydłużenia, zamocowany na próbce: 1 – próbka, 2 – ekstensometr, 3 – uchwyt maszyny wytrzymałościowej

Rysunek 5.6. Złomy próbek po statycznej próbie rozciągania

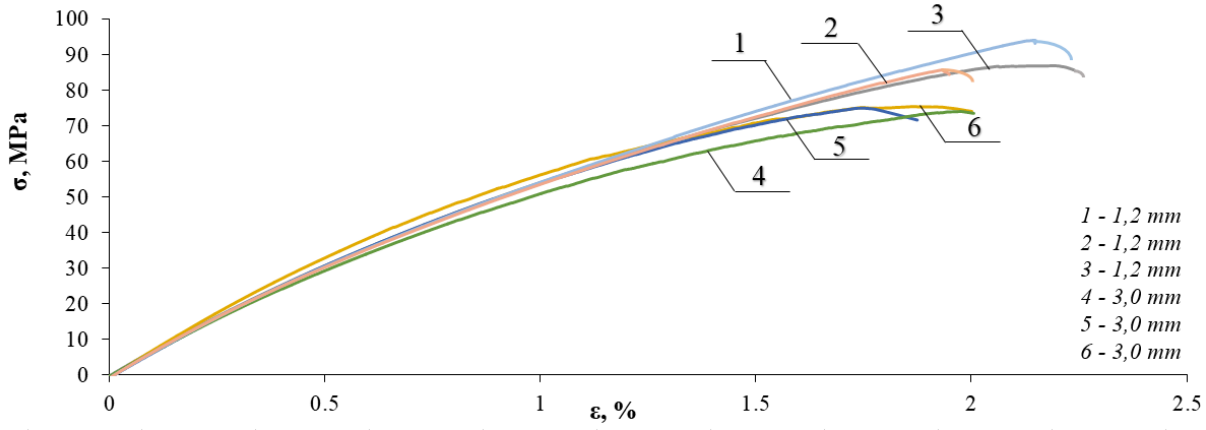
Na rysunku 5.6 przedstawiony złomy próbek badanych kompozytów po statycznej próbie rozciągania.

Wyniki badań statycznej próby rozciągania dla próbek kompozytowych wykonanych metodą laminowania ręcznego wraz z recyklatem poliestrowo-szklanym o granulacji ≤1,2 mm oraz ≤3 mm przedstawiono na rys. 5.7÷5.10.



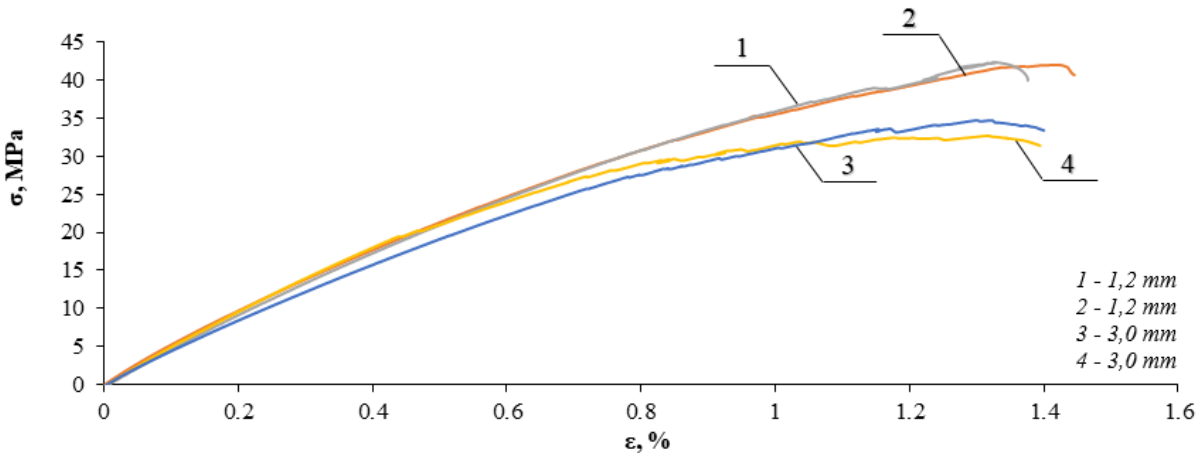
Rysunek 5.7. Wykresy rozciągania próbek bez recyklatu – LR0

Na rysunku 5.7 przedstawiono wykresy statycznej próby rozciągania dla próbek bez zawartości recyklatu.



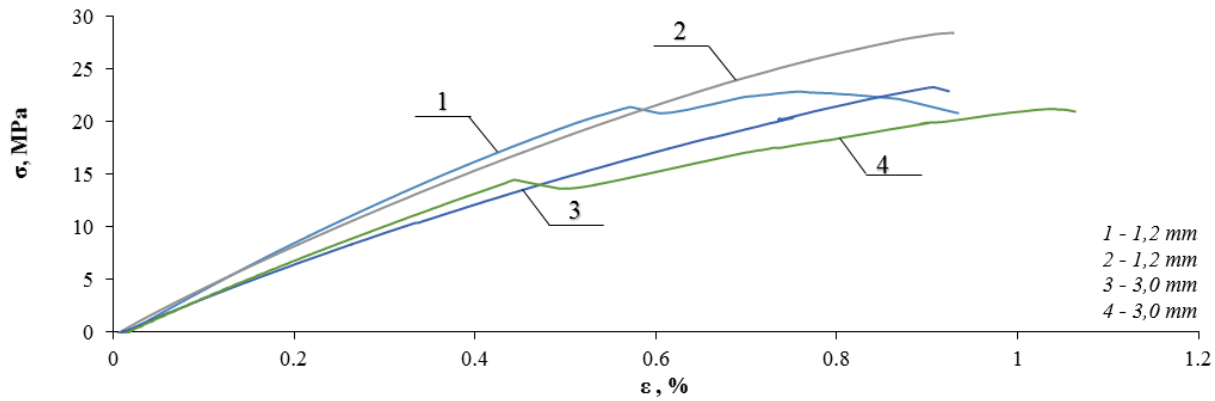
Rysunek 5.8. Wykresy rozciągania próbek LR10.1,2 oraz LR10.3

Na rysunku 5.8 przedstawiono wybrane wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu wytworzonych metodą ręczną o zawartości 10% recyklatu i granulacji ≤1,2 mm oznaczonych jako LR10.1,2 oraz ≤3 mm oznaczonych jako LR10.3. Wystąpiło obniżenie właściwości wytrzymałościowych kompozytu z 10 % dodatkiem recyklatu w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Z przebiegu wykresów wynika, że wielkość granulacji w przedziale 1,2 do 3 mm zasadniczo nie wpływu na właściwości wytrzymałościowe badanego kompozytu.



Rysunek 5.9. Wykresy rozciągania próbek LR20.1,2 oraz LR20.3

Na rysunku 5.9 przedstawiono przykładowe wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu wytworzonych metodą ręczną o zawartości 20% recyklatu i granulacji ≤1,2 mm oznaczonych jako LR20.1,2 oraz ≤3 mm oznaczonych jako LR20.3. Nastąpiło wyraźne obniżenie właściwości wytrzymałościowych i plastycznych kompozytu z 20 % dodatkiem recyklatu w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Ponadto z przebiegu wykresów wynika, że granulat o większych wymiarach (3 mm) dodatkowo powoduje obniżenie właściwości wytrzymałościowych badanego kompozytu.



Rysunek 5.10. Wykresy rozciągania próbek LR30.1,2 oraz LR30.3

Na rysunku 5.10 przedstawiono wybrane wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu wytworzonych metodą ręczną o zawartości 30% recyklatu i granulacji ≤1,2 mm oznaczonych jako LR30.1,2 oraz ≤3 mm oznaczonych jako LR30.3. Dodatek 30% recyklatu powoduje gwałtowne obniżenie właściwości wytrzymałościowych i plastycznych kompozytu w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Ponadto z przebiegu wykresów wynika, że granulat o większych wymiarach (3mm) dodatkowo powoduje obniżenie właściwości wytrzymałościowych badanego kompozytu. W wyniku badań statycznej próby rozciągania

badanych materiałów kompozytowych, określono moduł sprężystości podłużnej –modułu Younga.

Tabela 5.1. Średnie wartości statycznej próby rozciągania dla próbek o różnej zawartości procentowej recyklatu oraz granulacji

	E	**R_m**	**ε**
	MPa	**MPa**	**%**
LR0	7357	108	2,00
LR10.1,2	7123	82	1,91
LR10.3	6569	82	1,95
LR20.1,2	4225	41	1,44
LR20.3	4365	34	1,23
LR30.1,2	4097	25	0,85
LR30.3	3285	20	0,86
Gdzie: E – moduł Younga, MPa; R_m –wytrzymałość na rozciąganie, ε – odkształcenie, %			

W tabeli 5.1 przedstawiono średnie wartości (z pięciu próbek) modułu Younga, wytrzymałości na rozciąganie oraz odkształcenia plastycznego kompozytów o zawartości 0%, 10%, 20% oraz 30% recyklatu i granulacji ≤1,2 mm oraz ≤3 mm wytworzonych metodą ręcznego laminowania.

Analizując wyniki statycznej próby rozciągania dla próbek kompozytu o zawartości 10 % recyklatu i granulacji ≤1,2 mm wykonanych metodą laminowania ręcznego (rys. 5.7 i 5.8 oraz tab. 5.1), zaobserwowano spadek wytrzymałości o blisko 25%, nieznaczne obniżenie wartości modułu Younga oraz ok. 5% obniżenie odkształcenia na rozciąganie w stosunku do kompozytu bez recyklatu. W przypadku kompozytów o tej samej zawartości recyklatu (10 %), ale o granulacji ≤3,0 mm nastąpiło ok. 30% obniżenie wytrzymałości na rozciąganie, blisko 10% obniżenie modułu Younga oraz ponad 10% obniżenie odkształcenia na rozciąganie w stosunku do kompozytu bez recyklatu.

W przypadku próbek kompozytu o zawartości 20 % recyklatu i granulacji ≤1,2 mm wykonanych metodą laminowania ręcznego (rys. 5.7, 5.9 tab. 5.1), nastąpiło zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie o ok. 60%, obniżenie wartości modułu Younga o ok. 40% oraz obniżenie odkształcenia na rozciąganie o blisko 30% w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Dla kompozytu o podobnej zawartości recyklatu (20%), ale o granulacji ≤3,0 mm nastąpił spadek wytrzymałości na rozciąganie o ok. 70 %, obniżenie wartości modułu Younga o ponad 40 % oraz obniżenie odkształcenia na rozciąganie o ok. 40% w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Dla tego kompozytu (20 % recyklatu o wielkości granulatu ≤3,0 mm) następuje

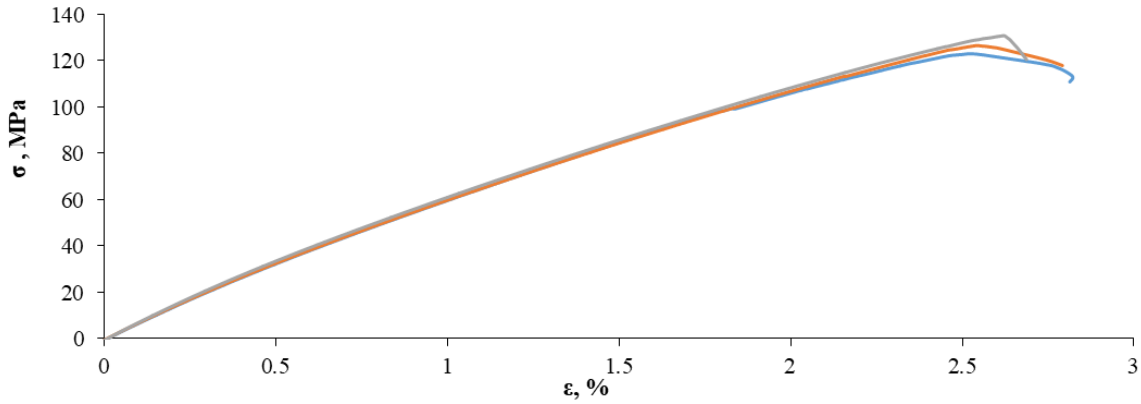
obniżenie właściwości mechanicznych, nie tylko ze wzrostem zawartości recyklatu ale również ze wzrostem wielkość granulatu.

W przypadku próbek kompozytu o zawartości 30 % recyklatu i granulacji ≤1,2 mm wykonanych metodą laminowania ręcznego (rys. 5.7 i 5.10 oraz tab. 5.1), nastąpiło zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie o blisko 80%, obniżenie wartości modułu Younga o ok. 45% oraz spadek odkształcenia na rozciąganie o blisko 60% w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Dla kompozytu o podobnej zawartości recyklatu (30%), ale o granulacji ≤3,0 mm nastąpił spadek wytrzymałości na rozciąganie o ponad 80 %, obniżenie wartości modułu Younga o blisko 60 % oraz spadek odkształcenia na rozciąganie o blisko 70% w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Dla tego kompozytu (30 % recyklatu o wielkości granulatu ≤3,0 mm) następuje również obniżenie właściwości mechanicznych, nie tylko ze wzrostem zawartości recyklatu ale również i to w sposób zdecydowany ze wzrostem wielkość granulatu.

Wyniki badań wykazały, że zastąpienie zbrojenia jakim jest mata szklana – recyklatem, powoduje obniżenie właściwości mechanicznych kompozytu. Przesycanie maty szklanej mieszaniną żywicy i recyklatu wiąże się z możliwością ,,uszkodzenia'' wiązań zbrojenia z osnową. Zastosowanie technologii laminowania ręcznego metodą kontaktową skutkuje powstawaniem przestrzeni powietrznych (porów). Zastosowanie recyklatu w ilości 30 % wag. do osnowy kompozytu znacząco ogranicza technologiczną możliwość przesączania maty. Żywica staje się gęsta i wykonywanie materiałów metodą laminowani a, a przede wszystkim dokładne przesączenie warstw maty szklanej jest utrudnione. Istotnym zagadnieniem jest również czas sieciowania, szczególnie dotyczy to kompozytów z recyklatem . Dlatego należy przeprowadzić szereg prób mających na celu określenie czasu sieciowania, w zależności od ilości zawartego w kompozycie recyklatu [142].

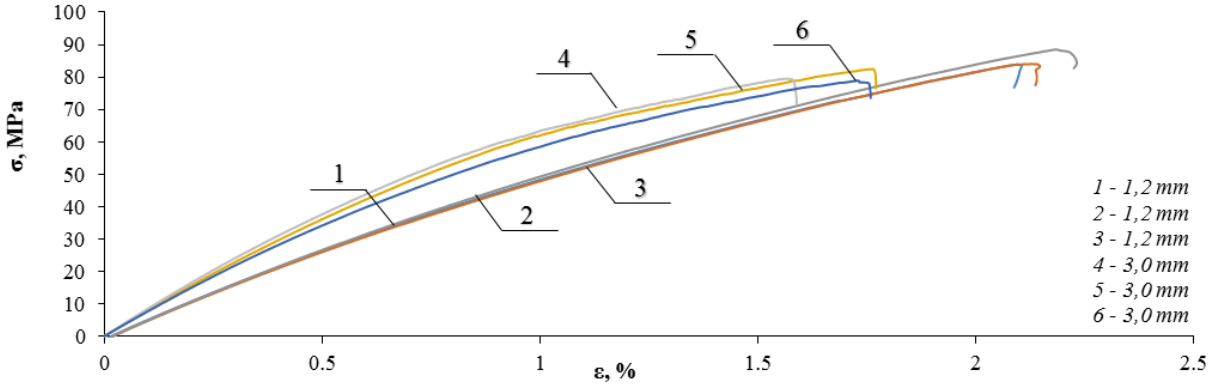
Powyżej opisano właściwości mechaniczne kompozytów z udziałem recyklatu wytworzonych metodą laminowania ręcznego.

Wyniki badań statycznej próby rozciągania dla próbek kompozytowych z dodatkiem recyklatu wykonanych metodą worka próżniowego o granulacji ≤1,2 mm oraz ≤3 mm przedstawiono na rys. 5.11 ÷ 5.13.



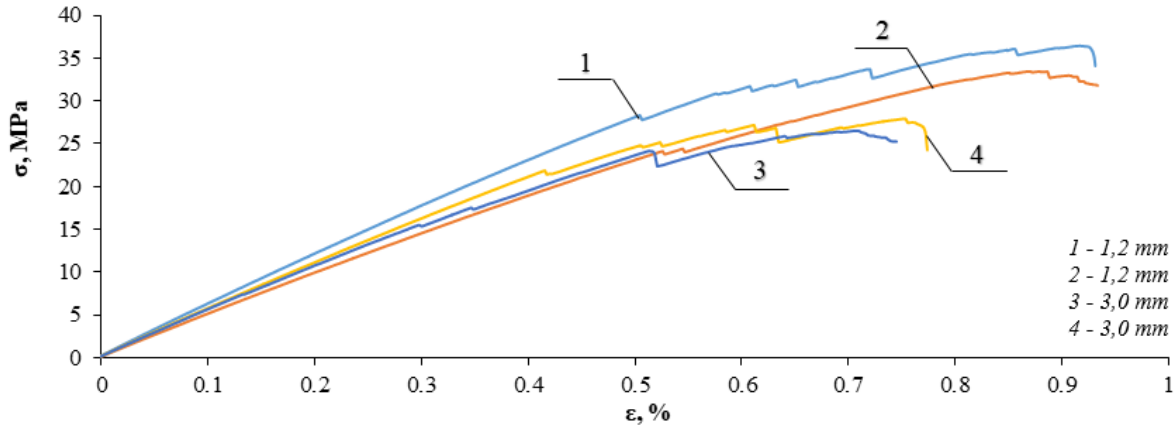
Rysunek 5.11. Wykresy rozciągania próbek WP0

Na rysunku 5.11 przedstawiono przykładowe wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu wytworzonych metodą worka próżniowego bez recyklatu oznaczonych – WP0.



Rysunek 5.12. Wykresy rozciągania próbek WP10.1,2 oraz WP10.3

Na rysunku 5.12 przedstawiono wybrane wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu wytworzonych metodą worka próżniowego o zawartości 10% recyklatu i granulacji ≤1,2 mm oznaczonych jako WP10.1,2 oraz ≤3 mm oznaczonych jako WP10.3. Wystąpiło obniżenie właściwości wytrzymałościowych kompozytu z 10 % dodatkiem recyklatu w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Z przebiegu wykresów wynika, że granulacja ≤1,2 mm powoduje mniejsze obniżenie właściwości mechanicznych badanego kompozytu aniżeli granulacja ≤3 mm.



Rysunek 5.13. Wykresy rozciągania próbek WP20.1,2 oraz WP20.3

Na rysunku 5.13 przedstawiono przykładowe wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu wytworzonych metodą worka próżniowego o zawartości 20% recyklatu i granulacji ≤1,2 mm oznaczonych jako WP20.1,2 oraz granulacji ≤3 mm oznaczonych jako WP20.3. Obserwuje się wyraźny spadek zarówno właściwości wytrzymałościowych i plastycznych kompozytu z 20 % dodatkiem recyklatu w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Ponadto z przebiegu wykresów wynika, że granulat o większych wymiarach (≤3 mm) wpływa na obniżenie właściwości wytrzymałościowych badanego kompozytu.

Metodą worka próżniowego kompozytu z 30% dodatkiem recyklatu nie wytwarzano, ponieważ już w trakcie wytwarzania materiałów z 20% zawartością recyklatu, pojawiały się problemy z odsączeniem nadmiaru żywicy. Spowodowane to było blokowaniem się przez recyklat kanałów ją odprowadzających.

Tabela 5.2. Wyniki statycznej próby rozciągania dla próbek o różnej zawartości procentowej recyklatu oraz granulacji wykonanych metodą worka próżniowego

	E	**R_m**	**ε**
	MPa	**MPa**	**%**
WP0	7004	127	2,76
WP10.1,2	5682	85	2,14
WP10.3	6629	80	1,69
WP20.1,2	5318	33	0,83
WP20.3	5201	26	0,70
Gdzie: E – moduł Younga, MPa; R_m –wytrzymałość na rozciąganie, ε – odkształcenie, %			

W tabeli 5.2 przedstawiono uśrednione wartości (z pięciu próbek) modułu Younga, wytrzymałości na rozciąganie oraz odkształcenia plastycznego kompozytów o zawartości 0%, 10% oraz 20% recyklatu i granulacji ≤1,2 mm oraz ≤3 mm wytworzonych metodą worka próżniowego.

Analizując wyniki statycznej próby rozciągania dla próbek kompozytu o zawartości 10 % recyklatu i granulacji ≤1,2 mm wykonanych metodą worka próżniowego (rys. 5.11, 5.12 oraz tab. 5.2), zaobserwowano spadek wytrzymałości na rozciąganie o ponad 30 %, obniżenie wartości modułu Younga o blisko 20 % oraz obniżenie odkształcenia na rozciąganie o ponad 20% w stosunku do kompozytu bez recyklatu.

W przypadku kompozytów o tej samej zawartości recyklatu (10 %), ale o granulacji ≤3,0 mm zaobserwowano spadek wytrzymałości na rozciąganie o blisko 40 %, modułu Younga o ponad 5 % i odkształcenia przy rozciąganiu o ponad 30 % w stosunku do kompozytu bez recyklatu.

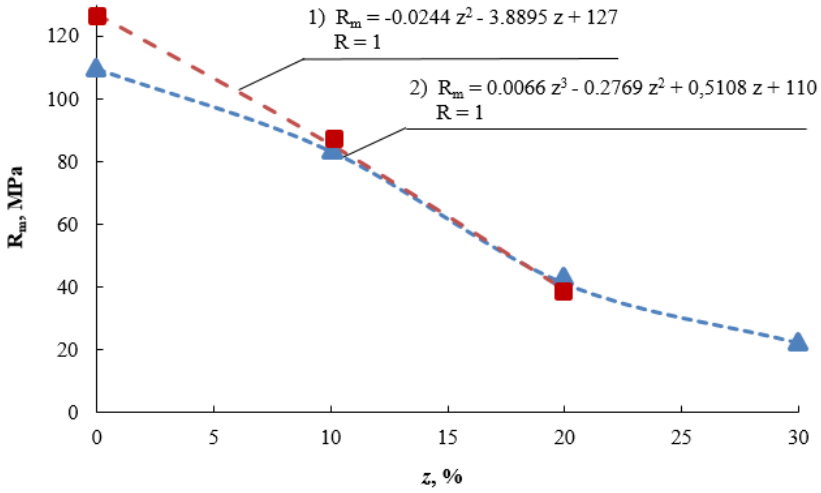
Dla kompozytów o tej samej zawartości recyklatu (10 %), ale różnej granulacji, większy spadek właściwości mechanicznych kompozytu nastąpił dla recyklatu o większej granulacji ≤3,0.

W przypadku próbek kompozytu o zawartości 20 % recyklatu i granulacji ≤1,2 mm wykonanych metodą worka próżniowego (rys. 5.11, 5.13 tab. 5.2), nastąpiło zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie o ok. 75%, obniżenie wartości modułu Younga o ok. 25% oraz spadek odkształcenia na rozciąganie o blisko 70% w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Dla kompozytu o podobnej zawartości recyklatu (20%), ale o granulacji ≤3,0 mm nastąpił spadek wytrzymałości na rozciąganie o ok. 80 %, obniżenie wartości modułu Younga o ponad 25 % oraz spadek odkształcenia na rozciąganie o blisko 75% w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Dla tego kompozytu (20 % recyklatu o wielkości granulatu ≤3,0 mm) następuje obniżenie właściwości mechanicznych, nie tylko ze wzrostem zawartości recyklatu ale również ze wzrostem wielkość granulatu. Przy tej samej zawartości recyklatu, różnej wielkości granulatu, wzrost wielkości granulatu obniża właściwości mechaniczne kompozytu.

Tabela 5.3. Zestawienie wyników statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu z dodatkiem recyklatu o różnej wielkości granulatu wytworzonego metodą laminowania ręcznego (LM) oraz worka próżniowego (WP)

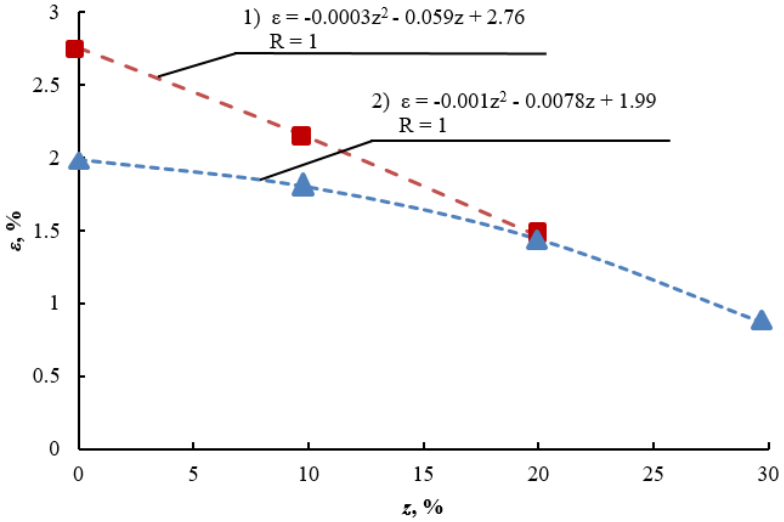
	LR	**WP**	**LR**	**WP**	**LR**	**WP**
	E MPa		**R_m MPa**		**ε %**	
0%	7004	7357	108	127	2,00	2,76
10% - ≤1.2	5682	7123	82	85	1,91	2,14
10% - ≤3.0	7629	6569	82	80	1,95	1,69
20% - ≤1.2	5318	4225	41	33	1,44	0,83
20% - ≤3.0	5201	4365	34	26	1,23	0,70
Gdzie: E – moduł Younga, MPa; R_m – wytrzymałość na rozciąganie, MPa; ε – odkształcenie, %						

W tabeli 5.3 przedstawiono uśrednione wyniki statycznej próby rozciągania próbek z kompozytów z dodatkiem recyklatu o różnej wielkości granulatu wytworzonego metodą laminowania ręcznego (LM) oraz worka próżniowego (WP).



Rysunek 5.14. Wykresy zależności wytrzymałości na rozciąganie kompozytu (wielkość ziaren ≤1.2 mm) od metody laminowania i zawartości recyklatu (z, %): 1 – worka próżniowego, 2 – laminowania ręcznego

Na rysunku 5.14 przedstawiono zależności wytrzymałości na rozciąganie kompozytu (granulat ≤1,2 mm) od metody laminowania i zawartości recyklatu. Dodatkowo podano funkcje opisujące wyniki badań oraz wartości współczynników korelacji.



Rysunek 5.15. Wykresy zależności odkształcenia plastycznego kompozytu (wielkość ziaren ≤1.2 mm) od metody laminowania i zawartości recyklatu (z,%): 1 – worka próżniowego, 2 – laminowania ręcznego

Na rys. 5.15 przedstawiono wykresy zależności odkształcenia na rozciąganie kompozytu (granulat ≤1,2 mm) od metody laminowania i zawartości recyklatu. Ponadto podano funkcje opisujące wyniki badań oraz wartości współczynników korelacji. Istnieje bardzo duża korelacja pomiędzy wynikami eksperymentalnymi, a funkcją opisującą te wyniki.

Na rysunkach 5.14 i 5.14 przedstawiono przykładowo zależności wytrzymałości na rozciąganie oraz odkształcenia na rozciąganie (dla stałej wielkości granulatu ≤1,2 mm) od zawartości recyklatu i metody wytwarzania kompozytu. W tabeli 5.3 zestawiono wyniki badań mechanicznych badanych kompozytów od zawartości recyklatu, wielkości granulatu recyklatu oraz metody wytwarzania kompozytów. Z zestawienia wyników badań wynika, że wzrost zawartości recyklatu powoduje obniżenie właściwości mechanicznych kompozytu. Metoda worka próżniowego powoduje mniejsze obniżenie właściwości mechanicznych aniżeli metoda laminowania ręcznego. Wzrost granulatu (w zakresie badanym od ≤1,2 mm do ≤3,0 mm) niezależnie od metody laminowania również powoduje obniżenie właściwości mechanicznych kompozytu.

Na podstawie wyników statycznej próby rozciągania stwierdzono, że największą wytrzymałość na rozciąganie i odkształcenie plastyczne wykazał kompozyt poliestrowo-szklany (bez recyklatu), wytworzony metodą worka próżniowego. Kompozyt ten uzyskał odpowiednio wytrzymałość na rozciąganie , moduł Younga oraz odkształcenie plastyczne.

Uzyskane wyniki wykazały, że wykonanie kompozytów z 10% dodatkiem recyklatu metodą worka próżniowego pozwala na uzyskanie nieznacznie wyższych właściwości mechanicznych w stosunku do kompozytu wykonanego metodą laminowania ręcznego. Wpływ wielkości granulatu jest niewielki (w zakresie badanym od ≤1,2 mm do ≤3,0 mm).

W przypadku kompozytów z 20% dodatkiem recyklatu z kolei metoda laminowania ręcznego pozwala na uzyskanie nieznacznie wyższych właściwości mechanicznych w stosunku do kompozytu wykonanego metodą worka próżniowego. Wpływ wielkości granulatu i w tym przypadku jest niewielki (w zakresie badanym od ≤1,2 mm do ≤3,0 mm).

Wyniki badań mechanicznych kompozytów wytworzonych metodą laminowania ręcznego i metodą worka próżniowego z dodatkiem recyklatu przedstawiono na rysunkach 14 ÷ 22 oraz w zbiorczej tabeli 7. Z wyników badań wynika, że ze wzrostem zawartości recyklatu w kompozycie następuje średnie obniżenie jego właściwości wytrzymałościowych i plastycznych. W przypadku statycznej próby rozciągania kompozytów wykonanych metodą laminowania ręcznego zaobserwowano obniżenie wytrzymałości na rozciąganie o 25, 60 i 80 % odpowiednio dla materiałów z dodatkiem 10, 20 i 30 % wag. recyklatu w porównaniu do kompozytu bez recyklatu. Wydłużenie względne uległo obniżeniu o 10, 30 i 60 %, również

wartość modułu sprężystości uległa obniżeniu o 5, 40 i 50 % odpowiednio dla kompozytów z dodatkiem 10, 20 i 30 % wag. recyklatu w stosunku do kompozytu bez recyklatu niezależnie od wielkości granulatu (w zakresie badanym od ≤1,2 mm do ≤3,0 mm).

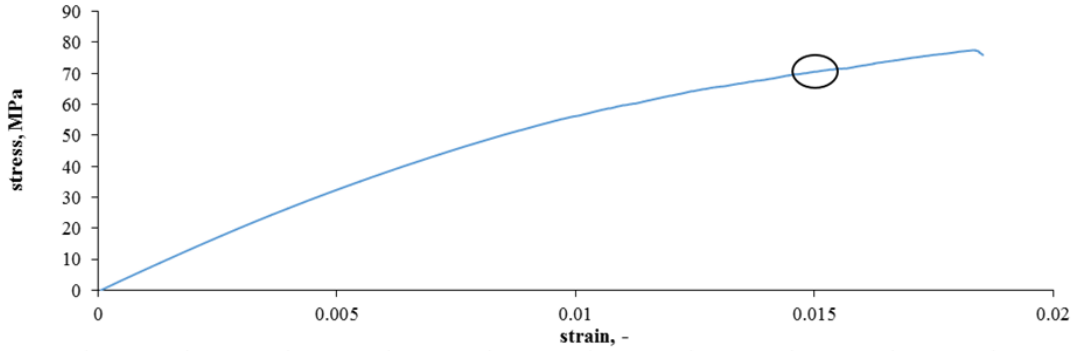
Analiza wyników wskazuje, że zawartość recyklatu w kompozycie w ilości nieprzekraczającej 15% wagowo powoduje obniżenie właściwości wytrzymałościowych kompozytu nie przekraczających 30%. Ponadto zaobserwowano, że wartości badanych właściwości są praktycznie proporcjonalne do udziału recyklatu w osnowie polimerowej. Wysoką wytrzymałość materiału kompozytowego uzyskuje się wówczas, gdy jest jak najlepsze połączenie pomiędzy komponentami. Przy braku takiego połączenia występuje spadek właściwości mechanicznych.

Stwierdzono, że stosowanie metody worka próżniowego dla wytwarzania kompozytu z dodatkiem recyklatu o wielkości ziarna ≤1,2 mm może być stosowane tylko dla zawartości granulatu nie przekraczającego 20%.

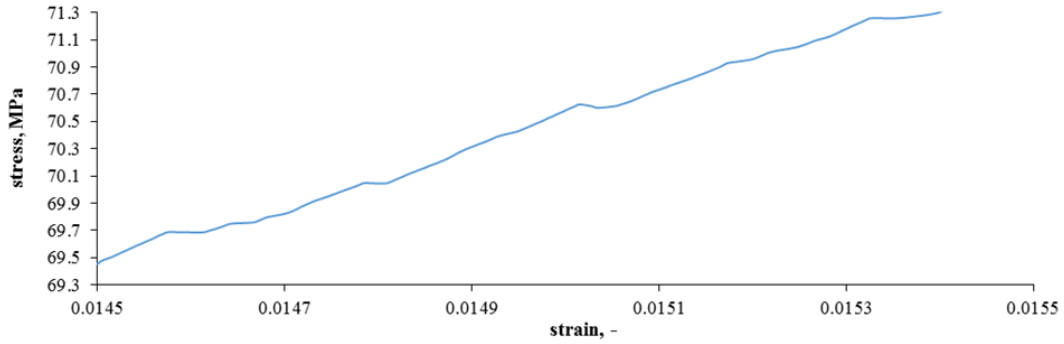
5.1.1. Opis właściwości mechanicznych metodą entropii metrycznej Kolmogorova - Sinaia

Współczesne urządzenia i metody do wykonywania badań pozwalają uzyskiwać obszerne zbiory danych pomiarowych. W celu uporządkowania tych zbiorów i zobrazowania wyników wykorzystywane są metody statystyki matematycznej. Analizie i interpretacji podlegają różnego rodzaju błędy pomiarowe oraz zaburzenia, w których poszukuje się odchyleń danych doświadczalnych od ich wartości uśrednionych. Efektem końcowym jest określenie pewnych granic, ram, przedziałów wartości liczbowych do których powinny trafiać kolejne dane doświadczalne. W praktyce inżynierskiej napotyka się wiele trudności z powodu znacznego rozrzutu wartości uśrednianych. Powstawanie rozrzutów danych pomiarowych w doświadczeniach bywa złożone i trudno określić jeden parametr, który by sterował określonym procesem.

Na rysunku 5.16 przedstawiono wykres statycznej próby rozciągania badanego kompozytu poliestrowo – szklanego (bez dodatków). Z wykresu tego nie można zaobserwować dynamikę wewnętrzną procesu deformacji materiału. Chaotyczne ułożenie punktów pomiarowych przedstawiono na rysunkach 5.16 i 5.17 za pomocą kolejnych powiększeń zaznaczonych fragmentów wykresów.



Rysunek 5.16. Krzywa statycznego rozciągania badanego kompozytu (10% recyklatu, granulacja ≤1,2 mm)



Rysunek 5.17. Powiększenie wybranego fragmentu wykresu przestawionego na rys. 5.16

Wykorzystując nieliniowość jaką można pomierzyć w zakresie sprężystości materiału, zaproponowano metodę entropii metrycznej do wyznaczenie granicy plastyczności badanych materiałów kompozytowych, dla których zgodnie z obowiązującą normą nie wyznacza się granicy plastyczności. Znajomość granicy plastyczności danego materiału jest dla konstruktora bardzo ważne.

W celu określenia granicy plastyczności materiałów kompozytowych poliestrowo-szklanych, zaproponowano procedurę opartą na wyznaczaniu entropii metrycznej danych pomiarowych, traktując granicę plastyczności jako punkt rozgraniczający fazę sprężystą i plastyczną procesu odkształcania tworzywa konstrukcyjnego. Zakłada się, że przejście od sprężystości do plastyczności stanowi zmianę jakościową, którą można odnieść do konkretnego punktu pomiarowego zbioru danych. W metodzie tej oczekuje się globalnego spadku wartości entropii metrycznej na granicy plastyczności, spowodowanego nieliniowościami związanymi ze zmianą struktury i dynamiki danych w obszarze przejścia od fazy sprężystej do fazy plastycznej. Deformowany materiał konstrukcyjny traktuje się jako układ, w którym zachodzi dyssypacja energii na skutek tarcia, a związany z tym zjawiskiem chaos deterministyczny w danych pomiarowych może występować na każdym etapie odkształcania powodując lokalne

fluktuacje entropii. W celu wyznaczenia granicy plastyczności, zastosowano odpowiedni program obliczeniowy. Generalnie program ten służy do określania punktu rozgraniczającego różne fazy procesów fizycznych na podstawie dyskretnych danych doświadczalnych, regularnie próbkowanych [143].

Danymi empirycznymi są wyniki prób jednoosiowego rozciągania materiałów konstrukcyjnych. Istotnym pojęciem stosowanym do przetwarzania tych danych jest entropia K – S. Badaniom poddano wytworzone kompozyty o różnej zawartości recyklatu.

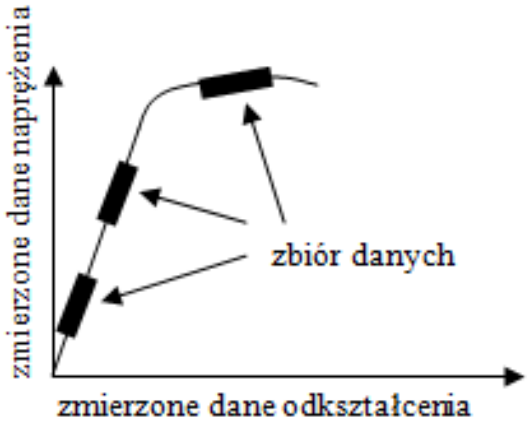
Wcześniejsze badania [144] dowodzą, iż entropia metryczna może być z powodzeniem wykorzystywana do wyznaczania lub weryfikacji istotnych parametrów dla materiałów konstrukcyjnych w tym materiałów anizotropowych. Metodę entropii metrycznej K – S zastosowano do wyznaczenia granicy plastyczności zarówno materiałów o wyraźnej/umownej granicy plastyczności jak i materiałów kompozytowych w których brak granicy plastyczności. W przypadku materiałów mających granicę plastyczności metoda metryczna K – S potwierdziła z dużą dokładnością wartość tej granicy, natomiast w przypadku materiałów kompozytowych pozwoliła na jej wyznaczenie [144]. Należy przypuszczać, że metoda zobrazowania zmiany dynamiki danych uzyskanych z badań wytrzymałościowych w laboratoriach lub z pomiarów na rzeczywistych obiektach może mieć ogromne znaczenie dla przyszłości projektowania i modelowania.

Klasyczna entropia termodynamiczna łączy się z przepływem energii z dużej do małej skali. Druga zasada termodynamiki stwierdza, że entropia izolowanego układu w nieodwracalnych procesach wzrasta z biegiem czasu, zbliżając się do wartości dodatnich. Statystyczna interpretacja drugiej zasady termodynamiki została przedstawiona przez L. Boltzmanna. Wykazał on, że entropia stanu makroskopowego $\boldsymbol{S}$ jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa termodynamicznego tegoż stanu $\boldsymbol{W}$. Zależność ta została wyrażona w postaci wzoru:

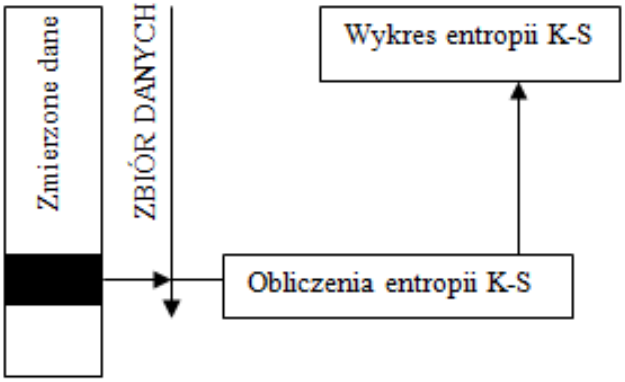
$$S = k \cdot \ln W \qquad (1).$$

Oznacza to, że dynamika układu prowadzi do powstawania stanów coraz bardziej prawdopodobnych, dążąc do maksymalnej wartości prawdopodobieństwa termodynamicznego. Entropia metryczna K – S łączy się z przepływem energii w przeciwnym kierunku, czyli z rozproszenia z małej do wielkiej skali. Rozpraszanie energii nigdy nie jest procesem ciągłym. Entropia K – S jako pojęcie dynamiczne, jest "entropią jednostki czasu" [143], i jest nieujemna, ale może zarówno wzrastać, jak i opadać. Związek pomiędzy mechaniką statystyczną a teorią chaosu odzwierciedla pojęcie entropii metrycznej K-S, które zostało wprowadzone przez Kolmogorova w 1958r. [145, 146].

Istotą entropii metrycznej jest to, że ma ona charakter dynamiczny, ponieważ opisuje ruch układu, znamienny dla procesów chaotycznych [147]. Entropia metryczna jest liczbą mierzącą niestabilność dynamiki układu, czyli wyraża sposób liczbowego opisania chaosu. Mając na celu wyznaczenie granicy plastyczności materiałów kompozytowych, wypełnionych dodatkowo recyklatem zastosowanie tradycyjnych metod określenia przejścia materiału ze stanu sprężystego w plastyczny jest niemożliwe. Znajomość granicy plastyczności danego materiału jest dla konstruktora bardzo ważne.



Rysunek 5.18. Przedstawienie przemieszczenia zbiorów danych w odniesieniu do naprężeń lub odkształceń [144]



Rysunek 5.19. Diagram blokowy przedstawiający obliczenia entropii K-S [144]

Na rysunkach 5.18 i 5.19 przedstawiono poglądowo zbiór pomiarowy oraz schemat obliczania entropii K – S dla kolejnych *n*-licznych położeń zbiorów pomiarowych, w stosunku do danych pomiarowych.

Metryczna entropia K – S dla dyskretnego rozkładu prawdopodobieństwa jest określona formułą:

$$S = -\sum_{i=1}^{N} p_i \ln p_i \tag{2}$$

gdzie:

N – liczba partycji, na które podzielono zestaw wszystkich możliwych wyników,

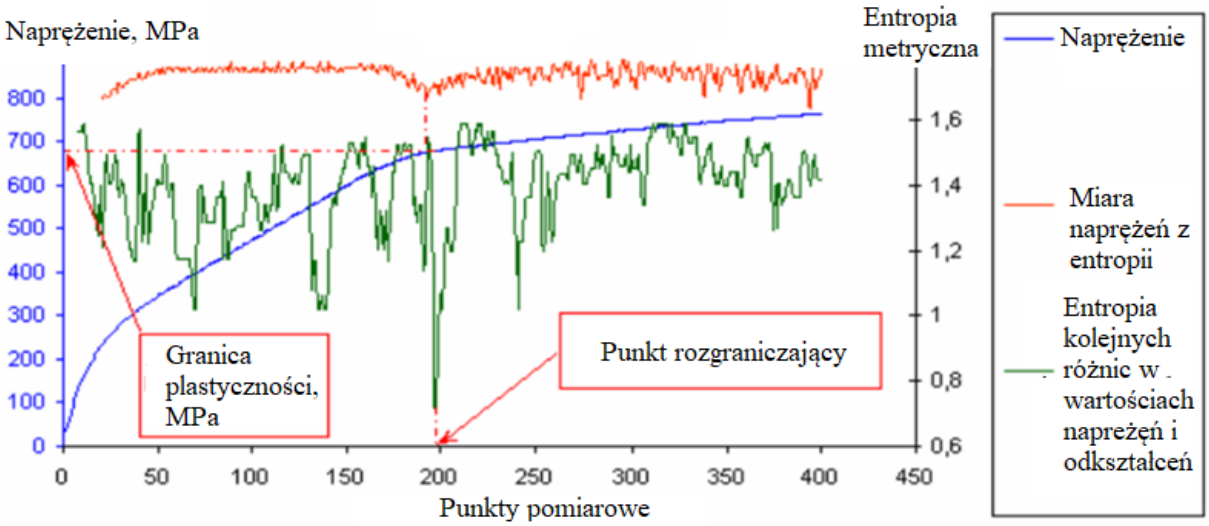
p_i – prawdopodobieństwo wystąpienia wyników w *i*-tej partycji, (z definicji $p \ln p \equiv 0$, jeśli $p = 0$).

Jeżeli przedziały są równoprawdopodobne, to znaczy $p_i = 1/N$ dla wszystkich *i*, to entropia jest zdefiniowana zależnością $S = \ln N$ przyjmującą wartość maksymalną. Jednakże, jeżeli znane są wyniki w konkretnych przedziałach, wówczas entropia osiąga minimalną wartość $S = 0$, ponieważ $p_i = 1$. Wyznaczono ekstrema warunkowe funkcji entropii wykorzystując metodę mnożników Lagrange'a [143].

Założeniem metody entropii metrycznej K – S jest to, że zmiany jakościowe zachodzące na granicy przejścia struktury materiału ze stanu sprężystego do plastycznego odpowiadają konkretnemu punktowi pomiarowemu. W układzie zachodzi dyssypacja energii, a związany z tym zjawiskiem chaos deterministyczny danych wywołuje zmienność entropii.

W metodzie tej bardzo istotne jest odpowiednie przygotowanie danych wejściowych pozwalających na obliczanie entropii metrycznej. W procesie rozciągania próbek muszą być rejestrowane naprężenia i odkształcenia oraz w tym samym czasie musi być tworzona kolumna iloczynów $\varepsilon \cdot \sigma$. Ciąg kolejnych różnic odkształceń, naprężeń lub różnic iloczynów $\varepsilon \cdot \sigma$ tworzony jest poprzez odejmowanie kolejnych wierszy, jako pierwsza pochodna szeregu czasowego odzwierciedla ona lokalną dynamikę danych pomiarowych. Dla danych wejściowych, przygotowanych w powyższy sposób, zbiór pomiarowy zajmuje kolejne położenia w kolumnie liczb przesuwając się o jeden wiersz w każdym kroku obliczeniowym entropii. Wyznaczona w ten sposób entropia jest rejestrowana na wykresie.

Minimalna wartość entropii metrycznej w obszarze przejścia od stanu sprężystego do plastycznego wyznacza punkt rozgraniczający stany procesu. Na podstawie punktu „krytycznego" określa się podaną na wykresach (rys. 5.20) wartość naprężenia odpowiadającego przejściu materiału ze stanu sprężystego do plastyczności analizowanego materiału.



Rysunek 5.20. Wykres entropii metrycznych i krzywej rozciągania [143]

Wyznaczenie punktu „krytycznego" odpowiadającego przejściu stanu na podstawie minimum entropii metrycznej wymaga zadeklarowania w programie liczebności ***k*** zbioru pomiarowego oraz liczby podprzedziałów ***N***, na które będzie dzielony zbiór pomiarowy. Na podstawie danych z prób rozciągania materiału przeanalizowano wpływ wartości ***k*** i ***N*** na kształt wykresu entropii oraz położenie minimum względem krzywej rozciągania. Dane pomiarowe zawierają od 1000 do 2000 punktów w zakresie sprężystym. Liczbę ***N*** przyjęto zgodnie z wzorem używanym w statystyce matematycznej przy budowie histogramów: $N \leq 5 \cdot \log k$.

Dokonana analiza wyznaczania przejścia ze stanu sprężystego do plastycznego metodą „minimalnej entropii" badanych materiałów wykazała, że właściwy dobór liczebności ***k*** zbioru pomiarowego i liczby podprzedziałów ***N***, pozwala uzyskać wykres fluktuacji entropii metrycznej K – S z wyraźnym minimum świadczącym o przejściu stanu. Prawidłowo przygotowane dane mogą wówczas zostać wprowadzone do programu obliczeniowego.

Obliczanie entropii jest alternatywnie przeprowadzane na podstawie zmierzonych danych naprężeń lub odkształceń, w zależności od sterowania. W badaniach wykonanych w pracy sterowano prędkością siły, a nie przemieszczenia. Punkt plastyczności traktowany jest jako "punkt krytyczny", który oddziela sprężystość i plastyczność jako fazy rozciągania materiałów charakteryzujących się odmienną dynamiką wewnętrzną. Spadek wartości entropii K-S w punkcie plastyczności jest wynikiem różnych fizycznych zależności funkcji, które są charakterystyczne dla faz sprężystych i plastycznych [143]. Wykres entropii i jej minimum określa się za pomocą w tym celu stworzonego programu komputerowego. Przed rozpoczęciem jakichkolwiek obliczeń musi zostać ustalona ilość *n*-elementów zbioru danych, podzielona na

N zbiorów. Końcowe wartości *n* i *N* są określane heurystycznie. Właściwy dobór *n* i *N* jest odpowiedzialny za klarowność wykresów i występowanie określonego lokalnego minimum entropii K-S w granicy plastyczności materiału. Do określenia granicy plastyczności wykorzystano autorski program komputerowy [148].

Wykorzystując wyniki ze statycznej próby rozciągania, tj. wydłużenia (z racji stałej prędkości siły) wykonano obliczenia pozwalające uzyskać entropię danych pomiarowych. Sama procedura obliczania entropii K-S polega na podzieleniu danych na odpowiednią ilość zbiorów liczb. Przykładowo, losowo wybranych $k = 20$, z przedziału od 1 do 16. W pierwszym kroku zbiór ten wynosi 50 podzielonych na podzbiory $N = 5$. Następnie szacuje się prawdopodobieństwo, że element zbioru należy do przedziału z przerwami (tab. 5.14). Na koniec, wykorzystują wartości obliczonych prawdopodobieństw dla każdego z przedziałów, uzyskujemy sumę (wartość K-S odpowiadająca *k=1*):

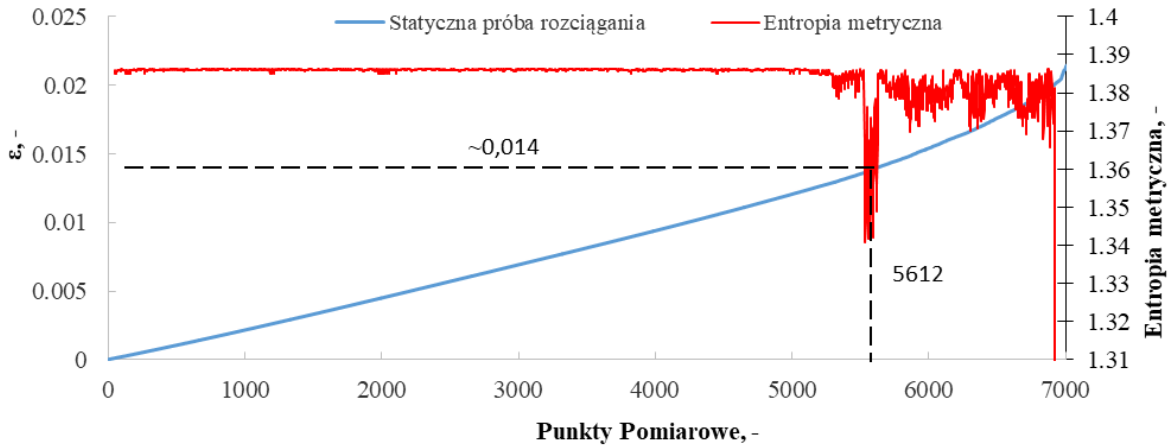
$$S = -\sum_{i=1}^{N} p_i \ln p_i = -\left(-0{,}3502 - 0{,}3425 - 0{,}3502 - 0{,}0{,}3425\right) \approx 1{,}385$$

Tabela 5.4. Procedura obliczania entropii metrycznej, na podstawie danych doświadczalnych

	I	II	III	IV
min	0.001947957	0.001973781	0.001998242	0.002025
max	0.001949942	0.001975782	0.002000261	0.002027
	0.001951947	0.001978075	0.00200224	0.002029
	0.001954014	0.001980329	0.002004362	0.002031
	0.001956054	0.00198233	0.002006428	0.002033
	0.001958079	0.001984359	0.002008444	0.002035
	0.001959842	0.00198639	0.002010482	0.002037
	0.001961893	0.001988331	0.002012511	0.002039
	0.001963651	0.001990307	0.002014748	0.002041
	0.001965724	0.001992233	0.002016782	0.002043
	0.001967753	0.001994258	0.002018736	0.002045
	0.001969754	0.001996199	0.002020994	0.002047
	0.001971706		0.002023023	
p_i	0.26	0.24	0.26	0.24
$\ln p_i$	-1.347073648	-1.427116356	-1.347073648	-1.42712
$p_i \ln p_i$	-0.350239148	-0.342507925	-0.350239148	-0.34251
S	1.385494148			

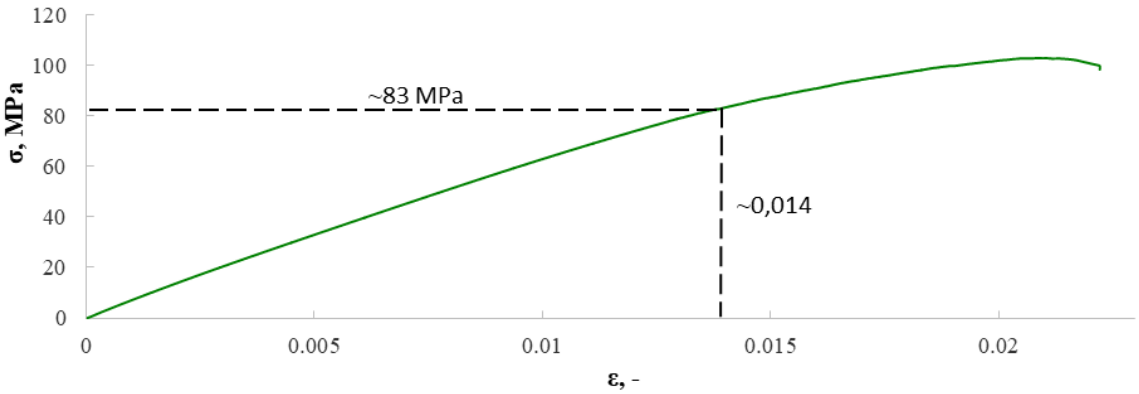
Wyniki badań statycznej próby rozciągania wykorzystano do określenia przejścia z fazy sprężystej do plastycznej z wykorzystaniem metody statystyki matematycznej – entropii

Kolmogorova-Sinaia. Na podstawie wykonanych kalkulacji otrzymano wykresy entropii metrycznej oraz naniesiono je na wykresy odkształcenia sporządzone na podstawie danych w procesie rozciągania ze stałą prędkością siły. Punkty otrzymane z tych wykresów naniesiono na wykresy odkształcenie-punkty pomiarowe.



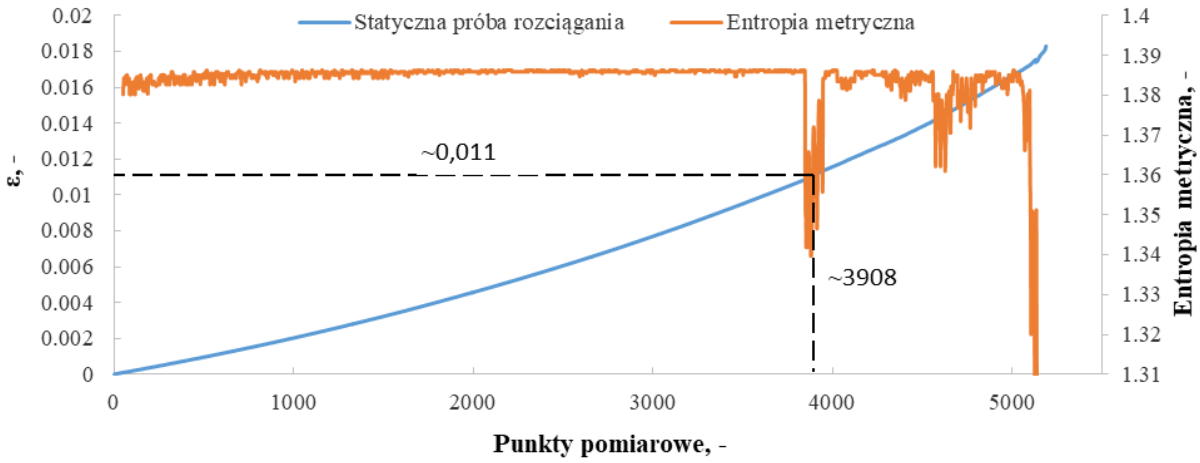
Rysunek 5.21. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki LR0

Na rysunku 5.21 przedstawiono wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych, odpowiadających czasom, dla próbki kompozytu bez recyklatu.



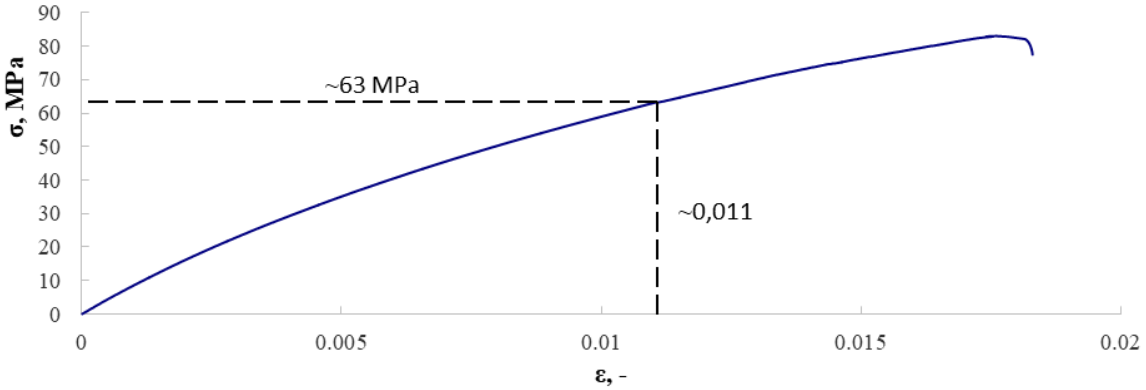
Rysunek 5.22. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu LR0 (pkt 5612 z rys. 5.21)

W 5612 punkcie pomiarowym najniższa wartość entropii odpowiadała odkształceniu równym 0,014. Na 5.22 przedstawiono wykres z naniesionym odkształceniem o wartości 0,014 i odpowiadającym mu naprężeniem wynoszącym 83 MPa.



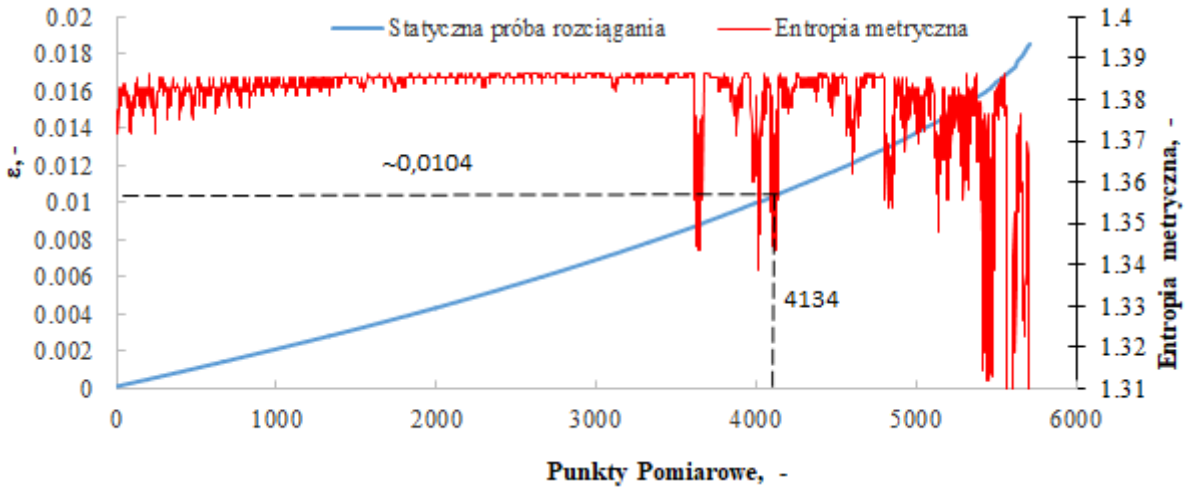
Rysunek 5.23. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu LR10.1,2

Na rys. 5.23 przedstawiono wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu z 10% zawartością recyklatu o granulacją ≤1,2 mm.



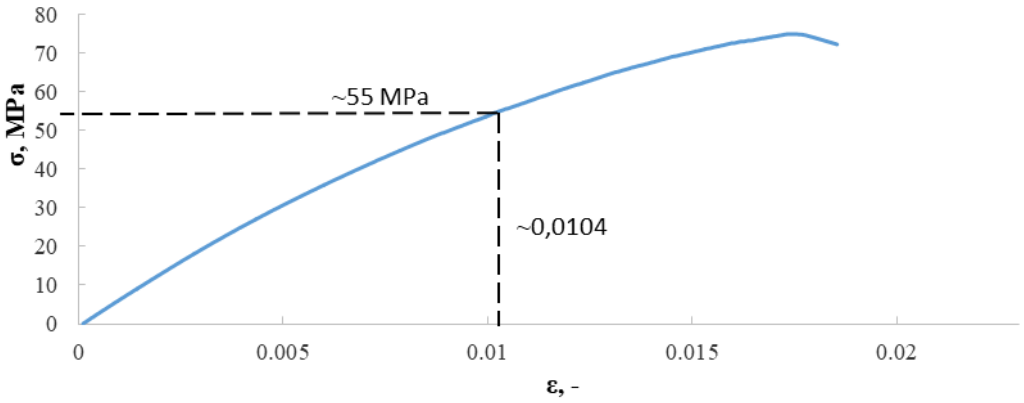
Rysunek 5.24. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu LR10.1,2 odpowiadającej odkształceniu (pkt 3908 z rys. 5.23)

W 3908 punkcie pomiarowym najniższa wartość entropii odpowiadała odkształceniu $\varepsilon = 0{,}011$. Na rys. 5.24 przedstawiono wykres $\sigma(\varepsilon)$, z naniesionym odkształceniem o wartości 0,011 i odpowiadającym mu naprężeniem wynoszącym 63 MPa.



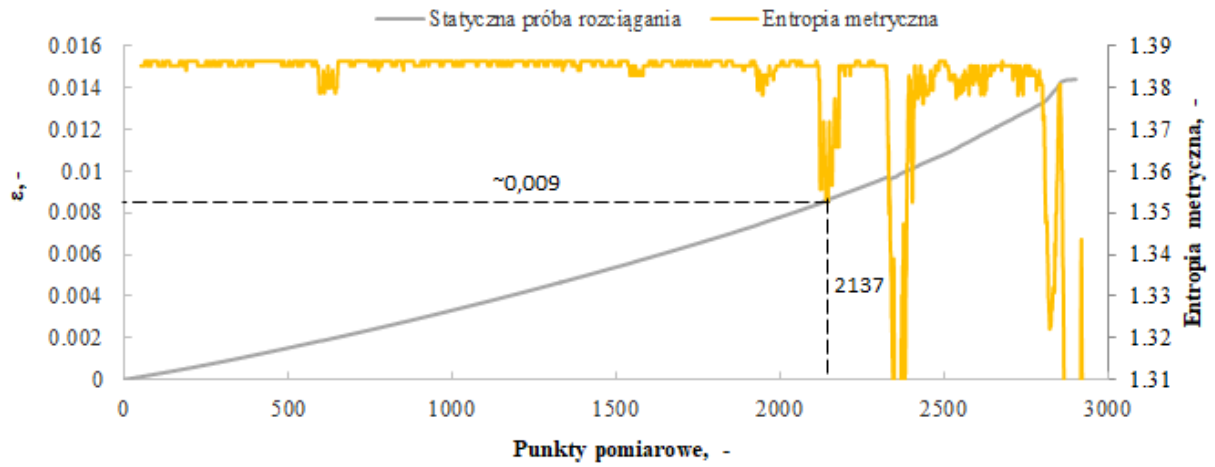
Rysunek 5.25. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki LR10.3

Na rys. 5.25 przedstawiono wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu z 10% zawartością recyklatu o granulacją ≤3,0 mm.



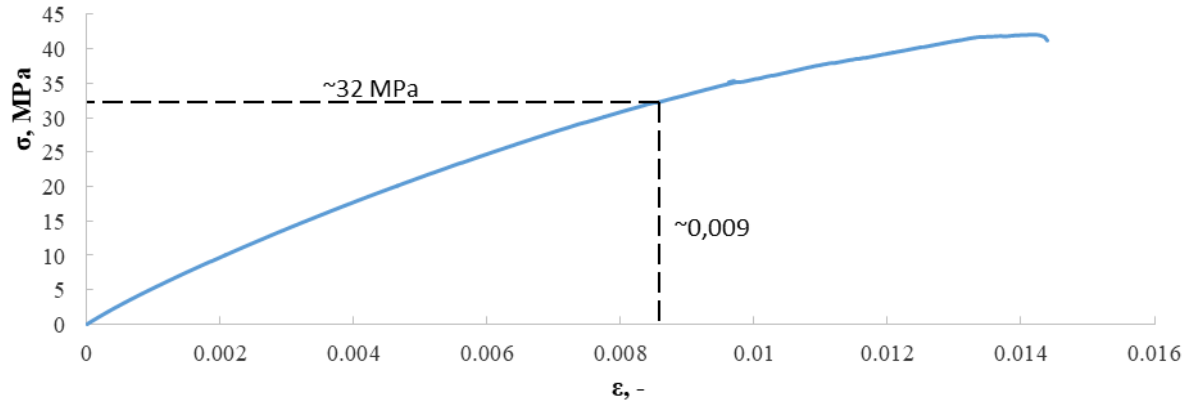
Rysunek 5.26. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu LR10.3 odpowiadającej odkształceniu (pkt 4134 z rys. 5.25)

W 4134 punkcie pomiarowym najniższa wartość entropii odpowiadała odkształceniu ε=0,0104. Na rys. 5.26 przedstawiono wykres $\sigma(\varepsilon)$, z naniesionym odkształceniem o wartości 0,011 i odpowiadającym mu naprężeniem wynoszącym 55 MPa.



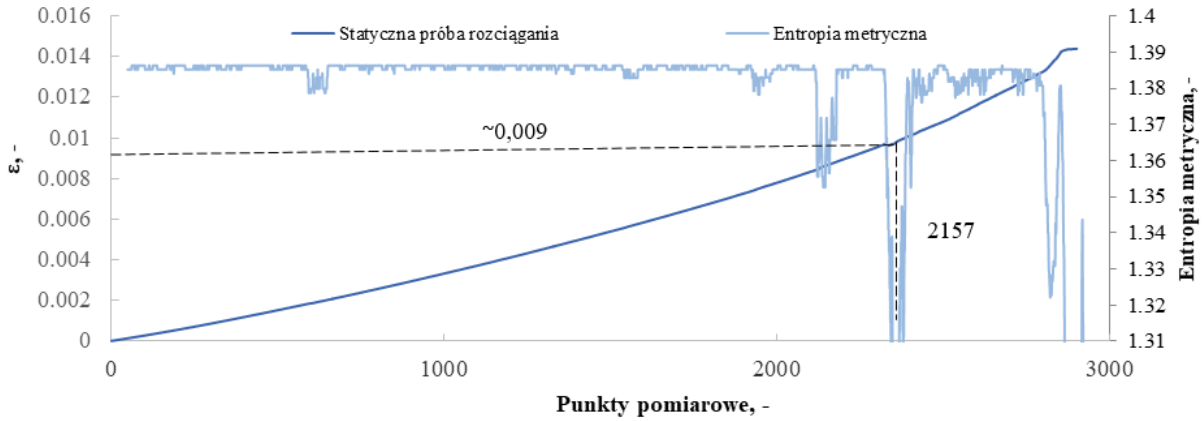
Rysunek 5.27. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki LR20.1,2

Na rys. 5.27 przedstawiono wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu z 20% zawartością recyklatu o granulacją ≤1,2 mm.



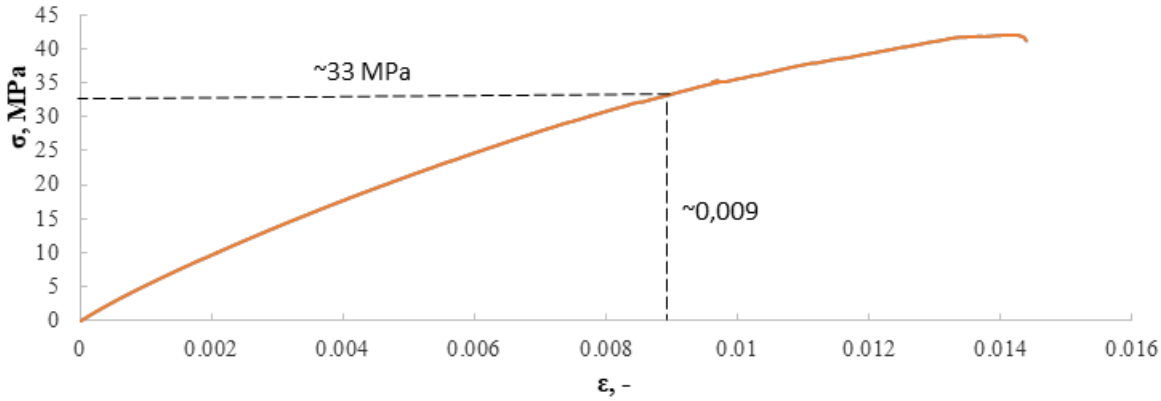
Rysunek 5.28. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu LR20.1,2 mm odpowiadającej odkształceniu (pkt 2137 z rys. 5.27)

W 2317 punkcie pomiarowym najniższa wartość entropii odpowiadała odkształceniu ε=0,009. Na rys. 5.28 przedstawiono wykres $\sigma(\varepsilon)$, z naniesionym odkształceniem o wartości 0,009 i odpowiadającym mu naprężeniem wynoszącym 32 MPa.



Rysunek 5.29. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki LR20.3

Na rys. 32 przedstawiono wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu z 20% zawartością recyklatu o granulacją ≤3,0 mm



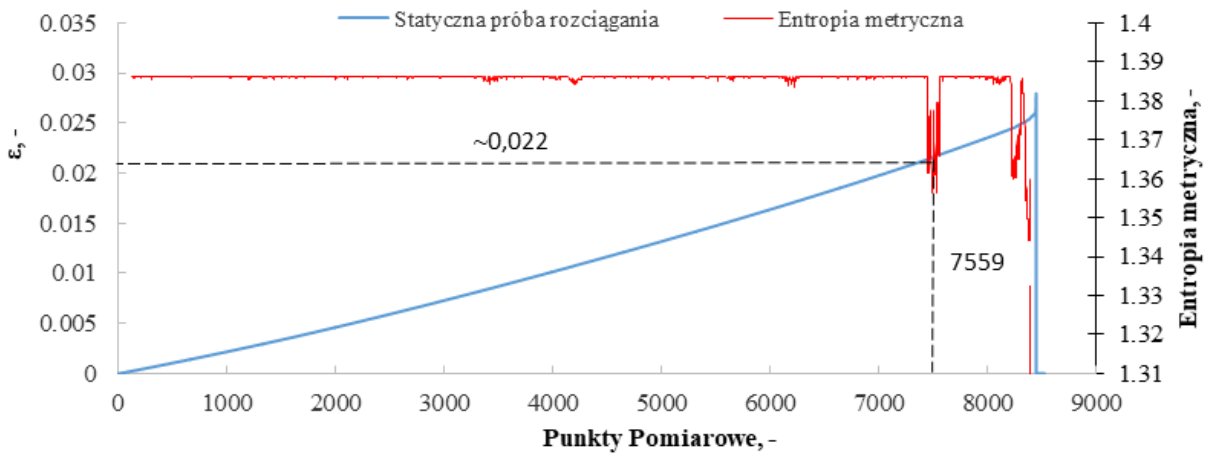
Rysunek 5.30. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce LR20.3 (pkt 2157 z rys. 5.29)

W 2157 punkcie pomiarowym najniższa wartość entropii odpowiadała odkształceniu ε=0,009 Na rys. 5.30 przedstawiono wykres $\sigma(\varepsilon)$, z naniesionym odkształceniem o wartości 0,009 i odpowiadającym mu naprężeniem wynoszącym 33 MPa.

Wyniki badań uzyskane ze statycznej próby rozciągania badanych kompozytów, były bazą do wykorzystania metody entropii metrycznej K-S pozwalającej na określenie przejścia ze stanu sprężystego do plastycznego, czyli określenia granicy plastyczności.

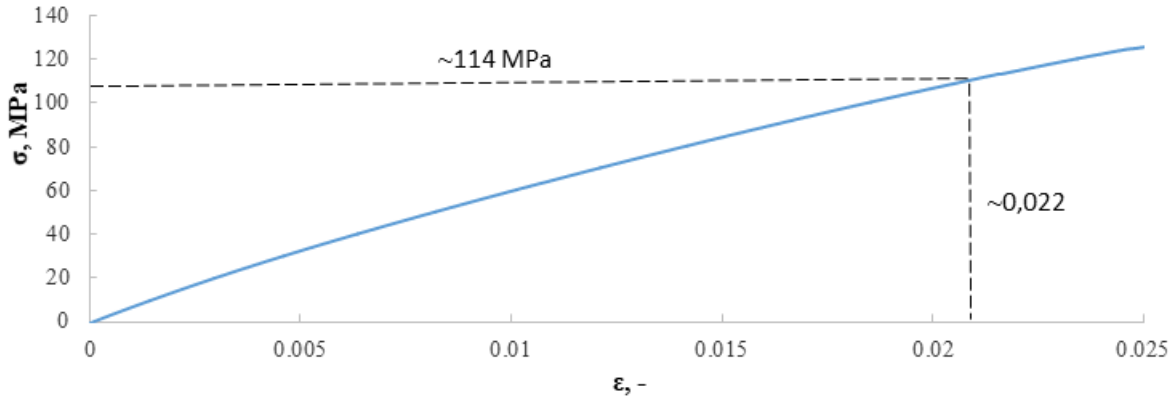
Dokonana analiza wykresów przedstawionych na rysunkach 5.21 ÷ 5.30 wykazuje ścisłą zależność i prawidłowość pomiędzy wykresami entropii metrycznej, a krzywymi rozciągania. Na rysunku 5.21 (próbka kompozytu LR0 – bez recyklatu) obserwuje się wyraźne obniżenie

wartości entropii metrycznej odpowiadające odkształceniu $\varepsilon \cong 0{,}014$. Naniesienie wartości tego odkształcenie na wykres σ *(ε)* (rys. 5.22) pozwala na dokładne określenie wartości naprężenia (83 MPa). W sposób analogiczny na rysunku 5.23, dla próbki LR10.1,2 (10% recyklatu i granulacji ≤1,2 mm) określono minimalną wartość entropii, dla której wartość odkształcenia wynosiła $\varepsilon \cong 0{,}011$. Wartości tego odkształcenia odpowiada naprężeniu równemu $\sigma = 63$ MPa (rys. 5.24). Na rys. 5.25, dla próbki z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm (LR10.3) uzyskano wartość odkształcenia, dla obniżenia entropii równą ε = 0,010. Pozwala to na określenie naprężenia równego 55 MPa. Na rys. 5.27 i 5.28 przedstawiono sposób wyznaczenia wartości odkształcenia $\varepsilon = 0{,}008$ i odpowiadającemu temu odkształceniu naprężeniu $\sigma = 32$ MPa dla próbki zawierającej 20% recyklatu o granulacji ≤1,2 mm (LR20.1,2). Dla próbki o tej samej zawartości procentowej oraz granulacji ≤3.0 mm (LR20.3), otrzymano odkształcenie równe ε=0,009 oraz naprężenie σ = 33 MPa.



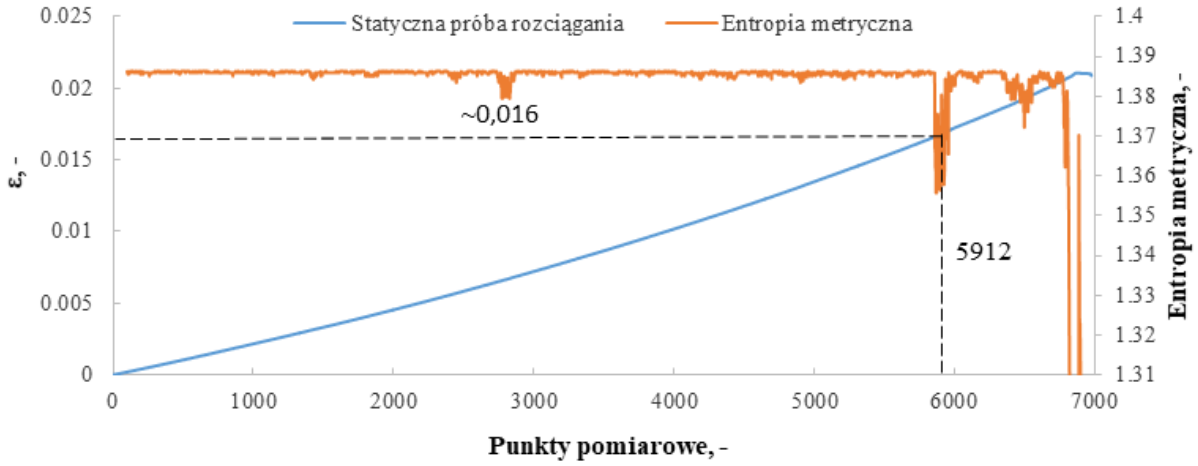
Rysunek 5.31. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki WP0

Na rys. 5.31 przedstawiono wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu bez recyklatu, wykonanego metodą worka próżniowego.



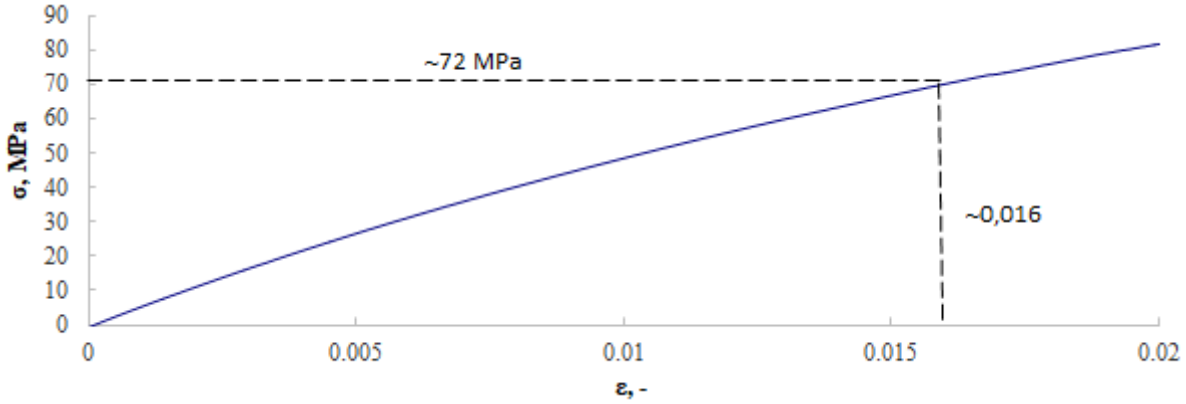
Rysunek 5.32. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu WP0 odpowiadającej odkształceniu (pkt 7559 z rys. 5.31)

W 7559 punkcie pomiarowym najniższa wartość entropii odpowiadała odkształceniu ε=0,022. Na rys. 5.32 przedstawiono wykres $\sigma(\varepsilon)$, z naniesionym odkształceniem o wartości 0,022 i odpowiadającym mu naprężeniem wynoszącym 114 MPa.



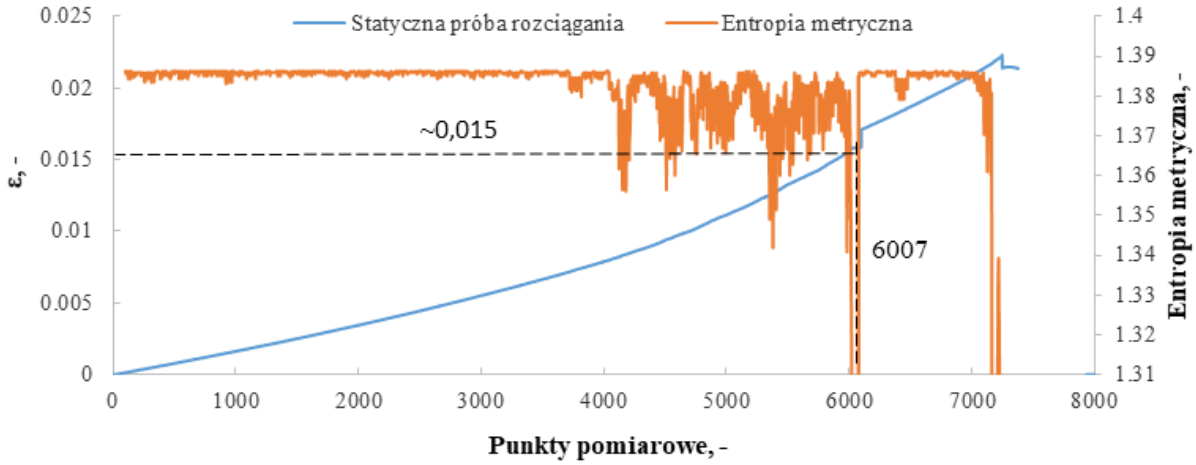
Rysunek 5.33. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu WP10.1,2

Na rys. 5.33 przedstawiono wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm, wykonanego metodą worka próżniowego.



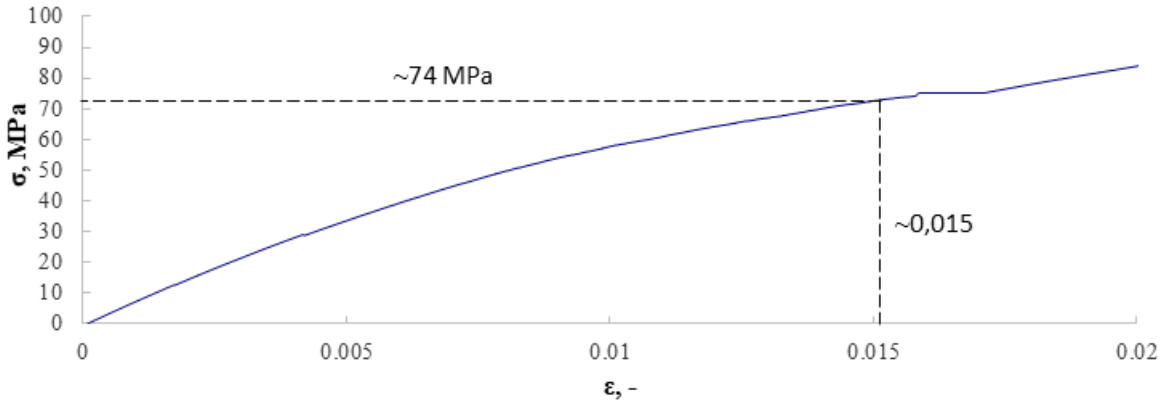
Rysunek 5.34. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu WP10.1,2 (pkt 5912 z rys. 5.33)

W 5912 punkcie pomiarowym najniższa wartość entropii odpowiadała odkształceniu ε=0,016. Na rys. 5.34 przedstawiono wykres $\sigma(\varepsilon)$, z naniesionym odkształceniem o wartości 0,016 i odpowiadającym mu naprężeniem wynoszącym 72 MPa.



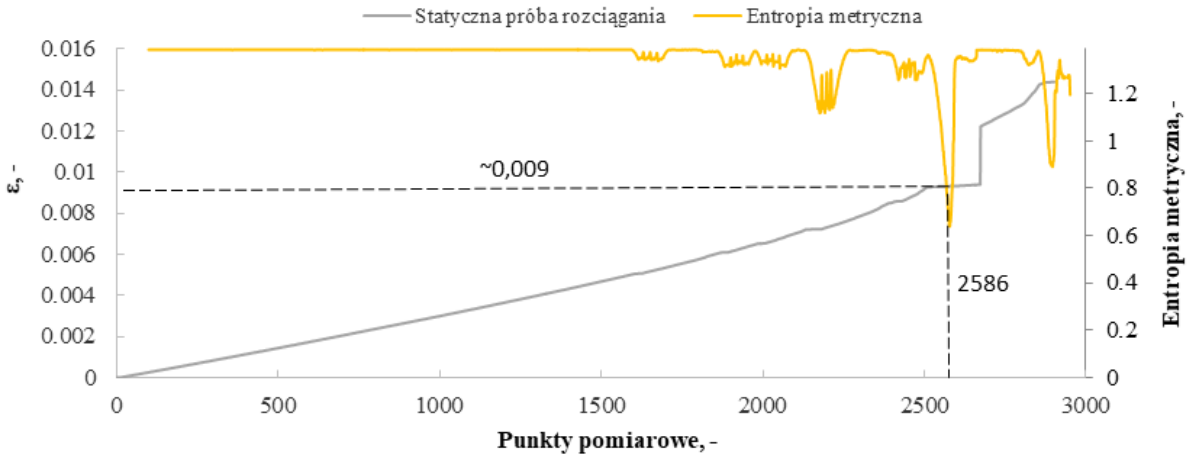
Rysunek 5.35. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu WP10.3

Na rys. 5.35 przedstawiono wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm, wykonanego metodą worka próżniowego.



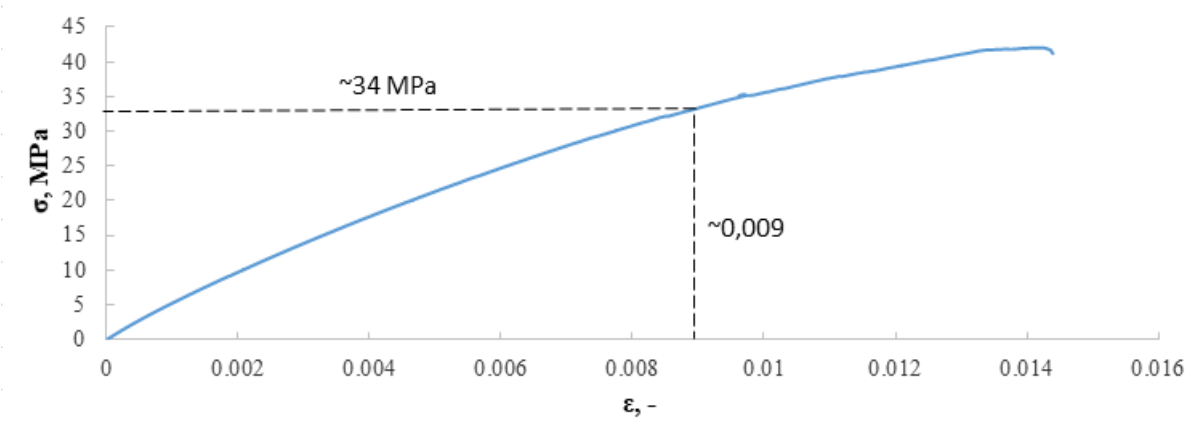
Rysunek 5.36. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu WP10.3 odpowiadającej odkształceniu (pkt 6007 z rys. 5.35)

W 6007 punkcie pomiarowym najniższa wartość entropii odpowiadała odkształceniu ε=0,015. Na rys. 5.36 przedstawiono wykres $\sigma(\varepsilon)$, z naniesionym odkształceniem o wartości 0,015 i odpowiadającym mu naprężeniem wynoszącym 74 MPa.



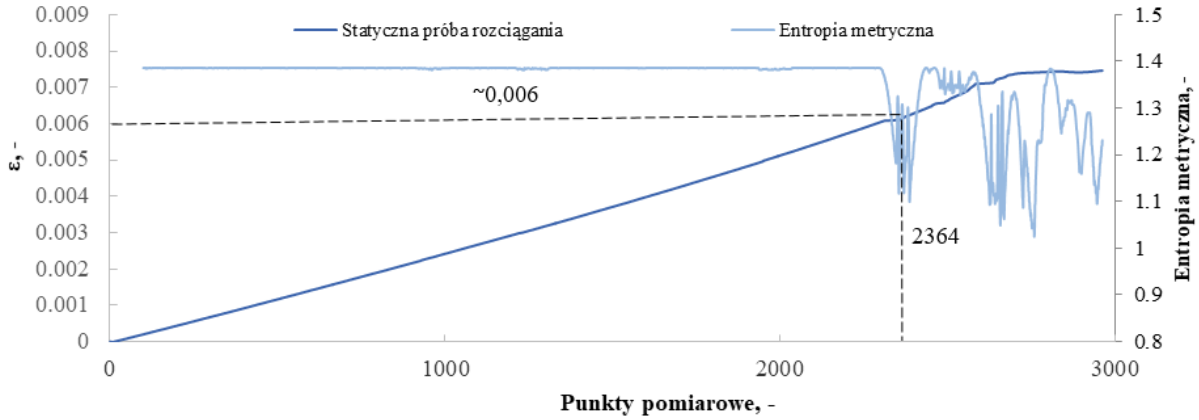
Rysunek 5.37. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu WP20.1,2

Na rys. 5.37 przedstawiono wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu 20% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm, wykonanego metodą worka próżniowego.



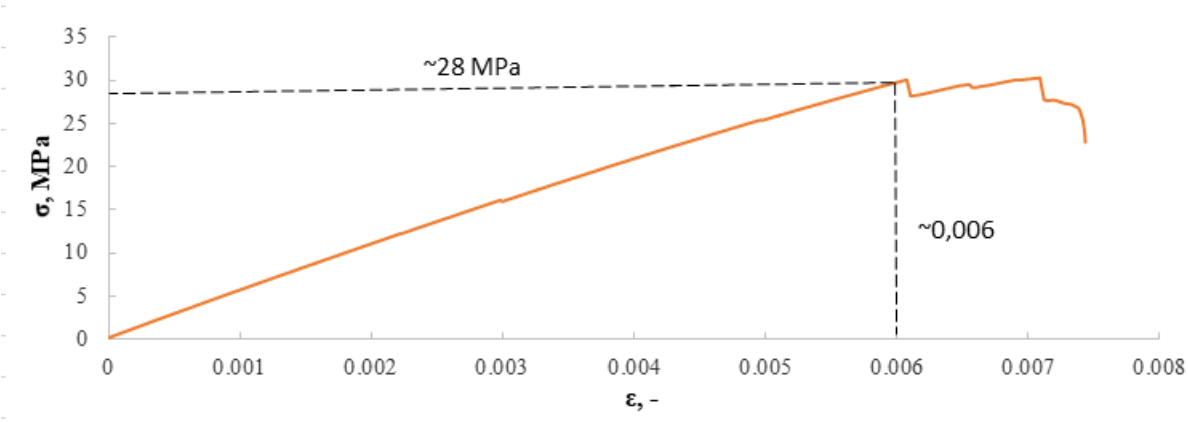
Rysunek 5.38. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu WP20.1,2 odpowiadającej odkształceniu (pkt 2586 z rys. 5.37)

W 2586 punkcie pomiarowym najniższa wartość entropii odpowiadała odkształceniu ε=0,009. Na rys. 5.38 przedstawiono wykres $\sigma(\varepsilon)$, z naniesionym odkształceniem o wartości 0,009 i odpowiadającym mu naprężeniem wynoszącym 34 MPa.



Rysunek 5.39. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu WP20.3

Na rys. 5.39 przedstawiono wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu 20% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm, wykonanego metodą worka próżniowego.



Rysunek 5.40. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu WP20.3 odpowiadającej odkształceniu (pkt 2364 z rys. 5.39)

W 2364 punkcie pomiarowym najniższa wartość entropii odpowiadała odkształceniu ε=0,006. Na rys. 5.40 przedstawiono wykres $\sigma(\varepsilon)$, z naniesionym odkształceniem o wartości 0,006 i odpowiadającym mu naprężeniem wynoszącym 28 MPa.

Wykresy na rys. 5.31 ÷ 5.40 przedstawiają zależności pomiędzy wynikami otrzymanymi z metody statystyki matematycznej (entropii metrycznej K-S), a krzywymi rozciągania. Wyniki dla próbki kompozytu bez recyklatu (WP0) przedstawiają wyraźne obniżenie wartości entropii metrycznej przy odkształceniu ε = 0,014. Wartość ta naniesiona na wykres *σ(ε)*, określa wartość naprężenia równą 114 MPa. Dla próbki z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm (WP10.1,2), uzyskano odkształcenie dla obniżenia entropii metrycznej równe ε = 0,016. Odkształcenie to odpowiada wartości naprężenia równej 72 MPa. W ten sam sposób, uzyskano wartość naprężenia dla próbki z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm (WP10.3) równego 74MPa. Dla materiału kompozytowego o zawartości recyklatu 20% oraz granulacji ≤1,2 mm oraz ≤3 mm (WP20.1,2 oraz WP20.3), uzyskano kolejno odkształcenie równe: 0,009 oraz 0,006. Pozwoliło to na określenie wartości naprężenia odpowiadającemu temu odkształceniu równego: 34MPa oraz 28 MPa.

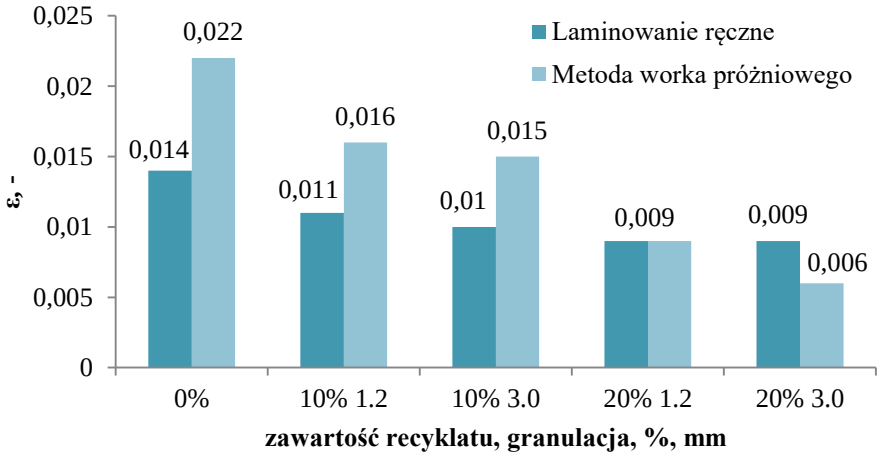
W tabeli 5.5 zestawiono wyniki otrzymane z wykorzystania metody entropii metrycznej K-S, do granicy plastyczności badanych kompozytów.

Tabela 5.5. Zestawienie wyników otrzymanych z wykorzystanie entropii metrycznej K-S dla przykładowych próbek kompozytów wykonanych metodą laminowania ręcznego (LR) oraz metodą worka próżniowego (WP)

	LR	WP	LR	WP
	ε -		R_{eK-S}, MPa	
0%	0,014	0,022	83	114
10% - ≤1.2	0,011	0,016	63	72
10% - ≤3.0	0,010	0,015	55	74
20% - ≤1.2	0,009	0,009	32	34
20% - ≤3.0	0,009	0,006	33	28
Gdzie: ε – odkształcenie dla granicy plastyczności, - ; R_e – granica plastyczności, MPa				

W tabeli 5.5 zestawiono granice plastyczności R_{eK-S} badanych kompozytów określone w oparciu o metodę entropii metrycznej K-S.

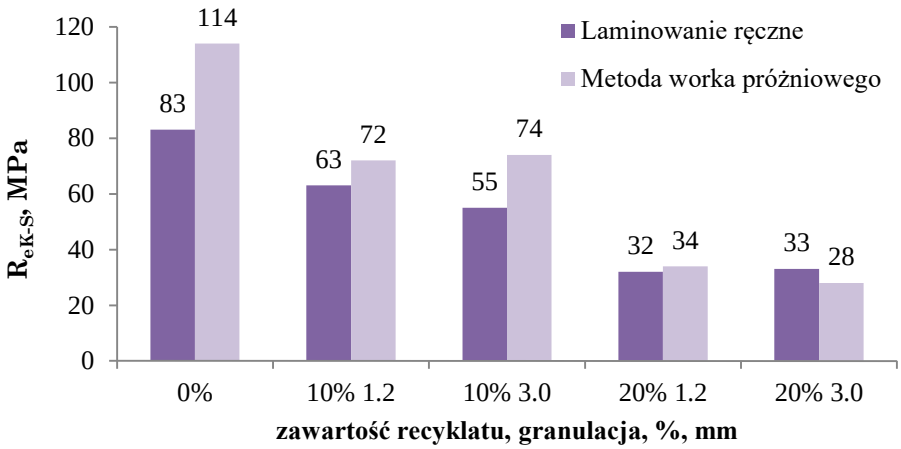
Z przeprowadzonych badań a następnie obliczeń można zauważyć ścisłą zależność pomiędzy odkształceniem materiału (na podstawie którego określono wartość entropii metrycznej K-S) zawartością recyklatu, jego wielkością granulatu a technologią wytwarzania kompozytów. Na rys. 5.41 oraz 5.42, przedstawiono w sposób graficzny dane z tabeli 5.5.



Rysunek 5.41. Zależność odkształcenia materiału kompozytowego od zawartości, granulacji recyklatu i metody wytwarzania

Na rysunku 5.41, przedstawiono wykres kolumnowy opisujący wpływ technologii wytwarzania, zawartości recyklatu oraz wielkości granulatu na odkształcenie plastyczne kompozytu. Wyniki przedstawione na rysunku 5.41 są zgodne z wynikami zawartymi w tabeli 5.5. To znaczy, że dla kompozytu o zawartości recyklatu do 10% materiał kompozytowy wykazuje większą podatność na odkształcenia plastyczne wytworzony metodą worka próżniowego aniżeli metodą laminowania ręcznego, natomiast w przypadku większej

zawartości recyklatu a szczególnie o większej granulacji (≤3,0 mm) większą odkształcalność wykazuje kompozyt wykonany metodą laminowania ręcznego.



Rysunek 5.42. Wartości granicy plastyczności, w zależności od zawartości, granulacji oraz technologii wytwarzania

Analizując wartości granicy plastyczności badanych kompozytów, w zależności od zawartości recyklatu, wielkości granulatu oraz technologii wytwarzania, można zauważyć zbieżność wyników do tych podobne tendencje granicy plastyczności jak w przypadku odkształcenia plastycznego. Dla metody worka próżniowego wartości granicy plastyczności kompozytów są wyższe, od granic plastyczności kompozytów metodą laminowania ręcznego przy 10% zawartości recyklatu niezależnie od wielkości granulatu. Większa ilość recyklatu (20%) i o większych rozmiarach granulatu powoduje, że metodą laminowania ręcznego uzyskuje się kompozyt o większej wytrzymałości aniżeli metodą worka próżniowego (chociaż w obydwu przypadkach są to niskie wartości). Materiały wykonane metodą worka próżniowego, przez większą % zawartość zbrojenia w kompozycie wykazują lepsze właściwości wytrzymałościowe: wyższą granicę plastyczności, a także odkształcenie. Wykorzystanie entropii metrycznej w badaniach mechanicznych kompozytów, jak widać po uzyskanych wynikach, pozwala na uzyskanie spójnych zależności.

5.2.Badania udarności kompozytów

Badania literaturowe wykazują, że polimerowe kompozyty włókniste, stosowane na konstrukcje inżynierskie w postaci wielowarstwowych laminatów, charakteryzują się dużą wrażliwością na obciążenia udarowe. Obciążenia udarowe mogą doprowadzić do powstania złomu lub zainicjować w materiale mikropęknięcia objawiającej się w rezultacie do obniżenia jego wytrzymałości. Szczególnie dotyczy to kompozytów warstwowych z dodatkiem recyklatu.

Wpływ zawartości recyklatu na obciążenia udarowe może mieć istotne znaczenie przy projektowania i eksploatacji konstrukcji inżynierskich.

Badania udarowe prowadzi się na urządzeniach, w których impuls siły jest otrzymany za pomocą:

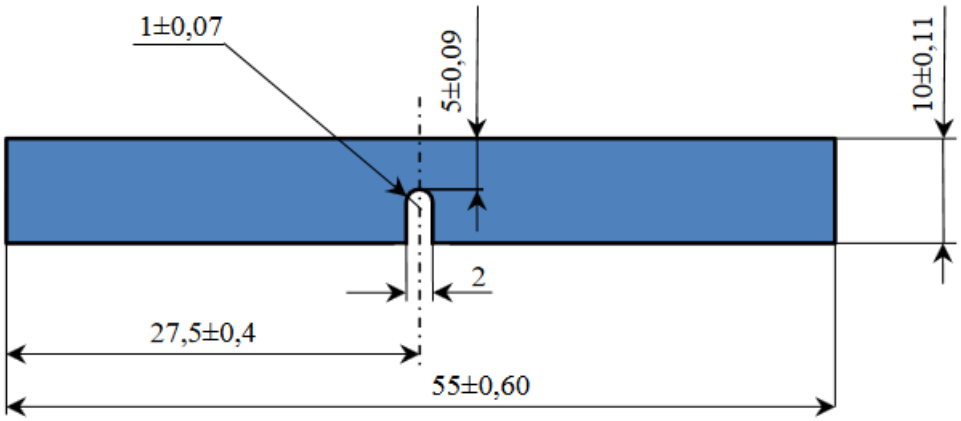
- wyrzutni pneumatycznych;
- spalania środków miotających;
- młota spadowego;
- młota wahadłowego [17].

W pracy badania udarności materiałów kompozytowych zostały przeprowadzone na oprzyrządowanym młocie Charpiego znajdującym się w Laboratorium Wytrzymałości Materiałów, Uniwersytetu Morskiego w Gdyni. Oprzyrządowanie młota pozwala bowiem na rejestrowanie siły zginającej, a także ugięcie próbek w bardzo małych przedziałach czasowych, dzięki czemu można uzyskać wykres siła-przemieszczenie. Jest to wykres ilustrujący wydatek energii niezbędny do zniszczenia próbki w obszarze odkształceń sprężystych, jak i zmian dekohezyjnych.

Rysunek 5.43. Oprzyrządowany młot Charpiego typu RKP450 firmy Zwick Roell

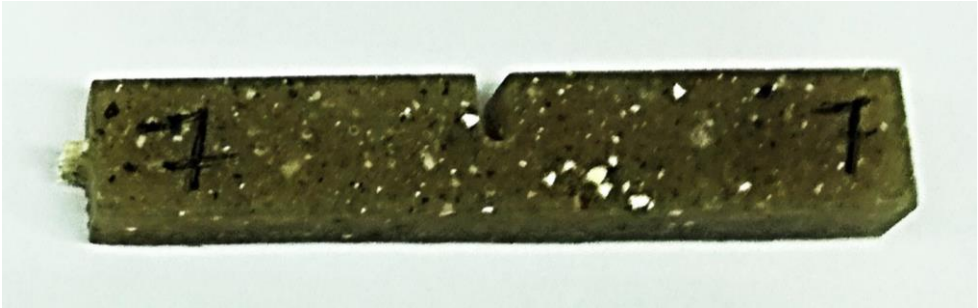
Na rysunku 5.43 przedstawiono stanowisko do badań udarności, wyposażone w młot Charpiego typu RKP450 firmy Zwick Roell oraz oprzyrządowanie rejestrujące przebieg badania.

Badania udarności podobnie, jak statyczną próbę rozciągania przeprowadzono na próbkach kompozytowych o zawartości recyklatu od 0 do 20%, wielkości granulatu (≤1,2 mm i (≤3,0 mm) metodą laminowania ręcznego i worka próżniowego.



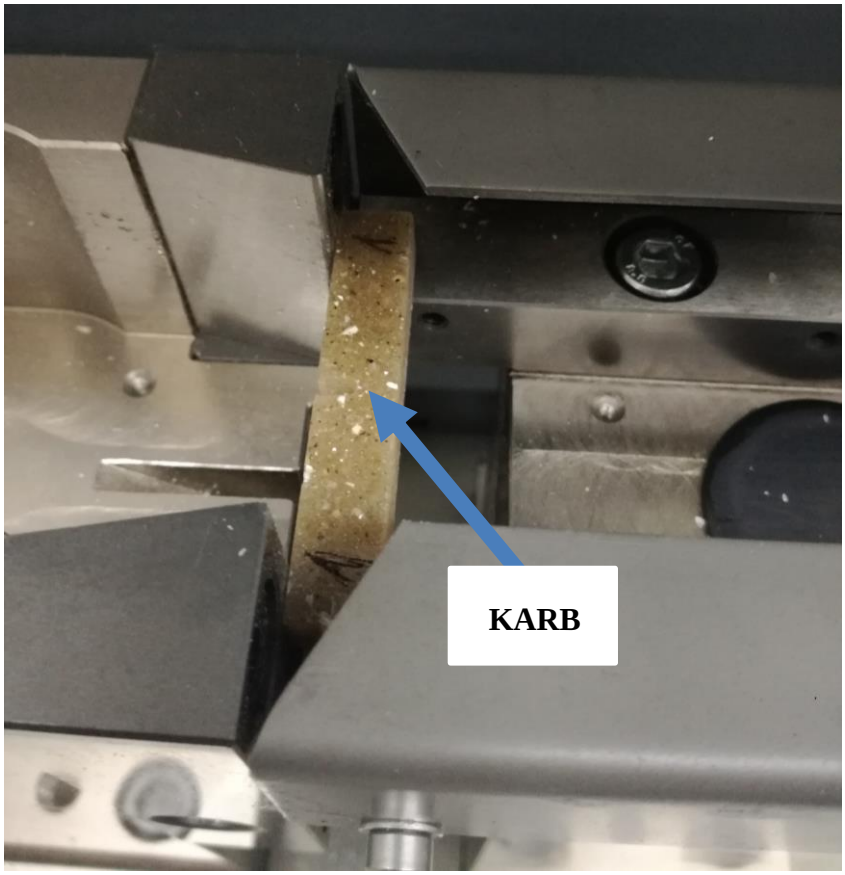
Rysunek 5.44. Wymiary próbek do badań [149]

Próbki do badań z karbem U wykonano zgodnie z obowiązującą normą (151). Kształt i wymiary próbek przedstawiono na rysunku 5.44.



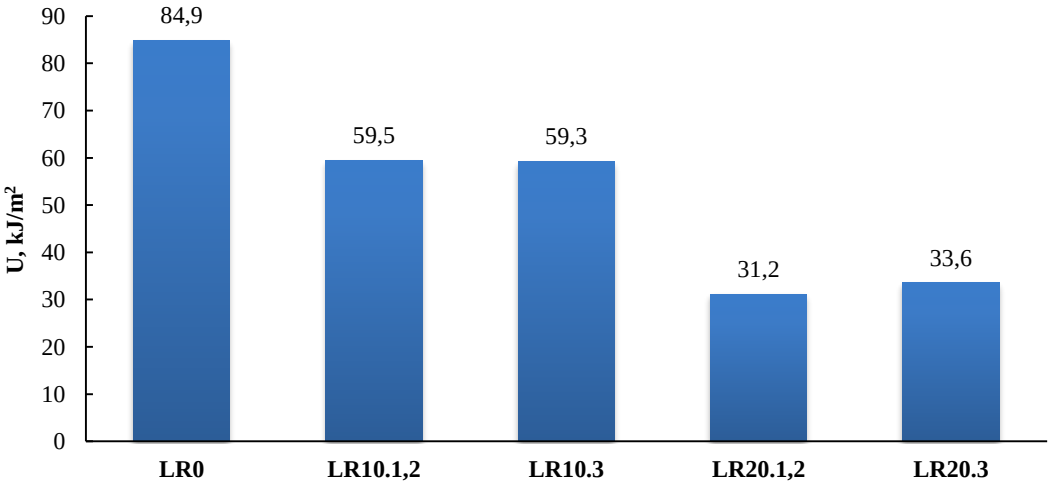
Rysunek 5.45. Przykładowa próbka do badań udarności – LR10.3

Na rysunku 5.45 przedstawiono obraz przykładowej próbkę z kompozytu LR10.3 do badań udarnościowych – LR10.3.



Rysunek 5.46. Próbka do badań LR10.3 umieszczona w uchwycie

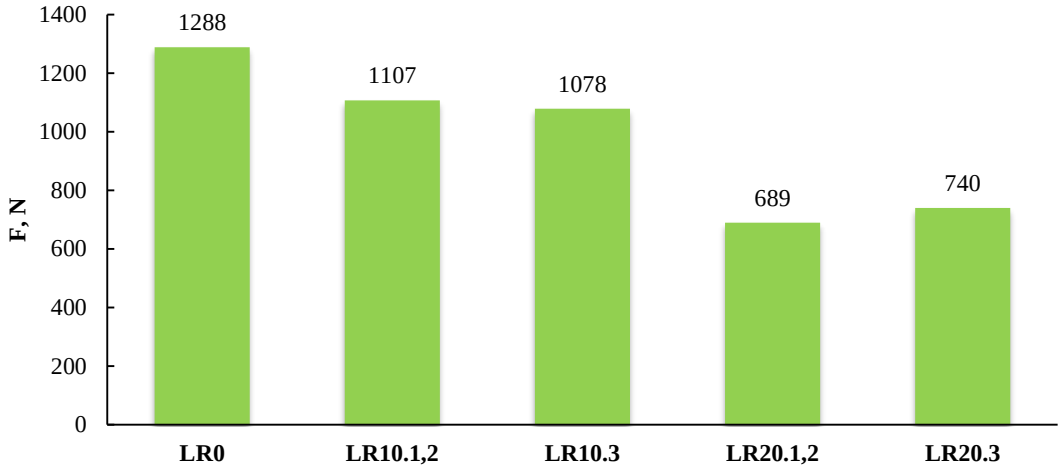
Na rysunku 5.46 przedstawiono sposób umieszczenia próbki w uchwycie młota Charpiego.



Rysunek 5.47. Wpływ zawartości % recyklatu oraz granulacji na udarność [kJ/m^2] dla próbek wykonanych metodą laminowania ręcznego **[150]**

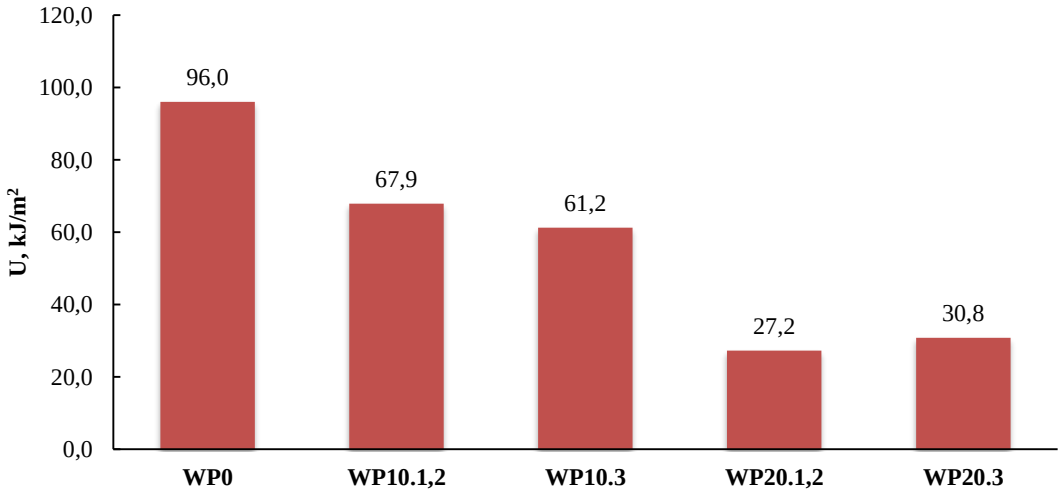
Na rysunku 5.47 przedstawiono wyniki udarności próbek wykonanych z kompozytów wytworzonych metoda laminowania ręcznego w zależności od zawartości recyklatu i wielkości granulatu recyklatu. Przedstawione wyniki badań kompozytów wytworzonych metodą

laminowania ręcznego wykazały, że ze wzrostem zawartości recyklatu w kompozycie następuje obniżenie udarności. A w szczególności 10% zawartość recyklatu powoduje obniżenie udarności ΔU o 30%, a 20% zawartość recyklatu powoduje obniżenie udarności ΔU o 63%, w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Wielkość granulatu w przedziale 1,2 mm do 3 mm nie wpływa zasadniczo na udarność badanych kompozytów [150].



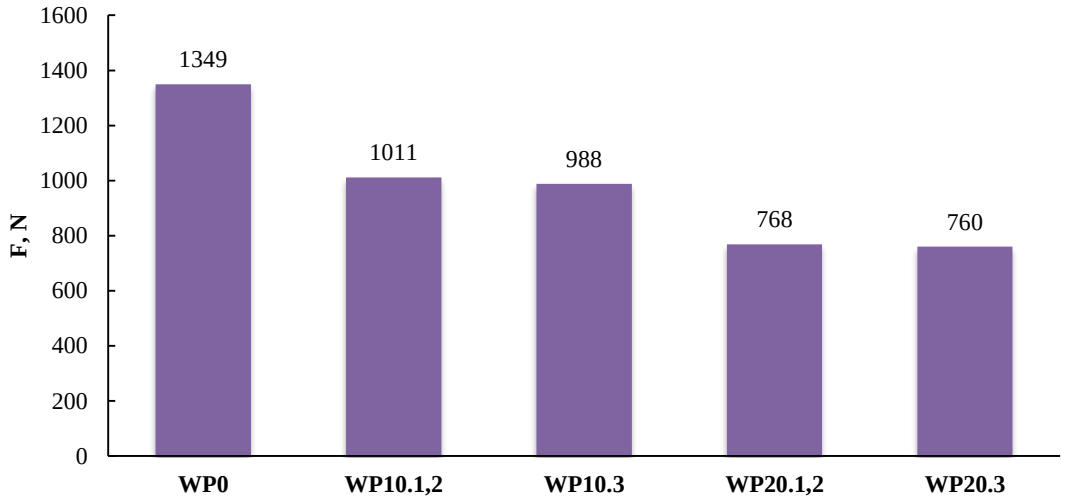
Rysunek 5.48. Wpływ zawartości % recyklatu oraz granulacji, na siłę [F_{max}] dla kompozytów wykonanych metodą laminowania ręcznego **[150]**

Na rysunku 5.48 w celach poglądowych podano wpływu zawartości recyklatu i wielkości granulatu na maksymalne obciążenie próbki. Z wykresu wynika, że największe dynamiczne obciążenie jest przenoszone przez dla materiału bez recyklatu, wzrost zawartości recyklatu niezależnie od wielkości granulatu powoduje, że materiał jest w stanie przenieść mniejsze obciążenie (a tym samym, mniejszą udarność) [150].



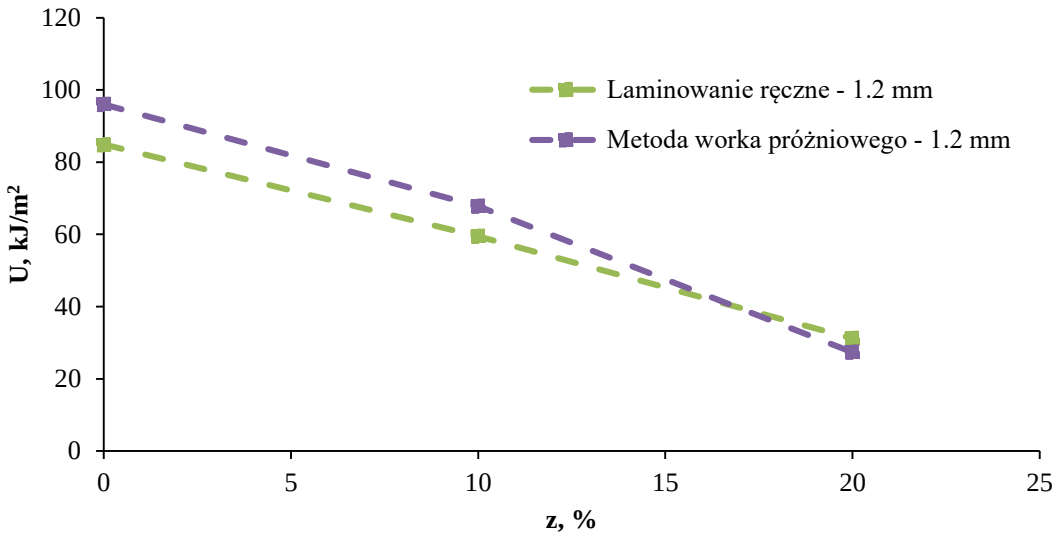
Rysunek 5.49. Wpływ zawartości % recyklatu oraz granulacji, na udarność [kJ/m^2] dla próbek wykonanych metodą worka próżniowego

Na rysunku 5.49 przedstawiono wyniki udarności próbek wykonanych z kompozytów wytworzonych metodą worka próżniowego w zależności od zawartości recyklatu i wielkości granulatu recyklatu. Przedstawione wyniki badań kompozytów wytworzonych metodą worka próżniowego wykazały, że ze wzrostem zawartości recyklatu w kompozycie następuje obniżenie udarności. A w szczególności 10% zawartość recyklatu powoduje obniżenie udarności ΔU o 40%, a 20% zawartość recyklatu powoduje obniżenie udarności ΔU o blisko 70%, w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Wielkość granulatu w przedziale 1,2 mm do 3 mm nie wpływa zasadniczo na udarność badanych kompozytów.



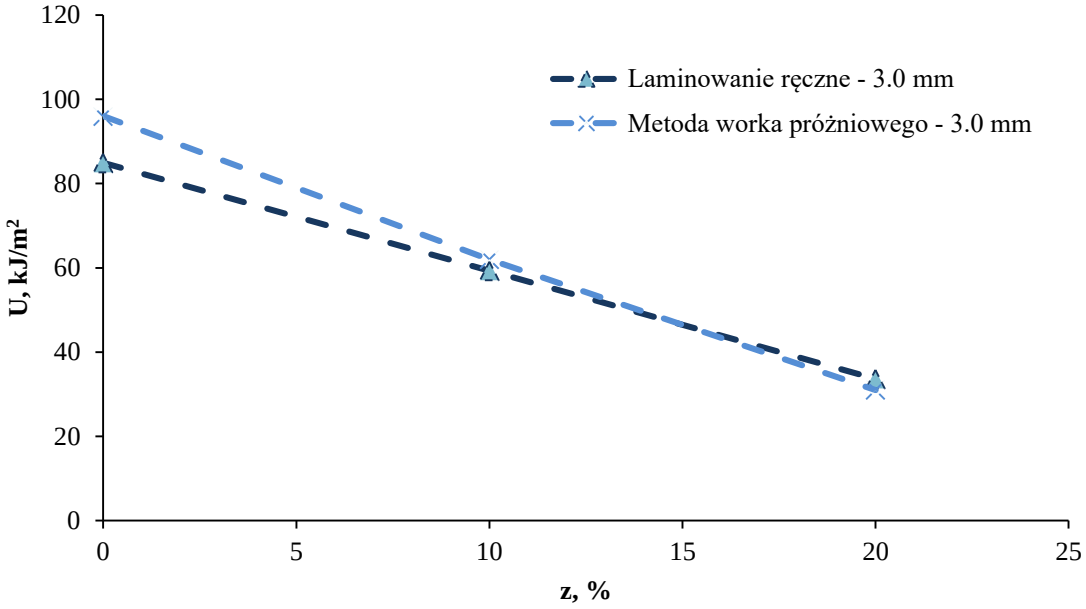
Rysunek 5.50. Wpływ zawartości % recyklatu oraz sita, na siłę [F_{max}] dla kompozytów wykonanych metodą worka próżniowego

Na rysunku 5.50 w celach poglądowych podano wpływu zawartości recyklatu i wielkości granulatu na maksymalne obciążenie próbki. Z wykresu wynika, że największe dynamiczne obciążenie jest przenoszone przez materiał bez recyklatu, wzrost zawartości recyklatu niezależnie od wielkości granulatu powoduje, że materiał przenosi mniejsze obciążenia (a tym samym, mniejszą udarność).



Rysunek 5.51. Wpływ zawartości procentowej recyklatu o granulacji ≤1,2 mm na udarność, dla próbek wykonanych metodą laminowania ręcznego oraz metodą worka próżniowego

Na rysunku 5.51 przedstawiono wpływ zawartości recyklatu o granulacji ≤1,2 mm na udarność próbek wykonanych metodą laminowanie ręcznego i worka próżniowego.



Rysunek 5.52. Wpływ zawartości procentowej recyklatu o granulacji ≤3,0 mm na udarność, dla próbek wykonanych metodą laminowania ręcznego oraz metodą worka próżniowego

Na rysunku 5.52, przedstawiono wpływ zawartości recyklatu o granulacji ≤3,0 mm na udarność próbek z kompozytów wykonanych metodą laminowania ręcznego i worka próżniowego.

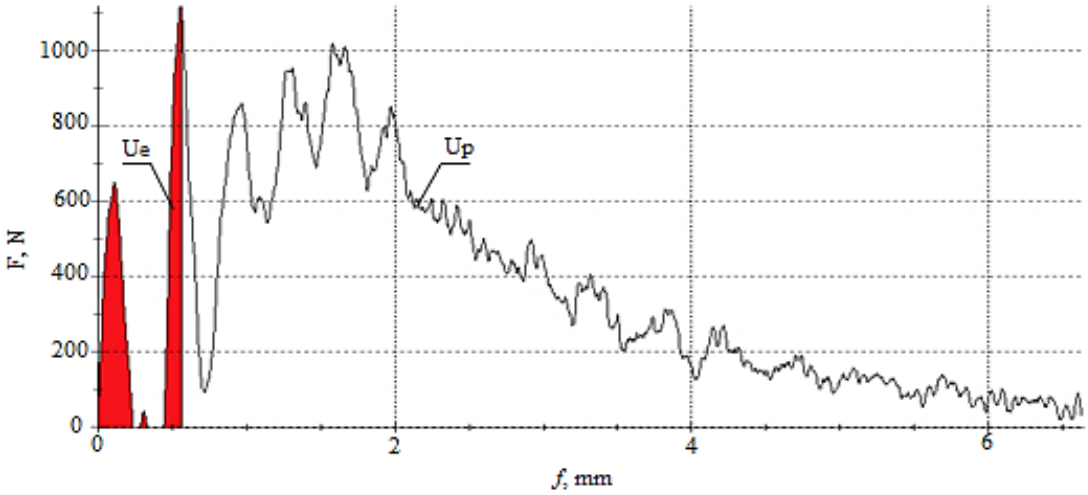
Na podstawie uzyskanych wyników badań na próbkach z materiałów kompozytowych uzyskanych metodą laminowania ręcznego i worka próżniowego przedstawionych na rysunkach 5.47 ÷ 5.52 wynika, że udarność badanych materiałów kompozytowych zależy zasadniczo od zawartości recyklatu, nieznacznie od wielkości granulatu recyklatu oraz technologii wytwarzania. Każdy dodatek recyklatu powoduje obniżenie udarności kompozytu w stosunku do kompozytu bez recyklatu. Jednakże, materiały kompozytowe bez recyklatu wytworzone metodą worka próżniowego wykazują wyższą udarność od materiałów uzyskanych metodą ręczną. Ponadto 10% zawartość recyklatu w kompozycie wytworzonym metodą worka próżniowego powoduje wyższą udarność kompozytu aniżeli kompozytu wytworzonego metodą laminowania ręcznego. Natomiast 20% zawartość recyklatu w kompozycie odwraca te relacje, kompozyt wytworzony metodą worka próżniowego wykazuje mniejszą (nieznacznie) udarność od kompozytu wytworzonego metodą laminowania ręcznego. Potwierdza sią sytuacja jaka miała miejsce w przypadku wytrzymałości statycznej badanych materiałów.

Jest to wynikiem wcześniej opisanych procesów, jak przy statycznej próby rozciągania, a dotyczących z kanałami odprowadzającymi żywicę, dla których zastosowana w badaniach wielkość granulatu recyklatu negatywnie wpływa na odprowadzanie nadmiaru żywicy (blokuje się kanaliki). Problemem jest odsączenie nadmiaru żywicy

5.2.1. Kinetyka zniszczeń

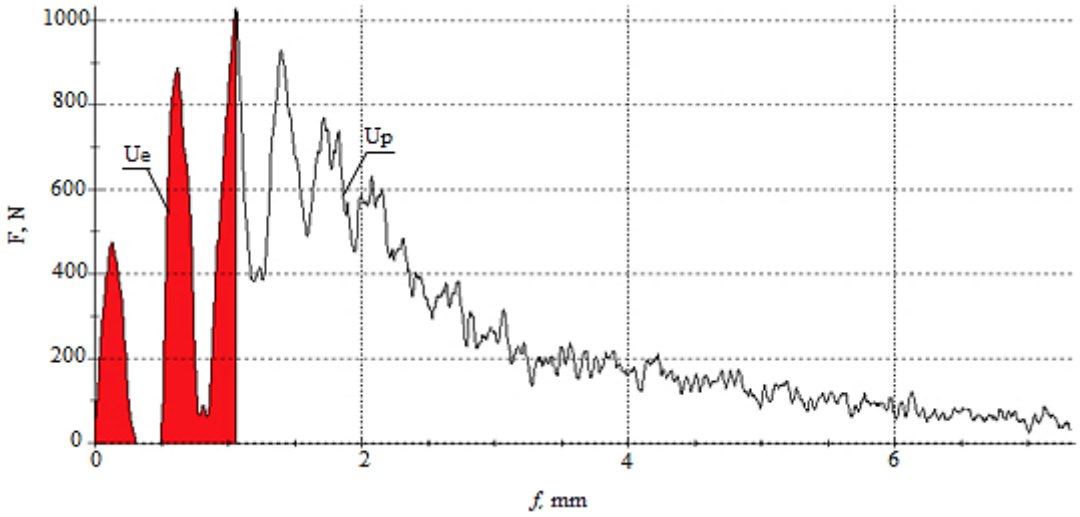
Dzięki dodatkowemu oprzyrządowaniu młota wahadłowego typu Charpy'ego RKP450 – TestXpert II , możliwe jest określenie nie tylko udarności, ale również zmiany siły zginającej oraz rejestracja ugięcia w czasie. Stwarza się przez to możliwość graficznej rejestracji przebiegu zmian wydatkowanej energii podczas zginania udarowego. Możliwe staje się określenie dokładnego przebiegu, w trakcie obciążeń dynamicznych: pracy stanu sprężystego (U_e), a także rozwoju zniszczenia (U_p). Punktem rozdzielającym te dwa procesy jest maksymalna siła , niezbędna do zniszczenia próbki. Kinetykę zniszczeń przeprowadzona na próbkach wykonanych z kompozytów wytworzonych metodą laminowania ręcznego i worka próżniowego o zawartości recyklatu 0÷20% i wielkości granulatu recyklatu ≤1,2 mm.

Na poniższych rysunkach przedstawiono przykładowe przebiegi procesu niszczenia próbek kompozytowych w trakcie obciążeń dynamicznych z rejestracją pracy stanu sprężystego (U_e) i rozwoju zniszczenia (U_p).



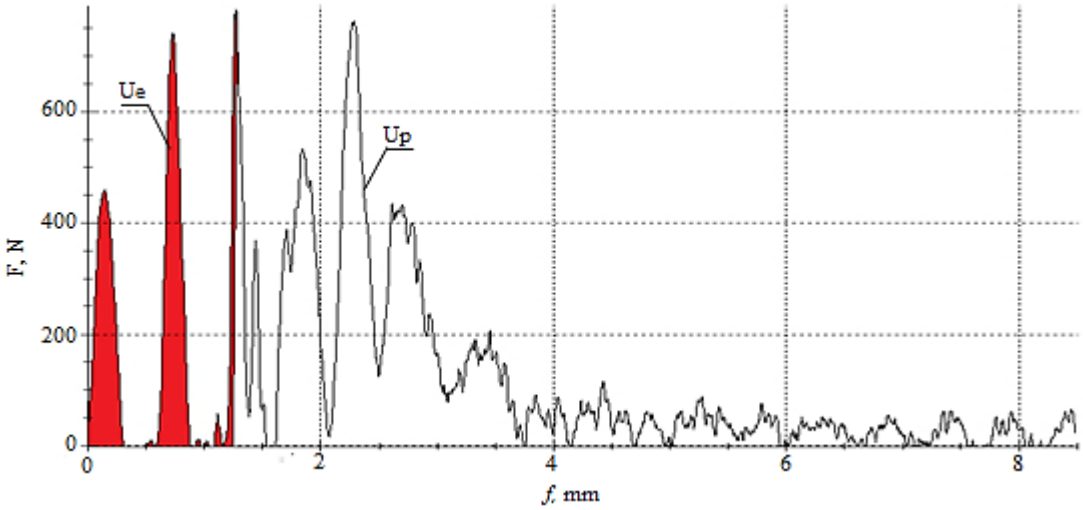
Rysunek 5.53. Wykres siła – ugięcie *F(f)* próbek LR0, gdzie: U_e – praca stanu sprężystego, U_p – praca związana z rozwojem zniszczeń

Na rysunku 5.53 przedstawiono wykres zależności ugięcia od siły, przykładowej próbki kompozytu bez recyklatu poddanej badaniu dynamicznemu na młocie Charpiego. Z przebiegu wykresu wynika, że dla próbki z tego kompozytu, maksymalna wartość siły spowodowała ugięcie ok. $f \cong 0{,}70$ mm. Po przekroczeniu maksymalnej siły, zachodzi proces związany z rozwojem zniszczenia materiału, czego wynikiem jest maksymalne ugięcie wynoszące $f \cong 6{,}50$ mm.



Rysunek 5.54. Wykres siła – ugięcie *F(f)* próbek LR10.1,2, gdzie: U_e – praca stanu sprężystego, U_p – praca związana z rozwojem zniszczeń

Na rysunku 5.54 przedstawiono wykres zależności ugięcia od siły, przykładowej próbki kompozytu o 10% zawartości recyklatu poddanej badaniu dynamicznemu na młocie Charpiego. Z przebiegu wykresu wynika, że dla próbki z tego kompozytu, maksymalna wartość siły spowodowała ugięcie ok. $f \cong 1{,}05$ mm. Po przekroczeniu maksymalnej siły, zachodzi proces związany z rozwojem zniszczenia materiału, czego wynikiem jest maksymalne ugięcie wynoszące $f \cong 7{,}50$ mm.



Rysunek 5.55. Wykres siła – ugięcie *F(f)* próbek LR20.1,2, gdzie: U_e – praca stanu sprężystego, U_p – praca związana z rozwojem zniszczeń

Na rysunku 5.55 przedstawiono wykres zależności ugięcia od siły, przykładowej próbki kompozytu o 20% zawartości recyklatu poddanej badaniu dynamicznemu na młocie Charpiego. Z przebiegu wykresu wynika, że dla próbki z tego kompozytu, maksymalna wartość siły spowodowała ugięcie ok. $f \cong 1{,}19$ mm. Po przekroczeniu maksymalnej siły, zachodzi proces związany z rozwojem zniszczenia materiału, czego wynikiem jest maksymalne ugięcie wynoszące $f \cong 8{,}50$ mm. Ugięcie maksymalne w wyniku pracy związanej z rozwojem powstałych defektów jest większe, aniżeli przy próbkach bez i z 10% zawartością recyklatu.

Tabela 5.6. Wyniki dla próby udarności próbek wykonanych metodą laminowania ręcznego

Kompozyt	F_{max}	f	W	U
-	N	mm	J	kJ/m^2
LR0	1288	0,70	3,11	84,9
LR10.1,2	1107	1,12	2,42	59,5
LR20.1,2	689	1,16	1,06	31,2
Gdzie: F_{max} – siła maksymalna, N; f – ugięcie, mm; W – praca niezbędna do zniszczenia próbki, J; U – udarność, kJ/m^2				

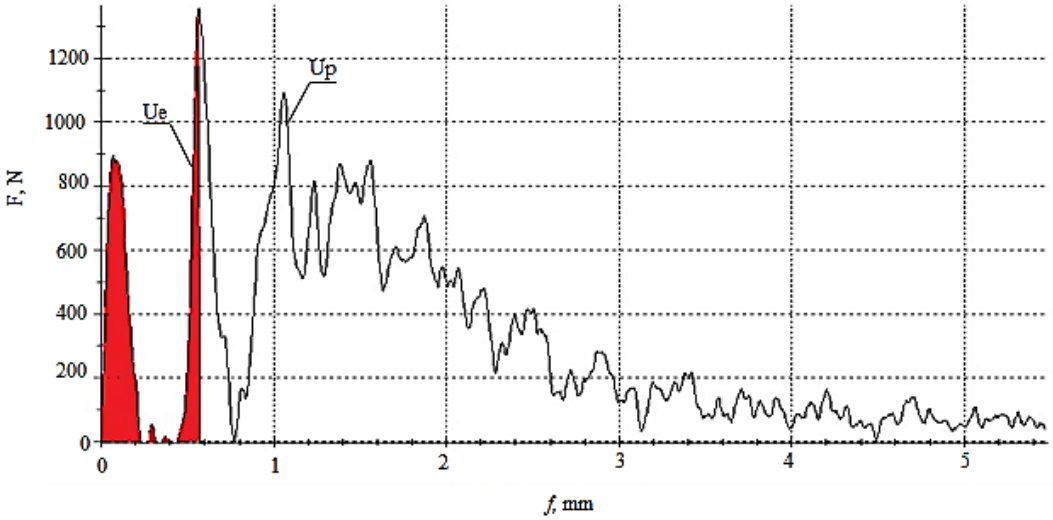
W tabeli 5.6 przedstawiono uśrednione wyniki badań udarności próbek wykonanych metodą laminowania ręcznego. Średnie wartości udarności uzyskano na podstawie badań pięciu próbek. Z badań wynika, że próbki z kompozytów bez recyklatu wykazały najwyższą maksymalną siłę obciążenia dynamicznego $F_{max} \cong 1300$ N spośród trzech badanych kompozytów. Wynika to z największej zawartości wzmocnienia (maty szklanej) w tym materiale, a więc z materiałem który zasadniczo przenosi obciążenie. Temu obciążeniu odpowiada ugięcie (koniec pola praca stanu sprężystego U_e) równe $f \cong 0{,}70$ mm, natomiast ugięcie całkowite do zniszczenia (związanej z rozwojem powstałych defektów U_p) wynosi $f \cong 6{,}50$ mm. Kompozyt bez recyklatu wykazał największą udarność wynoszącą $U = 85$ kJ/m^2. Dla kompozytów o zawartości 10% recyklatu i granulacji ≤1,2 maksymalna wartość obciążenia dynamicznego $F_{max} \cong 1100$ N i jest o 15% mniejsza w stosunku do siły dla materiału bez recyklatu. Dla tego materiału ugięcie próbek (końca pola pracy stanu sprężystego (U_e) wynosiło $f \cong 1{,}12$ mm. Obniżenie maksymalnego obciążenia i wzrost ugięcie próbek z materiału o zawartości recyklatu 10 % w stosunku do materiału bez recyklatu wynika z tego, że w kompozycie bez recyklatu znajduje się większa ilość wytrzymałych i sztywnych włókien szklanych. Włókna te są materiałem sztywnym i kruchym, zatem zmniejszenie jej ilości i zastąpienie recyklatem, powoduje obniżenie maksymalnej siły przenoszącej obciążenie a jednocześnie wzrost odkształcenia. Całkowite ugięcie wzrosło do 7.5 mm.

Próbki z kompozytu o zawartości 20% recyklatu i granulacji ≤1,2 mm poddane badaniom udarnościowym na młocie Charpiego wykazały bardzo duże obniżenie wartości maksymalnego obciążenia dynamicznego $F_{max} \cong 690$ N, stanowiącego blisko 50 % obciążenia przenoszonego przez materiał bez recyklatu. Ugięcie odpowiadające maksymalnemu obciążeniu wyniosło $f \cong 1{,}16$ mm i jest bliskie ugięciu dla kompozytu o zawartości 10% recyklatu. Materiał z 20 % zawartością recyklatu wykazał dalsze zwiększenie ugięcia do zniszczenia wartości $f \cong 8{,}50$ mm.

Analiza dotycząca dynamiki udarności badanych kompozytów została przedstawiona w rozdziale 5.2.

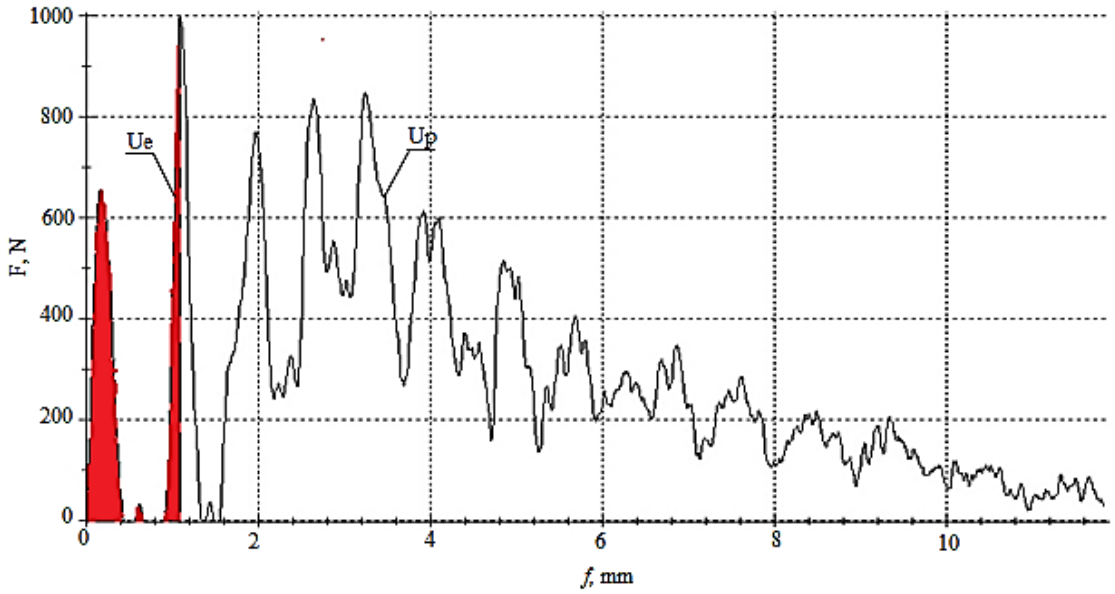
Podobne badania udarności kompozytów wytworzonych metodą laminowania ręcznego przeprowadzono dla kompozytów wytworzonych metodą worka próżniowego.

Na poniższych rysunkach przedstawiono przykładowe przebiegi procesu niszczenia próbek kompozytowych w trakcie obciążeń dynamicznych z rejestracją pracy stanu sprężystego (Ue) i rozwoju zniszczenia (Up).



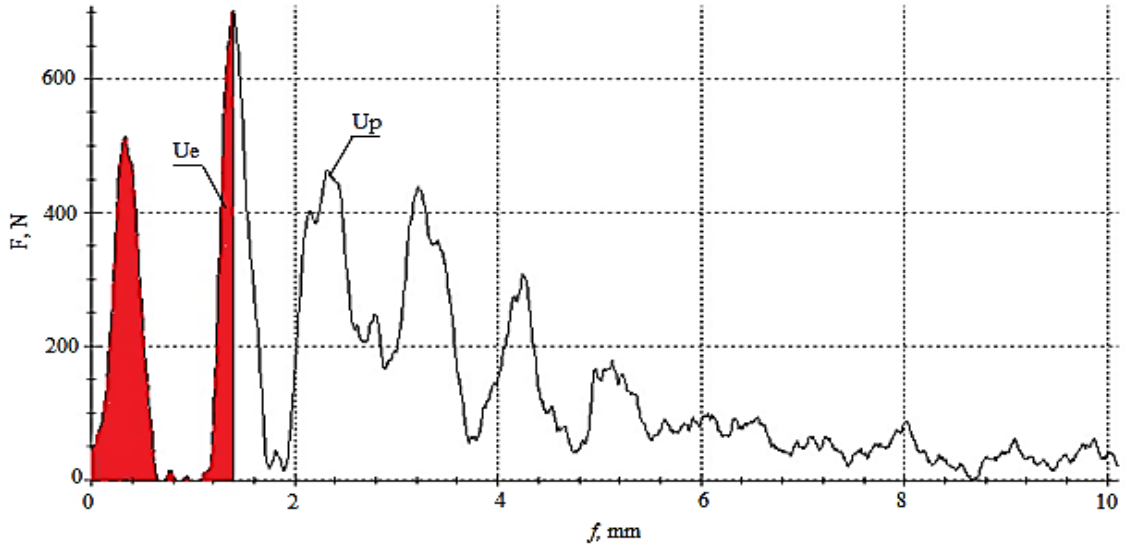
Rysunek 5.56. Wykres siła – ugięcie *F(f)* próbki WP0, gdzie: U_e – praca stanu sprężystego, U_p – praca związana z rozwojem zniszczeń

Na rysunku 5.56 przedstawiono wykres zależności ugięcia od siły, przykładowej próbki kompozytu bez recyklatu poddanej badaniu dynamicznemu na młocie Charpiego. Z przebiegu wykresu wynika, że dla próbki z tego kompozytu, maksymalna wartość siły spowodowała ugięcie ok. $f \cong 0{,}60$ mm. Po przekroczeniu maksymalnej siły, zachodzi proces związany z rozwojem zniszczenia materiału, czego wynikiem jest maksymalne ugięcie wynoszące $f \cong 5{,}78$ mm.



Rysunek 5.57. Wykres siła – ugięcie *F(f)* próbki WP10.1,2, gdzie: U_e – praca stanu sprężystego, U_p – praca związana z rozwojem zniszczeń

Na rysunku 5.57 przedstawiono wykres zależności ugięcia od siły, przykładowej próbki kompozytu o 10% zawartości recyklatu poddanej badaniu dynamicznemu na młocie Charpiego. Z przebiegu wykresu wynika, że dla próbki z tego kompozytu, maksymalna wartość siły spowodowała ugięcie ok. $f \cong 1{,}10$ mm. Po przekroczeniu maksymalnej siły, zachodzi proces związany z rozwojem zniszczenia materiału, czego wynikiem jest maksymalne ugięcie wynoszące $f \cong 11$ mm.



Rysunek 5.58. Wykres siła – ugięcie *F(f)* próbki WP20.1,2, gdzie: U_e – praca stanu sprężystego, U_p – praca związana z rozwojem zniszczeń

Na rysunku 5.58 przedstawiono wykres zależności ugięcia od siły, przykładowej próbki kompozytu o 20% zawartości recyklatu poddanej badaniu dynamicznemu na młocie Charpiego. Z przebiegu wykresu wynika, że dla próbki z tego kompozytu, maksymalna wartość siły spowodowała ugięcie ok. $f \cong 1{,}30$ mm. Po przekroczeniu maksymalnej siły, zachodzi proces związany z rozwojem zniszczenia materiału, czego wynikiem jest maksymalne ugięcie wynoszące $f \cong 10$ mm.

Tabela 5.7. Wyniki dla próby udarności próbek wykonanych metodą worka próżniowego

Kompozyt	F_{max}	f	W	U
-	N	mm	J	kJ/m^2
WP0	1349	0,80	2,76	96
WP10.1,2	1149	1,18	2,14	67,8
WP20.1,2	768	1,32	1,08	27,4
Gdzie: F_{max} – siła maksymalna, N; f – ugięcie, mm; W – praca niezbędna do zniszczenia próbki, J; U – udarność, kJ/m^2				

W tabeli 5.7 przedstawiono uśrednione wyniki badań udarności próbek wykonanych metodą worka próżniowego. Średnie wartości udarności uzyskano na podstawie badań pięciu próbek.

Z badań wynika, że próbki z kompozytów bez recyklatu wykazały najwyższą maksymalną siłę obciążenia dynamicznego $F_{max} \cong 1350$ N spośród trzech badanych kompozytów. Wynika to z największej zawartości wzmocnienia (maty szklanej) w tym materiale, a więc z materiałem który zasadniczo przenosi obciążenie. Temu obciążeniu odpowiada ugięcie (koniec pola praca stanu sprężystego U_e) równe $f \cong 0{,}80$ mm, natomiast ugięcie całkowite do zniszczenia (związanej z rozwojem powstałych defektów U_p) wynosi $f \cong 5{,}80$ mm. Kompozyt bez recyklatu wykazał największą udarność wynoszącą $U = 96$ kJ/m^2.

Dla kompozytów o zawartości 10% recyklatu i granulacji ≤1,2 maksymalna wartość obciążenia dynamicznego $F_{max} \cong 1150$ N i jest o 15% mniejsza w stosunku do siły dla materiału bez recyklatu. Dla tego materiału ugięcie próbek (końca pola pracy stanu sprężystego (U_e) wynosiło $f \cong 1{,}18$ mm. Obniżenie maksymalnego obciążenia i wzrost ugięcie próbek z materiału o zawartości recyklatu 10 % w stosunku do materiału bez recyklatu wynika z tego, że w kompozycie bez recyklatu znajduje się większa ilość wytrzymałych i sztywnych włókien szklanych. Włókna te są materiałem sztywnym i kruchym, zatem zmniejszenie jej ilości i

zastąpienie recyklatem, powoduje obniżenie maksymalnej siły przenoszącej obciążenie a jednocześnie wzrost odkształcenia. Całkowite ugięcie wzrosło do $f \cong 11$ mm.

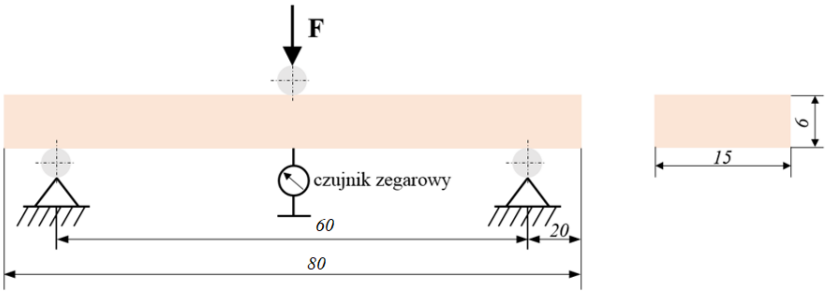
Próbki z kompozytu o zawartości 20% recyklatu i granulacji ≤1,2 mm poddane badaniom udarnościowym na młocie Charpiego wykazały bardzo duże obniżenie wartości maksymalnego obciążenia dynamicznego $F_{max} \cong 770$ N, stanowiącego blisko 60 % obciążenia przenoszonego przez materiał bez recyklatu. Ugięcie odpowiadające maksymalnemu obciążeniu wyniosło $f \cong 1{,}32$ mm i jest bliskie ugięciu dla kompozytu o zawartości 10% recyklatu. Materiał z 20 % zawartością recyklatu wykazał ugięcia do zniszczenia wartości $f \cong 10{,}50$ mm.

Dokonując porównania materiałów wykonanych metodą laminowania ręcznego i worka próżniowego (przy tej samej zawartości recyklatu) należy stwierdzić, że maksymalna siła niezbędna do zniszczenia próbki w przypadku metody worka próżniowego była nieznacznie większa aniżeli w stosunku do próbki wykonanej metodą laminowania ręcznego. Przeprowadzone badania kompozytów wykazały, że:

- największą udarność wykazuje kompozyt poliestrowo-szklany bez recyklatu,
- wartości siły maksymalnej, opisującej pole pracy stanu sprężystego, są wyższe dla materiałów wykonanych metodą worka próżniowego;
- uzyskane wyniki udarności materiałów kompozytowych są zgodne z wynikami wytrzymałościowymi zawartymi w rozdziale 5.1.

5.3. Próba zginania materiałów kompozytowych

Zginanie jest jedną z podstawowych metod oznaczania wytrzymałości na zginanie oraz modułu sprężystości przy zginaniu, umownej granicy plastyczności i odkształcenia przy zginaniu.



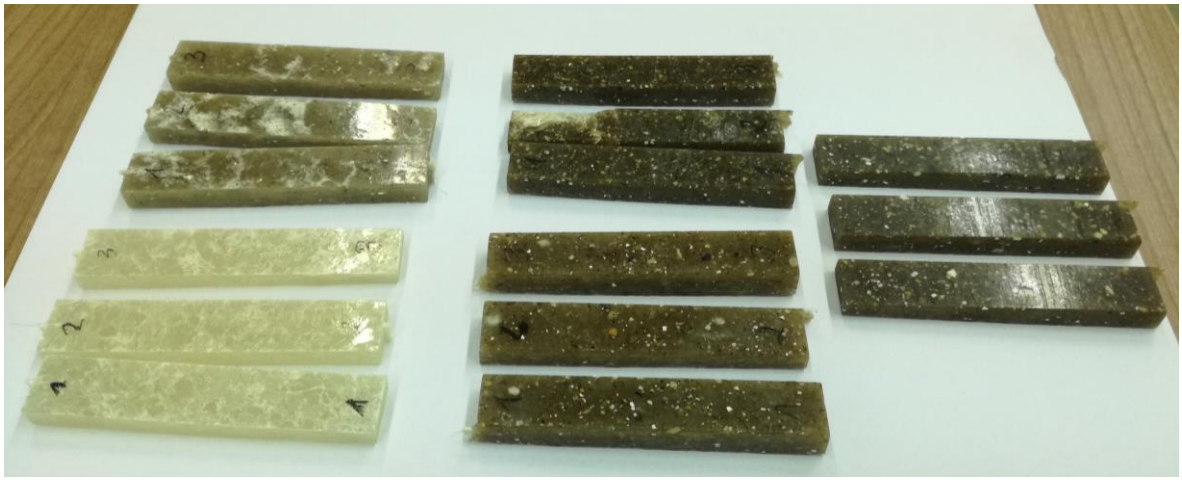
Rysunek 5.59. Schemat podparcia i obciążenia próbki kompozytu

Z rozkładu naprężeń normalnych przy zginaniu wynika, że w środkowej płaszczyźnie belki są równe zero w związku z tym moduły sprężystości przy rozciąganiu, ściskaniu i zginaniu są sobie równe. W przypadku kompozytów, których moduły sprężystości przy rozciąganiu i

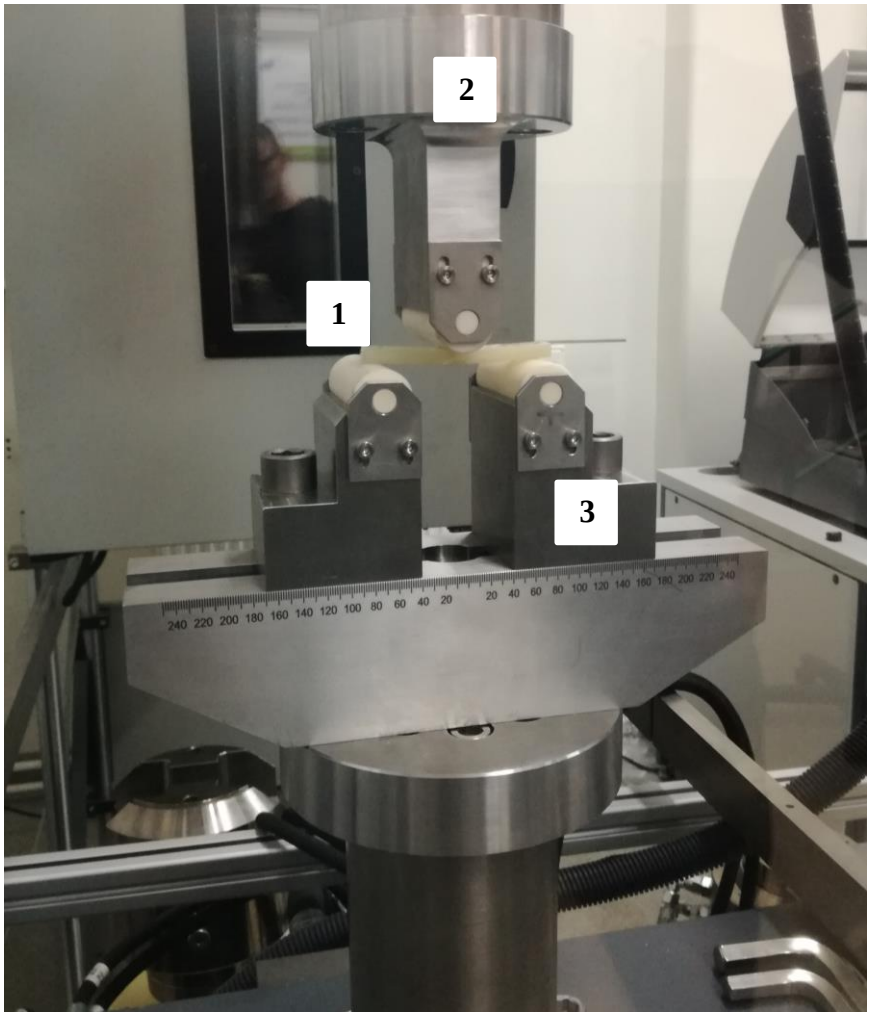
ściskaniu są różne to oznacza, że naprężenia normalne nie są równe w płaszczyźnie środkowej belki. W próbach zginania stosuje się zginanie trójpunktowe (rys. 5.59) lub czteropunktowe obciążenie belki prostopadłościennej. Wytrzymałość na zginanie jest parametrem opisującym największe naprężenie, powstające w materiale w chwili złamania. Istotnymi parametrami układu pomiarowego są: obciążenie, szybkość obciążania, rodzaj stempla obciążającego, geometria próbki i stosowany zakres maksymalnego ugięcia [151].

Zasadniczo badania zginania nie są zalecane do określenia parametrów niezbędnych do projektowania, ponieważ w belce zginanej występuje złożony stan naprężeń i koncentracja naprężeń na podporach i pod atakującym trzpieniem w zginaniu trójpunktowym belki [17]. Dlatego też badania na zginanie zostały potraktowane jako badania uzupełniające właściwości wytrzymałościowe badanych kompozytów.

Próbki z badanych materiałów kompozytowych poddano trójpunktowemu zginaniu na stanowisku sprzężonym z maszyną wytrzymałościową Zwick Roell, z zastosowaniem specjalnego oprzyrządowania. Kształt i wymiary próbek zgodnie z normą [152] do badań przedstawiono na rysunku 5.59. W badaniach wykorzystano próbki o wymiarach nominalnych 80x15x6 mm, uzyskanych metodą i cięcia wodnego. Rozstaw podpór wynosił stale 60 mm.

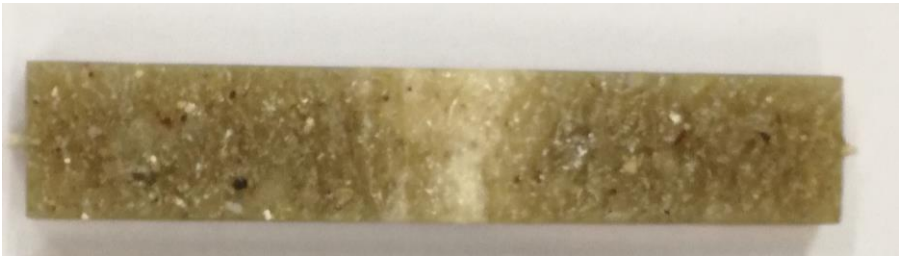


Rysunek 5.60. Próbki przygotowane do badań trójpunktowego zginania



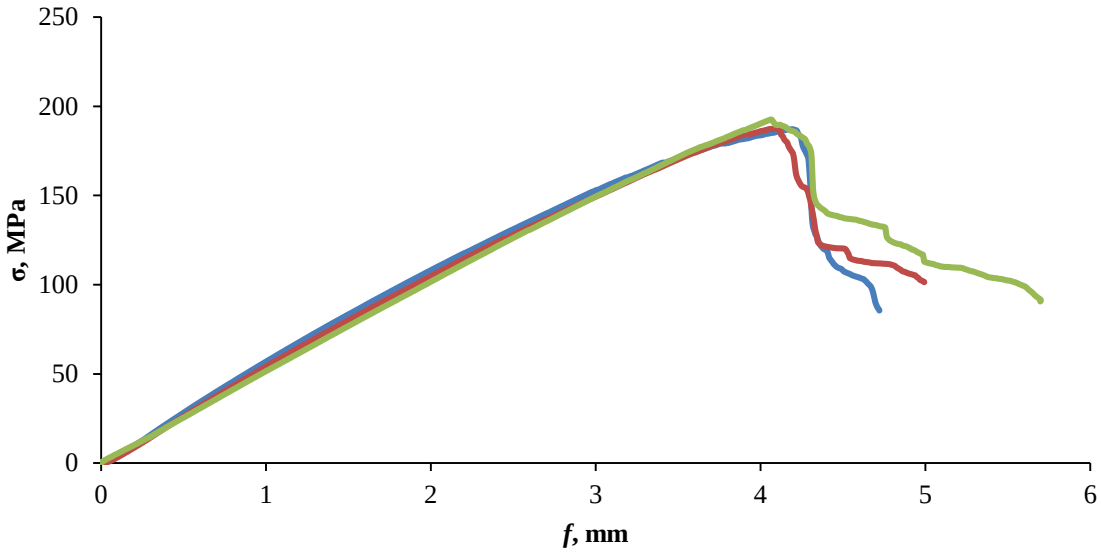
Rysunek 5.61. Maszyna wytrzymałościowa Zwick Roell z oprzyrządowaniem do zginania trópunktowego oraz zamocowaną próbką: 1 – próbka, 2- napora, 3- podpora

Na rysunku 5.61 przedstawiono oprzyrządowanie wraz z próbką do zginania trójpunktowego.



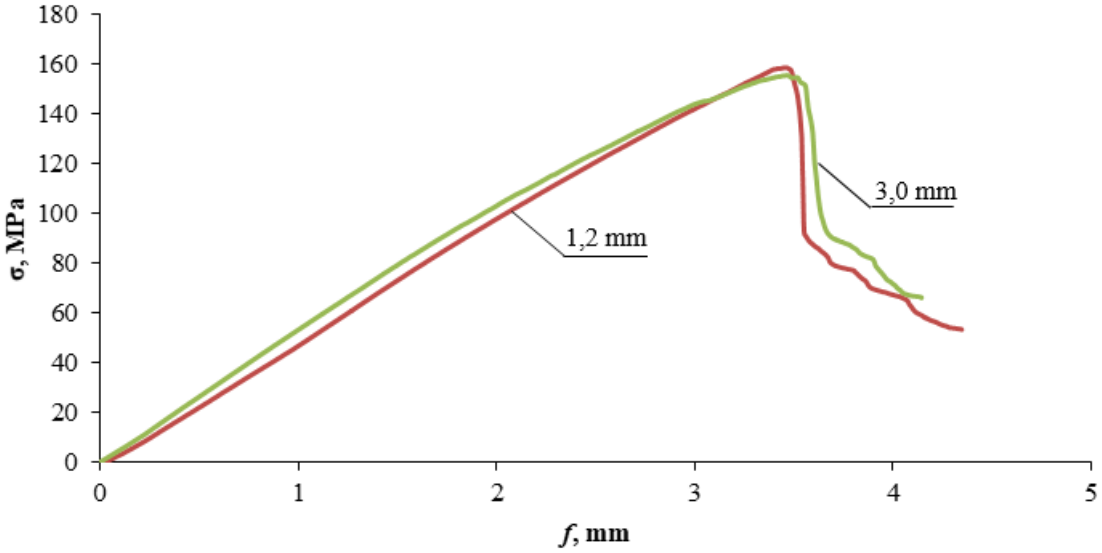
Rysunek 5.62. Próbka po badaniu trójpunktowego zginania

Na rysunku 5.62 przedstawiono przykładowy obraz próbki po procesie trójpunktowego zginania, widoczne są miejsca przyłożonego obciążenia.



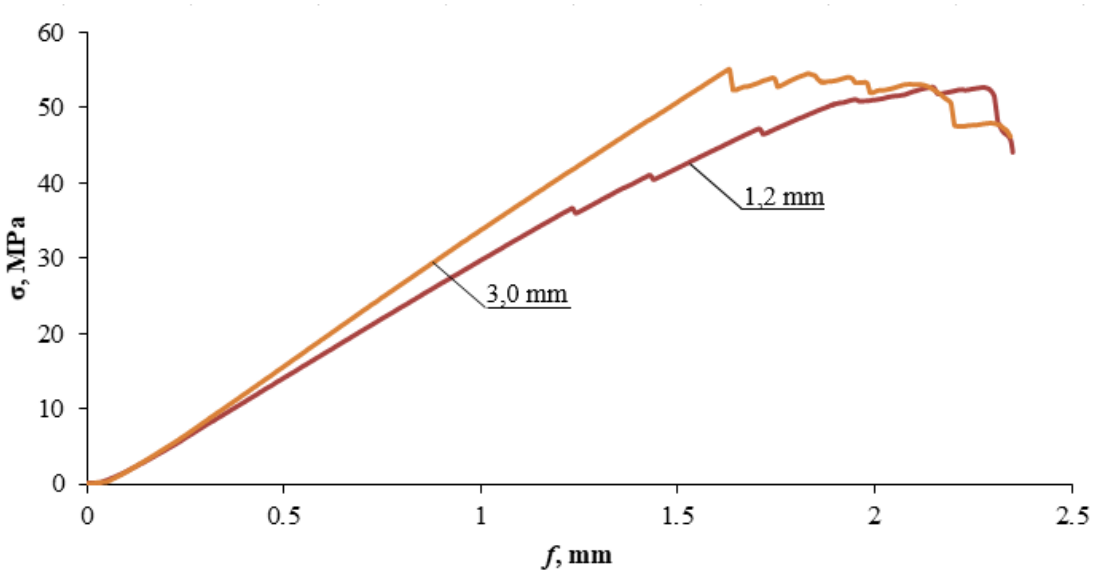
Rysunek 5.63. Wykres naprężenie-ugięcie, otrzymany na podstawie trójpunktowego zginania kompozytu bez recyklatu – WP0

Na rysunku 5.63 przedstawiono wykres naprężenie-ugięcie dla trójpunktowego zginania próbek wykonanych metodą worka próżniowego z kompozytu bez recyklatu.



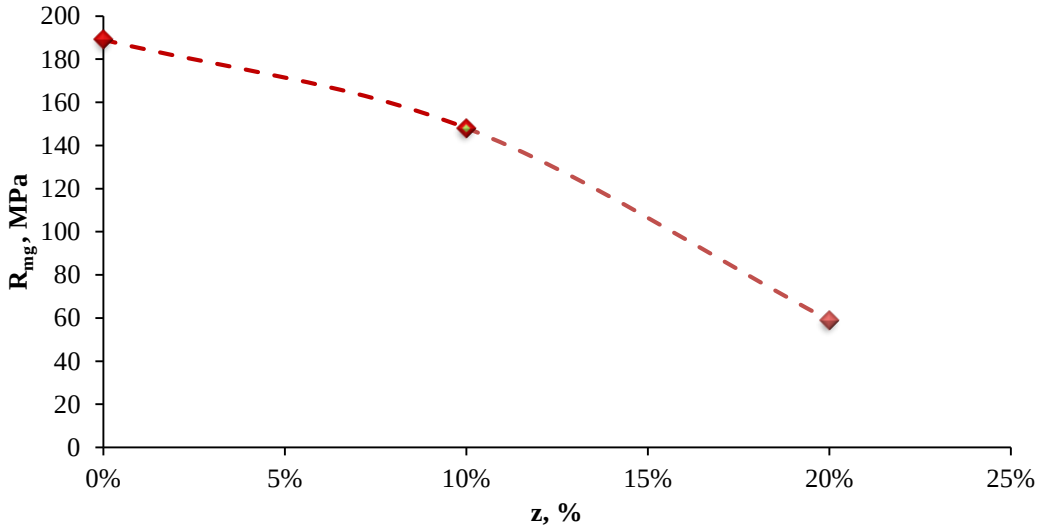
Rysunek 5.64. Wykres naprężenie-ugięcie, otrzymany na podstawie trójpunktowego zginania kompozytu z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm oraz ≤3,0 mm (WP10.1,2; WP10.3)

Na rysunku 5.66 przedstawiono wykres naprężenie-ugięcie, uzyskany z badań trópunktowego zginania na próbkach wykonanych metodą worka próżniowego, materiału z zawartością 10% recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm oraz ≤3,0 mm.



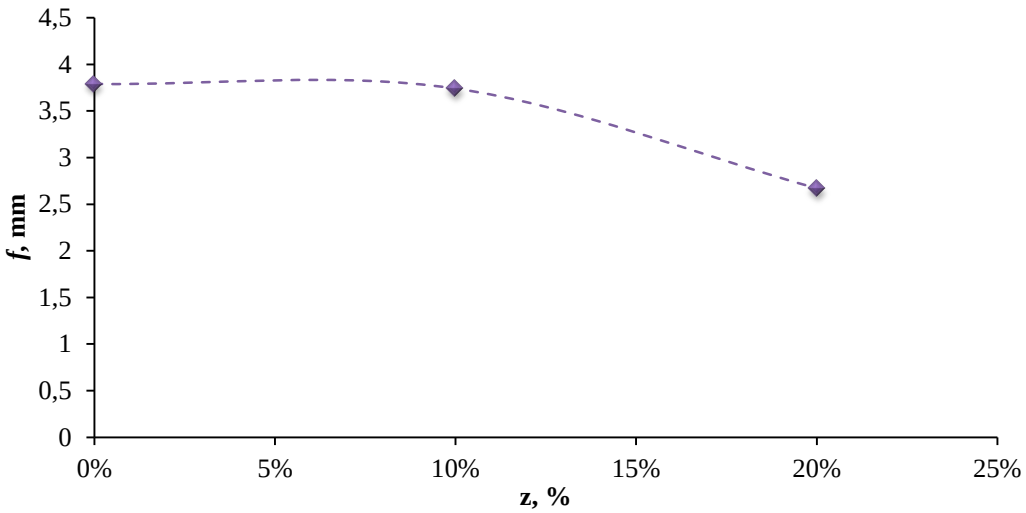
Rysunek 5.65. Wykres naprężenie-ugięcie, otrzymany na podstawie trójpunktowego zginania kompozytu z 20% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm oraz ≤3,0 mm

Na rysunku 5.67 przedstawiono wykres naprężenie-ugięcie, uzyskany z badań trójpunktowego zginania na próbkach wykonanych metodą worka próżniowego, materiału z zawartością 20% recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm oraz ≤3,0 mm.



Rysunek 5.66. Wpływ zawartości % recyklatu (z, %) wytrzymałość przy zginaniu (σ, MPa)

Na rysunku 5.66 przedstawiono wpływ zawartości recyklatu, na wytrzymałość przy zginaniu.



Rysunek 5.67. Wpływ zawartości recyklatu (z) na ugięcie belki w próbie trójpunktowego zginania

Na rysunku 5.67 przedstawiono wpływ zawartości recyklatu na ugięcie próbki w próbie trójpunktowego zginania. Wartości w punktach są uśrednionymi wartościami z badań 5 próbek.

Na podstawie wyników przedstawionych na rysunkach 5.63÷5.67 w postaci wykresów oraz w tabeli 5.8, potwierdzają się wcześniejsze wyniki wpływu zawartości recyklatu na zmianę właściwości mechanicznych materiału.

Analizując wyniki otrzymane dla wytrzymałości przy zginaniu, wniosek jest następujący, wraz ze zwiększeniem zawartości recyklatu, uzyskano spadek właściwości wytrzymałościowych. Dla 10% zawartości oraz granulacji ≤1,2 mm, obserwujemy spadek ΔR_{mg} ~ 20%, natomiast dla ≤3,0 mm - ΔR_{mg} ~ 25%. Dla tej zawartości recyklatu, wzrost granulacji powoduje nieznaczne obniżenie wytrzymałości na zginanie. Dla 20% zawartości recyklatu oraz granulacji ≤1,2 mm , widoczne jest znaczne obniżenie wytrzymałości na zginanie, ΔR_{mg} ~ 70%, zaś dla ≤3,0 mm ΔR_{mg} powyżej 60%. Przy tej zawartości recyklatu, granulacja wpływa korzystnie – uzyskujemy nieznaczny wzrost właściwości wytrzymałościowych. Na podstawie uzyskanych wyników ugięcia, przy zwiększeniu ilości recyklatu, materiał znacznie mniej się odkształca. Dla materiału o zawartości 10% recyklatu, uzyskuje się nieznaczny spadek Δf, natomiast dla 20%, Δf wynosi około 30 %. Dla uzyskanych wyników, z badania trójpunktowego zginania, można wywnioskować, że recyklat ma wpływ na obniżenie wytrzymałości na zginanie materiału.

Tabela 5.8. Wyniki zginania próbek kompozytu wykonanych metodą worka próżniowego

	R_{mg}	f
	MPa	mm
WP0	187	4,17
	188	3,85
	193	3,35
Wartość średnia	189	3,79
Odchylenie standardowe	2	0,33
WP10.1,2	127	3,35
	163	3,93
	159	3,74
Wartość średnia	150	3,67
Odchylenie standardowe	16	0,24
WP10.3	156	3,93
	161	4,03
	124	3,44
Wartość średnia	147	3,8
Odchylenie standardowe	17	0,25
WP20.1,2	53	2,39
	55	4,18
	52	2,08
Wartość średnia	53	2,88
Odchylenie standardowe	1	0,92
20% 3,0	69	2,98
	73	2,76
	55	1,64
Wartość średnia	66	2,46
Odchylenie standardowe	8	0,58

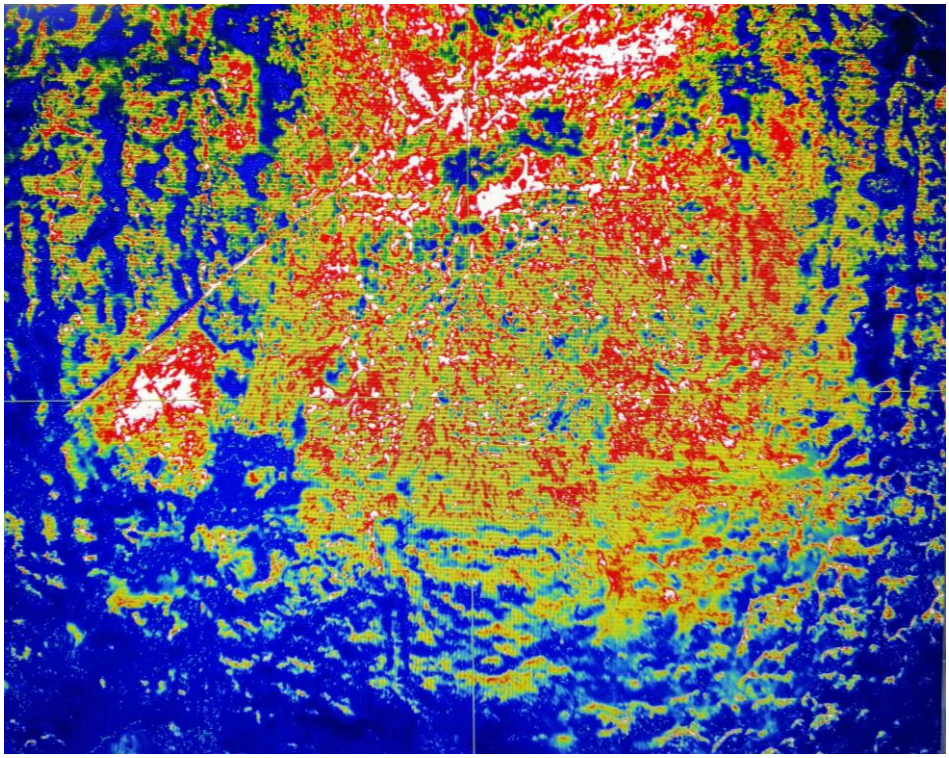
5.4.Twardość

Pomiarów twardości tworzyw sztucznych dokonuje się w celach projektowych, badawczych oraz w celu kontroli jakości uzyskanego materiału. Metody, które wykorzystane są do określania parametrów twardości, w przypadku kompozytów to: metoda wciskania kulki [153]. W pracy do pomiaru twardości kompozytów wykorzystano metodę wciskania kulki. Pomiar twardości tą metodą polega na wciskaniu w tworzywo kulki o średnicy 5,0 ± 0,05 mm z obciążeniem wstępnym równym $P_0 = 9{,}81\ \mathrm{N}$. Następnie stosuje się obciążenie pomiarowe wybrane z wartości: $49\ \mathrm{N}$, $132\ \mathrm{N}$, $358\ \mathrm{N}$, $961\ \mathrm{N}$. Wybór obciążenia zależny jest od powstania głębokości odcisku, który musi mieć wartość: 0,15 ÷ 0,35 mm. Miarą twardości jest iloraz obciążenia kulki do powierzchni odcisku kulki, powstałej o 30 sekundach obciążenia, wyrażone jest w MPa. W badaniach wykorzystano twardościomierz uniwersalny Qness

Q250M, przedstawiony na rysunku 5.68, wyposażony w wgłębnik do badań tworzyw sztucznych. Dodatkowo posiada on oprogramowanie Qpix T12, umożliwiające przygotowanie raportu pomiarowego, pełną archiwizację danych pomiarowych, w tym zapis zdjęć obrazujących odcisk.

Rysunek 5.68. Twardościomierz Qness Q250M, z oprogramowanie Qpix T12

W celu przeprowadzenia pomiaru twardości badanych materiałów kompozytowych, wykorzystano próbki do statycznej próby rozciągania, przedstawione w rozdziale 5.1. Obciążenie wykorzystane w badaniach wynosiło 358 N. Wykonano dla każdej próbki 10 pomiarów.

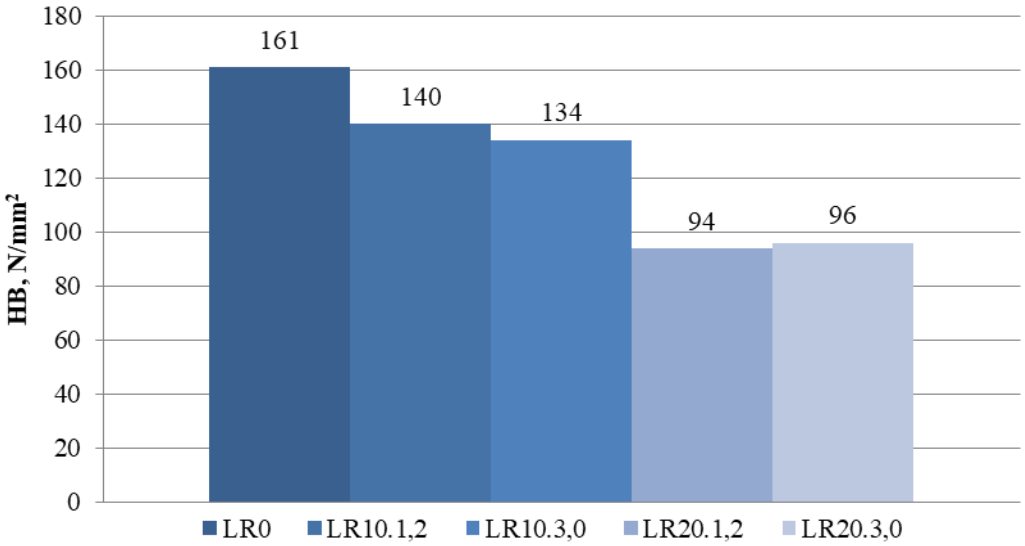


Rysunek 5.69. Odcisk próbki LR10.1,2, powiększenie 10x

Tabela 5.9. Wyniki pomiaru twardości uzyskane metodą wciskania kulki dla kompozytów wykonanych metodą laminowania ręcznego

Kompozyt	HB	Odchylenie standardowe	ΔHB
	N/mm^2	N/mm^2	%
LR0	161	17,28	0
LR10.1,2	140	13,96	-13,04
LR10.3,0	134	19,4	-16,77
LR20.1,2	94	16,85	-41,61
LR20.3,0	96	9,38	-40,37

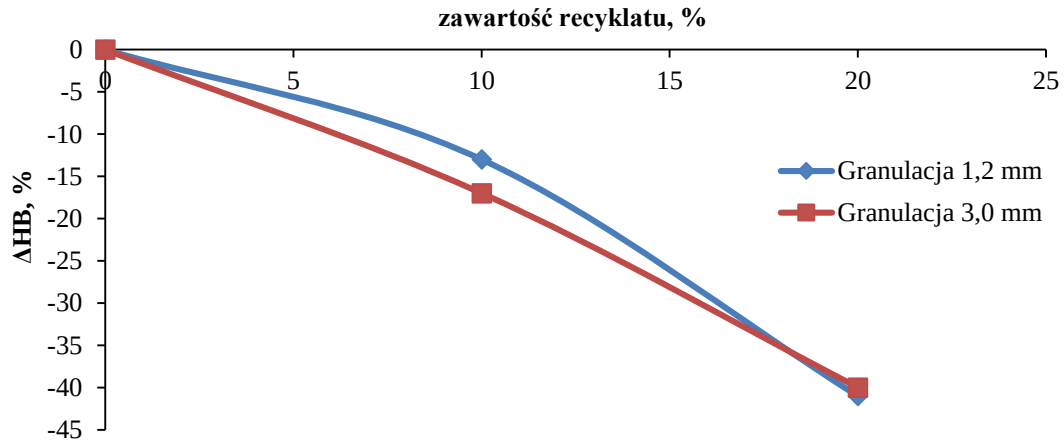
W tabeli 5.9 przedstawiono wyniki twardości metodą wciskania kulki materiałów kompozytowych wykonanych metodą laminowania ręcznego.



Rysunek 5.70. Zależność twardości od zawartości recyklatu oraz granulacji

Na rysunku 5.70 przedstawiono wykres słupkowy obrazujący wpływ zawartości recyklatu i jego granulacji na twardość kompozytów wytworzonych metodą laminowania ręcznego.

Przedstawione w tabeli 5.9 i na rysunku 5.70 wyniki pomiaru twardości badanych kompozytów wytworzonych metodą laminowania ręcznego, potwierdzają wcześniejsze wyniki wytrzymałości, udarności, zginania, że wzrost zawartości recyklatu powoduje obniżenie twardości kompozytu przy czym wpływ wielkości granulatu można zaniedbać (w zakresie badanym (od 1,2 do 3,0 mm). Kompozytu bez recyklatu wykazał twardość równą 161 MPa, 10% zawartość recyklatu powoduje obniżenie twardości ponad 2 MPa. Dodatek 20% recyklatu, powoduje obniżenie twardość o 70 MPa w stosunku do kompozytu bez recyklatu.



Rysunek 5.71. Wpływ zawartości recyklatu, w zależności od granulacji na zmianę twardości

Na podstawie uzyskanych wykresów, zaobserwowano spadek twardości dla materiałów z 10% zawartością recyklatu o około 13% dla granulacji 1,2 mm. Dla tej samej zawartości procentowej, ale granulacji 3,0 mm, uzyskano ΔHB~ - 17%. W przypadku kompozytów o 20% zawartości recyklatu, zanotowano spadek o około 40%.

Obniżenie twardości kompozytu ze wzrostem zawartości recyklatu spowodowane jest zmniejszenie ilości zbrojenia w materiale, a także zaburzona poprzez recyklat adhezja kompozytów (czy składników tworzących kompozyt).

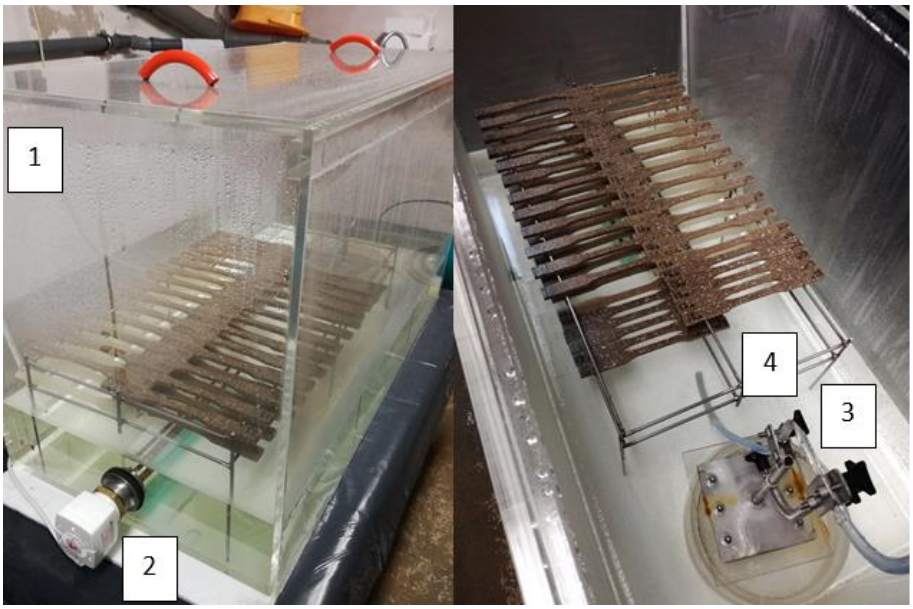
5.5.Starzenie kompozytów

Metodę badań przyspieszonych opracował Rawe. Udowodnił on, że poprzez zwiększenie temperatury wody można przyspieszyć proces starzenia. Zbadał, że gotowanie przez dwie godziny daje porównywalne rezultaty, co trzymiesięczne zanurzenie w temperaturze pokojowej. Rawe przeprowadził swoje badania w słodkiej wodzie. Natomiast D. M. Turley i E. P. Gellert przeprowadzili badania w wodzie morskiej oraz temperaturze 30ºC na laminatach polimerowych zbrojonych włóknem szklanym [154]. W większości prób stosuje się podwyższoną wilgotność względną i temperaturę, a ponadto natrysk solanki (imitowanie atmosfery morskiej). Metoda ta daje około 100 - krotne przyspieszenie procesów korozyjnych i tyleż razy skraca czas trwania badania korozyjnego.

Próbki do badań zostały wykonane metodą laminowania ręcznego, przygotowane zgodnie z normą [141] [134] [142]. Wykorzystanie tej normy ma ścisły związek z badaniem właściwości wytrzymałościowych materiałów, po każdej serii. Próbki wykonano przy pomocy cięcia wodnego. Powierzchnie obrabiane nie zostały zabezpieczone dlatego, aby wzmocnić działanie środowiska korozyjnego. Próbki były mierzone i ważone przed badaniem, celem określenia nasycenia/chłonności kompozytu roztworem wodnym chlorku sodu. Odpowiednio opisane i posegregowane zostały umieszczone na stojaku (rys. 5.72).

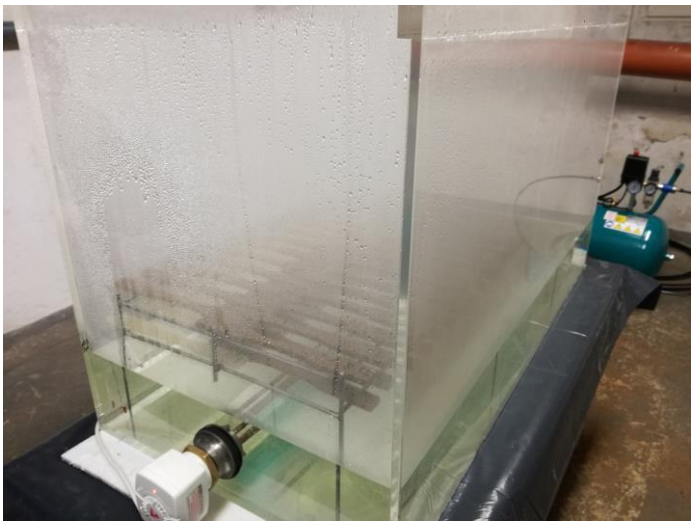
Rysunek 5.72. Próbki do badań umieszczone na stojaku

Proces starzenia/korozji próbek przeprowadzono na specjalnie w tym celu zaprojektowanym i wykonanym stanowisku. Stanowisko takie znajduje się w laboratorium Katedry Podstaw Techniki.



Rysunek 5.73. Zbiornik do badań korozji w mgle solnej: zbiornik wykonany z PMMA, 2 – grzałka, 3 – inżektor, 4 – stojak na próbki

Zasadniczą częścią tego stanowiska jest zbiornik wykonany z polimetakrylanu metylu (PMMA) o pojemności ponad 200 dm^3. Zbiornik wypełniono do pewnego poziomu 3,5% roztworem wodnym NaCl. Utrzymywana była stała temperatura roztworu na poziomie 35°C za pomocą grzałki wyposażonej w termostat regulacyjny (rys. 5.73). Powietrze ze sprężarki poprzez inżektor zasysało roztwór, który wypływając wytwarzał mgłę solną. Próbki zostały poddane działaniu destrukcyjnym i rygorystycznym warunkom badawczym.



Rysunek 5.74. Stanowisko w trakcie badań korozji w mgle solnej

Na rysunku 5.74 przedstawiono próbki podlegające działaniu mgły solnej. Badaniom poddano próbki wykonane z kompozytu wytworzonego metodą laminowania ręcznego o zawartości recyklatu od 0 do 30% i wielkości granulatu ≤1,2 mm oraz ≤3 mm. Cała partia próbek wykonana z badanych kompozytów została podzielona na cztery partie w sposób następujący:

- I partia próbek poddana działaniu środowiska korozyjnego w czasie 5 dób;
- II partia próbek poddana działaniu środowiska korozyjnego w czasie 15 dób;
- III partia próbek poddana działaniu środowiska korozyjnego w czasie 30 dób;
- IV partia próbek poddana działaniu środowiska korozyjnego w czasie 60 dób.

Cykl dobowy to 8 godzin w czasie których, próbki zostały poddane działaniu mgły solnej przy zamkniętym wieku zbiornika, następne 16 godzin wieko – otwarte, mgła solna wyłączona. Po każdym cyklu (5, 15, 30 i 60 dobach) próbki zostały osuszone, zmierzone oraz zważone, a następnie poddane statycznej próbie rozciągania Kompozyt bez recyklatu oraz z recyklatem poliestrowo-szklanym o zawartości 0%, 10%, 20% oraz 30%, a także granulacji ≤1,2 mm oraz ≤3 mm został umieszczony na kolejno 5, 15, 30 oraz 60 dób. Po każdym cyklu próbki zostały osuszone, zmierzone oraz zważone [155].

a)

b)

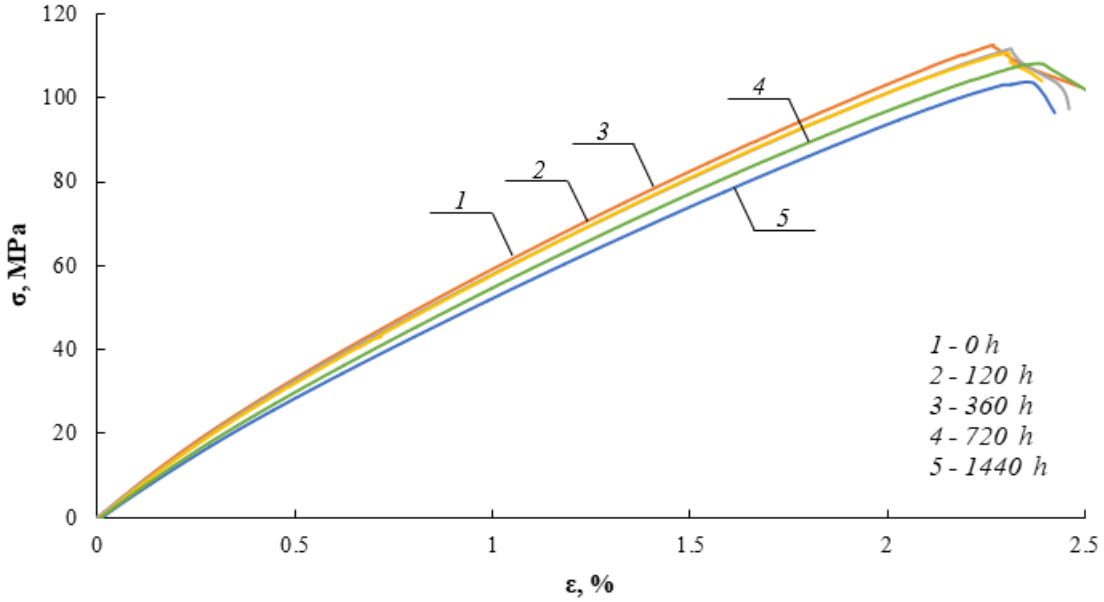
Rysunek 5.75. Obrazy próbek LR10.3 przed (a) i po próbie korozyjnej (b) w 3% r.w. NaCl po czasie $t = 1440$ h

Na rysunku 5.75 przedstawiono przykładowe obrazy próbek przed i po ekspozycji korozyjnej w 3% r.w. NaCl po 1440 godzinach. Zauważalne są zmiany powierzchniowe pod wpływem działania starzenia, kompozyt zmienił barwę oraz uwidoczniły się włókna, poprzez wchłanianie NaCl.

Pomiar masy próbek przed i po ekspozycji korozyjnej pozwolił na określenie materiałów kompozytowych do podatności do nasycania/chłonności wodnego roztworu NaCl. Podatność

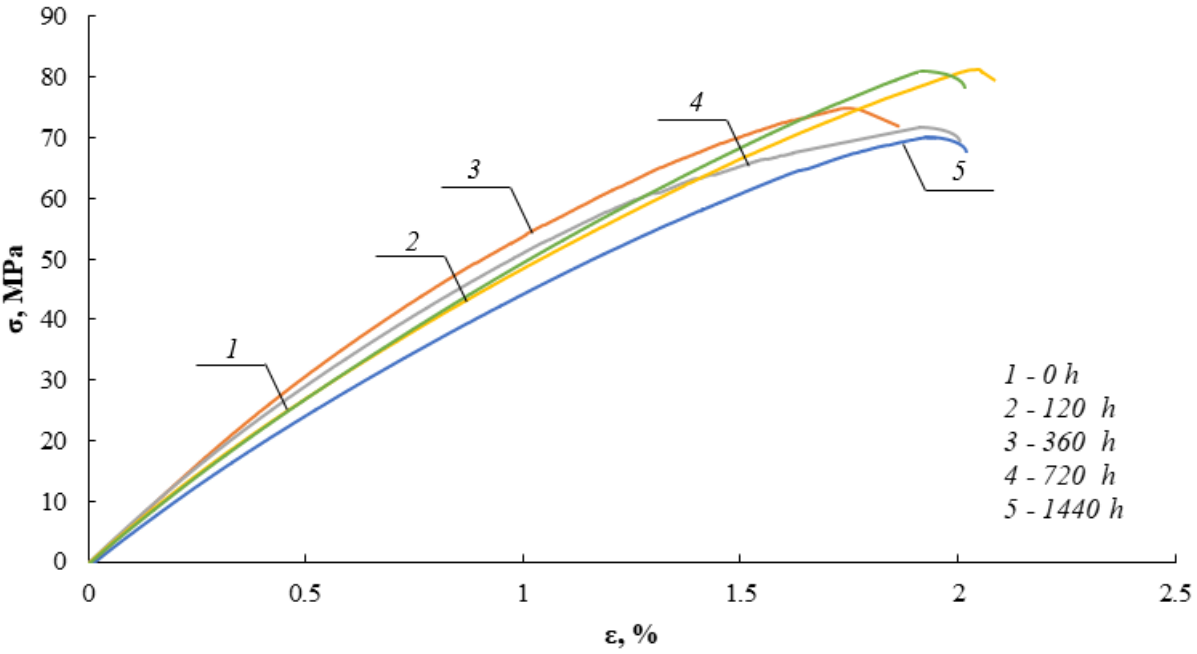
do nasycania jest wskaźnikiem podatnosci do degradacji materiału w środowisku wody morskiej.

Na rysunkach 5.76 ÷ 5.82 przedsatwiono przykładowe przebiegi krzywych ze statycznej próby rozciągania pojedynczych próbek.



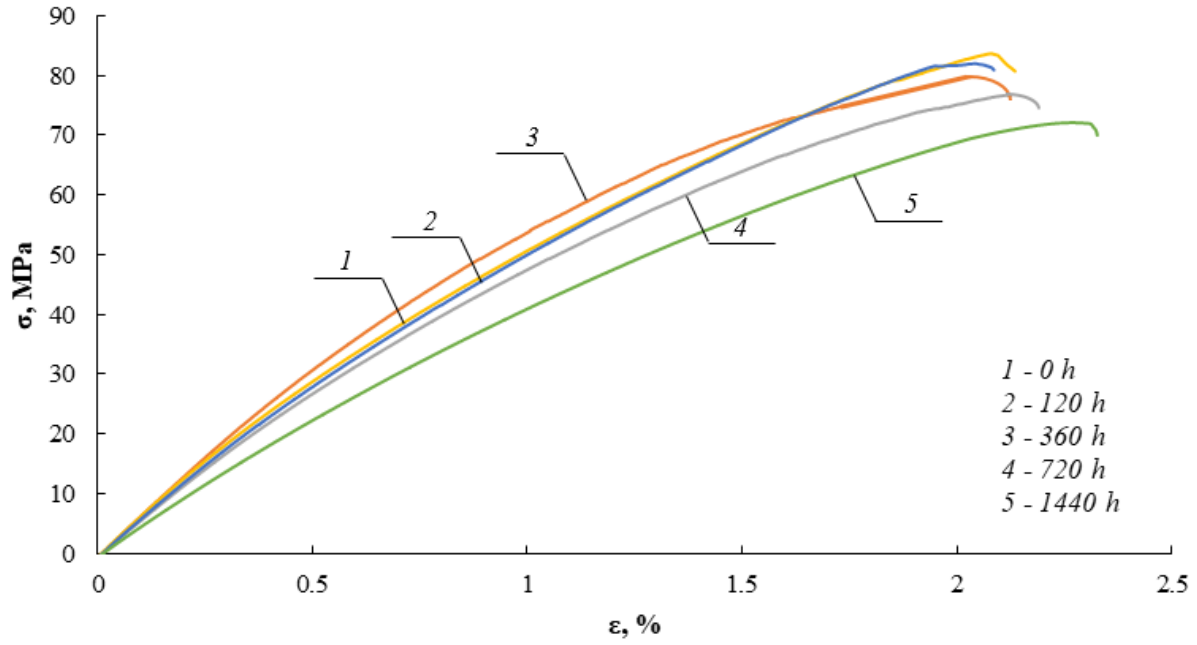
Rysunek 5.76. Wykres rozciągania przykładowych próbek kompozytów LR0, w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl

Na rysunku 5.76 przedstawiono przykładowe wykresy rozciągania próbek z kompozytu bez recyklatu, w zależności od czasu przebywania w roztworze NaCl. Przebiegi wykresów świadczą o dużej odporności kompozytu bez recyklatu na środowisko korozyjne jakim 3,5 % r. w. NaCl. Nastąpiło niewielkie obniżenie wytrzymałości na rozciąganie.



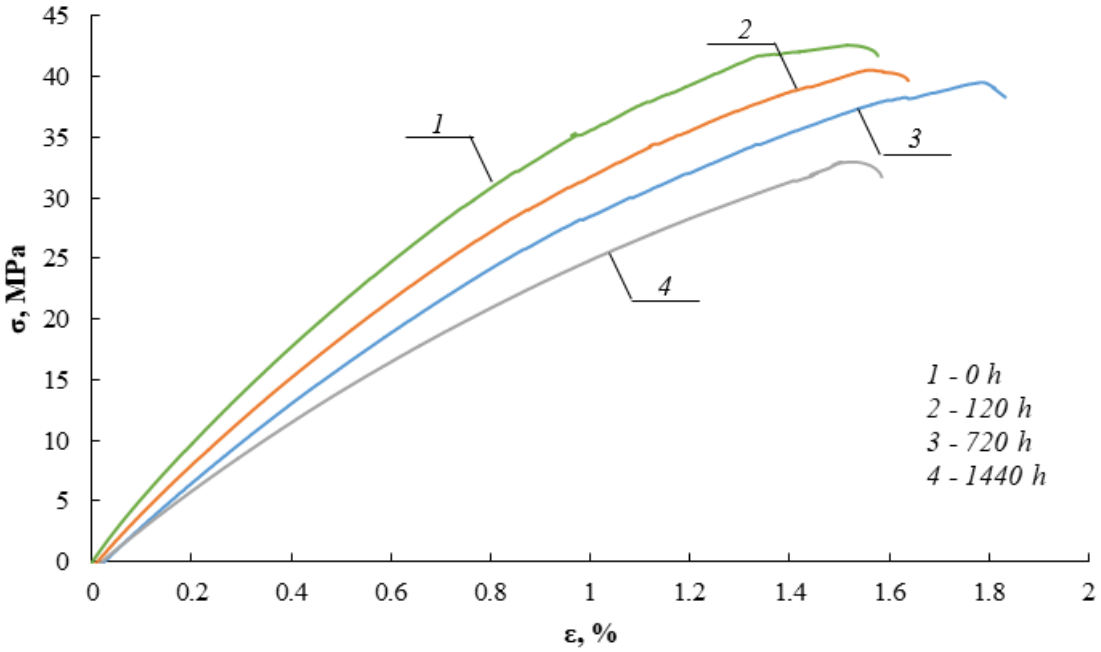
Rysunek 5.77. Wykres rozciągania dla wybranych próbek kompozytu LR10.1,2, w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl

Na rysunku 5.77 przedstawiono przykładowe wykresy rozciągania próbek z kompozytu zawierającego 10% recyklatu (wielkość granulatu ≤1,2 mm), w zależności od czasu przebywania w roztworze NaCl. Wyniki badań wskazują na niewielki spadek wytrzymałości tego kompozytu na skutek działania środowiska korozyjnego..



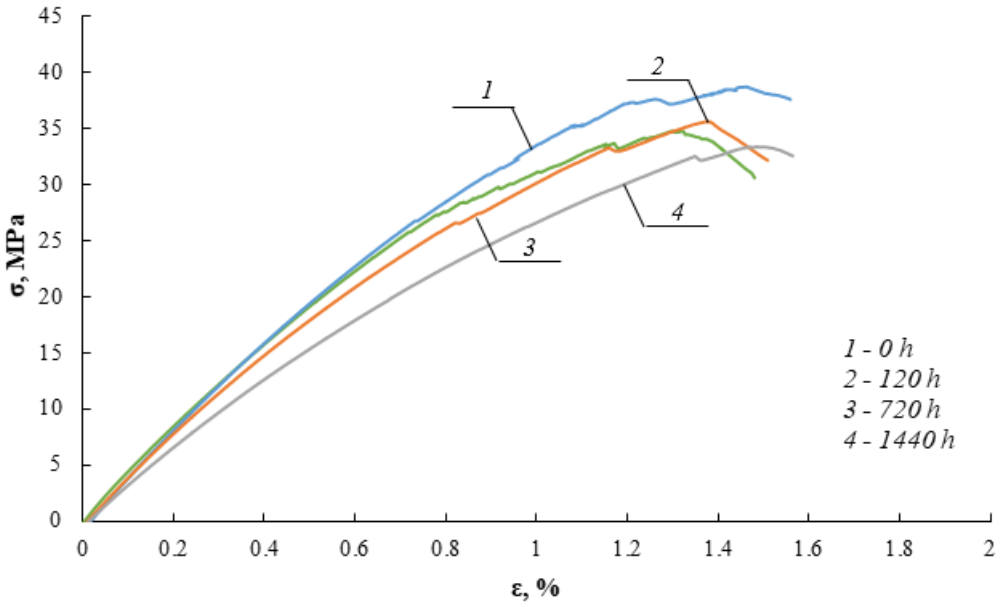
Rysunek 5.78. Wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu LR10.3, w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl

Na rysunku 5.78 przedstawiono przykładowe wykresy rozciągania próbek z kompozytu zawierającego 10% recyklatu (wielkość granulatu ≤3,0 mm), w zależności od czasu przebywania w roztworze NaCl. Zauważalny jest obniżenie wytrzymałości kompozytu po 1440 godzinach.



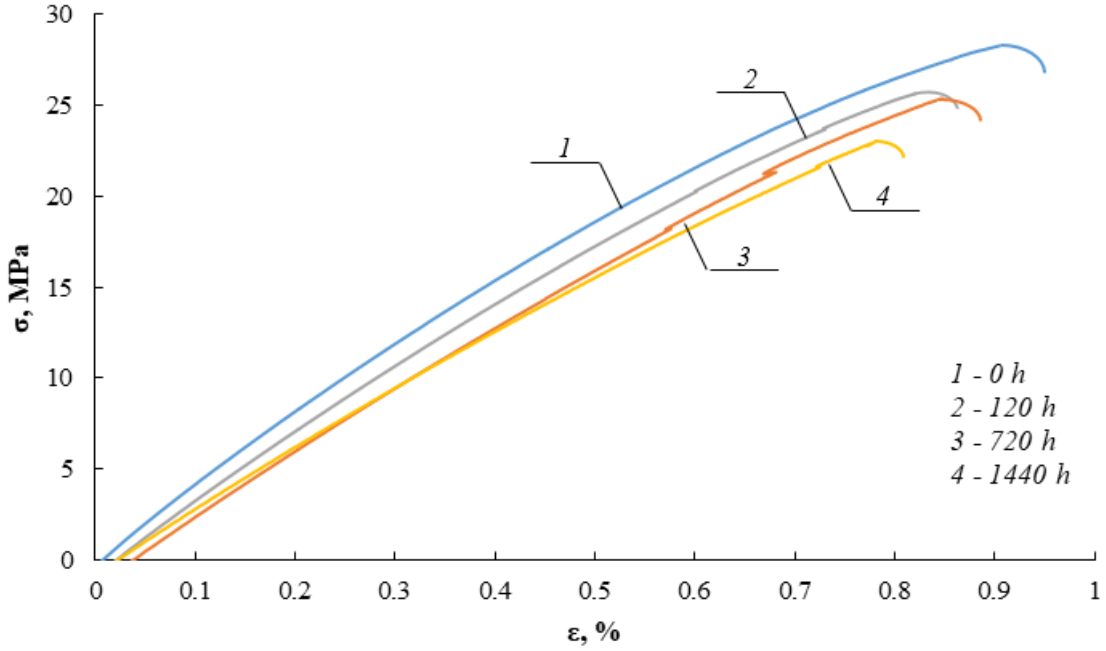
Rysunek 5.79. Wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu LR20.1,2 w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl

Na rysunku 5.79 przedstawiono przykładowe wykresy rozciągania próbek z kompozytu zawierającego 20% recyklatu (wielkość granulatu ≤1,2 mm), w zależności od czasu przebywania w roztworze NaCl. Dla tego kompozytu nastąpiło wyraźne obniżenie właściwości mechanicznych i to zarówno wytrzymałości na rozciąganie jak i odkształcenia plastycznego w zależności od czasu przebywania w środowisku korozyjnym. To oznacza, że woda morska działa destrukcyjnie na strukturę kompozytu o takiej zawartości recyklatu.



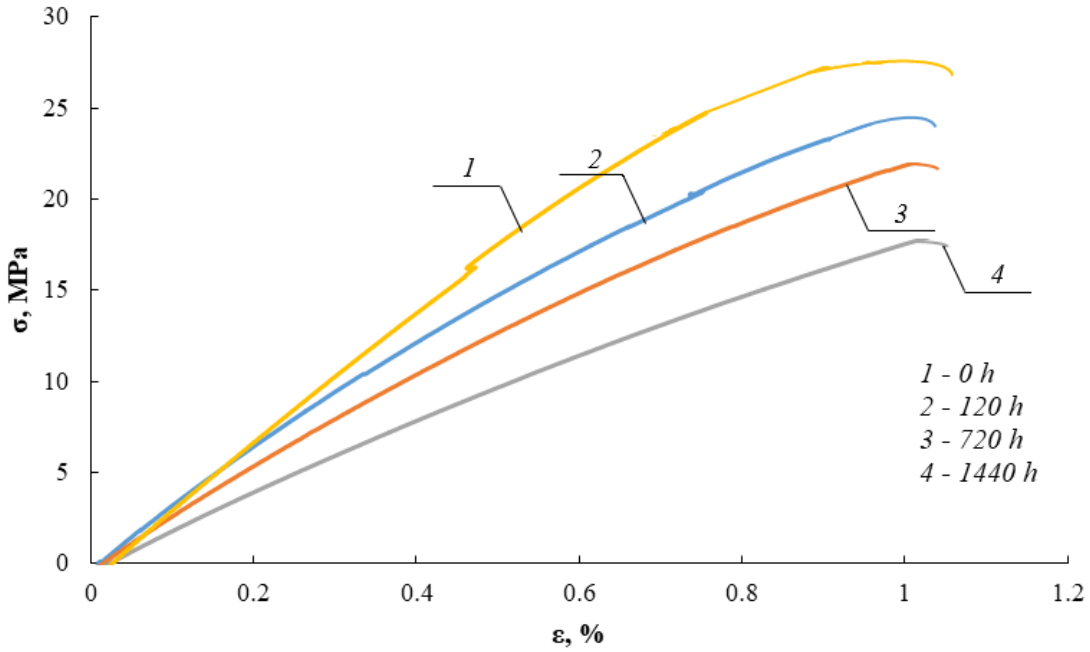
Rysunek 5.80. Wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu LR20 .3,0 w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl

Na rysunku 5.80 przedstawiono przykładowe wykresy rozciągania próbek z kompozytu zawierającego 20% recyklatu (wielkość granulatu ≤3,0 mm), w zależności od czasu przebywania w roztworze NaCl. I w tym przypadku podobnie jak dla kompozytu LR20.1,2 nastąpiło bardziej intensywne obniżenie właściwości mechanicznych.



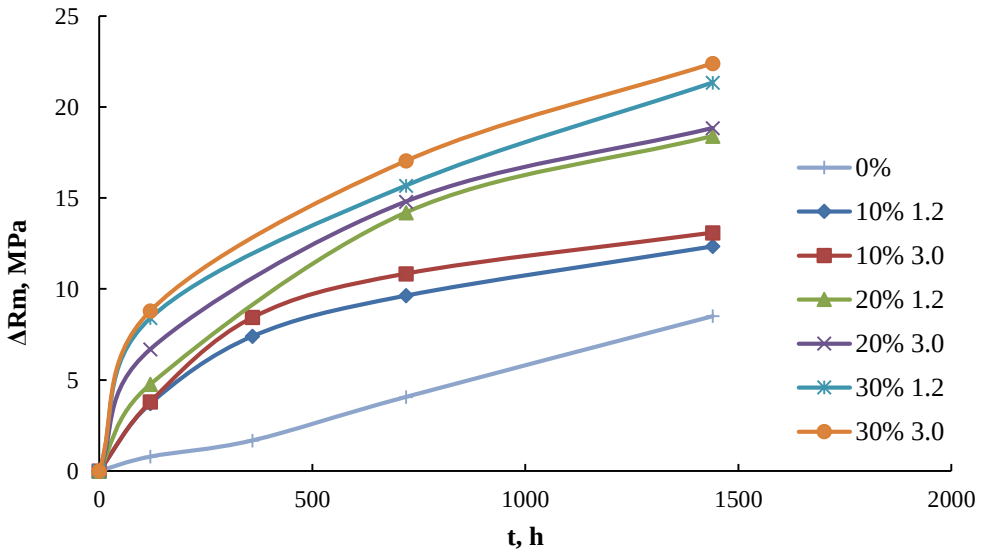
Rysunek 5.81. Wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu LR30.1,2 w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl

Na rysunku 5.81 przedstawiono przykładowe wykresy rozciągania próbek z kompozytu zawierającego 30% recyklatu (wielkość granulatu ≤1,2 mm), w zależności od czasu przebywania w roztworze NaCl. Dla tego kompozytu nastąpiło obniżenie właściwości mechanicznych, a w szczególności plastyczności na wskutek działania środowiska korozyjnego. Przy takiej zawartości recyklatu, struktura kompozytu jest podatna na destrukcyjne działanie środowiska korozyjnego.



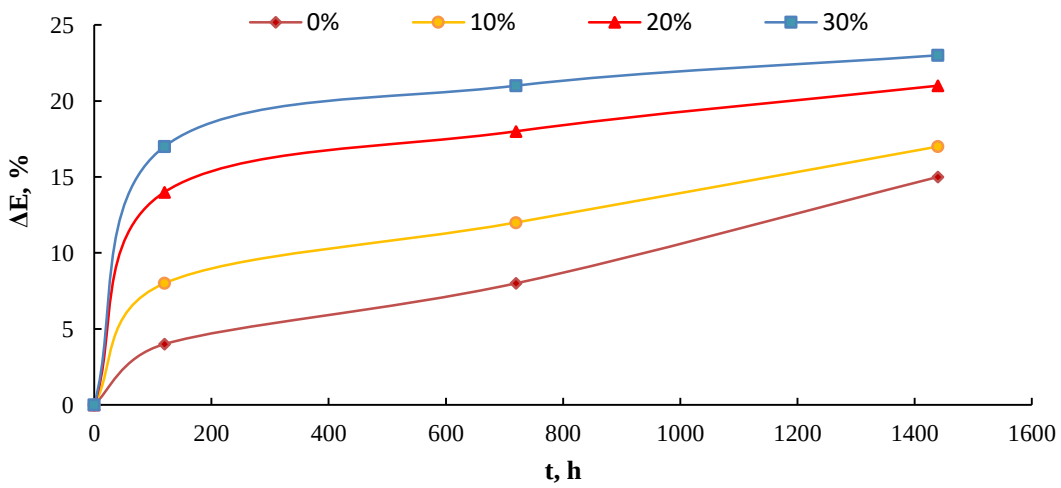
Rysunek 5.82. Wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu LR30.3,0 w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl

Na rysunku 5.82 przedstawiono przykładowe wykresy rozciągania próbek z kompozytu zawierającego 30% recyklatu (wielkość granulatu ≤3,0 mm), w zależności od czasu przebywania w roztworze NaCl. Dla kompozytu o największej zawartości recyklatu i największej wielkości granulatu nastąpił największy spadek właściwości mechanicznych. Dla tego kompozytu wielkość granulatu (≤3,0 mm) ma wpływ na odporność korozyjną kompozytu.



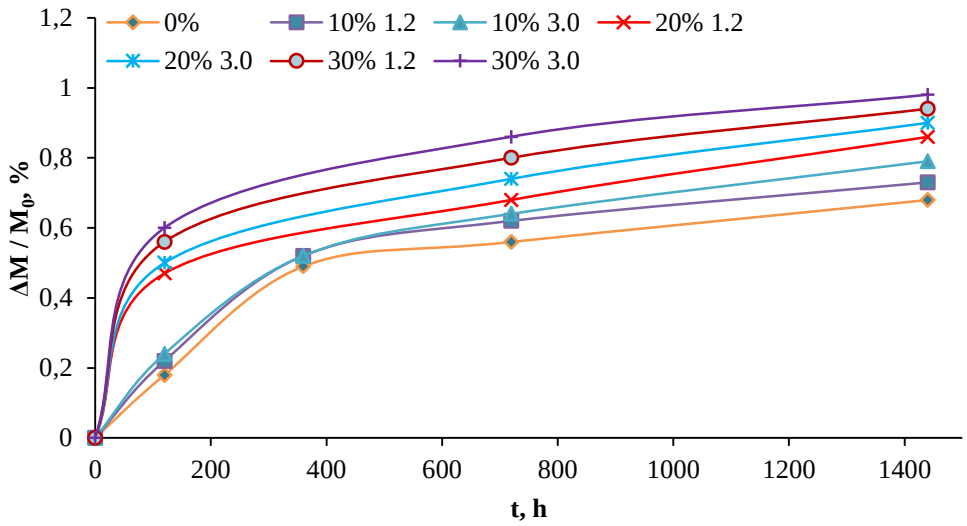
Rysunek 5.83. Obniżenie wytrzymałości na rozciąganie kompozytów o różnej zawartości recyklatu spowodowanej działaniem 3% r. w. NaCl w czasie

Na rysunku 5.83 przedstawiono zbiorczy wykres bezwzględnego obniżenia wytrzymałości na rozciąganie kompozytów o różnej zawartości recyklatu poddanego działaniu 3% r.w. NaCl w czasie 0÷1440 godzin. Każdy punkt na wykresie jest średnią wartością uzyskaną na podstawie badań z pięciu próbek. Wyniki badań wykazały, że wzrost zawartości recyklatu w kompozycie do 10% nieznacznie wpływa na obniżenie wytrzymałości na rozciąganie. Natomiast w przypadku materiałów o większej zawartości recyklatu (20÷30%) poddanych działaniu środowiska korozyjnego (3% r.w. NaCl) obserwuje się wyraźne obniżenie właściwości wytrzymałościowych kompozytu. Również wielkość granulatu zasadniczo nie ma wpływu na obniżenie właściwości wytrzymałościowych kompozytu o zawartości do 10% recyklatu. Dla materiałów, z zawartością 20% a szczególnie 30% recyklatu, występuje znaczne obniżenie wytrzymałości na rozciąganie ze wzrostem zawartości recyklatu oraz czasem działania ekspozycji korozyjnej. Powodem tego, może być to, że przy większej zawartości recyklatu, adhezja jest mniejsza. Powstaje znacznie więcej porów, co jednocześnie pozwala na głębsze wnikanie cząsteczek wody, a tym samym przyspiesza proces starzenia tych materiałów. W każdym przypadku czas ekspozycji korozyjnej ujemnie wpływa na właściwości wytrzymałościowe badanych kompozytów.



Rysunek 5.84. . Obniżenie wartości modułu sprężystości kompozytów o różnej zawartości recyklatu spowodowanej działaniem 3% r. w. NaCl w czasie

Na rysunku 5.84 przedstawiono zbiorczy wykres bezwzględnego obniżenia modułu Younga kompozytów o różnej zawartości recyklatu poddanego działaniu 3% r.w. NaCl w czasie 0÷1440 godzin. Każdy punkt na wykresie jest średnią wartością uzyskaną na podstawie badań z pięciu próbek. Charakter zmniejszenia wartości modułu Younga jest podobny jak w przypadku wytrzymałości na rozciąganie. Czas działania środowiska korozyjnego powoduje obniżenie wartości modułu sprężystości, szczególnie dotyczy to kompozytów o zawartości powyżej 20% recyklatu.



Rysunek 5.85. Wykresy chłonności w 3% r.w. NaCl materiałów kompozytowych o różnej zawartości recyklatu w czasie

Na rysunku 5.85 przedstawiono zbiorczy wykres procentowej zmiany chłonności kompozytów o różnej zawartości recyklatu poddanego działaniu 3% r.w. NaCl w czasie 0÷1440 godzin. Każdy punkt na wykresie jest średnią wartością uzyskaną na podstawie badań z pięciu próbek. Chłonność materiału określono jako iloraz przyrostu masy próbki po procesie przebywania w solance do masy próbki suchej. Należy przy tym uwzględnić fakt, że powierzchnie boczne próbek były nie izolowane.

Podobnie jak przy badaniu wytrzymałości na rozciąganie, czy modułu sprężystości podłużnej, występują podobne tendencje wzrostu chłonności kompozytu ze wzrostem zawartości recyklatu i czasem działania czynnika korozyjnego. Kompozyty o większej zawartości recyklatu i większej granulacji posiadają większą ilość porów. Ponadto, jak już wspomniano o celowym niezabezpieczeniu powierzchni bocznych próbek, po procesie cięcia wodnego aby wykazać maksymalną chłonność kompozytów. Co dodatkowo umożliwiało wnikanie roztworu w głąb materiału.

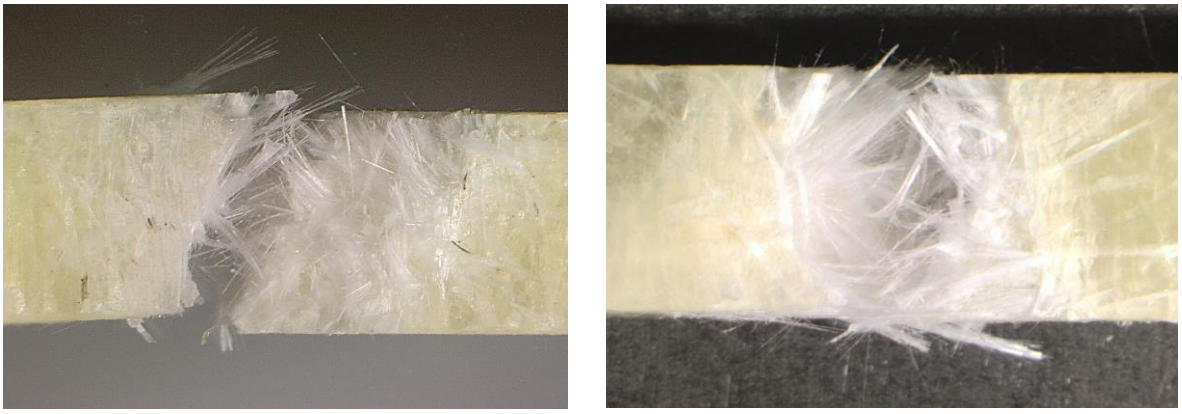
5.6. Badania strukturalne kompozytów

Badania strukturalne kompozytów przeprowadzono na mikroskopie stereoskopowym i optycznym. Do obserwacji struktury przełomów próbek z materiałów kompozytowych po statycznej próbie rozciągania wykorzystano mikroskop stereoskopowy SZX16, wyposażonym w Kamerę Olympus SC100. Natomiast do badań mikrostruktur kompozytów wykorzystano mikroskop optyczny Axiovert 25.

Rysunek 5.86. Mikroskop stereoskopowy SZX16, wyposażonym w Kamerę Olympus SC100 (przydatny do wstępnej obserwacji próbek oraz mikro-manipulacji)

Na rysunku 5.86 przedstawiono mikroskop wykorzystany w badaniach. Obserwacje na mikroskopie stereoskopowym zostały wykonane w celu porównania charakteru zniszczenia próbek materiałów kompozytowych po statycznej próbie rozciągania. Analizie porównawczej poddano próbki wykonane dwoma technologiami: laminowaniem ręcznym oraz metodą worka próżniowego.

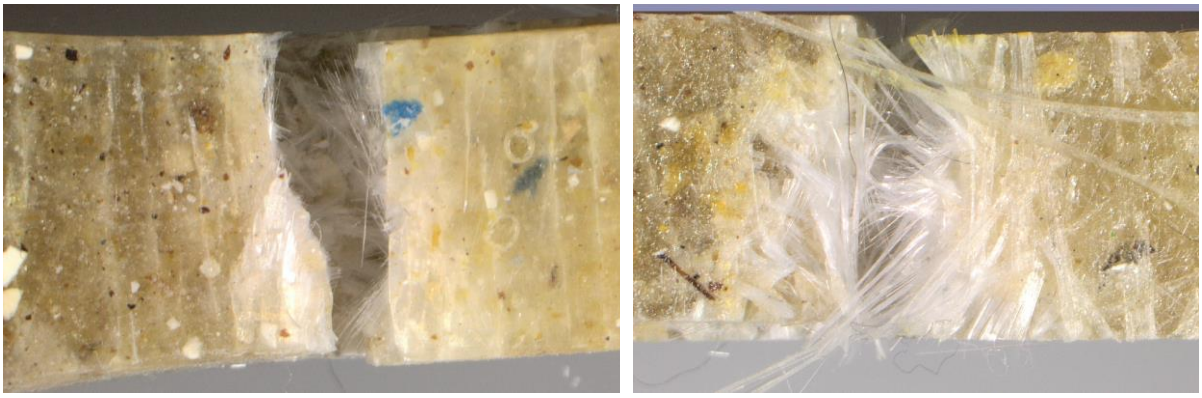
a) **b)**



Rysunek 5.87. Złomy próbek bez zawartości recyklatu(LR0, WP0) wykonanych za pomocą: a) laminowania ręcznego, b) metody worka próżniowego

Na rysunku 5.87 przedstawiono przykładowe złomy próbek z kompozytu bez recyklatu, wykonanych za pomocą dwóch metod. Sposób niszczenia materiałów, jest podobny, materiały w procesie rozerwania ulegają rozwarstwieniu. Można zaobserwować nieznacznie większą ilość włókien szklanych w przypadku zastosowania metody worka próżniowego (rys. 5.87b). Dlatego właściwości mechaniczne kompozytów wykonanych metodą worka próżniowego są nico wyższe w stosunku do kompozytów wykonanych metodą laminowania ręcznego. Ma to bezpośredni związek ze zwiększeniem ilości zbrojenia w kompozycie.

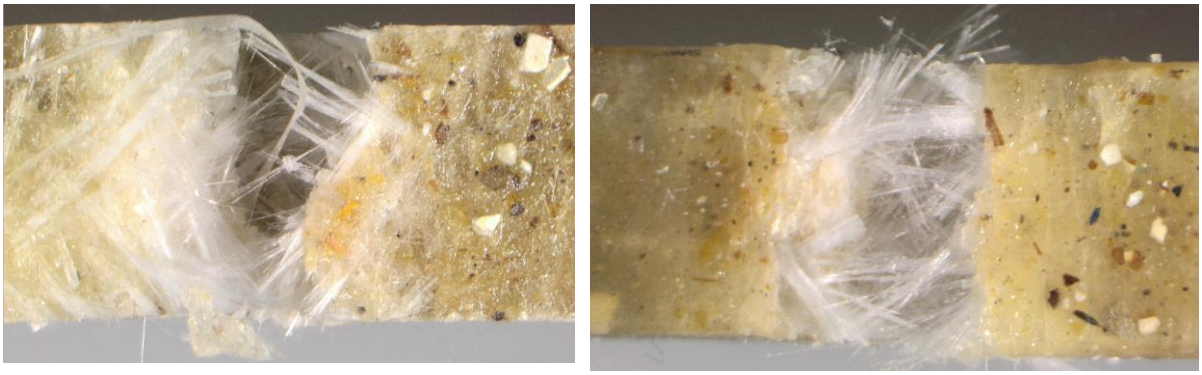
a) **b)**



Rysunek 5.88. Złomy próbek z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm (LR10.1,2 i WP10.1,2), wykonanych za pomocą: a) laminowania ręcznego, b) metody worka próżniowego

Na rysunku 5.88 przedstawiono przykładowe złomy próbek z kompozytu o zawartości 10% recyklat i wielkości granulatu ≤1,2 mm, wykonane metodą laminowania ręcznego i worka próżniowego. Obraz zniszczonych włókien kompozytu wytworzonego metodą worka próżniowego wskazuje na większą spoistość i zwartość włókien aniżeli w metodzie laminowania ręcznego, przez co wytrzymałość tego materiału jest większa. Przy zastosowaniu metody worka próżniowego, dzięki większej ilość zbrojenia w kompozycie, materiał jest bardziej sprężysty, co uwidocznione jest w wynikach właściwości mechanicznych.

a) **b)**

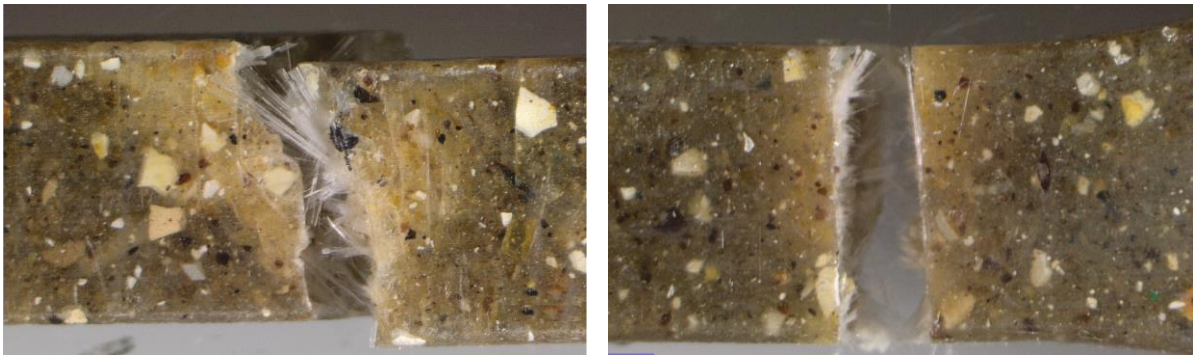


Rysunek 5.89. Złomy próbek z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm (LR10.3 oraz WP10.3), wykonanych za pomocą: a) laminowania ręcznego, b) metody worka próżniowego

Na rysunku 5.89 przedstawiono przykładowe złomy próbek z kompozytu o zawartości 10% recyklat i wielkości granulatu ≤3,0 mm, wykonane metodą laminowania ręcznego i worka próżniowego. Na zdjęciach w obydwu przypadkach widoczne są granulaty recyklatu

poliestrowo-szklanego. Zauważalna jest różnica w postaci ilości zniszczonych włókien. W metodzie worka próżniowego włókna są bardziej powiązane i tworzą spoistą całość, przez co struktura jest bardziej zwarta wytrzymała. Analogicznie jak we wcześniejszych strukturach materiałów, dużą rolę odgrywa ilość zbrojenia w materiale, która w przypadku metody worka próżniowego jest większa.

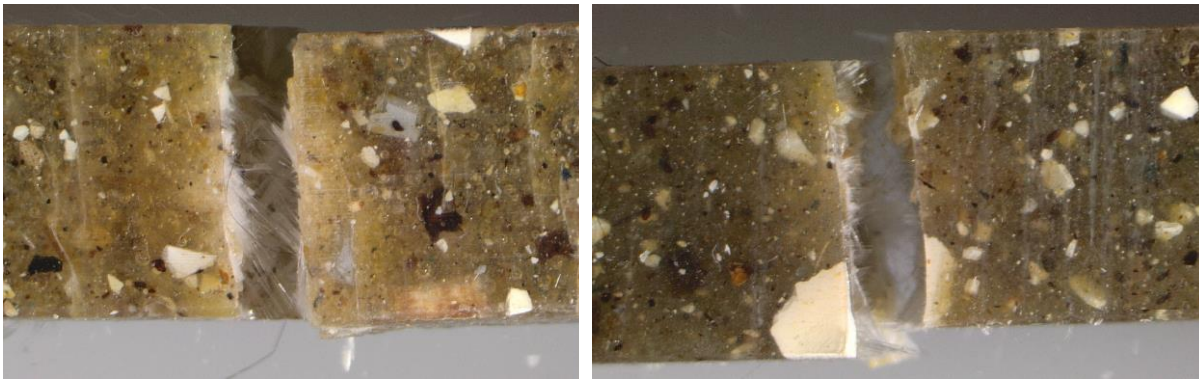
a) **b)**



Rysunek 5.90. Złomy próbek z 20% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm (LR20.1,2 i WP20.1,2), wykonanych za pomocą: a) laminowania ręcznego, b) metody worka próżniowego

Na rysunku 5.90 przedstawiono przykładowe złomy próbek z kompozytu o zawartości 20% recyklat i wielkości granulatu ≤1,2 mm, wykonane metodą laminowania ręcznego i worka próżniowego. Obraz zniszczonej próbki wskazują, że przy 20% zawartości recyklatu w miejscu zniszczenia próbki z kompozytu wytworzonego metodą laminowania ręcznego, widoczne jest niewielka ilość wydłużonych włókien. W przypadku próbki wytworzonej metodą worka próżniowego brak jest widocznych odkształconych/wydłużonych włókien. Zniszczenie próbki przypomina obraz zniszczenia materiału kruchego. Obrazy próbek są zgodne z wynikami badań wytrzymałościowych materiałów kompozytowych. Dla kompozytu o zawartości 20% recyklatu właściwości mechaniczne kompozytu wytworzonego metodą laminowania ręcznego są wyższe od kompozytu wytworzonego metodą worka próżniowego.

a) **b)**



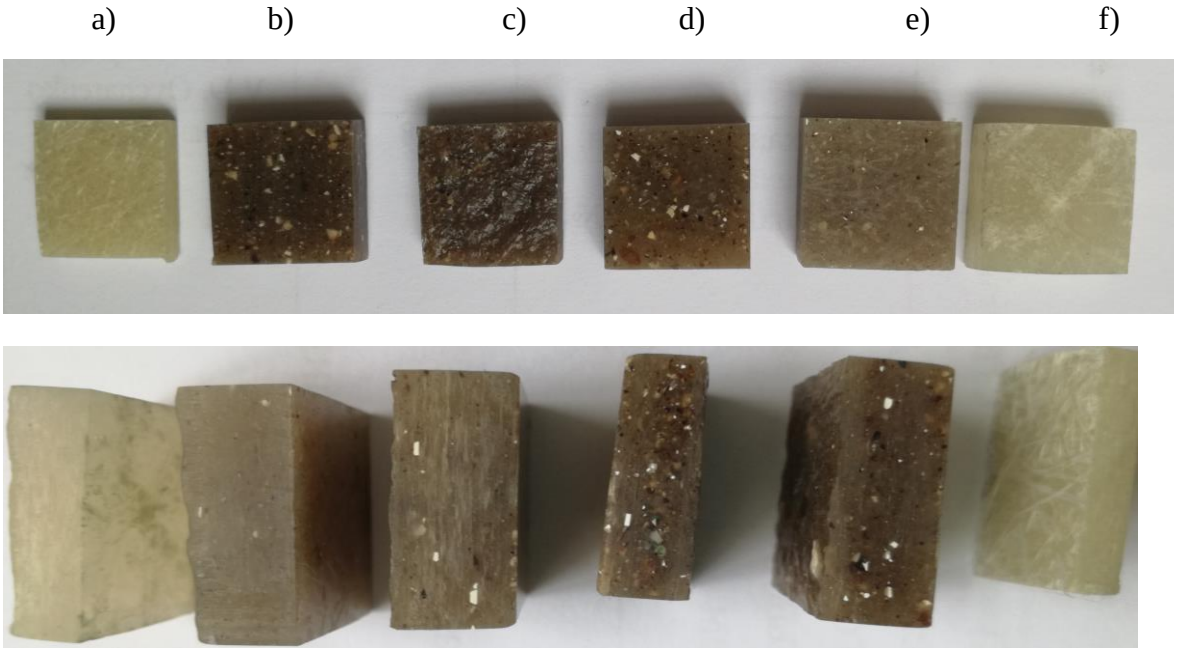
Rysunek 5.91. Złomy próbek z 20% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm (LR20.3 i WP20.3), wykonanych za pomocą: a) laminowania ręcznego, b) metody worka próżniowego

Na rysunku 5.91 przedstawiono przykładowe złomy próbek z kompozytu o zawartości 20% recyklat i wielkości granulatu ≤3,0 mm, wykonane metodą laminowania ręcznego i worka próżniowego. W obydwu przypadkach obrazy zniszczonych próbek są podobne, aczkolwiek w próbce z kompozytu wytworzonego metodą laminowania ręcznego, można zaobserwować niewielką ilość wydłużonych włókien. W obydwu przypadkach zniszczenie próbki przypomina obraz zniszczenia materiału kruchego. Obrazy próbek są zgodne z wynikami badań wytrzymałościowych materiałów kompozytowych.

Z przeprowadzonych badań wynika, że kompozyty o zawartości 20 i więcej % recyklatu, wytworzone metodą laminowania ręcznego wykazują nieznacznie wyższe właściwości od kompozytów wytworzonych metodą worka próżniowego, ponieważ w procesie wytwarzania kompozytu w metodzie worka próżniowego, żywica jest odsysana i przy dużej ilości recyklatu składniki kompozytu nie są dostatecznie powiązane.

Rysunek 5.92. Mikroskop optyczny Axiovert 25

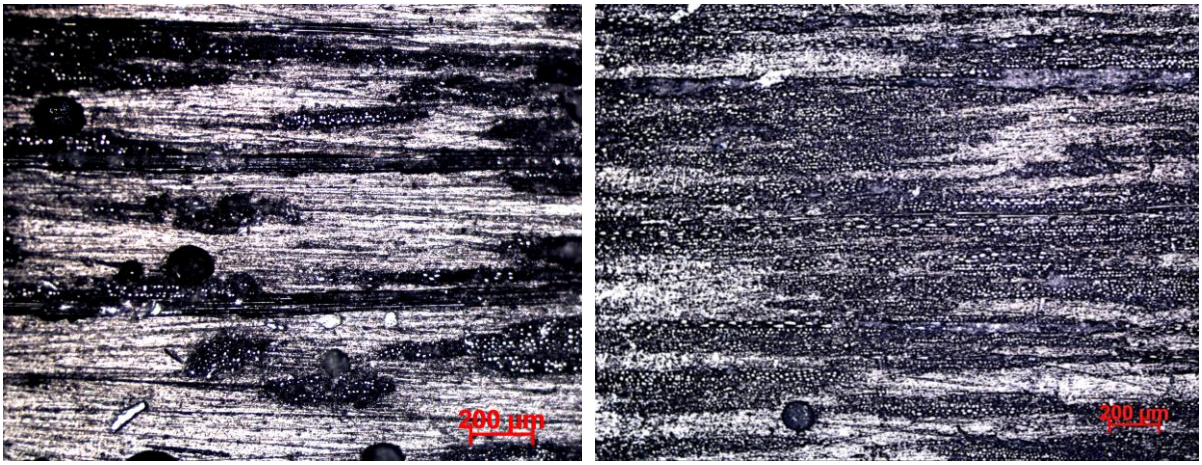
Do badania mikrostruktur kompozytów wykorzystano mikroskop optyczny Axiovert 25 z możliwością powiększenia od 50x do 500x (rys. 5.92). Celem zasadniczym badań mikrostruktur materiałów kompozytowych było określenie wpływu metody wytwarzania i zawartości recyklatu na mikrostrukturę a tym samym na właściwości mechaniczne. Badania przeprowadzono na wyciętych kawałkach próbach z każdego kompozytu. Powierzchnie przekrojów przygotowano z wykorzystaniem papierów ściernych o gradacji 320, 800 i 1200, a następnie wypolerowano diamentową zawiesiną polerską o ziarnie wielkości 3µm.



Rysunek 5.93. Próbki przygotowane do obserwacji na mikroskopie optycznym: a) LR0, b) LR10.1,2, c) LR10.3, d) WP10.3, e) WP10.1,2, f) WP0

Na rysunku 5.93 przedstawiono obrazy próbek z materiałów kompozytowych do obserwacji na mikroskopie optycznym. Obserwacji na mikroskopie stereoskopowym dokonano w celu zweryfikowania struktur otrzymanych kompozytów. Przygotowano do tego próbki, tak aby uwagę skupić na przekrojach materiałów. Istotnymi aspektami, podlegającymi ocenie oraz analizie była: ilość porów powietrza w kompozycie, adhezja. Ocena oraz analiza wyżej wymienionych elementów, pozwoli na potwierdzenie uzyskanych właściwości mechanicznych materiałów oraz powiązanie ich.

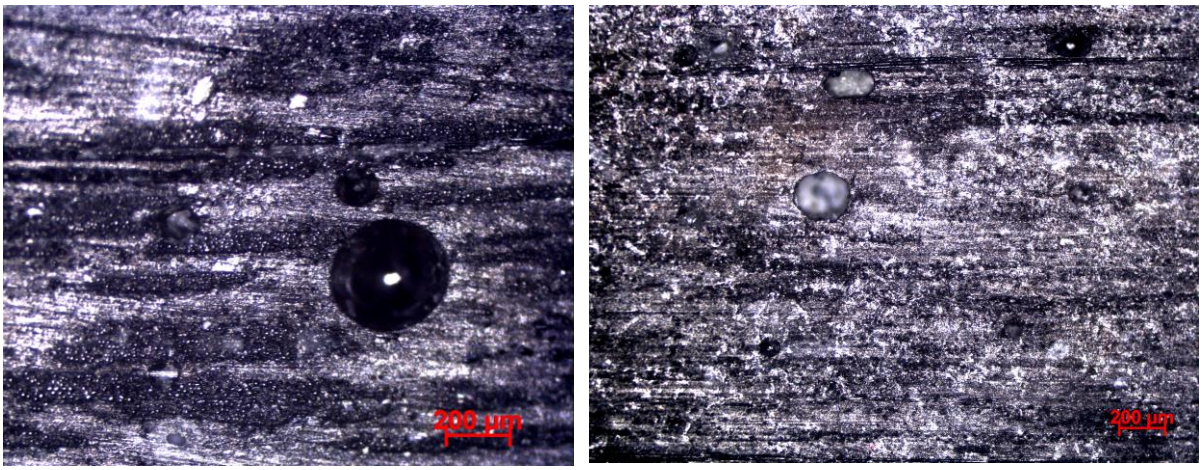
a) **b)**



Rysunek 5.94. Struktury materiału bez recyklatu wykonanego: a) metodą laminowania ręcznego - LR0, b) metodą worka próżniowego – WP0

Na rysunku 5.94 widoczne są zdjęcia struktur materiału bez recyklatu, wykonanego metodą laminowanie ręcznego (a), a także metodą worka próżniowego (b), przy 50x powiększeniu. W kompozycie wykonanym metodą laminowania ręcznego, zauważalna jest spora ilość porów powietrza, szczególnie przy zbrojeniu, w przypadku metody worka próżniowego tych porów jest mniej. Istotnym aspektem jest adhezja, pomiędzy żywicą, a włóknami. Przy kompozycie LR0, widoczna jest granica, pomiędzy włóknami, a żywicą, natomiast w WP0, granica ta jest praktycznie niezauważalna.

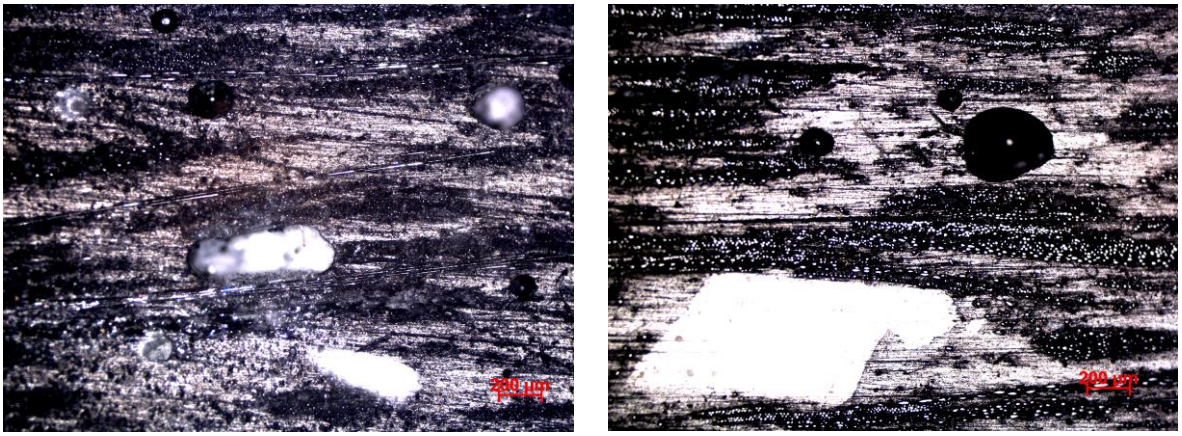
a) **b)**



Rysunek 5.95. Struktury materiału z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm wykonanego: a) metodą laminowania ręcznego – LR10.1,2, b) metodą worka próżniowego – WP10.1,2

Na podstawie uzyskanych obrazów struktur, dla kompozytu z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm, zauważalna jest różnica w strukturze, w stosunku do kompozytów bez recyklatu. W przypadku kompozytu LR10.1,2 widoczne są spore pory powietrza, a także granulki recyklatu w strukturze. Dla materiału WP10.1,2 adhezja pomiędzy żywicą z recyklatem oraz zbrojeniem jest większa, aczkolwiek widoczne są niewielkie pory powietrza. Porównując te materiały z kompozytem bazowym, zauważalny jest wpływ recyklatu na strukturę, pomiędzy kolejnymi warstwami zbrojenia.

a) **b)**



Rysunek 5.96. Struktury materiału z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją 3,0 mm wykonanego: a) metodą laminowania ręcznego, b) metodą worka próżniowego

Na rysunku 5.96 przedstawiono struktury materiału z 10% zawartością recyklatu, a także granulacją ≤3,0 mm, w 50x powiększeniu. Widoczne są znacznej wielkości granulaty recyklatu, które osłabiają wiązanie pomiędzy zbrojeniem, a żywicą, a tym samym pory powietrza powstające przy granicy ze zbrojeniem. Zauważalny tutaj jest znaczny wpływ recyklatu na adhezję.

Badania na mikroskopie optycznym dla materiałów kompozytowych bez recyklatu na rysunku 5.94, wykazały obecność mikrostruktury przełomu charakterystycznej dla złomu plastycznego.

Dla kompozytów o zawartości 10% recyklatu o wielkości granulatu 1,2 i 3 mm (rysunek 5.95 i 5.96), zaobserwowano obecność mikrostruktury przełomu charakterystycznej dla kruchych pęknięć powstających w różnych płaszczyznach. W przypadku zdjęć zamieszczonych na rysunku 5.96 a i b zauważyć można klasyczne kruche pękanie z charakterystycznym centrum makropęknięcia (obszarem przyłożenia inicjującego defektu próbki), od którego rozprzestrzenia się główny front pękania.

Badania mikrostruktury wykazały, że w zależności od zawartości recyklatu i wielkości granulatu strukturze kompozytów, charakteryzują się one odmiennymi mechanizmami kruchego pękania. W przypadku kompozytu o 10% zawartości recyklatu o wielkości granulatu 1,2 mm nie obserwuje się skupisk recyklatu mających wpływ na obniżenie właściwości mechanicznych kompozytu (rys. 5.95). W przypadku recyklatu o wielkości granulatu 3 mm (rys. 5.96), duże kawałki recyklatu mogą tworzyć obszary w których ilość recyklatu w objętości kompozytu ma zasadniczy wpływ na obniżenie właściwości mechanicznych materiału.

6. Podsumowanie i wnioski

Podsumowując całokształt rozważań zawartych w niniejszej rozprawie, należy jeszcze raz podkreślić, że głównym celem podjętych badań było określenie właściwości mechanicznych kompozytu warstwowego z recyklatem poliestrowo-szklanym. Celem szczegółowym było natomiast skonstruowanie paradygmatu technologii produkcji tego tworzywa i jego racjonalnego wykorzystania, a także przetwarzania go na pełnowartościowy produkt.

Studia teoretyczne i badania empiryczne umożliwiły sformułowanie wielu wniosków i propozycji, które w postaci tez, przypuszczeń i uogólniających stwierdzeń zawarto w poszczególnych częściach rozprawy. Warto dokonać pewnej syntezy wyników przeprowadzonych badań, która mogłaby stanowić dobrą podstawę prowadzenia dalszych studiów, zmierzających w kierunku optymalizacji procesu przetwarzania, wykorzystania odpadu poliestrowo-szklanego.

W całym procesie badawczym, którego celem była weryfikacja hipotezy roboczej, zakładającej, iż kompozyt warstwowy z recyklatem poliestrowo-szklanym ma właściwości mechaniczne – odpowiednie – dla pełnowartościowego produktu i że można go stosować w przemyśle. Teraz wypada się zastanowić, czy zasadniczy – sformułowany we wprowadzeniu – cel został osiągnięty. Należy uznać, że przedstawione w tej rozprawie wyniki badań dają odpowiedzi na pytania uściślające hipotezę główną.

Dyskusję nad efektami badań, należałoby rozpocząć od sformułowania tezy, że w prowadzonych badaniach poszukiwano odpowiedzi na pytania, czy kompozyt warstwowy z recyklatem poliestrowo-szklanym ma wartość użytkową, i czy ów kompozyt można produkować masowo oraz efektywnie i zyskownie. Próbowano też dowieść, że wskutek recyklingu odpadu z tworzyw sztucznych i wytwarzania z nich rzeczonego kompozytu, można usuwać zanieczyszczenia chemiczne zagrażające zdrowiu i życiu wszystkich żywych organizmów. Ponieważ szczegółowe dane empiryczne przedstawiono w poszczególnych

fragmentach rozprawy, dlatego w dalszym jej ciągu sformułowano następujące tezy i konkluzje.

Z analizy danych uzyskanych za pomocą statycznej próby rozciągania, wynika, że ze wzrostem zawartości recyklatu w kompozycie następuje średnie obniżenie jego właściwości wytrzymałościowych i plastycznych. W przypadku statycznej próby rozciągania kompozytów wykonanych metodą laminowania ręcznego, zaobserwowano obniżenie wytrzymałości na rozciąganie o 25, 60 i 80 % odpowiednio dla materiałów z dodatkiem 10, 20 i 30 % wag. recyklatu w porównaniu do kompozytu bez recyklatu. Wydłużenie względne uległo obniżeniu o 10, 30 i 60 %. Także wartość modułu sprężystości uległa obniżeniu o 5, 40 i 50 % odpowiednio dla kompozytów z dodatkiem 10, 20 i 30 % wag. recyklatu w stosunku do kompozytu bez recyklatu niezależnie od wielkości granulatu (w zakresie badanym od ≤1,2 mm do ≤3,0 mm).

Pogłębiona analiza materiałów z badań, pozwala stwierdzić, że zawartość recyklatu w kompozycie w ilości nieprzekraczającej 15% wagowo powoduje obniżenie właściwości wytrzymałościowych kompozytu nie przekraczających 30%. Ponadto zaobserwowano, że wartości badanych właściwości są praktycznie proporcjonalne do udziału recyklatu w osnowie polimerowej.

Opierając się na danych empirycznych, można zauważyć zbieżne wartości granicy plastyczności badanych kompozytów, w zależności od zawartości recyklatu, wielkości granulatu oraz technologii jego wytwarzania. Widoczne są podobne tendencje granicy plastyczności, jak w przypadku odkształcenia plastycznego. Dla metody worka próżniowego, wartości granicy plastyczności kompozytów są wyższe, od granic plastyczności kompozytów metodą laminowania ręcznego przy 10% zawartości recyklatu niezależnie od wielkości granulatu. Większa ilość recyklatu (20%) i znacznie zwiększony rozmiar granulatu powoduje, że metodą laminowania ręcznego uzyskuje się kompozyt o większej wytrzymałości aniżeli metodą worka próżniowego (chociaż w obydwu przypadkach są to niskie wartości). Materiały wykonane metodą worka próżniowego, przez większą procentową zawartość zbrojenia w kompozycie wykazują lepsze właściwości wytrzymałościowe: wyższą granicę plastyczności, a także odkształcenie. Bezsprzecznie wykorzystanie entropii metrycznej w badaniach mechanicznych kompozytów, pozwala na uzyskanie spójnych zależności.

Na podstawie wyników badań udarności kompozytów uzyskanych metodą laminowania ręcznego i worka próżniowego, można skonstatować, że zależna ona jest głównie od zawartości recyklatu i nieznacznie od wielkości granulatu recyklatu oraz technologii jego wytwarzania. Każdy dodatek recyklatu powoduje obniżenie udarności kompozytu w stosunku do kompozytu

bez recyklatu. Jednakże materiały kompozytowe bez recyklatu, wytworzone metodą worka próżniowego wykazują wyższą udarność od materiałów uzyskanych metodą ręczną. Ponadto 10% zawartość recyklatu w kompozycie wytworzonym metodą worka próżniowego powoduje wyższą udarność kompozytu aniżeli kompozytu wytworzonego metodą laminowania ręcznego. Natomiast 20% zawartość recyklatu w kompozycie odwraca te relacje, kompozyt wytworzony metodą worka próżniowego wykazuje mniejszą (nieznacznie) udarność od kompozytu wytworzonego metodą laminowania ręcznego. Potwierdza się więc sytuacja jaka miała miejsce w przypadku wytrzymałości statycznej badanych materiałów.

Dane uzyskane z analizy kinetyki zniszczeń dla materiałów wykonanych metodą laminowania ręcznego i worka próżniowego (przy tej samej zawartości recyklatu) pokazują, że maksymalna siła niezbędna do zniszczenia próbki w przypadku metody worka próżniowego była nieznacznie większa od próbki wykonanej metodą laminowania ręcznego. Przeprowadzone badania kompozytów wykazały, że wartości siły maksymalnej, opisującej pole pracy stanu sprężystego, są wyższe dla materiałów wykonanych metodą worka próżniowego.

Analiza wyników badań twardości, pozwoliła dostrzec spadek twardości dla materiałów z 10% zawartością recyklatu o około 13%, dla granulacji 1,2 mm. Dla tej samej zawartości procentowej, ale granulacji 3,0 mm, uzyskano $\Delta HB\sim$ - 17%. W przypadku kompozytów o 20% zawartości recyklatu, stwierdzono spadek o około 40%. Obniżenie twardości kompozytu ze wzrostem zawartości recyklatu spowodowane jest zmniejszeniem ilości zbrojenia w materiale, a także zaburzeniem poprzez recyklat adhezji komponentów (czyli składników tworzących kompozyt).

Z analizy procesu starzenia kompozytów, wynika, że wzrost zawartości recyklatu w kompozycie do 10% nieznacznie wpływa na obniżenie jego wytrzymałości na rozciąganie. Natomiast w przypadku materiałów o większej zawartości recyklatu (20÷30%) poddanych działaniu środowiska korozyjnego (3% r.w. NaCl) obserwuje się wyraźne obniżenie właściwości wytrzymałościowych kompozytu. Również wielkość granulatu raczej nie ma wpływu na obniżenie właściwości wytrzymałościowych kompozytu o zawartości do 10% recyklatu. Dla materiałów, z zawartością 20%, a zwłaszcza 30% recyklatu, występuje znaczne obniżenie wytrzymałości na rozciąganie ze wzrostem zawartości recyklatu oraz czasem działania ekspozycji korozyjnej. Powodem tego, może być to, że przy większej zawartości recyklatu, adhezja jest mniejsza. Powstaje znacznie więcej porów, co jednocześnie pozwala na głębsze wnikanie cząsteczek wody, a tym samym przyspiesza proces starzenia tych materiałów. W każdym przypadku czas ekspozycji korozyjnej ujemnie wpływa na właściwości

wytrzymałościowe badanych kompozytów. Wzrost chłonności uzyskuje się wraz ze wzrostem zawartości recyklatu i czasem działania czynnika korozyjnego. Kompozyty o większej zawartości recyklatu i większej granulacji posiadają większą ilość porów, co ułatwia wnikanie roztworu w głąb materiału.

Obserwacja na mikroskopie stereoskopowym złomów próbek po statycznej próbie rozciągania, pozwoliła stwierdzić, że technologia wytwarzania ma wpływ na charakter zniszczenia. Metoda worka próżniowego pozwala na uzyskanie materiałów o większej plastyczności, poprzez odsączenie nadmiaru żywicy, zwiększając tym samym zawartość zbrojenia w kompozycie. Im więcej recyklatu poliestrowo-szklanego w kompozycie, tym inny jest charakter zniszczenia. Przy materiałach z 20% zawartością recyklatu, nie obserwuje się różnicy pomiędzy zastosowaną technologią. Kompozyty te charakteryzują się kruchym rozwarstwieniem, w odróżnieniu do materiałów z 10% zawartością recyklatu, co widoczne jest w wynikach badań statycznej próby rozciągania.

Badania mikrostruktur kompozytów dowodzą, że istnieje różny mechanizm niszczenia materiału, w zależności od zawartości recyklatu i wielkości granulatu. W przypadku kompozytu o 10% zawartości recyklatu i wielkości granulatu 1,2 mm nie obserwuje się skupisk recyklatu mających wpływ na obniżenie właściwości mechanicznych kompozytu. W przypadku recyklatu o wielkości granulatu 3 mm, duże kawałki recyklatu mogą tworzyć obszary w których ilość recyklatu w objętości kompozytu ma zasadniczy wpływ na obniżenie jego właściwości mechanicznych.

Przeprowadzone badania empiryczne i uzyskane wyniki, pozwalają stwierdzić, że kompozyt warstwowy z recyklatem poliestrowo-szklanym ma wartość użytkową. W zależności od zawartości procentowej recyklatu i wielkości granulatu, z powodzeniem może być stosowany na różnego rodzaju konstrukcje, takie jak:

1) kadłuby jednostek pływających (m.in. statków, jachtów, łodzi itp.),
2) nadbudówki jednostek pływających, motorówki, kajaki, rowery wodne itp.,
3) części karoserii samochodów,
4) elementy codziennego użytku: meble, donice, parapety itp.
5) dodatek do materiałów budowlanych oraz drogowych.

Wnioski końcowe

Przeprowadzone badania, otrzymane wyniki i ich analiza pozwalają sformułować następujące wnioski:

1. Są duże możliwości pełnego zagospodarowania odpadów poliestrowo-szklanych eliminujących zanieczyszczenie oraz ograniczających ilości tych odpadów i ich destrukcyjny wpływ na środowisko naturalne.
2. Przetworzone odpady poliestrowo-szklane mogą być całkowicie wykorzystane do wytwarzania nowych materiałów konstrukcyjnych.
3. Zawartość recyklatu poliestrowo-szklanego w kompozycie wywiera wpływ na jego właściwości mechaniczne i warunkuje jego zastosowanie na elementy konstrukcyjne.
4. Zawartość recyklatu do 15% w kompozycie, pozwala go stosować w konstrukcjach poddanych dużym obciążeniom.
5. Materiały kompozytowe wytwarzane metodą worka próżniowego zawierające do 15 % recyklatu, wykazują wyższe właściwości mechaniczne od materiałów o podobnej zawartości recyklatu, ale uzyskiwanych metodą laminowania ręcznego.
6. Zastosowanie metody entropii metrycznej Kolmogorova - Sinaia pozwoliło na określenie granicy plastyczności kompozytów.

Dalsze kierunki badań

Dotychczasowe badania nad kompozytem warstwowym z recyklatem poliestrowo-szklanym pozwalają określić kierunki dalszych badań, które pozwolą pogłębić wiedzę o nich oraz zweryfikować już uzyskany rezultaty z badań. Należy sądzić, że jest potrzeba:

- Opracowania technologii wytwarzania kompozytów o zawartości powyżej 20% recyklatu metodą worka próżniowego;
- Określenia stałych materiałowych kompozytów o różnej zawartości recyklatu poliestrowo-szklanym, celem przeprowadzenia obliczeń numerycznych modeli różnego typu konstrukcji;
- Określenia wpływu recyklatu na adhezję i proces sieciowania kompozytu;
- Prowadzenia badań zmęczeniowych celem określenia odporności kompozytu warstwowego z recyklatem poliestrowo-szklanym na obciążenia cykliczne.

Należy sądzić, że zawarte w niniejszej rozprawie treści uważnym Czytelnikom pozwolą dostrzec nie tylko złożoność problematyki kompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym (tj. przetwarzania odpadu poliestrowo-szklanego, wytwarzania kompozytu, ewaluacji właściwości mechanicznych kompozytu, zastosowania go w przemyśle), ale dadzą asumpt do myślenia, dyskursu twórczego, działania kreatywnego i do prowadzenia badań nad tymi kompozytami.

Bibliografia

[1] W. Królikowski, Polimerowe kompozyty konstrukcyjne, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2017.

[2] M. Jastrzębska, „Effect of nanofiller NanoBent® ZW1 on mechanical properties of composites containing glass reinforced polyester waste," *Kompozyty,* tom 2, pp. 111-113, 2011.

[3] M. Jastrzębska, „Problematyka gospodarki odpadami poliestrowo-szklanymi," *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni,* nr 93, pp. 129-133, 2016.

[4] S. Pickering, R. Kelly, J. Kennerley i C. Rudd, „Fluidized-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites," *Composites Science and Technology,* tom 60, nr 4, pp. 509-523, 2000.

[5] E. Kowalska, Z. Wielgosz i T. Bartczak, „Utylizacja odpadów laminatów poliestrowo-szklanych," *Polimery,* tom 47, nr 2, pp. 110-116, 2002.

[6] S. Pickering, „Recycling technologies for thermoset composite materials—current status," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* nr 37, pp. 1206-1215, 2006.

[7] M. Bignozzi, A. Saccani i F. Sandrolini, „New polymer mortars containing polymeric wastes," *Composites part A: applied science and manufacturing,* nr 31, pp. 97-106, 2000.

[8] D. Vieira, R. Vieira i M. Chang Chain, „Strategy and management for the recycling of carbon fiber-reinforced polymers (CFRPs) in the aircraft industry: a critical review," *International Journal of Sustainable Development & World Ecology,* pp. 214-223, 2017.

[9] R. Jeziórska, B. Świerz-Motysia i A. Szadkowska, „Modyfikatory do recyklingu tworzyw polimerowych: otrzymywanie, właściwości i zastosowanie," *Polimery,* pp. 748-756, 2010.

[10] M. Rutecka, M. Kozioł, J. Myalski i J. Śleziona, „Wykorzystanie odpadów kompozytowych jako wypełniacza osnowy polimerowej w materiałach kompozytowych," *KOMPOZYTY (COMPOSITES),* tom 5, nr 2, pp. 68-73, 2002.

[11] O. C. F. S.A., „Firmowy materiał informacyjny," 2018.

[12] P. Hopewell, R. Dvorak i E. Kosior, „Plastics recycling: challenges and opportunities," *Philosophical transactions of the Royal Society,* tom 364, nr 1526, pp. 2115-2126, 2009.

[13] R. Dvorak, E. Kosior i P. Hopewell, „Plastics recycling: challenges and opportunities," *Philosophical transactions of the Royal Society,* pp. 2115-2126, 2009.

[14] UE, „Zielona Księga w sprawie europejskiej strategii dotyczącej odpadów z tworzyw sztucznych w środowisku," UE, Bruksela, 2013.

[15] K. Panasiuk, „Analysis of technologies for producing composites with polyester-glass recyclate," *Scientific Journal of Polish Naval Academy,* pp. 63-73, 09 2018.

[16] I. Hyla i J. Śleziona, Kompozyty. Elementy mechaniki i projektowania, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2004.

[17] S. Ochelski, Metody doświadczalne mechaniki kompozytów konstrukcyjnych, Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2018.

[18] A. Boczkowska, J. Kapuściński, Z. Lindemann, D. Witemberg-Perzyk i S. Wojciechowski, Kompozyty, Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2005.

[19] A. Boczkowska i G. Krzesiński, Kompozyty i techniki ich wytwarzania, Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2016.

[20] G. Ryzińska, Zjawisko pękania w procesie wyciskania metalowych kompozytów warstwowych, Rzeszów: Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 2009.

[21] F. Li, Z. Gao, L. Li i Y. Chen, „Microstructural study of MMC layers produced by combining wire and coaxial WC powder feeding in laser direct metal deposition," *Optics & Laser Technology,* tom 3, nr 77, pp. 134-143, 2016.

[22] S. Thandalam, S. Ramanathan i S. Sundarrajan, „Synthesis, microstructural and mechanical properties of ex situ zircon particles (ZrSiO4) reinforced metal matrix composites (MMCs): A review.," *Journal of Materials Research and Technology,* nr 3, pp. 333-347, 2015.

[23] K. Braszczyńska-Malik, Z. Pędzich, K. Pietrzak, Z. Rosłaniec, T. Sterzyński i M. Szweycer, „Problemy terminologii w kompozytach i wyrobach kompozytowych," *Kompozyty (Composites),* tom 5, nr 1, pp. 19-24, 2005.

[24] R. Bielawski, Rozprawa doktorska: Badanie i modelowanie połączeń nitowych w lotniczych strukturach kompozytowych, Warszawa: Politechnika Warszawska, 2016.

[25] P. Tryzna, „Kompozyty wokół nas," Baltazar Kompozyty, 30 Czerwiec 2014. [Online]. Available: https://www.baltazarkompozyty.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=222&catid=39&Itemid=215. [Data uzyskania dostępu: 28 01 2019].

[26] T. P. Group, „Pręty zbrojeniowe żebrowane kompozytowe z włókna szklanego - opis, właściwości - Trokotex," TROKOTEX Polymer Group, 2017. [Online]. Available: https://www.pretyzkompozytow.pl/oferta/prety-kompozytowe/opis-i-wlasciwosci.html. [Data uzyskania dostępu: 30 01 2019].

[27] K. PR, „Toyota rozpoczęła sprzedaż nowatorskiego jachtu Ponam - 28V," NEWSERIA, 31 10 2016. [Online]. Available: https://lifestyle.newseria.pl/komunikaty_pr/motoryzacja/toyota_rozpoczela,b1598352689. [Data uzyskania dostępu: 30 01 2019].

[28] W. k. k. A. Papiorek, „Produkcja. Wytwórnia konstrukcji kompozytowych. Andrzej Papiorek," Wytwórnia konstrukcji kompozytowych. Andrzej Papiorek, 2018. [Online]. Available: http://papiorek.com.pl/pl/production. [Data uzyskania dostępu: 31 01 2019].

[29] A. Strożek, „Stratiforme Polska: Kompozyty dla kolejnictwa, lotnictwa i wojska," Polski przemysł, 27 05 2015. [Online]. Available: https://polskiprzemysl.com.pl/przemysl-kolejowy/kompozyty-dla-kolejnictwa/. [Data uzyskania dostępu: 27 01 2018].

[30] Termotech, „Preizolowany syster rur Termotech z tworzyw sztucznych - budowa," Termotech, 2019. [Online]. Available: http://termotech.info.pl/. [Data uzyskania dostępu: 28 01 2019].

[31] D. Żuchowska, Polimery konstrukcyjne: Wprowadzenie do technologii i stosowania., Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2000.

[32] P. Penczek, Z. Kłosowska-Wołkowicz i W. Królikowski, Nienasycone żywice poliestrowe, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2011.

[33] S. Garoushi, P. Vallittu, D. Watts i L. Lassila, „Effect of nanofiller fractions and temperature on polymerization shrinkage on glass fiber reinforcedfilling material," *Dental materials,* nr 24, pp. 606-610, 2008.

[34] K. Ahmed, S. Khalid, V. Mallinatha i S. Kumar, „Dry sliding wear behavior of SiC/Al2O3 filled jute/epoxy composites," *Materials and Design,* nr 36, pp. 306-315, 2012.

[35] S. Basavarajappa i S. Ellangovan, „Dry sliding wear characteristics of glass–epoxy composite filled with silicon carbide and graphite particles," *Wear,* nr 296, pp. 491-496, 2012.

[36] B. Suresha, B. Ramesh, K. Subbaya, B. Kumar i G. Chandramohan, „Influence of graphite filler on two-body abrasive wear behaviour of carbon fabric reinforced epoxy composites," *Materials and Design,* nr 31, pp. 1833-1841, 2010.

[37] S. Tang, J. Deng, W. Liu i K. Yang, „Mechanical and ablation properties of 2D-carbon/carbon composites pre-infiltrated with a SiC filler," *Carbon,* nr 44, pp. 2877-2882, 2016.

[38] G. Songa, Y. Zhoua i S. Kang, „Experimental description ofthermomechanical properties ofcarbon fiberreinforced TiC matrix composites," *Materials and Design,* nr 24, pp. 639-646, 2003.

[39] A. Komorek, P. Prybyłek, W. Kucharczyk i A. Krzyżak, „Wpływ napełniaczy ziarnistych na właściwości termoochronneiwytrzymałościowe polimerowych kompozytów aramidowych do zastosowań w konstrukcjach lotniczych," *Logistyka,* nr 3, pp. 3030-3039, 2014.

[40] A. Bahramian i M. Kokabi, „Ablation mechanism of polymer layered silicate nanocomposite heat shield," *Journal of Hazardous Materials,* nr 166, pp. 445-454, 2009.

[41] W. Kucharczyk, P. Przybyłek i T. Opara, „Investigation of the thermal protection ablative properties of thermosetting composites with powder fillers: the corundum Al2O3 and the Carbon Powder C.," *Polish Journal of Chemical Technology,* tom 15, nr 4, pp. 49-53, 2013.

[42] W. Kucharczyk, „Ablative and abrasive wear of phenolic-formaldehyde glass laminates with powder fillers.," *Eksploatacja i Niezawodnosc –Maintenance and Reliability,* tom 14, nr 1, pp. 12-18, 2012.

[43] Y. A. Kadykova, U. Artmenko, V. O. i A. Leont'ev, „Physi-comechanical reaction in polymer composite materials made from car-bon, glass, and basalt fibres," *Fibre Chemistry,* tom 35, nr 6, pp. 455-457, 2003.

[44] P. MAYER i J. Kaczmar, „Właściwości i zastosowania włókien węglowych i szklanych," *Tworzywa Sztuczne i Chemia,* nr 6, pp. 52-56, 2008.

[45] D. Żuchowska, Polimery konstrukcyjne, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo Techniczne, 1995.

[46] H. Dąbrowski, Wytrzymałość polimerowych kompozytów włóknistych, Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2002.

[47] H. Leda, „Szklane czy węglowe włókna w kompozytach polimerowych," *Kompozyty,* nr 3, 2003.

[48] W. Królikowski, Tworzywa wzmocnione i włókna wzmacniające, Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1988.

[49] K. S.A., „Mata emulsyjna konstrukcyjna, Krosglass S.A.," 2016. [Online]. Available: http://www.krosglass.pl/mata-emulsyjna-konstrukcyjna.html. [Data uzyskania dostępu: 25 01 2019].

[50] P. Wambua, J. Ivens i I. Verpoest, „Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastic," *Composite Science and Technology,* nr 63, pp. 1259-1264, 2003.

[51] G. Jannerfeldt, R. Tornqvist, N. Rambert, L. Boogh i J. Manson, „Matrix Modification for Improved Reinforcement Effectiveness in Poly-propylene/Glass Fibre Composites," *Applied Composite Materials,* nr 8, pp. 327-341, 2001.

[52] Wikipedia, „Trałowce projektu 207," 31 12 2018. [Online]. Available: https://pl.wikipedia.org/wiki/Tra%C5%82owce_projektu_207. [Data uzyskania dostępu: 25 01 2019].

[53] J. Noistering, „Carbon fibre composites as stay cables for bridges," *Applied composites materials,* nr 7, pp. 139-150, 2000.

[54] K. Perepelkin, „Polymeric fibre composite, basic types, principles of manufacture and properties. Part 2. Fabrication and properties of polymer composite materials," *Fibre Chemistry,* tom 37, nr 5, pp. 381-400, 2005.

[55] M. Kim, D. Sung, K. Kong, N. Kim, B. Kim i H. Park, „Characterization of resistive heating and thermoelectric behavior of discontinuous carbon fiber-epoxy composites," *Composites Part B: Engineering,* nr 4, pp. 37-44, 2016.

[56] K. Saranya, A. Subramania, N. Sivasankar i S. Mallick, „Electrospun TiC embedded CNFs as a low cost platinum-free counter electrode for dye-sensitized solar cell," *Mater Res Bull,* tom 3, nr 75, pp. 83-90, 2016.

[57] L. Kobets i I. Deev, „Carbon fibres: structure and mechanical properties," *Composites Science and Technology,* nr 57, pp. 1571-1580, 1997.

[58] J. Zawora, Podstawy technologiczne wielokryterialnej optymalizacji procesów toczenia złożonych powierzchni narzędziami punktowymi, Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2013.

[59] W. Przygocki i A. Włochowicz, Fulereny i nanorurki, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2001.

[60] M. Peter i A. Sherwood, „Surface analysis of carbon and carbon fibres for composites," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,* nr 81, pp. 319-342, 1996.

[61] M. -. S. modelarski, „ROWING WĘGLOWY 1600 TEX (CENA ZA 1 MB) I GAT.," Modelemax - Sklep modelarski, 2019. [Online]. Available: https://modelemax.pl/pl/weglowe/15814-rowing-weglowy-1600-tex-cena-za-1-mb-i-gat-.html. [Data uzyskania dostępu: 20 01 2019].

[62] P. Composites, „Klasyczne tkaniny węglowe - Primson Composites," Primson Composites, 2019. [Online]. Available: http://primson-composites.pl/tkaniny/weglowe/klasyczne/. [Data uzyskania dostępu: 15 01 2019].

[63] Forbes.pl, „CRRC zaprezentowało nowoczesny pociąg metra Cetrovo - Forbes.pl," CRRC, 2019. [Online]. Available: https://www.forbes.pl/transport-i-logistyka/crrc-zaprezentowalo-nowoczesny-pociag-metra-cetrovo/vbztj3y. [Data uzyskania dostępu: 25 01 2019].

[64] R. Yahaya, S. Sapuan, M. Jawaid, Z. Leman i E. Zainudin, „Measurement of ballistic impact properties of woven kenaf–aramid hybrid composites," *Measurement,* tom 1, nr 77, pp. 335-343, 2016.

[65] W. Tech, „Kevlar - jeden z najmocniejszych materiałów świata. Nawet nie wiesz, co można z niego zrobić - WP Tech," 31 08 2015. [Online]. Available: https://tech.wp.pl/kevlar-jeden-z-najmocniejszych-materialow-swiata-nawet-nie-wiesz-co-mozna-z-niego-zrobic-6046193463542913a. [Data uzyskania dostępu: 20 01 2019].

[66] G. Wróbel, Ł. Wierzbicki i S. M., „12th International Scientific Conference: Achievements in Mechanical & Materials Engineering," Gliwice, 2003.

[67] T. Broniewski, A. Iwasiewicz, J. Kapko i Płaczek, Metody badań i oceny własności tworzyw sztucznych, Warszawa: WNT, 1970.

[68] K. Imielińska i R. Wojtyra, „Wpływ absorpcji wody na własności laminatów winyloestrowych wzmocnionych włóknem aramidowym i szklanym," *Kompozyty (Composites),* pp. 192-197, 2003.

[69] M. Landowski, Wpływ budowy złożonych warstw powierzchniowych i nanowarstw na trwałość kompozytów poliestrowo - szklanych w środkowisku wodnym, Gdańsk: Praca doktorska : Politechnika Gdańska, 2014.

[70] S. Pavlidou i C. Papaspyrides, „The effect of hygrothermal history on water sorption and interlaminar shear strength of glass/polyester composites with different interfacial strength.," *Composites Part A: applied science and manufacturing,* pp. 1117-1124, 2003.

[71] R. Newman, „Auto-accelerative water damage in an epoxy composite reinforced with plain-weave flax fabric," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* pp. 1615-1620, 2009.

[72] M. Landowski, „Zjawisko osmozy w systemach laminatów jednostek pływających - stanowisko badawcze," w *Współczene Technologie i Konwersja Energii*, Gdańsk, 2010.

[73] *Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego Rady Europejskiej, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego, Komitetu Regionów i Europejskiego Banku Inwestycyjnego, 2017.*

[74] *Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego Rady Europejskiej, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, 2017.*

[75] *Communication from the Commission to The European Parliament, The council, The European Economic and Social Committee of The Regions,* 2017.

[76] *Communication from the Commission to The European Parliament, The council, The European Economic and Social Committee of The Regions, 2018.*

[77] J. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan i K. Law, „Plastic waste inputs from land into the ocean," *Science,* tom 347, nr 6223, pp. 768-771, 13 Luty 2015.

[78] D. Naukowy, „Naukowcy biją na alarm. Ilość śmieci w oceanach podwoi się," 12 12 2016. [Online]. Available: https://dzienniknaukowy.pl/planeta/naukowcy-bija-na-alarm-ilosc-smieci-w-oceanach-podwoi-sie. [Data uzyskania dostępu: 30 01 2019].

[79] E. Commission, „JRC Technical Report - Harm caused by Marine Litter," Publications Office of the European Union, Luxembourg:, 2016.

[80] M. Strzałkowski, „Plastikowe morze problemów – odpady z tworzyw sztucznych w środowisku morskim," 07 12 2017. [Online]. Available: https://www.euractiv.pl/section/energia-i-srodowisko/news/plastikowe-morze-problemow-odpady-tworzyw-sztucznych-srodowisku-morskim/. [Data uzyskania dostępu: 30 01 2019].

[81] C. Rosik-Dulewska, „Aktualny stan gospodarki odpadami i perspektywy zmian," w *Polska Inżynieria Środowiska Pięć Lat Po Wstąpieniu Do Unii Europejskiej*, tom 3, Lublin, Polska Akademia Nauk, Komitet Inżynierii Środowiska, 2009, pp. 93-102.

[82] sailforum.pl, „Utylizacja jachtu, a przepisy i ochrona przyrody," [Online]. Available: https://www.sailforum.pl/viewtopic.php?p=250680. [Data uzyskania dostępu: 31 01 2019].

[83] Z. Tartakowski i A. Błędzki, „Maszyny i urządzenia w procesie recyklingu," w *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN S.A., 2011.

[84] A. Błędzki, Recykling materiałów polimerowych, Warszawa: WNT\, 1997.

[85] P. Przedsiębiorcy, „Proces recyklingu - W jaki sposób można segregować odpady? - Poradnik przedsiębiorcy," 01 10 2018. [Online]. Available: https://poradnikprzedsiebiorcy.pl/-czym-jest-recykling. [Data uzyskania dostępu: 31 01 2019].

[86] K. Panda, R. Singh i D. Mishra, „Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* tom 14, nr 1, pp. 233-248, 2010.

[87] A. Mianowski i J. Walendziewski, „Odzysk energetyczny," w *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN S.A., 2011.

[88] A. Sobolewski, R. Wasilewski i S. Stelmach, „Wykorzystanie stałych paliw wtórnych w energetyce," *Polityka Energetyczna,* nr 10, p. 379–389, 2007.

[89] G. Wielgosinski, „Przegląd technologii termicznego przekształcania odpadów," *Nowa Energia,* nr 1, pp. 55-67, 2011.

[90] G. Wielgosiński, „Wybór technologii termicznego przekształcania odpadów komunalnych," *Nowa Energia,* nr 1, pp. 66-79, 2012.

[91] A. Sorek, M. Borecki i P. Ostrowska-Popielska, „Wybrane odpady z tworzyw sztucznych, jako źródło paliw alternatywnych w przemyśle metalurgicznym," *Prace IMŻ,* tom 4, pp. 47-57, 2012.

[92] A. Migdał, J. Kijeński, A. Kawalec, A. Kędziora, P. Rejewski i E. Śmigiera, „Odzysk energetyczny materiałów odpadowych z tworzyw sztucznych," *CHEMIK*, tom 12, nr 68, pp. 1056-1064, 2014.

[93] R. Wasielewski i S. Stelmach, „Technologie termochemicznej konwersji zużytych opon samochodowych," w *Innowacyjne i przyjazne dla środowiska systemy przeróbcze surowców mineralnych dla zrównoważonego rozwoju*, Gliwice, KOMAG, 2009.

[94] S. E. Odnawialnej, „Energia z odpadów," [Online]. Available: http://seo.org.pl/energia-z-odpadow/. [Data uzyskania dostępu: 31 01 2019].

[95] T. Spychaj, „Recykling surowcowy," w *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN S.A., 2011.

[96] T. Spychaj, M. Kacperski i A. Kozłowska, „Condesation and addition thermoplastic elastomers: recycling aspects," w *Handbook of Thermoplastic Polymers*, Weinheim, Wiley-VCH, 2005.

[97] R. Scheirs, „Recycling of polyurethans," w *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*, Chichester, J. Wiley & Sons, 1998.

[98] R. Scheirs, „Recycling of PET," w *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*, Chichester, J. Wiley & Sons, 1998.

[99] A. Kurcek, „Biodegradacja, Biotechnologia," 18 09 2011. [Online]. Available: http://www.e-biotechnologia.pl/Artykuly/Biodegradacja/. [Data uzyskania dostępu: 21 01 2018].

[100] J. Polaczek, Z. Machowska i Z. Wilgosz, „„Recykling Tworzyw Sztucznych"," Wrocław, 1998.

[101] T. Zieliński, „Spieniony polistyren modyfikatorem właściwości substancji bitumicznych," *Tworzywa sztuczne i chemia,* nr 1, pp. 32-35, 2003.

[102] R. Jeziórska, „Recykling materiałowy," w *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011.

[103] F. Awaja i D. Pavel, „Recycling of PET, A review," *European Polymer Journal,* nr 41, pp. 1453-1477, 2005.

[104] F. Welle, „Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview," *Resources, Conservation and Recycling,* nr 55, pp. 865-875, 2011.

[105] E. Siedlecka, „Wykład 4 - Recykling tworzyw sztucznych," 03 2017. [Online]. Available: http://pke.gdansk.pl/wp-content/uploads/2017/03/Wyk%C5%82ad-4-recykling-tworzyw-sztucznych.pdf. [Data uzyskania dostępu: 31 01 2019].

[106] P.-S. MAJCHER, „Linia do granulacji tworzyw PSMG110," 2018. [Online]. Available: http://www.pol-service.pl/zl11036-linia-do-granulacji/. [Data uzyskania dostępu: 31 01 2019].

[107] M. Xanthos, Reactive extrusion, New York: Oxford University Press, 1992.

[108] R. Jeziórska i Z. Wielgosz, „Wytłaczanie reaktywne – nowoczesny kierunek inżynierii materiałowej," *Przemysł chemiczny,* tom 81, nr 12, pp. 785-791, 2002.

[109] E. Kowalska, „Nowe rozwiązania w recyklingu tworzyw sztucznych," *Przemysł chemiczny,* nr 81, pp. 171-176, 2002.

[110] B. Kościelecki, Mat. Seminarium „Maszyny i Urządzenia do Recyrkulacji Odpadów z Tworzyw Sztucznych, Przysiek k. Torunia: SPWiR, 1995, pp. 153-165.

[111] R. Ostrysz, Z. Kłosowska i F. Jankowska.Patent 76 005, 1964.

[112] J. Koszkul i P. Mazur, „Kompozyty z recyklatu poli(tereftalanu etylenu) z krótkim włóknem szklanym," *Kompozyty (Composites),* nr 3, 2003.

[113] F. Welle, „Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview„" *Resources, Conservation and Recycling,* nr 55, pp. 865-877, 2011.

[114] D. Previero, *Tworzywa,* nr 3, pp. 38-39, 2003.

[115] A. Bisio i M. Kanthos, How to manage plastics waste, Monachium: Hanser Publications, 1994.

[116] T. Wróblewicz, „Opłacalność termicznej utylizacji odpadów komunalnych w gospodarce zintegro- wanej w warunkach polskich," *Eko-Problemy,* nr 4, pp. 4-6, 2000.

[117] J. Kijeński i J. Polaczek, „Recykling odpadów tworzyw sztucznych w Polsce - wczoraj, dziś, jutro," *Inżynieria materiałowa,* pp. 40-45, 2005.

[118] A. Jacob, „Composites can be recycled," *Reinforced Plastics,* tom 55, nr 3, pp. 45-46, 2011.

[119] N. Kanemasa, *JEC Magazine,* nr 63, 2011.

[120] E. Śmigiera, O. Osawaru, J. Kijeński, A. Migdał i A. Zgudka, „Reduction of waste pyrolysis fraction over PT/AL2O3 with methanol-decomposition hydrogen to obtain fuel-grade hydrocarbons," *Journal of Chemistry,* nr 65, 2014.

[121] J. Latosińska i M. Żygadło, „Materiały z VII Międzynarodowego Forum Gospodarki Odpadami – Efektywne zarządzanie gospodarką odpadami," w *Gospodarka odpadami a produkcja materiałów budowlanych*, Kalisz-Poznań, 2007.

[122] B. Sordoń-Kulibaba, „Zagospodarowanie odpadow szklanych," nr 7, 2008.

[123] W. Pichor i J. Latosińska, „Materiały konferencyjne „Dni betonu. Tradycja i nowoczesność"," w *Możliwości wykorzystania keramzytu modyfikowanego komunalnym osadem ściekowym do wytwarzania betonow lekkich*, Kraków, 2006.

[124] M. Rutkowska i J. Pakulska, „Gospodarcze wykorzystanie odpadów przemysłowych w Polsce," *Stowarzyszenie ekonomistów rolnictwa i agrobiznesu, Roczniki Naukowe,* tom IX, nr 2, pp. 337-341, 2007.

[125] K. Rebeiz i F. D.W., „Flexural Properties of Reinforced Polyester Concrete Made with Recycled PET," *Journal of Reinforced Plastics and Composites* , nr 13, pp. 895-907, 1994.

[126] O. Y. Marzouk, R. M. Dheilly i M. Queneudec, „Valorization of post-consumer waste plastic in cementitious concrete composites," *Waste Manage,* nr 27, pp. 310-318, 2007.

[127] Z. Ismail i E. AL-Hashmi, „Use of Waste Plastic in Concrete Mixture as Aggregate Replacement," *Waste Management,* nr 28, pp. 2041-2047, 2008.

[128] Z. Ismail i E. Al-Hashmi, „Recycling of Waste Glass as A Partial Replacement for Fine Aggregate in Concrete," *Waste Management,* nr 29, pp. 655-659, 2008.

[129] L. Danecki i Z. Paluchewicz, „Budowlane materiały termoizolacyjnez odpadów opakowaniowych," *Recykling odpadów,* nr 1, pp. 20-21, 2009.

[130] .. Garcia-Morales, P. Partal, F. Navarro i Gallegos, „Effect of waste polymer addition on the rheology of modified bitumen," *Fuel,* nr 83, pp. 31-38, 2006.

[131] B. Dębska, „Materiały budowlane produkowane z wykorzystaniem odpadów," *Izolacje,* nr 5, 2010.

[132] J. Sp.z.o.o., „Rury osłonowe - Jaro Sp. z.o.o.," Jaro Sp. z.o.o., 2019. [Online]. Available: http://jarolublin.pl/rury-oslonowe. [Data uzyskania dostępu: 30 01].

[133] R. Inwestycji, „Co można wyprodukować w wyniku recyklingu tworzyw sztucznych? - Rynek Inwestycji," [Online]. Available: http://rynekinwestycji.pl/recykling-tworzyw-sztucznych/. [Data uzyskania dostępu: 30 01 2019].

[134] K. Panasiuk i G. Hajdukiewicz, „Production of composites with added waste polyester-glass with their initial mechanical properties," *Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin,* nr 52, pp. 30-36, 2017.

[135] M. Jastrzębska, „Odpady laminatów poliestrowo-szklanych ze złomowanych trałowców," *Recykling,* 2006.

[136] Q. Govignon, S. Bickerton, J. Morris i P. Kelly, „Full field monitoring of the resin flow and laminate properties during the resin infusion process," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* pp. 1412-1426, 2008.

[137] J. Myalski, „Określenie warunków infiltracji w infuzyjnej metodzie wytwarzania laminatów poliestrowo-szklanych," *Kompozyty,* pp. 138-143, 2009.

[138] S. Ciech Sarzyna, „Ciech Tworzywa - Producent Żywic," 04 27 2018. [Online]. Available: http://www.ciechzywice.pl/pl/produkty/chemia-organiczna/zywice/zywice-poliestrowe-nienasycone.

[139] I. Hyla i J. Śleziona, Kompozyty. Elementy mechaniki i projektowania, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2004.

[140] K. Baltazar, „Technologie wytwarzania kompozytów polimerowych cz.1," 27 04 2018. [Online]. Available: http://www.baltazarkompozyty.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=224:technologie-wytwarzania-kompozytow-polimerowych-cz-1&catid=15&Itemid=46.

[141] PKN, *PN-EN ISO 527-4_2000P „Tworzywa sztuczne - Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu - Warunki badań kompozytów tworzywowych izotropowych i ortotropowych wzmocnionych włóknami"..*

[142] L. Kyzioł, K. Panasiuk i G. Hajdukiewicz, „The influence of granulation and content of polyester- glass waste on properties of composites," *Journal of KONES,* 2018.

[143] G. Garbacz, Teoria chaosu i badana mechaniczne, Opole: Oficyna wydawnicza Politechniki Opolskiej, 2013.

[144] G. Garbacz i L. Kyzioł, „Application of metric entropy for results interpretation of composite materials mechanical tests," *Advances in Material Science,* pp. 70-81, 2017.

[145] A. Kolmogorov, „ Doklady of Russian Academy of Sciences," *Entropy per unit Time as a Metric Invariant of Automorphism,* pp. 754-755, 1959.

[146] Y. Sinai, „On the Notion of Entropy of a Dynamical System," *Doklady of Russian Academy of Sciences,* pp. 768-771, 1959.

[147] M. Tempczyk, Teoria chaosu dla odważnych, Warszawa: PWN, 2002.

[148] G. Garbacz i L. Kyzioł, „ Determination of yield point of structural materials," *Journal of KONES,* pp. 97-104, 2014.

[149] K. Konowalski, „Udarność," ZUT Szczecin, 2013. [Online]. Available: https://kmpkm.zut.edu.pl/pub/Ogloszenia/Konowalski%20Konrad/Skrypty/Udarnosc.pdf. [Data uzyskania dostępu: 31 01 2019].

[150] K. Panasiuk i G. Hajdukiewicz, „Influence of the content of a glass-polyester recycled additive on the properties of layered composites in dynamic tests," *Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin,* tom 4, nr 56 (128), pp. 36-40, 2018.

[151] R. Suwak i M. Rawluk, „Zastosowanie trójpunktowego zginania do badania przebiegu odkształcenia betonu ogniotrwałego w wysokiej temperaturze," *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych,* tom 3, nr 6, pp. 90-103, 2010.

[152] PKN, *PN-EN ISO 14125:2001P : „Kompozyty tworzywowe wzmocnione włóknami – Oznaczanie właściwości przy zginaniu''.*

[153] PKN, *PN-EN ISO 2039-1:2004: „Tworzywa sztuczne - Oznaczanie twardości - Część 1: Metoda wciskania kulki".*

[154] E. Gellert i D. Turley, „Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* pp. 1259-1265, 1999.

[155] G. Hajdukiewicz, K. Panasiuk i L. Kyzioł, „Resistance to aging research in water marine composites with the polyester-glass waste," *Journal of KONES,* 2018.

[156] K. Panasiuk, „Analysis of technologies for producing composites with polyester-glass recyclate," *Scientific Journal of Polish Naval Academy,* 2018.

[157] J. P. McCrory, S. Al-Jumaili, D. Crivelli, M. Pearson i M. Eaton, „Damage classification in carbon fibre composites using acoustic emission: A comparison of three techniques," *Composites Part B: Engineering,* pp. 424-430, 2005.

[158] S. K. Al-Jumaili, M. R. Pearson, K. M. Holford, M. J. Eaton i R. Pullin, „Acoustic emission source location in complex structures using full automatic delta T mapping technique," *Mechanical Systems and Signal Processing,* pp. 513-524, 2016.

[159] Y. Xiao, W. Qiao, H. Fukuda i H. .. Hatta, „The effect of embedded devices on structural integrity of composite laminates," *Composite Structures ,* pp. 21-29, 2016.

[160] L. Kyzioł, K. Panasiuk, M. Barcikowski i G. Hajdukiewicz, „Wpływ technologii wytwarzania na właściwości kompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym," 2019.

[161] L. Kyzioł, K. Panasiuk, G. Hajdukiewicz i G. Garbacz, „Application of K-S metric entropy in determining structural changes in materials, as exemplified by composites with glass polyester recyclate," 2019.

[162] K. Panasiuk, L. Kyzioł i G. Hajdukiewicz, „Analysis of the cracking process of layered composites with polyester-glass recyclate using dynamic tests," *Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin,* 2019.

[163] W. Królikowski, Polimerowe kompozyty konstrukcyjne, Warszawa: PWN, 2012.

[164] M. Rutecka, J. Śleziona i J. Myalski, „Estimation of possibility of using polyester-glass fiber recyclate in laminates production.," *Kompozyty (Composites),* nr 9, pp. 56-60, 2004.

[165] H. Żakowska, „Systemy recyklingu odpadów opakowaniowych — wybrane problemy prawno-organizacyjne i ekonomiczne w Polsce," *Polimery,* pp. 613-619, Wrzesień 2012.

[166] M. Gucma, K. Bryll, K. Gawdzińska, W. Przetakiewicz i E. Piesowicz, „Technology of single polymer polyester composites and proposals for their recycling," *Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin ,* pp. 14-18, 07 12 2015.

[167] A. Błędzki, K. Gorący i A. Urbaniak, „Możliwości recyklingu i utylizacji materiałów polimerowych i wyrobów kompozytowych," *Polimery,* tom 57, nr 9, pp. 620-626, 2012.

[168] K. Wong, S. Pickering i C. Rudd, „Recycled carbon fibre reinforced polymer composite for electromagnetic interference shielding," *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing,* pp. 693-702, 2010.

[169] G. Oliveux, L. Dandy i G. Leeke, „Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties," *Progress in Materials Science,* pp. 61-99, 2015.

[170] B. Zahid i X. Chen, „Manufacturing of single-piece textile reinforced riot helmet shell from vacuum bagging," *Journal of Composite Materials,* pp. 2343-2351, 2013.

[171] E. Kowalska, Z. Wielgosz i T. Bartczak, „Utylizacja odpadów laminatów poliestrowo-szklanych," *Polimery,* tom 47, nr 2, pp. 110-116, 2002.

[172] V. Vasilew i J. Tarnopolski, Kompozicjonnye Matieraly (Poradnik), Moska: Masinostrojenie, 1990.

[173] P. Europe, „Plastics Europe," [Online]. Available: https://www.plasticseurope.org/pl. [Data uzyskania dostępu: 31 01 2019].

[174] K. Gorący, „Recykling laminatów poliestrowo-szklanych," *Przemysł Chemiczny,* nr 85, 2006.

[175] T. Woś i M. Baran, „Ekologia w Przemyśle Rafineryjnym," Kielce, 2001.

[176] E. Śmigiera, O. Osawaru, J. Kijeński, A. Zgudka i A. R. Migdał, „Metanol jako donorwodoru w syntezie paliw alternatywnych," *Chemik,* nr 6, pp. 502-507, 2013.

[177] M. Rutkowska, *Stowarzyszenie ekonomistów rolnictwa i agrobiznesu, Roczniki Naukowe*, tom IX, nr 2, pp. 337-341, 2007.

[178] PKN, *PN-EN ISO 179-1:2010E : worzywa sztuczne - Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego - Część 1: Nieinstrumentalne badanie udarności.*

[179] E. Asmatulu, J. Twomey i M. Overcash, „Recycling of fiber-reinforced composites and direct structural composite recycling concept," *Journal of Composite Materials,* pp. 593-608, 2014.

Spis rysunków

Rysunek 1.1. Pręty zbrojeniowe wykorzystywane w budownictwie [26] 13
Rysunek 1.2. Luksusowy sportowy jacht Ponam-28V , firmy Toyota [27]..... 13
Rysunek 1.3. Szybowiec SZD-54-ACRO [28] 14
Rysunek 1.4. Kabina motorniczego, wyprodukowana przez firmę Stratiforme Polska [29]... 14
Rysunek 1.5. System rur Termotech – Duroplasty - TWS [30]..... 15
Rysunek 1.6. Wpływ średnicy włókna na wytrzymałość na rozciąganie [17]..... 18
Rysunek 1.7. Zależność wytrzymałości na rozciąganie włókien szklanych typu E od temperatury [44, 47]..... 20
Rysunek 1.8. wpływ czasu składowania włókien szklanych typu E (niebieski – w atmosferze suchej; czerwony – przy wilgotności względnej 100%) na spadek ich wytrzymałości na rozciąganie [48]..... 20
Rysunek 1.9. Mata konstrukcyjna typu E [49]..... 21
Rysunek 1.10. Roving w nawoju, stosowany głównie do formowania wyrobów metodą nawijania [49]..... 22
Rysunek 1.11. Roving cięty, stosowany do wzmacniania materiałów polimerowych [49]..... 22
Rysunek 1.12. Tkanina rovingowa, splot 1/1 [49] 23
Rysunek 1.13. Trałowiec ORP Wdzydze, oddany do służby w 1994 r. [52]..... 23
Rysunek 1.14. Roving węglowy [61]..... 25
Rysunek 1.15. Tkanina węglowa 120g/m^2 [62] 25
Rysunek 1.16. Pociąg metra Cetrovo, firmy CRRC, wykonany z włókna węglowego [63] ... 26
Rysunek 1.17. Tkanina aramidowa (kevlar) – 173 g/m^2 [62]..... 28
Rysunek 1.18. Samolot Airbus A380 [65] 28
Rysunek 1.19. Powierzchnia podwodnej części kadłuba jachtu pokryta pęcherzykami (a), powierzchnia po zeszlifowaniu pęcherzyków (b), ujawnione są głębsze zniszczenia wchodzące w laminat (c) [72]..... 31
Rysunek 2.1. Tworzywa sztuczne wraz z innymi odpadami wyrzucone na brzeg oceanu [78] 33
Rysunek 2.2. Jachty po okresie eksploatacji, na składowisku [82]..... 35
Rysunek 2.3. Zasada działania instalacji pirolizy i zgazowania frakcji kalorycznej odpadów [94] 37
Rysunek 2.4. Kluczowe etapy procesu biodegradacji polimerów syntetycznych, na podstawie [99] 39

Rysunek 2.5. Linia do granulacji tworzyw PSMG110 [106] 41
Rysunek 2.6. Rury osłonowe RHDPE dla telkomunikacji i energetyki, mogą być również wykorzystywane dla osłony ochronnych rurociągów wodnych i gazowych [132] 49
Rysunek 4.1. Stanowisko do przetwarzania tworzyw kompozytowych w laboratorium Katedry Podstaw Techniki : 1 – komora wsypowa, 2 – skrzynka zasilająca, 3 - dmuchawa, 4- separator [134] 53
Rysunek 4.2. Materiał przesiany na sicie, granulacja: 1 – ≤1.2 mm, 2 – ≤3.0 mm 54
Rysunek 4.3. Kompozyt z recyklatem poliestrowo – szklanym w trakcie laminowania ręcznego: 1 – płyta stalowa, 2 – mata szklana, 3 - wałek 56
Rysunek 4.4. Kompozyt po laminowaniu ręcznym 57
Rysunek 4.5. Schemat podłączenia instalacji do metody worka próżniowego [140] 59
Rysunek 4.6. Kompozyt warstwowy w trakcie laminowania 60
Rysunek 4.7. Kompozyty warstwowe w trakcie wytwarzania metodą worka próżniowego: 1 – rura próżniowa, 2 – tkanina odsączająca (tzw. Breather), 3 – folia próżniowa, 4 – kanały odprowadzające 60
Rysunek 4.8. Przebieg procesu wytwarzania kompozytu z wykorzystaniem próżni 61
Rysunek 5.1. Kształt i wymiary próbek do badań statycznej próby rozciągania 63
Rysunek 5.2. Próbki przygotowane do statycznej próby rozciągania [134] 63
Rysunek 5.3. Przykładowa próbka przed statyczną próbą rozciągania, wykonana metodą laminowania ręcznego o zawartości recyklatu 30% oraz granulacji 3,0 mm 64
Rysunek 5.4. Uniwersalna maszyna wytrzymałościowa Zwick Roell: 1 – komputer z oprogramowaniem TestXpert II, 2 – obudowa, 3 – pilot do sterowania, 4 - elektronika 64
Rysunek 5.5. Ekstensometr Epsilon 3542 do pomiaru wydłużenia, zamocowany na próbce: 1 – próbka, 2 – ekstensometr, 3 – uchwyt maszyny wytrzymałościowej 65
Rysunek 5.6. Złomy próbek po statycznej próbie rozciągania 65
Rysunek 5.7. Wykresy rozciągania próbek bez recyklatu – LR0 66
Rysunek 5.8. Wykresy rozciągania próbek LR10.1,2 oraz LR10.3 66
Rysunek 5.9. Wykresy rozciągania próbek LR20.1,2 oraz LR20.3 67
Rysunek 5.10. Wykresy rozciągania próbek LR30.1,2 oraz LR30.3 67
Rysunek 5.11. Wykresy rozciągania próbek WP0 70
Rysunek 5.12. Wykresy rozciągania próbek WP10.1,2 oraz WP10.3 70
Rysunek 5.13. Wykresy rozciągania próbek WP20.1,2 oraz WP20.3 71

Rysunek 5.14. Wykresy zależności wytrzymałości na rozciąganie kompozytu (wielkość ziaren ≤1.2 mm) od metody laminowania i zawartości recyklatu (z, %): 1 – worka próżniowego, 2 – laminowania ręcznego 73
Rysunek 5.15. Wykresy zależności odkształcenia plastycznego kompozytu (wielkość ziaren ≤1.2 mm) od metody laminowania i zawartości recyklatu (z,%): 1 – worka próżniowego, 2 – laminowania ręcznego 73
Rysunek 5.16. Krzywa statycznego rozciągania badanego kompozytu (10% recyklatu, granulacja ≤1,2 mm) 76
Rysunek 5.17. Powiększenie wybranego fragmentu wykresu przestawionego na rys. 5.16 .. 76
Rysunek 5.18. Przedstawienie przemieszczenia zbiorów danych w odniesieniu do naprężeń lub odkształceń [144] 78
Rysunek 5.19. Diagram blokowy przedstawiający obliczenia entropii K-S [144] 78
Rysunek 5.20. Wykres entropii metrycznych i krzywej rozciągania [143] 80
Rysunek 5.21. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki LR0 82
Rysunek 5.22. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu LR0 (pkt 5612 z rys. 5.21) 82
Rysunek 5.23. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu LR10.1,2 83
Rysunek 5.24. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu LR10.1,2 odpowiadającej odkształceniu (pkt 3908 z rys. 5.23) 83
Rysunek 5.25. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki LR10.3 84
Rysunek 5.26. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu LR10.3 odpowiadającej odkształceniu (pkt 4134 z rys. 5.25) 84
Rysunek 5.27. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki LR20.1,2 85
Rysunek 5.28. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu LR20.1,2 mm odpowiadającej odkształceniu (pkt 2137 z rys. 5.27) 85
Rysunek 5.29. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki LR20.3 86
Rysunek 5.30. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce LR20.3 (pkt 2157 z rys. 5.29) ... 86
Rysunek 5.31. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki WP0 87

Rysunek 5.32. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu WP0 odpowiadającej odkształceniu (pkt 7559 z rys. 5.31) 88
Rysunek 5.33. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu WP10.1,2 88
Rysunek 5.34. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu WP10.1,2 (pkt 5912 z rys. 5.33) 89
Rysunek 5.35. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu WP10.3 89
Rysunek 5.36. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu WP10.3 odpowiadającej odkształceniu (pkt 6007 z rys. 5.35) 90
Rysunek 5.37. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu WP20.1,2 90
Rysunek 5.38. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu WP20.1,2 odpowiadającej odkształceniu (pkt 2586 z rys. 5.37) 91
Rysunek 5.39. Wykres entropii metrycznej naniesiony na wykres odkształcenia w funkcji punktów pomiarowych dla próbki kompozytu WP20.3 91
Rysunek 5.40. Wyznaczenie wartości naprężenia w próbce kompozytu WP20.3 odpowiadającej odkształceniu (pkt 2364 z rys. 5.39) 92
Rysunek 5.41. Zależność odkształcenia materiału kompozytowego od zawartości, granulacji recyklatu i metody wytwarzania 93
Rysunek 5.42. Wartości granicy plastyczności, w zależności od zawartości, granulacji oraz technologii wytwarzania 94
Rysunek 5.43. Oprzyrządowany młot Charpiego typu RKP450 firmy Zwick Roell 95
Rysunek 5.44. Wymiary próbek do badań [149] 96
Rysunek 5.45. Przykładowa próbka do badań udarności – LR10.3 96
Rysunek 5.46. Próbka do badań LR10.3 umieszczona w uchwycie 97
Rysunek 5.47. Wpływ zawartości % recyklatu oraz granulacji na udarność [kJ/m^2] dla próbek wykonanych metodą laminowania ręcznego [150] 97
Rysunek 5.48. Wpływ zawartości % recyklatu oraz granulacji, na siłę [F_{max}] dla kompozytów wykonanych metodą laminowania ręcznego [150] 98
Rysunek 5.49. Wpływ zawartości % recyklatu oraz granulacji, na udarność [kJ/m^2] dla próbek wykonanych metodą worka próżniowego 98
Rysunek 5.50. Wpływ zawartości % recyklatu oraz sita, na siłę [F_{max}] dla kompozytów wykonanych metodą worka próżniowego 99

Rysunek 5.51. Wpływ zawartości procentowej recyklatu o granulacji ≤1,2 mm na udarność, dla próbek wykonanych metodą laminowania ręcznego oraz metodą worka próżniowego 100
Rysunek 5.52. Wpływ zawartości procentowej recyklatu o granulacji ≤3,0 mm na udarność, dla próbek wykonanych metodą laminowania ręcznego oraz metodą worka próżniowego .. 100
Rysunek 5.53. Wykres siła – ugięcie *F(f)* próbek LR0, gdzie: U_e – praca stanu sprężystego, U_p – praca związana z rozwojem zniszczeń 102
Rysunek 5.54. Wykres siła – ugięcie *F(f)* próbek LR10.1,2, gdzie: U_e – praca stanu sprężystego, U_p – praca związana z rozwojem zniszczeń 102
Rysunek 5.55. Wykres siła – ugięcie *F(f)* próbek LR20.1,2, gdzie: U_e – praca stanu sprężystego, U_p – praca związana z rozwojem zniszczeń 103
Rysunek 5.56. Wykres siła – ugięcie *F(f)* próbki WP0, gdzie: U_e – praca stanu sprężystego, U_p – praca związana z rozwojem zniszczeń 105
Rysunek 5.57. Wykres siła – ugięcie *F(f)* próbki WP10.1,2, gdzie: U_e – praca stanu sprężystego, U_p – praca związana z rozwojem zniszczeń 106
Rysunek 5.58. Wykres siła – ugięcie *F(f)* próbki WP20.1,2, gdzie: U_e – praca stanu sprężystego, U_p – praca związana z rozwojem zniszczeń 106
Rysunek 5.59. Schemat podparcia i obciążenia próbki kompozytu 108
Rysunek 5.60. Próbki przygotowane do badań trójpunktowego zginania 109
Rysunek 5.61. Maszyna wytrzymałościowa Zwick Roell z oprzyrządowaniem do zginania trópunktowego oraz zamocowaną próbką: 1 – próbka, 2- napora, 3- podpora 110
Rysunek 5.62. Próbka po badaniu trójpunktowego zginania 110
Rysunek 5.63. Wykres naprężenie-ugięcie, otrzymany na podstawie trójpunktowego zginania kompozytu bez recyklatu – WP0 111
Rysunek 5.64. Wykres naprężenie-ugięcie, otrzymany na podstawie trójpunktowego zginania kompozytu z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm oraz ≤3,0 mm (WP10.1,2; WP10.3) 111
Rysunek 5.65. Wykres naprężenie-ugięcie, otrzymany na podstawie trójpunktowego zginania kompozytu z 20% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm oraz ≤3,0 mm 112
Rysunek 5.66. Wpływ zawartości % recyklatu (z, %) wytrzymałość przy zginaniu (σ, MPa) 112
Rysunek 5.67. Wpływ zawartości recyklatu (z) na ugięcie belki w próbie trójpunktowego zginania 113
Rysunek 5.68. Twardościomierz Qness Q250M, z oprogramowanie Qpix T12 115
Rysunek 5.69. Odcisk próbki LR10.1,2, powiększenie 10x 116

Rysunek 5.70. Zależność twardości od zawartości recyklatu oraz granulacji 117
Rysunek 5.71. Wpływ zawartości recyklatu, w zależności od granulacji na zmianę twardości 117
Rysunek 5.72. Próbki do badań umieszczone na stojaku..... 118
Rysunek 5.73. Zbiornik do badań korozji w mgle solnej: zbiornik wykonany z PMMA, 2 – grzałka, 3 – inżektor, 4 – stojak na próbki 119
Rysunek 5.74. Stanowisko w trakcie badań korozji w mgle solnej 119
Rysunek 5.75. Obrazy próbek LR10.3 przed (a) i po próbie korozyjnej (b) w 3% r.w. NaCl po czasie $t = 1440$ h 120
Rysunek 5.76. Wykres rozciągania przykładowych próbek kompozytów LR0, w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl..... 121
Rysunek 5.77. Wykres rozciągania dla wybranych próbek kompozytu LR10.1,2, w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl..... 122
Rysunek 5.78. Wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu LR10.3, w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl..... 122
Rysunek 5.79. Wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu LR20.1,2 w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl..... 123
Rysunek 5.80. Wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu LR20 .3,0 w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl..... 124
Rysunek 5.81. Wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu LR30.1,2 w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl..... 124
Rysunek 5.82. Wykresy statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu LR30.3,0 w zależności od czasu przebywania w 3,5 % r. w. NaCl..... 125
Rysunek 5.83. Obniżenie wytrzymałości na rozciąganie kompozytów o różnej zawartości recyklatu spowodowanej działaniem 3% r. w. NaCl w czasie..... 126
Rysunek 5.84. . Obniżenie wartości modułu sprężystości kompozytów o różnej zawartości recyklatu spowodowanej działaniem 3% r. w. NaCl w czasie..... 127
Rysunek 5.85. Wykresy chłonności w 3% r.w. NaCl materiałów kompozytowych o różnej zawartości recyklatu w czasie 127
Rysunek 5.86. Mikroskop stereoskopowy SZX16, wyposażonym w Kamerę Olympus SC100 (przydatny do wstępnej obserwacji próbek oraz mikro-manipulacji)..... 128
Rysunek 5.87. Złomy próbek bez zawartości recyklatu(LR0, WP0) wykonanych za pomocą: a) laminowania ręcznego, b) metody worka próżniowego..... 129

Rysunek 5.88. Złomy próbek z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm (LR10.1,2 i WP10.1,2), wykonanych za pomocą: a) laminowania ręcznego, b) metody worka próżniowego 130
Rysunek 5.89. Złomy próbek z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm (LR10.3 oraz WP10.3), wykonanych za pomocą: a) laminowania ręcznego, b) metody worka próżniowego 130
Rysunek 5.90. Złomy próbek z 20% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm (LR20.1,2 i WP20.1,2), wykonanych za pomocą: a) laminowania ręcznego, b) metody worka próżniowego 131
Rysunek 5.91. Złomy próbek z 20% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤3,0 mm (LR20.3 i WP20.3), wykonanych za pomocą: a) laminowania ręcznego, b) metody worka próżniowego 132
Rysunek 5.92. Mikroskop optyczny Axiovert 25 132
Rysunek 5.93. Próbki przygotowane do obserwacji na mikroskopie optycznym: a) LR0, b) LR10.1,2, c) LR10.3, d) WP10.3, e) WP10.1,2, f) WP0 133
Rysunek 5.94. Struktury materiału bez recyklatu wykonanego: a) metodą laminowania ręcznego - LR0, b) metodą worka próżniowego – WP0 134
Rysunek 5.95. Struktury materiału z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją ≤1,2 mm wykonanego: a) metodą laminowania ręcznego – LR10.1,2, b) metodą worka próżniowego – WP10.1,2 134
Rysunek 5.96. Struktury materiału z 10% zawartością recyklatu oraz granulacją 3,0 mm wykonanego: a) metodą laminowania ręcznego, b) metodą worka próżniowego 135

Spis tabel

Tabela 1.1. Właściwości materiałów na osnowy kompozytów [17] 16
Tabela 1.2. Właściwości fizyczne i mechaniczne różnych typów włókien szklanych [45] 19
Tabela 1.3. Właściwości włókien węglowych [1] 24
Tabela 1.4. Porównanie właściwości włókien Kevlar z innymi włóknami [1] 27
Tabela 1.5. Właściwości kompozytów poliestrowych wzmocnionych włóknami szklanymi w różnych formach (wg danych firmy BASF) [1] 29
Tabela 4.1. Właściwości maty szklanej wykorzystanej w procesie wytwarzania [139] 55
Tabela 4.2. Właściwości żywicy poliestrowej Polimal 1094 AWTP [138] 55
Tabela 4.3. Zawartość poszczególnych materiałów kompozytowych wykonanych metodą laminowania ręcznego 58
Tabela 4.4. Zawartość poszczególnych materiałów kompozytowych wykonanych metodą worka próżniowego 62
Tabela 5.1. Średnie wartości statycznej próby rozciągania dla próbek o różnej zawartości procentowej recyklatu oraz granulacji 68
Tabela 5.2. Wyniki statycznej próby rozciągania dla próbek o różnej zawartości procentowej recyklatu oraz granulacji wykonanych metodą worka próżniowego 71
Tabela 5.3. Zestawienie wyników statycznej próby rozciągania próbek z kompozytu z dodatkiem recyklatu o różnej wielkości granulatu wytworzonego metodą laminowania ręcznego (LM) oraz worka próżniowego (WP) 72
Tabela 5.4. Procedura obliczania entropii metrycznej, na podstawie danych doświadczalnych 81
Tabela 5.5. Zestawienie wyników otrzymanych z wykorzystanie entropii metrycznej K-S dla przykładowych próbek kompozytów wykonanych metodą laminowania ręcznego (LR) oraz metodą worka próżniowego (WP) 93
Tabela 5.6. Wyniki dla próby udarności próbek wykonanych metodą laminowania ręcznego 104
Tabela 5.7. Wyniki dla próby udarności próbek wykonanych metodą worka próżniowego . 107
Tabela 5.8. Wyniki zginania próbek kompozytu wykonanych metodą worka próżniowego 114
Tabela 5.9. Wyniki pomiaru twardości uzyskane metodą wciskania kulki dla kompozytów wykonanych metodą laminowania ręcznego 116