



**Politechnika
Śląska**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Struktura i własności wielowarstwowych materiałów kompozytowych
aplikowanych w warunkach kriogenicznych

Anna KRZAK
5011

Dyscyplina naukowa: Inżynieria materiałowa
Ścieżka dyplomowania: Doktorat wdrożeniowy

PROMOTOR:
dr hab. inż. Grzegorz Matula, Prof. PŚ
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne
Nanotechnologii i Technologii Materiałowych

PROMOTOR POMOCNICZY:
dr inż. Agnieszka J. Nowak

GLIWICE 2025

Pragnę podziękować wszystkim osobom, które przyczyniły się do powstania niniejszej pracy, a w szczególności mojemu promotorowi, **dr. hab. inż. Grzegorzowi Matuli, Prof. PŚ**, oraz **dr inż. Agnieszce J. Nowak** za ogromną życzliwość, cierpliwość, nieustanne motywowanie i wszelką okazaną pomoc w trakcie realizacji badań.

Pracę dedykuję mojej Mamie, Dziadkom oraz Basi, których wsparcie i obecność stanowią dla mnie bezcenną siłę.

SPIS TREŚCI

WYKAZ OZNACZEŃ, SKRÓTÓW I AKRONIMÓW.....	4
1. Wstęp.....	6
2. Przegląd piśmiennictwa.....	8
2.1. Technologie i przemysł kriogeniczny.....	8
2.2. Charakterystyka materiałów kompozytowych.....	9
2.3. Metody wytwarzania materiałów kompozytowych.....	13
2.4. Obecnie stosowane materiały kompozytowe w warunkach kriogenicznych.....	16
2.5. Recykling materiałów kompozytowych.....	24
3. Badania własne.....	28
3.1. Teza i zakres pracy.....	28
3.2. Materiał do badań i przygotowanie próbek.....	33
3.3. Metodologia badań.....	41
4. Omówienie wyników badań własnych.....	54
4.1. Wyniki badań właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych.....	54
4.2. Wyniki badań właściwości termicznych materiałów kompozytowych.....	104
4.3. Wyniki badań właściwości elektrycznych materiałów kompozytowych.....	121
4.4. Wyniki oceny cyklu życia – LCA.....	123
5. Omówienie wyników badań dla wdrożonego wariantu materiałowego.....	140
5.1. Wyniki badań właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych.....	140
5.2. Wyniki badań właściwości termicznych materiałów kompozytowych.....	150
5.3. Wyniki badań właściwości elektrycznych materiałów kompozytowych.....	152
5.4. Wyniki oceny cyklu życia – LCA.....	152
6. Podsumowanie.....	161
7. Wnioski.....	175
8. Literatura.....	178

WYKAZ OZNACZEŃ, SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

2-MI	2-metyloimidazol (ang. 2-Methylimidazole)
ASTM	ang. American Society for Testing and Materials
CF	śląd węglowy (ang. Carbon Footprint)
CTI	odporność na prądy pełzające
CMC	kompozyty z ceramiczną osnową (ang. Ceramic Matrix Composites)
COD	przesunięcie rozwarcia pęknięcia (ang. Crack Opening Displacement)
CT	temperatura kriogeniczna
DDS	diaminodifenylosulfon (4,4'-diaminodiphenyl sulfone)
DGEBA	diglicydyłowy eter bisfenolu A (ang. Diglycidyl Ether of Bisphenol A)
DICY	dicyjanodiamid (ang. Dicyandiamide)
DMTA	dynamiczna analiza mechaniczno-termiczna (ang. Dynamic Mechanical Thermal Analysis)
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. Differential Scanning Calorimetry)
EDS	mikroanaliza składu chemicznego badanych powierzchni próbek
EEW	ekwiwalent wagowy epoksydu
ELFM	zaawansowane odzyskiwanie zasobów ze składowisk odpadów (ang. Enhanced Landfill Mining)
FRP	polimery wzmocnione włóknami (ang. Fiber Reinforced Polymer)
G-10	laminat epoksydowo-szkłany
GC	tkanina szklana (ang. Glass Cloth)
GF	włókno szklane (ang. Glass Fiber)
GFRP	polimer wzmocniony włóknem szklanym (ang. Glass Fiber Reinforced Polymer)
GLO	proces globalny
ISO	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ang. International Organization for Standardization)
KIA	analiza wrażliwości (ang. Key Issue Analysis)
L-UL	testy cyklicznego obciążania-odciążania (ang. Cyclic Loading-Unloading Tests)
LCA	ocena cyklu życia (ang. Life Cycle Assessment)
LCI	inwentaryzacja cyklu życia (ang. Life-Cycle Inventory)
LCIA	ocena wpływu cyklu życia (ang. Life Cycle Impact Assessment)
LN2	ciekły azot
LT	niska temperatura (-150°C do -50°C)
LZO	lotne związki organiczne (ang. Volatile Organic Compounds)
MEK	metyloetyloketon (ang. Methyl Ethyl Ketone)
MMC	kompozyty z metalową osnową
NASA	National Aeronautics and Space Administration
PCB	plytka drukowana (ang. Printed Circuit Board)
PHBV	polihydroksymaślan-ko-hydroksywalerianian (ang. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate))
PMC	kompozyty o osnowie polimerowej (ang. Polymer Matrix Composites)
PN	Polska Norma
PSE	kompozycja polisiloksanu z epoksydowymi grupami funkcyjnymi
RER	region Europa
RT	temperatura pokojowa
RTM	formowanie przetłoczne żywicy (ang. Resin Transfer Molding)
SEM	skaningowy mikroskop elektronowy
TETA	trietylenotetraamina (ang. Triethylenetetramine)

TGA	analiza termograwimetryczna (ang. Thermogravimetric Analysis)
TMA	analiza termomechaniczna
UD	jednokierunkowe włókna (ang. Unidirectional)

1. Wstęp

Współcześni inżynierowie intensywnie poszukują alternatywnych rozwiązań materiałowych, które minimalizują masę własną pojazdów, maszyn oraz innych produktów. Istotnym bodźcem do rozwoju nowych materiałów inżynierskich oraz technologii ich wytwarzania są również przepisy i regulacje prawne, które nakładają wymóg poszukiwania bardziej ekologicznych i ekonomicznych rozwiązań. W dzisiejszych czasach promowane są energooszczędne rozwiązania, które minimalizują negatywny wpływ na środowisko. Coraz większy nacisk kładzie się na projektowanie produktów z udziałem materiałów częściowo lub całkowicie odzyskiwanych, które mogą być wielokrotnie poddawane recyklingowi bez utraty swoich właściwości. Ze względu na bardzo dynamiczny rozwój technologiczny konieczne staje się stosowanie materiałów inżynierskich, które muszą spełniać skrajnie odmienne wymagania nieosiągalne dla tradycyjnych rozwiązań materiałowych. Odpowiedzią na te potrzeby stały się materiały kompozytowe, które zyskują na popularności dzięki ich wszechstronności i możliwości dostosowania do wymagań rynku. Kompozyty te składają się z co najmniej dwóch komponentów które stanowią ośnowę i fazę wzmacniającą. Najważniejszą zaletą kompozytów jest możliwość dowolnego doboru składników tworzących ich strukturę [1-4].

Wszystkie te argumenty przemawiają za szerokim zastosowaniem materiałów kompozytowych, co podkreśla ich kluczową rolę we współczesnej inżynierii materiałowej. Jednocześnie wymagania, jakie się im stawia, wymuszają opracowywanie nowych technologii produkcji oraz efektywne wykorzystanie dostępnych surowców. Produkcja materiałów o niższej gęstości i wyższych właściwościach mechanicznych, takich jak wytrzymałość zmęczeniowa, wytrzymałość na rozciąganie i zginanie czy moduł Younga, pozwala na projektowanie konstrukcji o niskiej masie przy zachowaniu odpowiedniej nośności.

Globalny rynek kompozytów w 2022 roku został wyceniony na 113,7 miliardów dolarów, a prognozy wskazują, że do 2027 roku osiągnie wartość 168,6 miliardów dolarów, przy średnim rocznym wzroście na poziomie 8,2% [5]. Wzrost ten wynika z rosnącego zapotrzebowania na nowe materiały w sektorach takich jak transport, lotnictwo, przemysł obronny, elektronika, energetyka i budownictwo [5]. Dane te wskazują, że przyszłość postępu technologicznego w dużej mierze opiera i będzie opierała się na materiałach kompozytowych [6,7].

Energetyka, kosmonautyka, lotnictwo czy nowoczesny sprzęt badawczy wymaga niezawodnej pracy w temperaturach kriogenicznych, choć temperatury te nie występują naturalnie na Ziemi, lecz w przestrzeni kosmicznej temperatura otoczenia wynosi $-270,44^{\circ}\text{C}$. Eksploracja przestrzeni kosmicznej wymaga opracowania nowych rozwiązań materiałowych oraz sprzętowych. Kriogenika to kluczowa dziedzina nauki, która już przyczyniła się do wielu przełomowych odkryć i oferuje ogromny potencjał na przyszłość. Przewiduje się duże zapotrzebowanie na niezawodne rozwiązania sprawdzające się w tak niskich temperaturach.

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej jest opracowanie innowacyjnych materiałów kompozytowych o osnowie duroplastycznej, wzmacnianych materiałami syntetycznymi, przeznaczonych do pracy w warunkach kriogenicznych.

Część teoretyczna skupia się na przeglądzie literatury dotyczącej zastosowania kompozytów w ekstremalnie niskich temperaturach. Przeanalizowano klasyfikację materiałów kompozytowych oraz omówiono budowę i właściwości poszczególnych komponentów. Na tej podstawie zaproponowano metodykę badań eksperymentalnych, określono przedmiot, cel i tezę pracy.

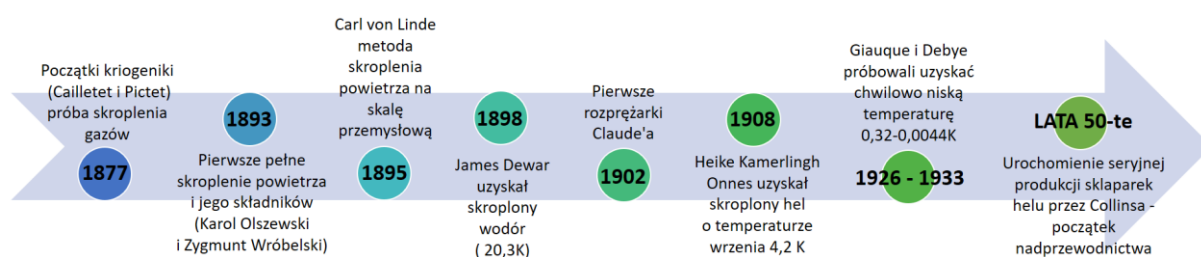
Druga część pracy, poświęcona badaniom eksperymentalnym, została podzielona na dwa etapy. W pierwszym przeprowadzono szereg eksperymentów mających na celu wyselekcjonowanie 3 najlepszych materiałów do zastosowań kriogenicznych. Zidentyfikowano problemy badawcze związane z nowo opracowanymi materiałami kompozytowymi, a w oparciu o kompozyt szklano-epoksydowy przygotowano próbki do testów mechanicznych i termicznych. W drugim etapie badań dokonano kompleksowej charakterystyki dwóch wybranych laminatów, które wykazały najlepsze właściwości mechaniczne, termiczne i elektryczne. Trzeci etap obejmował wytworzenie wyselekcjonowanego, najlepszego materiału kompozytowego w skali przemysłowej oraz jego wdrożenie.

Pracę zakończono wnioskami oraz przedstawieniem perspektyw dalszych badań nad materiałami kompozytowymi przeznaczonymi do zastosowań w warunkach kriogenicznych.

2. Przegląd piśmiennictwa

2.1. Technologie i przemysł kriogeniczny

Słowo „kriogenika” pochodzi od greckich słów „kruos” (zimno), i „genos” (pochodzenie lub tworzenie), a pojęcie to zostało zaproponowane przez Kamerlingha-Onnesa. Mimo że nie ma wyraźnie określonej temperatury, która definiuje kriogeniczkę, zwykle odnosi się ona do temperatur poniżej -150°C , a szczególnie do temperatur poniżej punktów wrzenia tlenu, azotu, wodoru i helu. Górną granicą tzw. „wysokotemperaturowej” kriogeniczki jest -50°C [4]. Rysunek nr 1 przedstawia zarys historyczny w dziedzinie kriogeniczki.



Rysunek 1. Zarys historyczny technologii kriogenicznej [4].

Pomimo że osiągnięcie temperatur kriogenicznych jest kosztowne, kriogenika jest stosowana w wielu obszarach techniki, nauki i medycyny. Wzrost zainteresowania tą dziedziną wiedzy jest wyraźnie widoczny również w biologii, rolnictwie i przetwórstwie żywności [4].

Gazy o niskich temperaturach wrzenia, takie jak tlen, azot, wodór i hel, są kluczowe dla przemysłu, a technologie kriogeniczne umożliwiają ich rozdzielanie, transport i przechowywanie w stanie ciekłym. Niskie temperatury pozwalają na kurczenie się materiałów oraz zeszklenie polimerów i elastomerów, co znajduje zastosowanie m.in. w recyklingu [4-7].

Wodór, rozważany jako przyszłe źródło energii, musi być skroplony, aby jego transport i magazynowanie były efektywne. Ciekły wodór już teraz jest wykorzystywany jako paliwo rakietowe. W warunkach niskich temperatur niektóre materiały stają się nadprzewodnikami, co ma zastosowanie w energetyce oraz medycynie [4-7].

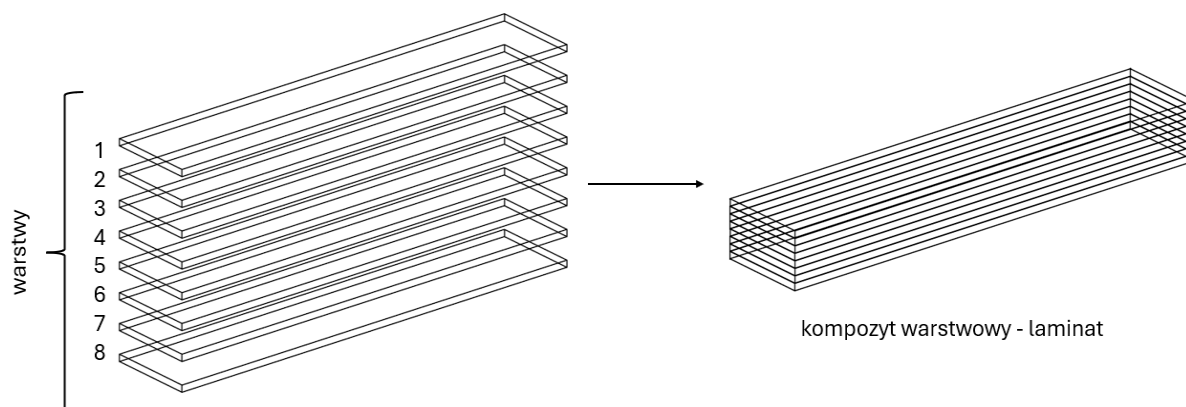
Kriogenika jest również wykorzystywana do przechowywania tkanek oraz preparatów biologicznych, a szybkie zamrażanie żywności ciekłym azotem poprawia jej jakość poprzez ograniczenie tworzenia się dużych kryształów lodu. W medycynie niskie temperatury stosuje się np. w krioterapii. Kriogenika odgrywa również kluczową rolę w badaniach naukowych oraz procesach technologicznych w dziedzinach takich jak elektronika, mechanika czy chemia [4-7].

Projektowanie struktur nowo opracowanych i wytworzonych kompozytów do ekstremalnych zastosowań wymaga zrozumienia wpływu niskich i kriogenicznych temperatur na materiały kompozytowe. Materiały te muszą charakteryzować bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, takimi jak sztywność, wytrzymałość na rozciąganie i odporność na pękanie, a także odpowiednimi właściwościami termicznymi, w tym przewodnością cieplną oraz niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej [4-7].

2.2. Charakterystyka materiałów kompozytowych

Materiały kompozytowe obejmują liczną i różnorodną grupę materiałów konstrukcyjnych, przez co w literaturze trudno jest znaleźć spójną i jednoznaczną ich definicję. Terminologia związana z materiałami kompozytowymi pochodzi z różnych obszarów nauki i techniki, takich jak: polimery, metaloznawstwo, ceramika, inżynieria materiałowa i inne [7,8]. W literaturze polskojęzycznej nomenklatura dla tych materiałów nie jest jednolita. Najstarsza definicja kompozytu została opracowana przez L. J. Broutman'a i R. H. Krocka'a, według niej materiał kompozytowy *„jest materiałem wytworzonym przez człowieka, musi się składać z co najmniej dwóch różnych (pod względem chemicznym) materiałów z wyraźnie zaznaczonymi granicami rozdziału między tymi komponentami (fazami), powinien mieć własności lepsze/ różne od materiałów go tworzących oraz składniki kompozytu powinny tworzyć go przez udział w całej objętości”* [12]. Jedną ze współczesnych i obowiązujących definicji określa kompozyt jako: *„materiał utworzony z co najmniej dwóch komponentów (faz, składników) o różnych właściwościach w taki sposób, że ma własności lepsze i (lub) własności nowe (dodatkowe) w porównaniu do komponentów użytych osobno lub wynikających z prostego sumowania tych właściwości – kompozyt jest materiałem zewnętrze monolitycznym, jednakże z wyraźnie widocznymi granicami między komponentami”* [9, 10, 11]. Na rysunku nr 2 przedstawiono w sposób graficzny przykładową budowę kompozytu.

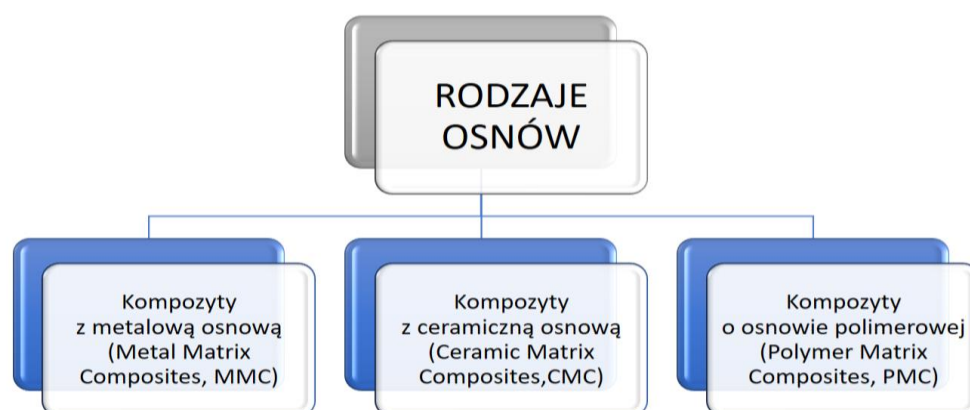
Lata 30. XX wieku to najważniejsza dekada dla przemysłu kompozytów konstrukcyjnych, ponieważ wtedy rozpoczął się intensywny rozwój żywic stosowanych do dziś. Firma Owens Corning jako pierwsza w historii wprowadziła włókno szklane i rozpoczęła produkcję polimerów wzmocnionych włóknami (ang. Fiber Reinforced Polymer - FRP) [13], a II Wojna Światowa przyczyniła się do konieczności wprowadzenia szybkiej produkcji włókien wzmacniających.



Rysunek 2. Przykładowa budowa laminatu warstwowego (zbudowanego z 8 warstw) [11].

W latach 40. XX wieku chemicy odkryli, że kompozyty z włókna szklanego nie pochłaniają fal dla częstotliwości radiowych. Doprowadziło to do przystosowania kompozytu do budowy kopuł anten radarowych oraz produkcji różnego rodzaju sprzętu elektronicznego [14]. Natomiast pierwsze zastosowanie zaawansowanych kompozytów polimerowych w przemyśle motoryzacyjnym datuje się na rok 1953, kiedy zaprezentowano pierwszy samochód Chevrolet Corvette, który był wytworzony z włókna szklanego. Od tego czasu materiały kompozytowe znalazły swoje miejsce w branży motoryzacyjnej [15].

Na przestrzeni lat naukowcy opracowali wiele klasyfikacji materiałów kompozytowych, obejmujących różne kryteria. W literaturze najczęściej spotykanymi kryteriami podziału materiałów kompozytowych są (Rys. 3): rodzaj osnowy, rodzaj i postać zbrojenia oraz przeznaczenie [7,16-20].



Rysunek 3. Podział materiałów kompozytowych ze względu na rodzaj osnowy [7].

Kompozyty z metalową osnową, *Metal Matrix Composites* (MMC), są powszechnie uznawane za materiały zaawansowane. W porównaniu do materiałów konwencjonalnych mają lepszą przewodność cieplną. Obecnie powszechnie stosowanymi metalami na osnowę są aluminium, miedź, magnez i tytan. Kompozyty z osnową metaliczną są interesujące ze względu na potencjalne zastosowania przemysłowe [21].

Kompozyty z ceramiczną osnową, *Ceramic Matrix Composites* (CMC) to mieszanka cząstek ceramicznych, włókien i wiskerów z ceramiczną osnową. CMC to materiały stałe, które charakteryzują się wysoką wytrzymałością oraz odpornością na korozję, wysokie temperatury i ściskanie. Wykorzystywane są przede wszystkim do produkcji elementów pracujących w wysokich temperaturach, takich jak tłoki, łopatki i wirniki w turbinach gazowych. Głównym celem ich wytwarzania jest zwiększenie wytrzymałości w porównaniu z ceramiką monolityczną [21,22].

Kompozyty o osnowie polimerowej, czyli *Polymer Matrix Composites* (PMC) są dobrze znane ze swojej niskiej ceny i prostej metody produkcji. Składają się z termoplastycznego lub termoutwardzalnego tworzywa sztucznego tworzącego osnowę oraz jednego lub więcej wzmocnień, takich jak włókna węglowe, szklane, stalowe i naturalne. Kompozyty polimerowe (PMC) charakteryzują się wszechstronnymi właściwościami, obejmującymi wysoką wytrzymałość mechaniczną, odporność na uderzenia, ściskanie oraz zmęczenie materiału. Dodatkowo wyróżniają się efektywnością kosztową procesów produkcyjnych, dobrą odpornością chemiczną i korozyjną, a także korzystnymi parametrami mechanicznymi. PMC są wykorzystywane jako komponenty w rakietach, samolotach i sprzęcie sportowym [21,23]. Materiały te są również tanie dzięki łatwym i prostym metodom ich wytwarzania i przetwarzania [34-36]. Wybór osnowy tych materiałów zależy od wymaganych właściwości gotowych produktów/elementów. Najczęściej stosowane są osnowy epoksydowe, fenolowe, bismaleimidowe i poliamidowe. Popularna w tej aplikacji żywica epoksydowa to związki chemiczne zawierające w cząsteczce więcej niż jedną grupę epoksydową, dla których można przeprowadzić reakcję utwardzania prowadzącą do powstania usieciowanego, nierozpuszczalnego i nietopliwego tworzywa [24]. W ostatnich latach żywice epoksydowe odegrały znaczącą rolę w materiałach polimerowych ze względu na ich korzystne właściwości termiczne, mechaniczne i izolacyjne, a także łatwość przetwarzania i kształtowania.

Żywice epoksydowe są niezastąpione w wielu dziedzinach [25], zwłaszcza w inżynierii kriogenicznej, gdzie pełnią funkcję klejów, materiałów izolacyjnych i matryc kompozytów w cewkach oraz magnesach nadprzewodzących [26–29]. Dzięki trójwymiarowej, chemicznie usieciowanej strukturze są odporne na zmianę kształtu i degradację [30]. Jednak w niskich

temperaturach stają się kruche i podatne na mikropęknięcia, co osłabia ich właściwości mechaniczne. Aby temu zapobiec, żywice są modyfikowane przez dobór utwardzacza oraz dodanie środków wzmacniających takich jak napełniacze nieorganiczne [30].

Rozpatrując rodzaje i postacie fazy wzmacniającej (Tab. 1), najbardziej popularną jest tkanina szklana.

Tabela 1. Własności wybranych włókien [7,31-33].

Parametr	Rodzaj włókna			
	Szklane E	Szklane S	Kevlar	Węglowe T300
Ciężar właściwy; kN/m ³	25.5	24.5	14.1	18.5
Wytrzymałość na rozciąganie; MPa	1700	2500	2300	3530
Moduł Younga; GPa	72	87	124	240
Moduł właściwy; km*10 ³	2.8	3.6	8.8	13.0

Tkaniny szklane (oznaczane jako GC – Glass Cloth) z uwagi na niską cenę, w porównaniu z innymi włóknami, są najczęściej stosowanym zbrojeniem w kompozytach włóknistych [7]. Zważywszy na ten fakt oraz, co istotniejsze, przedmiot badań niniejszej pracy, poświęcona zostanie im większa uwaga. Tkanina szklana to produkt tkacki uzyskany z przędzy z włókien szklanych. Włókno szklane (Glass Fiber, GF) wytwarzane jest w procesie wyciągania lub rozdmuchiwania stopionego szkła. GF charakteryzuje się wysoką wytrzymałością właściwą, doskonałą odpornością na wysokie temperatury, odpornością na korozję, stabilnością chemiczną, rezystywnością elektryczną i właściwościami termoizolacyjnymi. Jest to niemetaliczny materiał o obiecujących perspektywach zastosowań. Istnieje wiele rodzajów GF, które zazwyczaj różnią się zawartością tlenków metali alkalicznych. GF połączone z różnymi matrycami mogą wykazywać różne cechy, właściwości i zastosowania [31].

Wśród tkanin szklanych wyróżniamy dwa podstawowe ich typy – E i S [32]. Włókno typu E wytwarzane jest z bezalkalicznego szkła glinowo-krzemowego. Zawiera ono mniej niż 1% alkaliów w postaci związanych tlenków sodu i potasu. Takie związki charakteryzują się dużą wytrzymałością na rozerwanie przy niskiej gęstości. Właściwości włókien typu E zależne są od ich średnicy, wzrastają odwrotnie proporcjonalnie do niej. Mechaniczne właściwości

kompozytów zbrojonych włóknami szklanymi typu E są tym lepsze, im dłuższe są włókna oraz im większy jest ich udział w kompozycie, zwłaszcza gdy włókna zorientowane są w kierunku przyłożonego obciążenia. Charakteryzuje je także wysoka odporność cieplna oraz niepalność. Włókna kompozytowe tego typu odróżniają się niską higroskopijnością. Absorbują one wodę w minimalnych ilościach, wynoszących około 0,15% ich masy i praktycznie nie ulegają korozji wodnej, działaniu pleśni oraz procesowi gnicia. Charakterystyka ta jest istotna przy zastosowaniu ich w strukturach lotniczych, statki powietrzne są eksploatowane w warunkach dużej wilgotności oraz dużych amplitud temperatury przez wiele lat. Korzystne właściwości włókien szklanych, takie jak wysoka oporność, wytrzymałość na przebicie elektryczne oraz niska wartość względnej przenikalności elektrycznej i współczynnika dielektrycznego, umożliwiają stosowanie tego rodzaju włókien w elektrotechnice. Włókna typu S charakteryzują się wyższymi właściwościami mechanicznymi niż włókna typu E, średnio o około 10–15%. Dodatkowo mają znacznie wyższą wytrzymałość na wysokie temperatury, co sprawia, że są szeroko stosowane w przemyśle zbrojeniowym [33].

Omawiane fazy materiału kompozytowego, czyli osnowa i wzmocnienie, spełniają odmienne zadania, a ich przypisane role mogą zostać odwrócone, dzięki czemu uzyskuje się kombinacje materiałów inżynierskich o zróżnicowanych właściwościach. Główną zaletą materiałów kompozytowych, która wyróżnia je spośród innych grup materiałów jest możliwość ich projektowania z dostosowaniem właściwości do potrzeb. Podczas procesu projektowania, który obejmuje dobór składników osnowy i wzmocnienia oraz procesu technologicznego, istotne jest przeznaczenie kompozytu oraz warunki jego docelowej eksploatacji [7].

2.3. Metody wytwarzania materiałów kompozytowych

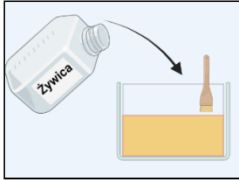
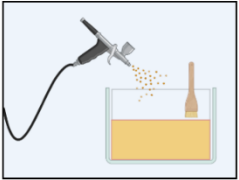
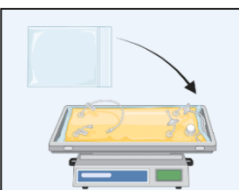
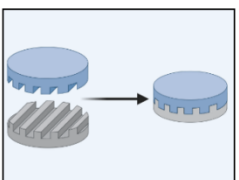
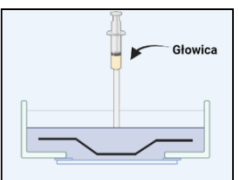
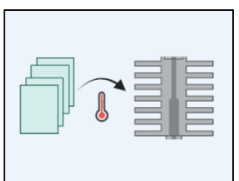
Dobór metody wytwarzania materiału kompozytowego jest determinowany przez rodzaj składowych stanowiących kompozyt, ich własności, kształt i wymagania projektowe [34, 37-39].

Metody wytwarzania materiałów kompozytowych dzielą się na (Rys. 4): formowanie w formach otwartych (ang. *open molding*), formowanie w formach zamkniętych (ang. *closed molding*), formowanie odlewów polimerowych (ang. *cast polymer molding*) i produkcja przyrostowa (ang. *additive manufacturing*) [34, 37-39]. Jednakże do najpopularniejszych metod należą: ręczne układanie (ang. *hand lay-up*), formowanie wtryskowe (ang. *injection molding*), formowanie workiem próżniowym (ang. *vacuum bag molding*), formowanie przetłoczone żywicy (ang. *resin transfer molding*) i formowanie w prasie hydraulicznej (ang. *hydraulic press manufacturing*) [34, 40,41].

Metody takie jak zastosowanie prasy hydraulicznej do formowania kompozytów czy formowanie przetłoczone żywicy są bardziej opłacalne i najczęściej stosowane w produkcji masowej ze względu na automatyzację i mniejsze zużycie materiałów. Z kolei laminowanie ręczne może być korzystne przy produkcji jednostkowej lub prototypowej, mimo że jest mniej efektywne i bardziej pracochłonne [34, 40,41].

Najbardziej proekologicznymi metodami są produkcja przyrostowa (ang. additive manufacturing) oraz formowanie w formach zamkniętych (RTM, ang. vacuum bag molding), szczególnie gdy stosuje się biopolimery i odnawialne źródła energii. Metody otwarte i ręczne są mniej ekologiczne ze względu na emisję lotnych związków organicznych (LZO) i większe odpady, ale można je poprawić, stosując nowoczesne materiały i zarządzanie procesem [34, 40,41].

METODY WYTWARZANIA MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH

1	Ręczne układanie (ang. hand lay-up)	
	Najstarszy i powszechnie stosowany sposób wytwarzania materiałów kompozytowych. Na otwartą formę nakłada się żelkot, a następnie ręcznie nakłada się warstwy żywicy (mat. osnowy/spoiwa) i zbrojenia włóknistego, w postaci tkaniny lub włókna, w celu wytworzenia wzmocnionego zbrojeniem materiału.	
2	Laminowanie natryskowe (ang. spray up)	
	Równoczesny natrysk, na powierzchnię formy, ciętego rovingu i żywicy. Prowadzi się go za pomocą specjalnego pistoletu, w którym znajduje się krawędź pasm rovingu i dysza do żywicy. Nie ma wymogu ogrzewania w procesie utwardzania, ponieważ laminaty pozostawia się w temperaturze pokojowej do momentu naturalnego utwardzenia.	
3	Formowanie w worku próżniowym (ang. vacuum bag molding)	
	Sposób postępowania jest podobny do metody ręcznego układania, różnicę stanowi worek próżniowy przygotowywany poprzez zesparanie ze sobą krawędzi dwóch arkuszy cienkiej elastycznej folii. Formowany materiał, czyli wzmocnienie pokryte ciekłą żywicą, umieszczany jest na powierzchni otwartej formy wewnątrz tego worka. Próżnia doprowadzona do worka powoduje usunięcie powietrza i nadmiaru żywicy, a skonsolidowanie kompozytu wspomagane jest zewnętrznym ciśnieniem atmosferycznym.	
4	Formowanie kompresyjne (ang. compression molding)	
	Przydatne głównie w przypadku złożonych części polimerowych, wzmocnionych włóknem szklanym. Metoda wysokonakładowa i wysokociśnieniowa z krótkim czasem cyklu. Wykorzystuje się formy metalowe, podgrzane od 120°C do 200°C, które montowane są na hydraulicznych lub mechanicznych prasach formierskich.	
5	Formowanie przetłoczone żywicy (ang. resin transfer molding, RTM)	
	Za pomocą sprzętu wtryskowego żywica jest wtryskiwana pod niskim ciśnieniem do wnęki formy, w której znajdują się już suche materiały wzmacniające. RTM przeprowadza się w temperaturze pokojowej z krótkim czasem cyklu. Formowanie przetłoczone żywicy zapewnia elastyczność w zakresie kombinacji materiału i jego orientacji, w tym zbrojenia 3D.	
6	Produkcja przy użyciu prasy hydraulicznej	
	Typ wyrobu, typ żywicy termoutwardzalnej, rodzaj i postać wzmocnienia oraz inne składniki wpływają na wybór sposobu formowania z użyciem prasy hydraulicznej. Najważniejszy jest rodzaj użytych żywic (polimeryzacyjnych lub polikondensacyjnych). Żywice polimeryzacyjne utwardzają się bez wydzielania małych cząsteczkowych produktów lotnych, głównie żywice poliestrowe i epoksydowe. Materiały z taką osnową nie wymagają wysokiego ciśnienia podczas formowania.	

Rysunek 4. Opis graficzny najpopularniejszych metod wytwarzania materiałów kompozytowych [34, 37-41].

2.4. Obecnie stosowane materiały kompozytowe w warunkach kriogenicznych

W ostatnich latach zauważalny jest wyraźny wzrost zainteresowania środowiska przemysłowego, a co za tym idzie również naukowego, materiałami kompozytowymi stosowanymi w warunkach kriogenicznych. Obecnie większość badań naukowych skupia się na charakterystyce mechanicznej i zachowaniu kompozytów polimerowych w ekstremalnych warunkach eksploatacyjnych, w tym kriogenicznych. Kompozyty z matrycami polimerowymi są materiałami lepkosprężystymi, więc temperatura, w której pracują, ma znaczący wpływ na stabilność właściwości mechanicznych, szczególnie przy częstych i gwałtownych jej zmianach. Materiały tego typu są używane głównie w lotnictwie, kosmonautyce, przemyśle motoryzacyjnym czy marynistyce oraz w szeroko pojętym sprzęcie kriogenicznym, takim jak kriogeniczne zbiorniki paliwa, kriogeniczne przewody doprowadzające paliwo, kriogeniczne tunele aerodynamiczne i inne. Spadek temperatury do temperatur kriogenicznych, od -50°C (kriogenika „wysokotemperaturowa”) do -150°C , powoduje powstawanie, w polimerowej osnowie, naprężeń wewnętrznych wywołanych skurczem termicznym. W następstwie tego zjawiska, gdy współczynnik intensywności naprężenia, wywołanego naprężeniem termicznym, przekracza odporność żywicy na pękanie, w kompozycie pojawiają się, niebezpieczne z punktu widzenia eksploatacyjnego, mikropęknięcia. Odporność matrycy na pękanie, w temperaturze kriogenicznej, można poprawić zmieniając strukturę zastosowanej substancji chemicznej [49]. W wyniku czego mikrostruktura staje się bardziej uporządkowana w zakresie tak niskich temperatur. Większość doniesień literaturowych skupia się na modyfikacji samej żywicy jako materiału osnowy, aby w ekstremalnych warunkach temperaturowych zwiększyć jej ciągliwość i udurowienie [49, 50]. Pozostałe opisane badania skupiają się na wprowadzeniu do układu ściśle określonej fazy wzmacniającej w postaci cząstek lub włókien, w celu zminimalizowania skutków oddziaływania niskich temperatur na całą kompozycję – ograniczenie pojawiania i rozprzestrzeniania się mikropęknięć [51, 52].

Właściwości kriogeniczne materiałów kompozytowych cieszą się dużym zainteresowaniem [49,52-58]. Shokrieh, Hohe, Zsombor i Chen dokonali przeglądu właściwości materiałów kompozytowych do zastosowań kriogenicznych. Kompleksowe przeglądy obejmują postępy badawcze w zakresie polimerów do zastosowań kriogenicznych, a także zachowanie termiczne, mechaniczne i elektryczne tych materiałów w obniżonych temperaturach [49,52,59,60]. Zsombor Sapi [49] zdefiniował zakresy temperatur dla warunków kriogenicznych, niskotemperaturowych i temperatur pokojowych. Temperatura kriogeniczna (CT) mieści się w zakresie od -273°C do -150°C , zaś niska temperatura (LT) waha się od -150°C do -50°C ,

a temperatura pokojowa (RT) wynosi około 23°C. Do efektywnego opracowywania wysokowydajnych laminatów epoksydowo-szklanych do zastosowań kriogenicznych, niezbędna jest świadomość i rozumienie ich zachowań mechanicznych i termicznych oraz wpływu czynników, takich jak zawartość utwardzacza czy wypełniacza, na ich właściwości kriogeniczne i rodzaj osnowy [52, 53, 61].

W literaturze można znaleźć wiele prac poświęconych próbom rozciągania materiałów kompozytowych, obejmujących badania eksperymentalne i analityczne prowadzone w warunkach kriogenicznych. W licznych publikacjach, poświęconych badaniom mechanicznym materiałów kompozytowych, podkreślane są możliwe trudności związane z badaniami tej grupy materiałów. Szczególna uwaga poświęcona została statycznej próbie rozciągania próbek o kierunku ułożenia włókien 0° oraz 90° do osi obciążenia. W przeciwieństwie do norm europejskich (ISO) oraz ich polskich odpowiedników (PN), normy ASTM zawierają opis przeprowadzania prób, rozszerzony o liczne komentarze dotyczące wyboru oprzyrządowania, możliwości wystąpienia nieprawidłowości podczas próby oraz sugestie dotyczące ich poprawy [62].

„Wyślizgiwanie” się próbek z uchwytów jest podstawowym problemem pojawiającym się w trakcie prób rozciągania, ze względu na bardzo duże naprężenia jakim poddawany jest materiał kompozytowy o włóknach równoległych do osi obciążenia. Siła rozciągająca przenoszona jest, w głównej mierze, przez włókna zbrojenia, których wytrzymałość na rozciąganie jest o kilka rzędów wielkości większa niż żywicy stosowanej w kompozycie [62]. Efekt „wyślizgiwania” odpowiada za powstawanie w próbce nieciągłości, skutkuje to błędnymi wskazaniami naprężeń oraz wydłużeń próbki - nieprawidłowe bądź niemożliwe do analizy wskazania ekstensometru. Wyniki takich prób, zgodnie z normą, są nieważne i zostają odrzucone z puli [62].

Najstarszą opublikowaną literaturą na temat właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych, w szczególności laminatów epoksyd/szkło, jest artykuł autorstwa Soffera z 1967 roku [63], opracowany we współpracy z NASA. Naukowcy opisali wytrzymałość na rozciąganie czterech materiałów kompozytowych zróżnicowane pod kontem materiału osnowy (żywic epoksydowych) w temperaturach 26°C, -196°C i -253°C. Tabela nr 2 przedstawia parametry kompozytów szklano/epoksydowych badanych przez zespół Soffera.

Tabela 2 Właściwości mechaniczne kompozytów badanych przez zespół Soffera [63].

Nazwa materiału	Temperatura	Wytrzymałość na rozciąganie; MPa	Moduł Younga; GPa
2	26°C	46.40	1.99
	-196°C	102.04	4.97
	-253°C	99.7	6.74
3	26°C	49.09	2.38
	-196°C	79.91	5.03
	-253°C	84.32	6.39
4A	26°C	16.62	0.09
	-196°C	193.05	7.13
	-253°C	154.09	9.0
6	26°C	38.96	1.97
	-196°C	88.74	5.24
	-253°C	91.36	6.21

Z powyższej tabeli wynika, że najwyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie i moduł Younga w RT odnotowano dla materiału nr 2 i 3, wynoszą one kolejno 46,40 i 49,09 MPa oraz 2 i 2,38 GPa. Niespodziewanie w warunkach kriogenicznych, materiał, który miał najgorsze wartości w RT, ma najlepsze właściwości mechaniczne. Wyniosły one w -196°C 28000 i 1035,1 psi 193 MPa i 7,13 GPa oraz w -253°C 154,09 MPa i 9 GPa. Niska temperatura miała znaczący wpływ na wzrost wytrzymałości na rozciąganie i wartości modułu Younga, ta zależność dotyczy wszystkich badanych materiałów kompozytowych.

W 1980 Kadotani [64] opublikował artykuł, gdzie wskazano na przydatność tkaniny szklanej w porównaniu z innymi kompozytami, a zwłaszcza na jej szczególne właściwości naprężenia i odkształcenia w temperaturach kriogenicznych. Wydłużenia przy rozciąganiu do punktów przegięcia lub do pojawienia się pierwszych pęknięć zależą od wydłużeń matrycy polimerowej. Kilka lat później ukazała się publikacja autorstwa Jang [65], która dotyczyła analizy termomechanicznej w celu oszacowania szczytkowych naprężeń termicznych wynikających z różnicowych współczynników rozszerzalności cieplnej, zarówno pomiędzy włóknem i osnową, jak i pomiędzy warstwami kompozytu. Stwierdzono, że próbki poddane badaniu udarności w temperaturach kriogenicznych wykazują wysoki stopień rozwarstwienia

i pęknięć. Kasen i inni [66], przeprowadzili charakterystykę mechaniczną laminatów z tkaniny szklanej/ żywicy epoksydowej o nazwie G-10Cr i G-11Cr w temperaturach od temperatury pokojowej do -270°C . Kompozyty te wykazują dobre właściwości mechaniczne zarówno w temperaturze pokojowej i jak w niskiej. Generalnie trwają prace nad charakterystyką mechaniczną, elektryczną i termiczną, a także odpornością na uszkodzenia radiacyjne. Kichhannagari [67], w swojej pracy doktorskiej, potwierdził, że niskie temperatury kriogeniczne zwiększają wytrzymałość kompozytów, ale jednocześnie powodują powstawanie mikropęknięć w strukturze z powodu różnicy współczynnika rozszerzalności cieplnej między osnową a włóknem.

Takeda [68], przeprowadził kriogeniczne próby rozciągania laminatów tkaninowych oraz opracował model elementów skończonych do analizy progresywnego zniszczenia materiałów kompozytowych. W kolejnej publikacji grupa Takeda [69], wykonała próby rozciągania na próbkach kompozytowych w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu (-196°C) oraz oceniła właściwości sprężyste i wytrzymałościowe badanych materiałów. Stwierdzono, że próbka kompozytowa nadaje się do kriogenicznej charakterystyki rozciągania na całej grubości laminowanych materiałów kompozytowych. Torabizadeh [70], przeprowadził eksperymenty na kompozytach polimerowych wzmocnionych włóknem szklanym UD (jednokierunkowym – ang. Uni Directional) poddawanych obciążeniom rozciągającym, ściskającym i ścinającym w niskich temperaturach. Wyniki badań wykazały, że niskie temperatury mają znaczący wpływ na sposób uszkodzenia kompozytu. Yuanchen Li [71], zaprojektował innowacyjne testy rozciągania in-situ w warunkach kriogenicznych, wykorzystując mikro-tomografię rentgenowską (μCT) do badania mikrostruktury i ewolucji morfologicznej kompozytów szklano-epoksydowych. Wyniki wskazują, że inicjowanie wielokrotnych pęknięć poprzecznych oraz uszkodzenia spowodowane rozwarstwieniem to kluczowe cechy kompozytów szklano-epoksydowych w niskich temperaturach, obserwowane na poziomie mikroskopowym. Perez [72], przedstawił szczegółowy raport z badań rozciągania i ściskania w temperaturze -165°C przy użyciu osprzętu i urządzeń obciążających zwykle używanych do badań w temperaturze pokojowej lub w podwyższonych temperaturach. W swoim badaniu Kumarasamy [73], badał wytrzymałość na rozciąganie kompozytów polimerowych wzmocnionych włóknem szklanym (GFRP) w wysokich i niskich temperaturach. Wytrzymałość na rozciąganie i moduł Younga zmierzono w temperaturze pokojowej i otrzymano odpowiednio 275 MPa i 8 GPa. W warunkach kriogenicznych Kumarasamy [73], zaobserwował wzrost wytrzymałości na rozciąganie do 315 MPa. Z kolei Anjaneyulu [74], wytworzył kompozyty z żywicy epoksydowej o różnej orientacji włókien szklanych

i przedstawił badania wpływu symetrycznej i niesymetrycznej orientacji włókien na właściwości rozciągające i zginające laminatów epoksydowych wzmocnionych jednokierunkowymi włóknami szklanymi typu E. LeBlanc [75], analizował wpływ niskich temperatur na właściwości mechaniczne, pękanie i uderzalność kompozytów węgiel/szkło i epoksyd. Testowany materiał na bazie szkła E/epoksydu wykazał minimalną zależność od spadków temperatury w zakresie modułu sprężystości i wytrzymałości na rozciąganie. Bhavya [76] opracował laminat epoksydowo-szklany przy użyciu różnych utwardzaczy i porównał go pod kątem wytrzymałości na rozciąganie, zginanie, ścinanie oraz uderzalności. Analizując parametry mechaniczne, dielektryczne i termiczne stwierdzono, że kompozyt z utwardzaczem dietylotoluenodiaminowym był lepszym wyborem niż kompozyt z trietylenotetraaminą do zastosowania jako niestanowiąca bariery dla fal elektromagnetycznych powłoka mechaniczna układu antenowego. Kanno [77], badał naprężenia występujące w materiałach kompozytowych z osnową polimerową pod obciążeniem rozciągającym i ścinającym, stosując metody numeryczne i eksperymentalne. Badania wykonano przy różnych kątach ułożenia w temperaturze pokojowej. Potwierdzono, że wytrzymałość międzywarstw na rozciąganie maleje, natomiast wytrzymałość na ścinanie międzywarstw wzrasta wraz ze wzrostem kąta ułożenia. Artykuł grupy badawczej Tefer [78], będący częścią trwającego badania nad trwałością i wydajnością materiałów FRP (*ang.* Fibre Reinforced Polymers) w konstrukcji łopat turbin wiatrowych, omawia badania eksperymentalne i analityczne nad zachowaniem mechanicznym laminatów polimerowych wzmocnionych włóknem szklanym w różnych temperaturach. W badaniach potwierdzono, że niskie temperatury prowadzą do wzrostu modułu Younga. W artykule [79], zbadano inicjację/akumulację uszkodzeń i jej wpływ na właściwości kompozytów epoksydowych ze wzmocnieniem z tkaniny szklanej o splocie płóciennym w niskich temperaturach w porównaniu z warunkami temperatury pokojowej. Wykazano, że początkowa sztywność laminatów wzrasta w niskich temperaturach. Nie zaobserwowano natomiast zmian w rodzaju i mechanizmie powstającego uszkodzenia w obu warunkach testowych. Jednakże zmniejszenie sztywności na skutek skumulowanych uszkodzeń było bardziej znaczące w przypadku laminatów testowanych w niskich temperaturach (~17% vs. ~11%). Odnotowano wyjątki w przypadku kilku preparatów, w przypadku których stopień uszkodzeń w niskich temperaturach był nieistotny (<1%) w porównaniu do wyników z temperatury pokojowej. W niektórych badanych laminatach zaobserwowano stosunkowo niewielki spadek sztywności (~2–3%), co pozwala stwierdzić, że skład materiału osnowy odgrywa ważną rolę w opóźnianiu inicjacji i powstawaniu uszkodzeń w strukturze kompozytu.

Zgodnie z obecnym stanem wiedzy [80-82], analiza mechanizmów uszkodzeń kompozytów polimerowych wzmocnionych włóknami w warunkach kriogenicznych jest nadal ograniczona. Brakuje szczegółowych opisów zjawisk zachodzących na granicy osnowa – włókno (tkanina) i propagacji uszkodzeń w warunkach bardzo niskich temperatur.

W pracy naukowej z roku 2013 [83], opisano wytwarzanie kompozytów szklano/epoksydowych o różnych udziałach objętościowych osnowy i wzmocnienia. Próbkę poddano obróbce kriogenicznej za pomocą ciekłego azotu. Zaprezentowano właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie, uderzenie i zginanie, dla próbek poddanych i niepoddanych obróbce kriogenicznej. Uzyskane wyniki wykazały poprawę właściwości mechanicznych próbek poddanych działaniu warunków kriogenicznych. Shindo w roku 2006 [84], przeprowadził próby rozciągania w temperaturze pokojowej -196°C , -253.15°C , -269.15°C (77K, 20K i 4K). Podczas prób rozciągania monitorowano emisję akustyczną w celu scharakteryzowania rozwoju uszkodzeń. Długość próbki nie miała istotnego wpływu na kriogeniczne właściwości mechaniczne przy rozciąganiu. Kumagai [85], ocenił właściwości rozciągające laminatów szklano-epoksydowych SL-ES30, stosowanych w magnesach nadprzewodzących w systemach energii termojądrowej. Wytrzymałość na rozciąganie wzrasta wraz ze zmniejszeniem szerokości próbki. Do badania rozciągania kriogenicznego tkanych laminatów szklano-epoksydowych zaleca się stosowanie wąskich próbek, aby uzyskać wiarygodne wyniki. Ueki zmodyfikował układy żywic epoksydowych do zastosowań kriogenicznych. Di-epoksydy lub wielofunkcyjne epoksydy były utwardzane różnymi utwardzaczami, takimi jak bezwodnik, amina lub fenol, i mieszane z poliwęglanem, kopolimerem butadienowo-akrylonitrylowym zakończonym grupą karboksylową. Stwierdzono, że dwuwymiarowy polimer liniowy o strukturze usieciowanej wykazuje wysoką wydajność nawet w temperaturach kriogenicznych [86]. Choi opracował zaawansowaną warstwową płytę izolacyjną, składającą się z kompozytowych powierzchni z włókna szklanego E/epoksydu oraz rdzenia z lekkiej pianki polimerowej, w konfiguracji skrzynki kompozytowej, mającej na celu uszczelnienie gazu piankowego o niskiej przewodności cieplnej. Wyniki badań wykazały, że zaawansowana płyta izolacyjna typu sandwich zapewnia lepszą izolację cieplną, przy jednoczesnym zachowaniu zadowalających parametrów mechanicznych [87].

Odporność polimerów na pękanie zazwyczaj maleje wraz z obniżeniem temperatury z pokojowej do kriogenicznej, co ogranicza ich zastosowanie w takich warunkach. Dlatego właściwości uderzeniowe w warunkach kriogenicznych, a także odporność na pękanie kriogeniczne, są kluczowe dla polimerów stosowanych w ekstremalnie niskich temperaturach. Kruche polimery, takie jak żywice epoksydowe, często są modyfikowane za pomocą różnych

dodatków [88]. Ważne jest również zrozumienie charakterystyki termicznej materiałów kompozytowych, takich jak rozszerzalność cieplna, przewodność cieplna i emisyjność, w kontekście ich zastosowania w środowiskach kriogenicznych [88].

Powszechnie wiadomo, że materiały o niskiej rozszerzalności cieplnej są wyjątkowo pożądane w aplikacjach kriogenicznych [49]. W takich warunkach kompozyty te są wykorzystywane jako komponenty strukturalne, zbiorniki paliwa, izolatory elektryczne oraz elementy nośne [89]. Kluczowe jest zrozumienie właściwości mechanicznych i termicznych materiałów kompozytowych w niskich temperaturach, aby skutecznie rozwijać wydajne laminaty epoksydowo-szklane do zastosowań kriogenicznych, z uwzględnieniem wpływu rodzaju osnowy oraz składników, takich jak utwardzacze i napełniacze, na ich właściwości [5, 6, 61]. Badania naukowe wielokrotnie wykazały, że kompozyty polimerowe, dzięki swojej wytrzymałości mechanicznej, odporności na chemikalia i możliwości formowania złożonych kształtów, odgrywają kluczową rolę w różnych sektorach przemysłu [12, 18, 81, 90, 91, 92]. W przemyśle lotniczym, gdzie konstrukcje są narażone na działanie skrajnych temperatur od -170°C do 200°C , stosuje się jeszcze bardziej zaawansowane kompozyty [93]. Konieczne jest prowadzenie stałych badań i rozwoju w celu udoskonalenia właściwości mechanicznych kompozytów w warunkach kriogenicznych. Modyfikacja tych materiałów za pomocą technik chemicznych, fizycznych lub fizykochemicznych jest kluczowa dla nowoczesnego przemysłu, w dążeniu do redukcji kosztów produkcji zaawansowanych serii produktów dedykowanych do ściśle określonych warunków eksploatacyjnych [94, 95].

W literaturze naukowej wielu naukowców badało wpływ dostępnych na rynku utwardzaczy na właściwości mechaniczne kompozytów epoksydowych stosowanych w warunkach kriogenicznych. Li [96], analizował nową kompozycję polisiloksanu z epoksydowymi grupami funkcyjnymi (PSE) w celu polepszenia kriogenicznych właściwości mechanicznych żywicy epoksydowej na bazie bisfenolu F. Badania wykazały, że dodatek polisiloksanu istotnie zwiększał właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie, udurowienie i odporność na pękanie, które w temperaturze kriogenicznej prezentowały się lepiej niż w warunkach pokojowych. Wu [97], przeprowadził testy na trzech różnych kompozycjach żywicy epoksydowej utwardzanej za pomocą trietylenotetraminy (TETA) w różnych warunkach izotermicznych: utwardzanie przy 80°C i utwardzanie w temperaturze pokojowej przy 45°C . W przypadku systemu Epon 828 (DGEBA) – EPI-CURE 3046 (TETA), większa ilość utwardzacza poprawiła proces utwardzania, ale prowadziła do tworzenia luźniejszej sieci strukturalnej.

Lv w swoich badaniach zaprezentował wyniki dotyczące przewodności cieplnej siedmiu utwardzaczy termoutwardzalnych syntetyzowanych z komercyjnie dostępnego diepoksydu (difenyłodiglicydylotlenek etylenodiglikolu) i siedmiu fenylodiamin, by zbadać związek między przewodnością cieplną a strukturą molekularną fenylodiamin. „Najwyższą przewodność cieplną, wynoszącą 0,27 W/(m·K), osiągnięto przy użyciu 5-chloro-m-fenylodiaminy; natomiast najniższą przewodność cieplną, 0,14 W/(m·K), odnotowano dla o-fenyleneodiaminy” [98]. Chang opracował technikę wzmacniania i poprawy odporności na pękanie polimerów termoutwardzalnych w niskich temperaturach za pomocą nanorurek CuO (tlenku miedzi). Wykazano, że wytrzymałość na rozciąganie i energia pękania zwiększają się z zawartością nanorurek CuO do 4% wagowo, poprawiając się odpowiednio o 18% w temperaturze pokojowej oraz o 21% w temperaturze -196°C [99].

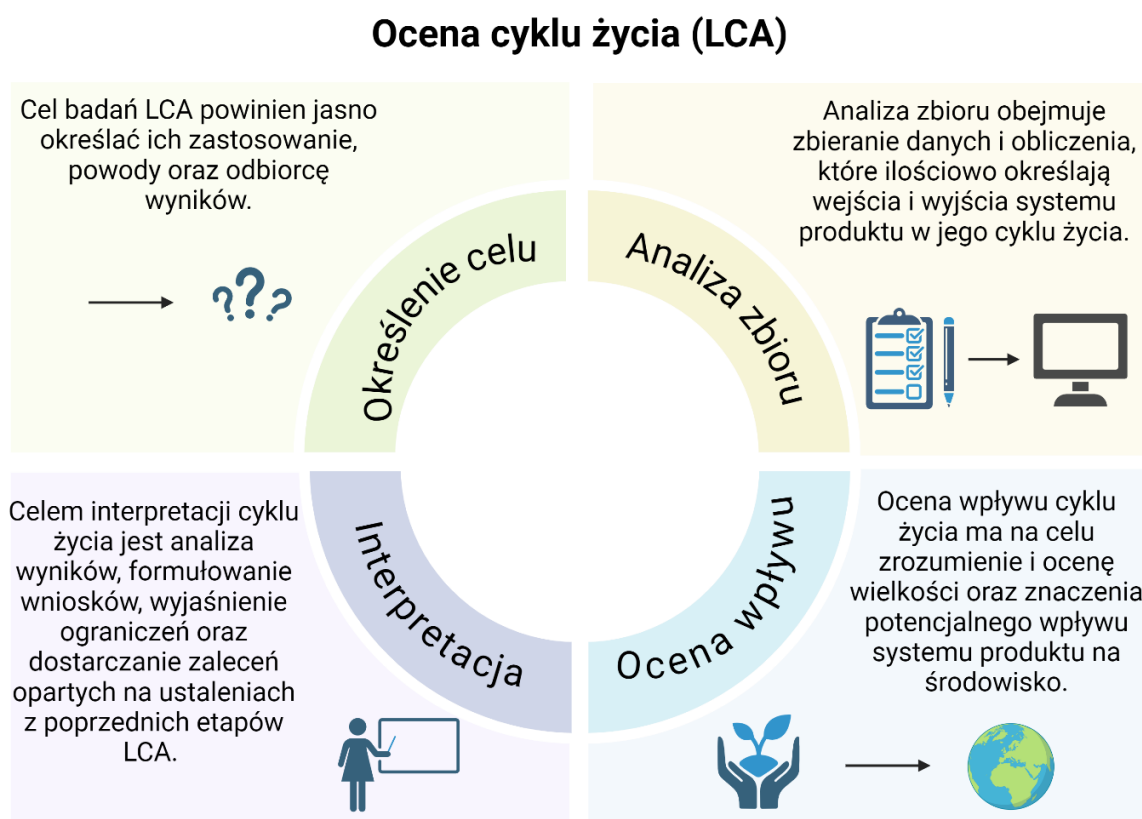
Analiza termomechaniczna stanowi cenne narzędzie do oceny właściwości użytkowych laminatów szklano-epoksydowych. Dynamiczna analiza mechaniczna (DMTA) umożliwia wszechstronną charakterystykę właściwości lepkosprężystych analizowanych materiałów. Ta metoda umożliwia identyfikację modułu sprężystości E' , modułu strat E'' oraz kąta przesunięcia fazowego δ ($\tan \delta = E''/E'$). Wiedza na temat zmienności tych wielkości, w zależności od temperatury, pozwala na ocenę ruchliwości molekularnej badanego systemu [100].

Współczynnik rozszerzalności cieplnej laminatów szklano-epoksydowych jest określany jako stosunek zmiany długości materiału do jego długości wyjściowej pod wpływem zmian temperatury [100,101,102]. Utwardzacz może wpłynąć na zwiększenie lub zmniejszenie współczynnika rozszerzalności cieplnej, zależnie od jego typu oraz użytej ilości. Na wartość współczynnika wpływa również temperatura, w której przetwarzany jest laminat. Dodatkowo zastosowane utwardzacze mogą mieć wpływ na inne właściwości termiczne kompozytów, takie jak temperatura topnienia czy przewodność cieplną [102].

W literaturze naukowej dostępne są różne przykłady metod zmniejszania rozszerzalności cieplnej laminatu. Jednym z podstawowych podejść jest wybór odpowiedniej technologii produkcyjnej i wykorzystanie laminatów z większą zawartością szkła w ich składzie. Im niższa zawartość szkła w laminacie, tym mniejsza jego rozszerzalność cieplna [100]. Kolejną metodą jest wykorzystanie dodatków, na przykład włókien węglowych lub szklano/ceramicznych, które obniżają rozszerzalność cieplną laminatu, zwiększając jednocześnie jego wytrzymałość na rozciąganie [102]. Redukować rozszerzalność cieplną, można przez zastosowanie specjalnych dodatków chemicznych, które modyfikują właściwości termiczne laminatu, na przykład wprowadzając mikrofibrę celulozową [103,104,105].

2.5. Recykling materiałów kompozytowych

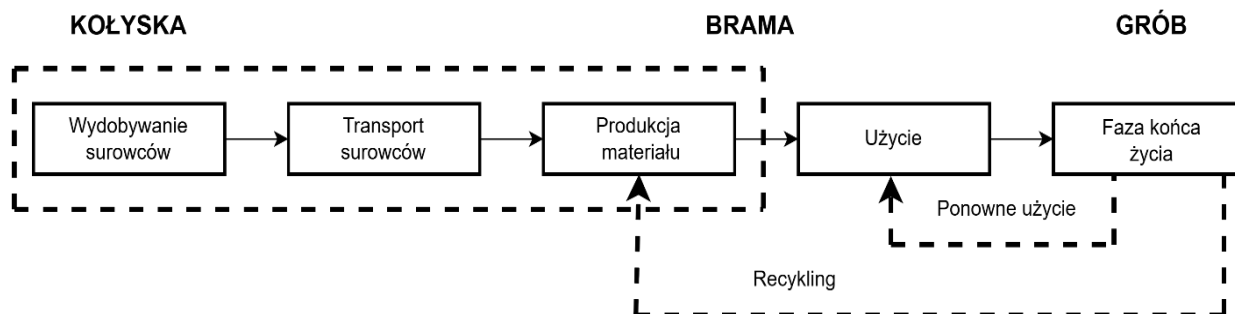
Szybki rozwój technologii i rosnące wymagania środowiskowe zmuszają naukowców do poszukiwania nowych rozwiązań w przemyśle tworzyw sztucznych i ochronie środowiska. Coraz więcej firm i osób zwraca uwagę na wpływ produktów na środowisko, co wynika ze świadomej edukacji o wyczerpywaniu się zasobów geologicznych i potrzebie stosowania ekologicznych zamienników [106, 107]. W odpowiedzi na te potrzeby opracowano metodę oceny cyklu życia produktów (LCA) [108-110], która pozwala na ilościowe określenie wpływu produktów i procesów na środowisko w całym ich cyklu życia [111]. Hauschild (2018) [112], przedstawił przegląd metodologii LCA, wyjaśniając jej etapy: definiowanie celu, analiza inwentarza, ocena wpływu i interpretacja. Rysunek 5 przedstawia w sposób graficzny schemat oceny cyklu życia.



Rysunek 5. Schemat oceny cyklu życia (LCA) [112].

W analizie cyklu życia (LCA) wyróżnia się podejścia: od kołyski do bramy (do etapu wyjścia z zakładu), od kołyski do grobu (pełny cykl życia z utylizacją) oraz od kołyski do kołyski (zamknięty obieg materiałów). Spotyka się także analizę od bramy do bramy, obejmującą wybrany etap procesu [106-112,139].

Rysunek 6 przedstawia graficzną reprezentację granicy systemu dla danego procesu produkcyjnego.



Rysunek 6. Granica systemu LCA [106-112,139].

Literatura naukowa dostarcza cennych informacji na temat zastosowania LCA w materiałach kompozytowych. Cucinotta (2017) [106], zbadał wpływ dwóch technologii produkcji jachtu (ręcznego układania i infuzji próżniowej) na środowisko. Pero (2023) [113], zastosował LCA w transporcie morskim, porównując dwa rozwiązania projektowe nadbudowy jachtu Azimut-Benetti, co pozwoliło zidentyfikować bardziej ekologiczne rozwiązanie zmniejszające zużycie paliwa i emisję CO₂. Koronis (2022) [114], wykazał, że kompozyty naturalne są mniej energochłonne i emitują mniej CO₂ niż syntetyczne.

Mimo wielu podjętych działań kraje Unii Europejskiej (UE) nadal mierzą się z wyzwaniami związanymi z zarządzaniem składowiskami odpadów, choć problem ten jest jeszcze bardziej dotkliwy w krajach spoza UE. Kompozyty są szeroko stosowane w różnych branżach, ale ich recykling jest trudny - problematyczny [115]. Cappucci (2020) [116], przeprowadził analizę procesu odzysku tworzyw z wydobycia odpadów na skalę przemysłową (*ang. Enhanced Landfill Mining, ELM*). Metoda LCA wykazała, że można zmniejszyć szkodliwość procesu ELM, np. poprzez dokładniejsze mycie piasku, który mógłby być wykorzystany w budownictwie jako podstawa drogi. Liu (2022) [117], stworzył model porównujący recykling medycznych odpadów z tworzyw sztucznych, sugerując, że korzyści z odzysku i redukcji emisji rosną z każdym rokiem, podczas gdy emisje CO₂ wykazują trend w kształcie odwróconej litery „U”. Ze względu na rosnącą świadomość ekologiczną naukowcy dążą do zastąpienia włókien syntetycznych naturalnymi oraz do wykorzystania odnawialnych i przyjaznych dla środowiska materiałów [118]. Vinod i współpracownicy (2021) [119], poprzez modyfikacje powierzchniowe za pomocą NaOH i silanu, opracowali nowy kompozyt bioepoksydowy wzmocniony mikrowłóknami z kory *Muntingia calabura*, uzyskanymi z odpadów rolniczych. Wyniki wskazują, że to innowacyjne włókno może być ekologicznym i zrównoważonym surowcem do wzmacniania kompozytów polimerowych w lekkich

konstrukcjach. Zhao i inni (2023) [120], zastosowali nanopoliol ligninowe do syntezy matrycy żywicy epoksydowych, co obniżyło koszty, zmniejszyło zanieczyszczenie i zwiększyło wydajność. Zespół La Rose (2014) [121] przeprowadził porównawczą analizę cyklu życia (LCA) ekopanelu kanapkowego wykonanego z biożywicy epoksydowej SuperSap 100/1000 z włóknami naturalnymi oraz tradycyjnego panelu z żywicy epoksydowej z włóknami szklanymi. Wyniki wykazały, że ekoproduct charakteryzuje się korzystniejszym wpływem na środowisko oraz niższym zużyciem energii.

W celu opracowania alternatywy dla tradycyjnych materiałów, konieczne jest nie tylko ocenianie ich właściwości mechanicznych, ale także uwzględnienie wpływu produkcji, użytkowania i utylizacji na środowisko. Miller (2018) [122], bada kompozyty biologiczne (hydroksymaślan-kohydroksywalerianian, PHBV) wzmocnione włóknami lnu, konopi i juty, wykazując ich potencjał jako zamienników konwencjonalnych materiałów budowlanych. Kumar (2024) [123], podkreśla, że odpady rolnicze, takie jak resztki owoców, warzyw, mięsa i drobiu, mogą zanieczyszczać środowisko i zagrażać zdrowiu. Większość tych odpadów jest spalana lub składowana bez uprzedniej obróbki. Przedstawia on metody przekształcania odpadów rolniczych w biopaliwa, biokompozyty, bioenergię i materiały wypełniające, a także sposoby zwiększenia efektywności energetycznej i redukcji negatywnego wpływu na środowisko.

3. Badania własne

3.1. Teza i zakres pracy

Rosnące zapotrzebowanie przemysłu na materiały inżynierskie o specjalnych właściwościach a przy tym niskiej masie właściwej generuje realną potrzebę poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych łączących w sobie zróżnicowane cechy, zależne od zastosowania i warunków eksploatacyjnych. Odpowiedzią na rosnące wymagania dotyczące nowoczesnych materiałów o wysokich właściwościach użytkowych są kompozyty. Materiały te pozwalają łączyć ze sobą różnego rodzaju komponenty w wyniku czego w sposób kontrolowany uzyskuje się pożądane właściwości gotowych produktów. Szczególnie wymagającym jest przemysł kriogeniczny, który stawia konkretne, wysokie wymagania w stosunku do stosowanych materiałów. Materiały inżynierskie aplikowane w tej branży muszą zachować swoje właściwości mechaniczne i termiczne, być odporne na degradację w niskich temperaturach oraz charakteryzować się dobrymi właściwościami dielektrycznymi.

Kompozyty o osnowach polimerowych są materiałami lepko-sprężystymi i temperatura ich pracy ma duży wpływ na stabilność właściwości mechanicznych, szczególnie przy częstych i gwałtownych jej zmianach. W Polsce brakuje w pełni funkcjonalnych kompozytów do zastosowań kriogenicznych, a rynek nie oferuje atrakcyjnych rozwiązań w tej dziedzinie. Chociaż rozwój tych materiałów nie przebiega w szybkim tempie, ponieważ podstawowe kompozyty kriogeniczne opracowano kilkadziesiąt lat temu i nadal są stosowane, to w obliczu postępu technologii wodorowej oraz rosnącego znaczenia ekologii coraz większy nacisk kładzie się na opracowywanie nowych i doskonalszych rozwiązań, zdolnych do spełnienia restrykcyjnych wymagań projektowych, między innymi w zakresie zbiorników kriogenicznych. Wodór jako obiecujące paliwo, nie generujące emisji dwutlenku węgla, ma potencjał zrewolucjonizować przyszły transport, obejmujący zarówno samochody, jak i samoloty, przyczyniając się do istotnego ograniczenia emisji gazów cieplarnianych.

Zapotrzebowanie na innowacyjne materiały kompozytowe o osnowie duroplastycznej przeznaczone do pracy w kriogenicznej temperaturze stanowi główną przesłankę do podjęcia działań nad opracowaniem nowego rozwiązania materiałowego, wpisującego się w ten trend. Głównym celem podejmowanej pracy doktorskiej jest opracowanie innowacyjnych materiałów kompozytowych o osnowie duroplastycznej, wzmacnianych materiałami pochodzenia syntetycznego. Równoległa praca nad modyfikacją żywicy, jak i opracowaniem sposobu ułożenia, dobozem udziału i rodzaju fazy wzmacniającej pozwoli

wytworzyć materiał kompozytowy o lepszych właściwościach w porównaniu do istniejących rozwiązań, przy jednoczesnym spełnieniu wysokich wymagań aplikacyjnych dla zastosowań kriogenicznych.

Sformułowano następującą tezę niniejszej pracy doktorskiej:

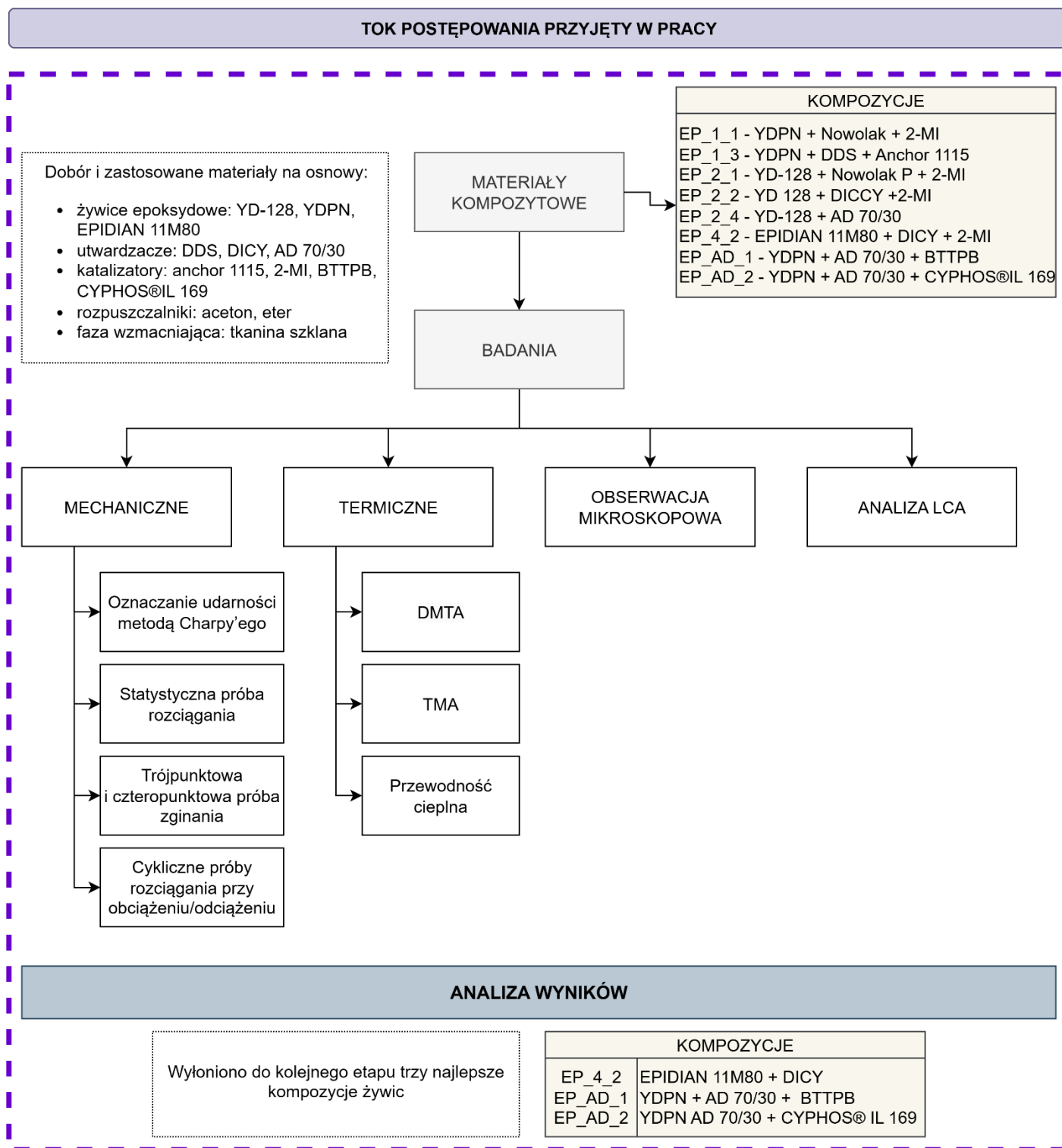
Opracowanie autorskiego rozwiązania materiałowego w postaci kompozytu wielowarstwowego o osnowie duroplastycznej, charakteryzującego się wysokimi właściwościami mechanicznymi, termicznymi i elektrycznymi oraz stabilnością w szerokim zakresie temperaturowym środowiska pracy, przełoży się na wydłużenie czasu eksploatacji i niezawodność gotowych produktów aplikowanych w warunkach kriogenicznych.

Poszukiwanie odpowiedzi na tak postawioną tezę wymagało rozwiązania wielu interdyscyplinarnych zadań. Na podstawie przeglądu literaturowego i własnych badań ustalono, że podejmowany w pracy temat badawczy związany z materiałami kompozytowymi o osnowie polimerowej wpisuje się w aktualne trendy zainteresowań przemysłu 5.0 tj. produkcją laminatów elektroizacyjnych i konstrukcyjnych w postaci płyt stosowanych w szerokim zakresie temperaturowym.

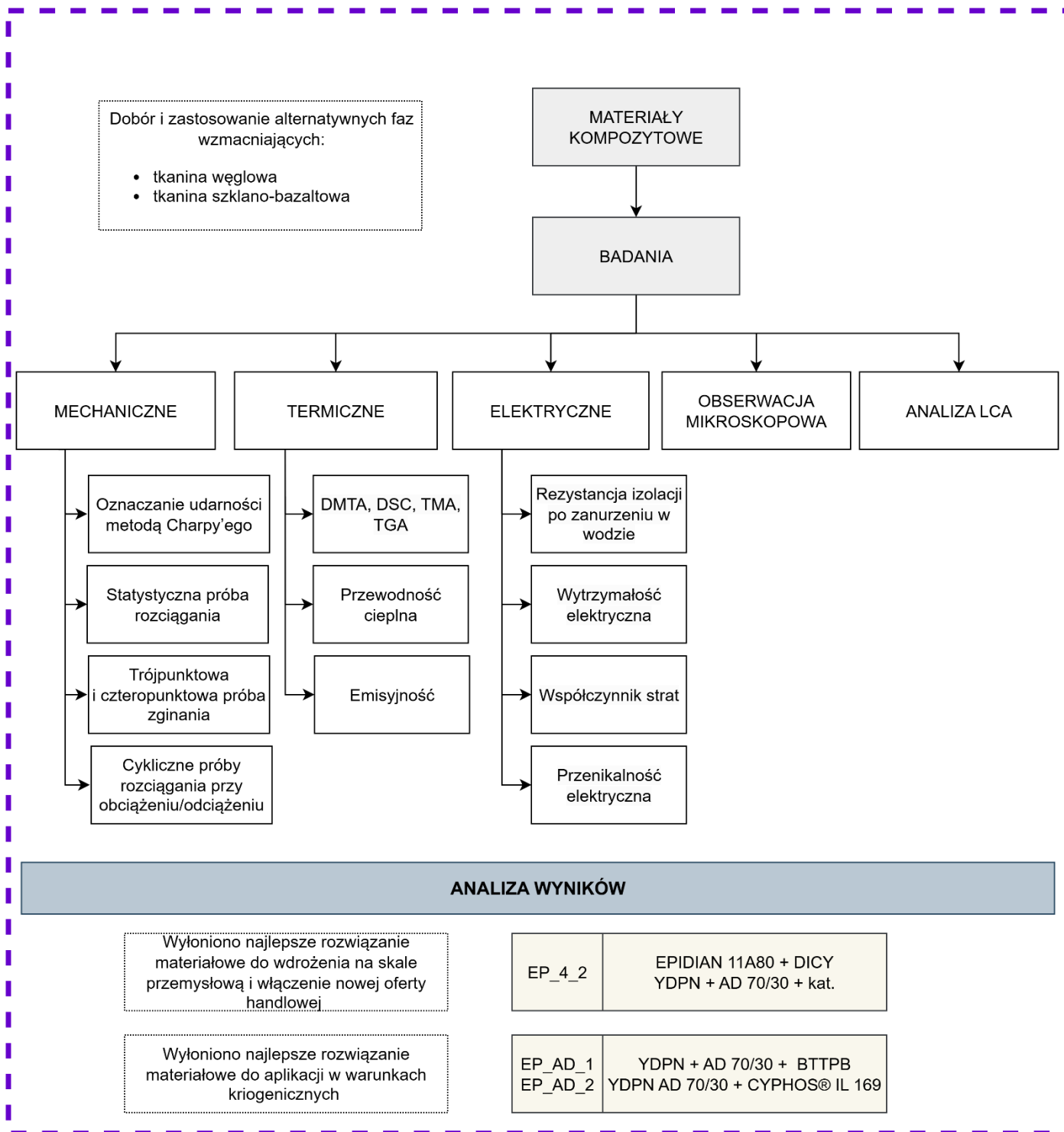
W pracy zbadano i oceniono strukturalną fazę wzmacniającą oraz określono wpływ zastosowanych modyfikacji komponentów na właściwości mechaniczne opracowanego materiału w temperaturach kriogenicznych i pokojowych, aby uzyskać pełne spektrum właściwości w założonym zakresie temperaturowym. Zaprojektowanie i wytworzenie materiału kompozytowego wymagało szeregu działań związanych z doбором i funkcjonalizacją komponentów wytypowanej fazy wzmacniającej. W celu realizacji zaplanowanych badań właściwości fizycznych, chemicznych, mechanicznych oraz struktury opracowano oryginalny plan badawczy, który umożliwił pozyskanie pełnej charakterystyki zastosowanych materiałów badanych w zmiennych warunkach temperaturowych. Badania technologiczne wymagały biegłej znajomości obsługi urządzeń laboratoryjnych i przemysłowych, jak i umiejętności sprawnej modyfikacji już istniejących rozwiązań technicznych pod kątem nowo opracowanych wariantów materiałowych. Opracowano i zmodyfikowano linię technologiczną do wytwarzania wymienionych materiałów, aby umożliwić właściwy dobór parametrów produkcji odpowiednich dla danej kompozycji. Dodatkowo w pracy wykonano badania symulacyjne, w których zostały odwzorowane ekstremalne warunki pracy wybranych wariantów opracowanych kompozytów. Wyniki wykonanych analiz stanowią uzupełnienie danych pozyskanych na drodze prac laboratoryjnych

i przemysłowych. Mając na uwadze aspekt ekologiczny i ochronę środowiska naturalnego w ramach pracy oceniano możliwości ponownego wykorzystania nowoopracowanych materiałów jako surowców wtórnych po zakończeniu ich użytkowania, w myśl zaleceń i dyrektyw Unii Europejskiej (zasad 5R – REFUSE, REDUCE, REUSE, RECYCLE, ROT). Ze względu na dużą ilość prób eksperymentalnych oraz konieczność wyselekcjonowania najlepszych kompozycji wśród materiałów, badania podzielono na dwa etapy, prowadząc do wdrożenia na skalę produkcyjną oraz włączenia do oferty handlowej najlepszego kandydata do zastosowań w warunkach kriogenicznych.

Schemat zrealizowanych badań wraz z poszczególnymi etapami zamieszczono na rysunku 7 i 8.



Rysunek 7. Schemat zrealizowanych badań ETAP I.



Rysunek 8. Schemat zrealizowanych badań ETAP II.

3.2. Materiał do badań i przygotowanie próbek.

Do wytworzenia materiałów kompozytowych wykorzystano różne komponenty. Bazą materiału osnowy była żywica epoksydowa i bromowana żywica epoksydowa, a wykorzystane środki pomocnicze to: Nowolak P, DDS, DICY, AD 70/30, 2-MI, Anchor 1115, BTPPB (butylotryfenylofosfonian bromku), CYPHOS®IL 169, izopropanol, aceton, MEK oraz metoksyetanol. Żywice zostały dostarczone przez firmy Sarzyna i Kukdo Chemical. Jako fazę wzmacniającą zastosowano tkaniny: szklaną, szklano-bazaltową i węglową. W ramach niniejszej pracy doktorskiej przygotowano 8 różnych kompozycji żywic, składających się z żywicy epoksydowej, utwardzacza, rozpuszczalnika i katalizatora. Szeroki wybór systemów kompozytowych umożliwił wyłonienie najlepsze rozwiązanie do zastosowań w warunkach kriogenicznych. Poniżej przedstawiono listę poszczególnych kompozycji:

- 1) Żywica epoksydowa YDPN 638A80 + Nowolak P + Aceton + 2-metyloimidazol.
- 2) Żywica epoksydowa YDPN 638A80 + Diaminodifenylosulfon + aceton + Anchor 1115.
- 3) Żywica epoksydowa YD-128 + Nowolak P + aceton + 2-metyloimidazol.
- 4) Żywica epoksydowa YD-128 + Dicyjandiamid + metoksyetanol + 2-metyloimidazol.
- 5) Żywica epoksydowa YD-128 + bezwodnik AD 70/30 + metoksyetanol.
- 6) Żywica epoksydowa Epidian 11M80 + Dicyjandiamid + MEK + 2-metyloimidazol.
- 7) Żywica epoksydowa YDPN 638A80 + Bezwodnik AD 70/30 + aceton + BTPPB.
- 8) Żywica epoksydowa YDPN 638A80 + Bezwodnik AD 70/30 + aceton + Cyphos®IL 169.

YD-128 to niemodyfikowana żywica epoksydowa o niskiej masie cząsteczkowej, oparta na bisfenolu A. Produkt ten nie zawiera modyfikatorów i może być utwardzany na dwóch różnych poziomach: w podwyższonej temperaturze lub w temperaturze otoczenia. Materiały te charakteryzują się dłuższą żywotnością, wysoką rozciągliwością i wyższą wytrzymałością. Materiał YD-128 jest zalecany do powłok proszkowych i antykorozyjnych, lakierów, kompozytów, klejów, energetyki wiatrowej, elektroniki oraz inżynierii lądowej.

YDPN 638A85 to wielofunkcyjna żywica epoksydowa na bazie nowolaku. Charakteryzuje się dobrą przyczepnością, podwyższoną odpornością termiczną i chemiczną oraz korzystnymi właściwościami fizycznymi. Jest zalecana do klejów,

kompozytów wykorzystywanych w artykułach sportowych, jachtach, rurach, częściach samochodowych oraz w przemyśle obronnym. YDPN-638A80 stosuje się również w powłokach, laminatach konstrukcyjnych i elektrycznych, inżynierii lądowej i budowlanej, odlewnictwie i formowaniu, a także jako surowiec do farb epoksydowo-akrylanowych stosowanych w obwodach drukowanych (PCB).

EPIDIAN 11M80 to roztwór żywicy epoksydowej, częściowo na bazie czterobromobisfenolu-A, o średniej i wysokiej masie cząsteczkowej, zawierający 80% Epidian® 11 w MEK. Stosowany w klejach, powłokach ochronnych i kompozytach, zapewnia odpowiednie właściwości mechaniczne i chemiczne.

Aby uzyskać użytkowy wyrób w postaci laminatu, żywica epoksydowa musi zostać przekształcona w produkt nietopliwy i nierozpuszczalny przez sieciowanie przestrzenne [24]. Proces ten zachodzi w wyniku reakcji chemicznej grup epoksydowych z odpowiednio dobranym utwardzaczem – środkiem sieciującym. W badaniu zastosowano diaminę aromatyczną (DDS), utwardzacz utajony (DICY), żywicę fenolowo-formaldehydową (Nowolak P) oraz bezwodnik, który działa dopiero w określonych warunkach, co daje dużą kontrolę nad procesem technologicznym. Utwardzacz utajony to środek sieciujący, który w warunkach pokojowych nie wykazuje aktywności chemicznej. Reakcja utwardzania zostaje zapoczątkowana dopiero po podniesieniu temperatury, co pozwala wydłużyć okres przydatności mieszaniny oraz przeprowadzić proces sieciowania w kontrolowanych warunkach technologicznych. Żywice utwardzane aminami aromatycznymi cechują się wysoką wytrzymałością cieplną i dobrą odpornością chemiczną [125,126]. Do tej grupy należy DDS (4,4'-diaminodifenylosulfon), amina o niskiej reaktywności, stosowana w nadmiarze (około 10%). Reaguje z żywicą epoksydową w temperaturze 140°C [24].

Anhydryd 70/30, czyli bezwodnik, jest przede wszystkim stosowany jako utwardzacz żywic epoksydowych. Cechuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz odpornością dielektryczną i chemiczną. Szczególnie polecany jest do produkcji izolacyjnych materiałów stosowanych w zewnętrznych zastosowaniach [127].

DICY dicyjandiamid jest utwardzaczem w postaci stałej i charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością. Najczęściej dodawany jest do żywic w postaci proszku o wielkości kilku mikrometrów lub w roztworze rozpuszczalników polarnych aprotowych, takich jak na przykład metoksyetanol. Utwardzacz DICY chętnie wykorzystywany jest w produkcji tkanin powlekanych żywicami epoksydowymi (tzw. prepregów), gdyż w procesie nanoszenia żywicy, po odparowaniu rozpuszczalnika wytrąca się z żywicy w postaci

subtelnego proszku tworząc oddzielną fazę. Dzięki tej właściwości prepregi uzyskują bardzo długą żywotność.

CYPHOS® IL 169 jest utajonym katalizatorem, który w temperaturze pokojowej pozostaje nieaktywny, a aktywność katalityczną ujawnia dopiero po podgrzaniu. Charakteryzuje się niską lepkością i szerokim zakresem temperatur płynności, co ułatwia jego stosowanie i przetwarzanie. Może być stosowany jako katalizator w ciekłych systemach żywicznych, przy czym składniki epoksydowe przygotowane w temperaturze pokojowej nie wchodzi z sobą w reakcję, co umożliwia ich mieszanie i przechowywanie oraz jest rozpuszczalny w większości żywic DGEBA [128]. Butylotryfenylofosfonian bromku (*ang.* Butyltriphenylphosphonium bromide) to związek chemiczny z grupy fosfonianów, który jest stosowany jako katalizator w procesie utwardzania żywic epoksydowych stosowanych w produkcji laminatów. Katalizator ten przyspiesza reakcję utwardzania żywic, co prowadzi do skrócenia czasu produkcji i poprawy jakości laminatów, zapewniając jednocześnie ich lepszą odporność na działanie czynników zewnętrznych [129].

Bezwodniki kwasowe są jednymi z najczęściej stosowanych utwardzaczy do żywic epoksydowych. Żywice utwardzone bezwodnikami odznaczają się dużą stabilnością termiczną i doskonale nadają się na materiały izolacyjne i są pozbawione naprężeń wewnętrznych. Pełne utwardzenie wymaga ogrzewania przez dłuższy czas w wysokiej temperaturze [24].

W tabeli nr 3 zaprezentowano chemiczną strukturę wykorzystywanych w niniejszej pracy odczynników chemicznych. Umowne symbole EP_X_Y, gdzie X oznacza zastosowaną żywicę epoksydową, a Y, zastosowany utwardzacz, służą do rozróżnienia poszczególnych kompozycji. Poniższe tabele (4-5) przedstawiają szczegółowe proporcje kompozycji żywicznej oraz parametry techniczne.

Ze względu na dostępność na rynku oraz aspekty ekonomiczne, wybrano trzy fazy wzmacniające: tkaninę szklaną (Joint Stock Company), tkaninę węglową (Milar, P.H.P.U. SURFPOL) oraz hybrydową tkaninę szklano-bazaltową (Rymatex) o następujących gramaturach: 205 g/m² i 600 g/m².

Tabela 3 Wzory strukturalne odczynników chemicznych.

Chemiczna struktura	Nazwa odczynnika
	Żywica epoksydowa z eterem diglicydylowym bisfenolu A
	Bromowana żywica epoksydowa
	Diaminodifenylosulfon -DDS i Dicyjandiamid - DICY
	Nowolak P
	BTTPB i CYPHOS® IL 169
	AN 7030 (MHHPA + HHPA)

Tabela 4 Parametry techniczne materiałów kompozytowych.

Parametry techniczne kompozycji				
Żywica epoksydowa	Lepkość; Pa*s	Ekwiwalent wagowy epoksydu (EEW); g/eq	Płynność; %	Zawartość żywicy; %
EP_1_1				
YDPN 638 A80	0.1-0.4	170–190	24.63	38
EP_1_3				
YDPN 638 A80	0.1-0.4	170–190	13.12	34.6
EP_2_1				
YD-128	0.011–0.013	182–192	17.91	35.52
EP_2_2				
YD-128	0.011–0.013	182–192	13.00	33.67
EP_4_2				
Epidian 11 M80	1-5	182–192	21.00	34.02
EP_AD_1				
Epidian 11 M80	0.1-0.4	182–192	28.04	32.76
EP_AD_2				
Epidian 11 M80	0.1-0.4	182–192	27.83	33.84

W celu upewnienia się, że kompozycja żywiczna spełnia wymagania technologiczne, przeprowadza się badania czasu żelowania i lepkości. Badanie czasu żelowania polega na pomiarze czasu, w którym próbka żywicy ogrzewanej na płytce grzejnej w temperaturze 150°C ulega skondensowaniu, tak że nie tworzy już nitek. Płytką ma 3 zagłębienia o znormalizowanych wymiarach oraz wskaźnik temperatury. Do zagłębienia wprowadza się 1 cm³ żywicy przy pomocy strzykawki lub pipety. Czas dozowania nie powinien przekroczyć 20 sekund. Podczas badania żywicę miesza się szklanym pręcikiem (ok. 20 obr./min), równomiernie rozprowadzając ją po zagłębieniu. Sekundomierz zatrzymuje się, gdy żywica przestaje tworzyć nitki przy unoszeniu pręcika o 20 mm. Lepkość mierzy się za pomocą kubka Forda otworem kalibrowanym $\varnothing 4 \pm 0,015$ mm, zgodnie z normą ISO 2431 „Farby i lakiery. Oznaczanie czasu wypływu za pomocą kubków wypływowych”. Kubek musi być czysty i suchy. Otwór należy zasłonić palcem, napełnić kubek kompozycją do przelania przez krawędź, a następnie odsłonić otwór i uruchomić sekundomierz. Czas wypływu mierzy się do pierwszego przerwania strumienia, po czym należy zatrzymać sekundomierz i odczytać wynik. Do każdego pomiaru należy użyć nowej porcji kompozycji.

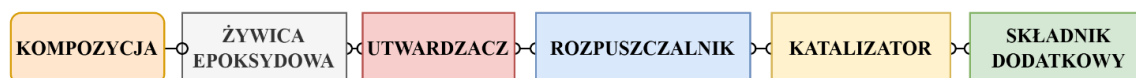
Tabela 5 Szczegółowa charakterystyka kompozycji.

CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYCJI					
EP_1_1	YDPN 638 A80	Nowolak P	Aceton	2-MI	Izopropanol
EP_1_3	YDPN 638 A80	DDS	Aceton	Anchor 1115	Izopropanol
EP_2_1	YD-128	Nowolak P	Aceton	2-MI	Izopropanol
EP_2_2	YD-128	DICY	Metoksyetanol	2-MI	-
EP_2_4*	YD-128	Bezwodnik	Metoksyetanol	-	-
EP_4_2**	Epidian 11 M80	DICY	MEK	2-MI	-
EP_AD_1	YDPN 638 A80	AD 70/30	Aceton	BTTPB	-
EP_AD_2	YDPN 638 A80	AD 70/30	Aceton	CYPHOS® IL 169	-

* Ze względu na słabe właściwości mechaniczne kompozycja została zmodyfikowana i nadano nazwę EP_4_2.

** Wcześniej użyto YDPN 638 A80, ale w celu poprawy właściwości, zastąpiono go Epidianem 11 M80.

LEGENDA

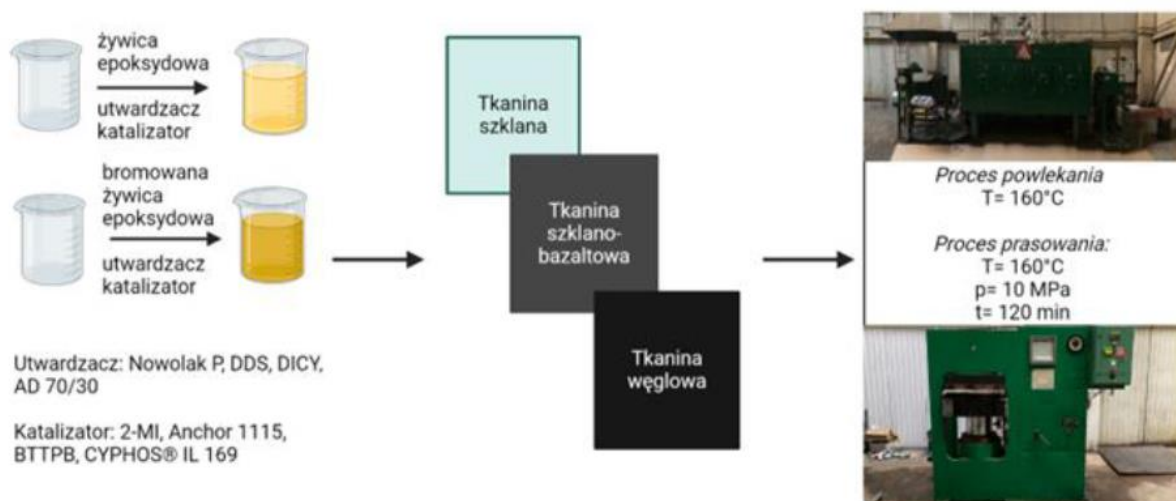


Laminaty epoksydowo-szklane wykorzystane do badań wytworzono metodą formowania ciśnieniowego z użyciem pras na terenie zakładu pracy IZOERG w Gliwicach. Jest to główna metoda wytwarzania materiałów kompozytowych w firmie IZOERG. Produkcja składa się z kilku etapów, z których najistotniejsze to: przygotowanie kompozycji żywicy, przesycenie kompozycją żywicy nośnika (tkaniny szklanej), uformowanie w procesie prasowania wyrobu w postaci płyt i obcięcie krawędzi płyt.

Na rysunku nr 9 w sposób graficzny przedstawiono proces technologiczny wytwarzania materiałów kompozytowych w warunkach laboratoryjnych.

Przygotowanie kompozycji żywicy polega na rozpuszczeniu żywic i utwardzaczy w rozpuszczalniku, a następnie rozcieńczeniu ich do lepkości technologicznej umożliwiającej nasycenie nośnika. Nośnik, np. tkanina szklana, przechodzi przez wannę z kompozycją i tunel suszący, gdzie odparowuje rozpuszczalnik i następuje częściowe przereagowanie żywicy z utwardzaczem.

Opary są spalane w katalitycznych spalaczach, a ciepło z procesu wykorzystywane jest do podtrzymania temperatury. Lepkość kompozycji jest stale kontrolowana i w razie potrzeby obniżana dodatkiem rozpuszczalnika. Formowanie wyrobu polega na sprasowaniu kilku warstw nośnika przesyconego żywicą w prasie wysokociśnieniowej w podwyższonej temperaturze. Nadmiar żywicy jest wyciskany na brzegach płyt, które następnie są obcinane piłami tarczowymi, a odcięte fragmenty stanowią odpad.



Rysunek 9. Schemat procesu technologicznego wytwarzania materiałów kompozytowych.

W przypadku produkcji przemysłowej w zakładzie IZOERG do wytwarzania materiałów kompozytowych wykorzystuje się wysokociśnieniową prasę hydrauliczną. Proces homogenizacji przebiega w kilku etapach. Na początku następuje dozowanie do reaktora odpowiedniego rozpuszczalnika i włączenia mieszadła. Następnie do reaktora przez lej zasypowy zostaje wprowadzona żywica w postaci stałej (granulki, płatki) lub/i ciekłej. Istnieje możliwość wpompowania żywicy do reaktora bezpośrednio ze zbiornika naporowego. W kolejnym etapie w zależności od rodzaju kompozycji może zostać włączone grzanie, a zadana temperatura utrzymywana jest przez określony czas. W osobnym pomieszczeniu na wadze analitycznej odmierza się określoną porcję dodatków (utwardzacz, katalizator, barwniki

i in.), które rozpuszcza się lub dysperguje w odpowiednim rozpuszczalniku. Tak przygotowaną mieszkankę wlewana jest przez otwór rewizyjny do reaktora. Zawartość reaktora utrzymuje się w stanie ciągłego mieszania. Po zakończeniu procesu wyłącza się mieszadło i pobiera czerpakiem niewielką porcję kompozycji. W osobnym pomieszczeniu zostaje ona poddana badaniu lepkości oraz czasu żelowania. Po uzyskaniu zgodnych wyników badań kontrolnych kompozycja zostaje przepompowana bezpośrednio na powlekarke lub zlna do kontenera. Proces produkcji płyt składa się z etapu powlekania surowej tkaniny szklanej kompozycją żywicy epoksydowej, którą następnie poddaje się obróbce termicznej w tunelu suszącym, gdzie rozpuszczalnik zostaje odparowany, a następnie spalony katalitycznie. Zabieg ten jest niezbędny dla uzyskania wymaganego stopnia kondensacji żywicy. Następnie wysuszona i pocięta na odpowiednie formaty tkanina nasyciona zostaje ułożona w warstwy, od kilku do kilkudziesięciu w zależności od żądanej grubości płyty i sprasowana w wielopółkowej prasie hydraulicznej pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze. Wyprasowane płyty poddawane są obróbce końcowej. Odpady ponoszone podczas produkcji wynoszą ok. 5 %.

Do bieżącej kontroli półproduktu należy monitorowanie parametrów powlekania materiałów wzmocnienia z naniesioną żywicą, schodzących z maszyny. Parametry powlekania półproduktu obejmują:

- a) **Zawartość żywicy** – procentowa zawartość żywicy w półprodukcie odniesiona do masy tkaniny nasycionej.

$$Z = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \times 100\% \quad (1)$$

gdzie:

G_1 – gramatura tkaniny nasycionej, gramatura półproduktu / wyrobu (g/m^2)

G_2 – gramatura tkaniny surowej, w g/m^2

Próbki mają wymiary 100 mm x 100 mm lub są wycinane w kształcie kół o średnicy 112,8 mm, w zależności od rodzaju wykrojnika. Wycięte próbki należy zważyć z dokładnością do $\pm 0,01$ g. Wycinane są po 3 próbki z lewej i prawej strony materiału, w kierunku maszynowym, 10 cm od jego brzegu. Jeśli zawartość żywicy spełnia wymagania, a różnica między lewą a prawą stroną nie przekracza 2%, materiał uznaje się za zgodny

- b) **Płynność** - wielkość żywicznego wycieku, wyrażona w procentach w stosunku do masy początkowej próbki, powstałego w czasie prasowania próbki w znormalizowanych warunkach.

- Płynność dla próbek wycinanych z koła obliczamy wg wzoru:

$$P_o = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

gdzie:

m_1 – masa próbki przed zaprasowaniem (g)

m_2 - masa zaprasowanego krążka (g)

Wycięte próbki są składane razem, umieszczane między foliami antyadhezyjnymi, a następnie wkładane między blachy prasownicze. Tak przygotowany pakiet umieszcza się w prasie. Po sprasowaniu należy ostrożnie wyjąć pakiet, używając bawełnianej osłony, aby chronić się przed poparzeniem gorącymi blachami. Następnie wyjmuje się folię ze sprasowanymi próbkami spomiędzy blach i czeka, aż ostygną. Po ostygnięciu wypraski należy usunąć nadmiar żywicy, a następnie zważyć wypraskę i obliczyć płynność. Otrzymany wynik jest średnią płynnością dla lewej i prawej strony arkusza.

3.3. Metodologia badań

Badanie udarności metodą Charpy'ego – nowoopracowane materiały kompozytowe zbadano metodą Charpy'ego na młocie wahadłowym Zwick/Roell HIT 25P oraz PSW-40 Leipzig. Badania wykonano zgodnie z normą PN - EN ISO 179-2 „Tworzywa sztuczne. Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego. Instrumentalne badanie udarności Metoda polega na złamaniu znormalizowanej próbki w kształcie belki, która jest podparta i łamana przez jednokrotne uderzenie młota. Wykorzystano młot o energii łamania 5 J (Zwick/Roell HIT 25P) i 40 kJ (PSW-40 Leipzig). Tabela 6 przedstawia zrealizowane badania przeprowadzone na poszczególnych maszynach. Każdorazowo przed badaniem za pomocą suwmiarki na długości pomiarowej mierzono szerokość oraz grubość próbki. Długość próbek w eksperymencie wynosiła 80 mm, a szerokość 10 mm. Na podstawie uzyskanych danych obliczono udarność badanych próbek zgodnie ze wzorem (3):

$$R_e = \frac{E_c}{h * c} * 10^3 \quad (3)$$

Gdzie,

R_e – udarność kJ/m²,

E_c – energia łamania J,

h – grubość kształtki mm,

b – szerokość kształtki mm.

Tabela 6. Badania udarności przeprowadzone na poszczególnych maszynach.

Rodzaj maszyny	Sposób wykonywania badań	Etap
Zwick/Roell HIT 25P	Krótkotrwała ekspozycja na działanie ciekłego azotu	I
PSW-40 Leipzig	Zanurzenie w ciekłym azocie przez 1/7 dni	II
	1/5/10 cykli kriogenicznych	

Statyczna próba trójpunktowego zginania materiałów kompozytowych oraz materiału osnowy, wykonano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej ZWICK 020 z zakresem obciążeń do 50 kN według normy PN-EN 843-1. Otrzymane wyniki opracowano za pomocą oprogramowania test Xpert II firmy ZWICK. Badaniu poddano próbki o przekroju prostokątnym, które zginano na maszynie wytrzymałościowej wyposażonej w głowicę zginającą w postaci cylindrycznego trzpienia oraz stoliczka z dwiema cylindrycznymi podporami oddalonymi od siebie o 25 mm, umożliwiającymi swobodne podparcie próbki do badań. Długość próbek w eksperymencie wynosiła 100 mm, a szerokość 25 mm. Wytrzymałość na zginanie zbadanych elementów wyliczono na podstawie wzoru (4):

$$R_g = \frac{3Fl}{2 * b * h^2} \quad (4)$$

, gdzie

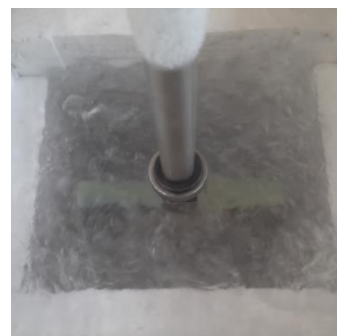
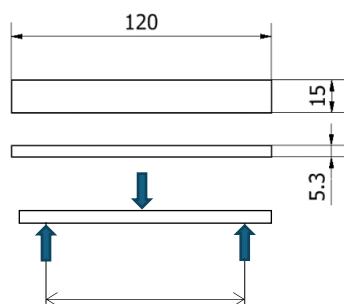
F - obciążenie niszczące, N;

l - odległość między podporami, mm;

b - szerokość próbki, mm;

h - wysokość (grubość) próbki zmierzona równoległe do kierunku przyłożonego obciążenia, mm.

Dla próbek wytwarzanych w warunkach przemysłowych do badań wykorzystano oprzyrządowanie Instron 2810 Series Flexure Fixture, które pozwalało na pełne zanurzenie próbki w ciekłym azocie. Schemat obciążenia próbek przedstawiono na rysunku 10.



Rysunek 10. Stanowisko do trójpunktowego testu zginania wyposażone w kriostat kriogeniczny, a) geometria próbki, b) komora kriogeniczna.

Statyczna próba rozciągania materiałów kompozytowych została wykonana zgodnie z normą ASTM D3039 przy użyciu maszyny wytrzymałościowej typu ZWICK/Roell Z202, model SMZ050/TH3S, wyposażonej w oprzyrządowanie służące do wykonania prób rozciągania. Długość próbek w eksperymencie wynosiła 200 mm, a szerokość 20 mm. Odległość uchwytów maszyny wytrzymałościowej w pozycji startowej wynosiła 70 mm, natomiast prędkość rozciągania 5 mm/min. Wykonano 15 pomiarów dla każdej serii próbek materiału. Każdorazowo przed badaniem za pomocą suwmiarki na długości pomiarowej mierzono szerokość oraz grubość próbki. Obliczenia naprężeń dokonano wg wzoru (5):

$$\sigma = \frac{F}{A_0}, \quad \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (5)$$

Gdzie,

σ – jest wartością naprężenia, wyrażoną w MPa;

F - jest zmierzona siłą, wyrażoną w niutonach N,

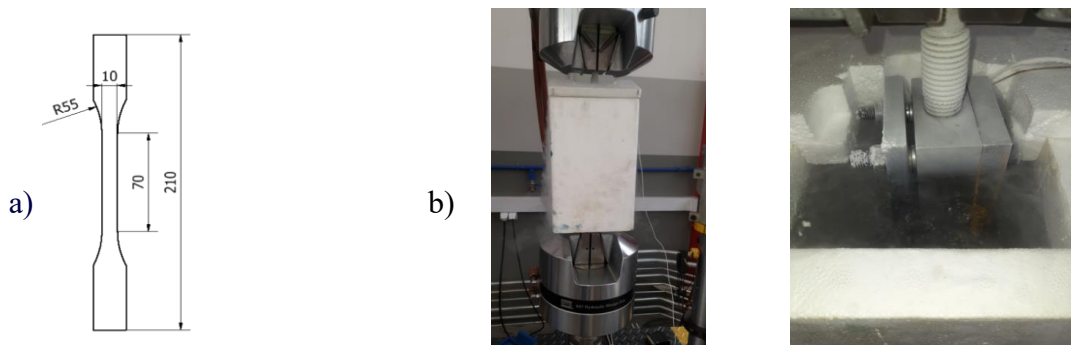
A_0 - jest początkowym polem przekroju poprzecznego próbki, mm²,

ε - jest wartością odkształcenia, wyrażoną jako bezwymiarowy stosunek

ΔL - to przyrost długości próbki między znakami skrajni, mm,

L_0 - to długość pomiarowa próbki do badań, mm.

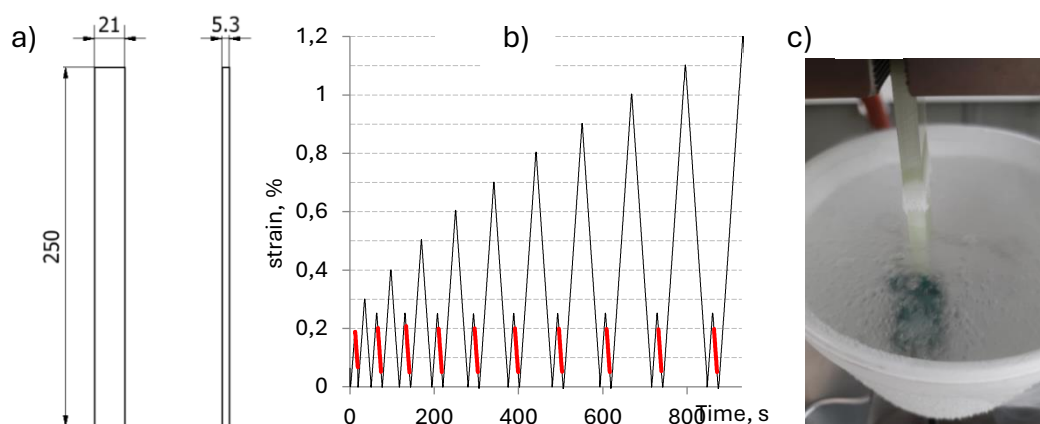
W przypadku próbek wytwarzanych w warunkach przemysłowych zastosowano maszynę Instron 8502 ServoHydraulic Fatigue Testing System, badanie wykonano na próbkach o geometrii przedstawionej na rysunku 11a. Do pomiaru odkształceń na bazie pomiarowej wynoszącej 50 mm zastosowano specjalny ekstensometr dedykowany do badań w warunkach kriogenicznych: Epsilon 3442 Axial Extensometer. W przypadku badań wykonanych w warunkach kriogenicznych zastosowano komorę (Rys. 11b) umożliwiającą całkowite zanurzenie próbek w ciekłym azocie wraz z dwoma typami uchwytów: ciernymi i kształtowymi.



Rysunek 11. Schematyczne przedstawienie statycznej próby wytrzymałości na rozciąganie: a) geometria próbki, b) widok komory kriogenicznej.

Statyczna próba rozciągania (Moduł Younga) materiałów kompozytowych została przeprowadzona zgodnie z normą ASTM D3039 „Próba rozciągania materiałów kompozytowych” przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Instron 3366 (825 University Ave, Norwood, MA, USA), wyposażonej w czujnik tensometryczny o maksymalnej sile 10 kN i uchwyty mechaniczne, w komorze środowiskowej (Instron 3119-406 wyposażonej w programator Eurotherm 2408, 825 University Ave, Norwood, MA, USA). Długość próbek w eksperymencie wynosiła 200 mm, a szerokość 20 mm. Odształcenia osiowe były mierzone przy użyciu standardowego ekstensometru dynamicznego (Instron 2620-601, 825 University Ave, Norwood, MA, USA) z podstawą 50 mm, umieszczonego na środku długości kontrolnej próbki (80 mm). Ze względu na ograniczenia praktyczne, do uzyskania przedstawionych wyników użyto tylko dwóch próbek dla każdego testu. Próby quasi-statyczne przeprowadzono w temperaturze pokojowej na próbkach o zmniejszonej szerokości (10 mm), aby ułatwić uzyskanie właściwości przy zerwaniu w granicach możliwości czujnika obciążenia. W przypadku testów w niskiej temperaturze próbki były mocowane w maszynie wewnątrz komory, która była połączona ze zbiornikiem ciekłego azotu, i utrzymywane w temperaturze $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez około 30 minut przed rozpoczęciem testu. Niepożądane obciążenia wynikające z kurczenia się próbek i elementów aparatury podczas chłodzenia komory były ręcznie i ciągle kompensowane do momentu osiągnięcia równowagi termicznej. Testy przeprowadzano w trybie sterowania przemieszczeniem z prędkością 2 mm/min. Moduł sprężystości wyznaczano z krzywych naprężenie–odkształcenie w zakresie liniowym od 0,05% do 0,20% odkształcenia. W testach cyklicznego obciążania–odciążania (L–UL) próbki były poddawane stopniowo zwiększającemu się odkształceniu, zaczynając od 0,25% aż do zerwania (lub maksymalnego odkształcenia 1,20%). Po każdym kroku obciążenia próbki były odciążane do 15 N, odkształcenia osiowe były zerowane, a następnie wykonywano niski poziom kroku L–UL (do 0,25%), z którego wyznaczano moduł sprężystości.

Próbki wytwarzane w warunkach przemysłowych poddano badaniom modułu Younga w próbie cyklicznego osiowego obciążania i odciążania, wykonanym na elementach o geometrii przedstawionej na rysunku 12a, z prędkością 2 mm/min, zgodnie ze schematem zaprezentowanym na rysunku 12b. Do pomiaru odkształcenia zastosowano ekstensometr Epsilon 3442 Axial Extensometer o bazie pomiarowej 25 mm. Badania w warunkach kriogenicznych wykonano poprzez zanurzenie części pomiarowej próbki w ciekłym azocie. Zdjęcie próbki w trakcie próby w temperaturze kriogenicznej przedstawiono na rysunku 12 c). Badania wykonano również zgodnie z normą ASTM D3039.



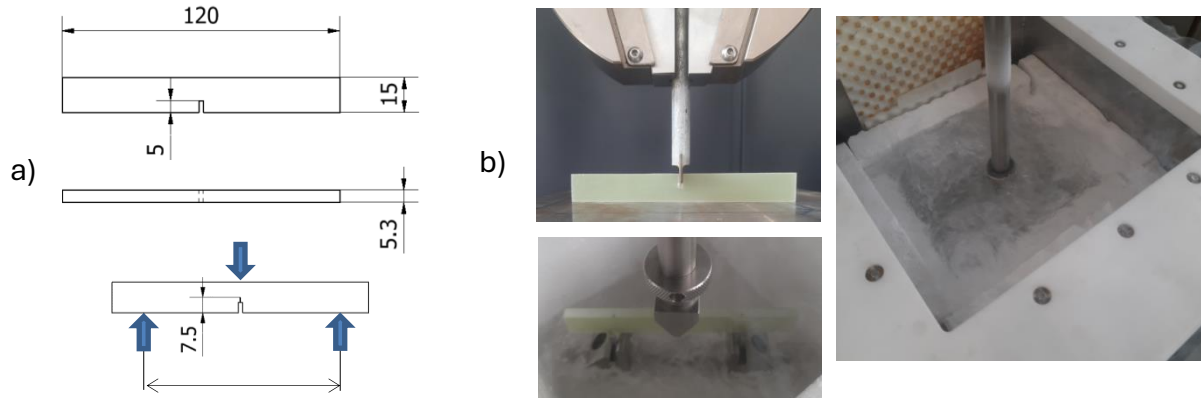
Rysunek 12. a) Geometria próbki wytworzonej w warunkach przemysłowych, b) schemat przykładania siły podczas cyklicznych testów obciążania i odciążania, c) komora kriogeniczna.

Statystyczna próba czteropunktowego zginania została wykonana przy użyciu uniwersalnej maszyny testującej Instron 3366 (825 University Ave, Norwood, MA, USA) wyposażonej w czujnik obciążenia o maksymalnej sile 10 kN. Długość próbek w eksperymencie wynosiła 100 mm, a szerokość 20 mm. Odległość między podporami wynosiła $l = 70\text{--}90$ mm i zależała od grubości próbki. Opcjonalny stosunek rozpiętości do grubości wynoszący 50:1 i 60:1, zalecany przez standard testowy ASTM D7264 „Standardowa metoda badania właściwości zginania materiałów kompozytowych o matrycy polimerowej”. Seria badawcza liczyła 4 próbki z czego jedna była testowana w temperaturze pokojowej, a progresja pęknięć była obserwowana na każdym poziomie deformacji. Druga próbka była testowana w temperaturze -50°C , a progresja pęknięć była obserwowana na każdym poziomie deformacji, podobnie jak w testach w temperaturze pokojowej. Trzecia (temperatura pokojowa, RT) i czwarta (-50°C , LN_2) próbka były testowane w sposób ciągły od 0-1,6%. Obciążenie było przykładane stopniowo, zgodnie z wcześniej określonymi ugięciami, wyliczonymi na podstawie teorii belki, odpowiadającymi odkształceniom rozciągającym w zewnętrznej warstwie od 0,4% do 1,6%. Próbki testowane w temperaturze pokojowej były ekspozowane na działanie LN_2 w komorze środowiskowej przez 1 godzinę, aby obserwować dalszą progresję pęknięć. Mikroskopia została przeprowadzona na obu krawędziach wzdłuż centralnego odcinka próbki o długości 20 mm.

Oporność na pękanie

Ze względu na przemysłowe wdrożenie materiału, program badań mechanicznych został rozszerzony o analizę odporności na pękanie, aby uzyskać pełniejszy obraz jego właściwości mechanicznych. W badaniach odporności na pękanie zastosowano próbki z wygięciem jednostronnym (typu SENB), które przedstawiono na rysunku 13 a). Wstępne pęknięcie

w próbce wykonano poprzez nacięcie ostrzem. Nacięcie wykonywano na maszynie Instron 5966 z zastosowaniem specjalnego oprzyrządowania, precyzyjnie kontrolując wartość zagłębienia ostrza. Badania odporności na pękanie realizowano analogicznie do próby badania wytrzymałości na zginanie, a schemat obciążenia przedstawiono na rysunku 13 b). Badania i analizę wyników eksperymentu prowadzono na bazie normy ASTM D5045.



Rysunek 13. a) Geometria próbki do badania odporności na pękanie, b) konfiguracja testu.

Badania odporności na pękanie kompozytu wykonano na próbkach typu single-edge-notch bending (SENB) o stosunku wysokości do grubości równym $W/h \approx 3$. Określając wymiary próbek kierowano się zapisami normy ASTM D5045, które w przypadku próbek typu SENB dopuszczają stosowanie stosunku wysokości W/h wynoszącego nie więcej niż 4. Długość wstępnego pęknięcia w próbkach wynosiła $a \approx 7.5\text{ mm}$, co przy wysokości próbki $W \approx 15\text{ mm}$ spełniało kryterium $0.45 < a/W < 0.55$.

W trakcie badań, na podstawie rejestrowanych charakterystyk siła-przemieszczenie, wyznaczano warunkowe wartości odporności na pękanie K_Q zgodnie z zależnością (6):

$$K_Q = \left(\frac{P_Q}{h \cdot W^{0.5}} \right) \cdot f \left(\frac{a}{W} \right) \quad (6)$$

, gdzie:

$$f \left(\frac{a}{W} \right) = 6 \left(\frac{a}{W} \right)^{1/2} \cdot \frac{\left[1.99 - \frac{a}{W} \left(1 - \frac{a}{W} \right) \left(2.15 - 3.93 \frac{a}{W} + 2.7 \left(\frac{a}{W} \right)^2 \right) \right]}{\left(1 + 2 \frac{a}{W} \right) \left(1 - \frac{a}{W} \right)^{3/2}} \quad (7)$$

Możliwość przypisania wyznaczonym warunkowym wartościom K_Q znaczenia właściwości materiałowej K_{IC} wymaga spełnienia: $h, a, (W-a) > 2.5 (K_Q/\sigma_y^2)$. W większości przypadków, dla analizowanego kompozytu nie jest spełniony warunek minimalnej grubości próbek, co oznacza, że w dalszej części prowadzonych analizy porównawczych, odporność na pękanie będzie opisywana jej warunkową wartością K_Q .

Obserwację mikroskopową materiałów kompozytowych oraz analizę ich struktury, charakteru przełomu i stanu zachowania przed i po badaniach wykonano za pomocą mikroskopu cyfrowego Leica DVM6, przy powiększeniu 10-80x, oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Zeiss Supra 35, wyposażonego w kolumnę optyczną GEMINI (z zastosowaniem detektorów SE i BSE). Przygotowanie próbek do obserwacji SEM polegało na napyłaniu przewodzącego materiału (Ag) na próbki przy użyciu urządzenia Bal-Tec SCD 050, przy następujących parametrach:

- Czas napyłania: 20 sekund,
- Natężenie prądu: 50 mA,
- Napięcie (wynikowe): 480 V,
- Temperatura: 21°C.

Mikroanalizę składu chemicznego badanych powierzchni próbek (EDS) przeprowadzono przy użyciu detektora EDX UltraDry firmy Thermo Scientific™. Analiza EDS wykazała obecność zanieczyszczeń, takich jak K, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, Ca i Ti. Obecność Si wskazuje na cząstki tkaniny szklanej, prawdopodobnie pochodzące z procesu cięcia próbek.

Dynamiczna analiza termomechaniczna (DMTA) - przedmiotem badań były kompozytowe próbki prostopadłościennne o wymiarach 40 mm × 10 mm × 1,2 mm. Analiza została przeprowadzona w trybie zginania z próbką zamocowaną na obu końcach (Dual Cantilever). W trakcie badania próbki poddano sinusoidalnemu wzbudzeniu przemieszczeniowemu o stałej amplitudzie 15 µm w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 20 Hz przy szybkości nagrzewania 5°C/min. Na podstawie danych uzyskanych w trakcie badania wyznaczono zależności modułowe charakterystyczne dla badanych próbek –moduł zachowawczy E', moduł strat E'' oraz kąt przesunięcia fazowego δ od częstotliwości wzbudzenia. Każde badanie przeprowadzono w zakresie temperatur od 20 do 300° C. Badania przeprowadzono zgodnie z normą ISO 6721-1:2019-07 „Tworzywa sztuczne – Oznaczanie dynamicznych właściwości mechanicznych – Część 1: Zasady ogólna.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Pomiary DSC przeprowadzono za pomocą aparatu Q2000 (TA Instruments). Próbki zostały zamknięte w aluminiowych tyglach i testowane w zakresie od -50°C do 250°C, przy szybkości zmiany temperatury 10°C/min, w atmosferze azotu o przepływie 50 ml/min. Pomiar wykonano zgodnie z procedurą nagrzewania-chłodzenia-nagrzewania (trzy przebiegi). Badania przeprowadzono zgodnie z normą ISO 11357-1:2023 „Tworzywa sztuczne — Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) — Część 1: Zasady ogólne.”.

Analiza termograwimetryczna (TGA)

Pomiary TGA przeprowadzono za pomocą aparatu Q5000IR (TA Instruments). Próbkę o masie 25 mg umieszczono na platynowych tacach i analizowano w zakresie temperatur od 40°C do 800°C, z szybkością nagrzewania 20°C/min, w atmosferze azotu o przepływie 25 ml/min. Badania przeprowadzono zgodnie z normą ISO 11358-1:2022 „Tworzywa sztuczne — Termograwimetria (TG) polimerów — Część 1: Zasady ogólne.”.

Analiza termomechaniczna (TMA) - Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej mierzono za pomocą analizatora termomechanicznego TMA Q400 firmy TA Instruments. Badania wykonano w zakresie temperatur od -150°C do 20°C w obecności ciekłego azotu; szybkość grzania próbek wynosiła 10°C/min. Próbki w kształcie dysku o średnicy 5 mm i grubości 2 mm badano wzdłuż kierunku osnowy. Testy przeprowadzono zgodnie z normą ISO 11359-2:2021 „Analiza termomechaniczna (TMA) – Część 2: Wyznaczanie współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej i temperatury zeszklenia”. Na podstawie wzoru (8) obliczono współczynnik rozszerzalności cieplnej:

$$a = \frac{x - x_0}{x_0 \Delta T} = \frac{\Delta x}{x_0 \Delta T} \quad (8)$$

Gdzie,

x - długość próbki po zmianie temperatury,

x_0 - długość początkowa,

a - współczynnik rozszerzalności cieplnej,

ΔT - wzrost temperatury.

W celu zapewnienia poprawności obliczeń zastosowano model regresji i porównano uzyskane wyniki.

Przewodność cieplna

Dedykowane urządzenie do pomiaru przewodności cieplnej w niskich temperaturach, zaprojektowane i opracowane w laboratorium ISI Brno (Czechy) [140], zostało zmodyfikowane i wykorzystane do pomiaru przewodności cieplnej testowanych kompozytów. Metoda opiera się na kalorymetrii w stanie ustalonym w temperaturach kriogenicznych. W tym celu stosowany jest wbudowany miernik przepływu ciepła oparty na rezystorze termicznym oraz dwóch termometrach umieszczonych na jego końcach. Końce próbki kompozytowej są połączone z miedzianymi kołnierzami przy użyciu żywicy epoksydowej (Stycast 2850 FT z katalizatorem CAT 23LV). Żywica jest utwardzana

w temperaturze pokojowej. Próbką jest owinięta paskiem podwójnie aluminizowanej folii Mylar o szerokości 5 mm, aby zminimalizować straty ciepłne.

Próbka jest umieszczona w cylindrycznej komorze pomiarowej wykonanej z miedzi, która jest umieszczona w rurze osłonowej ze stali nierdzewnej. Rura jest opróżniana w temperaturze pokojowej, następnie wstępnie schładzana w ciekłym azocie, a ostatecznie zanurzana w naczyniu Dewara z ciekłym helem. Temperatury T_R radiatora (gorący koniec próbki), absorbera (T_A na zimnym końcu) oraz dolnej części miernika przepływu ciepła (T_R) są monitorowane podczas pomiaru przy użyciu kontrolera temperatury Lake Shore 340. Temperaturę radiatora T_R ustawia się na wybrane wartości za pomocą grzałki rezystancyjnej. Temperatury T_R , T_A i T_R są odczytywane po osiągnięciu równowagi termicznej, a wartości te są wykorzystywane do obliczenia całkowitej przewodności cieplnej $\kappa(T_A, T_R)$, zgodnie ze wzorem (9).

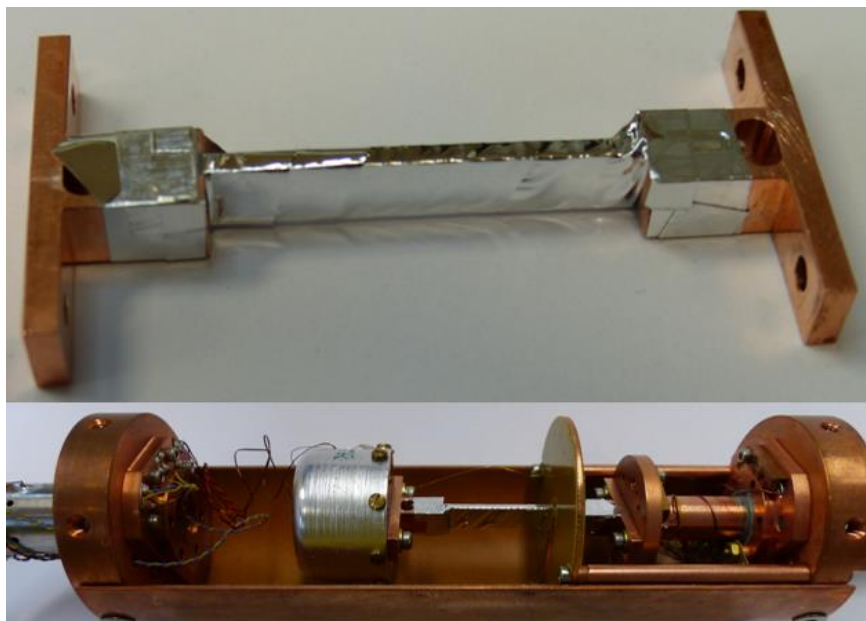
$$\kappa(T_A, T_R) \equiv \int_{T_A}^{T_R} \lambda(T) dT = Q \frac{A}{L} \quad (9)$$

gdzie,

λ - jest przewodnością cieplną właściwą próbki,

A - jest jej przekrojem poprzecznym,

L - długość próbki między kontaktami cieplnymi.



Rysunek 14. Próbką przygotowana do badań (na górze) i jej konfiguracja wewnątrz komory pomiarowej (na dole).

Przewodność cieplna λ (T) jest wyznaczana przez różniczkowanie κ w wybranych punktach pomiarowych zgodnie ze wzorem (10):

$$\frac{d}{dT_R} \kappa(T_R, T_A) = \lambda(T_R) - \lambda(T_A) \frac{dT_A}{dT_R} \quad (10)$$

Przewodność cieplną $\lambda(T)$ oblicza się poprzez różniczkowanie $\kappa(T_A, T_R)$ względem T_R , przy stałej temperaturze T_A (9). W zastosowanym urządzeniu wartości T_A rosną tylko nieznacznie wraz ze wzrostem T_R od około 4,3 K do 5,7 K (odpowiadającym wzrostowi T_R od 4,5 K do 300 K). Wzrost ten wynika z gradientu temperatury na rezystorze termicznym. Względna wartość drugiego składnika w równaniu (8) wynosi od 0,2% do 0,5% w całym zakresie temperatur dla próbek kompozytowych o niskiej przewodności cieplnej.

Emisyjność

Metoda ta opiera się na pomiarze transferu ciepła promieniowania w próżni pomiędzy równoległymi powierzchniami dwóch współśrodkowych dysków, radiatora (badana próbka) i absorbera (dysk referencyjny) [140]. Aparatura wykrywa promieniowy transfer ciepła w próżni przez szczelinę pomiędzy dwiema równoległymi powierzchniami (koncentryczne dyski o średnicy 40 mm): radiatorem (badana próbka w temperaturze T_R) oraz absorberem (dysk odniesienia w temperaturze T_A). Absorber w temperaturze T_A , umieszczony na dolnej pozycji, odbiera promieniowanie cieplne emitowane przez radiator (próbka kompozytowa w wyższej temperaturze T_R). Na pozycji absorbera stosujemy „czarną” powierzchnię odniesienia (o bardzo wysokiej absorpcyjności i emisyjności, wynoszącej około 95%), wykonaną z ośmiu pierścieni duraluminiowych pokrytych warstwą Fractal Black™.

Proces pomiaru polega na ustawieniu temperatury radiatora T_R na wybrane wartości w zakresie od 20 K do 300 K. Temperatura absorbera (T_A) jest następnie mierzona po osiągnięciu stanu równowagi. Przed rozpoczęciem pomiaru przeprowadzana jest oddzielna kalibracja rezystora termicznego (miernika przepływu ciepła do wykrywania Q_R wymienianego pomiędzy radiatorem a absorberem).

Miernik łączy dysk absorbera w temperaturze T_A z dolną częścią komory pomiarowej w temperaturze T_B . Kontroler temperatury Lake Shore 340 służy do odczytu temperatur T_R , T_A i T_B oraz do ustawienia temperatury T_R za pomocą grzałki rezystancyjnej. Do pomiaru temperatur T_A oraz T_B użyto czujników LakeShore Cernox™ CX 1050, natomiast jako czujnik T_R zastosowano diodę krzemową LakeShore DT470 SD. Całkowitą hemisferyczną emisyjność (ϵ) próbki oblicza się jako stosunek wykrytego Q_R do mocy cieplnej Q_B (3),

która byłaby zmierzona przy dwóch idealnie „czarnych” (100% absorbujących i emitujących) próbkach, zgodnie ze wzorem (11):

$$Q_B = A\sigma(T_R^4 - T_A^4) \quad (11)$$

gdzie,

A - oznacza powierzchnię próbki,

σ - stała Stefana-Boltzmanna.

Radiator, absorber i miernik przepływu ciepła są umieszczone wewnątrz cylindrycznej komory pomiarowej, która znajduje się w próżniowej rurze osłonowej wykonanej ze stali nierdzewnej. Chłodzenie rury osłonowej zapewniane jest poprzez jej zanurzenie w stabilizowanej ciśnieniowo kąpieli z ciekłego helu.

Badanie właściwości elektrycznych

Testy wytrzymałości elektrycznej, rezystancji izolacji po zanurzeniu w wodzie, przenikalności elektrycznej oraz współczynnika strat dielektrycznych przeprowadzono zgodnie z normami IEC 893, IEC 243 i IEC 250 [37-39]. Wytrzymałość elektryczną testowano przy użyciu zestawu testowego IBE-BREMA, przenikalność i współczynnik strat mierzono za pomocą urządzenia TF 1245A, a rezystancję izolacji po zanurzeniu w wodzie testowano przy użyciu megomomierza MILLI-TO3.

Ślad środowiskowy lub ocena cyklu życia żywic epoksydowych (LCA)

LCA została przeprowadzona w oparciu o normy ISO 14040 i ISO 14044. Do obliczeń wykorzystano metody ReCiPe 2016 Midpoint (H), IPCC 2013 i bazę danych Ecoinvent zaimplementowanych w SimaPro 9.4.2.0. oraz Indicators for PEF EF 3.1 (Compliance: EN15804+A2) w wersji 2.0. Metodologia Recipe 2016 Midpoint (H) obejmuje szeroki zakres kategorii efektów, co umożliwia kompleksową ocenę żywic epoksydowych, w tym pod kątem zużycia zasobów, wpływu na zasoby wodne, zmiany klimatyczne, zdrowie ludzkie, użytkowanie gruntów, zakwaszenie, eutrofizację i inne. Wyniki uzyskane za pomocą tych metodologii dają pełny obraz potencjalnych efektów środowiskowych [157]. Dodatkowo, weryfikacja wpływu na globalne ocieplenie została wykonana przy użyciu metodologii IPCC 2013 GWP100.

Założono, że LCA zostanie wykonana „od kołyski do bramy”. Analiza ta koncentruje się na częściowym cyklu życia produktu, obejmując: pozyskanie/wydobycie surowców, ich transport oraz procesy produkcyjne do momentu opuszczenia bramy fabryki. Podejście to wyklucza analizę etapów mających miejsce poza zakładem, takich jak recykling czy transport

gotowego produktu do konsumenta. W niektórych badaniach analizowane parametry środowiskowe nie odnoszą się do wszystkich oddziaływań środowiskowych. Dodatkowo należy uwzględnić tajemnice handlowe, które przyczyniają się do ograniczenia dokładności badania. Jednostką funkcjonalną wykorzystaną w tej analizie jest „Mg”, co odpowiada 1000 kg lub 1 tonie metrycznej. W przemysłowej produkcji, takich materiałów kompozytowych, jednostką masy jest „Mg”, co pozwala na efektywne i precyzyjne porównanie różnych substancji chemicznych. W niniejszym badaniu, jednostka funkcjonalna, odnosi się do 1 Mg żywicy epoksydowej wykorzystywanej w badanych materiałach kompozytowych. Jest szczególnie istotne w przypadku oceny cyklu życia ukierunkowanej na procesy produkcyjne o dużej skali.

LCA miało trzy cele: porównanie obciążeń środowiskowych żywic A/B; określenie śladu węglowego (Carbon Footprint,) dla żywic A/B z wykorzystaniem metodyki IPCC 2021 oraz porównanie wpływu na środowisko żywicy B oraz włókna szklanego wytwarzanych z zastosowaniem różnych metod technologicznych.

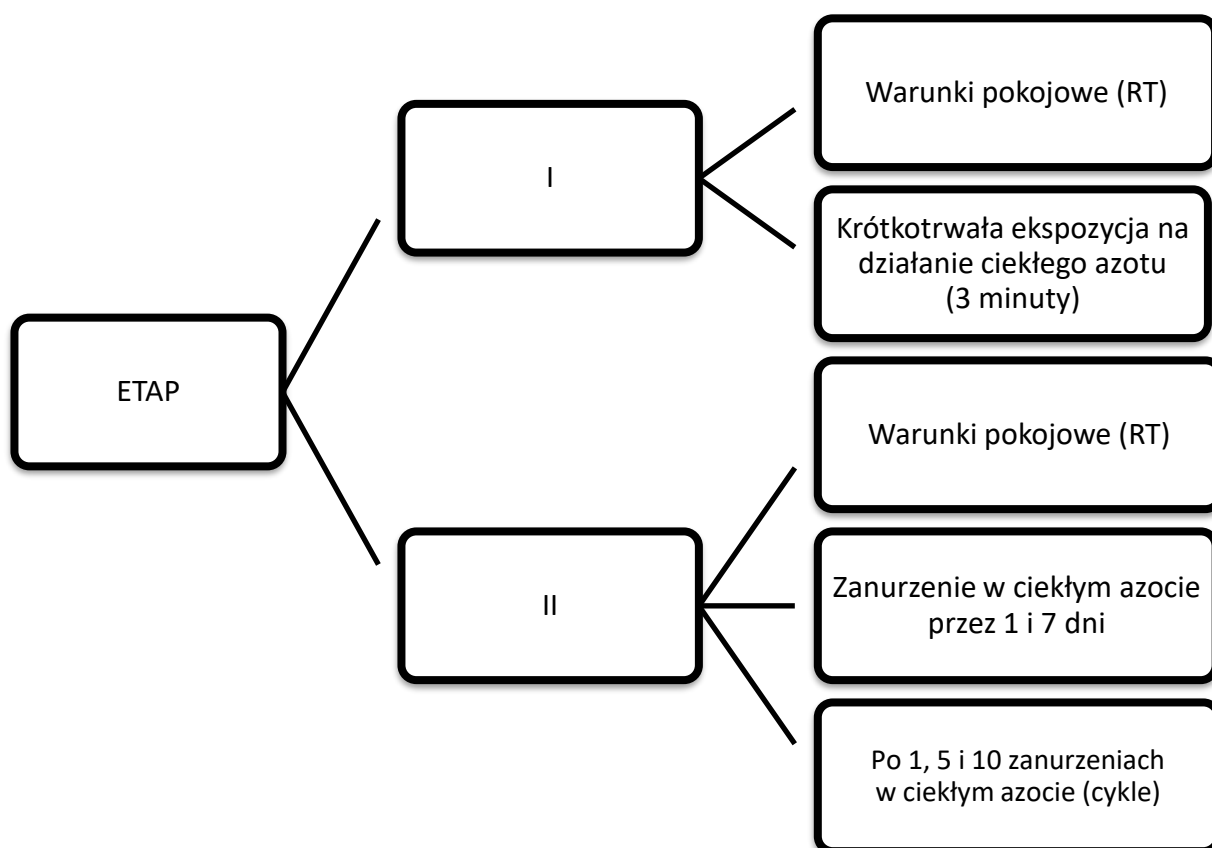
Inwentaryzacja cyklu życia (ang. life-cycle inventory, LCI) odnosi się do zbierania i obliczania danych dotyczących materiałów, energii, odpadów i emisji związanych z procesami zachodzącymi w obrębie granic systemu. Brak danych jest jednym z kluczowych czynników mających istotny wpływ na badanie LCA. Ze względu na kwestie poufności, nie wszystkie dane zostały pozyskane od firmy LERG; wykorzystano jedynie częściowo dostarczone informacje. Dane pierwotne od producenta obejmowały zużycie energii elektrycznej, transport oraz zapotrzebowanie na materiały wejściowe. Analiza inwentaryzacji została wykonana na podstawie wyników badań laboratoryjnych oraz zasobów z bazy danych. Wybór odpowiedniej metodologii ocen wpływu cyklu życia (LCIA, ang. Life cycle impact assessment) jest kluczowy dla celów analizy środowiskowej oraz interpretacji jej wyników. Rzeczywisty wpływ poszczególnych elementów analizy na ogólne obszary środowiskowe - ekologię, zdrowie ludzkie i zasoby - można ocenić jedynie poprzez odpowiednio dobrane kategorie efektów lub kategorie strat [156].

4. Omówienie wyników badań własnych

4.1. Wyniki badań właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych

Oznaczanie uderności metodą Charpy'ego

Wyniki uzyskane podczas próby uderności dla badanych materiałów kompozytowych, przedstawiono w tabeli 6-9. Badania te podzielono na dwa etapy (Rys. 15): pierwszy etap obejmował badania wstępne, w których analizowano uderność pierwotnie wytworzonych materiałów, natomiast drugi etap dotyczył kompozytów ulepszonych i zmodyfikowanych. Pełna seria badanych próbek została przygotowana w jednym procesie wytwórczym w celu zapewnienia możliwie wysokiej powtarzalności wyników. Ze względu na łatwość wykonania badania, prostą interpretację wyników oraz aspekty ekonomiczne, wynikające z niewielkiego zapotrzebowania na materiał do przygotowania próbek, uznano, że badania udernościowe będą stanowić pierwszy etap testów mechanicznych. Posłużą one do wstępnej oceny jakości materiałów referencyjnych oraz do wytypowania najbardziej obiecujących wariantów kompozytów do dalszych badań.



Rysunek 15. Schemat zaplanowanych badań udernościowych.

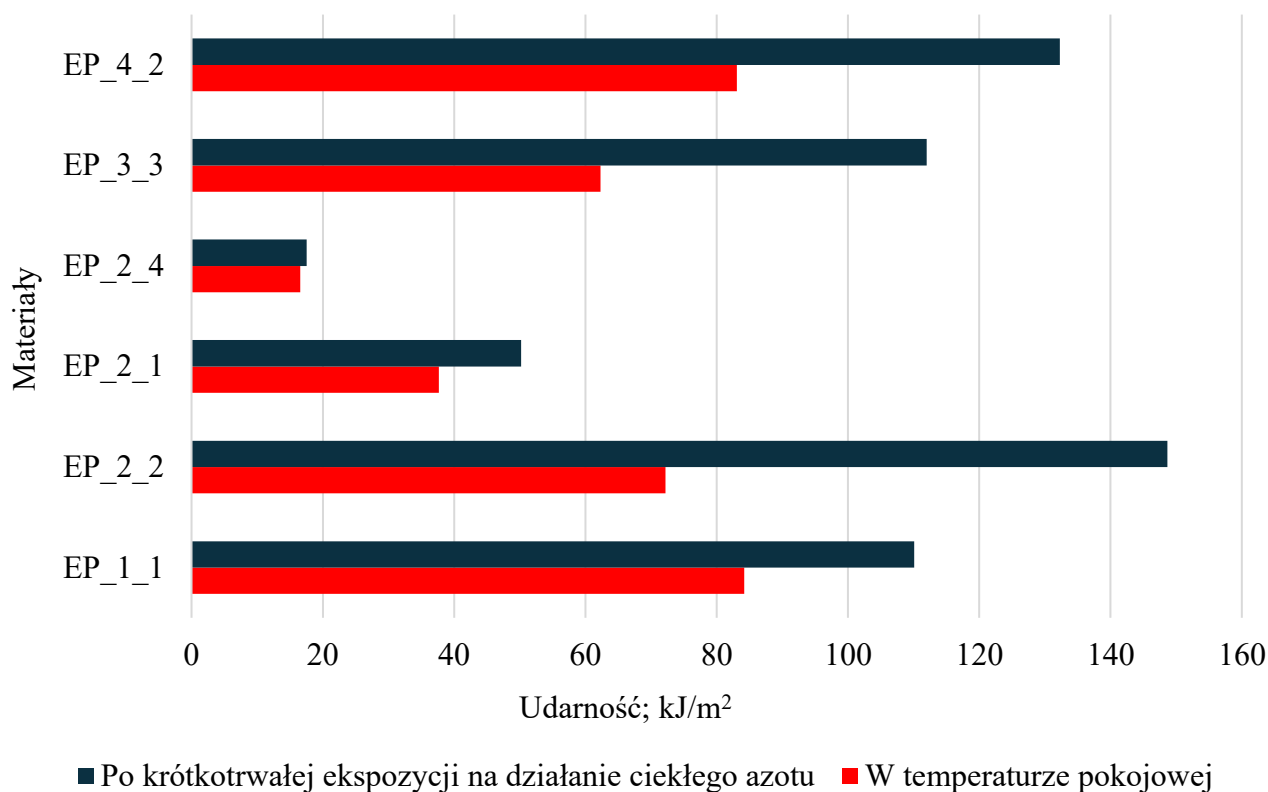
Tabela 6. Uśrednione wyniki badań udarności w temperaturze pokojowej i w warunkach ciekłego azotu.

Symbol	W temperaturze pokojowej		Po krótkotrwałej ekspozycji na działanie ciekłego azotu		Różnica	
	Energia łamania; J	Udarność; kJ/m ²	Energia łamania; J	Udarność; kJ/m ²	Energia łamania; %	Udarność; %
EP_1_1	1,164	84,20	1,432	110,11	23	23,53
EP_2_2	1,15	72,21	2,194	148,64	91	51,42
EP_2_1	0,521	37,67	0,604	50,23	16	25
EP_2_4	0,264	16,55	0,247	17,56	-6	5,75
EP_3_3	0,77	62,30	1,382	111,98	79	44,37
EP_4_2	1,48	83,08	2,222	132,29	50	37,20

Wyniki przedstawione w tabeli 6 wskazują, że zarówno temperatura, jak i rodzaj zastosowanego utwardzacza mają istotny wpływ na udarność badanych kompozytów. Większość próbek wykazała poprawę udarności po krótkotrwałej ekspozycji na ciekły azot. Materiał EP_1_1 już w temperaturze pokojowej cechował się wysoką udarnością i energią łamania, które po schłodzeniu wzrosły o około 23%. Próbką EP_2_2 odnotowała największy przyrost – energia łamania wzrosła o 91%, a udarność o ponad 50% w porównaniu do wartości początkowych w temperaturze otoczenia. EP_2_1 wykazała niewielką poprawę, odpowiednio 16% i 25%, również względem wyników w temperaturze pokojowej, natomiast EP_2_4 jako jedyna zanotowała spadek energii łamania (–6%), co może świadczyć o jej ograniczonej przydatności w niskich temperaturach.

Próbka EP_3_3, charakteryzująca się przeciętnymi parametrami w temperaturze pokojowej, po ekspozycji na ciekły azot wykazała znaczną poprawę – o 79% w przypadku energii łamania i 44% dla udarności. Z kolei EP_4_2 charakteryzowała się wysokimi wartościami zarówno przed, jak i po ekspozycji na niską temperaturę, wykazując wzrost o 50% i 37% względem wartości odnotowanych przy temperaturze pokojowej. Wskazuje to na jej stabilność oraz szczególną przydatność w zastosowaniach kriogenicznych.

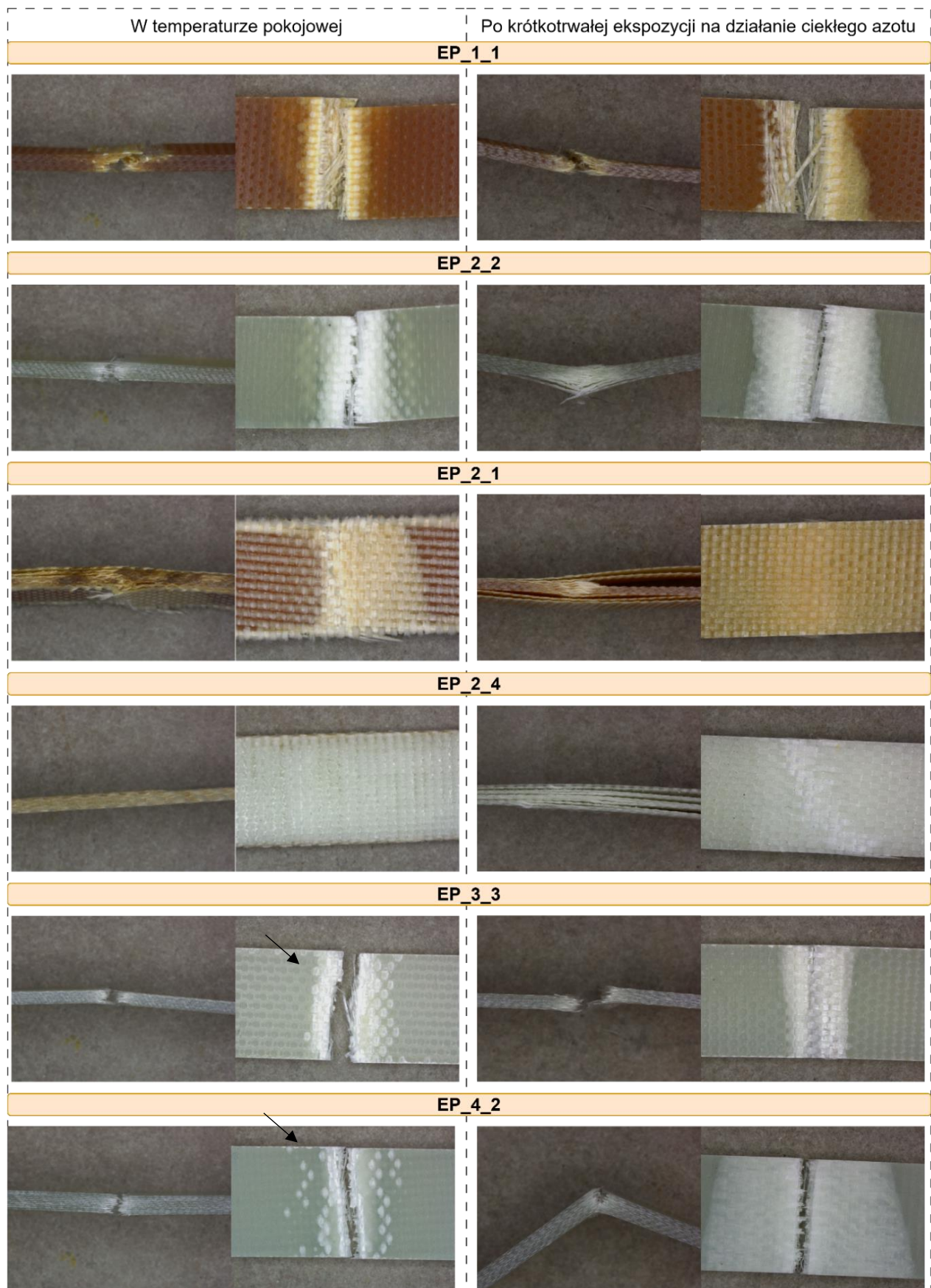
Rysunek 16 przedstawia zależność udarności od temperatury dla analizowanych laminatów. Podczas badań w temperaturze pokojowej próbki EP_2_1 i EP_2_4 nie uległy przerwaniu, natomiast EP_3_3 i EP_4_2 złamały się całkowicie. Po ekspozycji na ciekły azot podobnie zachowały się EP_2_1 i EP_2_4, a całkowite złamanie zaobserwowano dla EP_3_3 i EP_1_1.



Rysunek 16. Porównanie udarności poszczególnych konfiguracji laminatów w temperaturze pokojowej i w warunkach ciekłego azotu.

Na rysunku 17 przedstawiono przykładowe widoki powierzchni zewnętrznej badanych laminatów w 15-krotnym powiększeniu, wykonane dla próbek badanych w temperaturze pokojowej i po krótkotrwałej ekspozycji na ciekły azot.

Obserwacje mikrostruktury próbek w miejscach uszkodzeń ujawniają obecność niewielkich, okrągłych wgłębień – pozostałości po pęcherzach powietrza, które są niewidoczne gołym okiem, lecz widoczne w powiększeniu. Nieciągłości tego rodzaju mogą wynikać z niedostatecznego odgazowania mieszaniny żywicy i utwardzacza, co może prowadzić do obniżenia udarności badanych materiałów w przyszłości. Należy dążyć do minimalizacji pustych przestrzeni w laminacie, ponieważ ich obecność negatywnie wpływa na jego wytrzymałość. Zastosowanie podciśnienia podczas procesu produkcyjnego umożliwi skuteczne usunięcie ww. powietrza z warstw zbrojenia, co znacząco może poprawić jakość struktury kompozytu.



Rysunek 17. Przykładowe widoki próbek po badaniu uderzeniowym, powiększenie 15×, mikroskop cyfrowy Leica DVM6.

Większość badanych wariantów materiałowych wykazuje kruchy charakter przełomu uderzeniowego. Zarówno w temperaturze pokojowej, jak i po ekspozycji na ciekły azot, pęknięcia laminatów przebiegają przez osnowę, prowadząc do rozwarstwienia struktury, szczególnie w próbkach EP_2_1 i EP_2_4. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska jest niska zawartość żywicy oraz jej niekorzystne właściwości reologiczne, wynikające z niewielkiej lepkości technologicznej, co przełożyło się na nieprawidłowe skonsolidowanie kompozytu.

Wygląd próbek badanych w temperaturze pokojowej i obniżonej wyraźnie się różni. W próbkach po krótkotrwałej ekspozycji na ciekły azot strefa naprężeń jest szersza, co potwierdza charakterystyczne białe zabarwienie.

Wstępna ocena właściwości uderzeniowych kompozytów zbrojonych włóknem szklanym w warunkach pokojowych oraz po krótkotrwałej ekspozycji na ciekły azot wykazała, że ciekły azot we wszystkich przypadkach istotnie poprawił uderność badanych materiałów, co jest bardzo obiecujące z punktu widzenia potencjalnych zastosowań kriogenicznych. Najlepszą uderność odnotowano dla konfiguracji EP_4_2, EP_2_2 oraz EP_1_1, natomiast największy przyrost wytrzymałości po schłodzeniu zarejestrowano w serii EP_3_3. Z kolei konfiguracje EP_2_4 i EP_2_1, ze względu na najniższe wartości uderności i ograniczoną odporność na kruche pękanie, należy uznać za nieoptymalne – wymagają one modyfikacji w celu poprawy właściwości mechanicznych, szczególnie w warunkach kriogenicznych. W przypadku próbki EP_2_4 brak zastosowania katalizatora skutkuje słabym usieciowaniem całego układu, lokalnymi koncentracjami naprężeń oraz wysoką kruchością, co potwierdzają odnotowane w mikroskopowej obserwacji rozwarstwienia i obecność pęcherzy powietrza w mikrostrukturze (Rys 12).

Dzięki badaniom wstępnym [130] uzyskano cenne informacje, które umożliwiły wyeliminowanie konfiguracji EP_2_4 i zastąpienie jej nowymi wariantami oznaczonymi symbolami EP_AD_1 oraz EP_AD_2. W tych wariantach kompozytów zastosowano żywicę epoksydową modyfikowaną katalizatorami zawierającymi związki fosfoniowe. Wyniki prób uderzeniowych wykonanych dla nowych kompozytów epoksydowo-bezwodnikowych zestawiono wraz z odpowiednimi parametrami statystycznymi w tabeli numer 7.

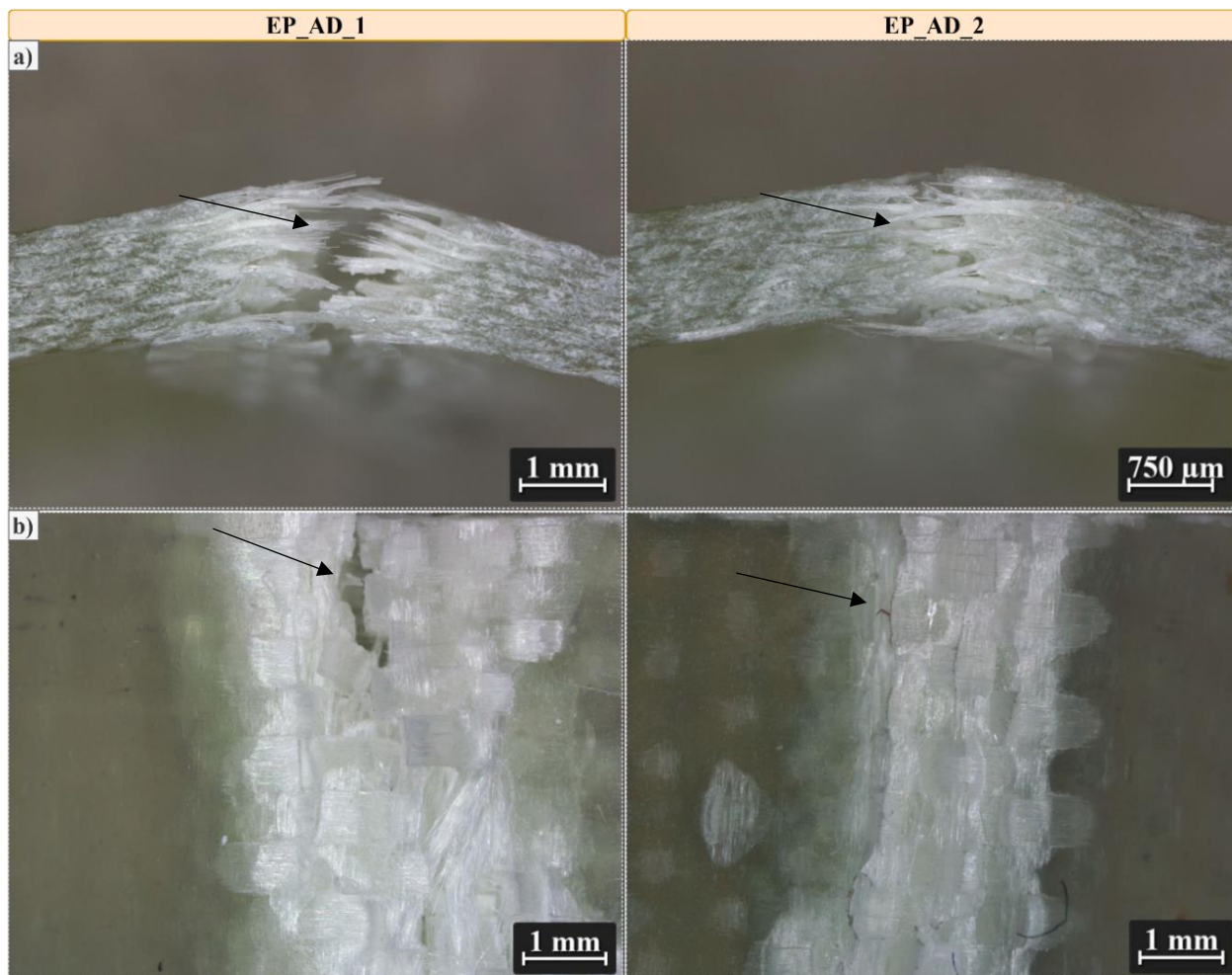
Tabela 7. Porównanie uderności wytworzonych serii próbek w temperaturze pokojowej.

	Średnia uderność; kJ/m ²	Przedziały ufności 95%		Typ złamania
EP_AD_1	121,2	109,3	133,07	P
EP_AD_2	156,6	142,56	171,03	P/N

Analiza wyników wykazała, że katalizator CYPHOS® IL 169 znacząco wpływa na uderność kompozytów wielowarstwowych. Uderność kompozytu EP_AD_1 wyniosła 121,2 kJ/m²,

a EP_AD_2 – 156,6 kJ/m². Zastosowanie katalizatora CYPHOS® IL 169 spowodował wzrost udarności o 22,61% w porównaniu do kompozytu zawierającego BTTPB. Dla porównania, kompozyt EP_2_4, niezawierający katalizatora, osiągnął udarność na poziomie 16,55 kJ/m², co stanowi wynik gorszy odpowiednio o 86,34% i 89,43% względem EP_AD_1 i EP_AD_2.

Na rysunku 18 przedstawiono przykładowe widoki próbki po badaniu udarności oraz widok powierzchni laminatów w 70-krotnym powiększeniu, wykonane na mikroskopie Leica DVM6.



Rysunek 18. Przykładowy widok przełomów laminatów po badaniu udarności, mikroskop Leica DVM6: a) powiększenie 40x, b) powiększenie 70x.

Na rysunku 18 zaznaczono różnice w uszkodzeniach między próbkami EP_AD_1 i EP_AD_2. W przypadku kompozycji EP_AD_2, charakteryzującej się wysoką udarnością, nie zaobserwowano istotnych uszkodzeń, co świadczy o wysokiej wytrzymałości materiału. Oba kompozyty wykazują jednak kruchy charakter przełomu.

Badania przedstawione w pracy [131] dostarczyły istotnych informacji, które ułatwiły optymalny dobór składników kompozytów bezwodnikowych przeznaczonych do pracy w warunkach kriogenicznych. Na podstawie uzyskanych wyników wytypowano i/lub zmodyfikowano odpowiednie warianty materiałów, które następnie poddano dalszym badaniom udarnościowym po jedno- i siedmiodniowej ekspozycji na ciekły azot (-196°C).

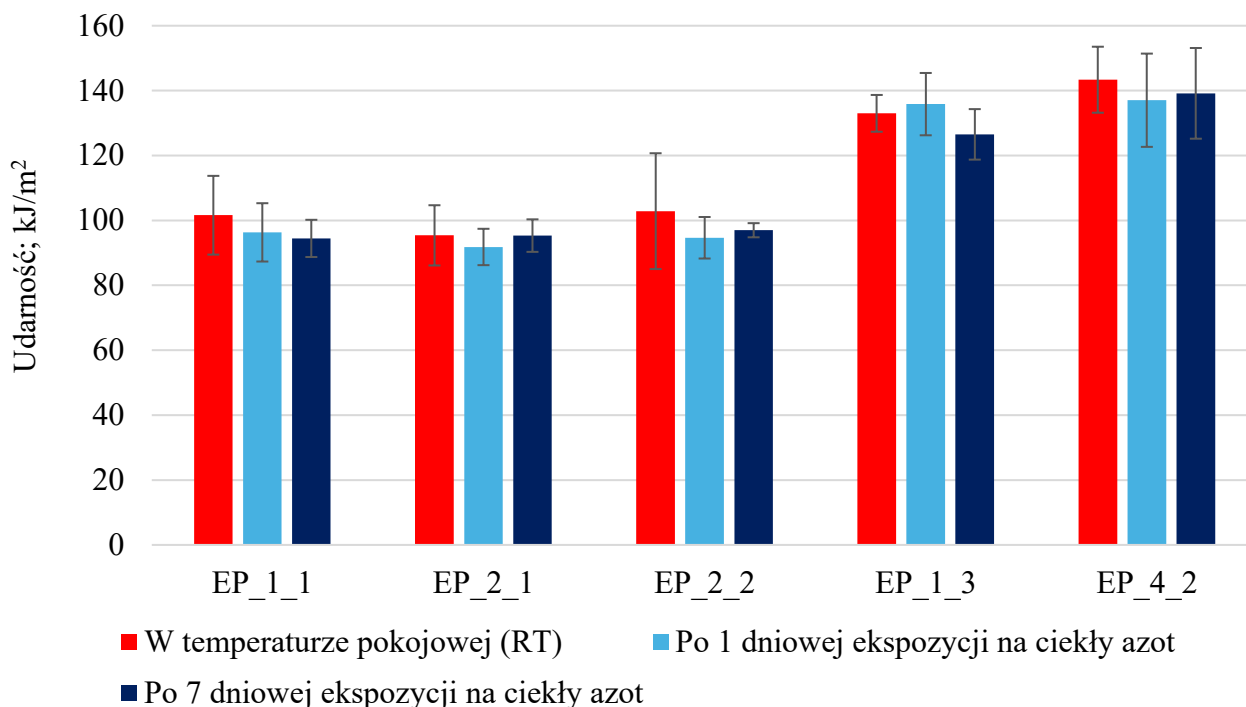
Długotrwałą ekspozycję próbek na działanie ciekłego azotu wykonano w kriostacie Dewar YDS-5-200 firmy Cryogen. Przygotowane próbki umieszczano w uchwycie zanurzeniowym i całkowicie zanurzano w ciekłym azocie. Ekspozycja trwała odpowiednio 1 dzień oraz 7 dni, a poziom ciekłego azotu był codziennie kontrolowany. Po zakończeniu cyklu chłodzenia próbki ostrożnie wyjmowano, zabezpieczano i kierowano do dalszych badań mechanicznych.

Wyniki testów udarności w temperaturze pokojowej i po jedno- oraz siedmiodniowej ekspozycji na ciekły azot przedstawiono w tabeli 8 i w sposób graficzny na rysunku 19.

Zgodnie z normą ISO 179-2 w badaniach udarności kompozytów wyróżnia się trzy rodzaje złamań: całkowite, częściowe oraz brak złamania. Złamanie całkowite występuje, gdy próbka ulega pełnemu rozdzieleniu na dwie części. Złamanie częściowe oznacza, że w próbce dochodzi do pęknięcia, jednak materiał zachowuje częściową spójność. Natomiast brak złamania przejawia się jedynie występowaniem odkształceń lub lokalnych spękań, bez powstania nawet częściowego rozdzielenia próbek.

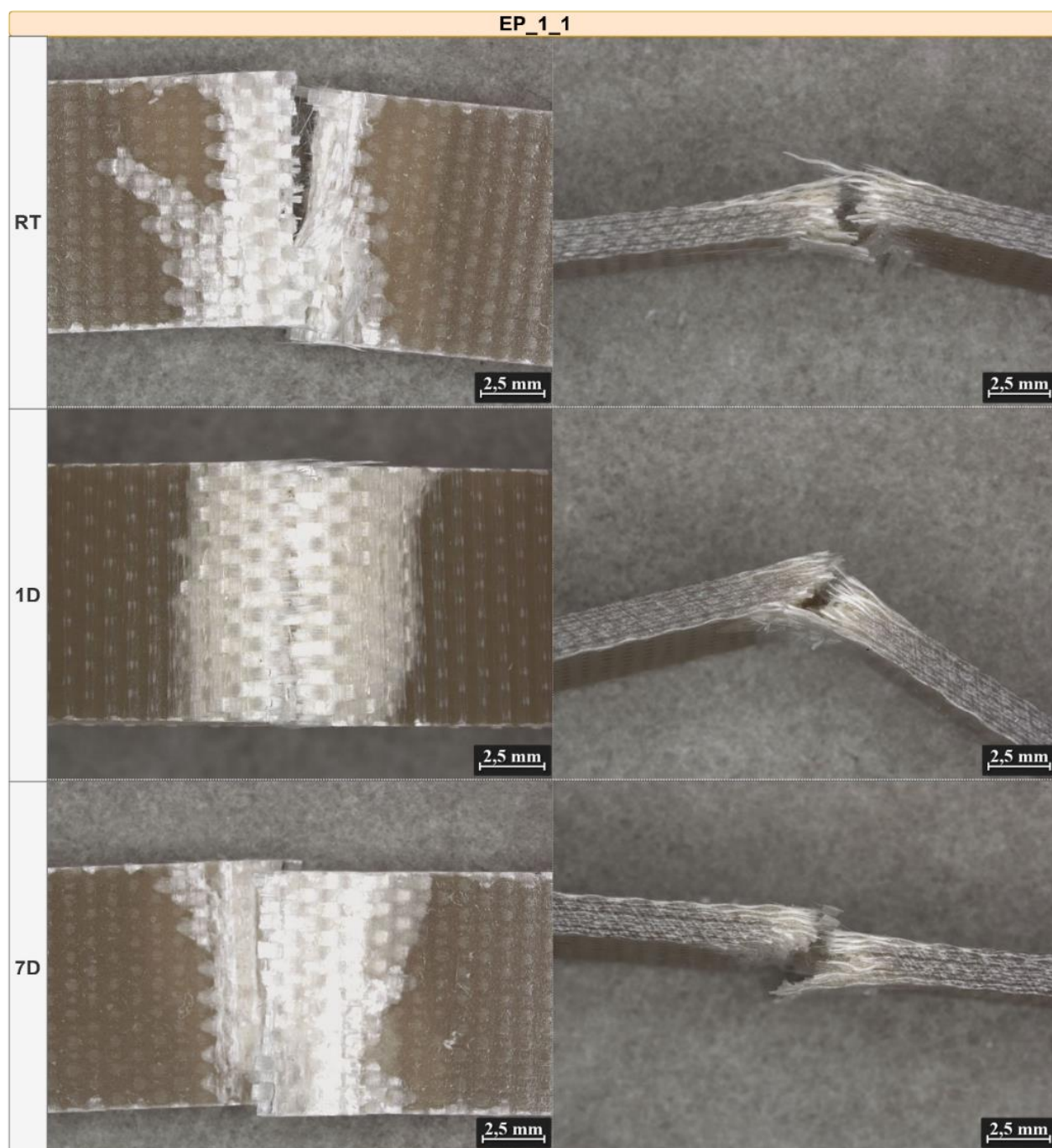
Tabela 8. Uśrednione wyniki badań udarności dla pięciu konfiguracji próbek w temperaturze pokojowej, po jedno- i siedmiodniowej ekspozycji na działanie ciekłego azotu.

Badania	Symbol	Udarność; kJ/m^2	Typ złamania
W temperaturze pokojowej (RT)	EP_1_1	101	P
	EP_2_2	104	C
	EP_2_1	97	P
	EP_1_3	98	C
	EP_4_2	157	C
Po 1 dniowej ekspozycji na ciekły azot	EP_1_1	106	P
	EP_2_2	103	C
	EP_2_1	98	P
	EP_1_3	102	C
	EP_4_2	152	C
Po 7 dniowej ekspozycji na ciekły azot	EP_1_1	104	P
	EP_2_2	100	C
	EP_2_1	97	P
	EP_1_3	98	C
	EP_4_2	131	C

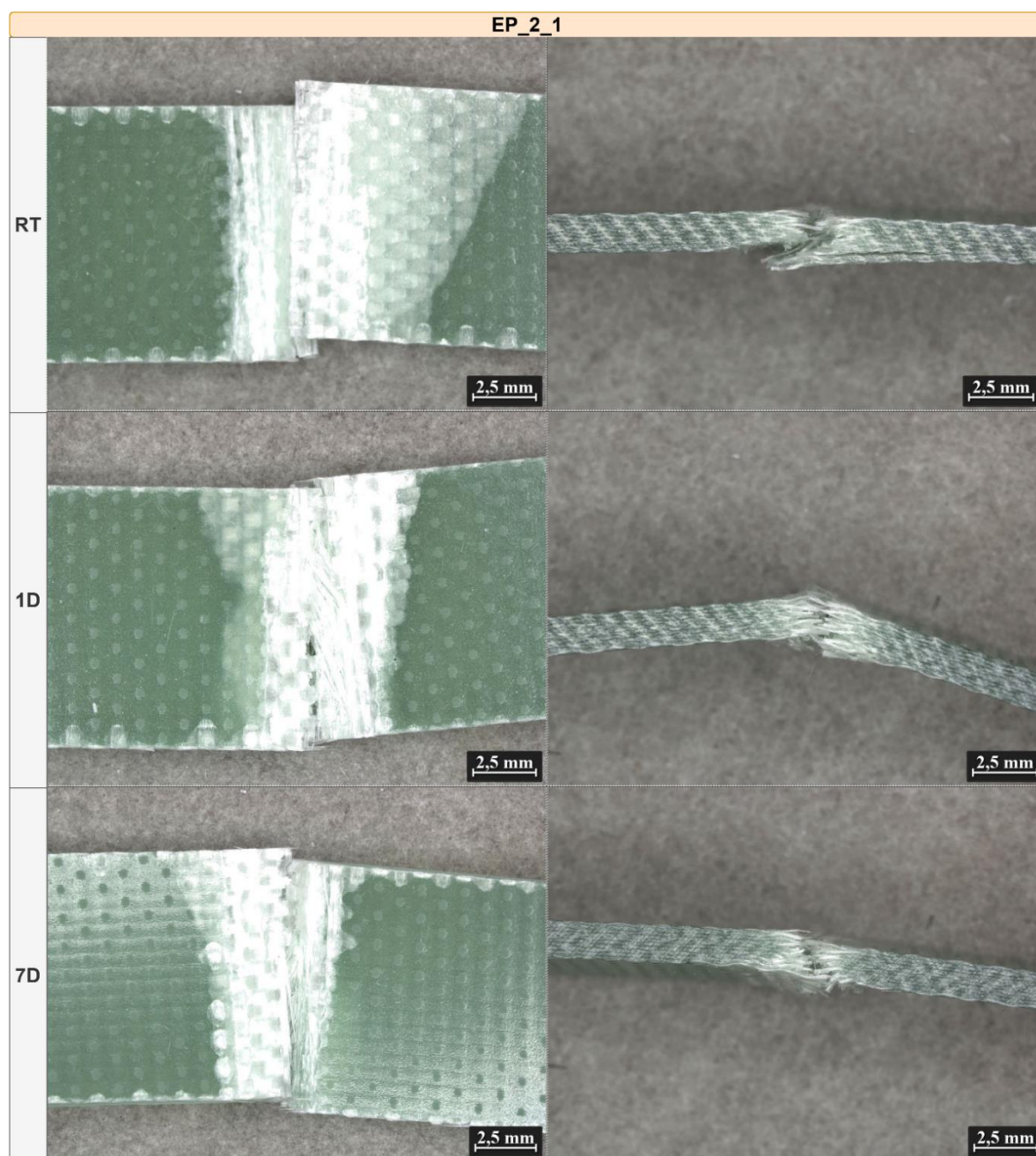


Rysunek 19. Uśrednione wyniki badań udarności dla pięciu konfiguracji próbek w temperaturze pokojowej, po jedno- i siedmiodniowej ekspozycji na działanie ciekłego azotu.

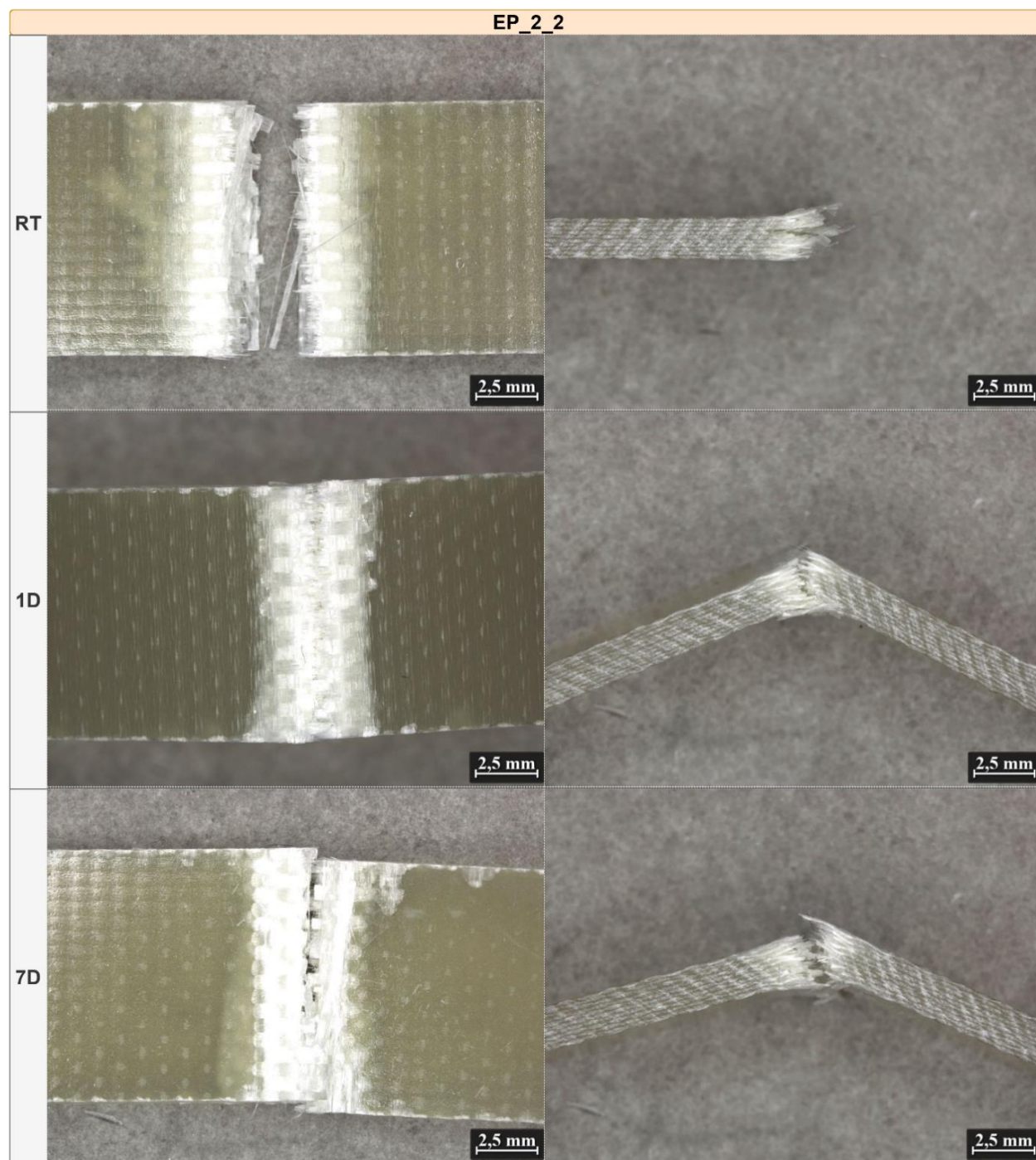
Ekspozycja wielowarstwowych kompozytów na ciekły azot przez jeden oraz siedem dni nie wpłynęła istotnie na ich udarność. Próbka EP_1_1 wykazała jedynie niewielkie wahania udarności (101, 106 i 104 kJ/m²) przy stałym, częściowym typie złamania (P), co potwierdza stabilność materiału. Dla EP_2_2 zaobserwowano stopniowy spadek udarności (104–103–100 kJ/m²) przy niezmiennym, całkowitym typie złamania (C), charakterystycznym dla materiałów kruchych. Próbka EP_2_1 zachowała stabilne właściwości (97, 98 i 97 kJ/m²), również przy złamaniu częściowym (P). EP_1_3 wykazała krótkotrwały wzrost udarności po 24 godzinach ekspozycji (98, 102 i 98 kJ/m²), utrzymując całkowity charakter złamania (C). Najwyższe wartości odnotowano dla serii kompozytu EP_4_2 (157, 152 i 131 kJ/m²), która mimo 16-procentowego spadku po 7 dniach, nadal wyróżniała się wysoką udarnością i stałym typem złamania całkowitego (C). W celu porównania charakterów uzyskanych złamań wykonano obserwacje mikroskopowe. Na rysunkach 20-24 przedstawiono przykładowe widoki powierzchni i miejsca przełomu badanych laminatów wykonane przy 15-krotnym powiększeniu. Zdjęcia wykonano za pomocą cyfrowego mikroskopu Leica DVM6 od Leica Microsystems, umożliwiającego precyzyjną analizę obrazów 2D i 3D.



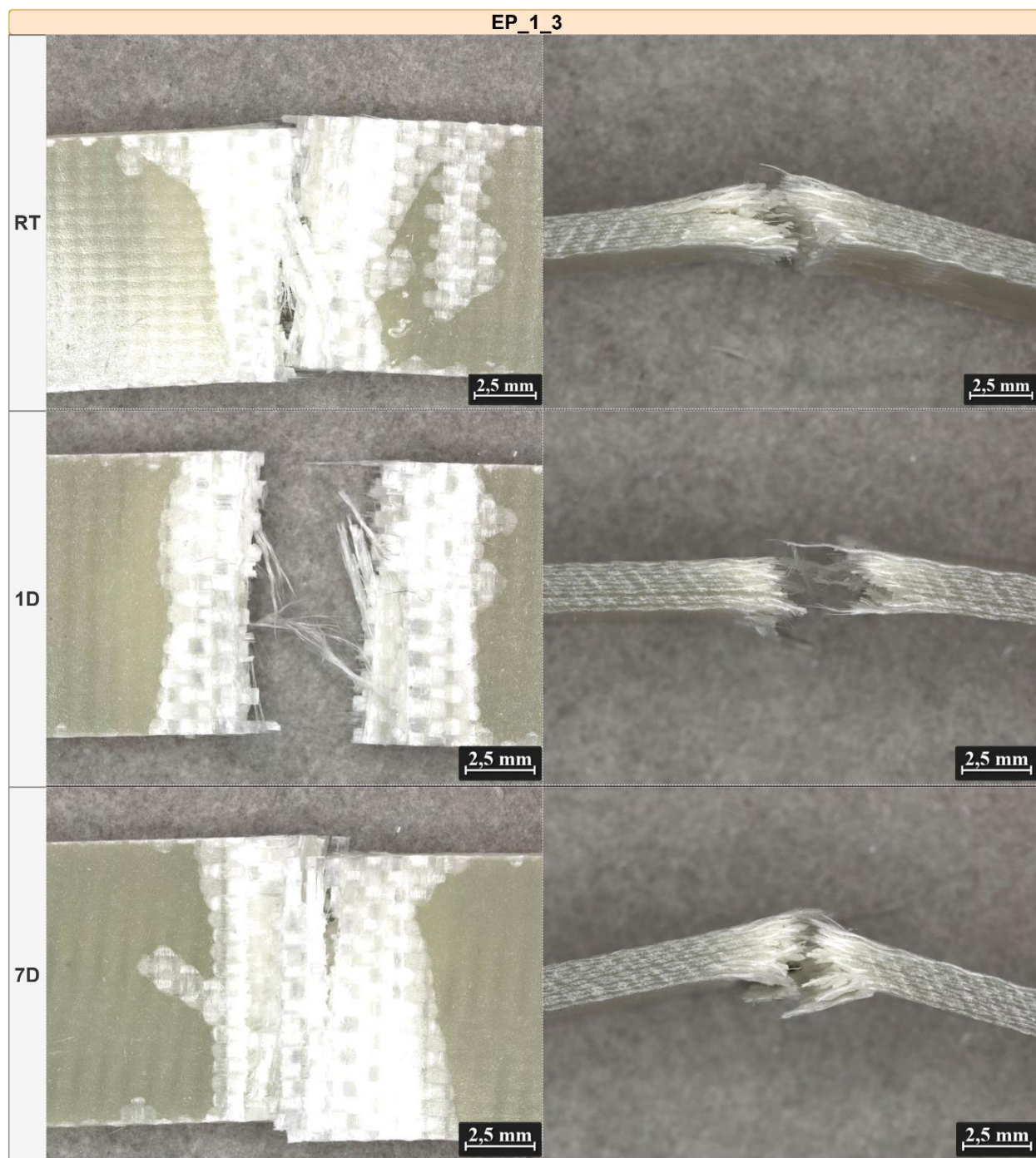
Rysunek 20. Przykładowe widoki serii próbek EP_1_1 po badaniach udarowościowych, powiększenie 15x, mikroskop Leica DVM6, a) w temperaturze pokojowej, b) po 1 dniowej, c) po 7 dniowej ekspozycji na ciekły azot.



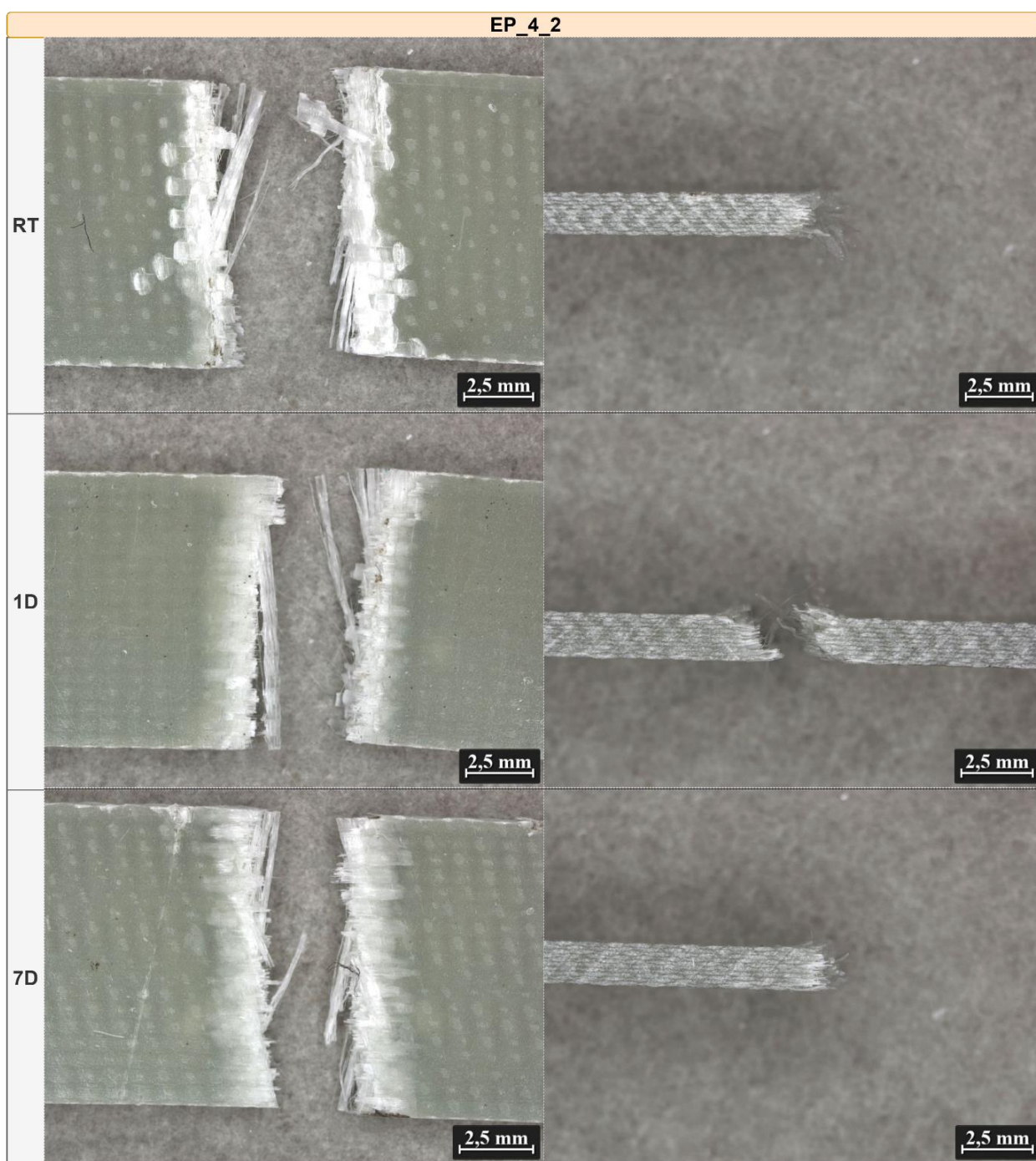
Rysunek 21. Przykładowe widoki serii próbek EP_2_1 po badaniach udarowości, powiększenie 15x, mikroskop Leica DVM6, a) w temperaturze pokojowej, b) po 1 dniowej, c) po 7 dniowej ekspozycji na ciekły azot.



Rysunek 22. Przykładowe widoki serii próbek EP_2_2 po badaniach udarowości, powiększenie 15x, mikroskop Leica DVM6, a) w temperaturze pokojowej, b) po 1 dniowej, c) po 7 dniowej ekspozycji na ciekły azot.



Rysunek 23. Przykładowe widoki serii próbek EP_1_3 po badaniach udarowościowych, powiększenie 15x, mikroskop Leica DVM6, a) w temperaturze pokojowej, b) po 1 dniowej, c) po 7 dniowej ekspozycji na ciekły azot.



Rysunek 24. Przykładowe widoki serii próbek EP_4_2 po badaniach udarowościowych, powiększenie 15x, mikroskop Leica DVM6, a) w temperaturze pokojowej, b) po 1 dniowej, c) po 7 dniowej ekspozycji na ciekły azot.

Na podstawie obserwacji nie stwierdzono wgnieceń, pęcherzyków powietrza ani innych defektów, co świadczy o prawidłowej impregnacji i właściwie przeprowadzonym procesie produkcyjnym. W większości badanych materiałów zaobserwowano kruche złamania. Porównanie zdjęć wykonanych w temperaturze pokojowej oraz po ekspozycji na ciekły azot wykazało, że niska temperatura nie wpłynęła znacząco na zmianę struktury materiału ani charakteru przełomu.

Uzyskane wyniki [132] stanowią podstawę do dalszych badań nad nowymi materiałami przeznaczonymi do pracy w warunkach kriogenicznych. Wykonane testy wykazały, że ekspozycja na ciekły azot przez jeden i siedem dni nie wpływa istotnie na właściwości udarowościowe analizowanych kompozytów. W szczególności kompozyt EP_4_2 wyróżnia się wyjątkowo wysoką udarowością, która pozostaje stabilna zarówno w temperaturze pokojowej, jak i po ekspozycji na niskie temperatury.

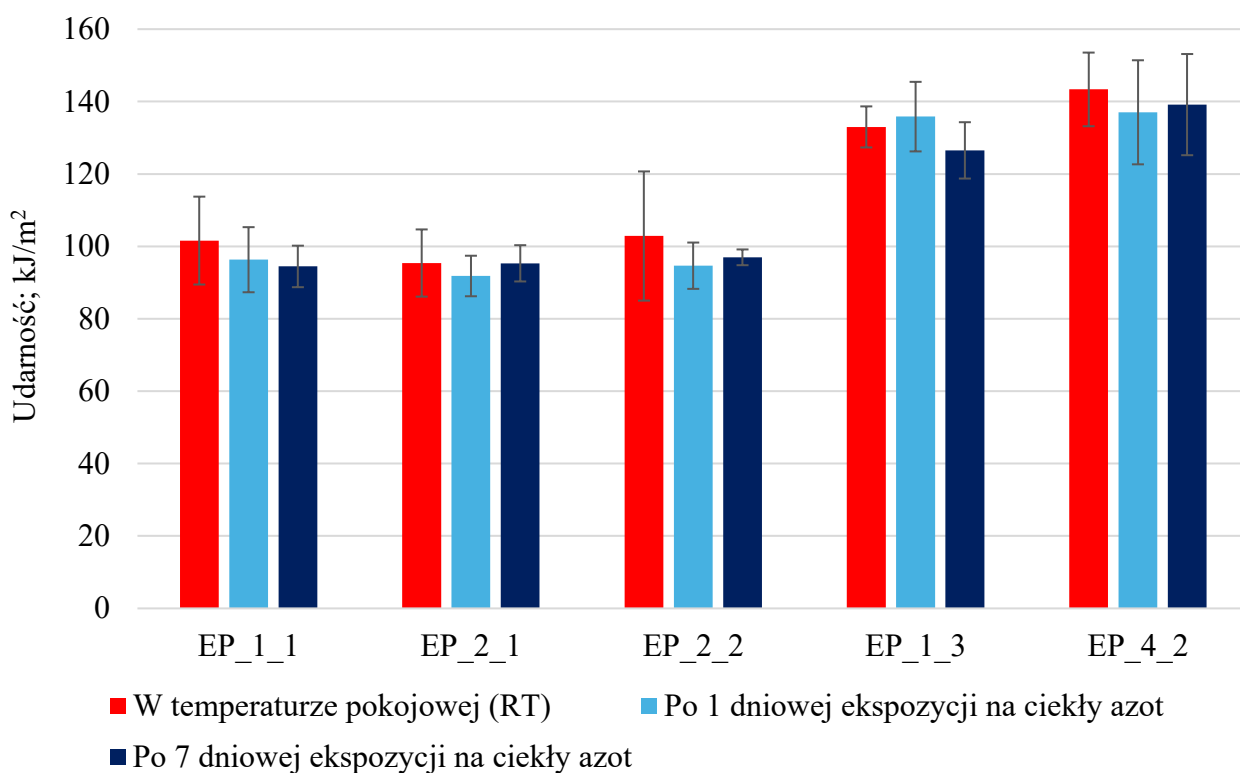
Odnotowane zmiany we właściwościach udarowościowych laminatów szklano-epoksydowych, pod wpływem ciekłego azotu, mogą wynikać z osłabienia wiązań chemicznych między tkaniną szklaną a żywicą epoksydową. Zjawisko to może prowadzić w przyszłości do szybszej degradacji materiału, obniżając jego właściwości udarowościowe. Należy jednak zaznaczyć, że zakres tych zmian może zależeć od wielu czynników, takich jak skład materiału, układ włókien, czas trwania ekspozycji, temperatura i ciśnienie.

W celu lepszej weryfikacji wykonano też badania udarowości po 1,5 i 10 cyklach ekspozycji na ciekły azot. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 9 i na rysunku 25. Cykle kriogeniczne wykonano na stanowisku do schładzania próbek w ciekłym azocie – Dewar YDS-5-200 firmy „Cryogen”. Próbkę były kolejno umieszczane w pojemniku i zanurzane. Jeden pełny cykl definiowano jako: 2 minuty w ciekłym azocie (LN₂) – faza chłodzenia i 5 minut w temperaturze pokojowej (+23 °C) – faza stabilizująca. Po zakończeniu cyklu próbki były starannie zabezpieczone i skierowane do dalszych analiz mechanicznych.

Testy wykazały, że cykliczne narażenie wielowarstwowych kompozytów na działanie ciekłego azotu powoduje jedynie minimalne zmiany w ich właściwościach udarowościowych. Materiały EP_1_1, EP_2_2, EP_2_1, EP_1_3 oraz EP_4_2 zachowały wysoką stabilność, a różnice w udarowości po zastosowanych cyklach wyniosły mniej niż 5%. Najbardziej zauważalne zmiany odnotowano dla próbki EP_4_2, która osiągnęła najwyższe wartości udarowości.

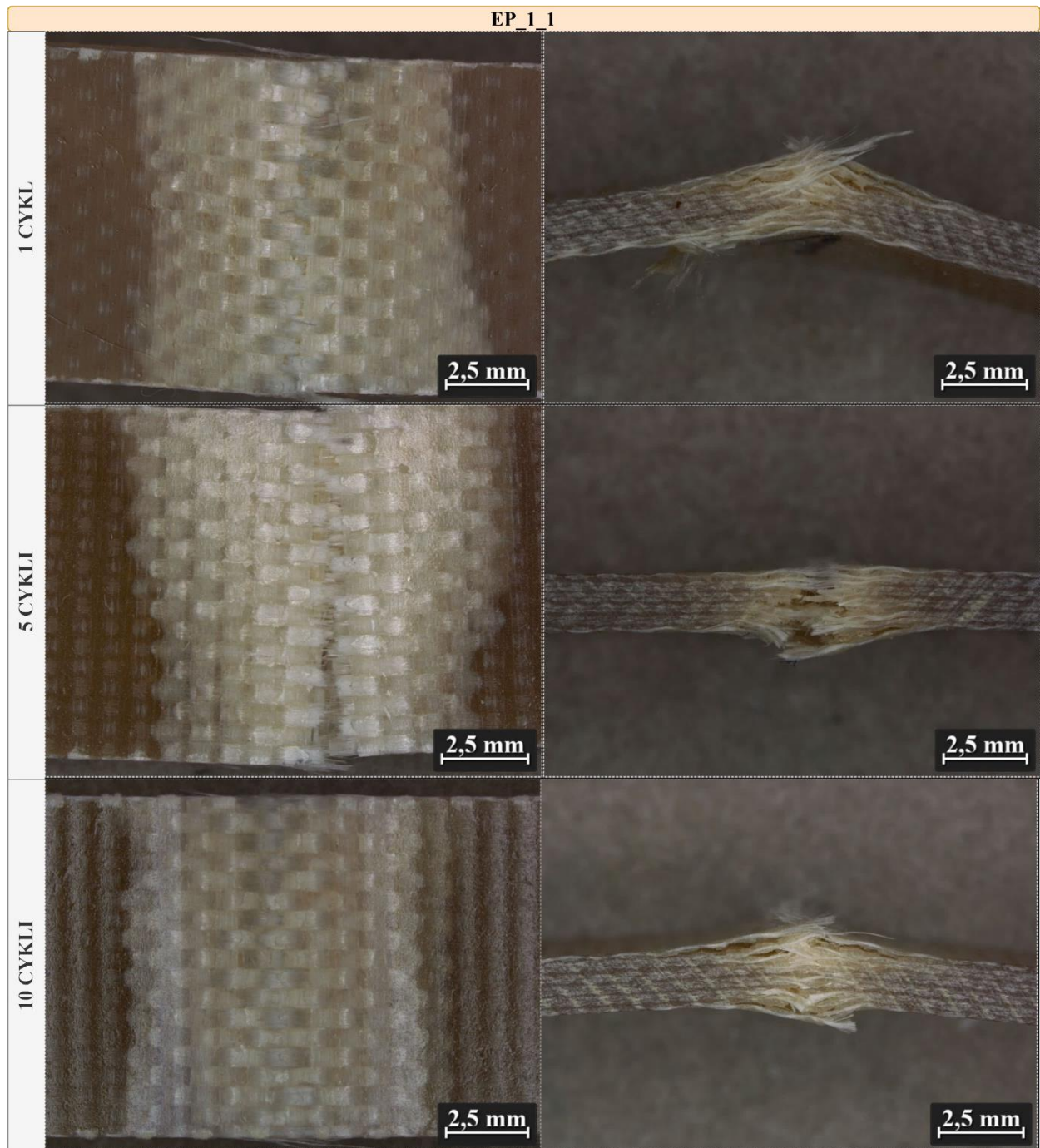
Tabela 9. Uśrednione wyniki badań udarności dla pięciu konfiguracji próbek w temperaturze pokojowej, po 1, 5 i 10 cyklach w ciekłym azocie.

Badania	Symbol	Udarność; kJ/m ²	Typ złamania
1 cykl	EP_1_1	100	P
	EP_2_2	103	P
	EP_2_1	95	P
	EP_1_3	133	P
	EP_4_2	143	C
5 cykli	EP_1_1	96	P
	EP_2_2	95	P
	EP_2_1	92	P
	EP_1_3	136	P
	EP_4_2	141	C
10 cykli	EP_1_1	94	P
	EP_2_2	97	P
	EP_2_1	95	P
	EP_1_3	132	P
	EP_4_2	139	C

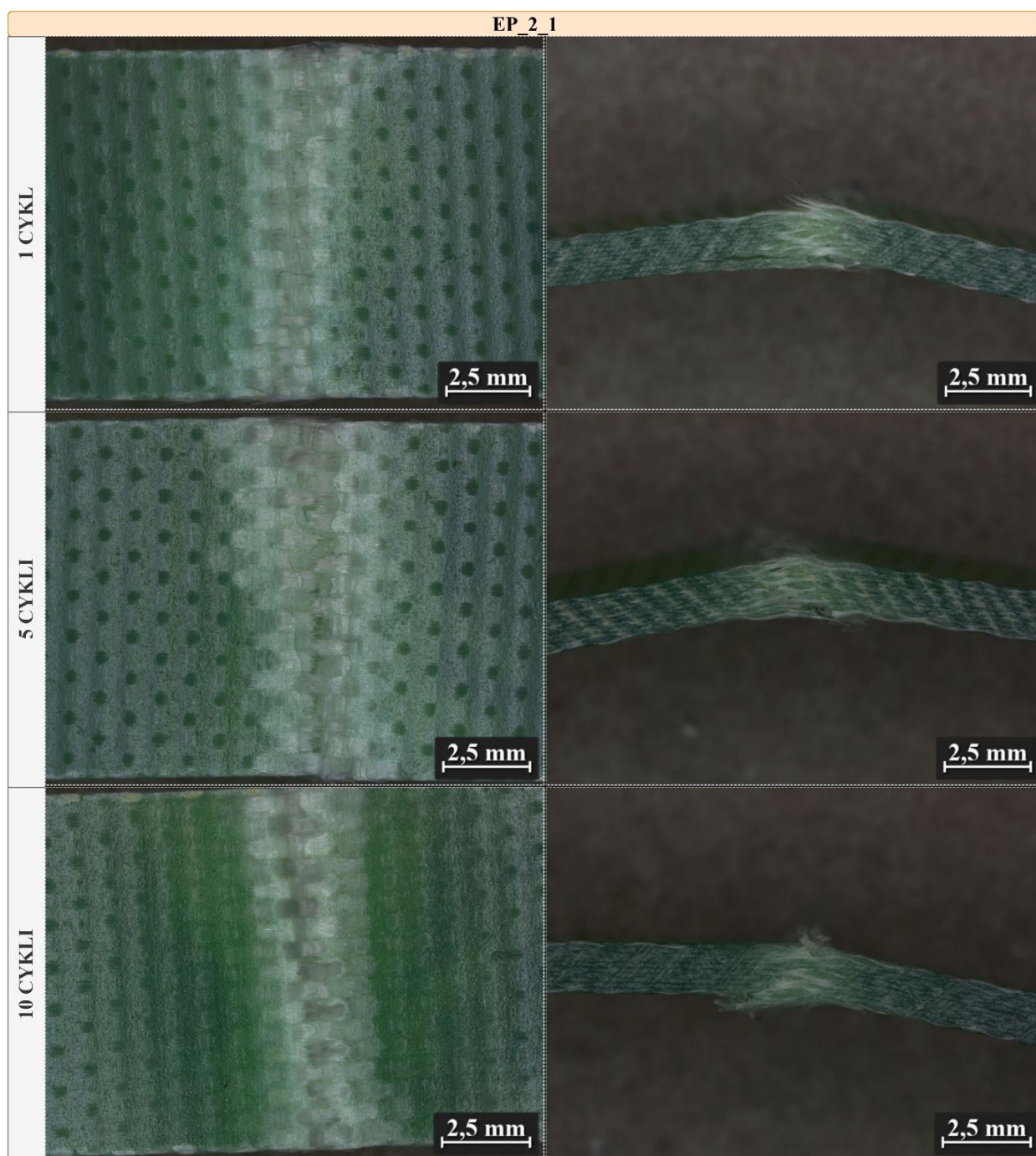


Rysunek 25. Uśrednione wyniki badań udarności dla pięciu konfiguracji próbek w temperaturze pokojowej, po 1, 5 i 10 cyklach w ciekłym azocie.

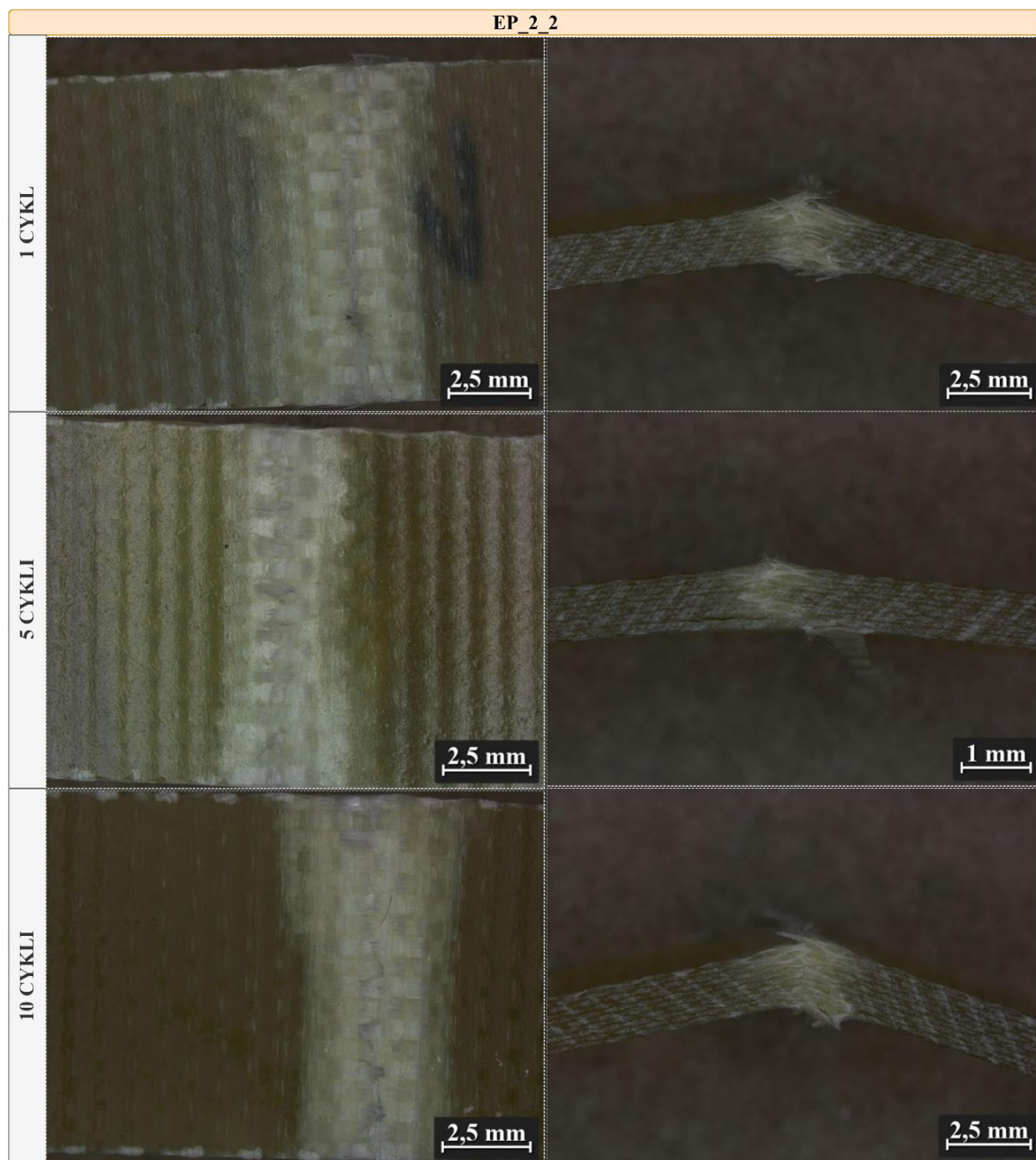
Na rysunkach 26-30 zaprezentowano mikroskopowe widoki powierzchni badanych laminatów, wykonane przy 15-krotnym powiększeniu za pomocą cyfrowego mikroskopu Leica DVM6 z Leica Microsystems, który umożliwia precyzyjną analizę obrazów 2D i 3D.



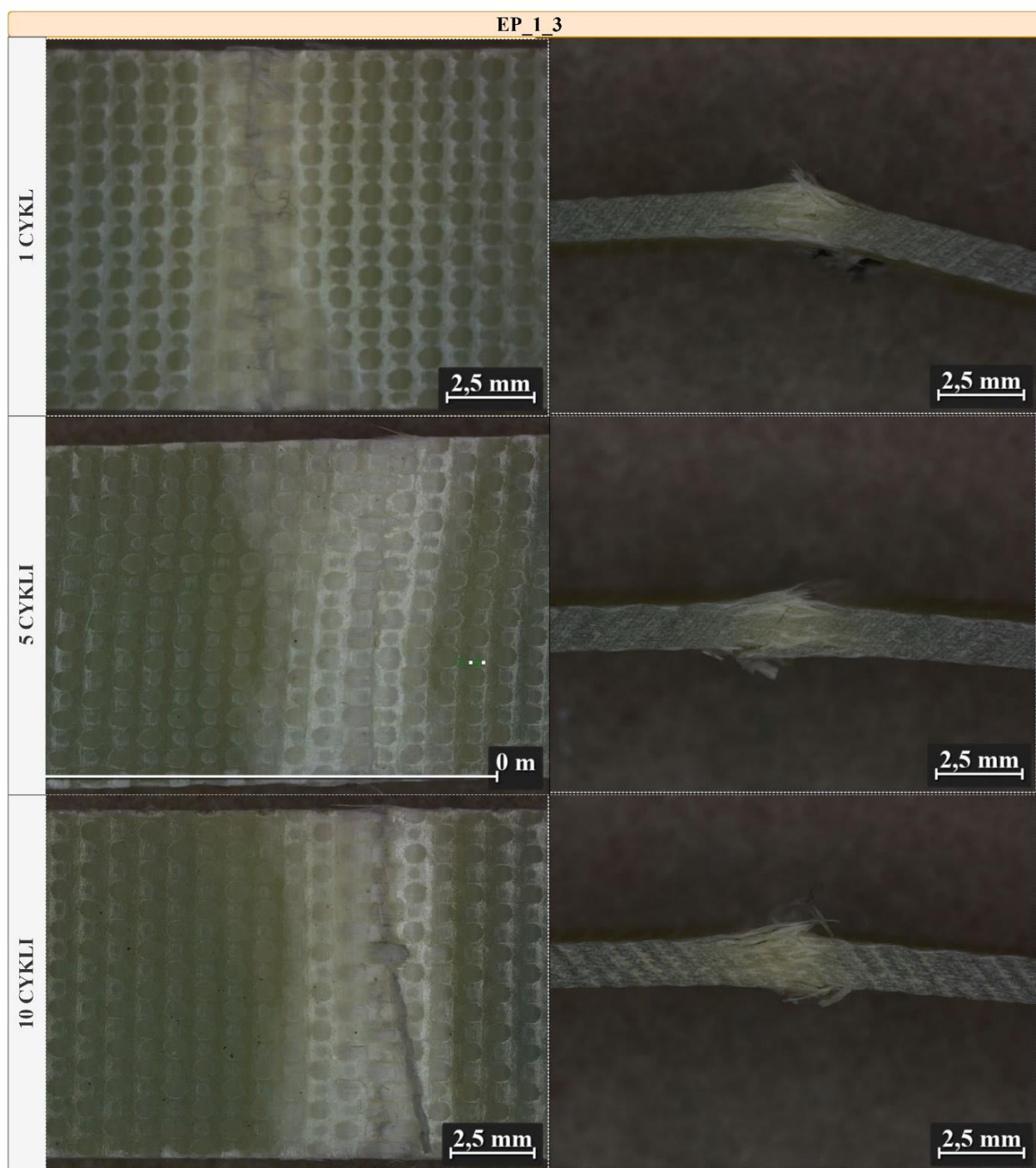
Rysunek 26. Przykładowe widoki serii próbek EP_1_1 po badaniach udarowościowych, powiększenie 15x, mikroskop Leica DVM6, a) 1 cykl, b) 5 cykli, c) 10 cykli.



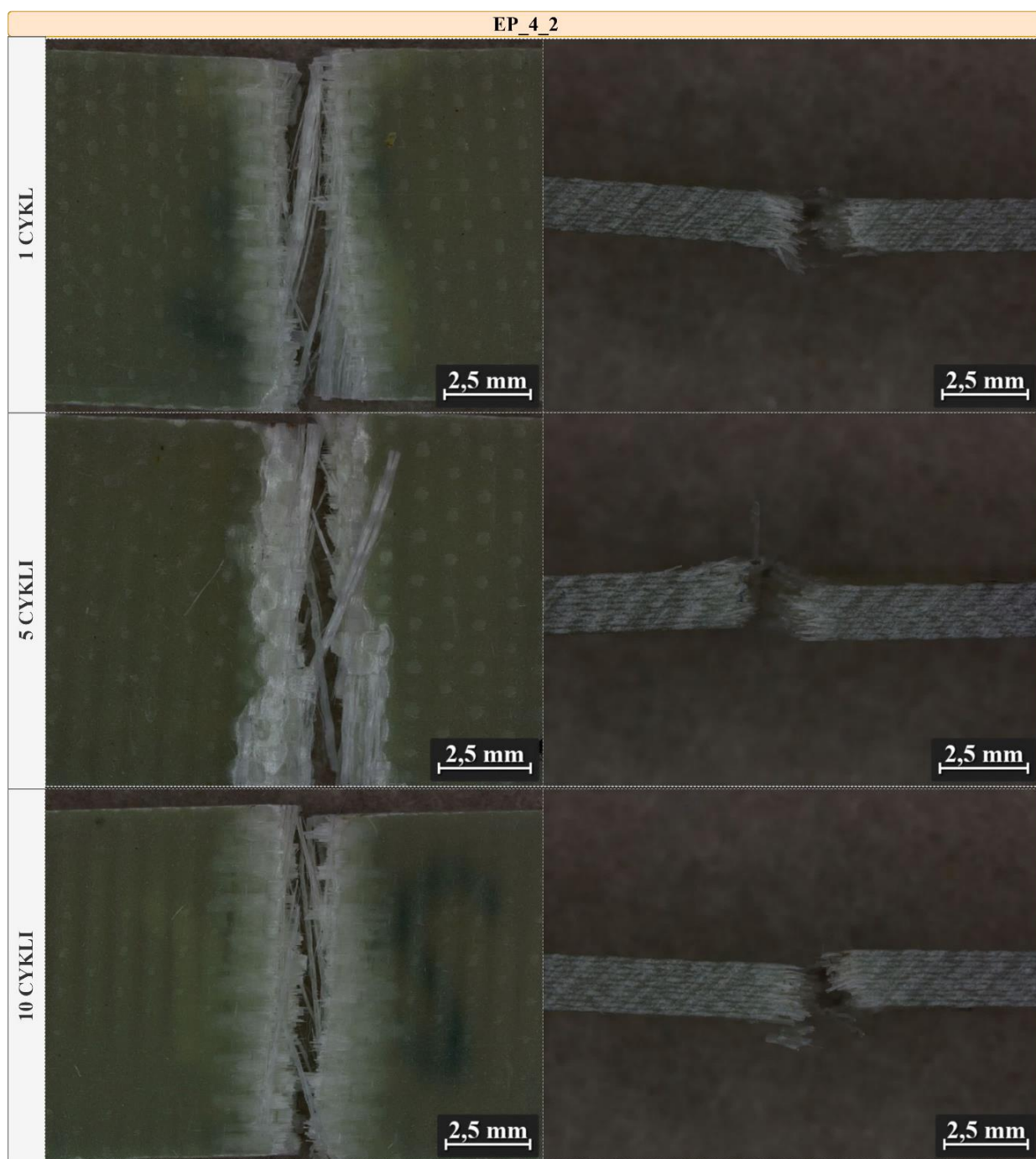
Rysunek 27. Przykładowe widoki serii próbek EP_2_1 po badaniach udarowościowych, powiększenie 15x, mikroskop Leica DVM6, a) 1 cykl, b) 5 cykli, c) 10 cykli.



Rysunek 28. Przykładowe widoki serii próbek EP_2_2 po badaniach udarowościach, powiększenie 15x, mikroskop Leica DVM6, a) 1 cykl, b) 5 cykli, c) 10 cykli.



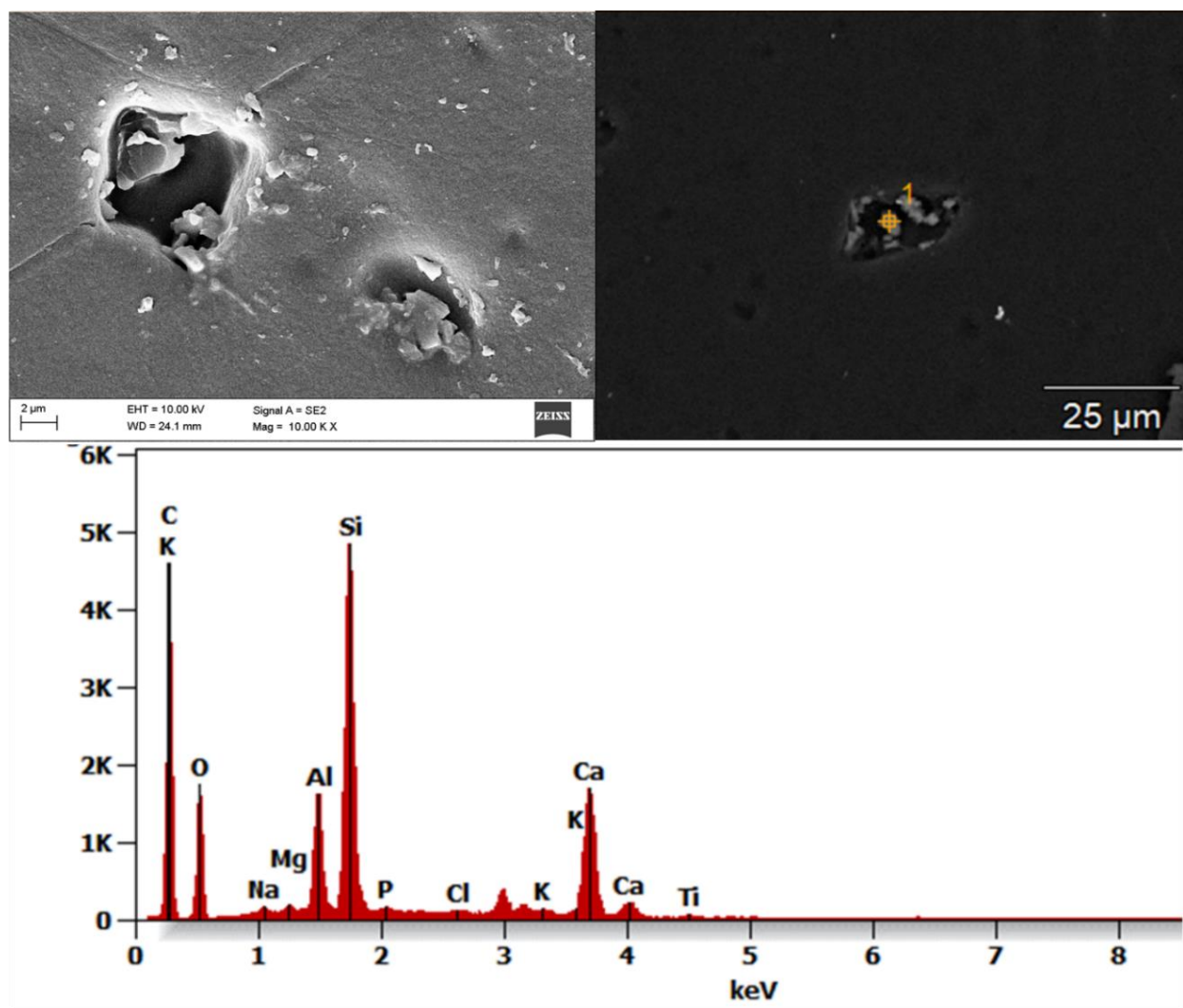
Rysunek 29. Przykładowe widoki serii próbek EP_1_3 po badaniach udarowościowych, powiększenie 15x, mikroskop Leica DVM6, a) 1 cykl, b) 5 cykli, c) 10 cykli.



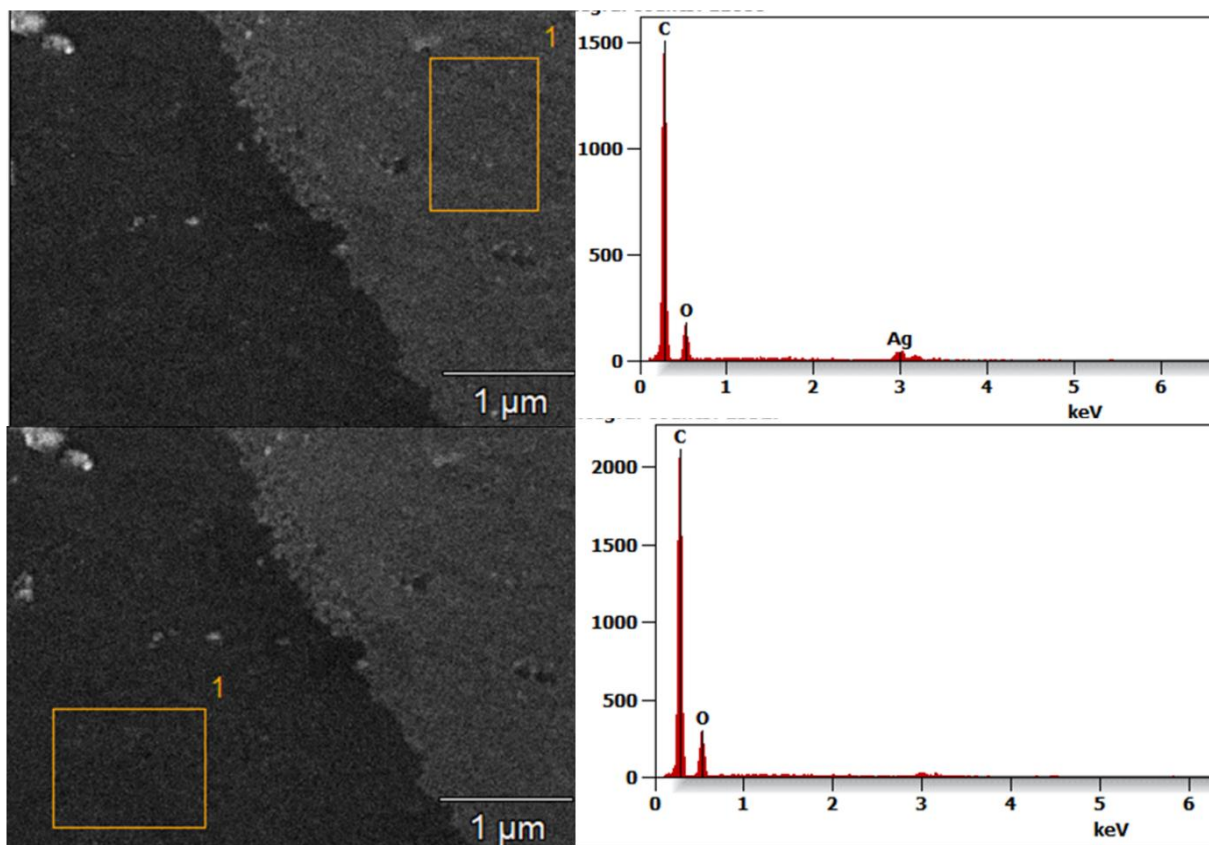
Rysunek 30. Przykładowe widoki serii próbek EP_4_2 po badaniach udarowościowych, powiększenie 15x, mikroskop Leica DVM6, a) 1 cykl, b) 5 cykli, c) 10 cykli.

Rysunki 31-32 przedstawiają mikrofotografie powierzchni materiału kompozytowego EP_2_1 wykonane w powiększeniu 10 000x.

Ze względu na dużą liczbę analiz wszystkich badanych materiałów kompozytowych zdecydowano się skupić jedynie na materiale EP_2_1, który wykazywał najniższe wartości uderności spośród wszystkich badanych wariantów. Wynika to z faktu, że w niniejszej pracy doktorskiej nie koncentrowano się na zaawansowanej charakterystyce struktury materiałowej, lecz na ocenie właściwości mechanicznych będących główną przesłanką do ich zastosowań w temperaturach kriogenicznych.



Rysunek 31. Przykładowe widoki powierzchni materiału EP_2_1 przed badaniem uderności w temperaturze pokojowej, a) skaningowy mikroskop elektronowy Zeiss Supra 35, b) analiza EDS.



Rysunek 32. Przykładowe widoki niezidentyfikowanego obszaru znajdującego się na powierzchni EP_2_1.

Na podstawie rysunku 31-32 można zaobserwować wgłębienia, zanieczyszczenia oraz uszkodzenia mechaniczne, które najprawdopodobniej powstały na etapie wytwarzania materiału. Nie odnotowano obecności mikropęknięć wywołanych cyklami kriogenicznymi. Analiza składu chemicznego wykazała obecność pierwiastków takich jak K, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, Ca i Ti. Część z nich (np. Si, Al, Ca, Na, K) może pochodzić ze szkła stanowiącego wzmocnienie kompozytu. Sód i potas są typowymi składnikami szkła sodowo-wapniowego oraz potasowo-wapniowego, stosowanymi w celu modyfikacji jego właściwości optycznych i mechanicznych. Obecność chloru, rzadziej notowanego w gotowych szklach, może być związana z procesami technologicznymi (stosowaniem chlorków jako topników lub klarowników), a jego śladowe ilości mogą pozostawać w matrycy szklanej. W celu identyfikacji chemicznej niezidentyfikowanego obszaru znajdującego się na powierzchni kompozytu zastosowano technikę EDS. Analizie poddano zarówno „jasną”, jak i „ciemną” strefę. Wyniki analizy składu chemicznego wykazały, że „ciemna” powierzchnia zawiera pierwiastki węgla (C) i tlenu (O), charakterystyczne dla żywicy epoksydowej. Na „jasnej” powierzchni wykryto natomiast obecność srebra (Ag), co jest wynikiem procesu napyłania próbek.

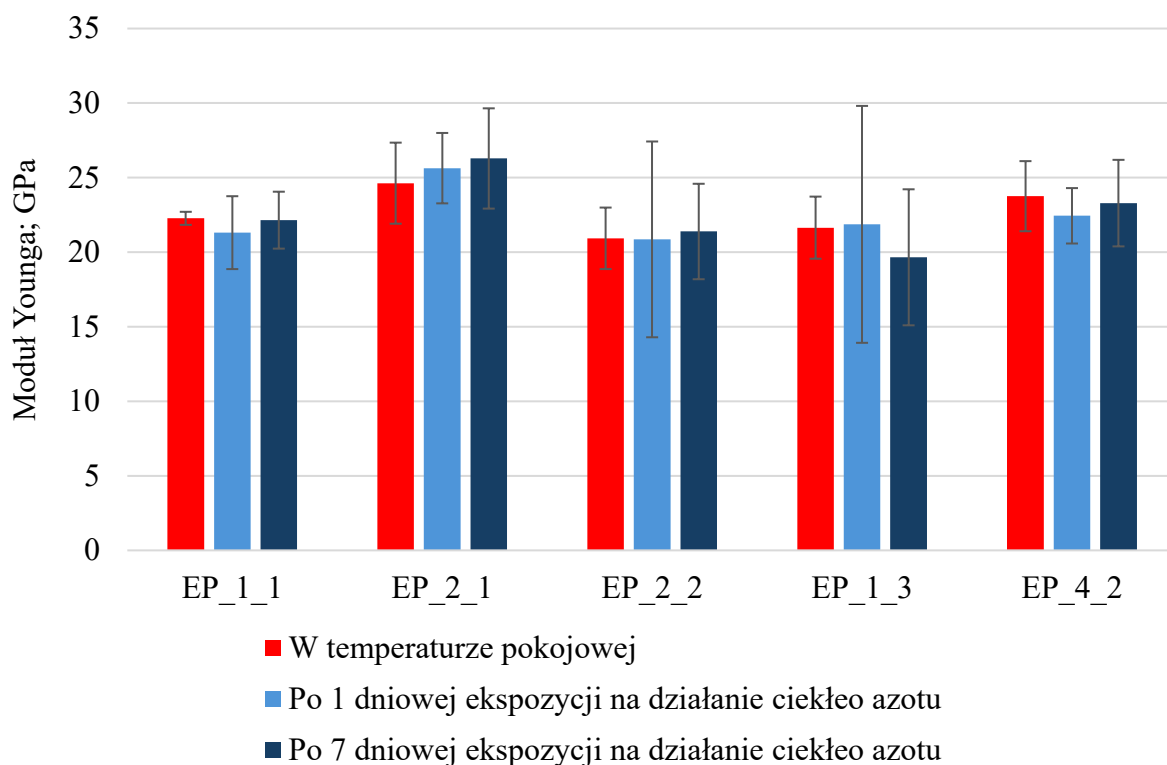
Wyniki testów udarności uszkodzonych próbek nie wykazały oznak delaminacji ani obecności pęcherzyków powietrza. Świadczy to o prawidłowym nasyceniu włókien żywicą oraz o wysokiej jakości zastosowanego procesu technologicznego. Większość badanych materiałów wykazywała kruchy charakter przełomu. Pełne złamanie zaobserwowano jedynie w przypadku materiału EP_4_2. Cykle kriogeniczne miały minimalny wpływ na strukturę kompozytu oraz charakter jego uszkodzenia. Udarność analizowanych kompozytów szklano-epoksydowych wykazała wyraźną zależność od składu chemicznego matrycy. Szczególnie istotna okazała się struktura żywicy oraz typ zastosowanego utwardzacza. Wszystkie przebadane materiały spełniają wymagania normy IEC-893: „Specyfikacja dotycząca przemysłowych sztywnych laminatów na bazie żywic termoutwardzalnych do zastosowań elektrycznych – Część 1: Definicje, oznaczenia i wymagania ogólne.”.

Statyczna próba trójpunktowego zginania

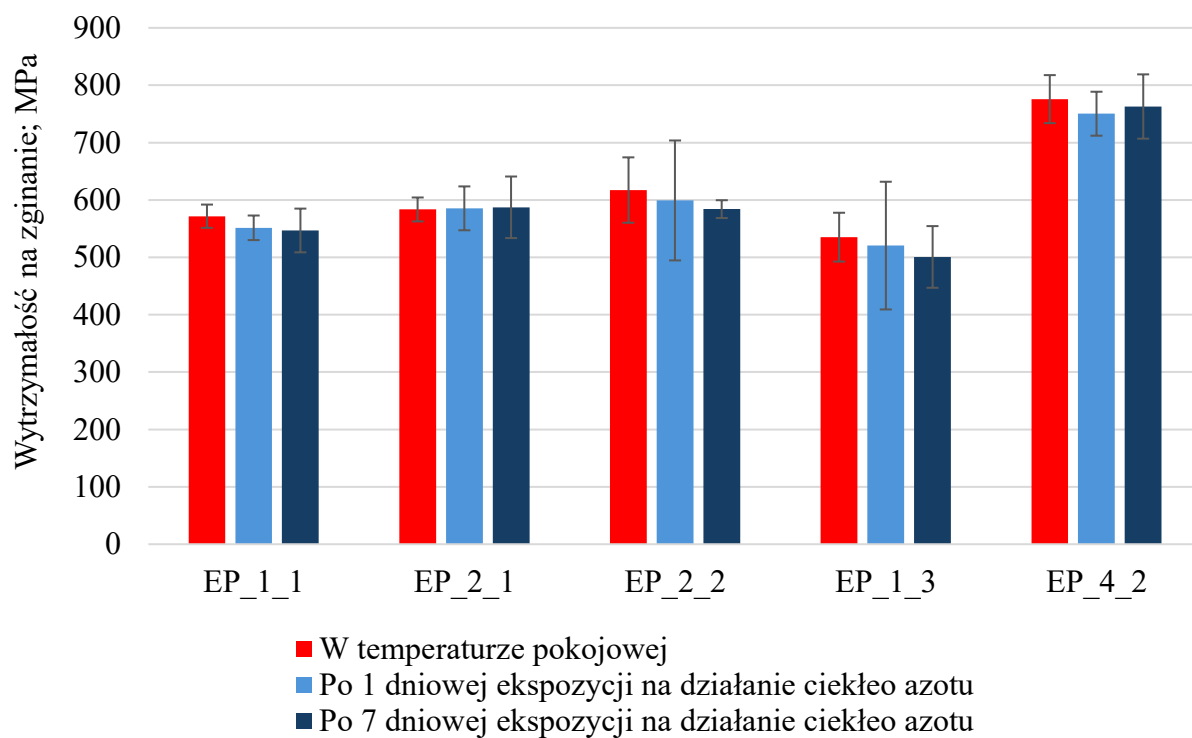
Wyniki uzyskane podczas próby trójpunktowego zginania [131-133] dla opracowanych wariantów materiałów kompozytowych przedstawiono w tabeli 10-12 i w sposób graficzny przedstawiono na rysunku 33-34. Badania wykonano na serii próbek po 1 dniowym i 7 dniowym zanurzeniu w ciekłym azocie. W celach referencyjnych zbadano próbki w temperaturze pokojowej bez wcześniejszej ekspozycji na ciekły azot.

Tabela 10 Uśrednione wyniki badań wytrzymałości na zginanie i wartości Modułu Younga próbek w temperaturze pokojowej, po jedno- i siedmiodniowej ekspozycji na działanie ciekłego azotu.

Badanie	Symbol	Wytrzymałość na zginanie; MPa	Moduł Younga; GPa
W temperaturze pokojowej (RT)	EP_1_1	571,72	22,27
	EP_2_2	617,31	20,93
	EP_2_1	583,52	24,62
	EP_1_3	535,24	21,64
	EP_4_2	775,81	29,59
Po 1 dniowej ekspozycji na ciekły azot	EP_1_1	551,52	21,31
	EP_2_2	599,22	20,85
	EP_2_1	585,44	25,63
	EP_1_3	520,52	21,86
	EP_4_2	750,36	22,44
Po 7 dniowej ekspozycji na ciekły azot	EP_1_1	546,86	22,14
	EP_2_2	584,11	21,38
	EP_2_1	587,28	26,28
	EP_1_3	500,71	19,64
	EP_4_2	762,92	23,29



Rysunek 33. Uśrednione wyniki modułu Younga opracowanych wariantów kompozytowych.



Rysunek 34. Uśrednione wyniki badań wytrzymałości na zginanie opracowanych wariantów kompozytowych.

Analiza wyników przedstawionych w tabeli 10 wskazuje, że kompozyt EP_4_2 osiągnął najwyższą wytrzymałość na zginanie – 776,51 MPa w temperaturze pokojowej. Po siedmiu dniach ekspozycji wartość nieznacznie spadła do 763 MPa. Najniższą wytrzymałość odnotowano dla kompozytu EP_1_3, którego wartość zmniejszyła się z 535,44 MPa w temperaturze pokojowej do 520,52 MPa po jednym dniu ekspozycji, a następnie do 501 MPa po siedmiu dniach. Wszystkie badane laminaty spełniają wymagania normy IEC-893, zgodnie z którą minimalna wytrzymałość na zginanie laminatów epoksydowo-szklanych powinna wynosić co najmniej 350 MPa.

Badania wykazały, że moduł sprężystości kompozytów EP_4_2 i EP_1_3 malał wraz z czasem ekspozycji na ciekły azot, co wskazuje na stopniową utratę sztywności w warunkach kriogenicznych. Największy spadek zaobserwowano dla EP_4_2, którego wartość zmniejszyła się z 29,59 GPa do 22,44 GPa po jednym dniu. Z kolei EP_2_1 charakteryzował się stabilną wytrzymałością na zginanie oraz rosnącym modulem sprężystości, co może świadczyć o dalszym usieciowaniu materiału w niskiej temperaturze. Podobne, choć mniej wyraźne zjawiska zaobserwowano w próbkach EP_1_1 i EP_2_2, co sugeruje umiarkowaną odporność ich struktury na degradację kriogeniczną.

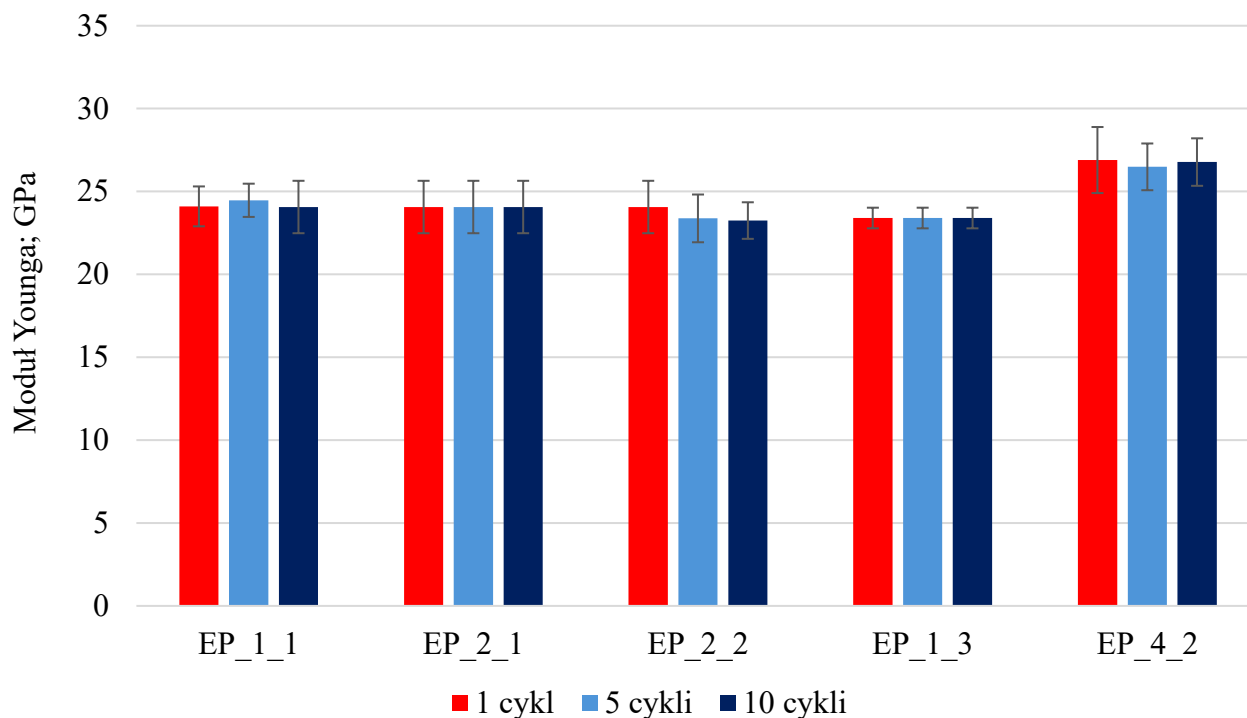
Laminaty zawierające żywice epoksydowe o wyższym równoważniku masy cząsteczkowej, takie jak EP_4_2 (Epidian 11 M80), wykazały najlepsze właściwości mechaniczne. Wysoka wytrzymałość i sztywność kompozycji są wynikiem obecności żywicy bromowanej oraz utwardzacza DICY, które wspólnie tworzą gęsto usieciowaną, termicznie stabilną strukturę odporną na degradację w niskich temperaturach. DICY jako utwardzacz utajony, zapewnia kontrolowane i równomierne sieciowanie, co przekłada się na trwałość właściwości mechanicznych. Uformowana w ten sposób sieć ogranicza ruch segmentów łańcucha i zapewnia wysoką sztywność oraz stabilność termiczną.

Próbki EP_2_1 i EP_2_2, oparte na żywicy YD-128, również wykazały dobre parametry mechaniczne, choć z powodu niższej funkcjonalności epoksydowej ich sieć była mniej zwarta. Niższą wytrzymałość oraz większy spadek parametrów mechanicznych zaobserwowano w próbkach EP_1_1 i EP_1_3, co można powiązać z ograniczoną elastycznością i niższą gęstością sieci usieciowania w układach zawierających DDS oraz nowolak P – komponenty szczególnie podatne na kruche pękanie w warunkach kriogenicznych. Mniej elastyczne i mniej jednorodne wiązania sieciowe sprzyjają inicjacji mikropęknięć w niskich temperaturach, co w konsekwencji obniża ogólną odporność mechaniczną materiału.

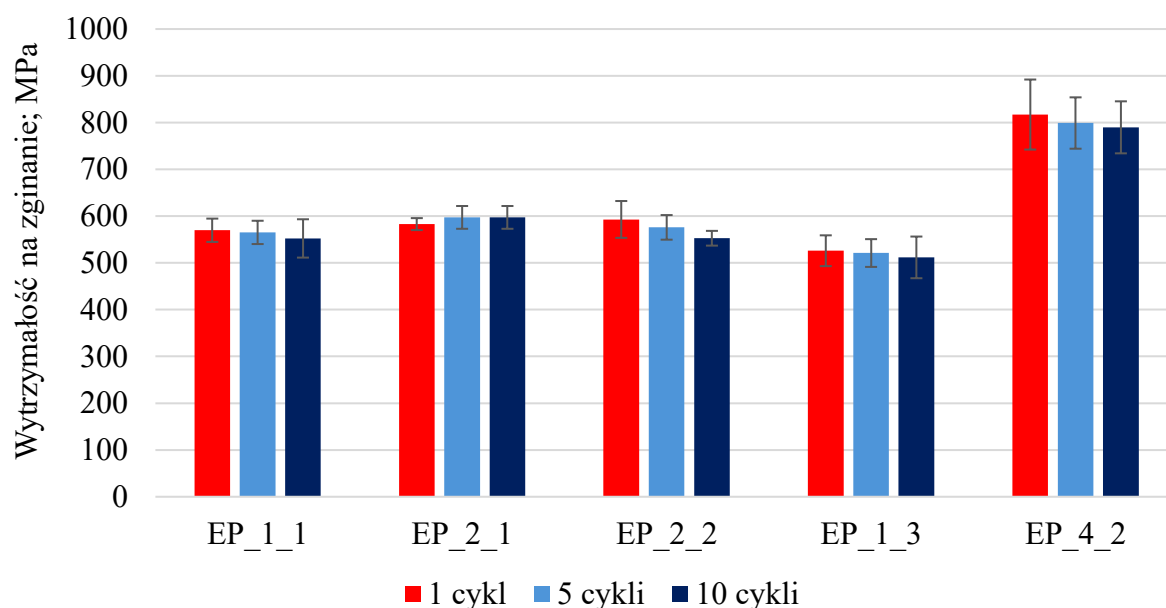
W celu lepszej weryfikacji wykonano też próby trójpunktowego zginania po 1,5 i 10 cyklach ekspozycji na ciekły azot. Wyniki zestawiono w tabeli 11 i w sposób graficzny przedstawiono na rysunku 35-36.

Tabela 11. Uśrednione wyniki badań wytrzymałości na zginanie i wartości Modułu Younga próbek w temperaturze pokojowej, po 1, 5 i 10 cyklach w ciekłym azocie.

Badania	Symbol	Wytrzymałość na zginanie; MPa	Moduł Younga; GPa
1 cykl	EP_1_1	570	24,10
	EP_2_2	593	22,29
	EP_2_1	583	25,59
	EP_1_3	526	23,40
	EP_4_2	817	26,89
5 cykli	EP_1_1	565	24,46
	EP_2_2	576	23,37
	EP_2_1	597	26,31
	EP_1_3	521	23,54
	EP_4_2	799	26,48
10 cykli	EP_1_1	522	24,06
	EP_2_2	579	23,62
	EP_2_1	594	26,91
	EP_1_3	512	23,63
	EP_4_2	790	26,77



Rysunek 35. Uśrednione wyniki badań modułu elastyczności dla pięciu konfiguracji próbek po 1/5/10 cyklach w ciekłym azocie.



Rysunek 36. Uśrednione wyniki badań udarności dla pięciu konfiguracji próbek po 1/5/10 cyklach w ciekłym azocie.

Wyniki badań wykazały, że zastosowanie cykli kriogenicznych miało ogólnie negatywny wpływ na wytrzymałość na zginanie większości opracowanych kompozytów. Wyjątkiem był materiał EP_2_1, którego wytrzymałość rosła wraz z liczbą cykli, osiągając 597 MPa po pięciu cyklach i 594 MPa po dziesięciu. Kompozyt ten charakteryzował się również najwyższym

modułem sprężystości, który systematycznie wzrastał, osiągając wartość 26,91 GPa po 10 cyklach. Wzrost ten może wynikać z dalszego utwardzania materiału oraz ze stabilnej, dobrze dobranej struktury chemicznej, która nie tylko nie ulega degradacji w warunkach kriogenicznych, lecz staje się bardziej odporna na obciążenia mechaniczne. Kompozyt EP_4_2 osiągnął najwyższe wartości wytrzymałości na zginanie: 817 MPa po 1 cyklu, 799 MPa po 5 cyklach i 790 MPa po 10 cyklach. Najniższe wyniki odnotowano dla serii EP_1_3, której wytrzymałość spadła do 512 MPa po 10 cyklach, co oznacza spadek o 37,33% względem 1 cyklu.

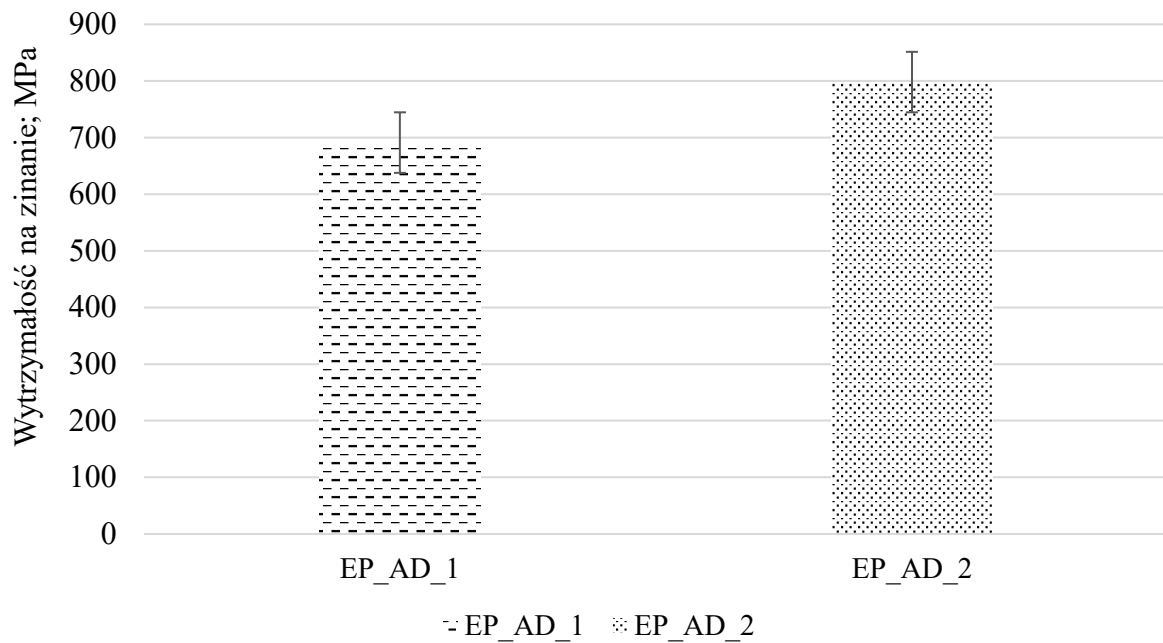
Moduł sprężystości kompozytów EP_4_2 i EP_1_3 zmniejszał się wraz z liczbą cykli kriogenicznych, co negatywnie wpływało na ich sztywność. Odwrotną tendencję wykazywał materiał EP_2_1, w którym obserwowano jednoczesny wzrost wytrzymałości i modułu sprężystości. Podobne, choć mniej wyraźne zmiany zaobserwowano również w próbkach EP_1_1 oraz EP_2_2.

Wyniki trójpunktowego zginania dla badanego kompozytu epoksydowo-bezwodnikowego, wraz z parametrami statystycznymi, przedstawiono w tabeli 12 oraz na rysunkach 37-38.

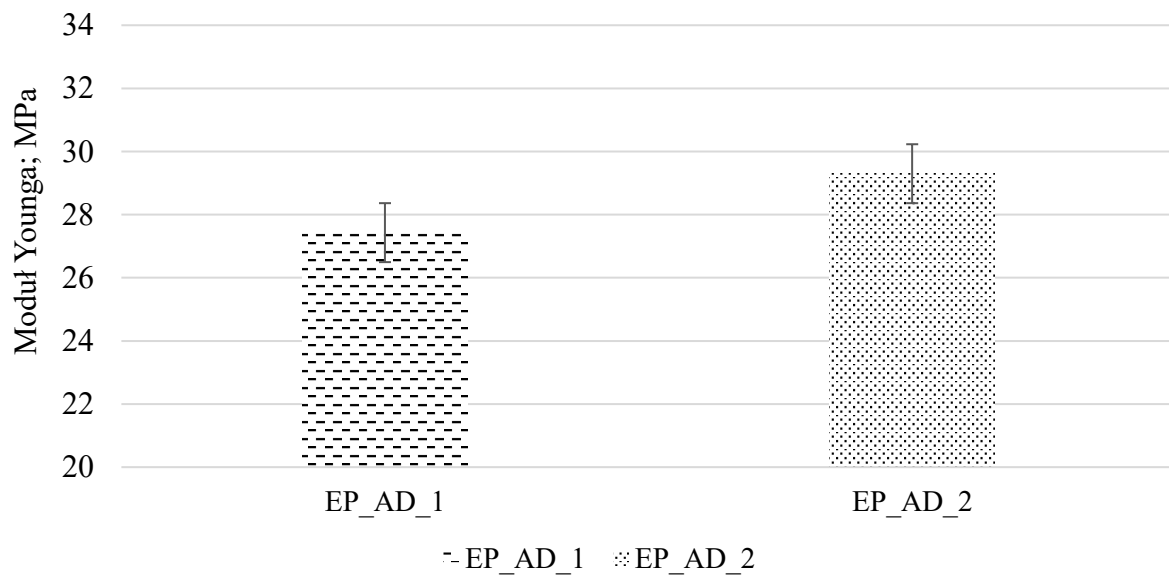
Tabela 12. Uśrednione wyniki wytrzymałości na zginanie opracowanych materiałów kompozytowych w temperaturze pokojowej.

	Wytrzymałość na zginanie; MPa	Moduł Younga; GPa	Przedziały ufności Moduł Younga; GPa		Przedziały ufności Wytrzymałość na zginanie; MPa	
EP_AD_1	691,18	27,43	22,89	31,96	647,55	734,80
EP_AD_2	798,04	29,29	27,95	30,64	750,79	845,28

Najwyższą wytrzymałość na zginanie i najwyższy moduł Younga osiągnął laminat EP_AD_2, przewyższając EP_AD_1 o odpowiednio 13,39% i 6,37%. Wysoki moduł Younga oznacza dużą sztywność materiałów, co sprawia, że są one mniej podatne na deformacje pod wpływem sił zewnętrznych. Takie właściwości mogą być szczególnie przydatne w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym oraz budownictwie, gdzie wymagana jest wysoka wytrzymałość mechaniczna i sztywność.



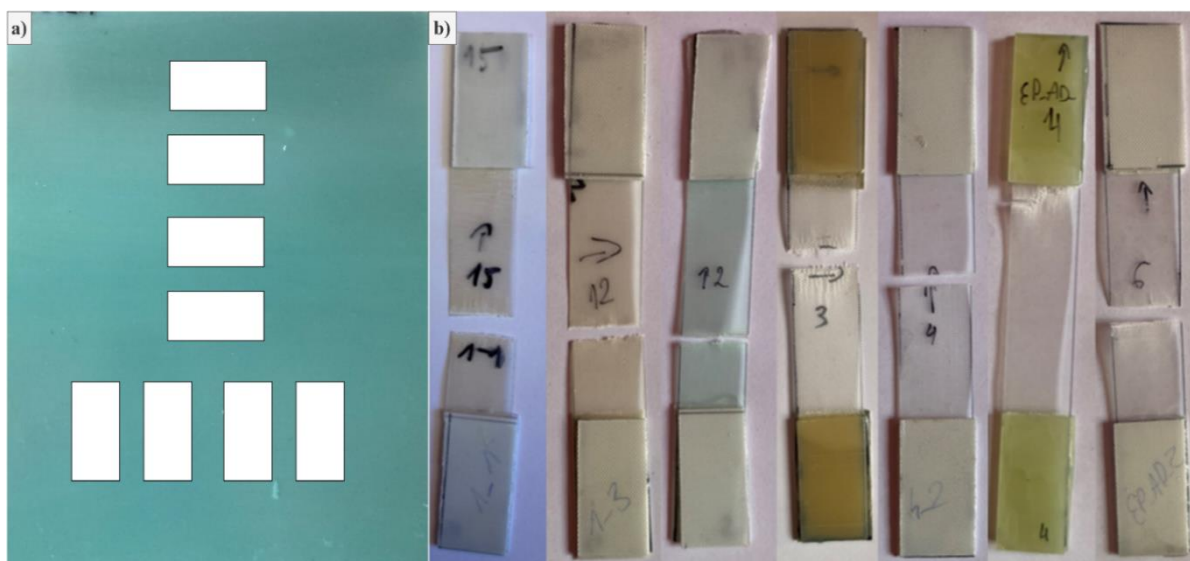
Rysunek 37. Uśrednione wyniki wytrzymałości na zginanie opracowanych materiałów kompozytowych w temperaturze pokojowej.



Rysunek 38. Uśrednione wyniki modułu Younga opracowanych materiałów kompozytowych w temperaturze pokojowej.

Statyczna próba rozciągania oraz udarności jednowarstwowych materiałów kompozytowych

Wykonane badania wytrzymałościowe próbek kompozytowych pozwoliły ustalić zakres maksymalnego obciążenia, przy którym dochodzi do trwałego odkształcenia próbek i ich uszkodzenia. Badania te stanowią etap wstępny do badań symulacyjnych. Wyniki statycznej próby rozciągania jednowarstwowego materiału kompozytowego zestawiono w tabeli 13, natomiast na rysunku 39 przedstawiono schemat wycinania próbek z arkusza oraz przykładowe próbki po przeprowadzeniu próby.



Rysunek 39. Przykładowe widoki jednowarstwowych materiałów kompozytowych, a) schemat wycinania próbek z arkusza, b) widok próbek po statycznej próbie rozciągania.

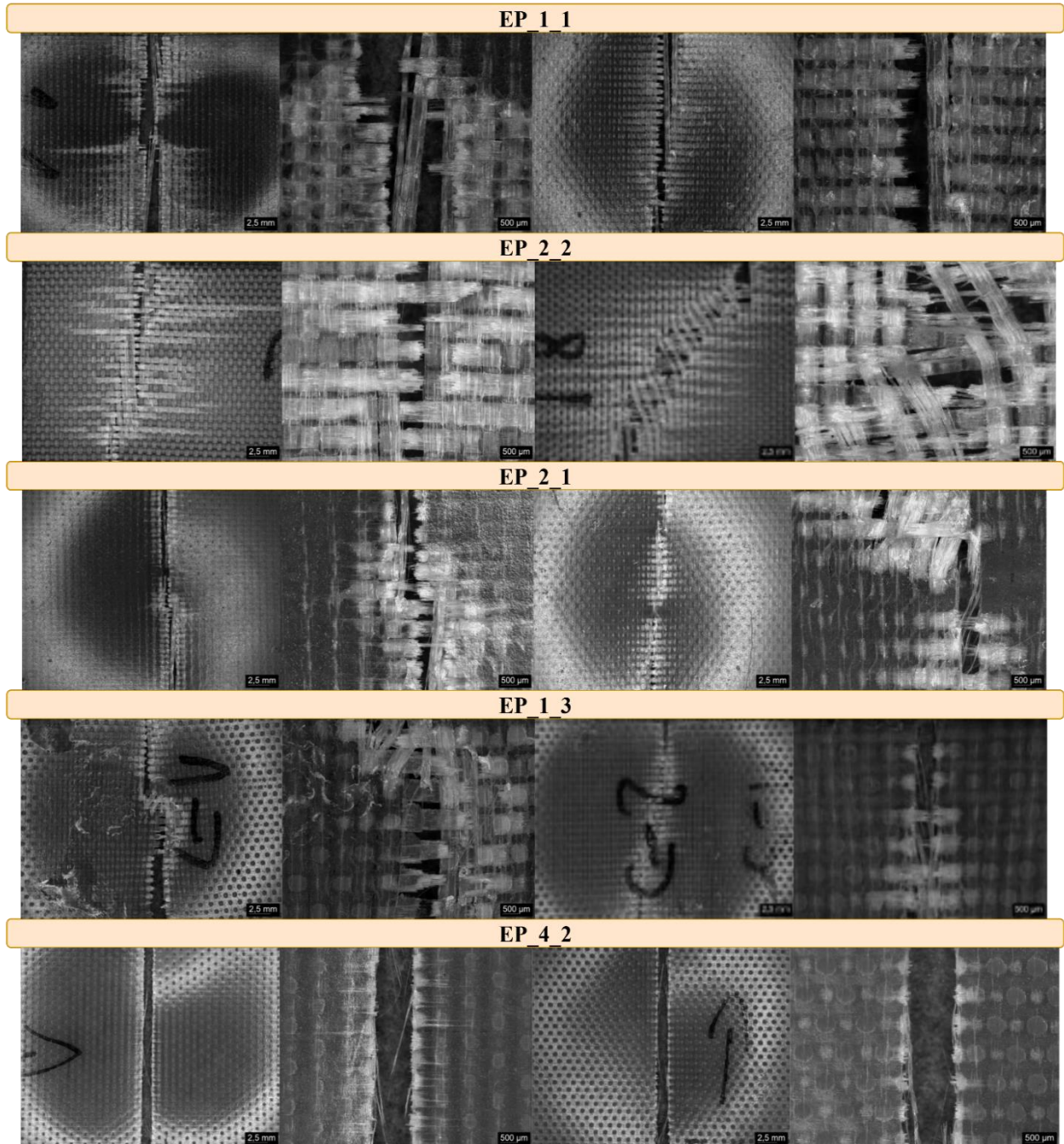
Tabela 13. Uśrednione wyniki badań mechanicznych jednowarstwowych materiałów kompozytowych.

Symbol	Udarność; kJ/m ²	Moduł Younga ;GPa - poziomo	Wytrzymałość na rozciąganie; MPa - poziomo	Moduł Younga; GPa - pionowo	Wytrzymałość na rozciąganie; MPa - pionowo
EP 1 1	35,61	21,75	331,96	19,89	233,82
EP 1 3	32,73	19,76	347,55	16,91	195,15
EP 2 1	10,20	28,56	346,53	21,06	196,95
EP 2 2	33,66	24,35	381,06	21,43	279,82
EP 4 2	31,47	26,61	419,63	24,05	247,36
EP AD 1	39,31	20,42	454,51	17,06	268,21
EP AD 2	31,25	18,79	400,56	18,12	258,83

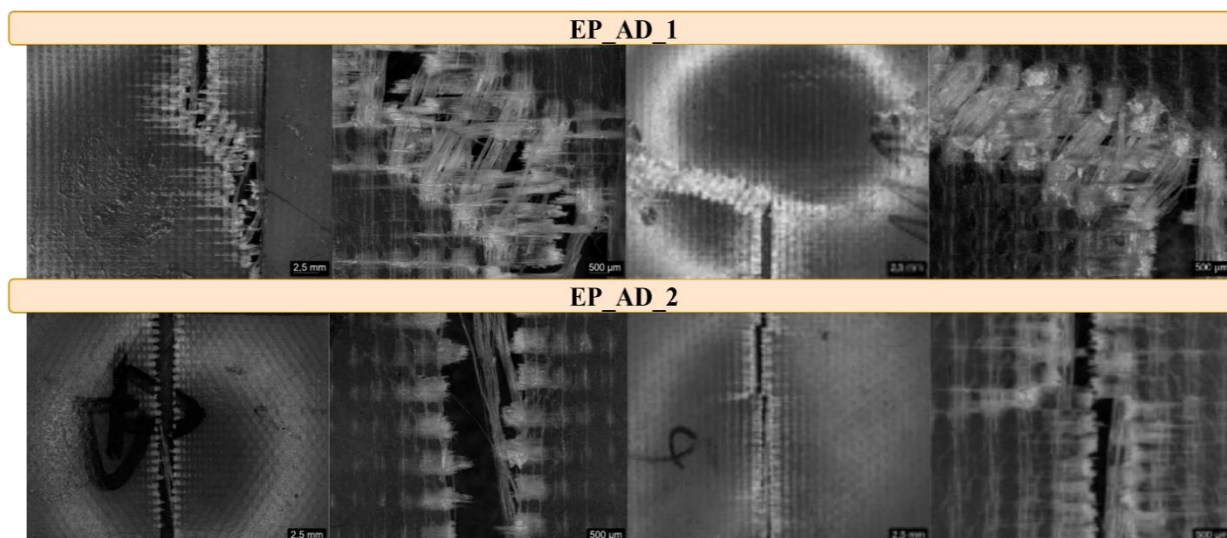
Wyniki przedstawione w tabeli 13 jednoznacznie wskazują, że właściwości mechaniczne badanych kompozytów epoksydowych istotnie różnią się w zależności od zastosowanej konfiguracji materiałowej. Spośród wszystkich próbek najwyższą udarność osiągnął kompozyt EP_AD_1, uzyskując wartość 39,31 kJ/m², co świadczy o jego dużej odporności na nagłe obciążenia oraz dobrej zdolności do pochłaniania energii. Na przeciwnym biegunie znajduje się materiał EP_2_1, który przy najwyższej sztywności, moduł Younga wynosił 28,56 GPa w kierunku poziomym, wykazał jednocześnie zdecydowanie najniższą udarność, równą 10,20 kJ/m². Takie połączenie może sugerować jego kruchość i ograniczoną odporność na dynamiczne zmiany obciążeń w warunkach eksploatacyjnych.

Pod względem wytrzymałości na rozciąganie wzdłuż włókien najlepsze wyniki uzyskały kompozyty EP_AD_1 o wartości 454,51 MPa oraz EP_4_2 o wartości 419,63 MPa. Tak wysoka nośność może wynikać z dobrze dobranych proporcji składników oraz efektywnego układu zbrojenia, który skutecznie przenosi naprężenia wzdłuż kierunku obciążeń. Warto podkreślić, że EP_AD_1 wyróżnia się nie tylko dużą wytrzymałością, ale także umiarkowaną sztywnością (moduł Younga 20,42 GPa), co może świadczyć o korzystnej równowadze między elastycznością a zdolnością do przenoszenia naprężeń. Jeśli chodzi o właściwości mechaniczne w kierunku poprzecznym, najwyższą wytrzymałość na rozciąganie uzyskano dla kompozytu EP_2_2, osiągając wartość 279,82 MPa. Wynik ten sugeruje dobrą adhezję na styku włókien i matrycy oraz skuteczne przenoszenie naprężeń w kierunku prostopadłym do włókien. Z kolei najniższą wytrzymałość odnotowano dla materiału EP_1_3, którego wartość wyniosła 195,15 MPa, co może wskazywać na mniej korzystną strukturę wewnętrzną i słabsze wiązania międzywarstwowe.

Na rysunku 40-41 zaprezentowano mikroskopowe widoki powierzchni badanych laminatów, wykonane przy 15-krotnym powiększeniu za pomocą cyfrowego mikroskopu Leica DVM6 z Leica Microsystems, który umożliwia precyzyjną analizę obrazów 2D i 3D.



Rysunek 40. Przykładowe widoki próbek po badaniach rozciągających, powiększenie 10x i 40x, mikroskop Leica DVM6.



Rysunek 41. Przykładowe widoki próbek po badaniach rozciągających, powiększenie 10x i 40x, mikroskop Leica DVM6.

Cykliczne testy rozciągania z obciążeniem i odciążeniem w temperaturze pokojowej oraz w warunkach kriogenicznych (-50°C i -196°C)

Wyniki uzyskane podczas cyklicznej próby rozciągania przy obciążeniu i odciążeniu dla badanych materiałów kompozytowych przedstawiono w tabeli 14-16. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej oraz w dwóch niższych temperaturach: -50°C i -196°C .

Tabela 14. Właściwości laminatów kompozytowych w temperaturze pokojowej z quasi-statycznej próby rozciągania.

Symbol	Moduł Young E ; GPa	Maksymalne naprężenie; MPa	Maksymalne odkształcenie; %
EP_1_1	27,5	422	2,01
EP_2_1	29,9	503	2,09
EP_2_2	27,8	480	2,13
EP_4_2	30,2	539	2,33
EP_AD_1	38,2	398	1,58

Tabela 15. Moduł Younga laminatów kompozytowych w różnych warunkach na poziomie 1,1%.

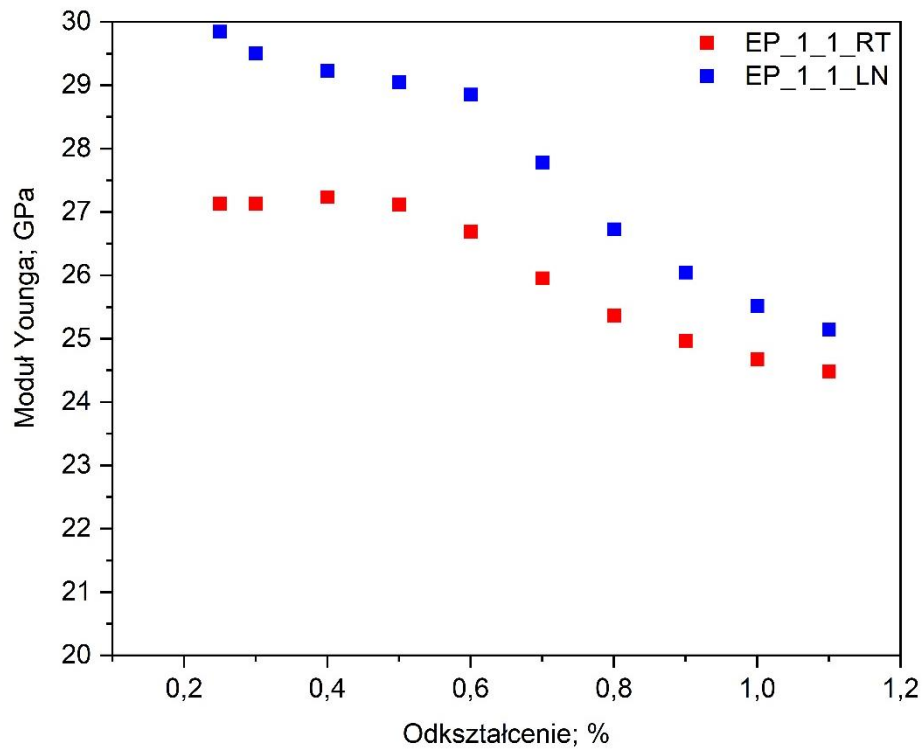
Symbol	E_i w RT; GPa	$E_{1.1\%}$ w RT ; GPa	ΔE w RT; %	E_i w -50°C ; GPa	$E_{1.1\%}$ w -50°C ; GPa	ΔE w -50°C ; %
EP_1_1	27,4	24,5	10,6	29,8	24,8	16,8
EP_2_1	29,8	27,3	8,4	30,9	28,4	8,1
EP_1_3	35,6	32,8	7,9	37,8	34,3	9,3
EP_2_2	27,9	26,3	5,7	30,6	28,4	7,2
EP_4_2	29,9	29,3	2,0	30,1	29,3	2,7
EP_AD_1	25,7	24,4	5,1	27,8	26,2	5,8

Tabela 16. Moduł Younga laminatów kompozytowych w różnych warunkach na poziomie 1,1%.

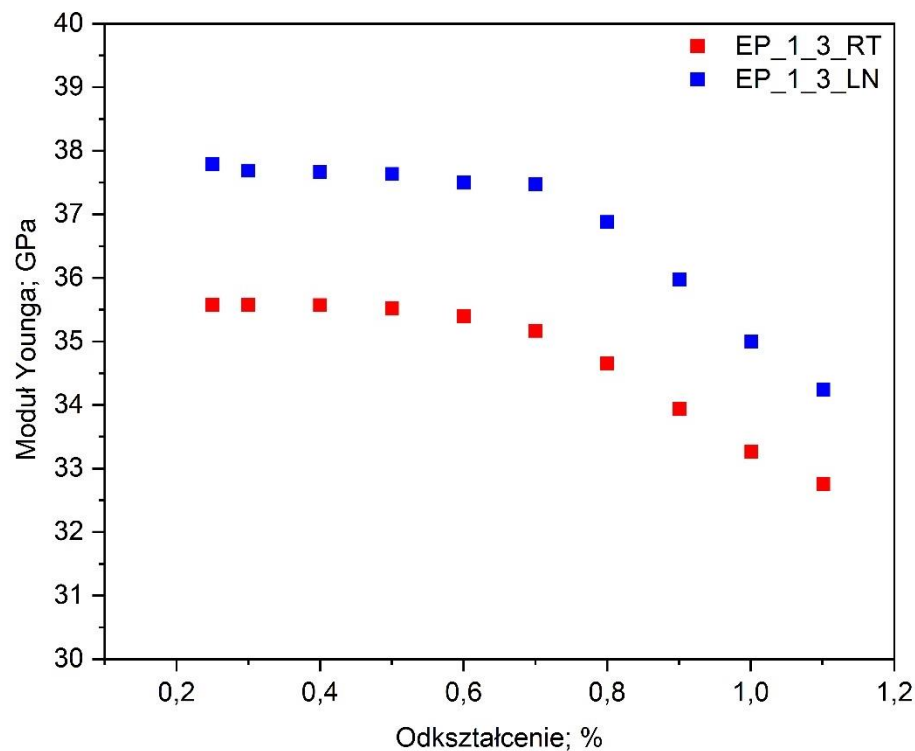
Symbol	E_i w RT; GPa	$E_{1.1\%}$ w RT; GPa	ΔE w RT; %	E_i w -196°C ; GPa	$E_{1.1\%}$ w -196°C; GPa	ΔE w -196°C ;%
EP_1_1	21,71	17,62	18,84	27,30	18,12	33,63
EP_1_3	30,35	25,58	15,72	37,45	27,94	25,40
EP_2_1	24,98	20,62	17,45	31,69	22,79	28,10
EP_2_2	22,00	19,22	12,64	27,58	20,90	24,22
EP_AD_2_G	27,85	27,19	2,37	30,23	27,4	9,36
EP_AD_2_B	37,69	32,41	14,00	43,61	33,79	22,51
EP_AD_2_C	57,65	56,75	1,56	144,25	53,11	63,18
EP_4_2	24,24	22,94	5,36	29,85	28,70	3,85
EP_AD_1	26,58	25,18	5,27	30,09	26,80	10,93

W analizie quasi-statycznej najwyższy moduł Younga osiągnął kompozyt EP_AD_1 z wartością 38,2 GPa, natomiast najniższy odnotowano dla EP_1_1, gdzie wyniósł on 27,5 GPa, co oznacza różnicę rzędu 32%. Kompozyty te różniły się utwardzaczem i zawartością żywicy, co mogło wpłynąć na niższą wartość modułu dla EP_1_1. EP_AD_1 to nowatorski materiał, którego skład, obejmujący między innymi sole fosfoniowe, zwiększa stabilność chemiczną i termiczną, dzięki czemu nadaje się do zastosowań w wymagających warunkach środowiskowych. EP_4_2 wykazał najwyższe maksymalne naprężenie rozciągające (540 MPa), podczas gdy EP_AD_1 miał najniższe (398 MPa), co daje 35,6% różnicy. W testach oba materiały, podobnie jak EP_1_3 i EP_2_1, wykazały wysoką wytrzymałość, ponad 275 MPa w temperaturze pokojowej i ponad 300 MPa w -50°C.

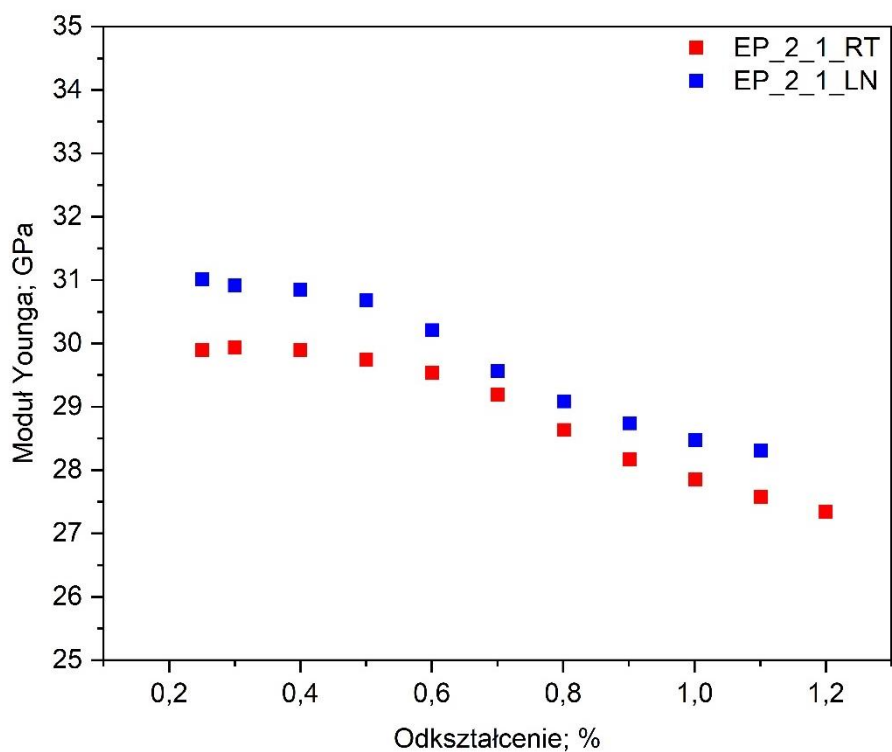
Rysunki 42-47 ilustrują spadek modułu Younga wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w temperaturze pokojowej i -50°C.



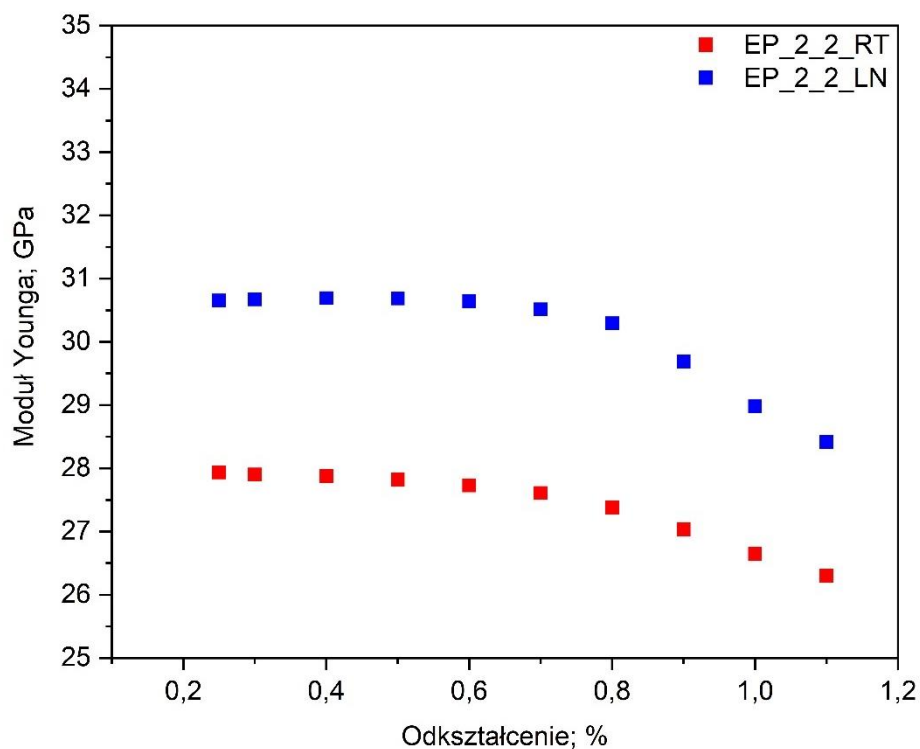
Rysunek 42. Spadek modułu Younga materiału EP_1_1 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -50°C . LN2 – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.



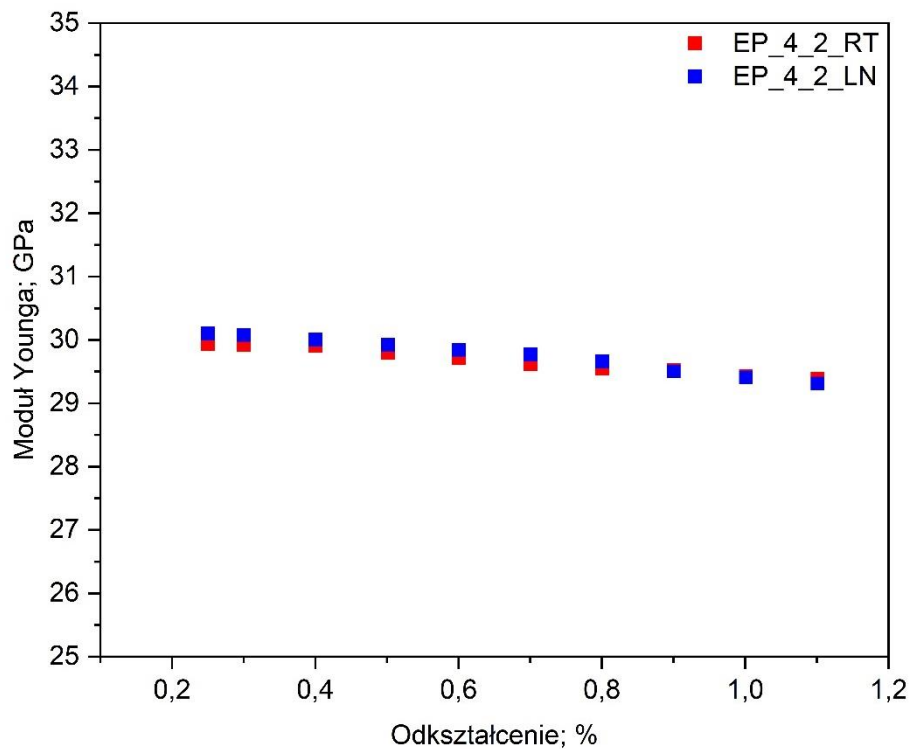
Rysunek 43. Spadek modułu Younga EP_1_3 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -50°C . LN2 – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.



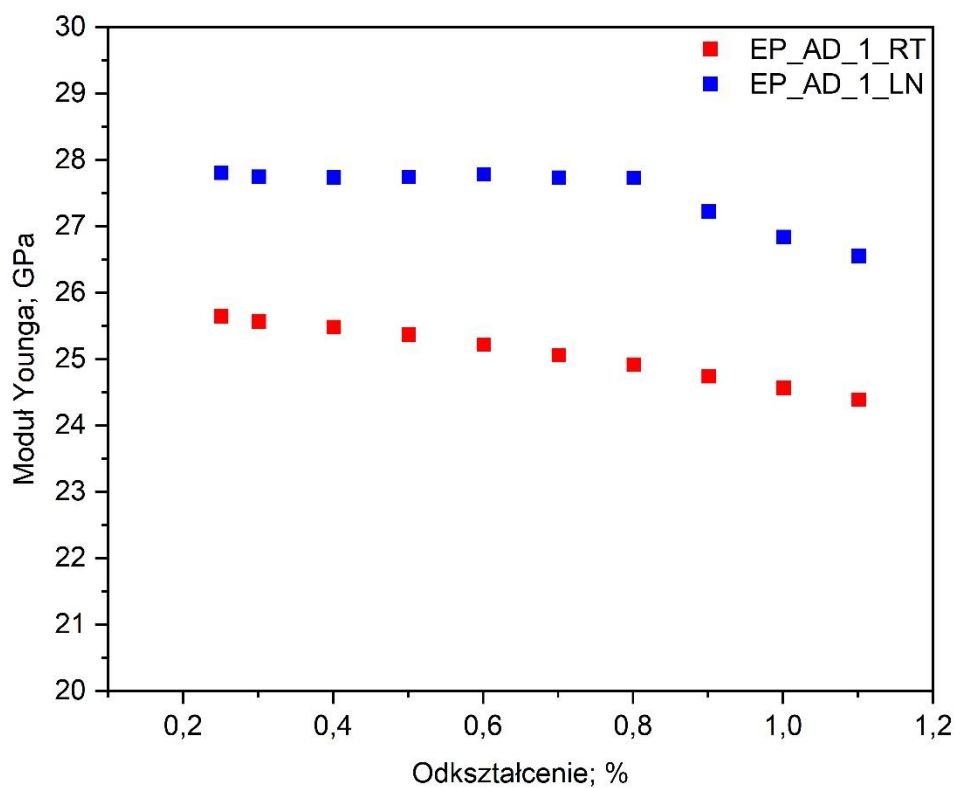
Rysunek 44. Spadek modułu Younga materiału EP_2_1 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -50°C. LN2 – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.



Rysunek 45. Spadek modułu Younga materiału EP_2_2 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -50°C. LN2 – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.



Rysunek 46. Spadek modułu Younga materiału EP_4_2 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -50°C . LN2 – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.



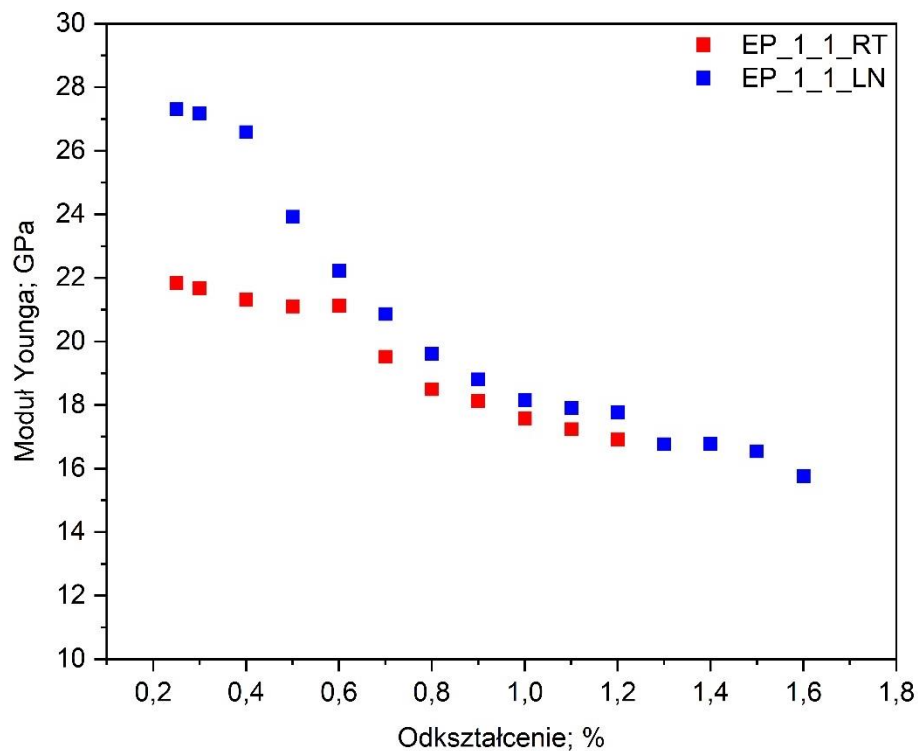
Rysunek 47. Spadek modułu Younga materiału EP_AD_1 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -50°C . LN2 – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.

Materiał EP_1_1 wykazał największy spadek modułu Younga, wynoszący 10,6% w temperaturze pokojowej oraz 16,8% w -50°C , co wskazuje na niską odporność na pękanie. Najmniejszy spadek odnotowano dla kompozytu EP_4_2, odpowiednio 2,0% i 2,7%, oraz dla EP_AD_1, odpowiednio 5,1% i 5,8%. Pozostałe materiały wykazały zmniejszenie modułu Younga w zakresie 5,7–9,3%. Badanie [79] wykazało, że różne kompozycje epoksydowe wykazują znaczne różnice w początkowej sztywności i spadek modułu Younga podczas obciążenia. Laminaty testowane w -50°C miały wyższą początkową sztywność, co jest zgodne z literaturą [73-77,79]. Kompozyty EP_4_2 i EP_AD_1 wykazały najmniejszy spadek modułu Younga i są potencjalnymi kandydatami do dalszych badań w temperaturze -196°C , z możliwością bezpiecznego zastosowania w warunkach kriogenicznych.

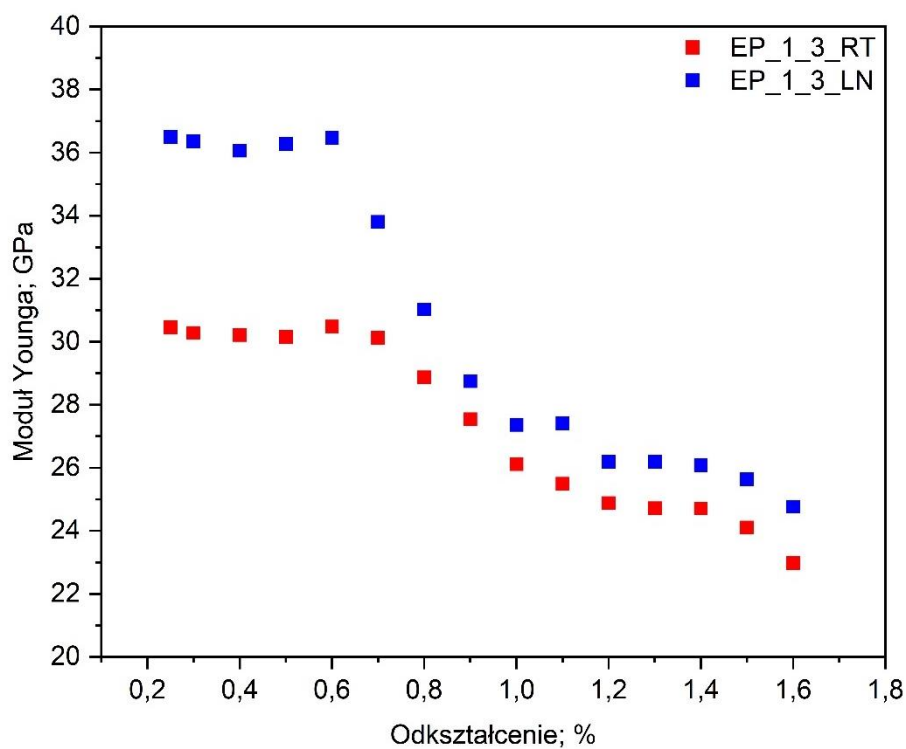
Niezależnie od składu i warunków testów, zaobserwowano spadek sztywności przy odkształceniu około 1,1%, osiągający 3–10% we wszystkich materiałach. Ponieważ spadek sztywności jest bezpośrednio powiązany z uszkodzeniami kompozytu, można zdefiniować parametr uszkodzenia jako stosunek sztywności zmierzonej (E) do początkowej sztywności serii próbki (E_i), tj. $d=E/E_i$. W przypadku braku uszkodzeń $d=1$, gdy pojawiają się mikropęknięcia, $d<1$. Przy 10% spadku sztywności wartość ta wynosi ok. 0,9, co według literatury odpowiada gęstości od 1 do 6 pęknięć na centymetr, w zależności od geometrii badanej warstwy [79,141,142].

Zauważono różnice w spadku sztywności pomiędzy materiałami i warunkami testowymi, ograniczona liczba próbek nie pozwoliła na ich pełną analizę. Dodatkowo, pęknięcia w warstwach 90° były rozproszone w całym laminacie, co utrudniło ich ilościową ocenę. Wyraźną odnotowaną różnicą było to, że w temperaturze pokojowej spadek sztywności rozpoczynał się przy odkształceniu 0,6%, a przy -50°C dopiero po 0,7%. Może to sugerować, że próg inicjacji pęknięć jest wyższy w niższej temperaturze. Jest to jednak sprzeczne z typowym zachowaniem polimerów, które stają się bardziej kruche przy niskich temperaturach, a naprężenia termiczne w warstwach 90° powinny być wtedy wyższe. Wymaga to dalszej analizy, obliczeń naprężeń cieplnych i dodatkowych badań eksperymentalnych [79,141,142].

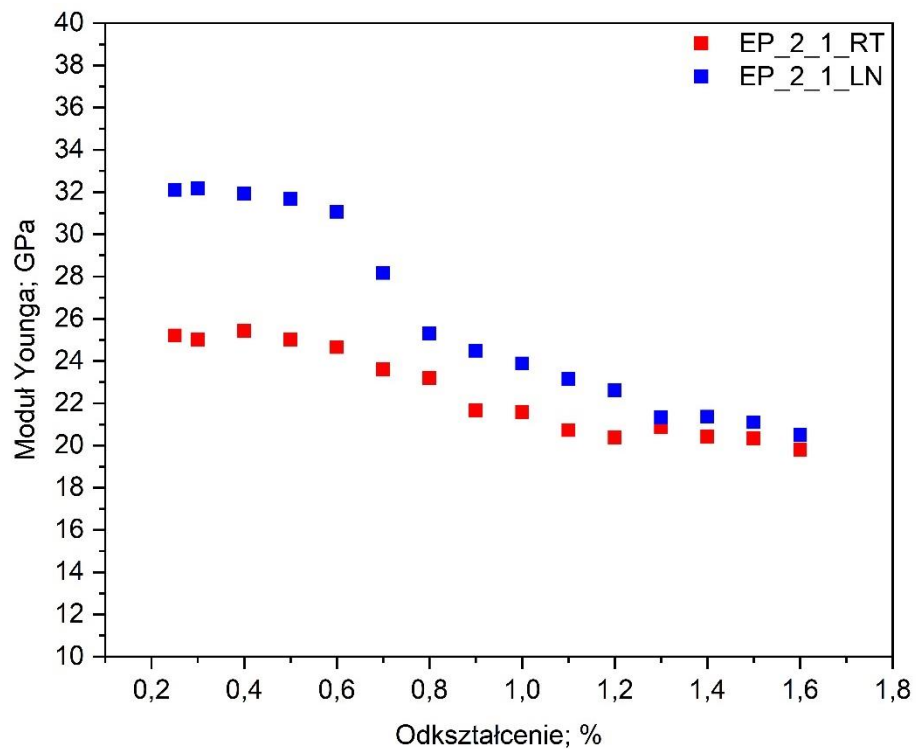
Rysunki 48-53 ilustrują zmniejszenie modułu Younga wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w temperaturze pokojowej i -196°C .



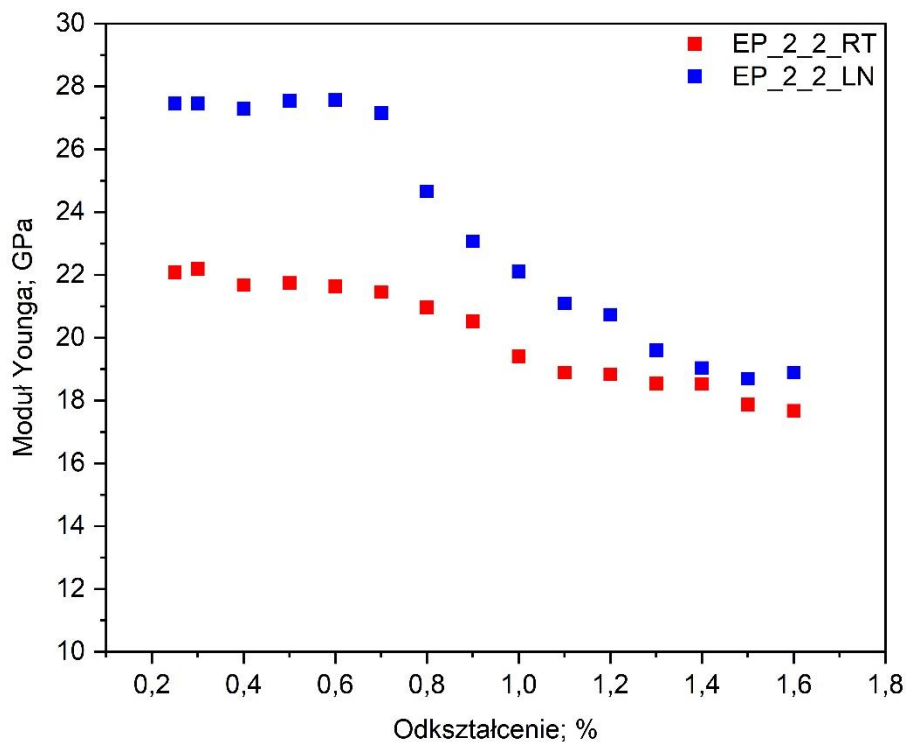
Rysunek 48. Spadek modułu Younga materiału EP_1_1 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -196°C . LN₂ – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.



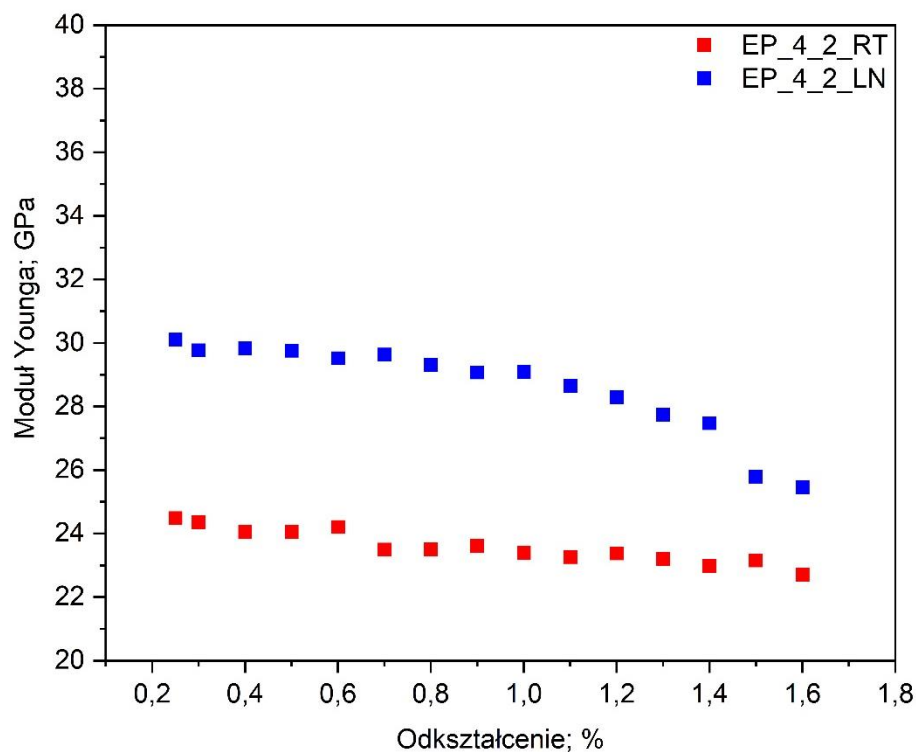
Rysunek 49. Spadek modułu Younga materiału EP_1_3 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -196°C . LN₂ – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.



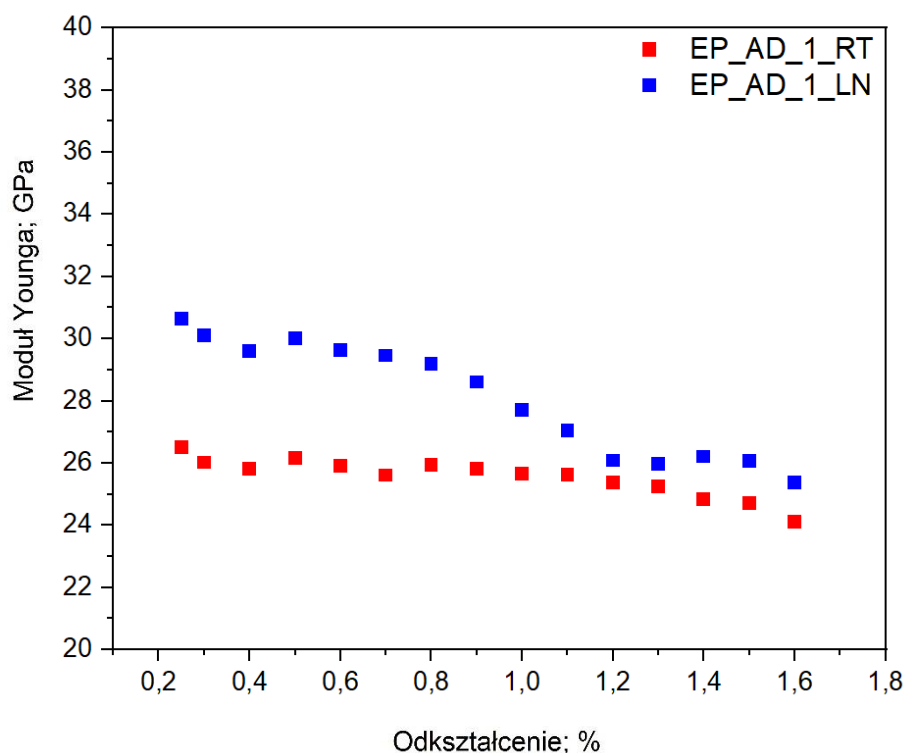
Rysunek 50. Spadek modułu Younga materiału EP_2_1 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -196°C . LN₂ – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.



Rysunek 51. Spadek modułu Younga materiału EP_2_2 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -196°C . LN₂ – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.



Rysunek 52. Spadek modułu Younga materiału EP_4_2 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -196°C. LN₂ – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.



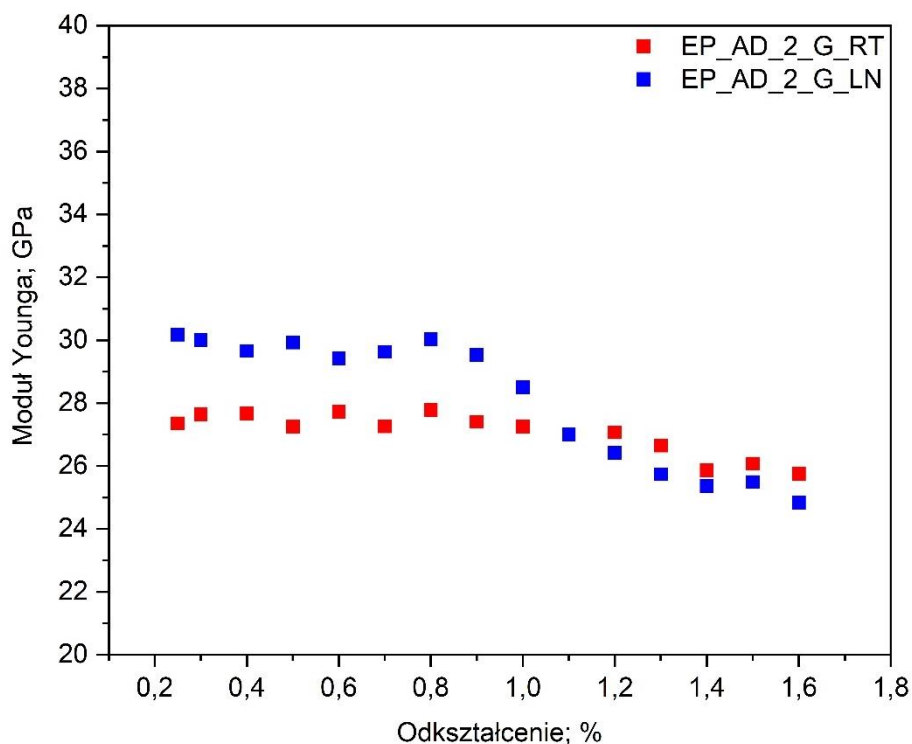
Rysunek 53. Spadek modułu Younga materiału EP_AD_1 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -196°C. LN₂ – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.

Uzyskane w toku badań wyniki są zgodne z teorią, że temperatura kriogeniczna poprawia wytrzymałość materiałów kompozytowych, niezależnie od zastosowanej fazy wzmacniającej [73-78]. Laminaty testowane w -196°C miały wyższą początkową sztywność, co jest zgodne z literaturą [73-79].

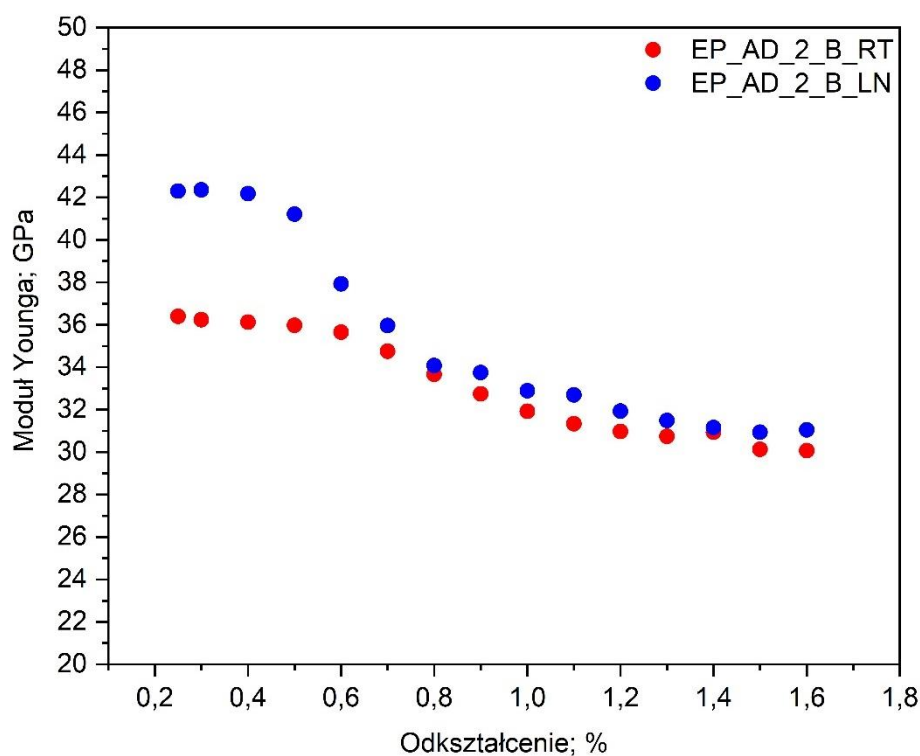
Analizując rysunki 48-53, można zauważyć, że niska temperatura prowadzi do wyraźnej, a nawet znacznej różnicy w module Younga w porównaniu z temperaturą pokojową. Materiał EP_1_1 ulega degradacji przy odkształceniu 0,6% w temperaturze pokojowej (RT), natomiast w ciekłym azocie (LN_2) już przy 0,4%, co czyni go nieodpowiednim do zastosowań kriogenicznych — próbka staje się zbyt krucha. Pod względem maksymalnego odkształcenia, naprężenia w RT i LN_2 oraz poziomu degradacji, najbardziej obiecującym materiałem kompozytowym, choć wymagającym modyfikacji składu, jest materiał EP_1_3.

Porównując wyżej opisane materiały, które zawierają tę samą żywicę (YDPN), ale różne utwardzacze (Novolac P i DDS), można zauważyć, że spadek modułu Younga w temperaturze pokojowej jest podobny. Jednak w LN_2 sytuacja się zmienia — dla EP_1_1 wynosi ona około 34%, natomiast dla EP_1_3 jest nieco niższa i wynosi około 25%. Materiały bazujące na żywicy epoksydowej YD-128 wykazują słabsze właściwości mechaniczne — ich moduł Younga w temperaturze pokojowej jest niższy niż 25 GPa, a w warunkach kriogenicznych zbliża się do 30 GPa, co skutkuje znaczną różnicą pomiędzy RT a LN_2 . Porównując te wyniki z wcześniejszymi badaniami [79] prowadzonymi w temperaturze pokojowej (RT) i -50°C , należy wziąć pod uwagę szereg czynników, które istotnie wpływają na rezultaty, takich jak partia produkcyjna, miejsce cięcia próbek, użycie laboratoryjnego powlekacza, o większym marginesie błędów i braku powtarzalności oraz zastosowany sprzęt badawczy. W omawianych badaniach materiały kompozytowe były wytwarzane w warunkach laboratoryjnych w celu ograniczenia kosztów i czasu ich wytwarzania.

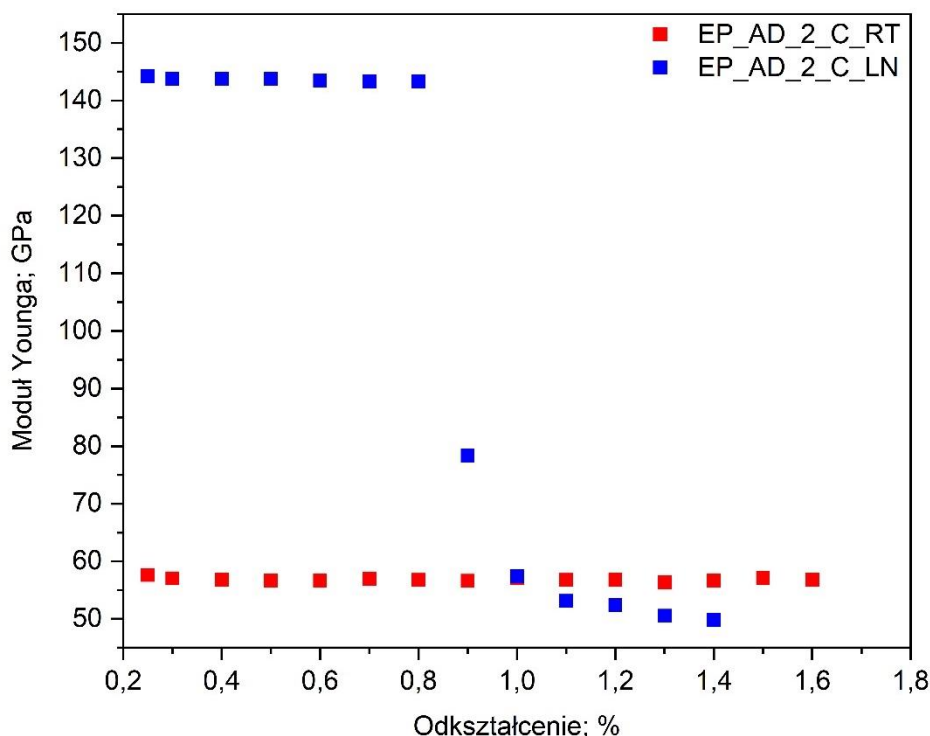
Rysunki 54–56 przedstawiają przebieg uszkodzeń materiału EP_AD_2 w funkcji przyłożonego odkształcenia, analizowanej na podstawie zmian modułu Younga w temperaturze pokojowej i -196°C . Uwzględniono trzy zastosowane fazy wzmocnienia: tkaninę szklaną (G), szklano-bazaltową (B) oraz tkaninę węglową (C).



Rysunek 54. Spadek modułu Younga materiału EP_AD_2_G wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -196°C . LN₂ – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.



Rysunek 55. Spadek modułu Younga materiału EP_AD_2_B wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -196°C . LN₂ – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.



Rysunek 56. Spadek modułu Younga materiału EP_AD_2_C wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia w -196°C . LN₂ – warunki kriogeniczne, RT – temperatura pokojowa.

Analizując kompozycję EP_AD_2 z różnymi rodzajami zastosowanej fazy wzmacniającej, można stwierdzić, że wersja EP_AD_2_G charakteryzuje się najwyższą stabilnością zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w warunkach kriogenicznych (77 K). Z kolei materiał EP_AD_2_C pozostaje stabilny w temperaturze pokojowej, natomiast w 77 K ulega uszkodzeniu – obserwuje się gwałtowny spadek właściwości po przekroczeniu 0,8% odkształcenia. Kompozyt szklano-bazaltowy degraduje zarówno w temperaturze pokojowej, jak i kriogenicznej, już po osiągnięciu poziomu odkształcenia 0,6%. Ciekawa sytuacja występuje w przypadku materiału EP_AD_2_B. W temperaturze pokojowej początkowy moduł Younga wynosi około 36 GPa i ulega jedynie niewielkiej degradacji wraz ze wzrostem odkształcenia. Natomiast w warunkach kriogenicznych (LN) moduł początkowy osiąga wartość ok. 42 GPa, co jest charakterystyczne dla hybrydowych materiałów kompozytowych o podwyższonej wytrzymałości mechanicznej. W tym przypadku zauważalny spadek modułu zaczyna się już przy odkształceniu rzędu 0,6%.

Analiza wyników eksperymentów [79,80] wykazała, że badane materiały mają lepsze właściwości niż te opisane w literaturze. Potwierdzono, że działanie niskich temperatur usztywnia matrycę i zmniejsza jej podatność na mikroodkształcenia, co skutkuje zwiększeniem modułu Younga. Z jednej strony niskie temperatury zwiększają moduł

Younga, co może być tłumaczone zwiększeniem wytrzymałości matrycy związanym z mniejszymi odległościami między cząsteczkami ze względu na skurcz materiału, z drugiej strony wpływają na inicjację i akumulację naprężeń co prowadzi do większego spadku modułu Younga w porównaniu do temperatury pokojowej.

Testy cykliczne wykazały, że EP_4_2 jest najstabilniejszym materiałem w warunkach kriogenicznych, z niewielką różnicą modułu Younga między temperaturą pokojową a LN₂, wynoszącą 5,36% w RT i 3,85% w LN₂. Wyniki sugerują gotowość tego wariantu materiałowego do zastosowania w produkcji przemysłowej, z lepszymi właściwościami niż w wcześniejszych badaniach. W kompozycie EP_4_2 zastosowano bromowaną żywicę epoksydową Epidian® 11 M80, będącą 80-procentowym roztworem epoksydu w metyloetyloketonie (MEK). Zmodyfikowana struktura chemiczna wpływa korzystnie na gęstość usieciowania oraz odporność termiczną i mechaniczną. Dzięki sztywnej strukturze aromatycznej i obecności grup polarnych, sieć charakteryzuje się wysokim modułem Younga i wyjątkowo małym spadkiem sztywności pod wpływem odkształcenia, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i obniżonej.

Kompozyt taki jak EP_AD_2_G wykazał najmniejszy spadek modułu Younga w temperaturze pokojowej oraz stosunkowo nieduży spadek przy -196°C, co sugeruje jego potencjalne wdrożenie na skalę przemysłową.

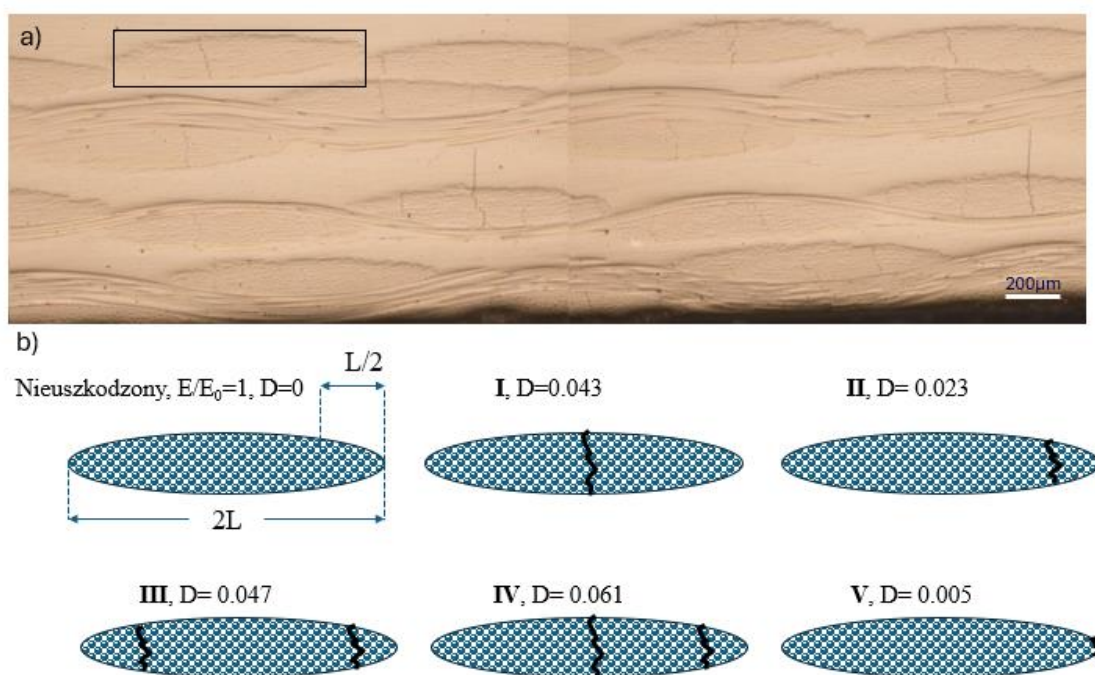
Statyczna próba 4-punktowego zginania

W celu rozszerzenia badań i wykonania pełnej analizy dodatkowo wykonano czteropunktowe zginanie oraz analizę symulacyjną.

Uszkodzenia w kompozytach polimerowych poddawanych różnym obciążeniom są przedmiotem zainteresowania wielu badaczy. Pierwszym trybem mikrouszkodzeń często obserwowanych w kompozytach jest pęknięcie w matrycy prostopadle do kierunku włókien, opracowano wiele modeli mających na celu scharakteryzowanie spadku sztywności w miarę rozwoju pęknięć poprzecznych [143]. Uszkodzenia te są stosunkowo łatwe do scharakteryzowania w laminatach typu cross-ply (np. [0/90]), gdzie wyraźnie identyfikuje się pęknięcia przebiegające przez grubość i szerokość warstwy o orientacji 90°. Większym wyzwaniem jest charakteryzowanie uszkodzeń w laminatach wykonanych z tkanin, ze względu na obecność ograniczeń pomiędzy wiązkami włókien. Globalnie są to również układy cross-ply, ale uszkodzenia są bardziej rozproszone i występują lokalnie w skali wiązek, przy czym pęknięcia są zatrzymywane na skrzyżowaniach między osnową a fazą wzmacniającą [144].

Ze względu na kształt zbliżony do kształtu oka (Rys 57a) oraz niewielki rozmiar wiązki (długość $\sim 0,6$ mm), pęknięcia powstające w różnych etapach obciążenia pojawiają się w różnych miejscach w obrębie wiązki, przez co mają różne długości, mimo że rozciągają się przez całą jego grubość, co zobrazowano na rysunku 57b. Na przykład pęknięcie w centrum wiązki jest dłuższe niż to znajdujące się bliżej krawędzi wiązki. Może to znacząco wpływać na przemieszczenie otwarcia pęknięcia (ang. *crack opening displacement*, COD), które jest kluczowe dla określenia spadku sztywności [143,144]. Dlatego pęknięcia te muszą być odpowiednio skategoryzowane na podstawie ich wkładu w redukcję sztywności.

W tym celu opracowano prosty dwuwymiarowy model elementów skończonych, pozwalający zasymulować wpływ położenia pęknięć w wiązce oraz odpowiadającej im zmiennej uszkodzenia D na sztywność modelowego kompozytu, stanowiącego pojedynczą wiązkę zaimpregnowaną żywicą. W fazie początkowej zasymulowano pięć scenariuszy, które często obserwuje się na mikrografach, naszkicowane na rysunku 57b. Wstępne wyniki wykazują, że rzeczywiście istnieje różny wpływ na sztywność w zależności od lokalizacji pęknięć w obrębie wiązki (od $D = 0,005$ do $D = 0,043$ w przypadkach 1, 2 i 5).



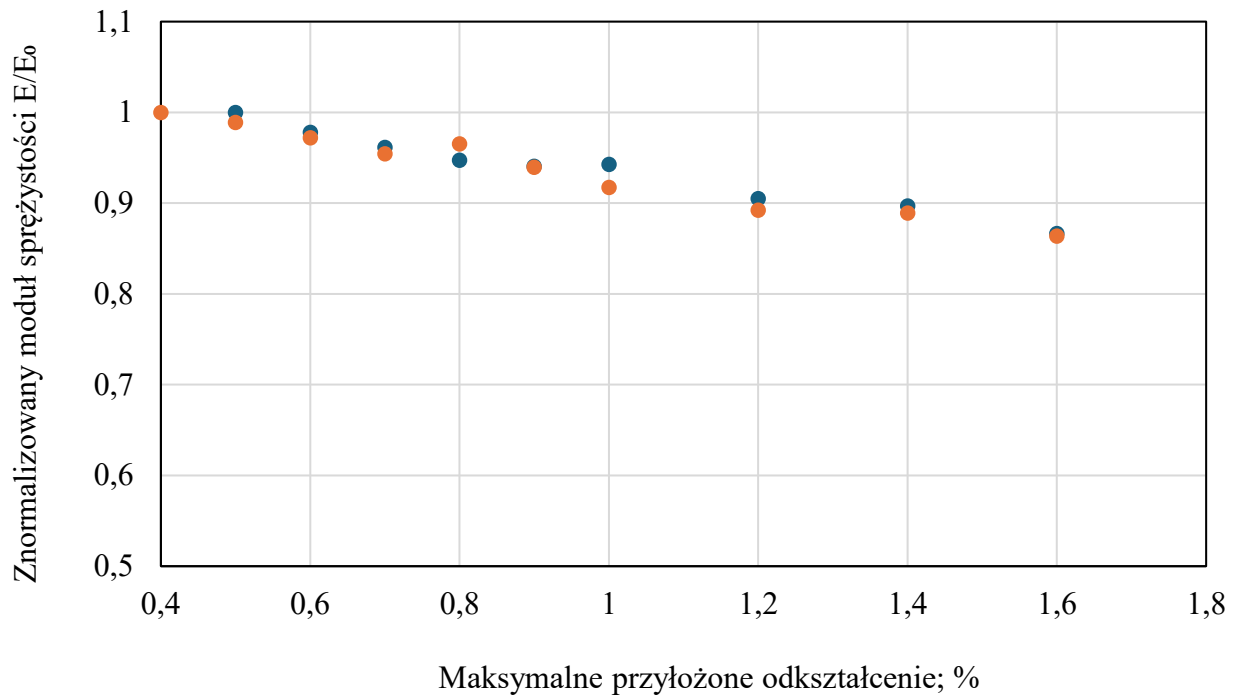
Rysunek 57. Przykładowa mikrostruktura a) laminatu EP_1_1 po obciążeniu do odkształcenia 1,6%; b) zasymulowany typ mikrouszkodzeń w zależności od położenia pęknięcia.

Pęknięcia pojawiające się w dwóch środkowych ćwiartkach wiązki są traktowane jako pęknięcia środkowe, natomiast te w dwóch skrajnych ćwiartkach są uznawane za odrębną kategorię, z wyjątkiem odspojenia przy samej krawędzi, które stanowi osobną kategorię. D to zmienna uszkodzenia zdefiniowana jako $D=1-E/E_0$, gdzie E to sztywność uszkodzonej wiązki, a E_0 to początkowa sztywność nieuszkodzonej wiązki.

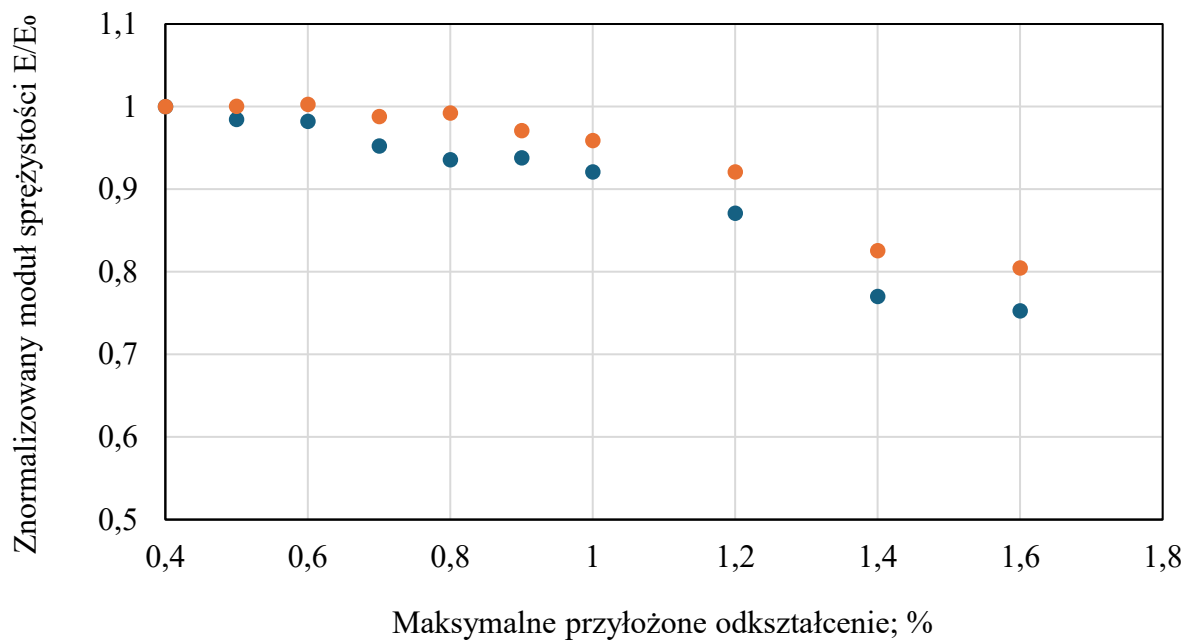
Analizując przypadki uszkodzeń przedstawione w sposób poglądowy na rysunku 57b, można zauważyć, że spadek sztywności materiału może być wynikiem sumowania się efektów różnych typów pęknięć. Przykładowo, w przypadku nr IV, gdzie spadek sztywności wynosi 0,061 występują dwa różne rodzaje pęknięć. Wydaje się, że ten spadek jest w przybliżeniu sumą spadków sztywności z przypadków I i II, w których każde zawiera tylko jedno pęknięcie ($0,043 + 0,023 = 0,066$). Choć wartości nie są identyczne, a różnica wynosi około 8%, może to wynikać z wzajemnego oddziaływania pęknięć, którego łączny efekt okazuje się nieco mniejszy niż proste sumowanie ich wpływów.

Podobną zależność widać w przypadku nr III ($D = 0,047$), który zawiera dwa pęknięcia tego samego rodzaju. W tym przypadku spadek sztywności niemal dokładnie odpowiada podwojonemu wpływowi pojedynczego pęknięcia z przypadku nr 2 ($2 \times 0,023 = 0,046$). Różnica jest niewielka – tylko 2%, co może być związane z tym, że pęknięcia w przypadku nr III są mniejsze i bardziej oddalone od siebie, przez co nie wpływają na siebie tak bardzo jak w przypadku nr IV. Dodatkowo, odspojenie w narożniku próbki (przypadek nr V) ma bardzo mały, wręcz pomijalny wpływ na ogólny spadek sztywności materiału.

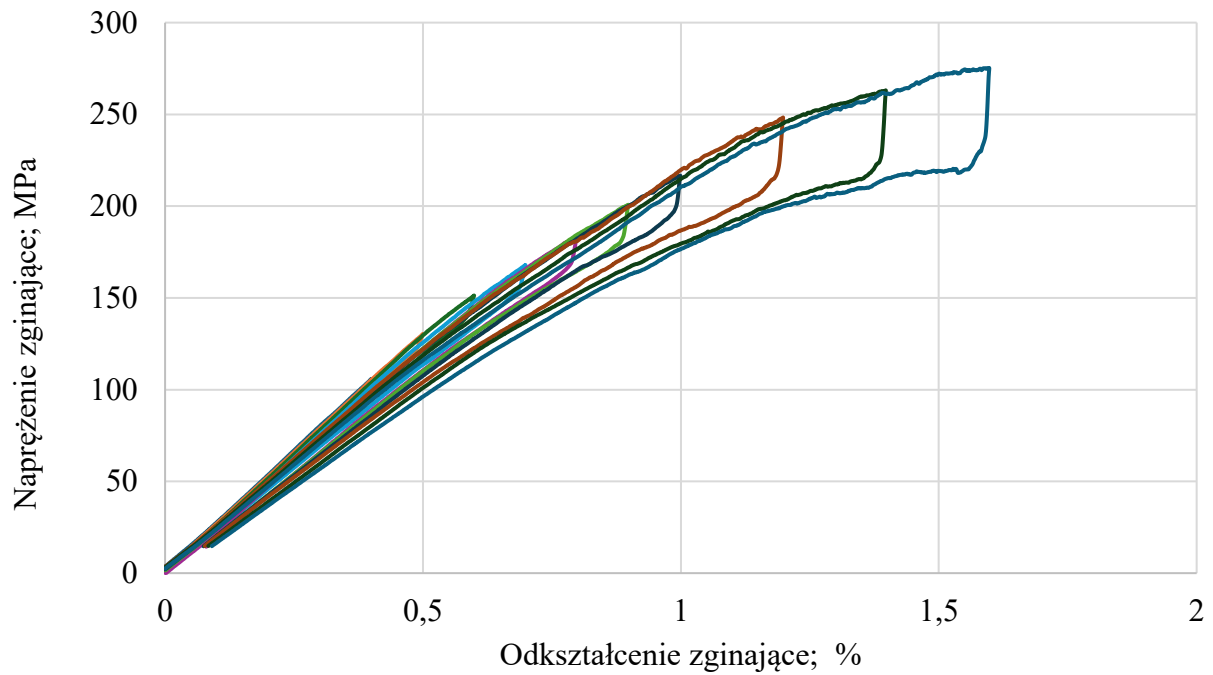
Rysunki 58-59 przedstawiają rzeczywisty schemat propagacji pęknięć w wybranej lokalizacji materiału kompozytowego EP_1_1 w miarę wzrostu odkształcenia (0–1,6%) w temperaturze pokojowej i -50°C . Natomiast rysunki 60-61 przedstawiają cykliczne krzywe obciążenia w próbie czteropunktowego zginania (4PB) w temperaturze pokojowej i -50°C .



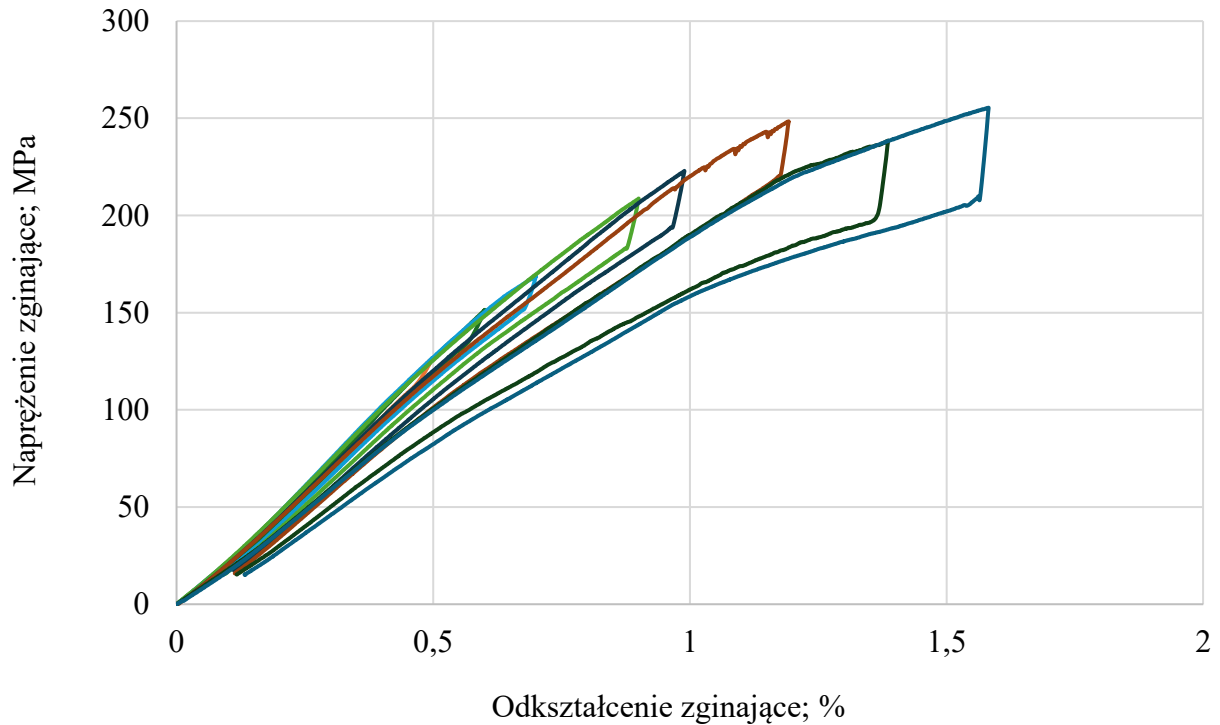
Rysunek 58. Spadek modułu Younga materiału EP_1_1_RT w próbie czteropunktowego zginania (4PB).



Rysunek 59. Spadek modułu Younga materiału EP_1_1_LN w próbie czteropunktowego zginania (4PB).



Rysunek 60. Cykliczne krzywe obciążenia materiału EP_1_1_RT w próbie czteropunktowego zginania (4PB).



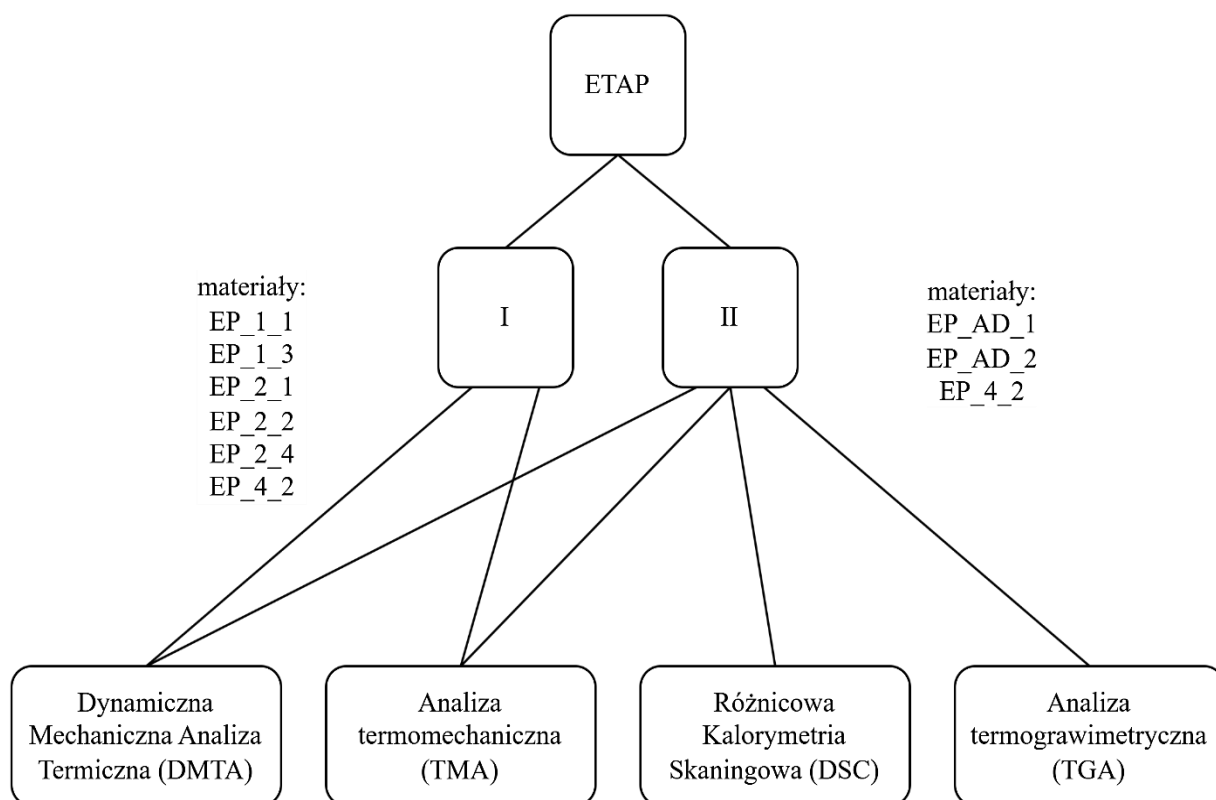
Rysunek 61. Cykliczne krzywe obciążenia materiału EP_1_1_LN w próbie czteropunktowego zginania (4PB).

W ramach analizy wykonano symulację obejmującą trzy wiązki włókien, koncentrując się szczególnie na uproszczeniu modelu wiązki ułożonej w orientacji 0° (Rys. 57). Uproszczenie to miało na celu zmniejszenie złożoności obliczeniowej przy jednoczesnym zachowaniu kluczowych właściwości mechanicznych analizowanego układu.

Ze względu na złożoność i rozległość badań nie udało się zakończyć analizy i interpretacji wyników na moment złożenia pracy doktorskiej. Udostępnienie pełnych rezultatów oraz publikacja zostały zaplanowane na rok 2025/2026.

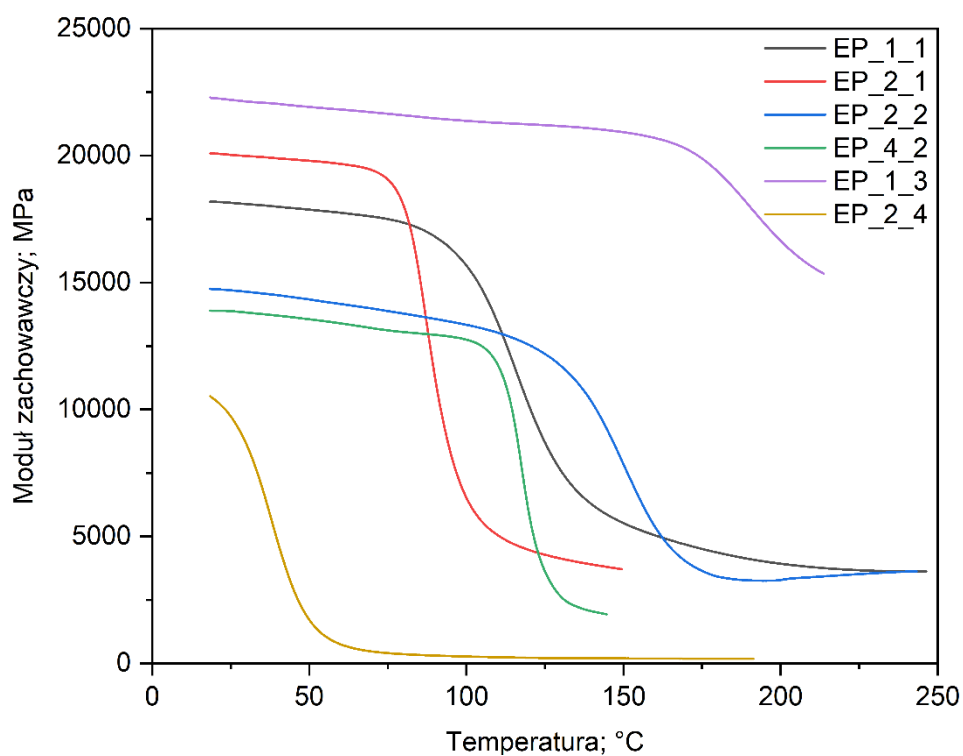
4.2. Wyniki badań właściwości termicznych materiałów kompozytowych

Podobnie jak w przypadku badań właściwości mechanicznych, zdecydowano się podzielić badania termiczne na dwa etapy. W pierwszym etapie przeanalizowano właściwości termiczne materiałów w ich pierwotnym składzie wyjściowym za pomocą metod: dynamicznej analizy mechaniczno-termicznej (DMTA) i analizy termomechanicznej (TMA). Natomiast w drugim etapie skupiono się na badaniu kompozytów po ich ulepszeniu i modyfikacji, rozszerzono ten zakres badań o różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) i analizę termogravimetryczną TGA (Rys. 62). Pierwszy etap obejmował badania referencyjnych materiałów kompozytowych oznaczonych symbolami: EP_1_1, EP_1_3, EP_2_1, EP_2_2, EP_2_4 oraz EP_4_2 (Rys 62). Drugi etap dotyczył badań nowo opracowanych i zmodyfikowanych materiałów kompozytowych oznaczonych symbolami: EP_4_2, EP_AD_1 oraz EP_AD_2 (Rys 62). W ramach II etapu wykonano badania termiczne materiałów kompozytowych z dwoma różnymi fazami wzmocnienia: tkaniną węglową oraz tkaniną szklano-bazaltową.

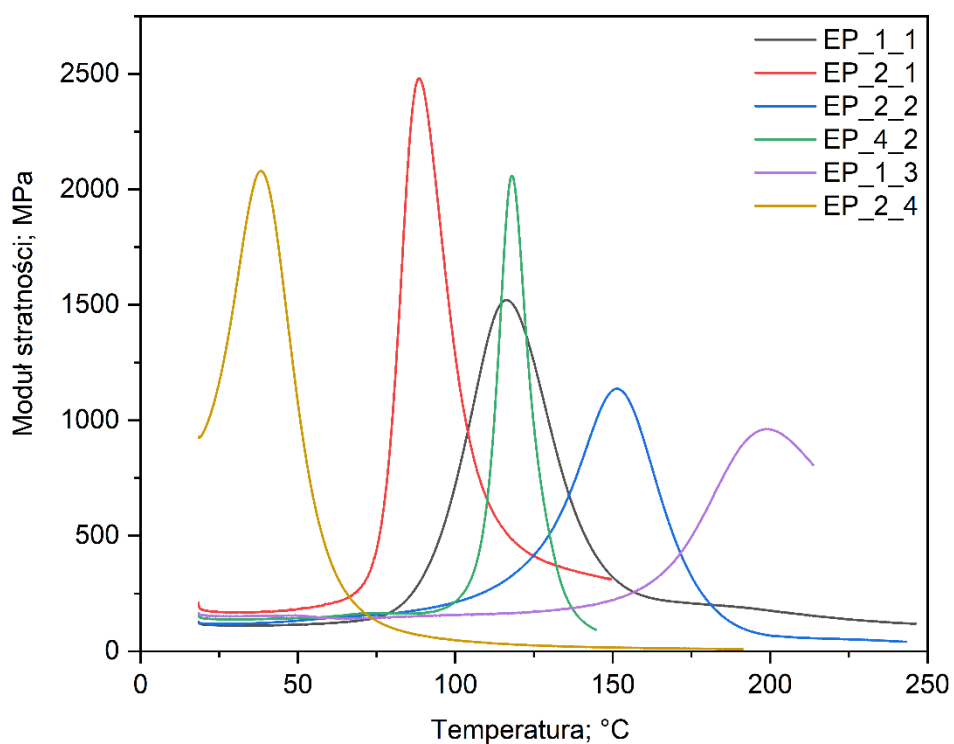


Rysunek 62. Schemat zaplanowanych badań termicznych.

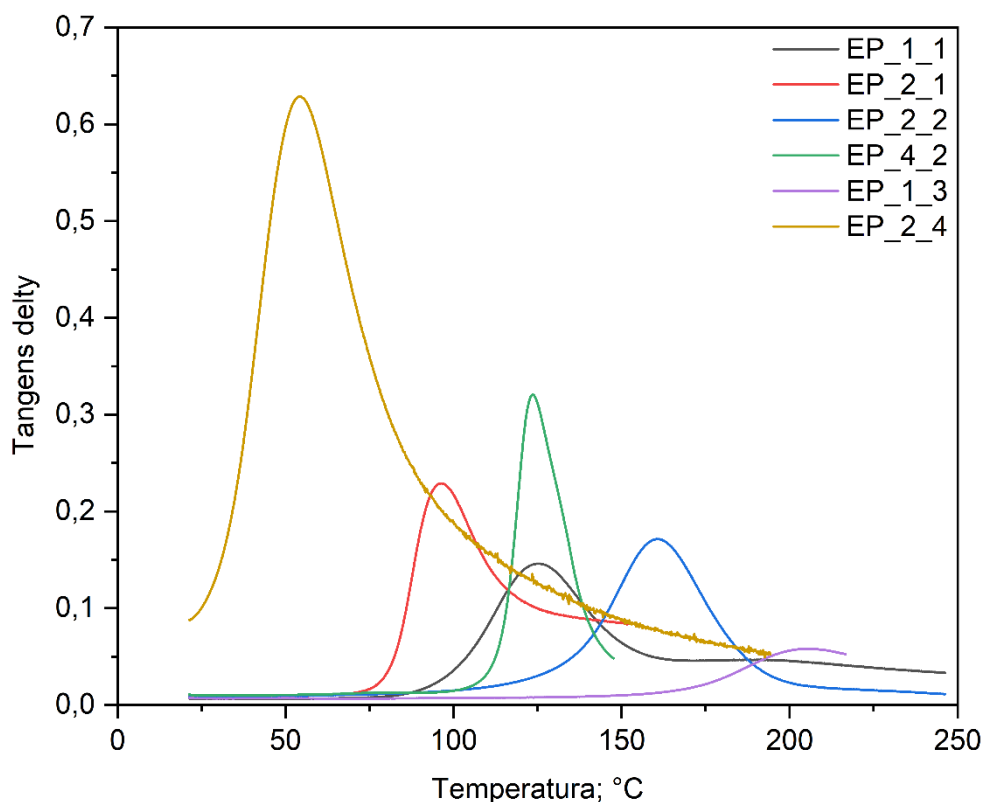
Rysunki 63-65 przedstawiają graficzne zmiany modułu zachowawczego, modułu stratności oraz tangensa dla materiałów kompozytowych wybranych do analizy w pierwszym etapie.



Rysunek 63. Zależność modułu zachowawczego od temperatury (DMTA).



Rysunek 64. Zależność modułu stratności od temperatury (DMTA).

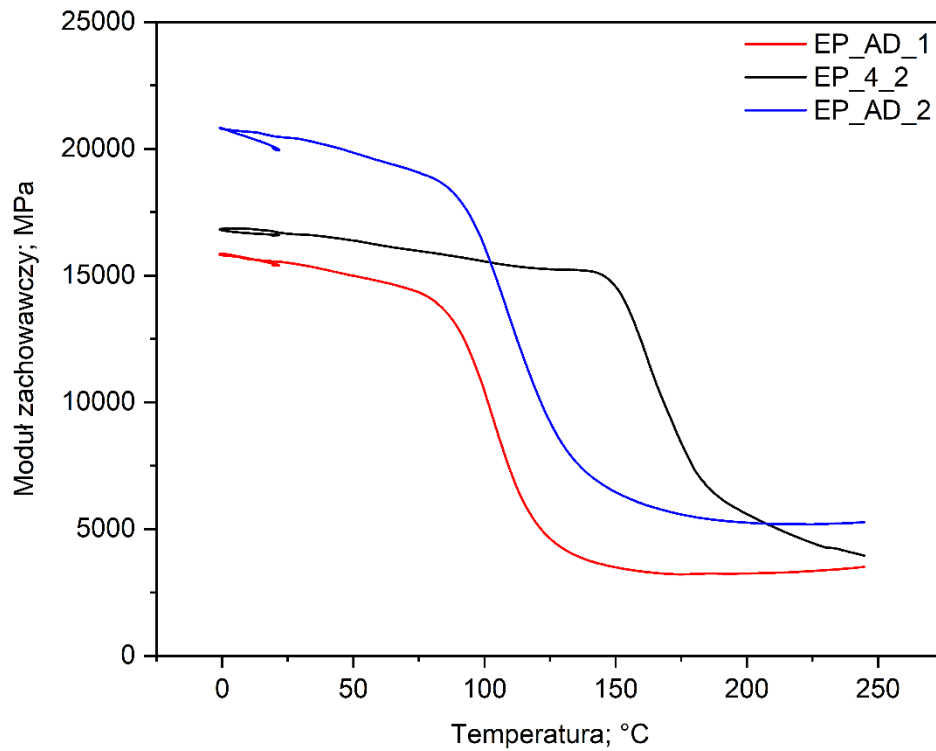


Rysunek 65. Zależność tangensa delta ($\text{tg}\delta$) od temperatury (DMTA).

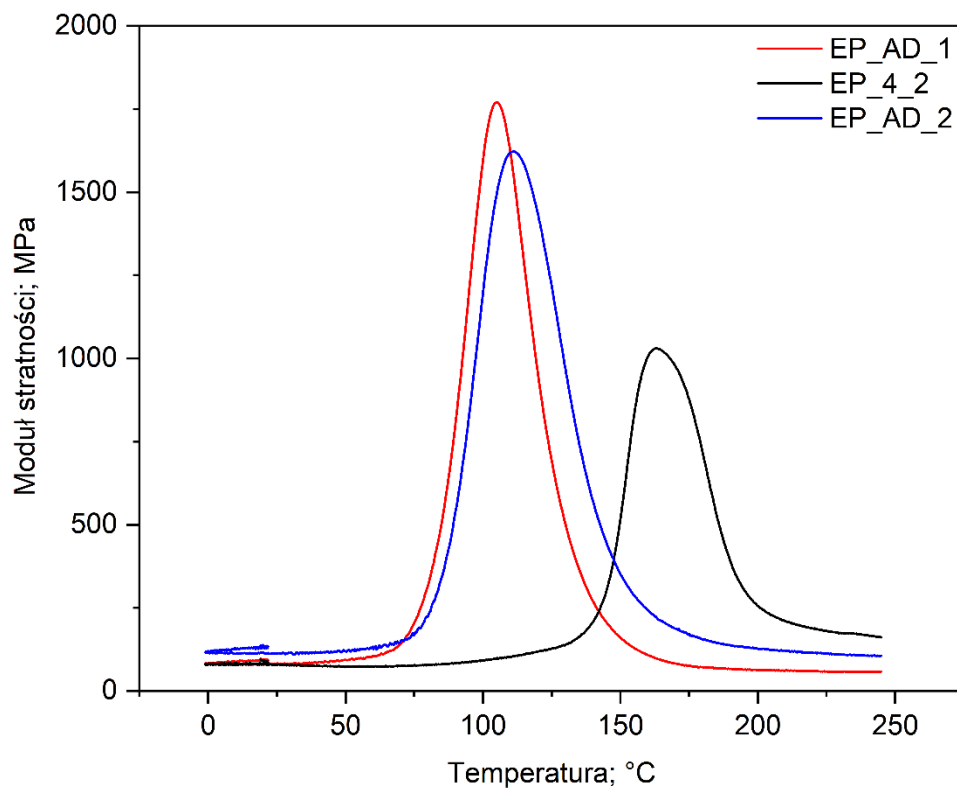
Analizując wykresy 63–65, można stwierdzić, że wyniki analizy DMTA dla materiału EP_2_4 są spójne z rezultatami badań udarnościowych. Moduł zachowawczy (E') dla tej próbki jest najniższy spośród wszystkich badanych materiałów – już w temperaturze pokojowej nie przekracza 10 GPa, a gwałtowny spadek sztywności obserwuje się powyżej 50 °C. Jednocześnie próbka ta charakteryzuje się najwyższym maksimum modułu stratności (E'') i najwyższą wartością tangensa delty ($\tan \delta \approx 0,63$ przy około 55 °C), co wskazuje na dużą zdolność do tłumienia drgań i rozpraszania energii mechanicznej podczas ich eksploatacji. Taki profil dynamicznych właściwości mechanicznych sugeruje niską odporność na odkształcenia i może być wynikiem słabej jakości wykonania kompozytu lub nieoptymalnej technologii jego przygotowania.

Z kolei najwyższe wartości modułu zachowawczego, przekraczające 20 GPa, odnotowano dla próbek EP_1_3 i EP_2_1, co świadczy o ich wysokiej sztywności i większej odporności na obciążenia mechaniczne. Dla tych materiałów również wartości $\tan \delta$ są istotnie niższe, co sugeruje lepszą sprężystość i mniejsze straty energii przy obciążeniu dynamicznym [138].

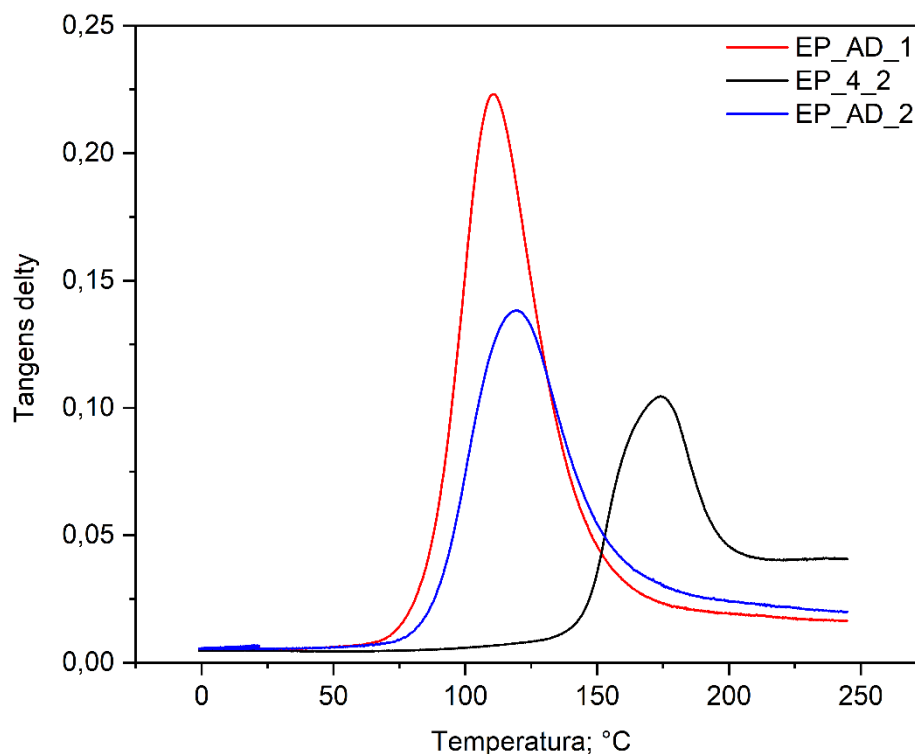
Rysunki 66-68 przedstawia graficzne zmiany modułu zachowawczego, modułu stratności oraz tangensa dla materiałów kompozytowych wybranych do analizy w drugim etapie.



Rysunek 66. Zależność modułu zachowawczego od temperatury (DMTA).



Rysunek 67. Zależność modułu stratności od temperatury (DMTA).



Rysunek 68. Zależność tangensa delta ($\text{tg}\delta$) od temperatury (DMTA).

Tabela 20. Zestawienie wyznaczonych w badaniu DMTA wartości temperatury zeszklenia (T_g) dla wybranych materiałów kompozytowych.

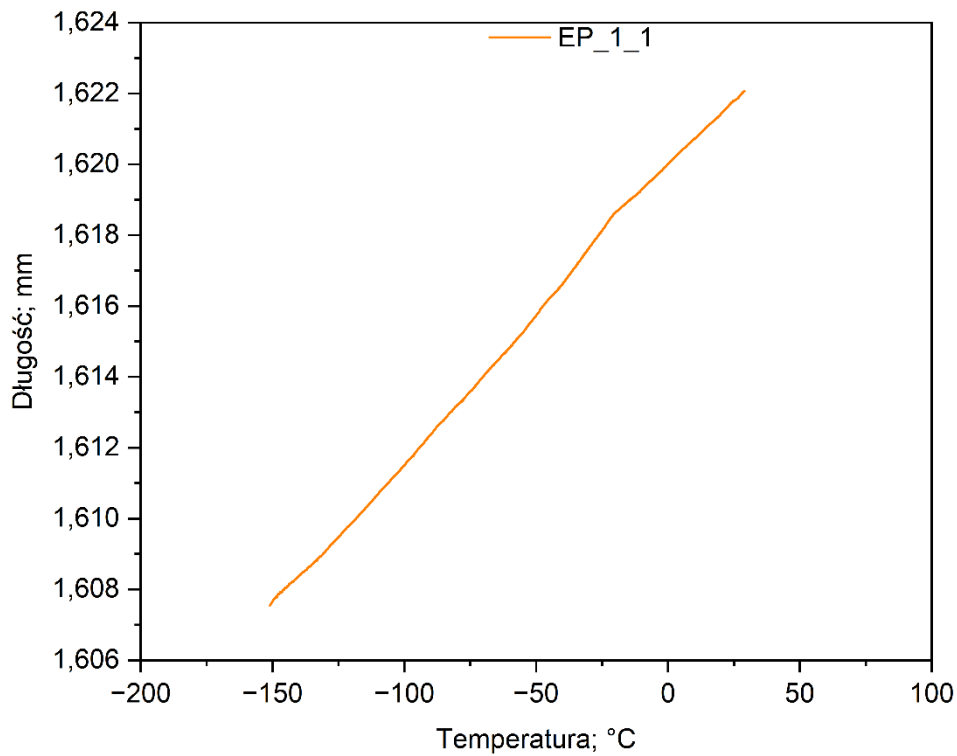
Próbka \ Parametr	T_{g_zach} ; °C	T_{g1_str} ; °C	T_{g_tan} ; °C
EP_AD_1	89,6±0,8	104,7±0,3	110,5±0,7
EP_4_2	136,1±0,3	146,6±0,8	156,8±2
EP_AD_2	90,1±5	105,7±0,7	114,0±3

*indeksy 'zach', 'str' i 'tan' oznaczają odpowiednio temperatury charakterystyczne wyznaczone na podstawie przebiegu krzywej modułu zachowawczego, stratności oraz tangensa kąta przesunięcia fazowego

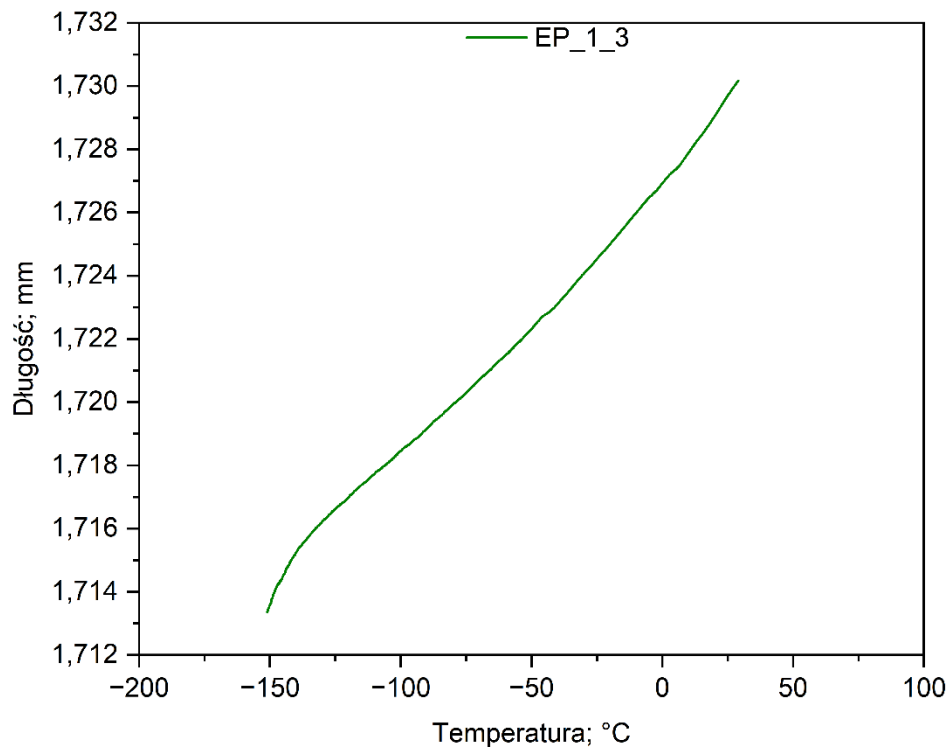
Wykonane badania DMTA wykazały, że EP_4_2 jest zdecydowanie najsztywniejszym z wytworzonych materiałów, osiągając wartość powyżej 16 GPa (rys. 66). Charakteryzuje się również najwyższą temperaturą zeszklenia, co potwierdzają zrealizowane w ramach pracy badania DSC.

Etap II badań [136] potwierdził, że materiały kompozytowe utwardzane bezwodnikiem zostały skutecznie zmodyfikowane. Potwierdzają to wysokie wartości modułu zachowawczego, które przekraczają 20 GPa, oraz niski poziom modułu stratności, co świadczy o dobrych właściwościach mechanicznych i stabilności materiałów.

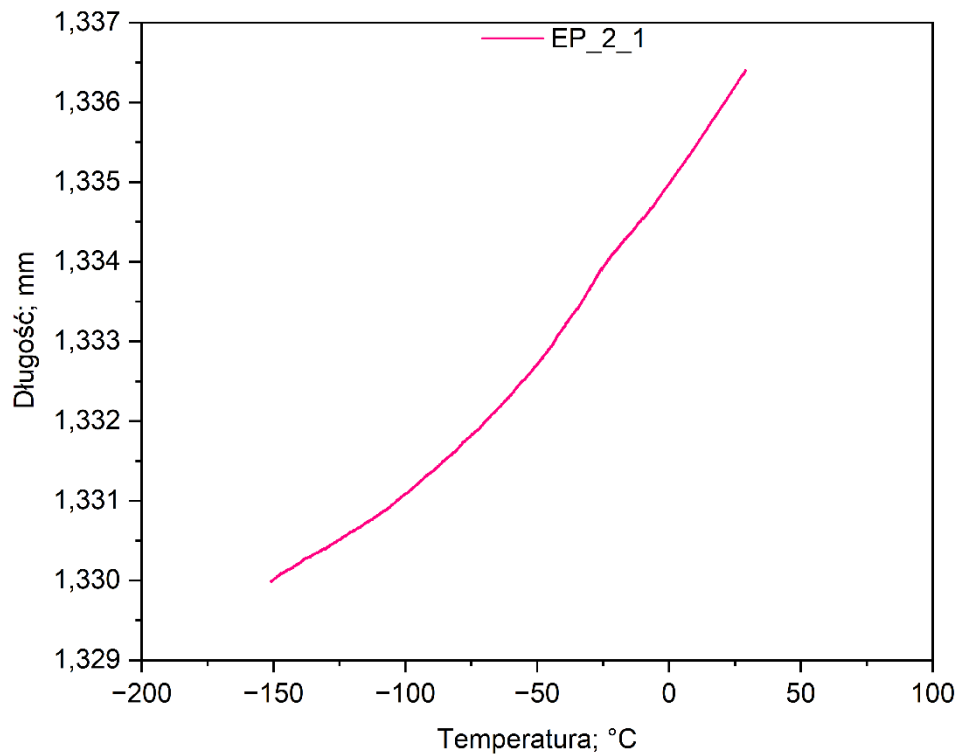
Tabela 21 przedstawia wyniki badań analizy termomechanicznej (TMA) badanych kompozytów z I etapu, które zostały w graficzny sposób przedstawione na rysunkach 69-73 [138].



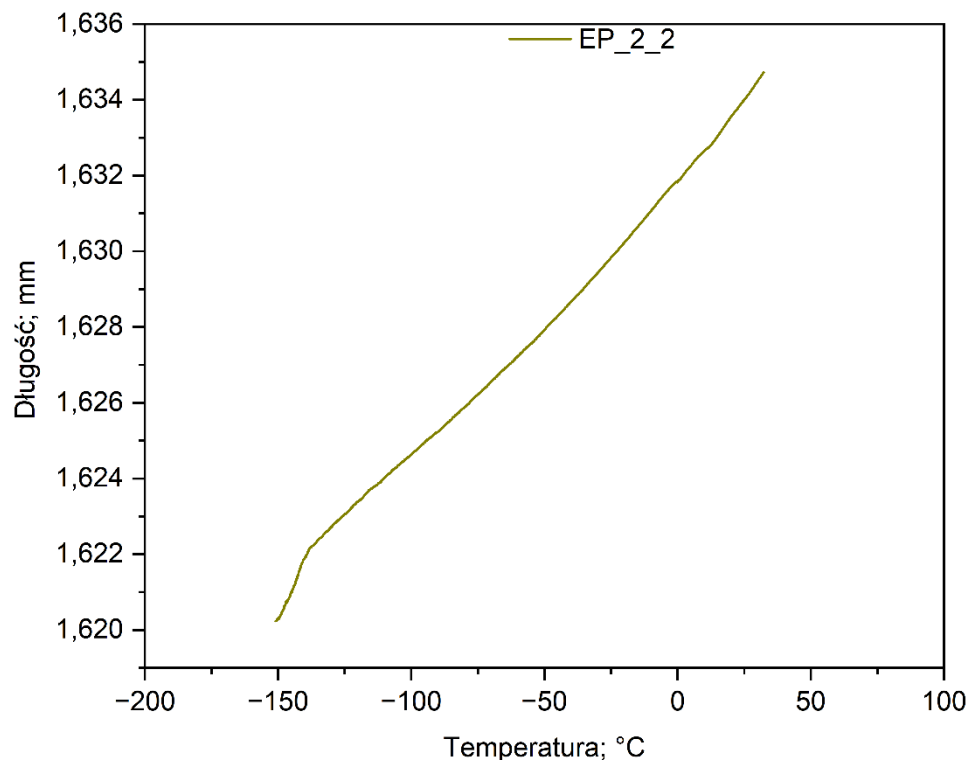
Rysunek 69. Względna zmiana długości w funkcji temperatury materiału kompozytowego EP_1_1.



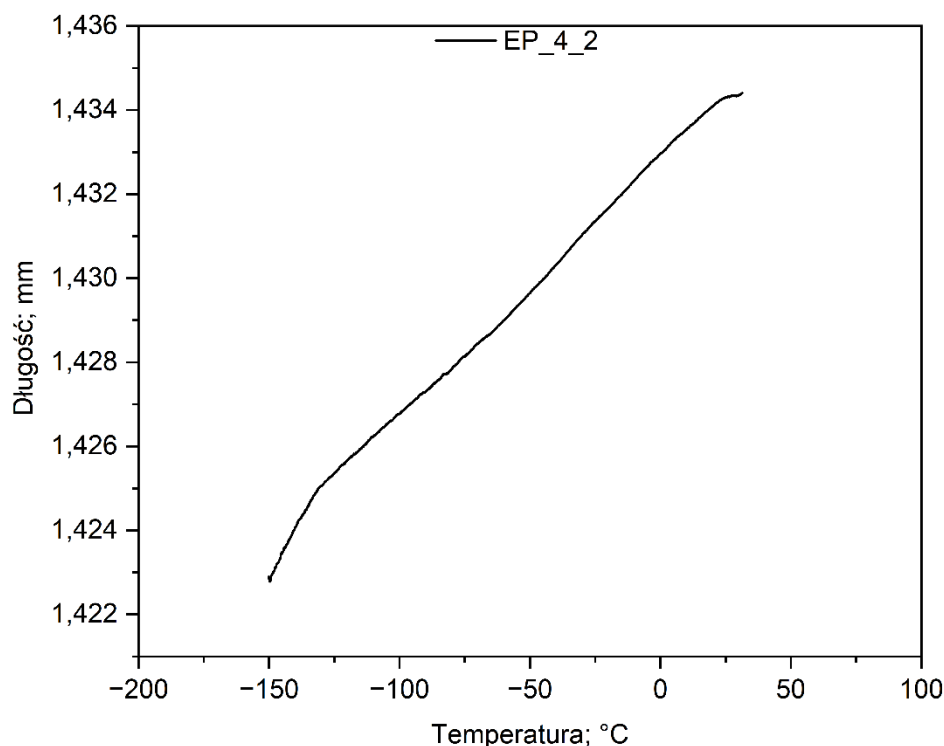
Rysunek 70. Względna zmiana długości w funkcji temperatury materiału kompozytowego EP_1_3.



Rysunek 71. Względna zmiana długości w funkcji temperatury materiału kompozytowego EP_2_1.



Rysunek 72. Względna zmiana długości w funkcji temperatury materiału kompozytowego EP_2_2.



Rysunek 73. Względna zmiana długości w funkcji temperatury materiału kompozytowego EP_4_2.

Tabela 21. Współczynniki rozszerzalności termicznej badanych materiałów kompozytowych.

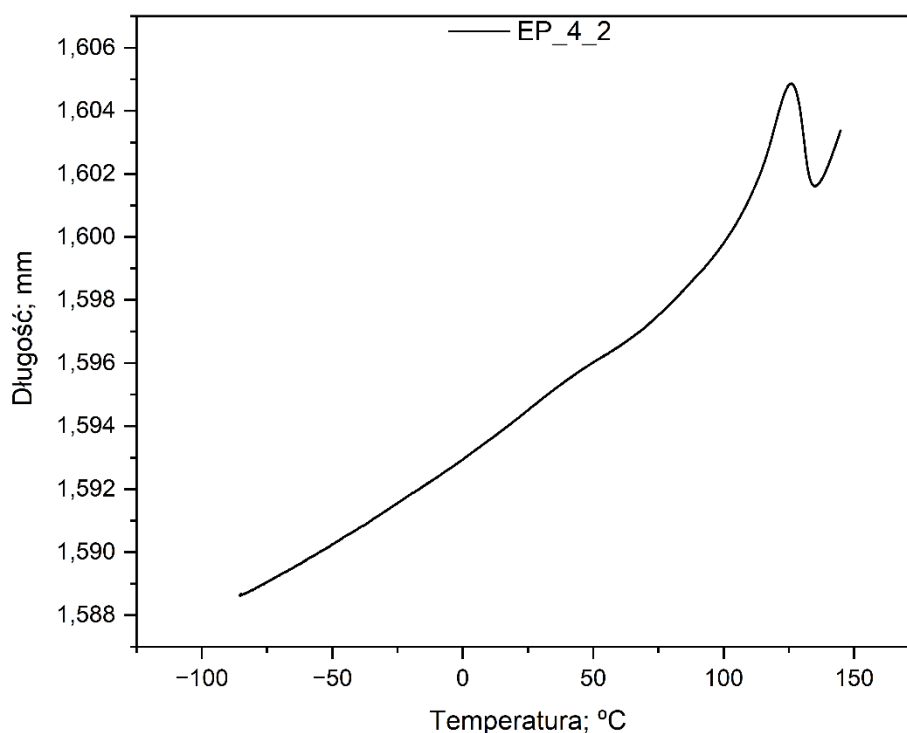
Symbol	Liniowy współczynnik rozszerzalności α w zakresie temperatur $-100^{\circ}\text{C} - \text{RT}$; $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$, obliczony na podstawie modelu regresji.
EP_1_1	5,19
EP_1_3	4,87
EP_2_1	2,72
EP_2_2	4,40
EP_4_2	4,33

Wyniki przedstawione w Tabeli 21 wykazują, że materiały kompozytowe EP_1_1, EP_1_3, EP_2_2 i EP_4_2 charakteryzują się najwyższym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, wynoszącym odpowiednio 5,19, 4,87, 4,40 i 4,33 $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$. Wysoki współczynnik rozszerzalności cieplnej jest niekorzystny dla innowacyjnych materiałów kompozytowych, ponieważ może prowadzić do naprężeń termicznych, co z kolei naraża materiał na liczne pęknięcia, szczególnie w przypadku znaczących zmian temperatury lub obciążenia. Niski współczynnik rozszerzalności cieplnej odnotowano w przypadku materiału EP_2_1, który wynosi 2,73 $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$, co oznacza, że jest on prawie dwukrotnie mniejszy niż w pozostałych materiałach. Wpływ DDS, DICY i Nowolaku P na współczynnik rozszerzalności cieplnej epoksydowych laminatów szklanych zależy od składu chemicznego osnowy epoksydowej, metody jej przygotowania oraz proporcji użytych utwardzaczy.

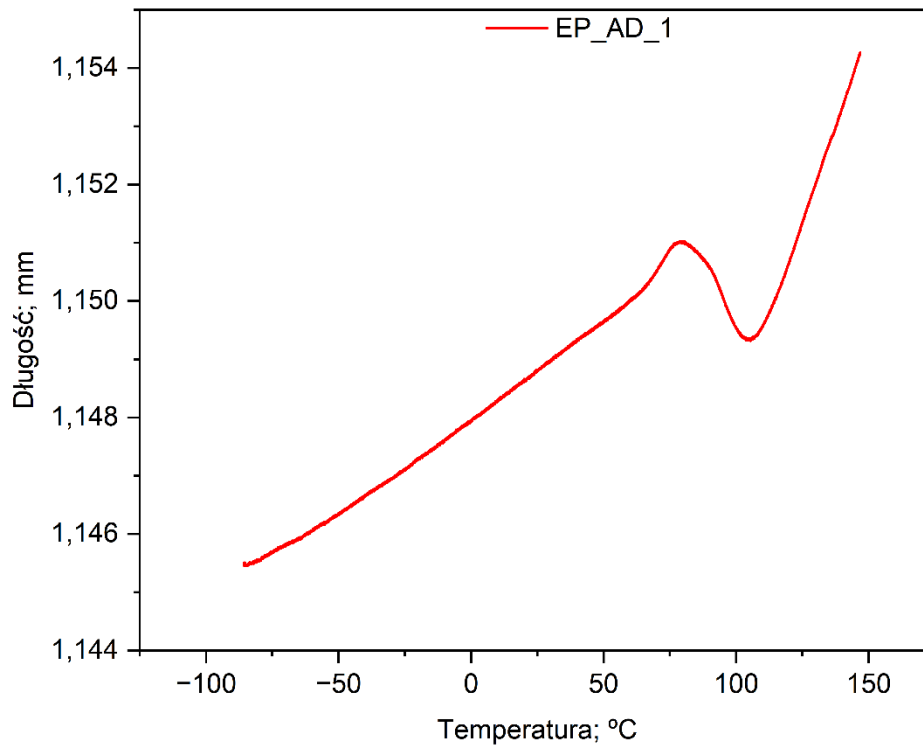
Wstępne badania przedstawione w etapie I umożliwiło wprowadzenie kilku modyfikacji. Dodatki (m.in. mikrofibrylarna celuloza) zmniejszające rozszerzalność cieplną powinny być stosowane w przypadku laminatów z żywicą YDPN 638A80, utwardzaczem nowolakowym, żywicą YD-128 i utwardzaczem DICY. W literaturze naukowej można znaleźć kilka przykładów sposobów na zmniejszenie rozszerzalności cieplnej laminatu. Jednym z najprostszych rozwiązań jest odpowiedni dobór technologii produkcji oraz zastosowanie laminatu o mniejszej zawartości szkła w strukturze. Im mniej szkła zawiera laminat, tym niższa jest jego rozszerzalność cieplna [145].

Innym sposobem jest dodatek włókien węglowych lub szklano-ceramicznych, które ograniczają rozszerzalność cieplną laminatu, zwiększając jego wytrzymałość na rozciąganie [146]. Można również zastosować specjalne dodatki chemiczne, wpływające na właściwości cieplne laminatu, na przykład mikrofibrylarną celulozę [147-149].

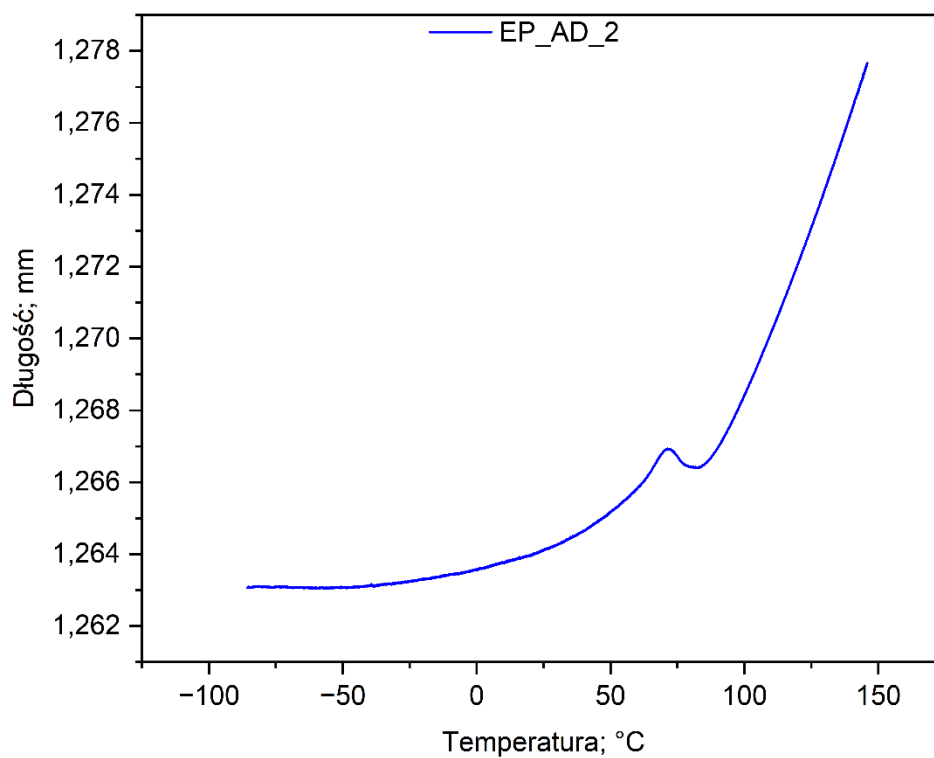
Tabela 22 przedstawia wyniki testów rozszerzalności cieplnej badanych kompozytów z II etapu, które zostały graficznie podsumowane na rysunkach 74-76 [136].



Rysunek 74. Względna zmiana długości w funkcji temperatury materiału kompozytowego EP_4_2.



Rysunek 75. Względna zmiana długości w funkcji temperatury materiału kompozytowego EP_AD_1.



Rysunek 76. Względna zmiana długości w funkcji temperatury materiału kompozytowego EP_AD_2.

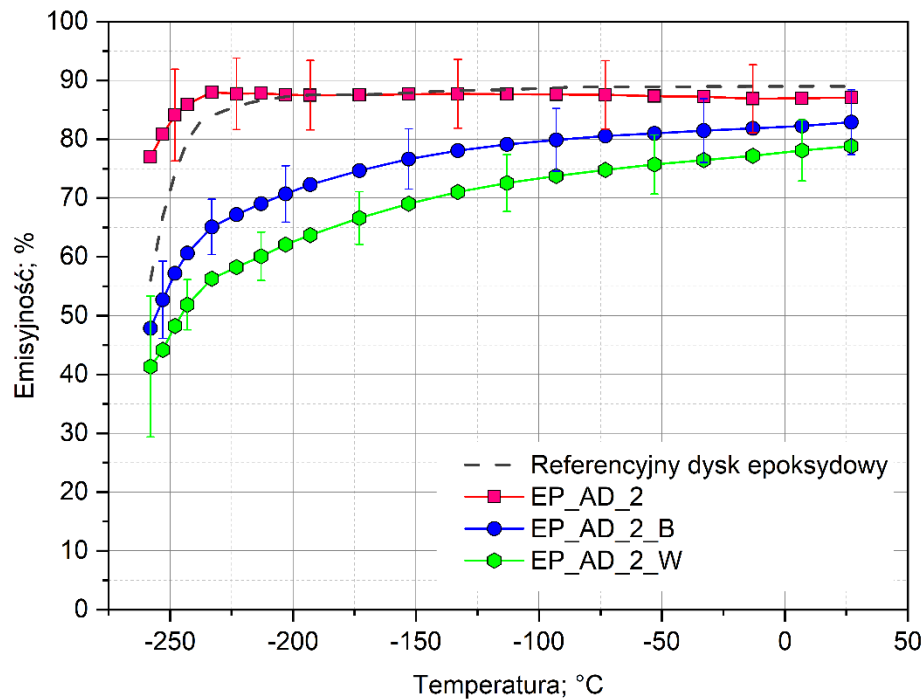
Tabela 22. Współczynniki rozszerzalności termicznej badanych materiałów kompozytowych.

Symbol	Liniowy współczynnik rozszerzalności α w zakresie temperatur - 80°C – RT ; $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$, obliczony na podstawie modelu regresji.
EP_4_2	3,61
EP_AD_1	2,34
EP_AD_2	1,83

Na podstawie wykresu (Rys 74-76) i tabeli 22 można stwierdzić jednoznacznie, że materiały kompozytowe EP_4_2, EP_AD_1 i EP_AD_2 charakteryzują się najniższymi współczynnikami rozszerzalności cieplnej, odpowiednio 3.61, 2.34 i 1.83 $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$. W etapie II rozszerzalność cieplna zmodyfikowanego EP_4_2 poprawiła się o 16.68% względem EP_4_2 z I etapu. Modyfikacja EP_4_2 polegała na zastąpieniu żywicy YDPN 638A80 żywicą EPIDIAN 11M80.

Materiał kompozytowy EP_AD_2 wykazuje najniższą rozszerzalność cieplną, co oznacza, że może być on bardziej odporny na rozwój licznych pęknięć, szczególnie gdy będzie on poddany dużym zmianom temperatury lub zmiennym warunkom obciążenia. Z tego powodu podjęto kolejne eksperymenty z różnymi fazami wzmocnienia tj. tkaniną węglową i tkaniną hybrydową szklano-bazaltową w osnowie duroplastycznej (Rys 77,80).

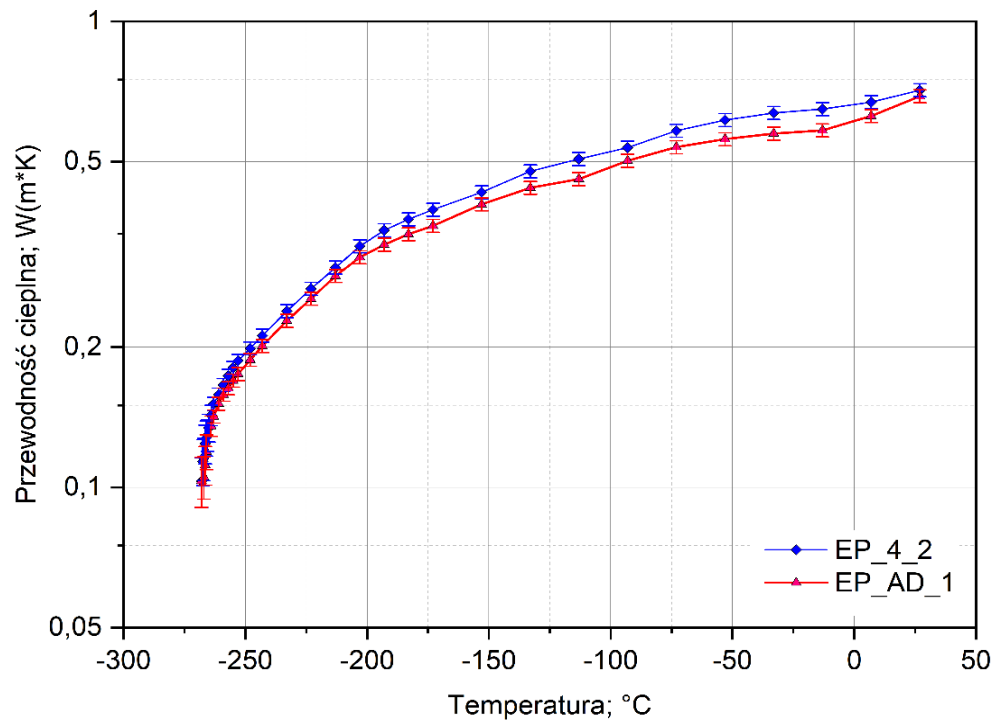
Rysunek 77 przedstawia wyniki badań przeprowadzonych kriogeniczną metodą pomiaru całkowitej emisyjności materiałów kompozytowych w zakresie temperatur od -276°C do 27°C . Dla porównania pokazano również zależność emisyjności od temperatury dla próbki referencyjnej [130,136,138], składającej się z czterech warstw siatki poliestrowej nasączonej żywicą epoksydową. Do standardowych pomiarów stosowana jest referencyjna próbka epoksydowa, ze względu na jej niższą pojemność cieplną oraz wyższą odporność mechaniczną [140].



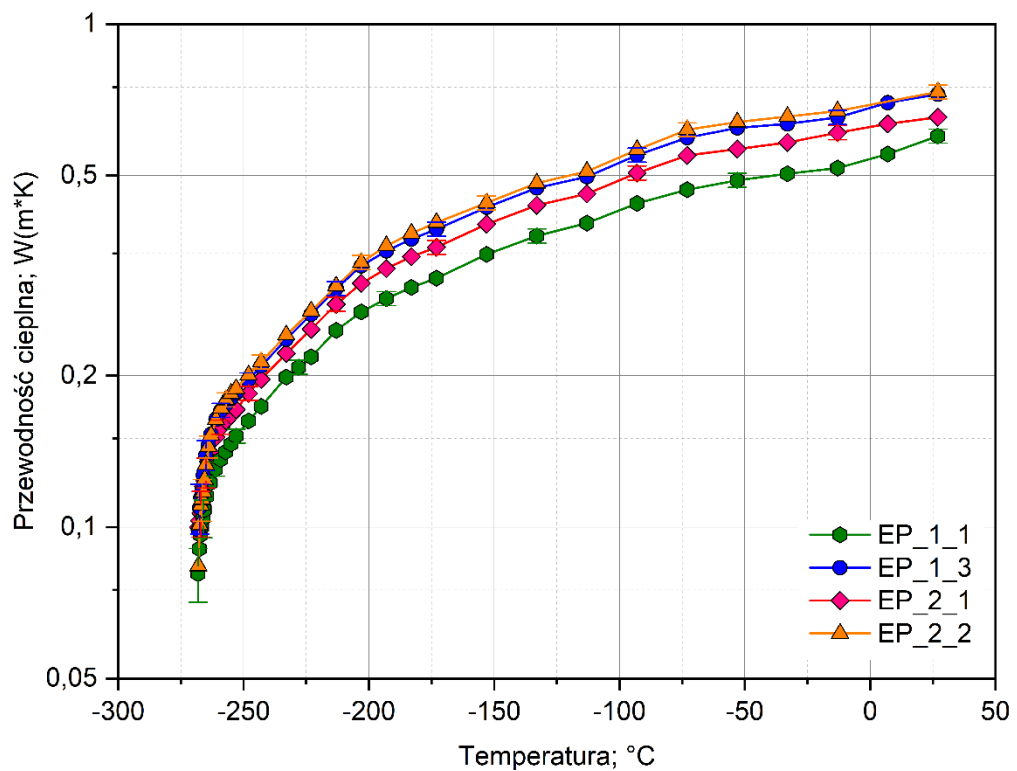
Rysunek 77. Całkowita emisyjność laminatów epoksydowych w zakresie od -276°C do 27°C.

Odnotowano znaczącą różnicę w emisji cieplnej próbek EP_AD_2 (tkanina szklana), EP_AD_2_W (tkanina węglowa) i EP_AD_2_B (tkanina bazaltowa) (Rys. 77). Najwyższą wartość emisji wśród modyfikacji materiału EP_AD_2 ustalono dla materiału epoksydowego wzmocnionego tkanina szklana. Kompozyt z włókna węglowego (EP_AD_2_W) osiągnął niższe wartości emisji o około 5÷10% względem EP_AD_2. Spadek ten ma związek z jego wyższą przewodnością elektryczną, co sprawia, że materiał ten jest bardziej podobny do wysoko przewodzących metali, dla których typowe są niskie wartości emisji [28].

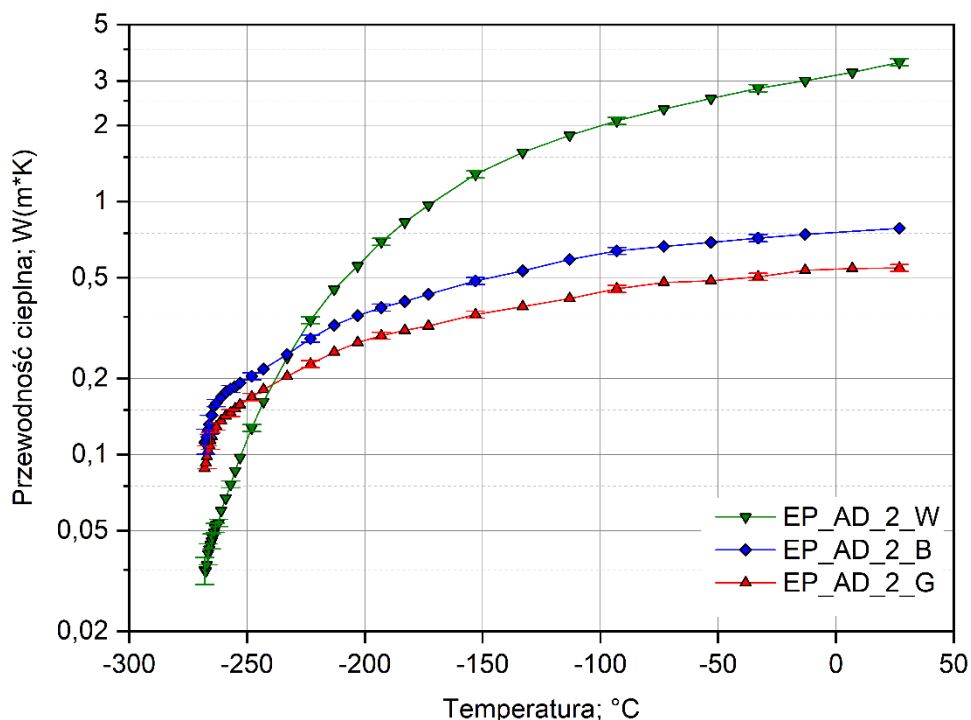
Rysunki 76-78 przedstawiają uzyskane wyniki przewodności cieplnej, otrzymane za pomocą metody opartej na kalorymetrii w stanie ustalonym, z wykorzystaniem wbudowanego miernika strumienia ciepła, składającego się z rezystora cieplnego oraz dwóch termometrów umieszczonych na jego końcach [130, 136, 138].



Rysunek 78. Przewodność cieplna laminatów szklano-epoksydowych, wytypowanych jako najlepsze materiały do pracy w warunkach kriogenicznych, w zakresie temperatur od -278°C do 27°C .



Rysunek 79. Przewodność cieplna laminatów szklano epoksydowych w zakresie od -278°C do 27°C .

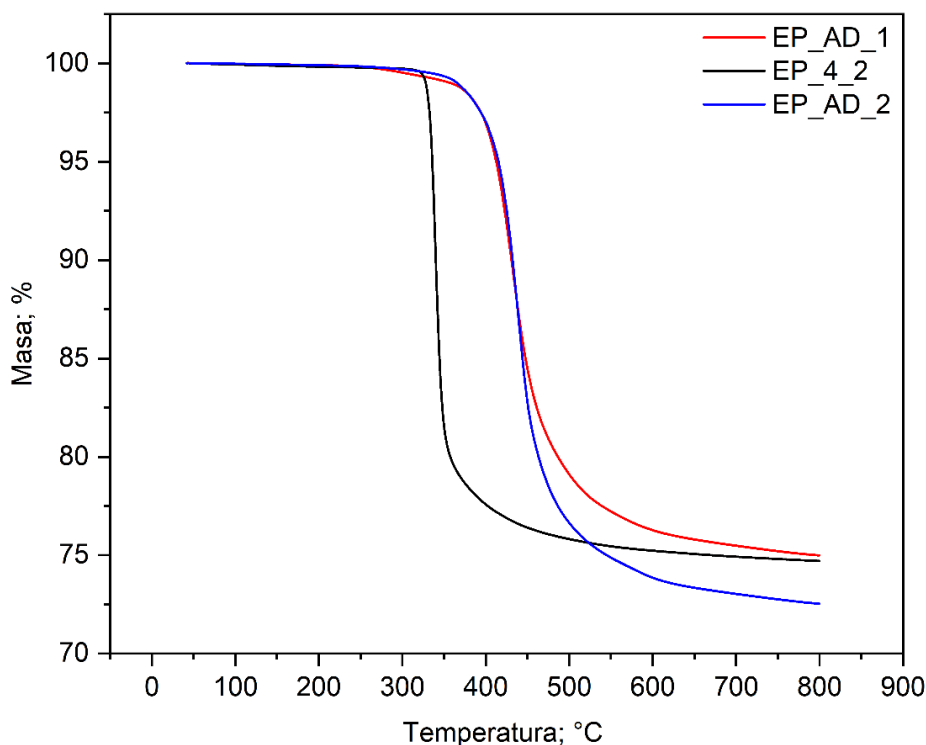


Rysunek 80. Przewodność cieplna laminatów epoksydowych (o różnej fazie wzmocnienia) w zakresie od 5 K (-278°C) do 300 K (27°C).

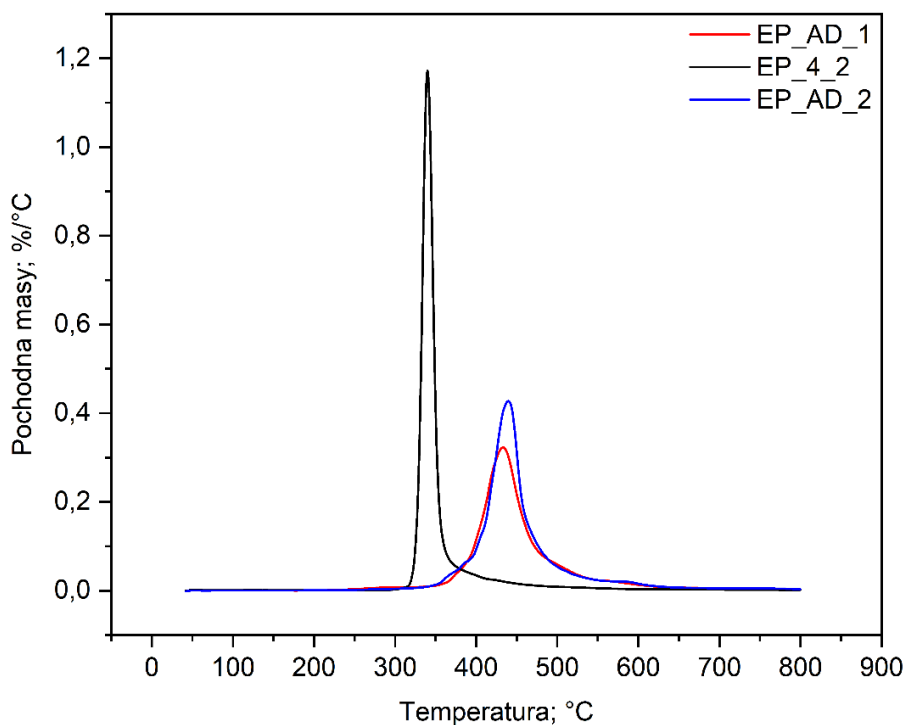
Analizując wykres i tabelę, można zauważyć, że przewodność cieplna rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Istotna różnica jest widoczna pomiędzy trzema odrębnymi fazami wzmocnienia. Przewodność cieplna EP_AD_2_W jest co najmniej 4,5 razy wyższa niż EP_AD_2_B i EP_AD_2 przy temperaturze 27°C. Na przewodność cieplną wpływa kilka czynników, między innymi splot tkaniny, zastosowany utwardzacz oraz technika ułożenia laminatu [150]. W przypadkach, gdzie wymagana jest niska przewodność cieplna, kompozyt z włókna węglowego jest lepszym wyborem w niższych temperaturach, natomiast kompozyty bazaltowe i szklane przenoszą mniej ciepła w wyższych temperaturach.

Na podstawie Tabeli 23 widoczne jest, że materiały kompozytowe z utwardzaczem Novolak P wykazują niższe wartości przewodności cieplnej. Nieco wyższą przewodność cieplną, wynoszącą około 0,7 W(m*K), zaobserwowano w materiałach z utwardzaczami DDS i DICY. Różnica między skrajnymi wynikami wynosi około 23%. Analizując wykresy oraz wyniki badań, stwierdzono, że w przypadku przewodności cieplnej zastosowana żywica epoksydowa i utwardzacz miały minimalny wpływ na wynik. Dla EP_4_2 przewodność cieplna w temperaturze pokojowej miała wartość 0,712 W(m*K), podczas gdy dla EP_AD_1 była jedynie o 3% niższa. W temperaturze kriogenicznej zarówno EP_4_2, jak i EP_AD_1 miały taką samą wartość przewodności cieplnej – 0,103 W(m*K). Ze względu na te podobne wartości, konieczne było wykonanie bardziej rozbudowanych badań termicznych, w tym DSC, DMTA,

TGA i TMA. Pomiary TGA zostały wykonane w celu oceny stabilności termicznej badanych kompozytów szklano epoksydowych oraz określenia zawartości nieorganicznego wypełniacza. Wyniki analiz przedstawiono na rysunkach 81-82 i w tabeli 24 [136,138].



Rysunek 81. Reprezentatywne krzywe TGA zarejestrowane dla badanych kompozytów.



Rysunek 82. Reprezentatywne krzywe dTGA zarejestrowane dla badanych kompozytów.

Tabela 24. Wyniki analizy TGA kompozytów

Próbka	T _{d2%} ; °C	T _{max} ; °C	Res ₈₀₀ ; %
EP_AD_1	386,9 ± 2,4	431,9 ± 1,2	75,2 ± 1,2
EP_4_2	331,4 ± 0,4	339,79 ± 0,6	74,2 ± 0,2
EP_AD_2	372,5 ± 3,7	428,8 ± 1,0	73,1 ± 0,5

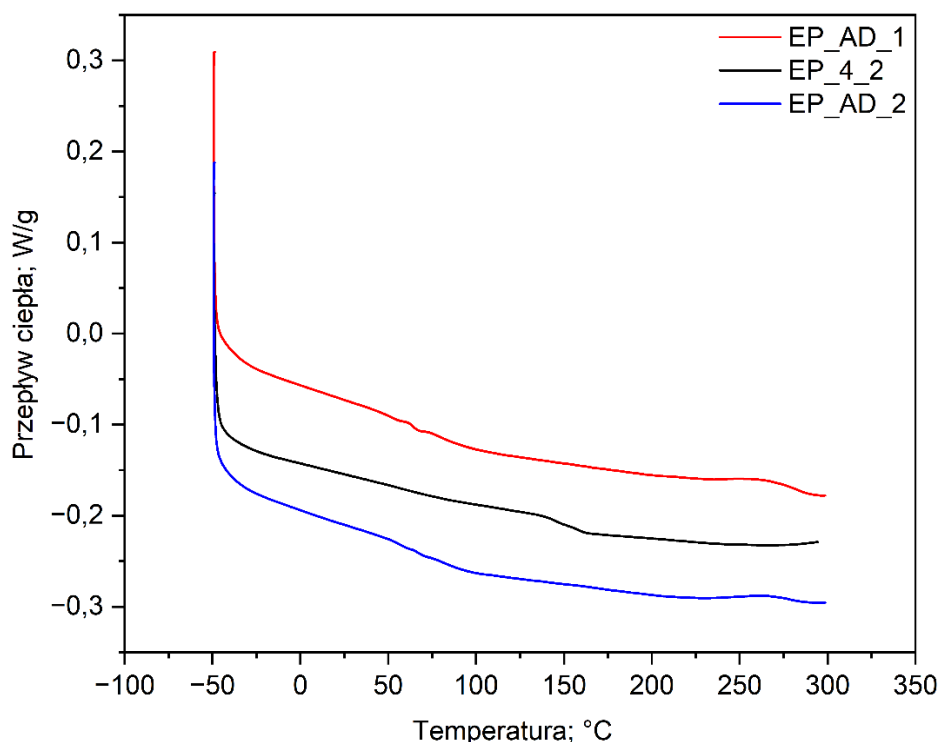
T_{d2%} - temperatura dekompozycji odpowiadająca 2% ubytkowi masy

T_{max} - temperatura odpowiadająca najszybszej kinetyce rozkładu, wyznaczona na podstawie sygnału pochodnej (dW/dT(%/oC))

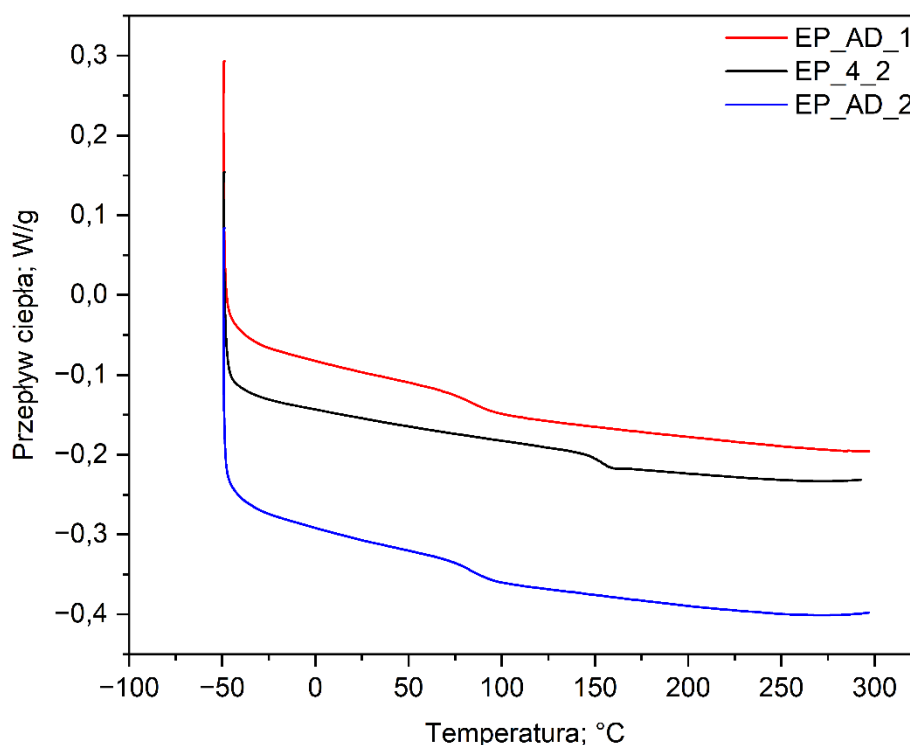
Res₈₀₀ - ilość pozostałości po pirolizie wyznaczana dla temperatury 800oC

Analiza wyników wykazała, że osnowy wszystkich kompozytów charakteryzują się jednoetapowym rozkładem, przy czym dla EP_4_2 rozkład ten zaczyna się najwcześniej (T_{d2%}=331,4 ± 0,4°C) i przebiega bardzo szybko, o czym świadczy wąski zakres temperaturowy procesu. Pozostałe kompozyty charakteryzują się wyraźnie wyższą stabilnością termiczną (temperatury rozkładu są wyższe o ok 40°C i 50°C, odpowiednio dla EP_AD_2 i EP_AD_1), a kinetyka procesu jest zdecydowanie wolniejsza. Należy jednak zauważyć, że w badanym zakresie temperatur proces degradacji nie został całkowicie zakończony, co może być związane z powolnymi procesami pirolitycznymi zachodzącymi w reszkowym materiale zwęglonym.

Wyniki analizy DSC przedstawiono na rysunkach 83-84 i w tabeli 25 [136,138].



Rysunek 83. Krzywe DSC pierwszego cyklu grzania zarejestrowane dla badanych kompozytów.



Rysunek 84. Krzywe DSC drugiego cyklu grzania zarejestrowane dla badanych kompozytów.

Tabela 25. Zestawienie wyznaczonych wartości temperatury zeszklenia (T_g) oraz temperatura maksymalna pik egzotermicznego utwardzania/sieciowania (T_{pc1}) osnowy*

Próbka	Parametr	T_{g1} ; °C	T_{g2} ; °C
EP_AD_1		63,9± 0,5	84,9± 0,1
EP_4_2		125,9± 3,9	127,4± 1,3
EP_AD_2		84,6± 0,1	84,1± 0,4

- indeksy 1 i 2 oznaczają odpowiednio pierwszy i drugi cykl grzania

Analiza DSC wykazała, że próbki kompozytowe AD_1 oraz EP_AD_2 nie są w pełni utwardzone. Na termogramie z pierwszego pomiaru próbki (w zakresie od -50°C do 300°C, przy szybkości zmiany temperatury 10°C/min) zaobserwowano prócz temperatury zeszklenia, sygnał/pik egzotermiczny o maksimum przy ok. 260°C. Temperatura ta jest porównywalna z temperaturami sieciowania żywic epoksydowych [151,152]. Dodatkowo, w ok. 54-57°C widoczne jest dodatkowe przejście, które może pochodzić od dodatku lub nieprzereagowanego składnika, a które występuje tylko w pierwszym cyklu grzania. Najwyższą temperaturą zeszklenia, wynoszącą ok. 126-127°C, charakteryzuje się żywica EP_4_2, podczas gdy dla pozostałych żywic, po całkowitym utwardzeniu wynosi ona ok. 84°C.

4.3. Wyniki badań właściwości elektrycznych materiałów kompozytowych

Tabela 26 przedstawia uzyskane wyniki badań elektrycznych [136] opracowanych w ramach pracy materiałów kompozytowych przeznaczonych do wdrożenia na skalę przemysłową. Analizując tabelę 26 oraz normy (IEC 243-1, IEC 62631-3-1 i IEC 250), można stwierdzić, że wszystkie wymienione materiały spełniają wymagania normatywne. W przypadku wytrzymałości elektrycznej wymagano, aby materiały miały wytrzymałość elektryczną co najmniej 13,0 kV/mm. EP_4_2 wykazuje wytrzymałość elektryczną wynoszącą 26,7 kV/mm, natomiast EP_AD_1 ma wytrzymałość 28,7 kV/mm, a EP_AD_2 25,4 kV/mm. Jeśli chodzi o rezystancję izolacji po zanurzeniu w wodzie, norma wymaga, aby materiał miał rezystancję $\geq 5 \times 10^4$ M Ω , podczas gdy EP_4_2 ma 6×10^6 M Ω , a EP_AD_1 ma 6×10^7 M Ω , natomiast EP_AD_2 5×10^5 , co oznacza, że materiały spełniają wymagania normy. Wartość względnej przenikalności elektrycznej przy 50 Hz powinna wynosić około 5,5, ale EP_4_2, jak i EP_AD_1/2 mają wartości odpowiednio 5,1 i 4,7, czyli nieco niższą od wymaganej wartości. Współczynnik stratności dielektrycznej przy 50 Hz nie powinien przekraczać 0,04, a oba materiały mają wartość 0,002, co jest wartością akceptowalną dla producenta materiału.

Tabela 26. Właściwości elektryczne kompozytów epoksydowo-szklanych.

Symbol	Wytrzymałość elektryczna; kV/mm	Rezystancja izolacji po zanurzeniu w wodzie; M Ω	Względna przenikalność elektryczna 50 Hz	Współczynnik stratności dielektrycznej, 50 Hz
EP_4_2	26,72	6×10^6	5,14	0,003
EP_AD_1	28,74	6×10^7	4,71	0,002
EP_AD_2	25,31	5×10^5	4,71	0,002

Uzyskane wartości przenikalności dielektrycznej są zgodne z danymi dostępnymi w literaturze naukowej. Genc i współpracownicy [153] w swoich badaniach nad laminatem FR-4 odnotowali wartość przenikalności dielektrycznej równą 5,59. Podobne wyniki uzyskał także zespół badawczy Wanga [154], który analizował właściwości dielektryczne epoksydów wzmocnionych tkaniną z włókna szklanego z dodatkiem nano- Al_2O_3 . Dla materiału niewzbogaconego o nano- Al_2O_3 wartość przenikalności wyniosła 5,0. W tabeli 27 przedstawiono wyniki badań elektrycznych materiałów konkurencyjnych.

Tabela 27. Właściwości elektryczne kompozytów epoksydowo-szklanych oferowanych przez firmę EKONIT [155].

Symbol	Wytrzymałość elektryczna; kV/mm	Rezystancja izolacji po zanurzeniu w wodzie; MΩ	Względna przenikalność elektryczna 50 Hz	Współczynnik stratności dielektrycznej, 50 Hz
TSE-2	14,7	4×10^5	5,5	0,015
TSE-3	14,7	3×10^7	5,5	0,01
TSE-5/130	16,7	27×10^5	5,5	0,01

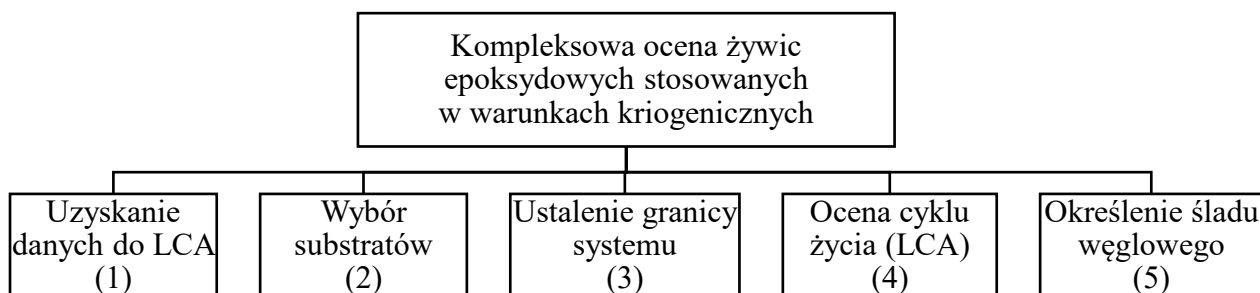
Na podstawie tabeli 27, przedstawiającej właściwości materiałów konkurencyjnych, można stwierdzić, że materiały badane w ramach niniejszej pracy charakteryzują się lepszymi parametrami elektrycznymi. Wykazują wytrzymałość elektryczną wyższą o niemal 90% w porównaniu z materiałami konkurencyjnymi oraz zbliżone wartości przenikalności dielektrycznej, gdzie różnica wynosi ok. 10%.

Najlepsze właściwości izolacyjne po zanurzeniu w wodzie wykazuje materiał EP_AD_1, a tuż za nim znajduje się TSE-3. Nowe kompozyty, EP_4_2 i EP_AD_1, ogólnie wypadają korzystniej niż TSE-2 i TSE-5/130, które reprezentują starsze lub obecne standardowe rozwiązania rynkowe.

4.4. Wyniki oceny cyklu życia - LCA

Dokonano [139] oceny dwóch rodzajów żywic epoksydowych: jednej opartej na bisfenolu A oraz drugiej zmodyfikowanej bromem. Ustalono, że żywica epoksydowa na bazie bisfenolu A będzie oznaczana symbolem „A”, natomiast modyfikowana wersja tej żywicy, oparta na bromowanym bisfenolu, otrzyma symbol „B”.

Rysunek 85 przedstawia koncepcję badawczą, a w obliczeniach LCA wykorzystano własne dane oraz dane dostarczone przez firmę LERG. Analiza obejmowała porównanie procesów produkcyjnych dwóch typów żywic epoksydowych, oznaczonych jako żywica A i żywica B.



Rysunek 85. Koncepcja badawcza.

LCA dla żywic A i B obejmuje: uzyskanie danych do oceny cyklu życia (krok 1), wybór substratów (krok 2), ustalenie granicy systemu od „kołyski do bramy” (krok 3), wykonanie oceny cyklu życia dla żywicy epoksydowej (krok 4) oraz określenie śladu węglowego (krok 5).

Analiza inwentaryzacji została wykonana na podstawie wyników badań laboratoryjnych oraz zasobów z bazy danych. Do charakterystyki wybranych żywic metodą ReCiPe 2016 Midpoint (H) wykorzystano wszystkie 18 kategorii wpływu. Wyniki dla żywicy A przedstawione zostały na rysunku 86, dla żywicy B na rysunku 87, a rysunek 88 prezentuje porównanie charakterystyk żywicy A i żywicy B. Analizując przedstawione wykresy, można zauważyć, że w większości kategorii wpływu największy udział (21–96%) w ogólnym wyniku dla obu żywic można przypisać transportowi (lądowemu i morskemu), ciepłu, imidazolowi oraz energii elektrycznej.

Potencjał globalnego ocieplenia dla żywicy A wynosi 1646,70 kg CO₂ eq, co stanowi jedynie 43,54% wartości zarejestrowanej dla żywicy B 3781,64 kg CO₂ eq. Największa różnica między żywicą A i żywicą B występuje w kategorii niedoboru zasobów kopalnych.

Dla żywicy A wskaźnik ten wynosi 516,95 kg oleju eq, podczas gdy dla żywicy B osiąga on wartość 2,5 razy większą 1328,49 kg oleju eq. Żywica bromowana wykazuje również wyższy wskaźnik zużycia wody niż żywica na bazie bisfenolu. Dla tej pierwszej wynosi on 32,14 m³, podczas gdy dla drugiej jest to 11,19 m³. W przypadku kategorii ekotoksyczności

różnica jest niewielka – dla żywicy A wynosi 3903,94 1,4-DCB, a dla żywicy B 3716,90 1,4-DCB. Podobna sytuacja ma miejsce w kategoriach dotyczących niszczenia ozonu stratosferycznego, promieniowania jonizującego, tworzenia ozonu całkowitego, zakwaszenia lądowego, toksyczności dla ludzi, użytkowania gruntów oraz niedoboru zasobów mineralnych.

Ślad węglowy jest jedną z najbardziej rozpoznawalnych i powszechnie stosowanych miar oceny wpływu materiałów na środowisko naturalne. Niniejsze badanie przedstawia wyniki obliczeń śladu węglowego przeprowadzonych za pomocą metodologii IPCC 2021 GWP100 uwzględniającej wychwyty CO_2 , które zilustrowano na rysunkach 89-91. Analiza wykresów ujawnia, że największe źródła emisji CO_2 są związane z transportem lądowym i morskim, energią elektryczną oraz ciepłem. W szczególności transport morski został zidentyfikowany jako główny czynnik emisji w przypadku żywicy A, z emisjami wynoszącymi 969 kg CO_2 eq. Podobne wartości emisji zaobserwowano dla ciepła (237 kg CO_2 eq), transportu lądowego (219 kg CO_2 eq) oraz energii elektrycznej (208 kg CO_2 eq). Dla żywicy B największe emisje wynikają z ciepła – 2178 kg CO_2 eq, a następnie z energii elektrycznej (891 kg CO_2 eq), transportu morskiego (485 kg CO_2 eq) i lądowego (181 [kg CO_2 eq]). Wyniki pokazują, że żywica A generuje niższe emisje CO_2 w porównaniu do żywicy B.

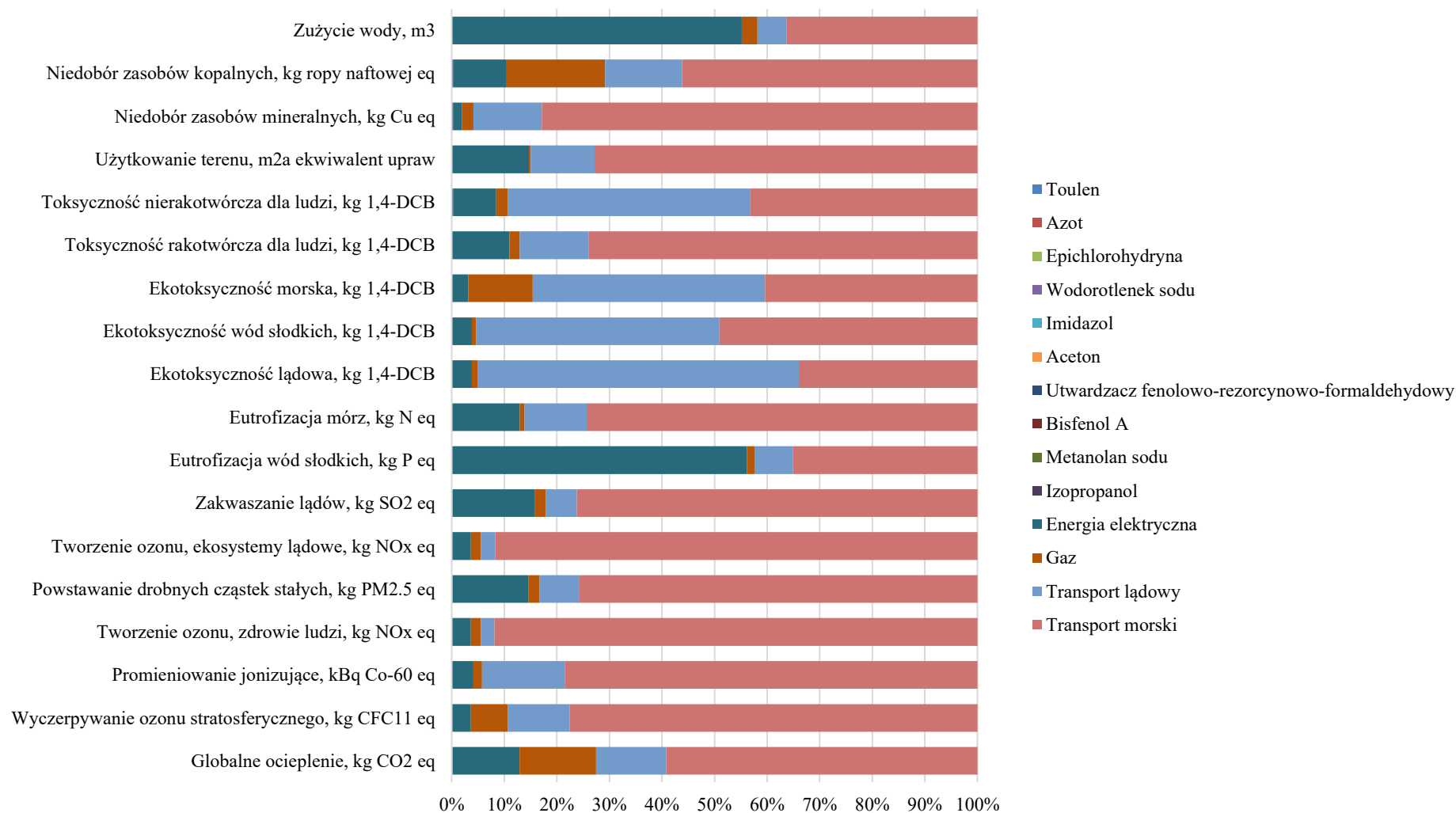
Wejścia i wyjścia procesów zostały przedstawione w tabelach 28-29. Skróty stosowane w tabeli odpowiadają oznaczeniom przyjętym w bazie Ecoinvent: {GLO} – proces globalny, {RER} – region Europa, {PL} – Polska, „Cut-off, S” – system allocation cut-off by classification (wyłączenie dalszych przepływów materiałowych).

Tabela 28. Tabela inwentarzowa dla Żywicy A.

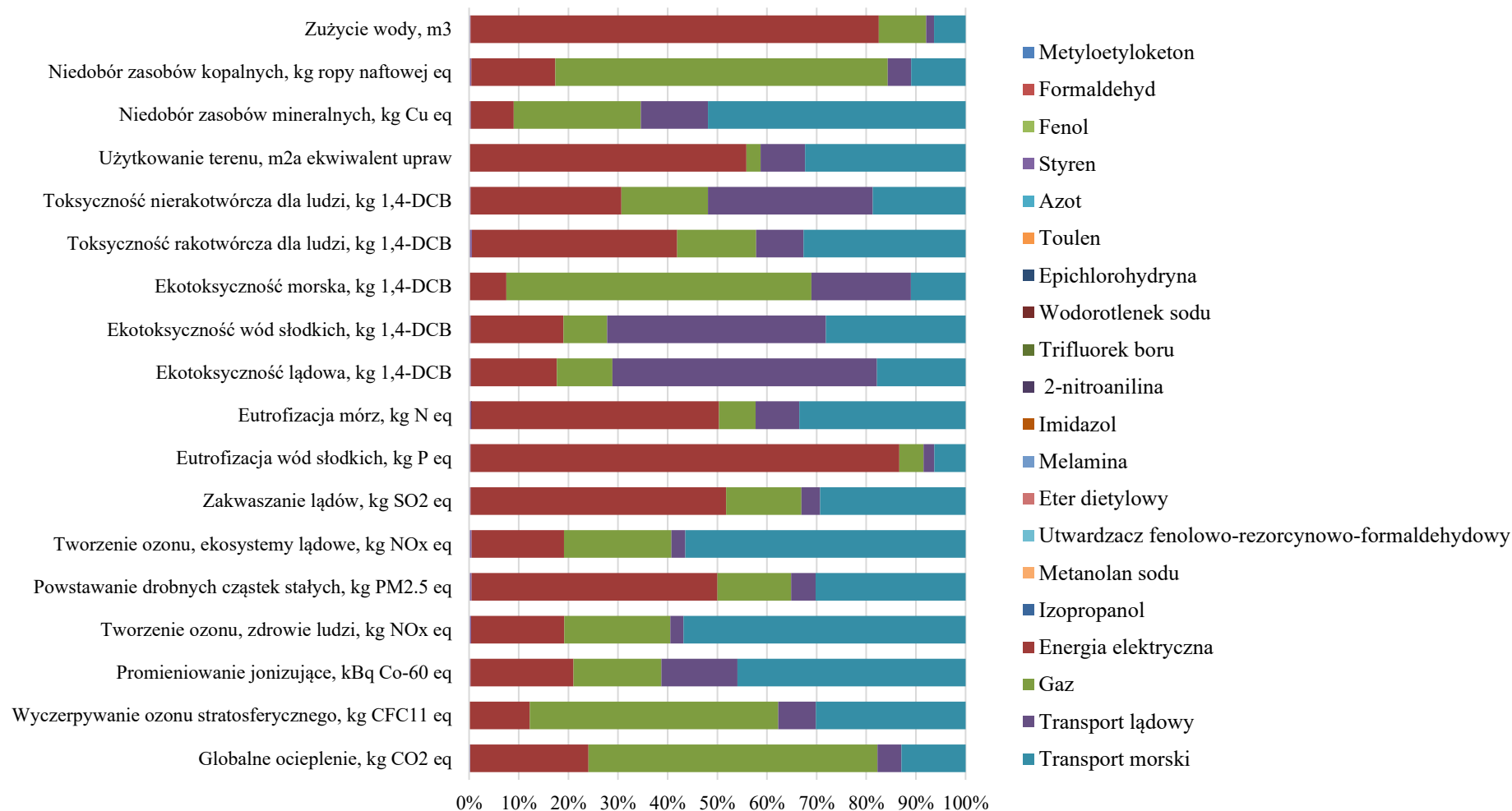
Surowiec	Jednostka	Dane wejściowe	Źródło
Borowodorek sodu	kg	3	Sodium methoxide {GLO} Brown-Schlesinger process Cut-off, S
Wodorotlenek sodu	kg	249	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {RER} chlor-alkali electrolysis, mercury cell Cut-off, S
Epichlorohydryna	kg	615	Epichlorohydrin {RER} production from allyl chloride Cut-off, S
Izopropanol	kg	7	Isopropanol {RER} production Cut-off, S
Bisfenol A	kg	680	Bisphenol A/EU-25
Toluen	kg	4	Toluene, liquid {RER} production Cut-off, S
Zużycie mediów	Jednostka	Dane wejściowe	Źródło
Energia elektryczna	kWh	205,8	Electricity, high voltage {PL} market for Cut-off, S
Gaz	GJ	6,65	Heat, district or industrial, natural gas {HR} heat and power co-generation, natural gas, conventional power plant, 100MW electrical Cut-off, S
Azot	Nm ³	33,2	Nitrogen, liquid {RER} market for Cut-off, S
Ścieki	m ³	0,6	DEFRA 2021 - Water treatment
Transport	Jednostka	Dane wejściowe	Źródło
Transport morski – statki, łodzie, barki i promy	tkm	21529,27	Transport, freight, inland waterways, barge {RER} market for transport, freight, inland waterways, barge Cut-off, S
Transport lądowy – ciężarówki i pojazdy ciężarowe	tkm	1032,6	Transport, freight, lorry 7.5-16 metric ton, euro6 {RER} market for transport, freight, lorry 7.5-16 metric ton, EURO6 Cut-off, S

Tabela 29. Tabela inwentarzowa dla Żywicy B.

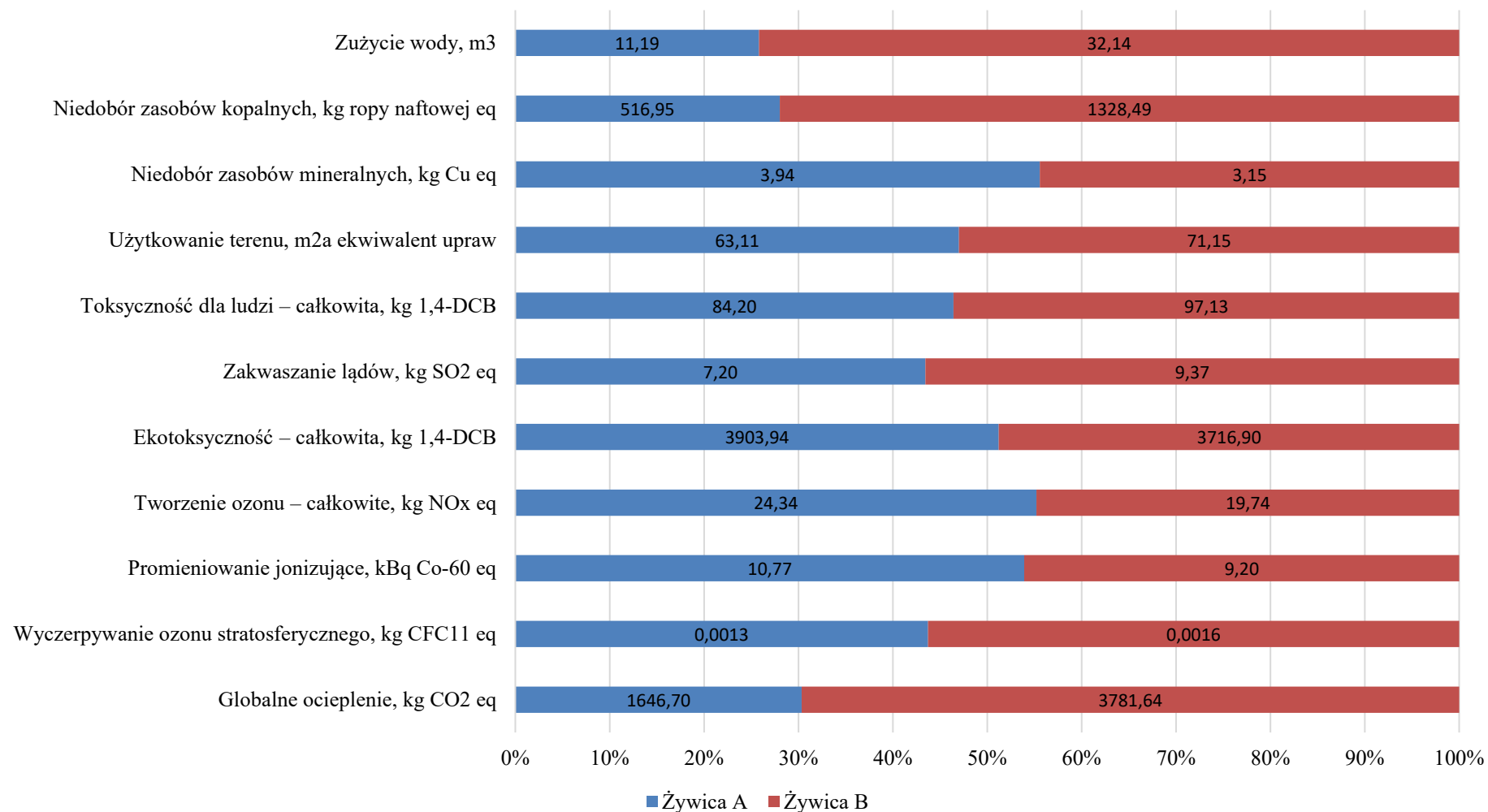
Surowiec	Jednostka	Dane wejściowe	Źródło
Borowodorek sodu	kg	17,1	Sodium methoxide {GLO} Brown-Schlesinger process Cut-off, S
Wodorotlenek sodu	kg	265,8	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {RER} chlor-alkali electrolysis, mercury cell Cut-off, S
Epichlorohydryna	kg	539,6	Epichlorohydrin {RER} production from allyl chloride Cut-off, S
Izopropanol	kg	12,8	Isopropanol {RER} production Cut-off, S
Fenol	kg	726,00	Phenol {RER} production Cut-off, S
Formalina	kg	126,30	Formaldehyde {RER} oxidation of methanol Cut-off, S
Toulen	kg	7,30	Toluene, liquid {RER} production Cut-off, S
Azot	kg	34	Nitrogen, liquid {RER} market for Cut-off, S
MEK	kg	88,1	Methyl ethyl ketone {RER} market for methyl ethyl ketone Cut-off, S
Zużycie mediów	Jednostka	Dane wejściowe	Źródło
Energia elektryczna	kWh	881,11	Electricity, high voltage {PL} market for Cut-off, S
Gaz	GJ	69,18	Heat, district or industrial, natural gas {HR} heat and power co-generation, natural gas, conventional power plant, 100MW electrical Cut-off, S
Azot	Nm ³	14,48	Nitrogen, liquid {RER} market for Cut-off, S
Ścieki	m ³	1,92	DEFRA 2021 - Water treatment
Transport	Jednostka	Dane wejściowe	Źródło
Transport morski – statki, łodzie, barki i promy	tkm	10772,93	Transport, freight, inland waterways, barge {RER} market for transport, freight, inland waterways, barge Cut-off, S
Transport lądowy – ciężarówki i pojazdy ciężarowe	tkm	857,23	Transport, freight, lorry 7.5-16 metric ton, euro6 {RER} market for transport, freight, lorry 7.5-16 metric ton, EURO6 Cut-off, S



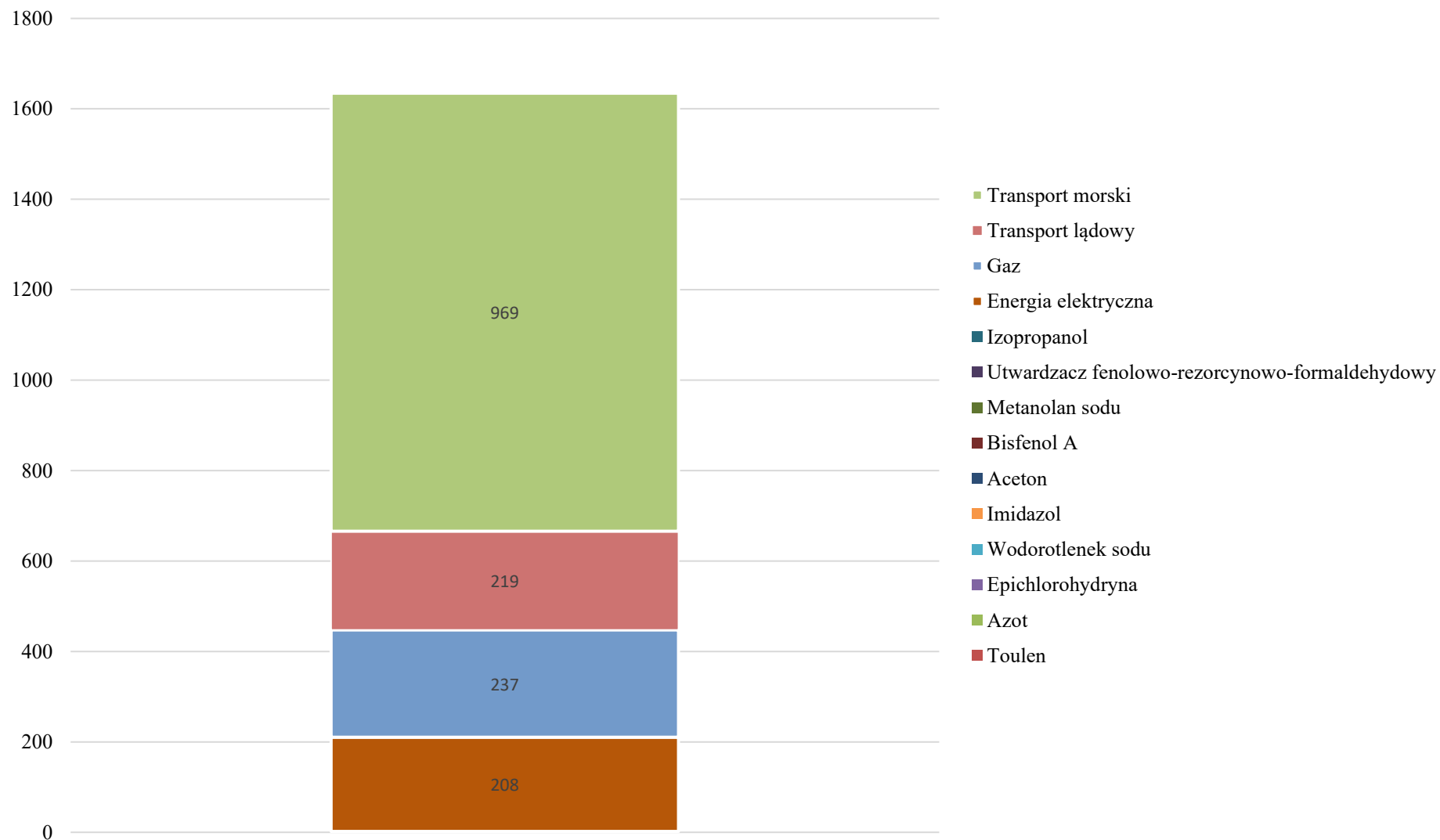
Rysunek 86. Recipe 2016 Midpoint (H) żywicy A - porównawcza ocena wpływu żywicy A na środowisko od kołyski do grobu.



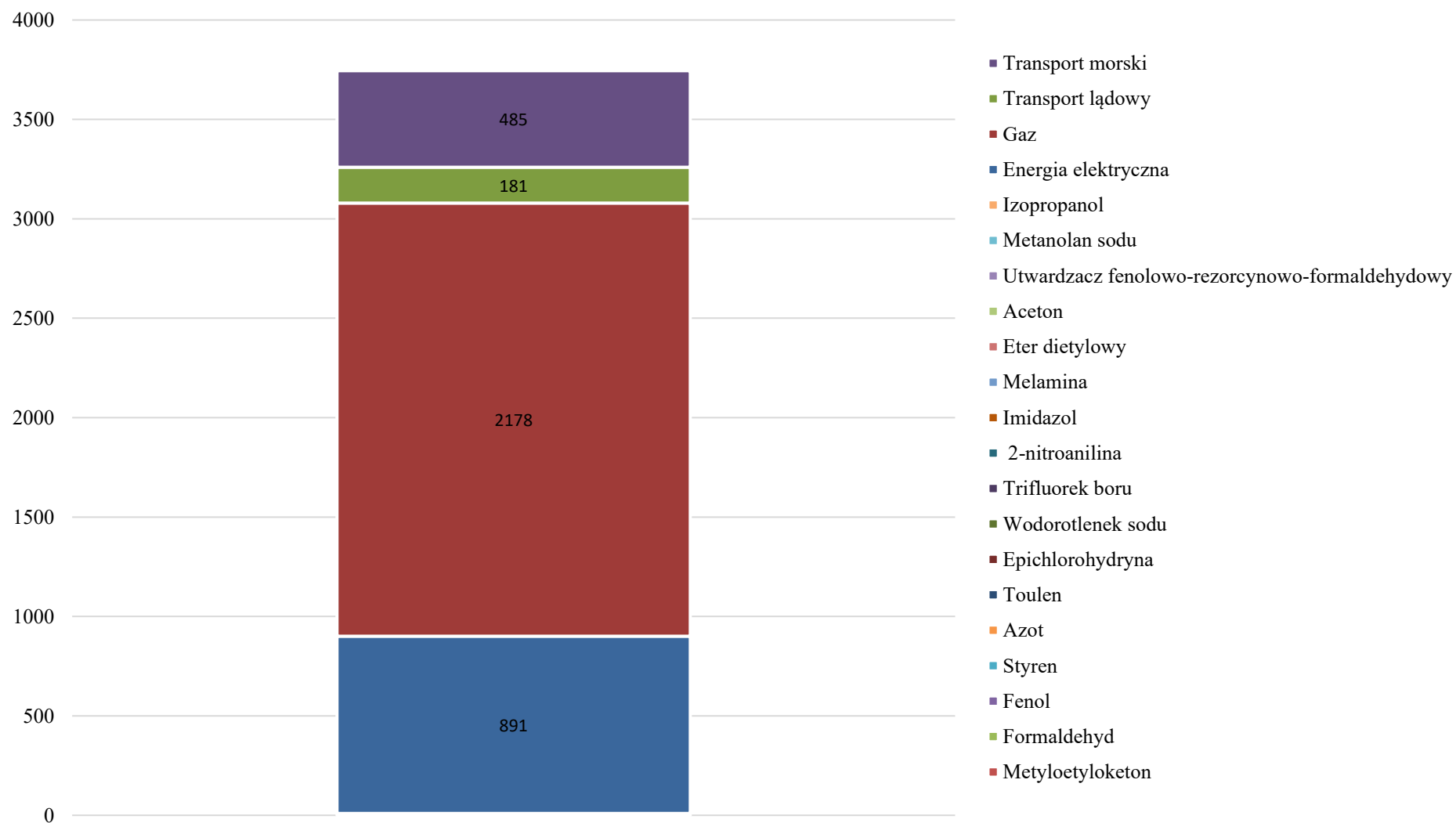
Rysunek 87. Recipe 2016 Midpoint (H) żywicy B - porównawcza ocena wpływu żywicy A na środowisko od kołyski do grobu.



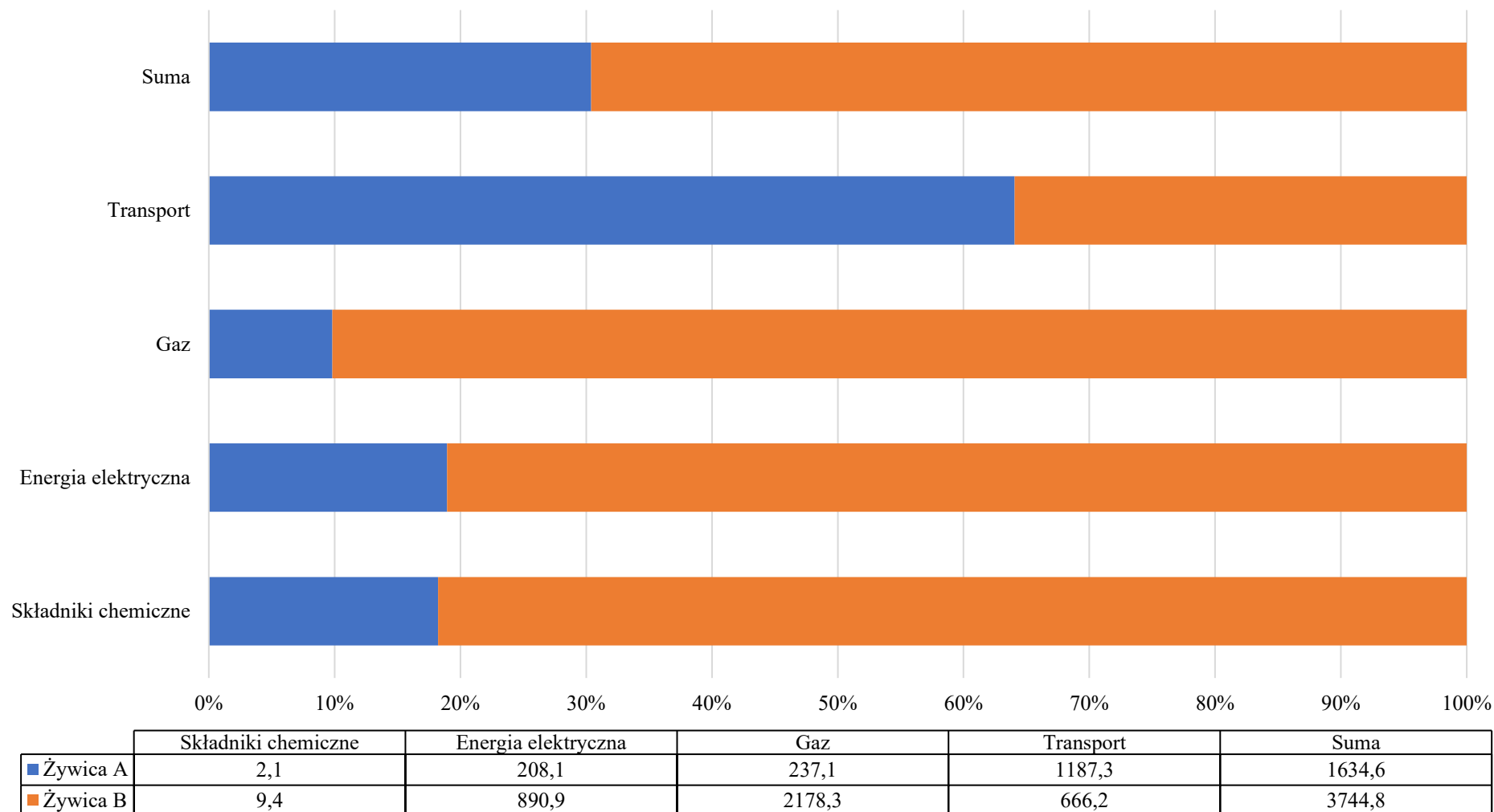
Rysunek 88. Porównanie wpływu na środowisko obu badanych żywic pod kątem ich dominacji we wszystkich kategoriach oddziaływania dostępnych w metodzie ReCiPe 2016 Midpoint (H).



Rysunek 89. Określenie śladu węglowego żywicy A, IPCC GWP 100 kg CO₂ eq.



Rysunek 90. Określenie śladu węglowego żywicy B, IPCC GWP 100 kg CO₂ eq.



Rysunek 91. Porównanie żywicy A i żywicy B po normalizacji uzyskanych wyników śladu węglowego w kg CO₂.

Dodatkowo zdecydowano się wykonać analizę wrażliwości (Key Issue Analysis, KIA) z wykorzystaniem czterech scenariuszy (10%, 5%, -5% i -10%), aby uchwycić pełne spektrum korelacji między parametrami wejściowymi. Analiza wrażliwości wyników LCA oparta na zmienności wartości wejściowych jest kluczowa dla interpretacji wyników. Pozwala ona na wykorzystanie danych dotyczących wrażliwości do proponowania ulepszeń w produktach i procesach oraz pomaga zidentyfikować, które niepewności wejściowe mają największy wpływ na rezultaty końcowe [158, 159].

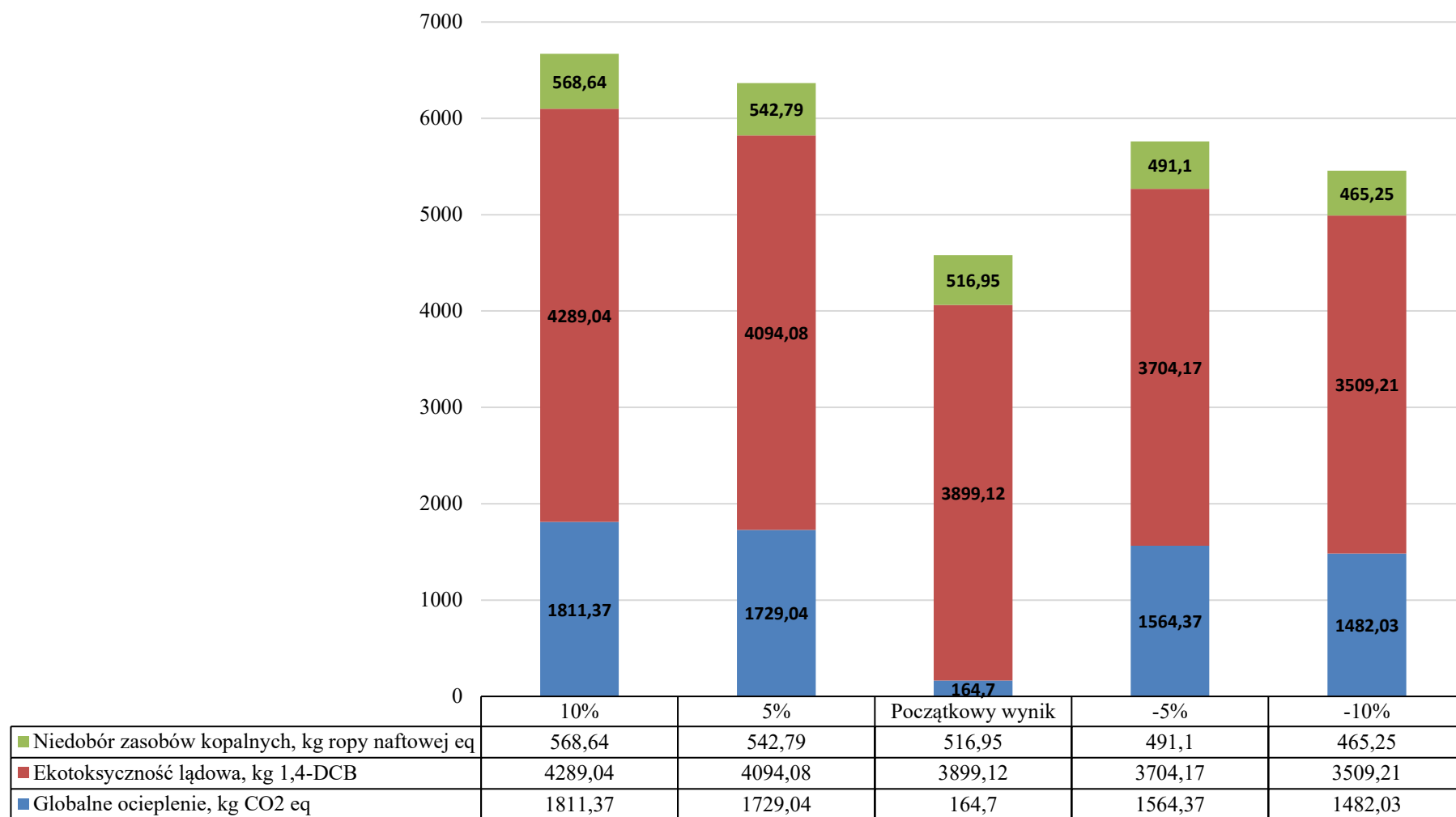
Rozważono cztery scenariusze analizy wrażliwości, aby określić, jak oszacowania cyklu życia w scenariuszu bazowym zmieniłyby się przy różnych założeniach dotyczących kluczowych parametrów. Wybrano trzy kategorie - globalne ocieplenie, ekotoksyczność lądowa i zasoby kopalne - w celu oceny ich wpływu na zużycie energii elektrycznej, ciepła oraz transport.

Takie podejście umożliwia interpretację skutków zmian parametrów w określonych granicach i ocenia, w jaki sposób różnice te wpływają na ostateczny wynik. Tabele 30-31 przedstawiają wyniki uzyskane z analizy wrażliwości dla ww. scenariuszy. Z kolei na rysunkach 92-93 graficznie przedstawiono sumę kategorii wpływu dla każdego ze scenariuszy.

Analizując tabele 30-31 oraz Rysunki 92-93, można zauważyć, że poszczególne scenariusze wpływają na ostateczne wyniki oceny cyklu życia. W przypadku żywicy A globalne ocieplenie jest silnie związane z transportem. Scenariusz 1 (-10%) wykazuje, że ograniczenie transportu mogłoby prowadzić do niższych wartości wpływu. Podobny trend obserwuje się w kategoriach ekotoksyczności lądowej oraz niedoboru zasobów kopalnych. W przypadku żywicy B sytuacja wygląda nieco inaczej. Analiza podkreśla znaczny wpływ zużycia energii elektrycznej, ciepła oraz transportu na trzy analizowane kategorie wpływu. Warto rozważyć przejście na transport lądowy lub wykorzystanie elektrycznych ciężarówek, a także zamianę międzynarodowego dystrybutora na lokalnego. W przypadku wysokiego zużycia energii elektrycznej i gazu ziemnego korzystne mogłoby być przejście na odnawialne źródła energii, takie jak panele słoneczne, turbiny wiatrowe czy biopaliwa.

Tabela 30. Wyniki analizy wrażliwości (Key Issue Analysis, KIA) dla żywicy A.

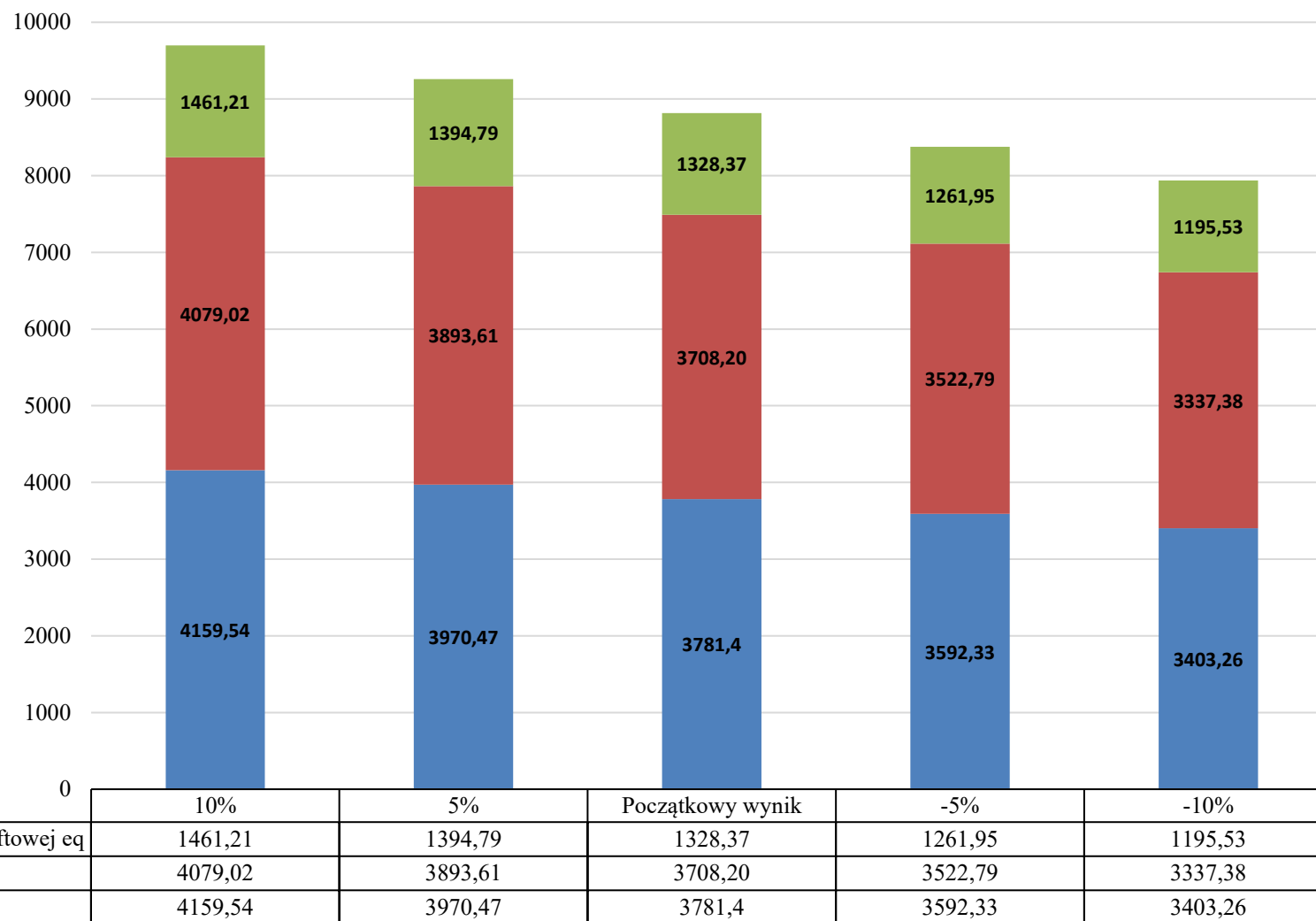
Scenariusz	Elektryczność	Ciepło	Transport (lądowy)	Transport (morski)
10%	231,12	263,64	241,81	1072,48
5%	220,61	251,65	230,82	1023,73
Globalne ocieplenie	210,11	239,67	219,83	974,98
-5%	199,60	227,69	208,84	926,23
-10%	189,10	215,70	197,84	877,48
10%	165,23	49,56	2618,05	1456,18
5%	157,72	47,30	2499,05	1389,99
Ekotoksyczność ć dla środ. lądowego	150,21	45,05	2380,04	1323,80
-5%	142,70	42,80	2261,04	1257,61
-10%	135,19	40,55	2142,04	1191,42
10%	57,75	106,53	83,06	319,60
5%	55,13	101,69	79,28	305,07
Niedobór zasobów kopalnych	52,50	96,85	75,51	290,55
-5%	49,88	92,00	71,73	276,02
-10%	47,25	87,16	67,96	261,49



Rysunek 92. Wyniki analizy wrażliwości dla żywicy A.

Tabela 31. Wyniki analizy wrażliwości (Key Issue Analysis, KIA) dla żywicy B.

Scenariusz	Elektryczność	Ciepło	Transport (lądowy)	Transport (morski)
10%	989,49	2422,18	200,73	536,65
5%	944,51	2312,08	191,61	512,26
Globalne ocieplenie	899,54	2201,99	182,48	487,86
-5%	854,56	2091,89	173,36	463,47
-10%	809,58	1981,79	164,23	439,08
10%	707,42	455,31	2173,28	728,65
5%	675,26	434,62	2074,50	695,53
Ekotoksyczność dla środowiska lądowego	643,11	413,92	1975,71	662,41
-5%	610,95	393,22	1876,93	629,29
-10%	578,80	372,53	1778,14	596,17
10%	247,26	978,76	68,95	159,92
5%	236,02	934,27	65,81	152,65
Niedobór zasobów kopalnych	224,78	889,78	62,68	145,39
-5%	213,55	845,29	59,55	138,12
-10%	202,31	800,80	56,41	130,85



Rysunek 93. Wyniki analizy wrażliwości dla żywicy B.

Ocena cyklu życia wykonana w ramach tych badań dostarcza istotnych informacji na temat wpływu ekologicznego, jaki wywierają dwa testowane rodzaje żywic, żywica A i żywica B, zaprojektowane specjalnie do zastosowania w warunkach kriogenicznych i będące w fazie wprowadzania na rynek.

Po przeprowadzeniu analizy LCA wyraźnie widać, że żywica B, oparta na bromowanym bisfenolu, ma bardziej negatywny wpływ na środowisko. Wartości w kategoriach takich jak składniki chemiczne, energia elektryczna i ciepło są wyższe odpowiednio o 22,34%, 23,36% i 89,11% w porównaniu z żywicą A. Jedynie transport zanotował niższy poziom emisji. W przypadku żywicy A, na bazie bisfenolu A, głównym źródłem emisji CO₂ jest transport, głównie morski. Dla żywicy B znaczący poziom emisji CO₂ pochodzi z kategorii ciepła, co wskazuje na konieczność rozważenia działań mających na celu redukcję w tym obszarze. Z analizy wynika, że kategorie wpływu środowiskowego oraz ślad węglowy nie były w istotny sposób zależne od składników chemicznych. Konieczne jest również rozważenie zmiany źródła energii na bardziej przyjazne dla środowiska, ponieważ istnieje realny potencjał do obniżenia wartości emisji związanych z tym czynnikiem. W zakresie transportu sugeruje się zmianę dostawcy surowców w celu zminimalizowania transportu morskiego, warto rozważyć współpracę z lokalnymi producentami. W przypadku transportu lądowego możliwe jest poszukiwanie firmy transportowej korzystającej z elektrycznych ciężarówek, co przyczyni się do zmniejszenia emisji i przyniesie korzyści dla środowiska. Uzyskanie dodatkowych danych dotyczących procesu produkcji wymienionych materiałów do specyficznych zastosowań w przyszłości umożliwi rozszerzenie/uzupełnienie przedstawionych analiz. Zwiększenie współpracy z różnymi sektorami przemysłu pozwoli na zebranie większej ilości danych, co pomoże zweryfikować założenia dotyczące skalowalności i poprawić dokładność wyników. Integracja sztucznej inteligencji z analizą LCA może być obiecującym kierunkiem badań w przyszłości. Wzrost technologii Przemysłu 4.0, takich jak przetwarzanie w chmurze i uczenie maszynowe, stwarza nowe możliwości nie tylko w zakresie optymalizacji procesów projektowania i produkcji, ale także w przewidywaniu zależności między składem, strukturą i właściwościami kompozytów. Takie podejście może ułatwić dobór surowców, projektowanie mikrostruktury oraz ocenę trwałości materiałów w różnych warunkach pracy, co w efekcie prowadzi do bardziej przyjaznych środowisku rozwiązań. Kluczowym obszarem przyszłych badań jest integracja zrównoważonych źródeł energii w łańcuchu dostaw i produkcji. Ponadto, badanie biodegradowalnych materiałów i przyjaznych środowisku metod produkcji może przyczynić się do bardziej zrównoważonych praktyk wytwórczych, co przełoży się na bezpośrednią ochronę środowiska naturalnego.

5. Omówienie wyników badań dla wdrożonego wariantu materiałowego

Na podstawie wyników badań, uruchomiono linię produkcyjną dla materiału EP_4_2 w przedsiębiorstwie produkcyjnym IZOERG. Dla materiałów wytworzonych w ten sposób wykonano pakiet badań mechanicznych w temperaturze pokojowej i kriogenicznej. Oznaczono przewodność cieplną oraz właściwości elektryczne. Uzyskane wyniki przeanalizowano i zestawiono z wynikami uzyskanymi dla tego samego materiału kompozytowego wytworzonego w warunkach laboratoryjnych.

5.1 Wyniki badań właściwości mechanicznych

Właściwości mechaniczne kompozytu EP_4_2 wyznaczano na podstawie analizy wyników wytypowanych testów tj: statycznej próby wytrzymałości na rozciąganie, statycznej próby trójpunktowego zginania, oznaczenia modułu Young'a w próbie cyklicznego osiowego obciążania/odciążania, oznaczenia odporności na pękanie i próba udarności metoda Charpe'go. Wszystkie testy prowadzono w temperaturze otoczenia oraz w warunkach kriogenicznych (-196°C). Do badań w obniżonych temperaturach zastosowano komory kriogeniczne oraz oprzyrządowanie umożliwiające prowadzenie testów na próbkach zanurzonych w ciekłym azocie. Wyjątek stanowiły testy udarności, które realizowano na próbkach bezpośrednio po ich schłodzeniu w ciekłym azocie.

Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego

W tabeli 32 zestawiono wyniki badań udarności wykonanych w temperaturze pokojowej oraz w warunkach kriogenicznych. Dla celów porównawczych uwzględniono także dane uzyskane we wcześniejszych analizach dla tego samego kompozytu wielowarstwowego wytworzonego w warunkach laboratoryjnych.

Tabela 32. Średnie wyniki testów udarności dla sześciu konfiguracji próbek w temperaturze pokojowej (RT), w temperaturze -196°C , po 1 i 10 cyklach, oraz po 1 (1D) i 7 (7D) dniach ekspozycji na ciekły azot.

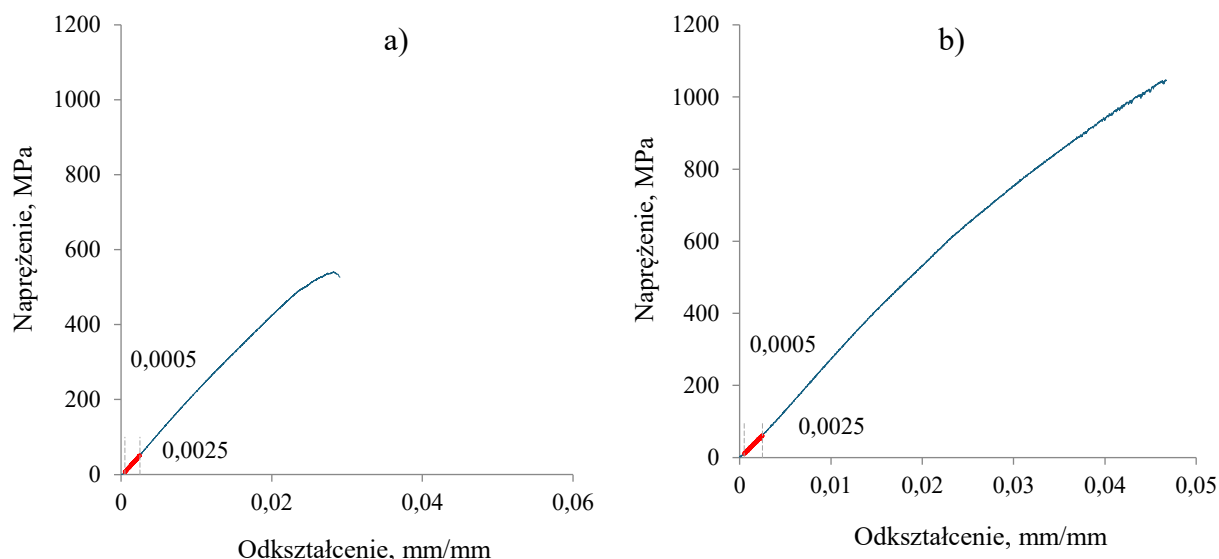
Symbol	Udarność, kJ/m ²	Źródło literaturowe
EP_4_2_RT_ind	171.87	-
EP_4_2_LN_ind	176.54	
EP_4_2_RT_1D	152.24	
EP_4_2_LN_7D	131.42	
EP_4_2_1C	143.98	[132]
EP_4_2_10C	139.58	

Wykonane testy wykazały, że narażenie warstwowych kompozytów na działanie niskich temperatur powoduje jedynie niewielkie zmiany ich uduchałości. W porównaniu z danymi producenta The Gund Company [165], którego materiał (Cryo G-10) osiąga uduchałość Charpy'ego na poziomie 130 kJ/m² w temperaturze pokojowej oraz 148 kJ/m² w temperaturze -196°C, kompozyt EP_4_2_ind charakteryzuje się istotnie lepszymi właściwościami. W temperaturze pokojowej jego uduchałość wynosi 171,87 kJ/m², natomiast w warunkach kriogenicznych (-196°C) wzrasta do 176,54 kJ/m². Oznacza to, że EP_4_2_ind przewyższa materiał referencyjny odpowiednio o około 32% w temperaturze pokojowej oraz o 19% w temperaturze kriogenicznej, co potwierdza jego wysoką odporność uduchałościową również w ekstremalnych warunkach temperaturowych.

Próbki EP_4_2_LN_ind i EP_4_2_RT_ind, wytworzone w warunkach przemysłowych, wykazały wyraźnie wyższą uduchałość (odpowiednio 176,54 kJ/m² i 171,87 kJ/m²) w porównaniu do próbek wytworzonych w warunkach laboratoryjnych. Warianty laboratoryjne, takie jak EP_4_2_1D, EP_4_2_7D, EP_4_2_1C i EP_4_2_10C, charakteryzowały się niższymi wartościami uduchałości, od 131,42 do 152,24 kJ/m², co odpowiada spadkowi o około 11–26% względem próbek przemysłowych. „Różnice te wskazują, że sposób wytwarzania ma istotny wpływ na uduchałość materiału. Wytwarzanie w warunkach przemysłowych pozwoliło uzyskać kompozyty o wyższej uduchałości w porównaniu z ich odpowiednikami laboratoryjnymi. Wynika to z lepszej kontroli procesu technologicznego, w tym dokładniejszego dozowania składników, bardziej jednorodnego rozkładu włókien oraz skuteczniejszego usuwania pęcherzyków gazu podczas procesu wytwarzania. Czynniki te przekładają się na wyższą jakość strukturalną kompozytu i w konsekwencji na jego lepsze właściwości mechaniczne. Porównanie to wyraźnie potwierdza przewagę właściwości mechanicznych materiału wytwarzanego przemysłowo nad jego laboratoryjnym odpowiednikiem, niezależnie od tego, czy badania prowadzono w temperaturze pokojowej, czy w warunkach kriogenicznych.

Statyczna próba 3-punktowego zginania

Rysunek 94 oraz tabela 33 przedstawiają wyniki prób trójpunktowego zginania wykonanych na materiale kompozytowym w temperaturze pokojowej oraz w warunkach kriogenicznych.



Rysunek 94. Krzywe naprężenie–odkształcenie laminatu epoksydowo-szklanego uzyskane podczas prób trójpunktowego zginania, a) temperatura pokojowa, b) temperatura kriogeniczna (LN₂; -196°C).

Tabela 33. Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie oraz moduł sprężystości laminatu kompozytowego w temperaturze pokojowej (RT) oraz w ciekłym azocie (LN₂; -196°C).

Symbol	Moduł sprężystości przy zginaniu; GPa	Wytrzymałość na zginanie; MPa	Źródło
EP_4_2_RT_ind	21.61	571.14	-
EP_4_2_LN_ind	25.21	1050.62	
EP_4_2_RT_1D	22.44	750.36	
EP_4_2_LN_7D	23.29	762.92	[132]
EP_4_2_1C	26.89	817	[133]
EP_4_2_10C	26.77	790	

W oparciu o wyniki zamieszczone na rysunku 94 i w tabeli 33, zawierającej wyniki wcześniejszych badań, można stwierdzić, że próbki wytworzone w warunkach przemysłowych cechują się lepszymi właściwościami mechanicznymi w odniesieniu do materiałów wytworzonych w warunkach laboratoryjnych. W porównaniu do próbki przemysłowej (EP_4_2_LN_ind), wszystkie warianty laboratoryjne wykazują wyraźnie niższą wytrzymałość na zginanie: dla próbki EP_4_2_RT_1D wartość ta była niższa o 28,6%, dla EP_4_2_LN_7D o 27,4%, dla EP_4_2_1C o 22,2%, a dla EP_4_2_10C o 24,8%.

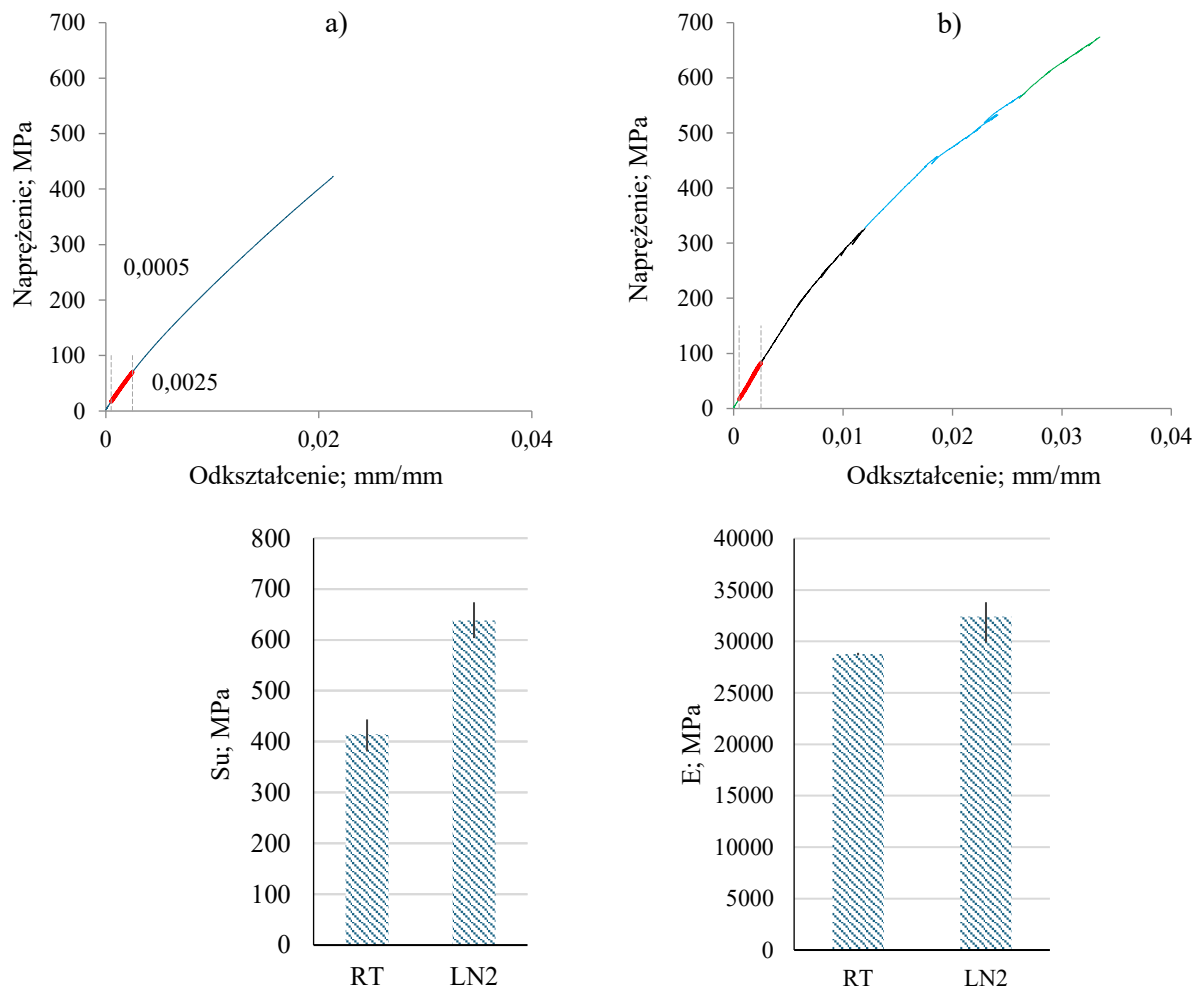
Dla porównania, amerykańska firma The Gund Company [165] podaje, że ich produkt (Cryo G-10) osiąga wytrzymałość na zginanie na poziomie 567 MPa w temperaturze pokojowej oraz 1 076 MPa w temperaturze -196°C. Wartości te są porównywalne z wynikami uzyskanymi w niniejszym badaniu. Z kolei firmy Acculam [166] i Boedeker [167] informują, że ich

materiały osiągają wytrzymałość na zginanie odpowiednio 450 MPa i 520 MPa w warunkach kriogenicznych co stanowi odpowiednio o 57% i 49% niższą wartość w porównaniu do wyniku uzyskanego dla próbki EP_4_2_LN_ind (1050,62 MPa).

Należy jednak zaznaczyć, że metodyka badań w niskich temperaturach różni się, co może wpływać na prawidłową porównywalność publikowanych wyników.

Statyczna próba wytrzymałości na rozciąganie

Na Rysunku 95 przedstawiono przykładowe wykresy rozciągania próbek w temperaturze pokojowej z oznaczonym zakresem charakterystyki odkształcenie-naprężenie uwzględnianym w analizie modułu sprężystości. Zestawienie wyznaczonych wartości S_u oraz modułów E dla temperatury pokojowej i w warunkach kriogenicznych zamieszczono na wykresach przedstawionych na rysunku 91 i w tabeli 34.



Rysunek 95. Krzywe naprężenie–odkształcenie laminatu epoksydowo-szklanego uzyskane podczas statycznej próby wytrzymałości na rozciąganie, a) temperatura pokojowa (RT), b) temperatura kriogeniczna (LN₂).

Tabela 34 Wyniki statycznej próby wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze pokojowej i w warunkach kriogenicznych.

Badanie	Wymagana minimalna wartość	Wynik
Wytrzymałość na rozciąganie (próbka w kształcie „dog-bone”) w RT	300 MPa	444.23 MPa
Wytrzymałość na rozciąganie (próbka w kształcie „dog-bone”) w LN		638.35 MPa
Moduł Younga w RT	25 GPa	28,87 GPa
Moduł Younga w LN		32.47 GPa

Wykonane badania mechaniczne wykazały, że materiał EP_4_2, wytworzony w warunkach przemysłowych, charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi zarówno w temperaturze pokojowej, jak i kriogenicznej. W temperaturze pokojowej (RT) wytrzymałość na rozciąganie wyniosła 444,23 MPa, co znacząco przekracza wymaganą minimalną wartość wynoszącą 300 MPa (Tab. 34). Świadczy to o wysokiej odporności materiału na działanie sił rozciągających w typowych warunkach eksploatacyjnych.

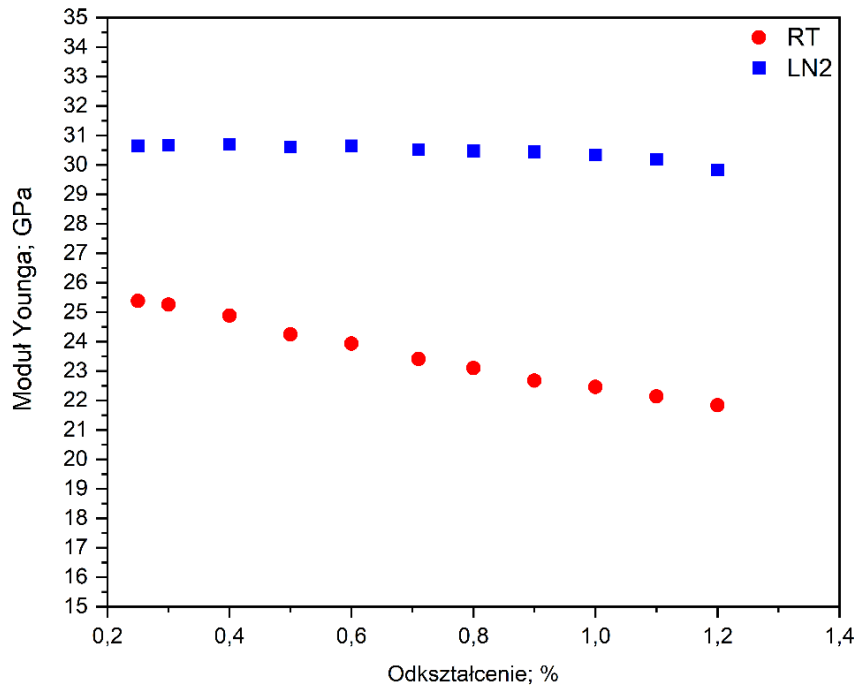
W temperaturze kriogenicznej (-196°C , ciekły azot, LN_2) wytrzymałość na rozciąganie wzrosła do 638,35 MPa, co oznacza przyrost o około 43,7% względem wartości uzyskanej w temperaturze pokojowej. Tak znaczący wzrost potwierdza pozytywny wpływ niskiej temperatury na strukturę materiału, sprzyjający zwiększeniu jego odporności mechanicznej.

Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku modułu Younga. W temperaturze pokojowej jego wartość wyniosła 28,87 GPa i również przekroczyła wymaganą minimalną wartość wynoszącą 25 GPa (Tab. 34). W warunkach kriogenicznych moduł wzrósł do 32,47 GPa, co odpowiada wzrostowi o około 12,5% względem wartości w RT. Zwiększenie sztywności materiału wskazuje na mniejszą podatność na odkształcenia sprężyste w niskich temperaturach, co jest szczególnie pożądane w zastosowaniach inżynierskich związanych z obciążeniami kriogenicznymi.

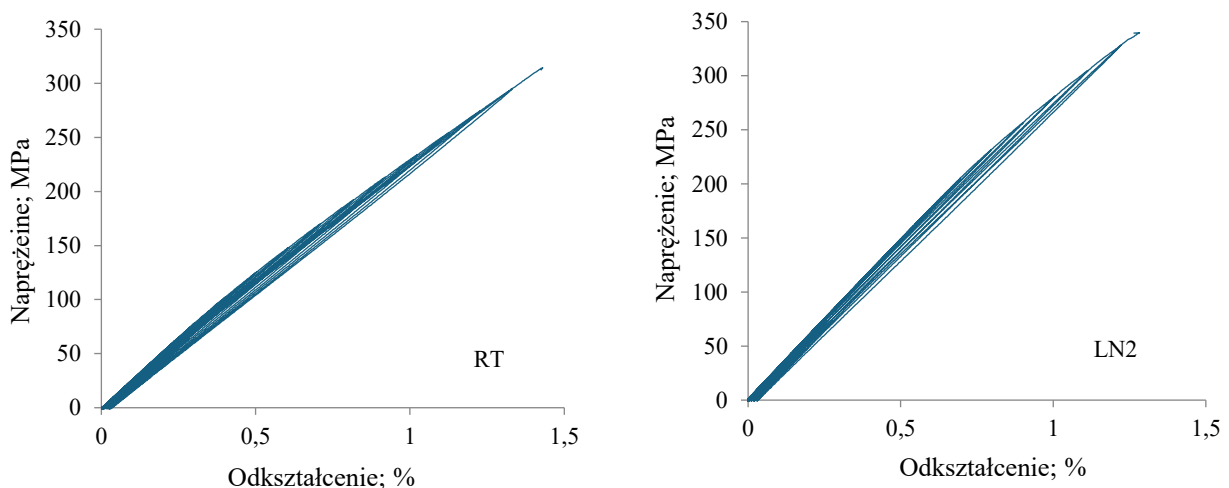
Uzyskane wyniki potwierdzają, że kompozyt EP_4_2 spełnia nie tylko wymagania mechaniczne, ale także wykazuje istotną poprawę zarówno wytrzymałości, jak i sztywności w środowisku kriogenicznym. Takie właściwości czynią go obiecującym materiałem dla zastosowań w warunkach ekstremalnie niskich temperatur, m.in. w przemyśle kosmicznym, kriogenice technicznej czy energetyce wysokotemperaturowej.

Dynamiczne próby rozciągania zarówno w temperaturze pokojowej i jak w warunkach kriogenicznych (-196°C)

Rysunek 96 ilustruje degradację materiałów, wyrażoną jako spadek modułu Younga, w miarę wzrostu przyłożonego odkształcenia w temperaturze pokojowej (RT) i kriogenicznej (-196°C).



Rysunek 96. Spadek modułu Younga materiału EP_4_2 wraz ze wzrostem przyłożonego odkształcenia. LN2 – warunki kriogeniczne; -196°C, RT – temperatura pokojowa.



Rysunek 97. Porównanie krzywych napężenie–odkształcenie dla cykli obciążania odciążania.

Tabela 35. Moduł Younga laminatów kompozytowych przy odkształceniu 1,1%, zmierzony w temperaturze pokojowej (RT) oraz w -196°C , w porównaniu z danymi literaturowymi dla podobnych materiałów.

Symbol	E_i at RT; GPa	$E_{1.1\%}$ at RT; GPa	ΔE at RT; %	E_i at -196°C ; GPa	$E_{1.1\%}$ at -196°C ; GPa	ΔE at -196°C ; %
EP_4_2_ind	26,12	25,51	2,39	30,64	29,82	2,75
EP_4_2	24,24	22,94	5,36	29,85	28,70	3,85
EP_AD_1	26,58	25,18	5,27	30,09	26,80	10,93
EP_AD_2	27,85	27,19	2,37	30,23	27,4	9,36

Analiza wykresów, dane literaturowe oraz wcześniejsze wyniki badań jednoznacznie wskazują, że warunki kriogeniczne w połączeniu z odpowiednio zoptymalizowanym procesem technologicznym prowadzonym na skalę przemysłową wywierają istotny wpływ na właściwości użytkowe opracowanego materiału. Wykonane eksperymenty potwierdziły zjawisko często opisywane w literaturze naukowej, zgodnie z którym niskie temperatury znacząco zwiększają sztywność kompozytów. Z analizy wyników zawartych w tabeli 35 wynika jasno, że wszystkie badane próbki kompozytowe wykazują wyższą sztywność w temperaturze -196°C niż w temperaturze pokojowej, zarówno w odniesieniu do początkowego modułu sprężystości E_i , jak i modułu przy odkształceniu 1,1%. Jest to zgodne z typowym zachowaniem materiałów polimerowych w warunkach kriogenicznych.

Kompozyt EP_4_2 wytwarzany w warunkach przemysłowych wykazuje jedynie nieznaczny wzrost względnego spadku sztywności w niskiej temperaturze, z 2,39% do 2,75%. Oznacza to, że jego odporność na obciążenia w ekstremalnych warunkach temperaturowych pozostaje na bardzo dobrym poziomie. Co istotne, materiał wytworzony metodą przemysłową wypada korzystniej niż jego odpowiednik wykonany w warunkach laboratoryjnych, szczególnie pod względem mniejszej utraty sztywności. Uzyskane wyniki sugerują, że przemysłowy proces wytwarzania pozwala na otrzymanie bardziej stabilnego i przewidywalnego materiału do zastosowań w środowiskach o ekstremalnie niskiej temperaturze.

Kompozyt EP_4_2_ind wykazuje lepsze właściwości w porównaniu z nowo opracowanymi materiałami EP_AD_1 i EP_AD_2, które dotychczas zostały wytworzone jedynie w skali laboratoryjnej i są obecnie przygotowywane do produkcji przemysłowej.

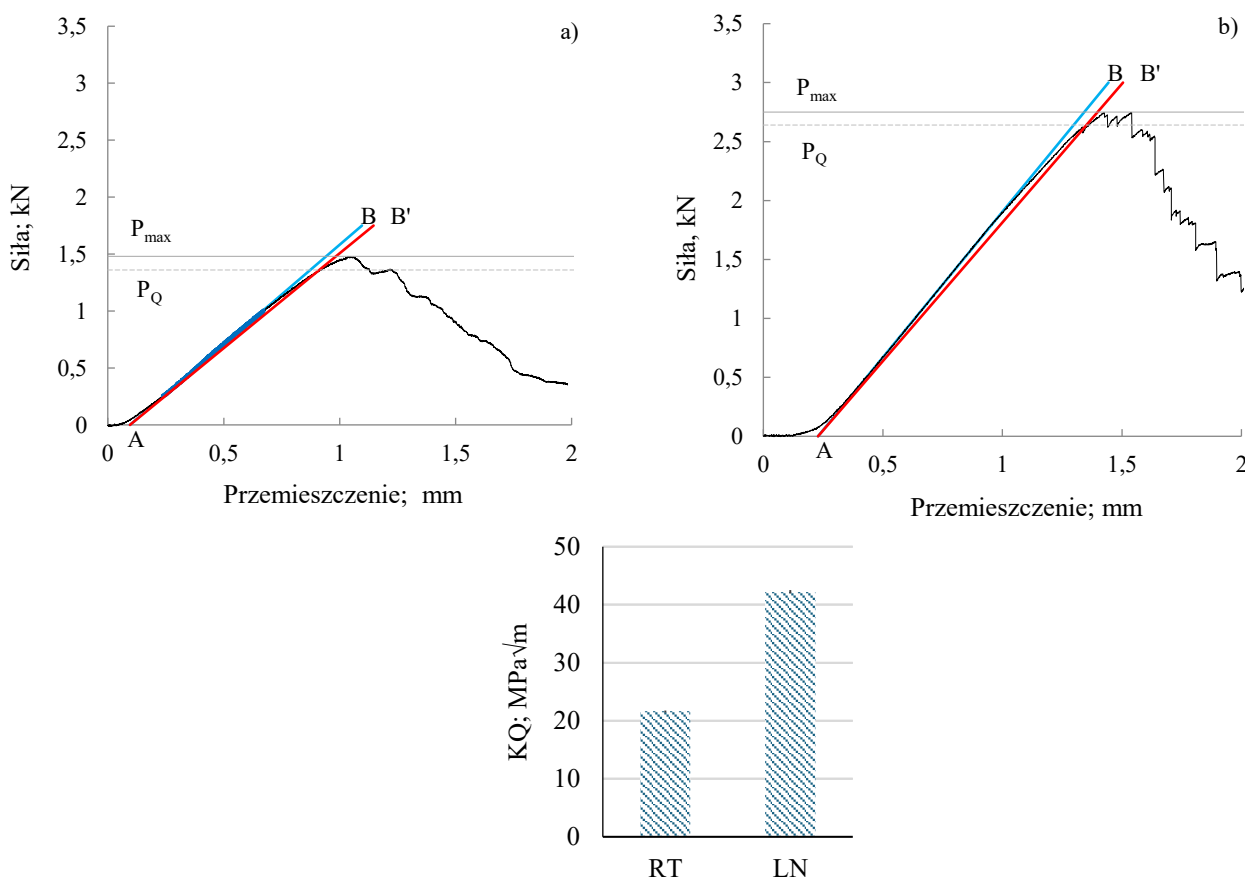
Choć nowe kompozycje EP_AD cechują się nieco wyższym początkowym modułem sprężystości, to już przy odkształceniu 1,1% ich sztywność jest zauważalnie niższa w porównaniu do EP_4_2_ind. Kompozyt EP_4_2_ind osiąga wartość modułu przy 1,1% odkształcenia na poziomie 29,82 GPa, co stanowi o 11,3% więcej niż w przypadku EP_AD_1 oraz o 8,8% więcej niż dla EP_AD_2.

Oznacza to, że EP_4_2_ind wykazuje większą odporność na utratę sztywności pod wpływem obciążenia. Co więcej, jego degradacja sztywności wynosi zaledwie 2,75%, podczas gdy w przypadku EP_AD_1 i EP_AD_2 wartości te sięgają odpowiednio 10,93% i 9,36%. Innymi słowy, materiał wytworzony w warunkach przemysłowych wypada pod tym względem o ponad 70% lepiej niż „najlepsze” wersje laboratoryjne.

Wyniki te wyraźnie wskazują, że przemysłowy proces wytwarzania korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne kompozytów, czyniąc je bardziej stabilnymi i niezawodnymi w warunkach ekstremalnie niskiej temperatury. Na podstawie tych danych należy założyć, że planowane do wdrożenia materiały EP_AD_1 i EP_AD_2 będą się również odznaczać znaczącym wzrostem właściwości użytkowych, co uplasuje je wysoko na rynku branżowym.

Odporność na pękanie

Rysunek 98 oraz tabele 36 i 37 przedstawiają wyniki pomiarów odporności na pękanie badanego materiału kompozytowego w temperaturze pokojowej oraz w warunkach kriogenicznych.



Rysunek 98. Krzywe siła-rozwartość szczeliny (COD) zarejestrowane podczas wyznaczania krytycznego współczynnika intensywności naprężeń (K_{IC}) dla próbki EP_4_2.

Tabela 36. Wyniki badań odporności na pękanie w zakresie liniowo-sprężystym, przeprowadzonych w temperaturze pokojowej.

EP 4 2	P _Q , kN	K _Q , MPa*m ^{0,5}	P _{max} , kN	P _{max} /P _Q
1	1,41	21,76	1,53	1,09
2	1,36	21,42	1,47	1,08
3	1,38	21,73	1,51	1,09
średnia	1,38	21,64	1,50	1,09

Tabela 37. Wyniki badań odporności na pękanie w zakresie liniowo-sprężystym, przeprowadzonych w LN₂.

EP 4 2	P _Q , kN	K _Q , MPa*m ^{0,5}	P _{max} , kN	P _{max} /P _Q
1	2,71	42,53	2,92	1,08
2	2,64	41,98	2,74	1,04
3	2,67	42,06	2,70	1,01
Średnia	2,67	42,19	2,79	1,04

Wyższe wartości właściwości mechanicznych w warunkach kriogenicznych dotyczyły także odporności na pękanie badanego laminatu. Zakładając kruchy charakter pękania, do analizy jego właściwości w zakresie mechaniki pękania zastosowano odporność na pękanie w płaskim stanie odkształcenia (*ang.* plane-strain fracture toughness).

Biorąc pod uwagę niespełnienie warunku dot. grubości laminatu, porównanie wykonano na bazie warunkowej odporności na pękanie K_Q.

Podobnie jak w przypadkach innych właściwości mechanicznych, tak i odporność na pękanie badanego kompozytu znacznie wzrasta w warunkach kriogenicznych. Wzrost średniej wartości K_Q sięgnął 95%. Ze względu na zastosowanie w analizie conditional value of K_{IC}, trudno jest odnosić uzyskane wyniki badań do wyników uzyskiwanych w badaniach innych autorów. Można jednak zauważyć, że obserwowany w badaniach prawie dwukrotny wzrost wartości K_Q odpowiada wynikom badań opisanych między innymi w pracy [160]. W badaniach prowadzonych na próbkach typu SENB, względna różnica odporności na pękanie wyrażonej całką J wyniosła od 140 do 240 % w zależności od grubości próbek. Przeliczając wartości całki J_C na K_{IC} dla grubości próbek 6.25 mm (zblizonych wymiarowo do badanego kompozytu) zgodnie z zależnością:

$$K_{IC} = \left[\frac{EJ_{IC}}{(1-\nu^2)} \right]^{1/2}$$

, uzyskujemy wartości K_{IC} przedstawione w tabeli 38.

Tabela 38. Porównanie wyników badań do wyników uzyskiwanych w badaniach innych autorów.

[160]	J _{IC} , kJ/m ²	ν	E, GPa	K _{IC} , MPa√m
Temperatura pokojowa	13,8	0,32	21,07	18
Warunki kriogeniczne	47,4	0,34	28,47	39
Różnica			ΔK _{IC}	117%
$\Delta K_{IC} = \frac{K_{IC(77K)} - K_{IC(295K)}}{K_{IC(295K)}} \cdot 100\%$				

Porównanie wartości K_{IC} i ΔK_{IC} z tabeli 38 oraz K_Q i ΔK_Q z tabeli 36 i 37 wskazuje na podobne charakter odporności na pękanie obydwu materiałów i podobny wpływ oddziaływania obniżonej temperatury.

Zaobserwowany w badaniach efekt wzrostu właściwości mechanicznych w warunkach kriogenicznych potwierdza wyniki innych prac dotyczących kompozytów GFRP, omówionych między innymi w przeglądowej publikacji [161]. Wykazano w niej, że wzrost globalnej wytrzymałości laminatów quasi-izotropowych, w których odporność kontrolowana jest przez tryb odkształcenia zdominowany przez włókna, wynika z całkowitego wyeliminowania odkształceń plastycznych matrycy na skutek jej zeszklenia. Zjawisko to zachodzi, ponieważ temperatura badań była znacznie niższa od temperatury zeszklenia matrycy. W efekcie odkształcenia zostają znacznie ograniczone, a jedynym mechanizmem niszczenia matrycy są mikropęknięcia. Wzrost wytrzymałości należy jednak interpretować globalnie, z pominięciem mikropęknięć matrycy. Dodatkowy mechanizm odpowiedzialny za wzrost wytrzymałości omówiono w pracy [162]. Inicjacja licznych mikropęknięć wpływa korzystnie na uwalnianie energii mechanicznej wewnątrz materiału, tym samym podnosząc zdolność pochłaniania energii w porównaniu z przebiegiem pękania w temperaturze otoczenia. Ponadto mikropęknięcia i delaminacja w środowiskach kriogenicznych ułatwiają inne kierunki propagacji pęknięć.

Brak odkształceń plastycznych i zwiększona kruchość matrycy w warunkach kriogenicznych sugerowałyby wyraźniejsze obniżenie udarności, niż wynikało to z badań. Jednak w pewnym zakresie mogą temu przeciwdziałać skurcze w żywicy epoksydowej, które wzmacniają wiązanie międzyfazowe włókna/matryce i dodatkowo napinają włókna [163, 164].

Tabela 39 zawiera dodatkowe, uzupełniające badania mechaniczne wykonane w zakładzie IZOERG, które mają na celu uzyskanie pełniejszego obrazu właściwości użytkowych kompozytu EP_4_2 w temperaturze pokojowej.

Tabela 39. Dodatkowe uzupełniające badania mechaniczne kompozytu EP_4_2_ind.

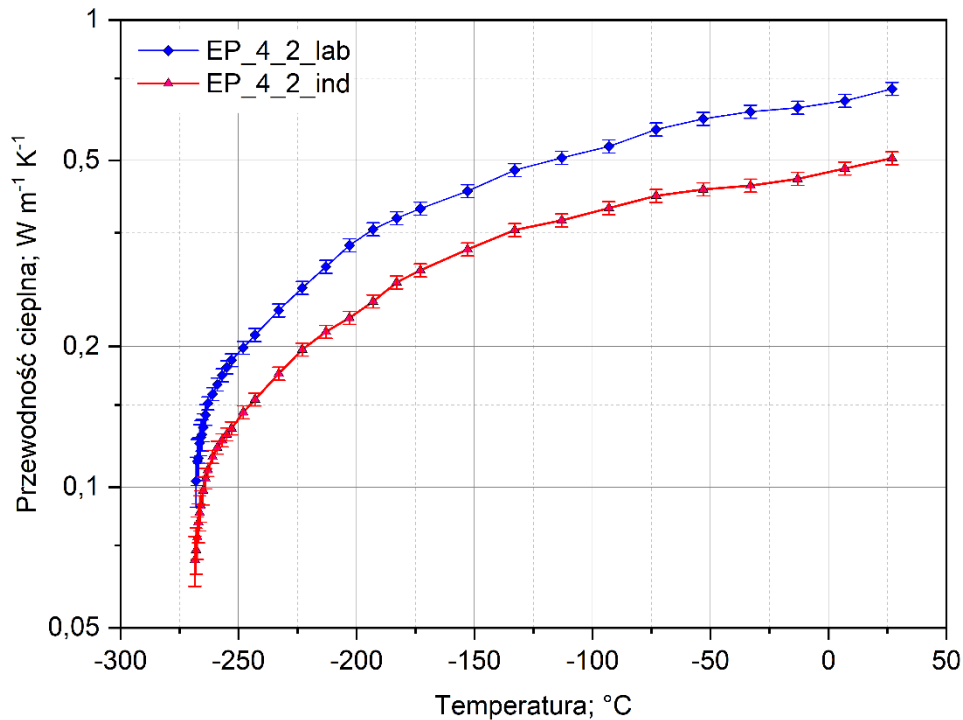
Badanie	Wymagana minimalna wartość	Wynik
Wytrzymałość na rozciąganie (próbka w kształcie „psiej kości”)	300 MPa	490 MPa
Moduł Younga	25 GPa	28,87 GPa
Wytrzymałość na ściskanie prostopadle do warstw	350 MPa	593 MPa
Wytrzymałość na ściskanie równoległe do warstw		437 MPa
Wytrzymałość na ścinanie	30 MPa	53,5 MPa
Absorpcja wody	≤20 mg	10 mg

Analiza wymagań dotyczących właściwości mechanicznych, określonych przez firmę IZOERG, wskazuje, że materiał EP_4_2 w warunkach temperatury pokojowej w pełni spełnia wszystkie kryteria zawarte w normie IEC-893: „Specyfikacja dotycząca przemysłowych sztywnych laminatów na bazie żywic termoutwardzalnych do zastosowań elektrycznych – Część 1: Definicje, oznaczenia i wymagania ogólne.”. W porównaniu z danymi dostępnymi w literaturze naukowej, EP_4_2 wykazuje również dobre właściwości mechaniczne. Kumarasamy [168] badał właściwości wytrzymałościowe kompozytów zbrojonych włóknem szklanym (GFRP) zarówno w temperaturze pokojowej, jak i kriogenicznej. W temperaturze pokojowej wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł Younga wynosiły odpowiednio 275 MPa i 8 GPa. W warunkach kriogenicznych wytrzymałość na rozciąganie wzrosła do 315 MPa. Dodatkowo, firma Boedeker [166] podaje, że ich laminat G-10 charakteryzuje się wytrzymałością na rozciąganie równą 310 MPa w temperaturze pokojowej oraz wytrzymałością na ściskanie wynoszącą 450 MPa (mierzoną prostopadle do płaszczyzny laminatu). Potwierdza to możliwość jego zastosowania w wymagających konstrukcjach inżynierskich.

5.2. Wyniki badań właściwości termicznych materiałów kompozytowych

Przewodność cieplna

Rysunek 99 przedstawia wyniki pomiarów przewodności cieplnej tego samego typu materiału kompozytowego, wytworzonego w dwóch różnych warunkach: w skali laboratoryjnej (EP_4_2_lab) oraz przemysłowej (EP_4_2_ind), w zakresie temperatur od –278°C do 27°C. Przewodność cieplna obu wielowarstwowych kompozytów stopniowo wzrastała w całym badanym zakresie temperatury.



Rysunek 99. Przewodność cieplna laminatów epoksydowych w zakresie od -278°C do 27°C .

Analizując wykres można zauważyć, że przewodność cieplna rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Zasadniczo, im niższa przewodność cieplna, tym lepiej, oznacza to, że materiał przewodzi mniej energii cieplnej. Przewodność cieplna jest właściwością materiału i nie zależy od jego grubości, dwie próbki o różnej grubości, ale wykonane z tego samego materiału, będą miały tę samą wartość współczynnika λ . Niska przewodność cieplna jest pożądana w materiałach stosowanych jako izolatory, natomiast wysoka przewodność cieplna jest korzystna w systemach magazynowania energii cieplnej i pomaga zmniejszyć naprężenia mechaniczne wynikające ze zmian temperatury.

Porównując dwa sposoby produkcji, kompozyt wytworzony w warunkach przemysłowych wykazuje niższą przewodność cieplną. Jest to zgodne z jego docelowym zastosowaniem jako izolatora termicznego, gdzie ograniczony przepływ ciepła jest cechą pożądaną. W temperaturze pokojowej przewodność cieplna kompozytu EP_4_2_ind wynosiła $0,50 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})$, podczas gdy próbka wykonana w warunkach laboratoryjnych miała wartość wyższą o 46%. W temperaturze kriogenicznej materiał przemysłowy osiągnął przewodność na poziomie $0,07 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})$, a wersja laboratoryjna miała wartość wyższą o 57%.

Wyniki te sugerują, że proces przemysłowy może wprowadzać większą zmienność materiałową, np. różnice w warunkach utwardzania, ciśnieniu czy rozkładzie temperatury, co w konsekwencji może prowadzić do obniżenia przewodności cieplnej.

5.3. Wyniki badań właściwości elektrycznych

Analizując dane z tabeli 40 oraz odpowiednie normy (IEC 243-1, IEC 62631-3-1 i IEC 250), można stwierdzić, że kompozyt EP_4_2_ind spełnia wymagania norm. W przypadku wytrzymałości elektrycznej wymagano, aby materiał wykazywał wartość co najmniej 13,0 kV/mm. Kompozyt EP_4_2_ind osiąga dokładnie 13,0 kV/mm, co oznacza spełnienie tego kryterium. Natomiast w odniesieniu do rezystancji izolacji po zanurzeniu w wodzie, materiał również przekracza wymagane minimum. Norma określa wartość graniczną jako $\geq 5 \times 10^4 \text{ M}\Omega$, natomiast EP_4_2_ind osiąga wartość $5 \times 10^4 \text{ M}\Omega$, a więc dokładnie na wymaganym poziomie, co oznacza, że materiał spełnia również to kryterium normatywne.

Tabela 40 Elektryczne właściwości materiału kompozytowego EP_4_2_ind.

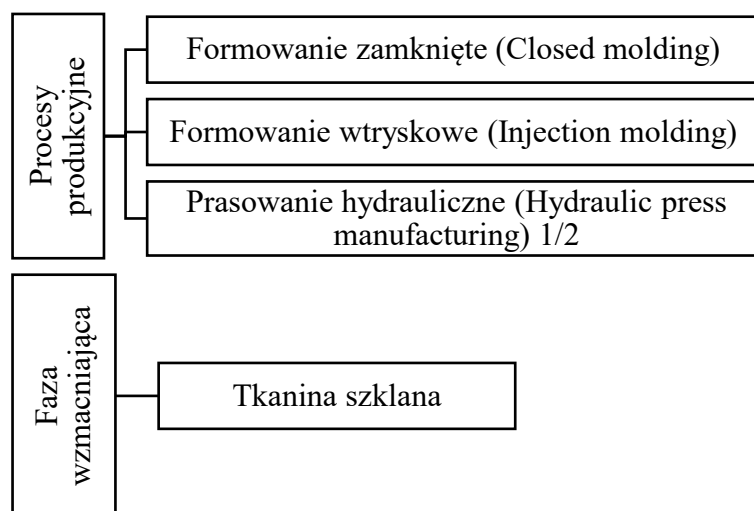
Material	Wytrzymałość elektryczna; kV/mm	Rezystancja izolacji po zanurzeniu w wodzie; M Ω	Względna przenikalność elektryczna; 50 Hz	Współczynnik strat dielektrycznych; 50 Hz
EP_4_2_ind	13	5×10^4	-	-
EP_4_2_lab	26,700	6×10^6	5,100	0,003
EP_AD_1	28,700	6×10^7	5,700	0,002

Zaobserwowane różnice pomiędzy materiałami wytworzonymi w warunkach przemysłowych i laboratoryjnych mogą wynikać z różnic w grubości laminatów oraz szczegółach zastosowanych procesów technologicznych.

5.4. Wyniki badań właściwości LCA

Na potrzeby analizy LCA wykorzystano żywicę B opisaną w badaniu [139] oraz włókno szklane, które porównano w odniesieniu do różnych metod produkcji. Na rysunku 100 przedstawiono fazy zbrojenia oraz metody wytwarzania materiałów kompozytowych. Układ żywica z włóknem szklanym posłużył jako próbka referencyjna umożliwiającą porównanie z procesem produkcyjnym. Celem badania było określenie, która faza zbrojenia i która metoda wytwarzania wywierają najkorzystniejszy wpływ na środowisko.

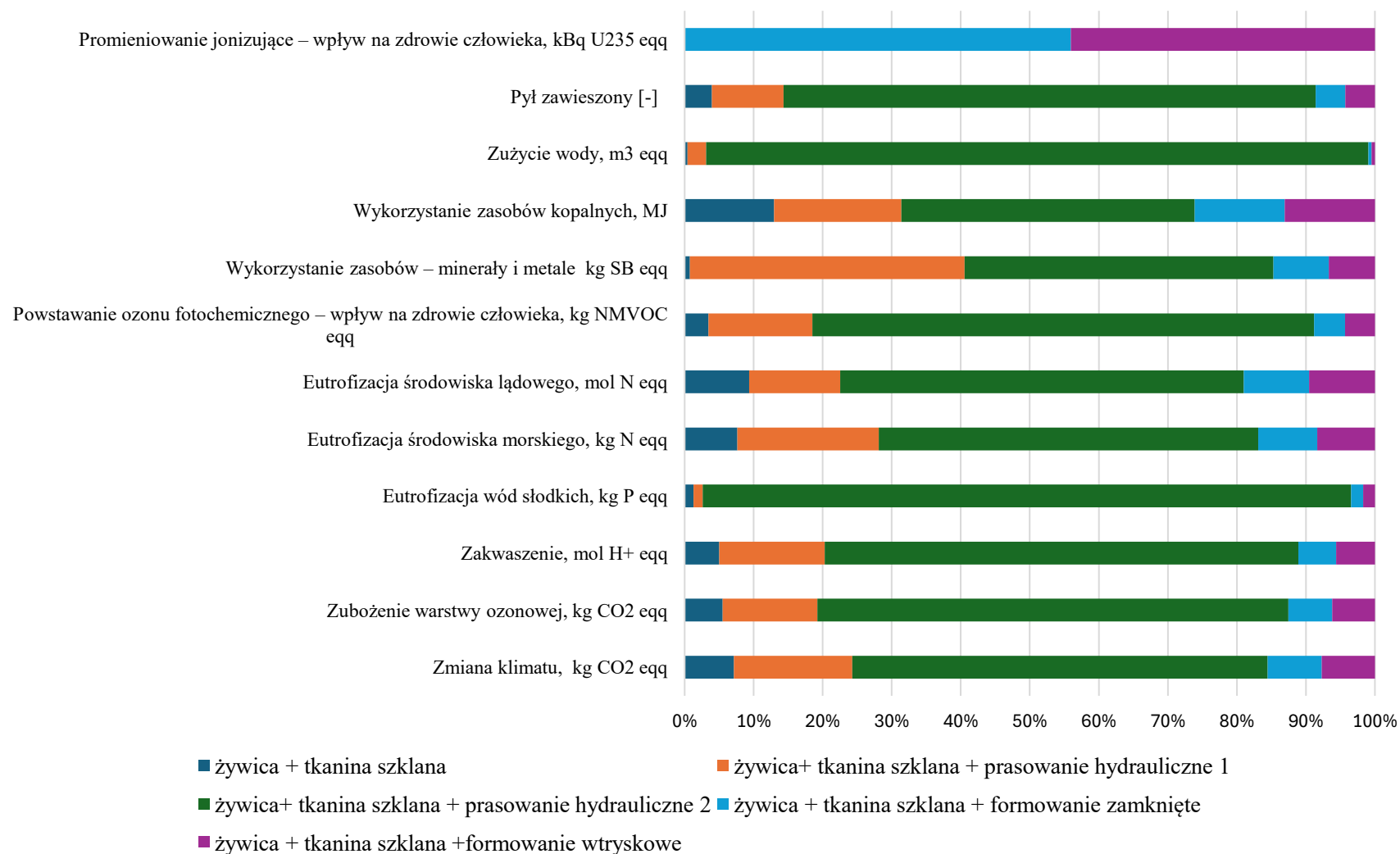
Głównym celem analizy LCA było porównanie wpływu na środowisko żywicy B oraz włókna szklanego wytwarzanych z zastosowaniem różnych metod technologicznych.



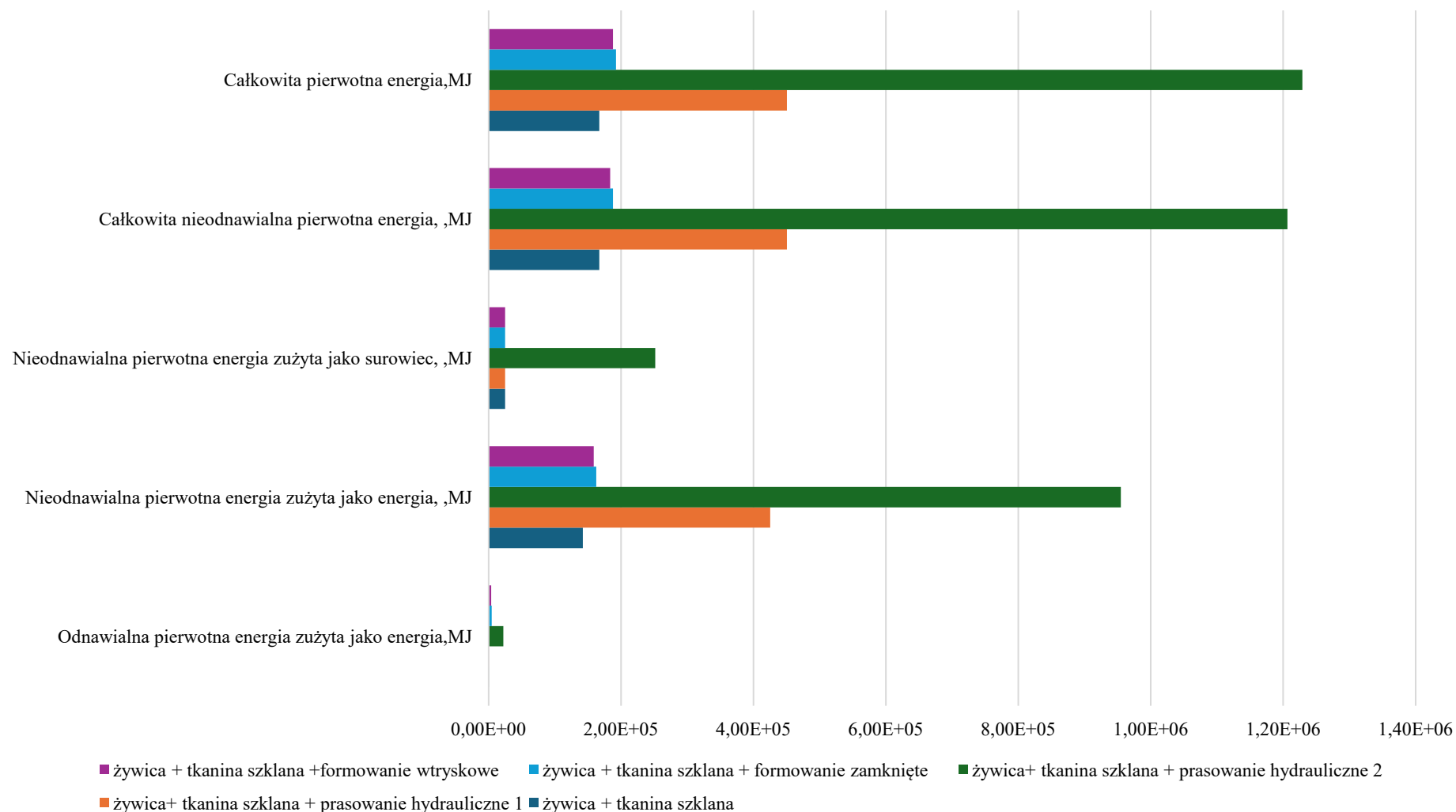
Rysunek 100. Koncepcja badawcza.

Ocena cyklu życia (LCA) dostarczyła szczegółowych wyników w zakresie kategorii wpływu środowiskowego, zużycia zasobów oraz generowania odpadów. Wyniki charakterystyki dla żywicy B oraz włókna szklanego w odniesieniu do wszystkich 12 kategorii wpływu środowiskowego przedstawiono na rysunku 101. Dodatkowo zaprezentowano również ich wyniki w kategoriach związanych z wykorzystaniem zasobów i generowaniem odpadów. Rysunek 102 ilustruje analizę porównawczą różnych metod wytwarzania kompozytów z żywicy B i włókna szklanego, ze szczególnym uwzględnieniem kategorii związanych z zapotrzebowaniem na pierwotną energię. Na rysunku 103 przedstawiono także ilości odpadów niebezpiecznych i innych niż niebezpieczne generowanych przez poszczególne metody przetwarzania.

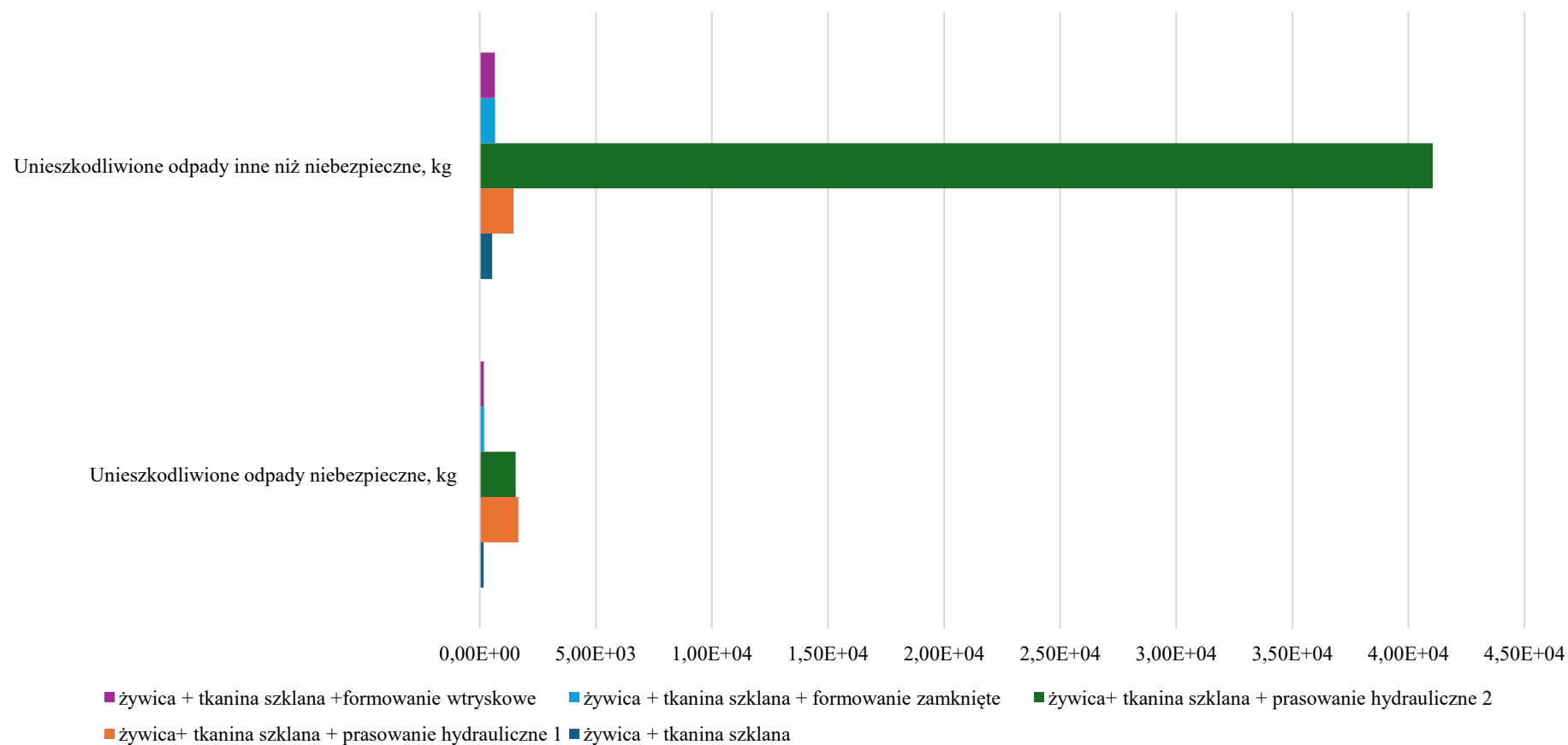
Analiza wrażliwości wyników LCA, oparta na zmianach parametrów wejściowych, ma kluczowe znaczenie dla ich interpretacji i weryfikacji. Pozwala ona zidentyfikować parametry, które mają największy wpływ na końcowe rezultaty, a także dostarcza cennych wskazówek służących poprawie właściwości produktów i optymalizacji procesów. W ramach niniejszego badania opracowano cztery scenariusze analizy wrażliwości (rys. 104), które miały na celu ocenę wpływu zmian kluczowych założeń na referencyjne oszacowania cyklu życia. Analiza koncentrowała się na jednej kategorii wpływu, zmianach klimatu, w celu oceny skutków wahań parametrów wejściowych dla różnych wariantów procesów. Scenariusze polegały na modyfikacji wybranych wartości wejściowych o odpowiednio: +10%, +5%, -5% i -10%, aby zaobserwować zmiany w wynikach dotyczących wpływu na zmiany klimatyczne.



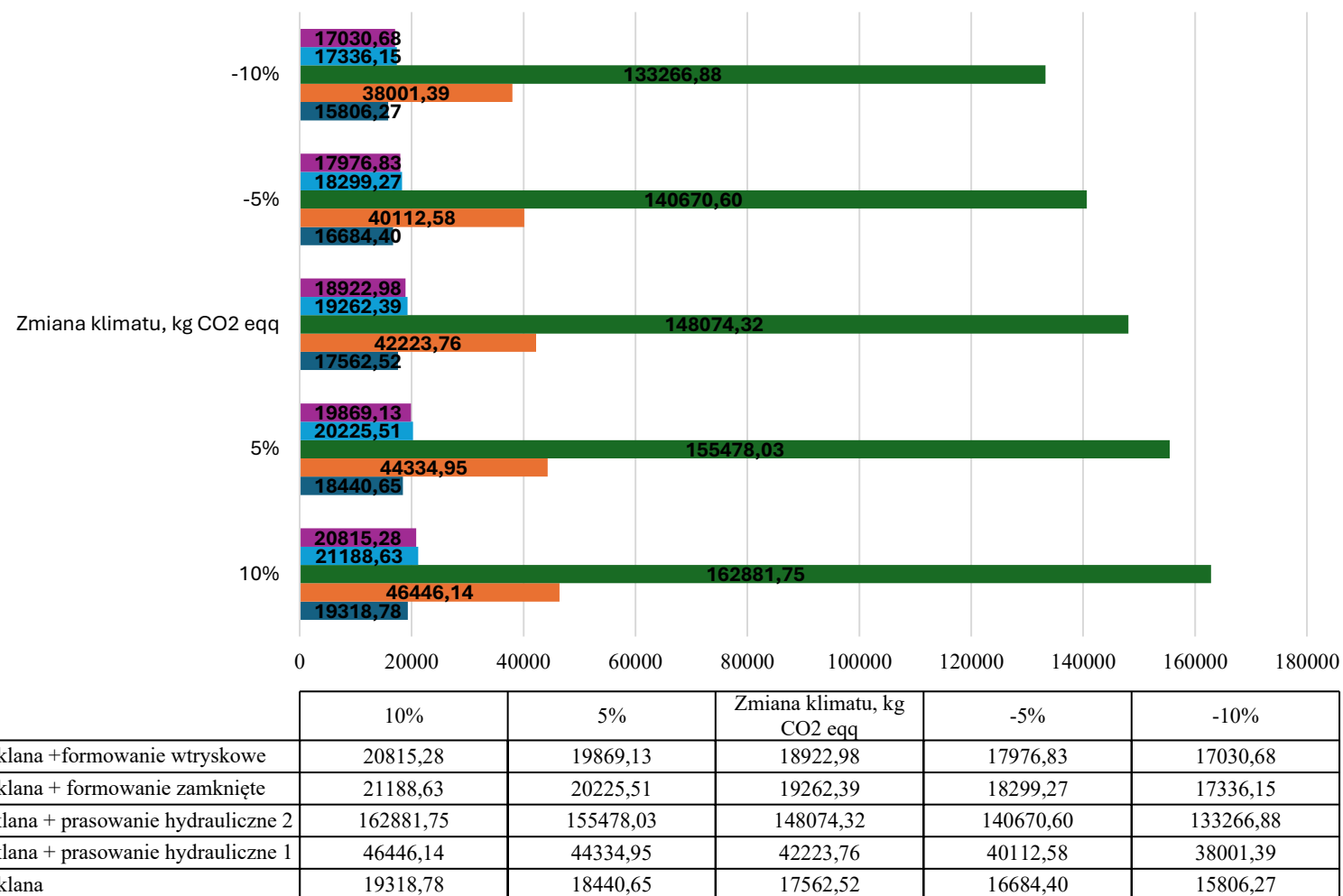
Rysunek 101. Porównawcza ocena wpływu środowiskowego typu „od kołyski do grobu” dla systemu żywica B + włókno szklane z wykorzystaniem różnych metod przetwarzania.



Rysunek 102. Porównanie zużycia zasobów związanych z systemem żywica B + włókno szklane, uwzględniające różnice w metodach przetwarzania.



Rysunek 103. Porównanie kategorii odpadów związanych z systemem żywica B + włókno szklane, uwzględniające różnice w metodach przetwarzania.



Rysunek 104. Analiza wrażliwości różnych wariantów procesów w kontekście zmian klimatu.

Analiza wyników wskaźników wpływu przedstawionych na rysunku 101 wykazuje, że proces „żywica B + włókno szklane + prasowanie hydrauliczne, część 2” wywiera najwyższe obciążenie środowiskowe we wszystkich niemal kategoriach wpływu z wyjątkiem promieniowania jonizującego. Warto zauważyć, że procesy takie jak formowanie i wtrysk wnoszą większy wkład do kategorii promieniowania jonizującego co jest szczególnie niepożądane z punktu widzenia zdrowia człowieka. Ogólnie rzecz biorąc wykres sugeruje, że z technicznego i ekonomicznego punktu widzenia metoda „prasowania hydraulicznego” pozostaje najkorzystniejszą opcją dla kompozytów z żywicy B i włókna szklanego.

Rysunek 102 wskazuje, że proces „żywica B + włókno szklane + prasowanie hydrauliczne, część 2” wiąże się z najwyższym zużyciem całkowitej energii pierwotnej, całkowitej nieodnawialnej energii pierwotnej oraz nieodnawialnej energii pierwotnej wykorzystywanej jako energia. Ponadto wykazuje on wyraźnie większe wykorzystanie nieodnawialnej energii pierwotnej jako surowca w porównaniu z pozostałymi metodami wytwarzania. Dla kontrastu procesy wtrysku, formowania oraz proces referencyjny cechują się znacznie niższym zapotrzebowaniem na energię we wszystkich analizowanych kategoriach.

Jak przedstawiono na rysunku 103 proces „żywica B + włókno szklane + prasowanie hydrauliczne, część 2” generuje również istotnie więcej odpadów innych niż niebezpieczne w porównaniu z pozostałymi metodami. Dodatkowo produkuje więcej odpadów niebezpiecznych niż procesy wtrysku i proces referencyjny. Pozostałe metody wytwarzania generują znacznie mniejsze ilości odpadów w obu kategoriach. Otrzymane wyniki wskazują, że pod względem wytwarzania odpadów proces „prasowania hydraulicznego, część 2” jest najmniej zrównoważony środowiskowo spośród analizowanych alternatyw.

Analiza rysunku 104 jasno wskazuje, że poszczególne scenariusze wpływają na końcowy wynik oceny cyklu życia. Zmiany klimatu są silnie powiązane z procesem prasowania hydraulicznego (grubsza płyta). Scenariusz zmniejszenia wpływu o 10 procent pokazuje, że ograniczenie zakresu prasowania hydraulicznego może prowadzić do niższych wartości wpływu środowiskowego. Z kolei wzrost zapotrzebowania o 10 procent skutkuje proporcjonalnym wzrostem emisji we wszystkich analizowanych opcjach.

Wykonana analiza wyraźnie wskazuje, że największy wpływ na kategorię „zmiany klimatu” w ocenianym cyklu życia kompozytu ma etap przetwarzania a nie sam skład materiału. Szczególnie istotne okazują się procesy prasowania hydraulicznego które generują wielokrotnie wyższe emisje dwutlenku węgla w porównaniu z innymi metodami formowania. Wyniki te mają praktyczne znaczenie i mogą wspierać podejmowanie decyzji przemysłowych dotyczących wyboru technologii produkcyjnych z perspektywy zrównoważonego rozwoju.

Optymalizacja procesu wytwarzania poprzez redukcję zużycia energii lub zastąpienie etapów o wysokiej emisji bardziej energooszczędnymi metodami takimi jak formowanie wtryskowe może znacząco obniżyć ślad węglowy produktu końcowego. Jednocześnie wyniki potwierdzają, że ograniczenie zużycia zasobów w zakresie od 5 do 10 procent przynosi wymierne korzyści środowiskowe chociaż nie zmienia istotnie hierarchii emisji pomiędzy analizowanymi wariantami.

6. Podsumowanie

Rosnące od wielu lat zainteresowanie materiałami kompozytowymi o osnowie duroplastycznej aplikowanych w warunkach kriogenicznych występuje zarówno w przemyśle, jak i w wielu ośrodkach naukowo-badawczych. Wykorzystanie tego typu materiałów jest szczególnie istotne ze względu na ich niską cenę, jak i względnie prostą metodę produkcji. Materiały te wyróżniają się wszechstronnymi właściwościami, takimi jak wysoka wytrzymałość mechaniczna i udurowienie oraz odporność zmęczeniowa. Dodatkowo cechują się wysoką odpornością chemiczną i korozyjną, co czyni je wyjątkowo atrakcyjnymi w wielu zastosowaniach [16-21, 34-36].

Największą dynamicznie rozwijającą się grupą odbiorców materiałów kompozytowych dla kriogeniki są firmy zajmujące się produkcją zbiorników wysokociśnieniowych i instalacji do przechowywania oraz transportu gazów skroplonych, elementów dla przemysłu kosmicznego, urządzeń chłodniczych, kriogenicznych systemów medycznych oraz nadprzewodnikowych komponentów elektroenergetycznych [49, 52-60]. Wykorzystanie tego typu materiałów znajduje szczególne zainteresowanie w multidyscyplinarnych projektach realizowanych przez światowe instytucje badawcze, takie jak CERN, ESS, Type One Energy czy Fermilab.

Najczęściej stosowanymi metodami wytwarzania materiałów kompozytowych są te, które umożliwiają szybką automatyzację i oszczędność materiałów, opartych na prasach hydraulicznych oraz formowaniu przetłocznym żywic – szczególnie popularne w produkcji masowej. Laminowanie ręczne, mimo że jest mniej wydajne i bardziej pracochłonne, znajduje zastosowanie w produkcji jednostkowej lub prototypowej. Do najbardziej proekologicznych technik należą metody zamknięte (np. RTM, vacuum bag molding) oraz produkcja przyrostowa, zwłaszcza przy użyciu biopolimerów i energii odnawialnej. Metody otwarte i ręczne, choć generują większe emisje lotnych związków organicznych oraz odpady, mogą zostać usprawnione dzięki zastosowaniu nowoczesnych materiałów, technik oraz odpowiedniemu zarządzaniu procesem [34,40,41].

Wykonane w ramach pracy studium literaturowe obejmowało wiele prac dot. znaczenia materiałów kompozytowych w rozwoju inżynierii materiałowej oraz ich zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Podsumowano najpopularniejsze metody wytwarzania kompozytów polimerowych, zwracając szczególną uwagę na wykorzystanie pras hydraulicznych w procesie formowania. Dodatkowo przeanalizowano aktualne zastosowania materiałów kompozytowych w warunkach kriogenicznych oraz podsumowano stan wiedzy dotyczący recyklingu tego rodzaju materiałów.

Część badawcza niniejszej pracy doktorskiej obejmuje opracowanie innowacyjnych materiałów kompozytowych o osnowie duroplastycznej, wzmocnionych tkaninami, przeznaczonych do pracy w warunkach kriogenicznych. W nowo opracowanych materiałach jako wzmocnienie zastosowano tkaniny szklane, węglowe i szklano-bazaltowe, natomiast jako osnowę duroplastyczną zastosowano popularną żywicę epoksydową. W początkowym etapie prac dokonano wstępnej selekcji osnowy – przebadano osiem różnych kompozycji żywic, składających się z żywicy epoksydowej, utwardzacza, rozpuszczalnika i katalizatora. Szeroki wybór systemów kompozytowych umożliwił pełną weryfikację istniejących rozwiązań rynkowych oraz pozwolił wyłonić najbardziej obiecujące opcje do dalszych modyfikacji i zastosowań w warunkach kriogenicznych. Badania mechaniczne, termiczne i elektryczne wykonano, a wyniki porównano zgodnie z normą IEC 60893 „Materiały elektroizolacyjne – Przemysłowe sztywne płyty warstwowe na bazie żywic termoutwardzalnych do zastosowań elektrycznych. Wymagania dotyczące sztywnych płyt warstwowych na bazie żywic epoksydowych”. W oparciu o zdobyte doświadczenie w toku realizacji zadań w pracy, należy zwrócić szczególną uwagę na wybór surowców do produkcji laminatów i prepregów, zwłaszcza w kontekście budowania i laminowania materiałów kompozytowych o specjalnych właściwościach. Kwestie te są istotne niezależnie od rodzaju materiału, choć konkretne zalecenia mogą się różnić w zależności od wytypowanych systemów epoksydowych, niskoprzepływowych, przewodzących ciepło lub wysoko wypełnionych. Ważne jest również, aby prepreg oraz przetworzone warstwy wewnętrzne pozostawały suche przed laminowaniem, gdyż obecność wilgoci może prowadzić do odparowania w trakcie procesu utwardzania, co skutkuje powstawaniem pęcherzy, porowatości, osłabieniem adhezji międzywarstwowej oraz obniżeniem właściwości mechanicznych kompozytu. Kluczowa jest także kontrola szybkości nagrzewania w prasie laminacyjnej, która pozwala zapewnić stabilne i prawidłowe przejście całego procesu. Równie istotne jest dostosowanie temperatury i ciśnienia laminowania do specyfiki używanego materiału, a także zapewnienie odpowiedniego czasu utwardzania, który pozwoli osiągnąć prawidłową temperaturę zeszklenia. Nie można również pominąć kontroli procesu chłodzenia, ponieważ jego niewłaściwy przebieg może prowadzić do odkształceń materiału, co z kolei wpływa negatywnie na zachowanie kształtu oraz jego właściwości użytkowe. Przyjęty w pracy plan badawczy miał na celu pozyskanie kompleksowej charakterystyki materiałowej nowo opracowanych wielowarstwowych materiałów kompozytowych. Pierwszym etapem badań mechanicznych było wykonanie testów udarnościowych metodą Charpy'ego, które pozwoliły na ocenę właściwości ośmiu wytworzonych wariantów kompozytowych. Testy te wybrano ze względu na ich niskie koszty, czas oraz niewielkie zużycie materiału. Dzięki badaniom wstępnym

[130] uzyskano cenne informacje, które umożliwiły eliminację konfiguracji EP_2_4, czyli kompozytu utwardzanego bezwodnikiem, oraz zastąpienie jej nowymi wariantami: EP_AD_1 i EP_AD_2. Były to również kompozyty utwardzane bezwodnikiem, lecz dodatkowo katalizowane solami fosfoniowymi. Na wstępnym etapie badań odrzucono kompozycję żywiczną zawierającą 85% żywicy epoksydowej DEN 438, którą zastąpiono żywicą YDPN 638 A80, zawierającą 80% żywicy epoksydowej. Ponadto, dla kompozycji z bezwodnikiem konieczne było zastosowanie nowego katalizatora – soli fosfoniowych, dotychczas niewykorzystywanych w bieżącej produkcji.

Kolejne testy udarnościowe, wykonano dla wszystkich opracowanych wariantów kompozycji zarówno w warunkach pokojowych, jak i kriogenicznych. Pozyskane wyniki potwierdziły zasadność zmiany kompozycji, jak i wprowadzenia nowego katalizatora. Analiza wyników wykazała, że katalizatory CYPHOS® IL 169 i BTPPB znacząco poprawiły udarność wielowarstwowych kompozytów, co stanowiło podstawę skierowania ich do kolejnych badań mechanicznych. Postanowiono oznaczyć wytrzymałość na zginanie oraz moduł sprężystości przy zginaniu. Są to istotne parametry opisujące właściwości mechaniczne opracowanych kompozytów. Wszystkie badane materiały kompozytowe spełniły wymagania zawarte w normie PN-EN 843-1. Z uwagi na fakt, że materiały te są przeznaczone do zastosowań w warunkach kriogenicznych, wykonano dodatkowe badania tj.: cykliczne próby rozciągania przy odciążeniu w temperaturze pokojowej, -50°C oraz -196°C , a także czteropunktowe próby zginania w temperaturze pokojowej oraz -50°C .

Literatura naukowa [171] wskazuje, że materiał G-10, będący kompozytem z tkaniny szklanej i epoksydu, w warunkach kriogenicznych osiąga moduł Younga wynoszący 28 GPa, co koreluje z uzyskanymi wynikami w niniejszej pracy dla materiałów EP_4_2, EP_AD_1 i EP_AD_2. Materiały te wykazują wartości zbliżone omawianego parametru do tych podanych w literaturze i wynoszą one: 29.85, 30.09 i 30.23 GPa.

Perez [72] uzyskał następujące wartości dla materiału kompozytowego (1AIUW): wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł Younga, mierzone w temperaturze pokojowej, wynosiły odpowiednio 355 MPa i 17 GPa, natomiast w temperaturze -165°C wzrosły do 468 MPa i 21,30 GPa. Z kolei Anjaneyulu [74], który wytworzył kompozyty na bazie żywicy epoksydowej z różnymi orientacjami włókien szklanych, uzyskał w temperaturze pokojowej wytrzymałość na rozciąganie wynoszącą 211,73 MPa oraz moduł Younga na poziomie 20,54 GPa. Grupa badawcza Kasen [58] analizowała właściwości mechaniczne materiałów G-10CR i G-11CR. Dla G-10CR wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł Younga w temperaturze pokojowej wynosiły odpowiednio 415 MPa i 28 GPa, a w -270°C wzrosły do 825 MPa i 34 GPa.

Natomiast dla G-11CR wartości te w temperaturze pokojowej wynosiły 470 MPa i 32 GPa, a w -270°C osiągnęły 827 MPa i 37 GPa. Materiał EP_1_1 wykazał największy spadek modułu Younga (10,6% w temperaturze pokojowej, 16,8% w -50°C), co wskazuje na niską odporność na pękanie. Najniższy spadek modułu Younga odnotowano dla EP_4_2 (2% i 2,7%) oraz EP_AD_1 (5,1% i 5,8%). Pozostałe materiały wykazały zmniejszenie modułu Younga w zakresie 5,7–9,3%.

W przypadku kompozycji EP_1_1 sieciowanie z wykorzystaniem nowolaku prowadzi do powstania gęstej sieci mostków eterowych oraz sztywnych wiązań aromatycznych. Struktura ta cechuje się wysoką energią wiązań, jednak brak segmentów alifatycznych o większej giętkości ogranicza zdolność materiału do relaksacji naprężeń. W rezultacie materiał staje się kruchy i podatny na inicjację pęknięć, co skutkuje najslabszymi właściwościami mechanicznymi spośród badanych systemów.

Proces utwardzania kompozycji EP_4_2 z udziałem DICY, wspomagany katalizatorem 2-MI, prowadzi do powstania regularnej i dobrze rozwiniętej sieci trójwymiarowej. Obecność DICY sprzyja tworzeniu wiązań umożliwiających powstawanie segmentów o umiarkowanej elastyczności, które w połączeniu ze sztywnymi fragmentami sieci zapewniają zrównoważoną morfologię materiału. Katalizator 2-MI przyspiesza reakcję, zwiększając stopień usieciowania oraz jednorodność struktury. W rezultacie materiał zachowuje wysoką sztywność, a jednocześnie zdolność do relaksacji naprężeń i hamowania propagacji pęknięć. Tak ukształtowana struktura odpowiada za najwyższe właściwości mechaniczne kompozycji EP_4_2 w porównaniu z pozostałymi badanymi materiałami kompozytowymi.

Reakcja bezwodników kwasowych z grupami epoksydowymi zachodzi w obecności związków zawierających aktywne atomy wodoru. Mechanizm ten prowadzi do otwarcia pierścienia bezwodnikowego i utworzenia grupy karboksylowej, która następnie reaguje z grupą epoksydową. W wyniku tych procesów tworzą się nowe wiązania estrowe i eterowe, odpowiadające za gęstą i stabilną sieć polimerową.

W kompozycji EP_AD_1 proces utwardzania przebiega z udziałem systemu bezwodnikowego AD 70/30, a katalizator BTPPB (sól fosfoniowa) przyspiesza reakcję otwarcia pierścienia i tworzenia wiązań estrowych. Dzięki temu sieć jest bardziej jednorodna i charakteryzuje się wyższym stopniem usieciowania, co przekłada się na dobrą stabilność cieplną i mechaniczną. W kompozycji EP_AD_2 reakcja również zachodzi z udziałem systemu AD 70/30, jednak dodatkowym składnikiem jest ciecz jonowa Cyphos IL 169. Związek ten poprawia dyspersję komponentów i sprzyja równomiernemu rozkładowi powstających wiązań, dzięki czemu sieć jest bardziej jednorodna, a układ fazowy stabilny. Obecność silnych wiązań estrowych i eterowych w połączeniu z jednorodną morfologią nadaje materiałowi wysoką

odporność na inicjację i propagację pęknięć. W rezultacie zarówno EP_AD_1, jak i EP_AD_2 charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, wynikającymi bezpośrednio z ich ukształtowanej struktury chemicznej.

Wyniki testów oraz literatura naukowa wykazały, że materiały kompozytowe o oznaczeniach EP_4_2 oraz EP_AD_1/2 spełniają wymagania stawiane materiałom stosowanym w warunkach kriogenicznych i są skierowane do wdrożenia przemysłowego.

Ze względu na aspekty termiczne, istotne z punktu widzenia przyszłych aplikacji, zdecydowano się przeprowadzić badania przewodnictwa cieplnego, dynamiczną analizę mechaniczno-termiczną, różnicową kalorymetrię skaningową, analizę termograwimetryczną oraz analizę termomechaniczną, aby uzyskać kompleksową charakterystykę opracowanych materiałów. Badanie metodą dynamicznej analizy mechaniczno-termicznej pozwoliło określić temperaturę zeszklenia oraz moduł sprężystości, co z kolei umożliwiło analizę zachowania mechanicznego kompozytu. Najprostszym sposobem zdefiniowania temperatury zeszklenia jest nazwanie jej "temperaturą, w której właściwości mechaniczne laminatu zaczynają się gwałtownie zmieniać" [173]. Natomiast różnicowa kalorymetria skaningowa dostarczyła informacji o przemianach fazowych, stopniu utwardzenia żywicy epoksydowej oraz stabilności termicznej. Analiza termograwimetryczna dostarczyła informacji o stabilności termicznej, składzie materiału i temperaturze degradacji, natomiast analiza termomechaniczna umożliwiła wyznaczenie współczynnika rozszerzalności cieplnej. Dodatkowo, badanie przewodności cieplnej określiły zdolność kompozytu do rozpraszania ciepła, co jest bardzo ważne dla jego zastosowań w zmiennych warunkach termicznych.

Badania metodą dynamicznej analizy mechaniczno-termicznej wykazały, że EP_4_2 charakteryzuje się najwyższą sztywnością, z modułem składowania powyżej 16 GPa, oraz najwyższą temperaturą zeszklenia w zakresie 136,1–156,8°C, co potwierdza jego wysoką stabilność termiczną. Natomiast materiały EP_AD_1 i EP_AD_2 miały niższe wartości temperatury zeszklenia (89,6–114,0°C), co wskazuje na nieco mniejszą odporność termiczną, jednak przy zachowaniu dobrych właściwości mechanicznych. Różnicowa kalorymetria skaningowa wykazała, że EP_4_2 charakteryzuje się najwyższą temperaturą zeszklenia (126–127°C), co potwierdza pełne utwardzenie żywicy. EP_AD_1 i EP_AD_2 miały niższą temperaturę zeszklenia (ok. 84°C) oraz egzotermiczny pik sieciowania przy 260°C, co sugeruje niepełne utwardzenie w pierwszym cyklu grzania. W analizie termograwimetrycznej materiał EP_4_2 wykazał najniższą temperaturę degradacji ($T_{d2\%} = 331,4^{\circ}\text{C}$), co wskazuje na szybszy rozkład w wysokich temperaturach. Materiały EP_AD_1 i EP_AD_2 były bardziej stabilne ($T_{d2\%} = 372,5\text{--}386,9^{\circ}\text{C}$), co wskazuje na ich lepszą odporność na degradację termiczną. Badania

rozszerzalności cieplnej wykazały, że EP_4_2 miał współczynnik rozszerzalności cieplnej $3,61 \times 10^{-5}/K$, natomiast EP_AD_1 i EP_AD_2 wykazały niższe wartości ($2,34 \times 10^{-5}/K$ i $1,83 \times 10^{-5}/K$), co przekłada się na lepszą stabilność wymiarową w zmiennych warunkach temperaturowych. Analiza przewodności cieplnej wykazała, że EP_4_2 i EP_AD_1 miały podobne wartości w temperaturze pokojowej (ok. $0,7 \text{ W/mK}$), natomiast w warunkach kriogenicznych osiągnęły $0,103 \text{ W/mK}$. Materiał EP_AD_2 charakteryzował się niższą przewodnością cieplną ($0,55 \text{ W/mK}$ w $300K$), co sugeruje jego lepsze właściwości izolacyjne.

Badania elektryczne wykonano dla trzech najlepszych rozwiązań w celu potwierdzenia ich przydatności jako materiałów elektroizolacyjnych. Wyniki potwierdziły, że badane materiały (EP_4_2, EP_AD_1, EP_AD_2) spełniają stawiane im wymagania elektroizolacyjne i umożliwiają ich wykorzystanie w technologii wysokich napięć. W przypadku wytrzymałości elektrycznej wymagano, aby materiały osiągały wytrzymałość co najmniej $13,0 \text{ kV/mm}$. Wykonane badania wykazały, że EP_4_2 osiągnął wytrzymałość elektryczną na poziomie $26,7 \text{ kV/mm}$, EP_AD_1 wynosiła $28,7 \text{ kV/mm}$, a EP_AD_2 osiągnęła $25,4 \text{ kV/mm}$. Wszystkie te wartości znacząco przekraczają minimalny próg wymagany przez obowiązującą normę IEC 893, co potwierdza ich przydatność w zastosowaniach elektroizolacyjnych na rynku europejskim. Natomiast jeśli chodzi o rezystancję izolacji po zanurzeniu w wodzie, norma IEC 243-1 wymaga, aby materiał osiągał wartość rezystancji nie mniejszą niż $5 \times 10^4 \text{ M}\Omega$. Wyniki badań wykazały, że materiał EP_4_2 uzyskał wynik na poziomie: $6 \times 10^6 \text{ M}\Omega$, natomiast EP_AD_1: $6 \times 10^7 \text{ M}\Omega$, a EP_AD_2: $5 \times 10^5 \text{ M}\Omega$. Wszystkie te wyniki przekraczają wymagania obowiązującej normy IEC 243, potwierdzając dobrą izolacyjność opracowanych materiałów. Wartość przenikalności elektrycznej przy 50 Hz według normy IEC 250, typową wartością jest $5,5$. Uzyskane wartości dla materiału EP_4_2 oraz EP_AD_1/2 wyniosły odpowiednio $5,1$ i $4,7$, co oznacza, że są nieco niższe od zalecanej wartości. Z kolei współczynnik stratności dielektrycznej przy 50 Hz nie powinien przekraczać $0,04$. W przypadku obu materiałów uzyskana wartość wyniosła $0,002$, co jest wartością znacznie niższą od progu i w pełni akceptowalną przez producenta. Porównując pozyskane w pracy wyniki do źródeł literatury naukowej [43-44], można stwierdzić, że przenikalność dielektryczna badanych materiałów jest zgodna z dotychczasowymi publikowanymi wynikami, co dodatkowo wskazuje na ich potencjał aplikacyjny w technologiach wysokiego napięcia. Wyniki uzyskane dla materiału EP_4_2 i EP_AD_1/2 dowodzą, że charakteryzują się one dobrymi właściwościami dielektrycznymi, a ich niższa wartość przenikalności może być zaletą w określonych zastosowaniach, gdzie wymagane są niskie straty dielektryczne. W połączeniu z wysoką wytrzymałością elektryczną i rezystancją izolacji,

materiały te mogą stanowić atrakcyjne rozwiązanie materiałowe także w technologii wysokich napięć.

Na podstawie wykonanej oceny cyklu życia dwóch żywic epoksydowych, jednej opartej na bisfenolu A i oznaczonej jako Żywica A oraz drugiej zmodyfikowanej bromem i określanej jako Żywica B, uzyskano istotne informacje dotyczące ich wpływu na środowisko, kluczowe w kontekście dalszego rozwoju wielowarstwowych materiałów kompozytowych. Badania wykonano zgodnie z metodologią „od kołyski do bramy”, obejmującą procesy od wydobycia surowców, ich transportu, po produkcję w zakładzie. Żywica A charakteryzuje się niższym wpływem środowiskowym w porównaniu z Żywicą B, co wykazano we wszystkich kluczowych kategoriach, takich jak ślad węglowy, zużycie zasobów kopalnych oraz zużycie wody. Ślad węglowy Żywicy A wyniósł 1646,70 kg CO₂ eq, natomiast dla Żywicy B wartość ta wyniosła 3781,64 kg CO₂ eq, co oznacza wzrost o 43,54%. Największy wpływ na różnicę miały wyższe emisje związane z zużyciem energii cieplnej oraz energii elektrycznej w przypadku Żywicy B. Co więcej, w kategorii niedoboru zasobów kopalnych Żywica B wykazała dwukrotnie wyższe wartości niż Żywica A. Podobnie zużycie wody było znacznie wyższe dla Żywicy B (32,14 m³) w porównaniu do Żywicy A (11,19 m³). Główne źródła emisji dla Żywicy A obejmowały transport morski (969 kg CO₂ eq) oraz energię cieplną (237 kg CO₂ eq), podczas gdy dla Żywicy B dominowały emisje związane z energią cieplną (2178 kg CO₂ eq) i elektryczną (891 kg CO₂ eq). Sugeruje się, że zmniejszenie dystansu transportowego, przejście na lokalnych dostawców oraz wykorzystanie odnawialnych źródeł energii mogłoby znacząco zredukować negatywny wpływ środowiskowy obu materiałów. Wyniki te są zgodne z badaniami Koci i Pickova (2019), którzy oceniali ciekłe żywice epoksydowe i wykazali wyższy wpływ środowiskowy dla formulacji o bardziej złożonych składach chemicznych. Podobnie, badanie La Rosa i in. (2013) wskazało, że systemy epoksydowe oparte na biokomponentach mogą zmniejszyć ślad węglowy w porównaniu do tradycyjnych opcji opartych tylko na ropie naftowej. Niższy ślad węglowy żywicy A odzwierciedla potencjał optymalizacji kompozycji w celu redukcji obciążenia ekologicznego. Analiza wrażliwości wykonana w czterech scenariuszach (10%, 5%, -5%, -10%) wykazała, że ograniczenie zużycia energii cieplnej i elektrycznej oraz zmniejszenie transportu mogłoby w znacznym stopniu wpłynąć na poprawę wyników oceny cyklu życia. W przypadku Żywicy A scenariusz zmniejszenia transportu o 10% pozwoliłby na redukcję emisji CO₂ o 9%. Dla Żywicy B kluczowym aspektem byłaby redukcja energii cieplnej, co mogłoby znacząco zmniejszyć ślad węglowy. Podobne sugestie są zawarte w pracach Schelte i in. (2023), którzy postulowali integrację odnawialnych źródeł energii oraz elektrycznych środków transportu w celu większego zrównoważenia procesów produkcyjnych.

Ocena cyklu życia umożliwiła określenie wpływu środowiskowego obu żywic i wskazanie obszarów wymagających poprawy. Żywica A, pomimo prostszego procesu produkcji, oferuje bardziej zrównoważone rozwiązanie w kontekście zastosowań przemysłowych. Żywica B, choć bardziej obciążająca dla środowiska, może być lepsza w aplikacjach wymagających wyższej wytrzymałości mechanicznej. Wprowadzenie zrównoważonych źródeł energii i optymalizacja transportu mogą przyczynić się do poprawy wyników środowiskowych obu zaproponowanych materiałów.

W przyszłości warto rozważyć zastosowanie bardziej ekologicznych technologii produkcji, integrację biodegradowalnych składników oraz dalsze badania nad możliwością recyklingu, co mogłoby zwiększyć ich konkurencyjność rynkową i przyczynić się do zrównoważonego rozwoju technologii kompozytowych.

Powyższe wyniki dotyczą najlepszych wariantów nowo opracowanych materiałów kompozytowych: EP_4_2, EP_AD_1 i EP_AD_2, wytworzonych w warunkach laboratoryjnych i charakteryzujących się najwyższym potencjałem wdrożeniowym. Ze względu na to, że wdrożenie materiałów EP_AD_1 i EP_AD_2 wymaga przebudowy i/lub złożenia nowej linii produkcyjnej w zakładzie IZOERG. Prace w tym zakresie są na zaawansowanym etapie, ale nie możliwe do zakończenia w najbliższym czasie tj. przed rozliczeniem niniejszej pracy doktorskiej. W pracy opisano natomiast wdrożenie do produkcji materiału EP_4_2, który wykorzystuje istniejącą w zakładzie linię technologiczną wymagającą jedynie przystosowania. Wskazany materiał wytworzono w warunkach przemysłowych i zrealizowano następujące badania w temperaturze pokojowej i w warunkach kriogenicznych: uderność Charpy'ego, wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na zginanie, wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na ścinanie, spadek modułu Younga oraz odporność na pękanie. W zakresie właściwości termicznych wykonano analizę porównawczą przewodności cieplnej. Natomiast w kontekście właściwości elektrycznych wykonano badania obejmujące: wytrzymałość elektryczną w temperaturze 90 °C w oleju (prostopadle do warstw), napięcie przebicia w temperaturze 90 °C w oleju (równolegle do warstw), rezystancję izolacji po zanurzeniu w wodzie, odporność na prądy pełzające, przenikalność elektryczną oraz współczynnik strat dielektrycznych. W celu dopełnienia pozyskane wyniki dla materiału wytworzonego przemysłowo porównano z tymi, które oznaczono dla tego samego wariantu materiałowego wytworzonego w warunkach laboratoryjnych.

Kompozyt przemysłowy (EP_4_2_ind) wykazał niższą przewodność cieplną niż wersja laboratoryjna, co jest korzystne dla materiałów izolacyjnych. W temperaturze pokojowej

przewodność cieplna EP_4_2_ind wyniosła 0,50 W(m*K), a wersja laboratoryjna była wyższa o 46%. W temperaturze kriogenicznej, EP_4_2_ind osiągnął 0,07 W(m*K), a wersja laboratoryjna miała wynik wyższy o 57%. Różnice mogą wynikać z warunków procesu przemysłowego, takich jak ciśnienie i temperatura.

Próbki wytworzone w warunkach przemysłowych charakteryzują się wyższą jakością i lepszymi właściwościami niż próbki przygotowywane w laboratorium, co wynika przede wszystkim z różnic w stosowanej aparaturze oraz poziomie kontroli procesu. W laboratorium wykorzystywana jest powlekarka z lat 80, sterowana w pełni ręcznie. Taki sposób prowadzenia procesu generuje ryzyko błędów związanych z ustawieniem kluczowych parametrów, takich jak temperatura czy ciśnienie, a brak automatycznej regulacji skutkuje obniżoną powtarzalnością oraz większą zmiennością jakości próbek. Dodatkowo przygotowanie żywicy odbywa się manualnie, co stwarza możliwość niedokładnego wymieszania składników oraz sprzyja powstawaniu pęcherzyków powietrza w strukturze kompozytu. W warunkach przemysłowych stosowane są natomiast nowoczesne, zautomatyzowane linie technologiczne, które umożliwiają precyzyjną i ciągłą kontrolę parametrów procesu. Kompozycja żywicy przygotowywana jest w reaktorach, co zapewnia pełną homogenizację mieszaniny, eliminację pęcherzyków powietrza oraz stabilność właściwości fizykochemicznych. Dzięki temu otrzymane materiały cechują się wyższą jednorodnością, stabilnością oraz przewidywalnymi parametrami końcowymi. Automatyzacja procesu minimalizuje ryzyko błędów ludzkich i pozwala na uzyskanie wyników niemożliwych do osiągnięcia w warunkach laboratoryjnych, co jednoznacznie tłumaczy przewagę próbek wytwarzanych w skali przemysłowej.

Właściwości mechaniczne kompozytu uległy znacznej poprawie w temperaturze kriogenicznej. Wytrzymałość na rozciąganie wzrosła o 54%, a moduł Younga o 11%. Podobne efekty zaobserwowano w próbach zginania, wytrzymałość na zginanie wzrosła o 87%, a moduł zginania również o 11%. Wydłużenie przy rozciąganiu zwiększyło się o 30%, a przy zginaniu o 16%. Odporność na pękanie, opisana wartością warunkową KQ, wzrosła pod wpływem niskiej temperatury o 95%. Dla porównania, w danych literaturowych wartość rzeczywista K_{IC} zwiększyła się z 18 MPa $\sqrt{m}$ w temperaturze 295 K do 39 MPa $\sqrt{m}$ w 77 K, co stanowi wzrost o 117%. Podczas prób cyklicznego obciążania zaobserwowano stopniowy spadek sztywności, który w warunkach kriogenicznych był mniej wyraźny. Maksymalna relatywna redukcja modułu E wyniosła 19%, a przy najwyższych poziomach odkształcenia różnica sztywności wróciła do poziomu początkowego, około 16%. Pomimo wystąpienia zniszczenia próbki przy mniejszej liczbie przyrostów odkształcenia w niskiej temperaturze, maksymalne naprężenie w obu przypadkach wynosiło średnio około 324 MPa. Pęknięcia inicjowały się zawsze poza obszarem

bezpośredniego kontaktu z ciekłym azotem, czyli poza strefą wzmocnioną przez niską temperaturę.

Badanie uderzenia nie wykazało istotnych różnic między temperaturą pokojową a kriogeniczną. Wartości mieściły się w podobnym zakresie, co sugeruje odmienny mechanizm zniszczenia przy krótkotrwałym, wysokoenergetycznym obciążeniu. Dla porównania, dane firmy The Gund Company wskazują, że uderzenie ich materiału wzrosła z 130 kJ/m² do 148 kJ/m² przy obniżeniu temperatury do -196°C, co daje wzrost o 14%.

Obserwowany wzrost właściwości mechanicznych w niskich temperaturach jest zgodny z wynikami innych badań nad kompozytami GFRP [160-168]. Zjawisko to tłumaczy się całkowitym zahamowaniem plastyczności osnowy w wyniku jej zeszklenia, co ogranicza możliwość deformacji i sprzyja mikropękaniu jako dominującemu mechanizmowi uszkodzeń. Wzrost wytrzymałości należy zatem traktować jako efekt globalny, niezależny od lokalnych mikropęknięć. Liczne mikropęknięcia mogą jednak pełnić funkcję mechanizmu rozpraszania energii, sprzyjając jej absorpcji i tworząc alternatywne ścieżki propagacji pęknięć, co zwiększa odporność kompozytu na zniszczenie. Pomimo zwiększonej kruchości, skurcz żywicy epoksydowej w niskiej temperaturze poprawia przyczepność na granicy faz, wzmacniając połączenie włókno-osnowa i ułatwiając przenoszenie obciążeń na włókna, które stanowią główny nośnik naprężeń. W efekcie cały materiał może wykazywać wyższą wytrzymałość i odporność na uszkodzenia. Zjawiska te wskazują, że obserwowany wzrost wytrzymałości mechanicznej jest rezultatem równoczesnego działania kilku mechanizmów, a nie wyłącznie prostą konsekwencją ograniczenia plastyczności osnowy.

W zakresie właściwości elektrycznych materiał EP_4_2 wykazuje wytrzymałość dielektryczną na poziomie 13,0 kV/mm, co jest porównywalne z minimalną wartością wymaganą normą ($\geq 13,0$ kV/mm). Rezystancja izolacji po zanurzeniu w wodzie wynosi 5×10^4 M Ω i również spełnia normę ($\geq 5 \times 10^4$ M Ω). Różnice między wersją przemysłową a laboratoryjną mogą wynikać m.in. z odmiennych grubości laminatu i szczegółów procesu technologicznego.

Analiza oceny cyklu życia wykazała, że proces „żywica B + włókno szklane + formowanie prasą hydrauliczną – część 2” generuje największe obciążenia środowiskowe niemal we wszystkich kategoriach, z wyjątkiem promieniowania jonizującego, na które w większym stopniu wpływają procesy formowania i wtrysku. Proces prasowania zużywa najwięcej całkowitej energii pierwotnej, nieodnawialnej energii pierwotnej używanej jako energia oraz nieodnawialnej energii pierwotnej jako surowca. Jednocześnie generuje najwięcej odpadów niebezpiecznych i nie-niebezpiecznych, co czyni go najmniej zrównoważonym środowiskowo wariantem.

Z analizy wariantów scenariuszowych wynika, że zmniejszenie produkcji o 10% może obniżyć wpływ środowiskowy, natomiast wzrost zapotrzebowania o 10% skutkuje proporcjonalnym wzrostem emisji. Etap przetwarzania, a nie skład materiałowy, ma kluczowy wpływ na kategorię „zmiany klimatu”, proces prasowania generuje wielokrotnie wyższe emisje CO₂ niż inne metody formowania. W związku z tym, optymalizacja produkcji, poprzez redukcję zużycia energii lub zastąpienie wysokoemisyjnych etapów bardziej energooszczędnymi metodami, takimi jak formowanie wtryskowe, może znacząco ograniczyć ślad węglowy produktu końcowego. Jednocześnie ograniczenie zużycia zasobów o 5–10% przynosi realne korzyści środowiskowe, choć nie wpływa istotnie na kolejność ocenianych wariantów pod względem emisji.

Ocena cyklu życia oraz analiza śladu węglowego mają kluczowe znaczenie zarówno dla przedsiębiorstw przemysłowych, jak i dla klientów końcowych. W przypadku firm istotne jest spełnianie wymagań regulacyjnych oraz standardów środowiskowych potwierdzanych certyfikatami, takimi jak ISO 14040 czy ISO 14067. Dane uzyskane w ramach tych analiz pozwalają na transparentną komunikację, optymalizację procesów produkcyjnych oraz budowanie przewagi konkurencyjnej zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju. Z perspektywy klientów wyniki LCA i obliczenia śladu węglowego stanowią gwarancję, że produkt spełnia określone normy środowiskowe, co potwierdzają certyfikaty i etykiety ekologiczne, a tym samym umożliwiają podejmowanie świadomych decyzji zakupowych.

W przyszłych badaniach planowane jest rozszerzenie zakresu o kompozyty wzmacniane włóknami węglowymi, aramidowymi i bazaltowymi, co pozwoli lepiej zrozumieć kompromisy między wydajnością a wpływem środowiskowym dla różnych typów zbrojenia. Dodatkowo, analiza elementów o niepłaskich geometriach, takich jak rury czy przewody, zwiększy użyteczność wyników w odniesieniu do rzeczywistych komponentów konstrukcyjnych. Zebrane dane środowiskowe w ramach LCA odegrają także kluczową rolę w kalibracji modeli numerycznych, umożliwiając dokładniejsze prognozowanie wpływu środowiskowego już na wczesnym etapie projektowania. Działania te są zgodne z długoterminowymi celami, takimi jak rozwój cyfrowych bliźniaków systemów kriogenicznych, poprawa zrównoważonego rozwoju w całym cyklu życia produktu oraz tworzenie certyfikowanych ekologicznie rozwiązań kompozytowych, które spełniają zarówno wymagania funkcjonalne, jak i regulacyjne.

Niniejsza rozprawa doktorska stanowi istotny wkład w rozwój wiedzy na temat wielowarstwowych materiałów kompozytowych o specjalnych zastosowaniach, wypełniając tym samym istniejącą lukę dotyczącą ich możliwości aplikacyjnych w warunkach

kriogenicznych. Założony cel pracy został osiągnięty, jedno z najlepszych nowo opracowanych rozwiązań materiałowych zostało wytworzone w warunkach przemysłowych, przebadane i skierowane do produkcji wielkoseryjnej. Wdrożone rozwiązanie opracowanego materiału kompozytowego przeznaczonego do pracy w ekstremalnie niskich temperaturach na skalę przemysłową nie zakończyło prac badawczych. Planowany jest kolejny cykl badań nad materiałami kriogenicznymi w postaci rur szklano-epoksydowych. Rosnące zainteresowanie zastosowaniem ww. rur w długotrwałych warunkach kriogenicznych wymaga dostosowania metod badawczych, testowania różnych kompozycji żywic oraz oceny możliwości modyfikacji linii technologicznej, co wiąże się z koniecznością opracowania nowych procedur badawczych, zapewnienia powtarzalności wyników i dostosowania procesów produkcyjnych do specyficznych wymagań środowiska kriogenicznego.

Ze względu na potencjał pozyskanych w pracy wyników, prowadzone są badania symulacyjne, które będą stanowić szerokie pole do badań w ramach kolejnych projektów naukowo-badawczych.

Istotnym kierunkiem dalszych analiz może być również identyfikacja najlepszej dostępnej metody recyklingu oraz jej potencjalne wdrożenie w Zakładzie IZOERG. Ponadto, kluczowe byłoby wykonanie aktualnej i kompleksowej analizy cyklu życia (LCA) zgodnie z podejściem „od kołyski do grobu”, obejmującej cały proces produkcji kompozytów w oparciu o rzeczywiste dane z zakładu produkcyjnego.

Choć kompozycje żywiczne EP_AD_1 i EP_AD_2, utwardzane bezwodnikiem z zastosowaniem katalizatorów fosfoniowych, wykazały lepsze właściwości niż EP_4_2, ich pełne wdrożenie nie było możliwe do momentu ukończenia rozprawy doktorskiej. Wynikało to z opóźnień w zamówieniach nowych odczynników chemicznych (soli fosfoniowych CYPHOS® IL 169 od Solvay oraz BTPPB od Thermo Fisher Scientific) oraz konieczności opracowania „od podstaw” nowej linii produkcyjnej.

Opracowanie wielowarstwowego materiału kompozytowego, charakteryzującego się unikatowymi parametrami użytkowymi, przyczyniło się do poszerzenia oferty handlowej firmy, co bezpośrednio wpłynęło na zwiększenie jej konkurencyjności na rynku globalnym. Wprowadzenie nowego asortymentu przez IZO-ERG Sp. z o.o. uzupełniło ofertę handlową w obszarze nowoczesnych materiałów przyszłości produkowanych w Polsce. Jednocześnie przyczyniło się do zwiększenia prestiżu firmy oraz umocnienia jej pozycji zarówno na rynku krajowym, jak i międzynarodowym. Nowo opracowane materiały znajdują zastosowanie w wielu branżach, od motoryzacji, lotnictwa i marynistyki po chłodnictwo spożywcze, medycynę i przemysł chemiczny. Natomiast ich dostępność może wspierać modernizację

konstrukcji petrochemicznych czy wodorowych oraz rozwój kriochirurgii, rehabilitacji i transportu materiałów biologicznych. Dzięki stabilności właściwości w szerokim zakresie temperatur, materiały te gwarantują niezawodne i długotrwałe działanie.

Niniejsza praca stanowi punkt wyjścia do dalszych działań w zakresie pozyskania kompleksowej charakterystyki wielowarstwowych materiałów kompozytowych w środowisku symulacyjnym oraz zastosowania alternatywnych technik ich wytwarzania, takich jak procesy autoklawowe. Dodatkowo analizowany będzie wpływ temperatury na odkształcenia sieciowe we włóknach przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej synchrotronu, a także możliwości adaptacji istniejącego nanoindenteru do warunków kriogenicznych oraz zastosowania kriogenicznego FIB-SEM z nanoindenterem in-situ. Równocześnie prowadzone będą badania nad kriogenicznym systemem obciążeniowym oraz wpływem chemicznych oddziaływań wodoru na kompozyty, co pozwoli na lepsze zrozumienie wpływu temperatur na ich mikromechanikę. W tym celu planuje się wykorzystanie kriogenicznego dippera umożliwiającego cykliczne chłodzenie próbek w celu oceny powstawania mikropęknięć. Realizacja tych działań będzie prowadzona we współpracy z Politechniką Śląską, University of Bath oraz przy udziale IZOERG i GKN Aerospace, które zaangażowane są w dostarczanie materiałów i wsparcie technologiczne. W celu wsparcia realizacji przedstawionych zagadnień badawczych złożono wnioski o finansowanie w ramach konkursów NCN Preludium oraz NAWA Bekker.

W ramach współpracy z ośrodkiem akademickim i partnerem przemysłowym do realizacji przyjęto dwa projekty badawcze. Pierwszy z nich obejmuje charakterystykę materiałową kompozytów duroplastycznych modyfikowanych cząstkami pochodzącymi z recyklingu odpadów okołoprodukcyjnych. Drugi projekt dotyczy recyklingu wielowarstwowych kompozytów polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem oceny ich właściwości mechanicznych oraz prognozowania potencjalnych zastosowań.

7. Wnioski

Na podstawie wyników badań własnych, obejmujących optymalizację procesu wytwarzania oraz analizę struktury i wybranych właściwości wielowarstwowych materiałów kompozytowych z osnową duroplastyczną, przeznaczonych do zastosowań w warunkach kriogenicznych, sformułowano następujące wnioski:

1. Udowodniono postawioną tezę pracy doktorskiej, wykazując, że zastosowanie autorskiej kompozycji osnowy oraz układu fazy wzmacniającej umożliwiło wytworzenie innowacyjnego wielowarstwowego materiału kompozytowego o osnowie duroplastycznej. Materiał ten charakteryzuje się stabilnymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi i elektrycznymi w szerokim zakresie temperaturowym, co najprawdopodobniej przełoży się na wydłużenie czasu eksploatacji oraz zwiększoną niezawodność elementów konstrukcyjnych stosowanych w warunkach kriogenicznych.
2. Spośród 8 kompozytów różniących się osnową i wzmacnianych tkaniną szklaną, na podstawie wstępnych wyników badań wybrano do drugiego etapu jedynie trzy najlepsze oznaczone symbolami EP_4_2, EP_AD_1 oraz EP_AD_2. Ostatecznie do trzeciego etapu badań zakończonych wdrożeniem gotowego produktu wytypowano materiał EP_4_2ind, co wymagało jedynie niewielkich zmian istniejącej linii produkcyjnej w IZO-ERG Sp. z o.o.
3. Najlepsze właściwości materiału EP_4_2 wynikają z procesu utwardzania kompozycji z udziałem dicyjandiamidu (DICY) wspomaganego katalizatorem 2-metyloimidazolem (2-MI), co prowadzi do powstania regularnej i dobrze rozwiniętej sieci trójwymiarowej. Obecność DICY sprzyja tworzeniu wiązań umożliwiających powstawanie segmentów o umiarkowanej elastyczności, które w połączeniu ze sztywnymi fragmentami sieci zapewniają zrównoważoną strukturę. Katalizator 2-MI przyspiesza reakcję, zwiększając stopień usieciowania oraz jednorodność struktury. W rezultacie materiał zachowuje wysoką sztywność, a jednocześnie zdolność do relaksacji naprężeń i hamowania propagacji pęknięć. Taka struktura materiału odpowiada za najwyższe właściwości mechaniczne kompozytu EP_4_2 w porównaniu z pozostałymi.
4. Wytypowane trzy kompozyty EP_4_2, EP_AD_1 oraz EP_AD_2 charakteryzują się najlepszymi właściwościami mechanicznymi. Średnia udarność materiału EP_4_2 wynosi 157 kJ/m^2 , natomiast materiałów EP_AD_1 i EP_AD_2 wynosi odpowiednio $121,2 \text{ kJ/m}^2$ oraz $156,2 \text{ kJ/m}^2$. Wytrzymałość na zginanie tych materiałów wynosi ponad 700 MPa. Analiza modułu Younga wykazała, że badane materiały kompozytowe zachowują wysoką stabilność zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w warunkach kriogenicznych.

5. Wykonane badania metodą dynamicznej analizy mechaniczno-termicznej wykazały, że EP_4_2 jest najbardziej sztywny. Charakteryzuje się on również najwyższą temperaturą zeszklenia, co potwierdziły wyniki badań metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Ponadto wytypowane trzy najlepsze materiały kompozytowe charakteryzują się najniższymi współczynnikami rozszerzalności cieplnej. Materiał EP_AD_2 wykazuje znacznie niższą rozszerzalność cieplną, co potwierdzają wyniki badań i jest bardziej odporny na rozwój licznych pęknięć, szczególnie w przypadku dużych zmian temperatury oraz zmiennych warunków obciążenia.
6. W odniesieniu do właściwości elektrycznych stwierdzono, że wszystkie badane materiały spełniają wymagania określone w normach. W przypadku wytrzymałości elektrycznej przyjęto kryterium, aby materiały wykazywały wytrzymałość na poziomie co najmniej 13,0 kV/mm. Uzyskane wyniki wskazują, że materiał EP_4_2 charakteryzuje się wytrzymałością elektryczną wynoszącą 26,7 kV/mm, podczas gdy dla materiałów EP_AD_1 i EP_AD_2 wynosi ona odpowiednio 28,7 kV/mm oraz 25,4 kV/mm. W zakresie rezystancji izolacji po zanurzeniu w wodzie, badane materiały przekraczają minimalną wartość wymaganą przez normę.
7. Analiza oceny cyklu życia dostarczyła istotnych informacji na temat wpływu środowiskowego wybranej do tych badań żywicy A, zawierającej epoksyd na bazie bisfenolu A, oraz żywicy B, będącej modyfikowaną wersją opartą na bromowanym bisfenolu. Wyniki LCA jednoznacznie wskazują, że żywica B wywiera bardziej negatywny wpływ na środowisko w porównaniu do A. W kluczowych kategoriach, takich jak składniki chemiczne, zużycie energii elektrycznej i ciepła, żywica B wykazuje wyższe wartości o odpowiednio 22,34%, 23,36% i 89,11% w porównaniu do A. Jedynie w kategorii transportu odnotowano niższy poziom wpływu środowiskowego dla żywicy B. Wyniki te podkreślają przewagę żywicy A pod względem zrównoważenia ekologicznego, co czyni ją bardziej odpowiednim wyborem w kontekście minimalizacji wpływu środowiskowego.
8. Kompozyt EP_4_2_ind, wytworzony w warunkach przemysłowych, charakteryzuje się lepszymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi i elektrycznymi w odniesieniu do tej samej kompozycji wytworzonej w warunkach laboratoryjnych. Wynika to z zastosowania bardziej nowoczesnych urządzeń przemysłowych w stosunku do laboratoryjnych co powoduje, że proces produkcyjny jest zautomatyzowany, a parametry wytwarzania ściśle kontrolowane. Materiał EP_4_2_ind przewyższa nieznacznie pozostałe dwa najlepsze rozwiązania materiałowe EP_AD_1 i EP_AD_2, odpowiednio o około 1,83% i 1,36%, wytworzone

w warunkach laboratoryjnych. Należy zatem założyć, że wytwarzanie tych kompozytów w warunkach przemysłowych również spowoduje wzrost ich własności.

8. Literatura

- [1] Chawla, K.K. (2019). Composite Materials: Science and Engineering. Composite Materials.
- [2] Engineering Composite Materials: By Bryan Harris, 1986. The Institute of Metals, London, Composite Structures, Volume 8, Issue 3, 1987, Pages 240-241, ISSN 0263-8223
- [3] Sridevi Kichhannagari, Effects of Extreme Low Temperature on Composite Materials, University of New Orleans Theses and Dissertations
- [4] Maciej Chorowski: Kriogenika. Podstawy i Zastosowania, I.P.P.U. Masta 2007.
- [5] Chawla, K. K. (2012). Composite Materials. doi:10.1007/978-0-387-74365-3
- [6] Munonyedi Kelvin Egbo, A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering, Journal of King Saud University - Engineering Sciences, Volume 33, Issue 8, 2021, Pages 557-568, ISSN 1018-3639, <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.07.007>.
- [7] Królikowski Wacław, Polimerowe kompozyty konstrukcyjne, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, 2012.
- [8] Braszczyńska-Malik K.N., Pędzich Z., Pietrzak K., Rosłaniec Z., Sterzyński T., Szweycer M., Problemy terminologii w kompozytach i wyrobach kompozytowych. Kompozyty (Composites) 5(2005)1, 19-24
- [9] Boczkowska A., Kapuściński J., Lindemann Z., Witemberg-Perzyk D., Wojciechowski S., Kompozyty. Wyd 2 zm ed. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2005
- [10] Ślężiona J.: Podstawy technologii kompozytów. Wyd. PŚl., Gliwice 1998
- [11] Encyklopedia Powszechna PWN. red. R. Marcinkowski, Warszawa, 1988, tom 5 s.187
- [12] L. J. Broutman and R. H. Krock (editors), Modern Composite Materials, Addison-Wesley (1967)
- [13] <https://www.owenscorning.com/en-us/corporate/our-history>
- [14] Rahul Reddy Nagavally, composite materials - history, types, fabrication Techniques, advantages, and applications Proceedings of 29th IRF International Conference, 24th July, 2016, Bengaluru, India, ISBN: 978-93-86083-69-2
- [15] Wu, Chenchen, Fan Xu, Huixiong Wang, Hong Liu, Feng Yan, and Chao Ma. 2023. "Manufacturing Technologies of Polymer Composites—A Review" Polymers 15, no. 3: 712. <https://doi.org/10.3390/polym15030712>

- [16] Sharma, S., Sudhakara, P., Nijjar, S., Saini, S., & Singh, G. (2018). Recent Progress of Composite Materials in various Novel Engineering Applications. *Materials Today: Proceedings*, 5(14), 28195–28202. doi:10.1016/j.matpr.2018.10.063
- [17] Callister Jr, William D. *Materials science and engineering an introduction*. 2007.
- [18] Work, W. J., Horie, K., Hess, M. and Stepto, R. F. T.. "Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004)" *Pure and Applied Chemistry*, vol. 76, no. 11, 2004, pp. 1985-2007. <https://doi.org/10.1351/pac200476111985>
- [19] Cherusseri, J., Pramanik, S., Sowntharya, L., Pandey, D., Kar, K.K., Sharma, S.D. (2017). Polymer-Based Composite Materials: Characterizations. In: Kar, K. (eds) *Composite Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-49514-8_2
- [20] Cherusseri, J., Pramanik, S., Sowntharya, L., Pandey, D., Kar, K.K., Sharma, S.D. (2017). Polymer-Based Composite Materials: Characterizations. In: Kar, K. (eds) *Composite Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-49514-8_2
- [21] Arun Kumar Sharma, Rakesh Bhandari, Amit Aherwar, Rūta Rimašauskienė, *Matrix materials used in composites: A comprehensive study*, *Materials Today: Proceedings*, Volume 21, Part 3, 2020, Pages 1559-1562, ISSN 2214-78
- [22] Brian Cantor, Fionn.P.E. Dunne, Ian C Stone, *Metal and Ceramic Matrix Composites*, CRC, Press, USA, 2003
- [23] Bhargava A.K., *Engineering Materials: Polymers, Ceramics and Composites*, PHI learning Pvt. Ltd. New Delhi, 2010
- [24] Czub P., Boncza-Tomaszewski Zb., Pęczek P., Pelichowski J. *Chemia i technologia żywic epoksydowych*. WNT, Warszawa 201
- [25] Tian Zhao, Yalin Zhao, Zhicong Miao, Zhen Geng, Zhengrong Zhou, Tao Wang, Rongjin Huang, Laifeng Li, Synthesis and cryogenic performance of closed-loop recycled Al₂O₃/epoxy resins composites, *Materials Today Sustainability*, Volume 25, 2024, 100628, ISSN 2589-2347, <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100628>.
- [26] Wentao Sun, Zhixiong Wu, Chuanjun Huang, Hengcheng Zhang, Fuzhi Shen, Rongjin Huang, Linghui Gong, Yuan Zhou, Laifeng Li, Study on cryogenic mechanical properties between superconducting wires and resins for MRI superconducting magnet, *Cryogenics*, Volume 115, 2021, 103259, ISSN 0011-2275, <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2021.103259>
- [27] Chuan Li, Zhengjun Liu, Jinmei Tang, Li Wan, Xiaolei Wang, Design, preparation, and performance characterization of low temperature environment-resistant composite resin

- matrix in rocket fuel, Journal of King Saud University - Science, Volume 35, Issue 1, 2023, 102415, ISSN 1018-3647, <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.102415>.
- [28] Chengwei Bao, Yanen Wang, Ray Tahir Mushtaq, Xiaohu Chen, Zhisheng Liu, Xinpei Li, Minyan Liu, Preparation and characterization of elevated and cryogenic temperature-resistant regolith-based epoxy resin composites, Construction and Building Materials, Volume 387, 2023, 131560, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131560>
- [29] Qi-Kun Feng, Chang Liu, Dong-Li Zhang, Yan-Hui Song, Kai Sun, Hai-Ping Xu, Zhi-Min Dang, Particle packing theory guided multiscale alumina filled epoxy resin with excellent thermal and dielectric performances, Journal of Materiomics, Volume 8, Issue 5, 2022, Pages 1058-1066, ISSN 2352-8478, <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2022.02.008>.
- [30] Qu, C.-B.; Wu, T.; Huang, G.-W.; Li, N.; Li, M.; Ma, J.-L.; Liu, Y.; Xiao, H.-M. Improving cryogenic mechanical properties of carbon fiber reinforced composites based on epoxy resin toughened by hydroxyl-terminated polyurethane. Compos. Part B Eng. 2021, 210, 108569,. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108569>.
- [31] Guijun Yang, Mira Park, Soo-Jin Park, Recent progresses of fabrication and characterization of fibers-reinforced composites: A review, Composites Communications, Volume 14, 2019, Pages 34-42, ISSN 2452-2139, <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.05.004>.
- [32] Sathishkumar T, Satheeshkumar S, Naveen J. Glass fiber-reinforced polymer composites – a review. Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2014;33(13):1258-1275. doi:10.1177/0731684414530790
- [33] Priyadarsini Morampudi, Kiran Kumar Namala, Yeshwanth Kumar Gajjela, Majjiga Barath, Ganapathy Prudhvi, Review on glass fiber reinforced polymer composites, Materials Today: Proceedings, Volume 43, Part 1, 2021, Pages 314-319, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.669>.
- [34] Dipen Kumar Rajak, Durgesh D. Pagar, Ravinder Kumar, Catalin I. Pruncu, Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials, Journal of Materials Research and Technology, Volume 8, Issue 6, 2019, Pages 6354-6374, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.068>.
- [35] Thoppul, Srinivasa D., Joana Finegan, and Ronald F. Gibson. "Mechanics of mechanically fastened joints in polymer-matrix composite structures—a review." Composites science and technology 69.3-4 (2009): 301-329.

- [36] Wisnom, Michael R., et al. "Mechanisms generating residual stresses and distortion during manufacture of polymer–matrix composite structures." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37.4 (2006): 522-529.
- [37] Swift, K. G., and J. D. Booker. "Manufacturing process selection handbook, chapter 5: Plastics and Composites Processing." (2013): 141-174.
- [38] Astrom, B. Tomas. *Manufacturing of polymer composites*. Routledge, 2018.
- [39] Balasubramanian, K., Mohamed TH Sultan, and N. Rajeswari. "Manufacturing techniques of composites for aerospace applications." *Sustainable composites for aerospace applications*. Woodhead Publishing, 2018. 55-67.
- [40] Kerni, L., Singh, S., Patnaik, A., & Kumar, N. (2020). A review on natural fiber reinforced composites. *Materials Today: Proceedings*. doi:10.1016/j.matpr.2020.04.851
- [41] J. Yao, Z. Zhou, and J. Tang, "Composite Material for Highway Engineering and Its Application," 2015
- [42] A. Gopinath, S. K. M, and A. Elayaperumal, "Experimental Investigations on Mechanical Properties Of Jute Fiber Reinforced Composites with Polyester and Epoxy Resin Matrices," *Procedia Eng.*, vol. 97, pp. 2052–2063, 2014
- [43] G. Sumithra, Raja Narendra Reddy, G. Dheeraj Kumar, Shakuntala Ojha, G. Jayachandra, Gujjala Raghavendra, Review on composite classification, manufacturing, and applications, *Materials Today: Proceedings*, 2023, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.637>.
- [44] Mouritz, Adrian P. *Introduction to aerospace materials*. Elsevier, 2012.
- [45] Goren, A., and C. Atas. "Manufacturing of polymer matrix composites using vacuum assisted resin infusion molding." *Archives of materials Science and Engineering* 34.2 (2008): 117-120.
- [46] Nawaz, Ahmad, et al. "Polyester usage in manufacturing of electrical and mechanical products and assemblies." *Polyester-Production, Characterization and Innovative Applications*; Camlibel, NO, Ed (2018): 41-54.
- [47] Oksman, Kristiina. "High quality flax fibre composites manufactured by the resin transfer moulding process." *Journal of reinforced plastics and composites* 20.7 (2001): 621-627.
- [48] Rouison, David, M. Sain, and M1 Couturier. "Resin transfer molding of natural fiber reinforced composites: cure simulation." *Composites science and technology* 64.5 (2004): 629-644
- [49] Z. Spi, R. Butler; Properties of cryogenic and low temperature composite materials – A review; *Cryogenics* 111 (2020) 103190;

- [50] D.S. Kumar, K.P. Kumar, K.D. Kumar, B.C. Ray; Fabrication of advanced fiber reinforced composite materials and their cryogenic behavior assessment; International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science; Vol. No. 4 (2016) s. 130-136;
- [51] S. Kalia; Cryogenic Processing: A Study of Materials at Low Temperatures; J Low Temp Phys (2010) 158: 934–945
- [52] D. Chen, J. Li, Y. Yuan, Ch. Gao, Y. Cui, S. Li, X. Liu , H. Wang, C. Peng, Z. Wu; A Review of the Polymer for Cryogenic Application: Methods, Mechanisms and Perspectives; Polimers (2021) 13, 320.
- [53] Schutz, J. B. "Properties of composite materials for cryogenic applications." Cryogenics 38.1 (1998): 3-12.
- [54] Liu, K., et al. "Low temperature properties of fiber reinforced polymer matrix composites." Cryog. Eng 5 (2006): 35-44.
- [55] Sethi, Sanghamitra, and Bankim Chandra Ray. "Mechanical behavior of polymer composites at cryogenic temperatures." Polymers at cryogenic temperatures (2013): 59-113.
- [56] Yano, Okimichi, and Hitoshi Yamaoka. "Cryogenic properties of polymers." Progress in Polymer Science 20.4 (1995): 585-613.
- [57] Qiu, Y.; Yang, H.; Tong, L.; Wang, L. Research Progress of Cryogenic Materials for Storage and Transportation of Liquid Hydrogen. Metals 2021, 11, 1101. <https://doi.org/10.3390/met11071101>
- [58] Kasen, M.B. (1978). Composite Materials for Cryogenic Structures. In: Timmerhaus, K.D., Reed, R.P., Clark, A.F. (eds) Advances in Cryogenic Engineering. Advances in Cryogenic Engineering, vol 24. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9853-0_5
- [59] Shokrieh, M. M., M. A. Torabizadeh, and Abdolhossein Fereidoon. "Progressive failure analysis of glass/epoxy composites at low temperatures." Strength of Materials 44 (2012): 314-324.
- [60] Hohe, Jörg, et al. "Performance of fiber reinforced materials under cryogenic conditions—A review." Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 141 (2021): 106226.
- [61] Reed, R. P., and M. Golda. "Cryogenic properties of unidirectional composites." Cryogenics 34.11 (1994): 909-928

- [62] Military Handbook - MIL-HDBK-17-1F. Volume 1, Polymer Matrix Composites Guidelines for Characterization of Structural Materials : Composite Materials Handbook. Place of publication not identified: U.S. Department of Defense, 2002. Print.c
- [63] L. M. Soffer & R. Molho (1967) Mechanical properties of epoxy resins and glass/epoxy composites at cryogenic temperatures, Journal of Macromolecular Science, Part B, 1:4, 709-739, DOI: 10.1080/00222346708212358
- [64] K. Kadotani, Mechanical properties of plastic composites under low temperature conditions, Composites, Volume 11, Issue 2, 1980, Pages 87-93, ISSN 0010-4361, [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(80\)90376-6](https://doi.org/10.1016/0010-4361(80)90376-6).
- [65] Jang, B. Z., Lieu, Y. K., Chang, Y. S., & Hwang, L. R. (1987). Cryogenic failure mechanisms of fiber-epoxy composites for energy applications. Polymer Composites, 8(3), 188–198. doi:10.1002/pc.750080307
- [66] Kasen, M.B., MacDonald, G.R., Beekman, D.H., Schramm, R.E. (1980). Mechanical, Electrical, and Thermal Characterization of G-10Cr and G-11Cr Glass-Cloth/Epoxy Laminates Between Room Temperature and 4 K. In: Clark, A.F., Reed, R.P. (eds) Advances in Cryogenic Engineering Materials . Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9859-2_24
- [67] Kichhannagari, Sridevi, "Effects of Extreme Low Temperature on Composite Materials" (2004). University of New Orleans Theses and Dissertations. 165.
- [68] Tomo Takeda, Yasuhide Shindo, Fumio Narita, Three-dimensional thermoelastic analysis of cracked plain weave glass/epoxy composites at cryogenic temperatures, Composites Science and Technology, Volume 64, Issue 15, 2004, Pages 2353-2362, ISSN 0266-3538, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.04.003>.
- [69] Tomo Takeda, Satoru Takano, Yasuhide Shindo, Fumio Narita, Deformation and progressive failure behavior of woven-fabric-reinforced glass/epoxy composite laminates under tensile loading at cryogenic temperatures, Composites Science and Technology, Volume 65, Issues 11–12, 2005, Pages 1691-1702, ISSN 0266-3538, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.02.009>.
- [70] Torabizadeh, Mohammad A. "Tensile, compressive and shear properties of unidirectional glass/epoxy composites subjected to mechanical loading and low temperature services." (2013).
- [71] Li, Yuanchen, et al. "Damage evolution characterization of glass fabric composites at cryogenic temperatures via in-situ tensile X-ray computed tomography tests." Composites Communications 35 (2022): 101326.

- [72] Salmeron Perez, N., R. M. Shaw, and M. R. L. Gower. "Mechanical testing of fibre-reinforced polymer matrix composites at cryogenic temperatures (-165° C)." (2022).
- [73] Kumarasamy, S., et al. "Effects of high and low temperature on the tensile strength of glass fiber reinforced polymer composites." IOP conference series: materials science and engineering. Vol. 370. No. 1. IOP Publishing, 2018.
- [74] Anjaneyulu, J., and Md Moizuddin. "Evaluation of mechanical behaviour of glass fibre-epoxy composite laminates." Materials Today: Proceedings 22 (2020): 2899-2905.
- [75] LeBlanc, James, et al. "Low temperature effects on the mechanical, fracture, and dynamic behavior of carbon and E-glass epoxy laminates." International Journal of Lightweight Materials and Manufacture 3.4 (2020): 344-356.
- [76] Bhavya, S., R. Velmurugan, and Kavitha Arunachalam. "Evaluation of E glass epoxy composite laminate as an electromagnetically transparent aerospace material." Materials Today: Proceedings 46 (2021): 4825-4834.
- [77] Kanno, Teruyoshi, et al. "Numerical and Experimental Investigation of the Through-Thickness Strength Properties of Woven Glass Fiber Reinforced Polymer Composite Laminates under Combined Tensile and Shear Loading." Journal of Composites Science 4.3 (2020): 112.
- [78] Tefera, Getahun, Sarp Adali, and Glen Bright. "Mechanical behavior of GFRP laminates exposed to thermal and moist environmental conditions: Experimental and model assessment." Polymers 14.8 (2022): 1523.
- [79] Krzak A., Al-Maqdasi Z., Nowak A., i Joffe R., Effect of thermomechanical loading at low temperatures on damage development in glass fiber epoxy laminates, „Materials”, 2024, t.17, s. 1–15
- [80] He, Y.X.; Li, Q.; Kuila, T.; Kim, N.H.; Jiang, T.; Lau, K.T.; Lee, J.H. Micro-crack behavior of carbon fiber reinforced thermoplastic modified epoxy composites for cryogenic applications. Compos. Part B Eng. 2013, 44, 533–539.
- [81] G. Hartwig, S. Knaak, Fibre-epoxy composites at low temperatures, Cryogenics, Volume 24, Issue 11, 1984, Pages 639-647, ISSN 0011-2275, [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(84\)90083-3](https://doi.org/10.1016/0011-2275(84)90083-3).
- [82] J. R. Benzinger, "Properties of cryogenic grade laminates," 1979 EIC 14th Electrical/Electronics Insulation Conference, Chicago, IL, USA, 1979, pp. 145-150, doi: 10.1109/EIC.1979.7461108.

- [83] Sreenivasa, C. G., & Joshi, A. G. (2013). Influence of Cryogenic Treatment on Mechanical Behavior of Glass Fiber-Reinforced Plastic Composite Laminate. *Polymers at Cryogenic Temperatures*, 181–201. doi:10.1007/978-3-642-35335-2_9
- [84] Yasuhide Shindo, Satoru Takano, Katsumi Horiguchi, Takashi Sato, Cryogenic fatigue behavior of plain weave glass/epoxy composite laminates under tension–tension cycling, *Cryogenics*, Volume 46, Issue 11, 2006, Pages 794-798, ISSN 0011-2275, <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2006.07.003>.
- [85] Susumu Kumagai , Yasuhide Shindo , Katsumi Horiguchi & Fumio Narita (2004) Experimental and Finite-Element Analysis of Woven Glass-Cloth/Epoxy Laminate Tensile Specimen at Room and Low Temperatures, *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 11:1, 51-66, DOI: 10.1080/15376490490257666
- [86] T. Ueki, S. Nishijima, Y. Izumi, Designing of epoxy resin systems for cryogenic use, *Cryogenics*, Volume 45, Issue 2, 2005, Pages 141-148, ISSN 0011-2275, <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2004.07.002>.
- [87] Ilbeom Choi, Young Ho Yu, Dai Gil Lee, Cryogenic sandwich-type insulation board composed of E-glass/epoxy composite and polymeric foams, *Composite Structures*, Volume 102, 2013, Pages 61-71, ISSN 0263-8223, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.02.017>.
- [88] Fu, SY. (2013). Cryogenic Properties of Polymer Materials. In: Kalia, S., Fu, SY. (eds) *Polymers at Cryogenic Temperatures*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-35335-2_2
- [89] Takeda, Tomo, et al. "Fatigue delamination growth in woven glass/epoxy composite laminates under mixed-mode II/III loading conditions at cryogenic temperatures." *Cryogenics* 58 (2013): 55-61.
- [90] Bansemir, H., and O. Haider. "Basic material data and structural analysis of fibre composite components for space application." *Cryogenics* 31.4 (1991): 298-306.
- [91] Sakovsky, Maria, and Jonathan Mihaly. "Thin ply composite materials with embedded functional elements for cryogenic environments." *Materials Letters* 330 (2023): 133201.
- [92] Ma, Hei-lam, et al. "Impact properties of glass fiber/epoxy composites at cryogenic environment." *Composites Part B: Engineering* 92 (2016): 210-217.
- [93] Liu, Xiaochong, et al. "Tensile properties and damage evolution in a 3D C/SiC composite at cryogenic temperatures." *Materials Science and Engineering: A* 528.25-26 (2011): 7524-7528.

- [94] Sapuan, S. M., and M. R. Mansor. "Concurrent engineering approach in the development of composite products: A review." *Materials & Design* 58 (2014): 161-167.
- [95] Kausar, Ayesha. "Aeronautical composites and materials." *Polymeric Nanocomposites with Carbonaceous Nanofillers for Aerospace Applications*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands (2022): 1.
- [96] Li, Shichao, et al. "Epoxy-functionalized polysiloxane reinforced epoxy resin for cryogenic application." *Journal of Applied Polymer Science* 136.2 (2019): 46930.
- [97] Wu, Lixin, and Suong V. Hoa. "Effects of composition of hardener on the curing and aging for an epoxy resin system." *Journal of applied polymer science* 99.2 (2006): 580-588.
- [98] Lv, Guangxin, et al. "Effect of amine hardener molecular structure on the thermal conductivity of epoxy resins." *ACS Applied Polymer Materials* 3.1 (2020): 259-267.
- [99] Chang, Wenkai, et al. "Strengthening and toughening epoxy polymer at cryogenic temperature using cupric oxide nanorods." *Composites Science and Technology* 208 (2021): 108762.
- [100] Escher, U. "Thermal expansion of epoxy resins with different cross-link densities at low temperatures." *Cryogenics* 35.11 (1995): 775-778.
- [101] Kuo, Ling-Chi, et al. "Mechanical loss angle measurement for stressed thin film using cantilever ring-down method." *Materials Research* 21 (2018): e20170869.
- [102] Vasudevan, A., et al. "Experimental and analytical investigation of thermo-mechanical responses of pure epoxy and carbon/Kevlar/S-glass/E-glass/epoxy interply hybrid laminated composites for aerospace applications." *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 23.7 (2018): 591-605.
- [103] Li, Shasha, et al. "Surface modification and thermal performance of a graphene oxide/novolac epoxy composite." *RSC advances* 8.37 (2018): 20505-20516.
- [104] Mahdavi, Soheila, Shambhu Kumar Gupta, and Mehdi Hojjati. "Thermal cycling of composite laminates made of out-of-autoclave materials." *Science and Engineering of Composite Materials* 25.6 (2018): 1145-1156.
- [105] Dong, Jiaojiao, et al. "Hydrocarbon resin-based composites with low thermal expansion coefficient and dielectric loss for high-frequency copper clad laminates." *Polymers* 14.11 (2022): 2200.
- [106] Filippo Cucinotta, Eugenio Guglielmino, Felice Sfravara, Life cycle assessment in yacht industry: A case study of comparison between hand lay-up and vacuum infusion, *Journal*

- of Cleaner Production, Volume 142, Part 4, 2017, Pages 3822-3833, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.080>.
- [107] Bismarck, Alexander, et al. "Recent progress in natural fibre composites: selected papers from the 3rd international conference on Innovative Natural Fibre Composites for Industrial Applications, Ecocomp 2011 and BEPS 2011." *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 6.4 (2012): 343-345.
- [108] Fava, J., Denison, R., Curran, M., Vigon, B.W., Selke, S., Barnum, J., 1991. A Technical Framework for Life-cycle Assessment. Pensacola – Florida.
- [109] International Organization for Standardization. Environmental management: life cycle assessment; Principles and Framework. ISO, 2006.
- [110] Pikoń, K.; Krawczyk, P.; Badyda, K.; Bogacka, M. Predictive Analysis of Waste Co-Combustion with Fossil Fuels Using the Life Cycle Assessment (LCA) Methodology. *Energies* 2019, 12, 3691. <https://doi.org/10.3390/en12193691>
- [111] Klejnowska, K.; Sydow, M.; Michalski, R.; Bogacka, M. Life Cycle Impacts of Recycling of Black Mass Obtained from End-of-Life Zn-C and Alkaline Batteries Using Waelz Kiln. *Energies* 2023, 16, 49. <https://doi.org/10.3390/en16010049>
- [112] Hauschild, M.Z. (2018). Introduction to LCA Methodology. In: Hauschild, M., Rosenbaum, R., Olsen, S. (eds) *Life Cycle Assessment*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-56475-3_6
- [113] Del Pero F, Dattilo CA, Giraldi A, Delogu M. LCA approach for environmental impact assessment within the maritime industry: Re-design case study of yacht's superstructure. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part M: Journal of Engineering for the Maritime Environment*. 2023;0(0). doi:10.1177/14750902231173470
- [114] Koronis, G.; Silva, A.; Ong, M. Comparison of Structural Performance and Environmental Impact of Epoxy Composites Modified by Glass and Flax Fabrics. *J. Compos. Sci.* 2022, 6, 284. <https://doi.org/10.3390/jcs6100284>
- [115] Thamizh Selvan R, Vishakh Raja P, Mangal P, Mohan N, Bhowmik S. Recycling technology of epoxy glass fiber and epoxy carbon fiber composites used in aerospace vehicles. *Journal of Composite Materials*. 2021;55(23):3281-3292. doi:10.1177/00219983211011532
- [116] Grazia Maria Cappucci, Roberto Avolio, Cosimo Carfagna, Mariacristina Cocca, Gennaro Gentile, Simone Scarpellini, Francesco Spina, Gianluigi Tealdo, Maria Emanuela Errico, Anna Maria Ferrari, Environmental life cycle assessment of the recycling processes of waste plastics recovered by landfill mining, *Waste Management*,

- Volume 118,2020, Pages 68-78, ISSN 0956-053X,
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.07.048>.
- [117] Manzhi Liu, Jixin Wen, Ying Feng, Linlin Zhang, Jixin Wu, Jinfeng Wang, Xiaotao Yang, A benefit evaluation for recycling medical plastic waste in China based on material flow analysis and life cycle assessment, Journal of Cleaner Production, Volume 368, 2022, 133033, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133033>.
- [118] Vinod, A., Sanjay, M.R., Siengchin, S., Parameswaranpillai, J., 2020a. Renewable and sustainable biobased materials: an assessment on biofibers , biofilms , biopolymers and biocomposites. J. Clean. Prod. 258, 120978
- [119] A. Vinod, T.G. Yashas Gowda, R. Vijay, M.R. Sanjay, Munish Kumar Gupta, Muhammad Jamil, Vinod Kushvaha, Suchart Siengchin, Novel Muntingia Calabura bark fiber reinforced green-epoxy composite: A sustainable and green material for cleaner production, Journal of Cleaner Production, Volume 294, 2021, 126337, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126337>.
- [120] Xin Zhao, Zeyu Zhang, Jiuyin Pang, Ling Su, Preparation of carbon fibre-reinforced composite panels from epoxy resin matrix of nano lignin polyol particles, Journal of Cleaner Production, Volume 428,2023, 139170, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139170>.
- [121] Angela Daniela La Rosa, Giuseppe Recca, John Summerscales, Alberta Latteri, Gulia Cozzo, Gianluca Cicala, Bio-based versus traditional polymer composites. A life cycle assessment perspective, Journal of Cleaner Production, Volume 74, 2014, Pages 135-144, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.017>.
- [122] Sabbie A. Miller, Natural fiber textile reinforced bio-based composites: Mechanical properties, creep, and environmental impacts, Journal of Cleaner Production, Volume 198, 2018, Pages 612-623, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.038>.
- [123] R.K. Sathish Kumar, R. Sasikumar, Thulasidhas Dhilipkumar, Exploiting agro-waste for cleaner production: A review focusing on biofuel generation, bio-composite production, and environmental considerations, Journal of Cleaner Production, Volume 435, 2024, 140536, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140536>.
- [124] Technical DataSheet, Supplied by Spolchemie
- [125] R. K Bensal, J.C Sahoo. Angew. Makromol. Chem., (1979), 79,125.
- [126] R. K Bensal, J.C Sahoo. Angew. Makromol. Chem., (1979), 79,125.
- [127] AD 7030, Technical DataSheet, Supplied by Broadview Technologies

- [128] PHOSPHINE DERIVATIVES CYPHOS® IL 169, Technical DataSheet , Supplied by Solvay
- [129] n-Butyltriphenylphosphonium bromide, 99%, Technical DataSheet , Supplied by Thermo Scientific™
- [130] Krzak A, Nowak AJ. The impact of multilayer composite materials with a duroplastic matrix at diversified temperature conditions. W: Świtoński E, Mężyk A, Kciuk S, Szewczyk R, red. PCM-CMM2023: Theories, Models and Simulations of Complex Physical Systems. Lecture Notes in Networks and Systems. ; 2024:127–138. doi:10.1007/978-3-031-73161-7_12
- [131] Krzak A, Nowak A. Epoksydowo-bezwodnikowe materiały kompozytowe katalizowane związkami fosfoniowymi – wstęp do zastosowania kriogenicznego. W: Bonek M, red. TalentDetector2023_Summer : International Students Scientific Conference, Brenna, Poland, 26th June 2023. Prace Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych. ; 2023:348–358
- [132] Krzak A, Nowak A. Mechanical analysis of multilayer composite materials with duroplastic matrix after exposure to low temperatures. Archives of Materials Science and Engineering. 2023;122:49–57. doi:10.5604/01.3001.0053.9591
- [133] Krzak A, Nowak AJ, Gołombek K. The effect of cryogenic cycling on the mechanical properties of epoxy-glass composites. Advances in Science and Technology Research Journal. 2024;18:149–162. doi:10.12913/22998624/188820
- [134] Krzak A, Nowak AJ, Frolec J, i in. Analysis of mechanical properties and thermal conductivity of thin-ply laminates in ambient and cryogenic conditions. Materials. 2024;17:1–11. doi:10.3390/ma17225419
- [135] Krzak A, Nowak AJ, Frolec J, Králík T, Boroński D, Kotyk M. Impact of fibre reinforcement on cryogenic performance of novel epoxy composites for cryogenic applications. Cryogenics. 2025;145:1–7. doi:10.1016/j.cryogenics.2024.103995
- [136] Krzak A, Nowak AJ, Frolec J, i in. Comprehensive characterization of newly developed composite materials applied in cryogenic conditions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Published online 2025:1–14. doi:10.1007/s10973-025-14435-x
- [137] Structure and Properties of a Multilayer Composite Material for Cryogenic Applications: From Laboratory to Industrial Scale – w recenzji
- [138] Krzak A, Nowak A, Heljak M, Antonowicz J, Garg T, Sumption M. Mechanical and Thermal Analysis of Duroplastic Matrix Composites over a Range of Temperatures. Polymers. 2024;16:1–13. doi:10.3390/polym16050606

- [139] Krzak A, Nowak AJ, Bogacka M. Analyzing the environmental performance of epoxy compositions for cryogenic use: A comparative LCA study. *Science of the Total Environment*. 2024;957:1–13. doi:10.1016/j.scitotenv.2024.177645
- [140] Kralik T, Musilova V, Hanzelka P, Frolec J. Method for measurement of emissivity and absorptivity of highly reflective surfaces from 20 K to room temperatures, *Metrologia*. 2016;53:743-753. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/2/743>.
- [141] Rubenis, O.; Spārniņš, E.; Andersons, J.; Joffe, R. The Effect of Crack Spacing Distribution on Stiffness Reduction of Cross-Ply Laminates. *Appl. Compos. Mater.* 2007, 14, 59–66.
- [142] Joffe, R. Analytical Modeling of Stiffness Reduction in Symmetric and Balanced Laminates Due to Cracks in 90° Layers. *Compos. Sci. Technol.* 1999, 59, 1641–1652.
- [143] Pupurs, A., Loukil, M., and Varna, J. Bending stiffness of damaged cross-ply laminates. *Mechanics of composite materials*, 57, 2021, p. 31-46.
- [144] Edgren, F., Mattsson, D., Asp, L. E., and Varna, J. Formation of damage and its effects on non-crimp fabric reinforced composites loaded in tension. *Composites Science and Technology*, 64(5), 2004, p. 675-692.
- [145] Escher, U. (1995). Thermal expansion of epoxy resins with different cross-link densities at low temperatures. *Cryogenics*, 35(11), 775-778.
- [146] Vasudevan, A., et al. "Experimental and analytical investigation of thermo-mechanical responses of pure epoxy and carbon/Kevlar/S-glass/E-glass/epoxy interply hybrid laminated composites for aerospace applications." *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 23.7 (2018): 591-605.
- [147] Li, Shasha, et al. "Surface modification and thermal performance of a graphene oxide/novolac epoxy composite." *RSC advances* 8.37 (2018): 20505-20516.
- [148] Mahdavi, S., Gupta, S. K., & Hojjati, M. (2018). Thermal cycling of composite laminates made of out-of-autoclave materials. *Science and Engineering of Composite Materials*, 25(6), 1145-1156.
- [149] Dong, Jiaojiao, et al. "Hydrocarbon resin-based composites with low thermal expansion coefficient and dielectric loss for high-frequency copper clad laminates." *Polymers* 14.11 (2022): 2200.
- [150] Rondeaux, F., Bredy, P., & Rey, J. M. (2002, May). Thermal conductivity measurements of epoxy systems at low temperature. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 614, No. 1, pp. 197-203). American Institute of Physics.

- [151] Strzelec K, Bączek N, Ostrowska S, Wąsikowska K, Szyrkowska I, Grams J. Synthesis and characterization of novel polythiourethane hardeners for epoxy resins. *C R Chim.* 2012;15(11– 12):1065–71. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. crci. 2012. 09. 003](https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.09.003).
- [152] Ganesh K, Hiremath M, Ray BC, Prusty K. Improved mechanical responses of GFRP composites with epoxy-vinyl ester interpenetrating polymer network. *Polym Test.* 2021;93:107008. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. polym ertes ting. 2020. 107008](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.107008).
- [153] Genc G, Sarikas A, Kesen U, Aydin S. Luffa/epoxy composites: electrical properties for PCB application. *IEEE Trans Compon Packag Manuf Technol.* 2020;10(6):933–40. [https:// doi. org/ 10.1109/ TCPMT. 2020. 29884 56](https://doi.org/10.1109/TCPMT.2020.2988456).
- [154] Wang S, Chen Y, Mao J, Liu C, Zhang L, Cheng Y, Du C, Tanaka T. Dielectric strength of glass fibre fabric reinforced epoxy by nano-Al₂O₃. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul.* 2020;27(4):1086–94. [https:// doi. org/ 10. 1109/ TDEI. 2020. 008621](https://doi.org/10.1109/TDEI.2020.008621).
- [155] EKONIT Data Sheet
- [156] Karolinczak, Beata, et al. "Life Cycle Assessment of sewage sludge mono-digestion and co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste at a wastewater treatment plant." *Science of the total environment* 907 (2024): 167801.
- [157] Morini, Antonio Augusto, Manuel J. Ribeiro, and Dachamir Hotza. "Carbon footprint and embodied energy of a wind turbine blade—a case study." *The international journal of life cycle assessment* 26.6 (2021): 1177-1187.
- [158] Wei, Wei, et al. "How to conduct a proper sensitivity analysis in life cycle assessment: taking into account correlations within LCI data and interactions within the LCA calculation model." *Environmental science & technology* 49.1 (2015): 377-385.
- [159] Kim, Aleksandra, et al. "Global sensitivity analysis of background life cycle inventories." *Environmental Science & Technology* 56.9 (2022): 5874-5885.
- [160] K. Sanada, Y. Shindo, Characterization and modeling of fracture and damage behavior of notched woven fabric GFRP laminates under three-point bending at cryogenic temperatures, *J. Reinf. Plast. Compos.* 26 (2007) 1429–1440. [doi:10.1177/0731684407079775](https://doi.org/10.1177/0731684407079775).
- [161] Jörg Hohe, Achim Neubrand, Sascha Fliegner, Carla Beckmann, Michael Schober, Klaus-Peter Weiss, Simon Appel, Performance of fiber reinforced materials under cryogenic conditions—A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 141, 2021, 106226, ISSN 1359-835X, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106226>.

- [162] Y. Li, Y. Wei, J. Meng, L. Zhang, P. Wang, H. Zheng, H. Lei, Damage evolution characterization of glass fabric composites at cryogenic temperatures via in-situ tensile X-ray computed
- [163] A.S.M. Al-Azzawi, C.A. Featherston, C. Lupton, C. Jiang, A. Barouni, U. Koklu, K. Giasin, Impact characteristics of S2-glass fibre/FM94-epoxy composites under high and cryogenic temperatures: Experimental and numerical investigation, *Compos. Part B Eng.* 287 (2024) 111786. doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2024.111786.
- [164] H.L. Ma, Z. Jia, K.T. Lau, J. Leng, D. Hui, Impact properties of glass fiber/epoxy composites at cryogenic environment, *Compos. Part B Eng.* 92 (2016) 210–217. doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2016.02.013.
- [165] The Gund Company. (2025, May). CRYO-G-10 Space. The Gund Company. <https://thegundcompany.com/wp-content/uploads/2025/05/CRYO-G-10-SPACE-by-The-Gund-Co-TB.pdf>
- [166] Boedeker Plastics, Inc. G-10 CR Cryogenic Grade NP500CR – Product Data Sheet.
- [167] Accurate Plastics. Acculam® Epoxyglas G10 CR – Product Data Sheet.
- [168] Kumarasamy, S., et al. "Effects of high and low temperature on the tensile strength of glass fiber reinforced polymer composites." *IOP conference series: materials science and engineering*. Vol. 370. No. 1. IOP Publishing, 2018.
- [169] Standardization, International Organization for. "Environmental management: life cycle assessment: principles and framework." Geneva: ISO (2006).
- [170] ISO 14044:2006 Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines.
- [171] ISO 14040:2006 Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework.
- [172] *Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements: Cryostat Design, Material Properties, and Superconductor Critical-Current Testing*, Jack W. Ekin, Oxford U. Press, New York, 2006. (673 pp.). ISBN 978-0-19-857054-7
- [173] Raghunandan, T.R. (2008, listopad). *Everything You Ever Wanted to Know About Laminates ... but Were Afraid to Ask* (wyd. 9). Arlon – Materials for Electronics.