



Politechnika  
Śląska

## **Rozprawa doktorska**

mgr inż. Jakub SMOLEŃ

# **Odporność laminatów polimer- włókno na działanie promieni ultrafioletowych**

Promotor:

**dr hab. inż. Mateusz Koziół, prof. Pol. Śl**

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej  
Katedra Technologii Materiałowych

Katowice, grudzień 2024 r.

*Homo doctus in se semper divitias habet*

*Dedykuję tę pracę moim bliskim, których wsparcie i obecność są dla mnie bezcenną siłą*

## PODZIĘKOWANIA

Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania dla mojego promotora dr hab. inż. Mateusza Koziół, za nieocenione wsparcie, opiekę i wszelakie wskazówki, które towarzyszyły mi nieprzerwanie w każdym etapie pracy nad rozprawą doktorską. Inspiracja, życzliwość i zaangażowanie stały się fundamentem w dążeniu do osiągnięcia wyznaczonych celów naukowych, a także godnym wzorem do naśladowania w życiu zawodowym i prywatnym. Dziękuję za możliwość poznania i pracy w inspirującym środowisku naukowych oraz za motywację, która pozwalała mi pokonywać wszelkie wyzwania.

Serdeczne podziękowania składam również naukowcom z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, szczególnie dr. inż. Marcinowi Godzierzowi i dr. inż. Pawłowi Chaberowi, którzy byli nieocenioną pomocą w prowadzeniu moich badań. Ich cenne porady naukowe, pomoc w analizowaniu wyników, a także wspólna praca nad artykułami, miały kluczowy wpływ na jakość mojej pracy doktorskiej. Dzięki ich zaangażowaniu nie tylko wzbogaciłem swoją wiedzę w miłej, koleżeńskej atmosferze.

Podziękowania kieruję do przedsiębiorstwa New Era Materials w Modlniczce koło Krakowa, które umożliwiło mi odbycie cennej praktyki przemysłowej w dynamicznie rozwijającym się dziale badawczo-rozwojowym. Dzięki zapewnionemu dostępowi do nowoczesnych technologii i materiałów, mogłem poszerzyć swoją wiedzę i zdobyć praktyczne doświadczenie. Szczególne podziękowania składam dr. inż. Karolowi Kołomańskiemu, Pani dr inż. Marcie Kargol oraz dr. inż. Bartoszowi Heknerowi, którzy objęli mnie merytoryczną opieką, poświęcali czas na dyskusje wyników badań oraz zapewnili mi możliwość rozwoju zawodowego.

Dziękuję wszystkim pracownikom Politechniki Śląskiej, a w szczególności pracownikom, doktorantom i studentom z Wydziału Inżynierii Materiałowej, za pomoc, życzliwość i wsparcie, które otrzymałem podczas całego okresu mojej pracy naukowej. Wasze zaangażowanie, otwartość oraz pomocne podejście były dla mnie nieocenione, a wspólna praca i wymiana doświadczeń stanowiły dla mnie ogromną inspirację. Dziękuję za stworzenie wspaniałej atmosfery, która sprzyjała mojemu rozwojowi i realizacji naukowych celów.

Z całego serca pragnę podziękować mojej ukochanej Babci Krystynie Nalewajka, która czuwała nad przebiegiem eksperymentu prowadzonego w środowisku przez trzy lata, dbając o każdy szczegół i zapewniając poprawny przebieg testów. Jej troska o zabezpieczenie próbek przed zmianą pozycji, niezależnie od warunków atmosferycznych, była nieoceniona i miała istotny wpływ na rzetelne wyniki badań w niniejszej pracy. Dziękuję również za to, że od

zawsze była dla mnie niezastąpionym wsparciem w nauce – za domowe korepetycje, cierpliwość oraz inspirację, którą dawała mi nie tylko w kwestiach naukowych, ale i życiowych. Babciu, Twoje poświęcenie, mądrość i miłość miały ogromny wpływ na moje życie, za co jestem Ci bardzo wdzięczny.

Pragnę z całego serca podziękować rodzicom Katarzynie i Waldemarowi, żonie Kindze, rodzinie i przyjaciołom za wsparcie, nieocenioną motywację oraz cierpliwość, które pozwoliły mi realizować cele i marzenia. Dziękuję, że zawsze mogłem na Was liczyć – zarówno w chwilach radości, jak i trudniejszych momentach. Wasza obecność, bezwarunkowa pomoc oraz gotowość, by być przy mnie na dobre i na złe, miały kluczowy wpływ na moje osiągnięcia. Wasza postawa daje mi siłę do dalszego rozwoju, za co jestem Wam ogromnie wdzięczny.

# Spis treści

WYKAZ OZNACZEŃ .....	7
1. Wprowadzenie .....	8
2. Przegląd literatury .....	9
2.1. Charakterystyka laminatów polimer – włókno .....	9
2.1.1. Materiały wzmacniające wykorzystywane w laminatach polimerowych .....	11
2.1.2. Materiały wykorzystywane jako osnowa w laminatach polimerowych .....	25
2.1.3. Architektura włókien wzmacniających stosowanych w laminatach .....	31
2.1.4. Techniki wytwarzania laminatów polimer - włókno .....	35
2.1.5. Podstawowe rodzaje laminatów polimer - włókno .....	41
2.2. Degradacja kompozytów polimer - włókno .....	45
2.2.1. Oksydacja .....	46
2.2.2. Hydroliza .....	47
2.2.3. Degradacja mechaniczna .....	48
2.2.4. Degradacja termiczna .....	49
2.2.5. Fotodegradacja .....	50
2.2.6. Biodegradacja .....	51
2.3. Efekty działania promieniowania ultrafioletowego (UV) .....	52
2.3.1. Promieniowanie ultrafioletowe (UV) .....	53
2.3.2. Fotodegradacja kompozytów polimerowych .....	54
2.4. Metody ochrony materiałów polimerowych przed promieniowaniem UV .....	59
2.4.1. Fotostabilizatory .....	59
2.4.2. Powłoki ochronne .....	62
2.5. Metody badawcze stosowane do oceny odporności laminatów na promieniowanie UV .....	63
2.5.1. Metody naturalne – fotostarzenie środowiskowe .....	63
2.5.2. Metody laboratoryjne fotostarzenia .....	64
2.5.3. Metody analitycznej oceny przebiegu fotodegradacji .....	66
2.6. Podsumowanie analizy literatury i uzasadnienie opracowanej koncepcji badań eksperymentalnych .....	70
3. Cel i zakres pracy .....	75
4. Metodyka badań .....	78
4.1. Materiały .....	78
4.2. Metody badania laminatów .....	81
4.2.1. Testy starzeniowe .....	81
4.2.2. Badanie zmian powierzchni próbek .....	87

4.2.3. Badanie właściwości mechanicznych laminatów po ekspozycji na UV .....	87
4.2.4. Badanie właściwości termicznych i chemicznych laminatów po ekspozycji na UV .....	88
4.2.5. Badanie powłok nałożonych na próbki .....	88
5. Degradacja środowiskowa badanych laminatów .....	89
5.1. Degradacja środowiskowa żywic poliestrowych i laminatów o osnowie żywicy poliestrowej...	90
5.2. Degradacja środowiskowa żywicy epoksydowej i laminatów o osnowie żywicy epoksydowej .	97
5.3. Podsumowanie .....	105
6. Zmiany starzeniowe zachodzące w laminatach CFRP o osnowie żywic epoksydowych.....	108
6.3. Podsumowanie .....	121
7. Zmiany starzeniowe zachodzące w laminatach GFRP o osnowie żywic poliestrowych .....	124
7.1. Zmiany właściwości laminatów GFRP zachodzące w wyniku fotodegradacji.....	124
7.2. Mechanizm fotodegradacji laminatów GFRP o osnowie żywicy poliestrowej .....	129
7.3. Podsumowanie .....	132
8. Zmiany starzeniowe zachodzące w laminatach GFRP o osnowie żywic epoksydowych .....	134
8.1. Zmiany właściwości zachodzące w wyniku fotodegradacji.....	134
8.2. Mechanizm fotodegradacji laminatów o osnowie żywicy epoksydowej .....	139
8.3. Podsumowanie .....	149
9. Zmiany powierzchni zachodzące w laminatach polimer – włókno pod wpływem promieniowania UV .....	151
9.1. Charakterystyka zmian powierzchni.....	151
9.2. Naprawa uszkodzeń na zdegradowanej powierzchni laminatów .....	156
9.3. Powłoki ochronne .....	161
9.4. Podsumowanie.....	169
10. Wnioski.....	171
Bibliografia .....	178
Streszczenie.....	208
Abstract.....	210

## WYKAZ OZNACZEŃ

CF	ang. <i>Carbon fiber</i> – włókno węglowe
UV	ang. <i>Ultraviolet</i> – ultrafiolet
GFRP	ang. <i>Glass Fiber Reinforced Polymer</i> – kompozyty polimerowe wzmocnione włóknem szklanym
CFRP	ang. <i>Carbon Fiber Reinforced Polymer</i> – kompozyty polimerowe wzmocnione włóknem węglowym
MMC	ang. <i>Metal Matrix Composites</i> – kompozyty o osnowie metalowej
PMC	ang. <i>Polymer Matrix Composites</i> – kompozyty o osnowie polimerowej
CMC	ang. <i>Ceramic Matrix Composites</i> – kompozyty o osnowie ceramicznej
BMC	ang. <i>Bulk Molding Compound</i> – technika wytwarzania kompozytów polegająca na prasowaniu tłoczyw
PAN	poliakrylonitryl
CAGR	ang. <i>Compound Annual Growth Rate</i> – skumulowany roczny wskaźnik wzrostu
PPTA	poli(tereftalano-1,4-fenylodiamid)
MPDI	poli(m-fenyleno-diizoftalamid)
ECPF	ang. <i>extended chain polyethylene high performance fibers</i> – włókna polietylenowe o dużej wytrzymałości
UHMWPE	ang. <i>ultra-high-molecular-weight polyethylene</i> – polietylen o ultra wysokiej masie cząsteczkowej
PET	poli(tereftalan etylenu)
PBT	poli(tereftalan butylenu)
PC	poliwęglan
RTM	ang. <i>Resin Transfer Moulding</i> – formowanie metodą transferu żywicy
RIM	ang. <i>Reaction Injection Moulding</i> – formowanie wtryskowe reaktywne
AFRP	ang. <i>Aramid Fiber Reinforced Polymer</i> – kompozyt polimerowy wzmocniany włóknem poliaramidowym
ECH	epichlorohydryna
BPA	bisfenol A
DGEBA	diglikolid eteru bisfenolu A

# 1. Wprowadzenie

Kompozytowe laminaty polimer-włókno, inaczej laminaty polimerowo-włókniste, nazywane też skrótowo laminatami polimerowymi lub po prostu laminatami, odgrywają kluczową rolę w nowoczesnych sektorach przemysłu, szczególnie tam, gdzie od wyrobów oczekuje się wysokiej wytrzymałości mechanicznej połączonej z małą masą. Są szeroko wykorzystywane w przemyśle motoryzacyjnym, kolejowym, lotniczym, kosmicznym, sportowym, energetycznym, budowlanym. Wykorzystanie laminatów stale rośnie i dalsze prognozy również zakładają intensywny wzrost. Pomimo szeregu zalet, kompozyty polimerowe mają wady, a do najważniejszych należy zaliczyć ich podatność na fotodegradację, głównie pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV). Ogranicza ona ich trwałość i uniemożliwia długoterminowe wykorzystywanie w środowiskach narażonych na oddziaływanie promieniowania UV.

Niniejsza praca doktorska pt: *„Odporność laminatów polimer-włókno na działanie promieni ultrafioletowych”* ma na celu usystematyzować wiedzę w zakresie fotostarzenia laminatów polimerowych i wykazać różnice w mechanizmach ich fotodegradacji. Motywacją do podjęcia przeprowadzonych prac był fakt, że obecna wiedza na temat fotodegradacji kompozytów, pomimo licznych badań, nadal jest niepełna i wymaga ciągłego doskonalenia w celu znalezienia skuteczniejszych metod badawczych oraz bardziej efektywnych sposobów zapobiegania. Do rozważań przyjęto dwa najczęściej wykorzystywane materiały osnowy: żywicę epoksydową oraz nienasyconą żywicę poliestrową, natomiast materiałami wzmacniającymi były tkaniny z włókna szklanego i z włókna węglowego. Zakres rozprawy obejmuje przegląd literatury zagadnienia, z uwzględnieniem aspektów degradacji kompozytów i metodami jej zapobiegania oraz oryginalne wyniki badań własnych. Badania te objęły szereg eksperymentów polegających na ekspozycji laminatów na promieniowanie UV w różnych warunkach i oceny materiałów po ekspozycji. W ramach pracy m.in. opracowano nowatorski sposób laboratoryjnego fotostarzenia kompozytów w warunkach stałego zanurzenia, który został zgłoszony jako wynalazek do ochrony patentowej. Metoda ta już teraz spotyka się z dużym zainteresowaniem w środowisku naukowym i przemysłowym. Ponadto, opracowano nowe strategie ochrony laminatów polimerowo-włóknistych przed fotodegradacją oraz sposoby regeneracji kompozytów po uszkodzeniach powstałych w wyniku działania promieniowania UV, co stanowi istotny wkład w rozwój nauk o materiałach.



## 2. Przegląd literatury

### 2.1. Charakterystyka laminatów polimer – włókno

Kompozyty polimerowe są szeroką grupą nowoczesnych materiałów inżynierskich. Od innych materiałów jak metale, ceramika, tworzywa polimerowe, kompozyty wyróżnia wielofazowy skład, który wynika z połączenia dwóch lub więcej materiałów w celu uzyskania synergistycznej poprawy określonych właściwości. Zewnętrznie są materiałami monolitycznymi, jednak wchodzące w ich skład fazy wzmacniające (rozproszone) i fazy osnowy (ciągłe) odznaczają się widocznymi granicami pomiędzy poszczególnymi komponentami. Właściwości kompozytów mogą wykazywać kierunkowość, którą można ustalać przez odpowiedni dobór składników. Najważniejszym warunkiem, który musi być spełniony, aby wielofazowy twór mógł być uznany za materiał kompozytowy jest dobre połączenie między fazami [1–9].

Materiały kompozytowe spotykane są w przyrodzie, czego dobrym przykładem może być drewno, gdzie fazą wzmacniającą są włókna celulozowe, zaś ciągłą fazą osnowy jest lignina – obydwie substancje są naturalnie występującymi polimerami. Włókna celulozowe zapewniają drzewom wytrzymałość mechaniczną, natomiast lignina spaja włókna i przekazuje obciążenia między nimi [6,7]. Wynikiem działalności człowieka popartej empirycznymi doświadczeniami są pierwotne materiały budowlane, wśród których wyróżnić można pierwsze wytwarzane przez człowieka kompozyty w postaci glinianych cegieł z dodatkiem słomy. Dodatek ten pozwalał na zwiększenie wytrzymałości mechanicznej cegieł i polepszenie trwałości lepiank, co było znaczącym osiągnięciem względem wykorzystywanej wcześniej gliny bez dodatków. Z tego względu najprostszy podział kompozytów pozwala na podzielenie tej grupy materiałów na naturalne oraz zaprojektowane i wytworzone przez człowieka [2].

Choć materiały kompozytowe towarzyszą ludzkości od tysięcy lat to właściwy początek i rozwój nauki o tych materiałach zbiega się w czasie z opracowaniem i zapoczątkowaniem przemysłowej produkcji syntetycznych żywic. Nie można określić dokładnej daty, według której oznaczony zostałby początek „ery kompozytów”, jednakże według wielu źródeł literaturowych, wydarzeniem, które zainicjowało bieg zdarzeń sprzyjający przemysłowemu rozwojowi i rosnącemu zainteresowaniu kompozytami był rok 1907, kiedy to Leo H. Baekeland zgłosił wynalazek w Urzędzie Patentów i Znaków Towarowych Stanów Zjednoczonych. Zgłoszenie patentowe obejmowało technologię produkcji bakelitu – tworzywa polimerowego z grupy fenoplastów produkowanego na bazie żywicy fenolowo – formaldehydowej.

W zgłoszeniu patentowym (US942699A) Baekeland zamieścił zastrzeżenia poparte opisem, wobec których dodatek azbestu, włókien, sproszkowanych substancji, gumy lub innych materiałów z następnym poddaniem takiej mieszaniny działaniu ciepła, prowadzi do uzyskania związku w twardej postaci. Uzyskany produkt wykazywał odporność na działanie wilgoci, czynników chemicznych (kwasów, alkoholu i acetonu), a także charakteryzował się zwiększoną odpornością na działanie temperatury. Choć zgłaszający nie użył w żadnym miejscu słowa „kompozyt” to opisany proces był pierwszą udokumentowaną próbą celowej produkcji wielofazowego materiału [10–12]. W roku 1936 Dupont opracował żywice syntetyczne przeznaczone do łączenia włókien szklanych, czego potencjał doceniono w czasie II Wojny Światowej. Przyczyniło się to do znaczącego zwiększenia dynamiki rozwoju przemysłu kompozytowego ze względu na lepsze właściwości nowych kompozycji niż wykorzystywane wcześniej drewno oraz metale [13,14]. Rosnące zainteresowanie kompozytami polimerowymi wzmocnianymi włóknami szklanymi (GFRP) doprowadziło w latach 50 XX wieku do produkcji samochodów z wykorzystaniem tych materiałów. Wprowadzenie kompozytów na rynek motoryzacyjny doprowadziło do wzrostu popytu i stałego rozszerzania gałęzi przemysłu, w których zaczęto stosować kompozyty GFRP. Lata 60 XX wieku to czas, w którym ludzkość zapragnęła odkrycia kosmosu, co wymagało opracowania jeszcze bardziej wytrzymałych materiałów, szczególnie w warunkach działania wysokiej temperatury. Intensywne prace badawcze doprowadziły do opracowania kompozytów z osnową metaliczną i z osnową ceramiczną [15,16]. Kolejne odkrycia dokonywane w ubiegłym wieku umożliwiły opracowanie kompozytów, w których fazę ciągłą mogą stanowić tworzywa polimerowe, metale, bądź polimery, z tego powodu można wyodrębnić drugi rodzaj podziału kompozytów ze względu na typ osnowy: kompozyty o osnowie polimerowej (PMC), kompozyty o osnowie metalowej (MMC) i kompozyty o osnowie ceramicznej (CMC). Trzeci podział kompozytów pozwala na podzielenie tej grupy materiałów inżynierskich ze względu na typ fazy rozproszonej – wzmocnienia. Wyróżnia się kompozyty włókniste w których fazę wzmacniającą stanowią włókna oraz kompozyty umacniane cząstkami, gdzie fazę rozproszoną stanowią cząstki zbliżone kształtem do geometrii kuli. Dodatkowo kompozyty włókniste można podzielić na kompozyty wzmocnione włóknami ciągłymi (długimi) lub włóknami nieciągłymi (krótkimi). Włókna ciągłe mogą być uporządkowane jednokierunkowo, dwukierunkowo lub wielokierunkowo. Włókna krótkie mogą wykazywać charakter zorientowany lub niezorientowany. Kompozyty umacniane cząstkami można podzielić na kompozyty umacniane dużymi cząstkami lub dyspersjami [17].

Szczególną grupę kompozytów wzmocnianych włóknem stanowią laminaty. Laminaty charakteryzują się warstwowym układem fazy wzmocniającej, najczęściej włókien ułożonych jednokierunkowo (tzw. rowingu), mat lub tkanin. Jedną z charakterystycznych cech laminatów jest anizotropowa odpowiedź mechaniczna, a więc właściwości kompozytu są uzależnione od kierunku. W praktyce oznacza to, że laminat wykazuje inne właściwości wzdłuż i poprzecznie do włókien wzmocniających. Anizotropia właściwości laminatów stwarza liczne problemy począwszy od projektowania, przez wytwarzanie, aż po recykling. Efekty anizotropowe są odmienne od zjawisk występujących w tradycyjnych materiałach inżynierskich jak metale, ceramika, tworzywa polimerowe. Projektowanie kompozytów włóknistych wymaga oryginalnego podejścia opartego o metody optymalizacji [18].

Zróżnicowane technologie produkcji laminatów otwierają drogę do tworzenia struktur o szerokim spektrum właściwości dostosowanych do zastosowania, co jest możliwe przez dobór różnorodnych materiałów osnowy i materiałów wzmocniających, a także odpowiedniemu zaprojektowaniu układu warstw i rodzaju wzmocnienia. Najczęściej wykorzystywanymi materiałami osnowy są żywice termoutwardzalne (lub chemoutwardzalne - utwardzane w temperaturze pokojowej), szczególnie nienasycone żywice poliestrowe i żywice epoksydowe. Materiałem wzmocnienia mogą być włókna szklane, włókna węglowe, poliamidowe, polimerowe (nylon, polietylen) lub zyskujące na popularności, ze względów środowiskowych, włókna naturalne i inne. Od włókien wzmocniających wymaga się, by wykazywały m. in. [17,19]:

- wysoką wytrzymałość na rozciąganie i wysoki moduł sprężystości,
- stabilność fizyczną i chemiczną w czasie przetwórstwa i użytkowania,
- powtarzalność w produkcji.

### **2.1.1. Materiały wzmocniające wykorzystywane w laminatach polimerowych**

W ostatnich latach obserwuje się ciągły wzrost zainteresowania kompozytami i stosowanie ich w nowych gałęziach przemysłu. Dobór materiału wzmocnienia oraz jego postaci pozwala na dostosowywanie właściwości materiału do wymagań wyrobu. Aktualny stan rynku pozwala na szeroki wybór różnych materiałów wzmocniających tworzywa polimerowe. Podstawowymi włóknami wzmocniającymi, wiodącymi prym na rynku kompozytów są włókna szklane, włókna węglowe, włókna poliamidowe, a także od niedawna włókna bazaltowe.

## Włókno szklane

Produkcja włókien szklanych jest starsza niż początek produkcji kompozytów polimerowych, a nawet jest starsza niż produkcja pierwszych tworzyw sztucznych. W 1893 roku podczas wystawy światowej w Chicago Edward Drummond Libbey zaprezentował parasol i damski gorset wykonane z włókien jedwabnych i włókien szklanych, co uznano za najbardziej spektakularne przedmioty na wystawie. O dużym zainteresowaniu pierwszym wyrobem z włókna szklanego może świadczyć fakt, że podczas wystawy na „szklaną sukienkę” zamówienie złożyła hiszpańska księżniczka Eulalia [20]. Pierwsze zgłoszenie patentowe na produkcję waty szklanej (US2133235A) miało miejsce w 1933 roku, po pięcioletnim okresie rozpatrywania Slayter Games otrzymał prawo patentowe na wynalazek [21]. Po uzyskaniu patentu zaczęto pierwszą przemysłową produkcję włókien szklanych. Odkryto, że otrzymywana wata szklana charakteryzuje się bardzo dobrą izolacyjnością elektryczną, dlatego włókna te nazwano szkłem elektrycznym lub używanym do dziś E-szkłem od angielskiego *electric-glass* [22]. Z każdą następną dekadą wykorzystanie włókien szklanych stale rosło i zaczęło rozszerzać się o nowe obszary aplikacyjne. Naukowcy i producenci intensyfikowali prace rozwojowe skupione na ulepszaniu właściwości włókien szklanych i technologii ich produkcji. Dążenie do uzyskania bezodpadowej produkcji, lepszych właściwości włókien oraz ograniczenie emisji tlenków siarki i tlenków azotu do atmosfery przyczyniły się do opracowania wielu rodzajów włókien szklanych, co przedstawiono w Tabeli 2.1. Najczęściej wykorzystywanym typem szkła w przemyśle kompozytowym jest podstawowe szkło- E oraz droższe szkło- S, które charakteryzuje się wyższym stosunkiem wytrzymałości do gęstości.

**Tabela 2.1.** Wybrane rodzaje włókien szklanych i ich właściwości [1,23,24]

Typ szkła	Opis	Gęstość, [g/cm <sup>3</sup> ]	Wytrzymałość na rozciąganie, [MPa]	Moduł E, [GPa]	Wydłużenie przy zerwaniu, [%]	Temperatura mięknięcia, [°C]	Rezystywność elektryczna, [Ω·cm]
E	Wysoka wytrzymałość mechaniczna; izolacyjność elektryczna	2,48 – 2,60	3100 - 3800	72,4 – 81,0	4,5 – 4,8	840,6	4,02x10 <sup>12</sup>
S	Wysoka wytrzymałość na rozciąganie	2,49	4585	85,5 - 86,9	5,4- 5,7	1056,0	9,05x10 <sup>10</sup>
R	Wysoka wytrzymałość mechaniczna;	2,50 – 2,54	4135 - 4750	85,5 – 86,0	4,8	952,0	2,03x10 <sup>12</sup>

	odporność na działanie kwasów						
A	Odporność chemiczna, wysoka wytrzymałość mechaniczna;	2,44 - 2,48	2450 -3310	68,9 – 70,0	4,8	760,0	10 <sup>8</sup>
D	Niska stała dielektryczna	2,11 - 2,14	2415	51,7	4,6	771,0	-
C	Wysoka odporność chemiczna	2,49 – 2,56	3310 - 3400	68,9 – 70,0	4,8	750,0	-
AR	Odporność na alkalia	2,70	3241	73,1	4,4	-	-
S-2	Wysoka wytrzymałość mechaniczna; wysoki moduł sprężystości; stabilność	2,46	4890	86,9	5,7	1056,0	9,05x10 <sup>10</sup>

Poszczególne typy włókien szklanych różnią się między sobą składem chemicznym, a także wybranymi parametrami technologicznymi przy produkcji. Do podstawowych tlenków wykorzystywanych w produkcji szkieł zalicza się: tlenek krzemu (IV) – SiO<sub>2</sub>, tlenek glinu (III) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tlenek wapnia – CaO, tlenek magnezu – MgO, tlenek sodu – Na<sub>2</sub>O, tlenek potasu – K<sub>2</sub>O, tlenek boru (III) – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Włókna szklane, pomimo iż nie są najlepszymi włóknami wzmacniającymi dostępnymi na rynku, mają duże zastosowanie praktyczne. Charakteryzują się niższymi właściwościami wytrzymałościowymi i niższym modułem sprężystości niż włókna włókna węglowe czy poliaramidowe. Za dużym popytem rynkowym na włókna szklane stoi połączenie niskiej ceny z odpowiednimi do zastosowania właściwościami. Niska cena włókien szklanych wynika z prostego składu surowcowego oraz nieskomplikowanych, stosunkowo tanich i dobrze poznanych technologii produkcyjnych (zarówno produkcji włókien szklanych, jak i produkcji półproduktów z wykorzystaniem włókien np. mat lub tkanin) [1,25].

Włókna szklane są wytwarzane najczęściej metodą opracowaną w 1938 przez firmę Owens Corning. W tej metodzie surowce umieszczane są w piecu w temperaturze około 1600°C, gdzie dochodzi do ich przetopienia. Następnie płynną masę – szkło, umieszcza się w podgrzewanej łożdce przędzalniczej wykonanej ze stopu platyny i rodu. Łódka przędzalnicza charakteryzuje się otworami – dyszami (tzw. filiery) na dnie, przed które wypływa stopione szkło. Średnica dysz wynosi 0,75 – 3,2 mm. Krople płynnego szkła po przejściu przez dysze są wyciągane z dużą prędkością przez układ walców, co powoduje zmianę ich średnicy do

wymiaru ok. 10  $\mu\text{m}$  [26]. O dużej wydajności procesu produkcji włókien szklanych może świadczyć liczba dysz dochodząca do 4000, a także prędkość wyciągania włókien wynosząca około 60 m/s [1,25], co oznacza, że w ciągu godziny z jednej łódki przędzalniczej wyciągane są włókna szklane o łącznej długości około 864 000 km! W kolejnych etapach produkcji otrzymane włókna szklane zostają ze sobą połączone w wiązkę tzw. rowingu, chłodzone, a na ich powierzchnię nanoszone są preparacje powierzchniowe tzw. sizing (in. apretura). Celem nanoszenia preparacji powierzchniowych jest zapewnienie spójności włókien oraz nadanie odporności na działanie wody, odporności na ścieranie i przede wszystkim polepszenie kompatybilności z polimerową osnową w kompozycie. Składy preparacji powierzchniowej dobiera się do przewidywanego materiału osnowy. Wyciągane z łódki przędzalniczej włókna mogą być nawijane na bęben w celu otrzymywania włókien ciągłych lub cięte w celu uzyskania włókien ciętych [27]. Cięte włókna szklane mają duże znaczenie praktyczne w masowej produkcji tworzyw sztucznych, gdzie ich dodatek wprowadza wzmocnienie strukturalne, a same podstawowe procesy produkcji wyrobów nie ulegają znaczącym zmianom - np. proces formowania wtryskowego lub wytłaczania. W zakresie polimerowych tworzyw termoutwardzalnych cięte włókna węglowe z dużym powodzeniem są wykorzystywane w technice prasowania tłoczyw BMC (*ang. bulk moulding compound*), szczególnie w sektorze motoryzacyjnym, elektronicznym, elektrycznym. Cięte włókna szklane mają także duże znaczenie techniczne w przemyśle budowlanym np. do wzmocniania betonu lub tynku [22].

Podstawowym rodzajem wzmocnienia kompozytów jest rowing szklany. Zasadniczy podział rowingów obejmuje dwie grupy zastosowań: rowing przeznaczony do cięcia, np. w procesach laminowania natryskowego oraz roving precyzyjny o ściśle określonej liczbie pasm i ich równomiernym naciągu w wiązce, mający zastosowanie głównie w procesach wytwarzania kompozytów metodą nawijania, metodą pultruzji i do otrzymywania tkanin i innych półproduktów wzmocniających strukturę materiałów kompozytowych [1,28]. Do najważniejszych zalet włókien szklanych, ściśle powiązanych z obszarami zastosowań w przemyśle kompozytowym, zalicza się głównie [25,29]:

- wysoki stosunek wytrzymałości do masy,
- stabilność wymiarową,
- odporność na warunki środowiskowe i na korozję,
- izolacyjność termiczną i izolacyjność elektryczną,
- łatwość procesów produkcji i dalszego przetwórstwa,
- niski koszt.

## Włókno węglowe

Historia włókien węglowych jest dłuższa niż historia włókien szklanych. Pierwszym zastosowaniem włókna węglowego było użycie go przez brytyjskiego fizyka i chemika Josepha Swana w żarówce w 1860 roku [30]. Następnie w 1879 roku Thomas Edison zaprezentował pierwszą żarówkę w której wykorzystał zjawisko fizyczne polegające na nagraniu żarnika pod wpływem prądu elektrycznego do odpowiednio wysokiej temperatury, by zaczął świecić. Uformowane przez Edisona cienkie bawełniane lub bambusowe nici doprowadzone do wysokiej temperatury ulegały zwęgleniu, co powodowało przekształcenie nici w włókno węglowe. Intensywne prace skupione na udoskonaleniu technologii pierwszych żarówek w niedługim czasie doprowadziły do odkrycia, że wolfram jest lepszym materiałem żarnika niż stosowane wcześniej włókno węglowe. W specyficznych zastosowaniach żarówki z włóknem węglowym były stosowane jeszcze w latach 60tych XX wieku np. na okrętach wojennych U.S. Navy ze względu na lepsze przenoszenie drgań przez filament węglowy niż drut wolframowy [31,32]. Pierwszym komercyjnie wyprodukowanym włóknem węglowym było włókno wyprodukowane przez Union Carbide (National Carbon Company, Cleveland, Stany Zjednoczone) w 1959 roku. Naukowcy pod przewodnictwem Rogera Bacona wytworzyli tkaninę węglową poprzez karbonizację tkaniny wiskozowej w temperaturze 3000°C. Uzyskiwane włókna węglowe charakteryzowały się wytrzymałością na rozciąganie około 700 MPa i modułem Younga 200 GPa, co było znacząco lepszymi właściwościami niż znane dotychczas syntetyczne i naturalne włókna techniczne. Prowadzone w tym samym czasie badania w Instytucie Badań Przemysłowych (Osaka, Japonia) pod przewodnictwem Akio Shindo doprowadziły w 1959 r. do zgłoszenia patentowego na sposób wytwarzania włókien węglowych z włókien poliakrylonitrylowych (PAN) [32–34]. Idea wykorzystania włókien PAN jako prekursorów do produkcji włókien węglowych okazała się korzystną i do dziś włókna PAN są podstawowym materiałem wejściowym w procesie produkcji włókien węglowych na całym świecie, zwanych także zamiennie włóknami karbonizowanymi lub karbonowymi. Obecnie, włókna węglowe charakteryzują się co najmniej 80% zawartością węgla w strukturze materiału. Podstawowymi materiałami wykorzystywanymi jako włókna prekursorowe są wspomniane wcześniej włókna PAN, włókna celulozowe, także inne materiały jak asfalty, paki, smoły oraz żywice fenolowe. Właściwości uzyskiwanych włókien zależą przede wszystkim od materiału prekursora, prędkości nagrzewania, czasu oraz temperatury procesu karbonizacji [31,35]. Ze względu na zawartość atomów węgla w strukturze włókien węglowych dzieli się je na [3,36]:

- Włókna węglowe (o zawartości 80-98% węgla) charakteryzują się nie w pełni rozwiniętą strukturą krystalitów grafitu. Uzyskiwane są w wyniku zwęglania włókien

materiałów prekursorowych w temperaturze nie przekraczającej 2000 °C. Wykazują słabo rozwiniętą i nieorientowaną strukturę heksagonalną. Średnia wytrzymałość na rozciąganie wynosi około 2000 MPa (maksymalna nawet do 4000 MPa), a moduł Younga około 250 GPa.

- Włókna grafitowe (o zawartości około 99% węgla) wykazują zorientowaną strukturę krystalitów grafitu, które powstają w czasie dalszej obróbki cieplnej włókien w temperaturze powyżej 2500 °C. Wykazują wysoko rozwiniętą strukturę heksagonalną, średnią wytrzymałość na rozciąganie 2500 MPa i moduł Younga około 400 - 700 GPa.

Pomiędzy atomami węgla występują bardzo silne wiązania atomowe (kowalencyjne), które determinują powstawanie heksagonalnego układu atomów. Wiązania kowalencyjne między atomami węgla wykazują niespolaryzowany charakter, co powoduje anizotropię właściwości powstałej struktury. Włókna węglowe zbudowane są z rozciągniętych struktur węglowych i są chemicznie podobne do grafitu. Wraz ze wzrostem zawartości w strukturze włókna heksagonalnej struktury krystalicznej atomów węgla i zmniejszaniem liczby wad rośnie wytrzymałość mechaniczna włókien węglowych [37].

Procesy produkcji włókien węglowych różnią się między sobą w zależności od materiału włókien prekursorowych oraz od wymaganych właściwości końcowych. Cechą wspólną procesów wytwarzania włókien jest poddanie włókien prekursorowych pirolizie w kontrolowanej atmosferze w celu pozbycia się wszystkich atomów poza atomami węgla, proces ten zwany jest karbonizacją. W zależności od materiału prekursora proces otrzymywania włókien można podzielić na:

- Otrzymywanie włókien z prekursorów celulozowych – włókna celulozowe w obojętnej atmosferze poddawane są termicznej degradacji ukierunkowanej na stopniową utratę masy, skurcz i zmiany strukturalne. W procesie zachodzi kolejno desorpcja wody (< 150°C), dehydratacja (150 - 240°C), rozkład wiązań C-O i C-C (240 - 400°C) i aromatyzacja struktury (> 400°C). W czasie karbonizacji, prowadzonej w temperaturze 400 - 1000°C dochodzi do ponad 90% utraty masowej włókien. Dalsze podgrzewanie do temperatury 2000 - 3000°C prowadzi do grafityzacji struktury i uzyskania 99% zawartości węgla, co sprzyja uzyskiwaniu wysoko uporządkowanej struktury heksagonalnej, determinującej wysokie właściwości włókien.
- Otrzymywanie włókien z poliakrylonitrylu (PAN) – włókna PAN poddawane są preoksydacji (220 – 250 °C) w atmosferze powietrza przez 30 – 50 godzin, co



proceeds to 50% mass loss of fibers and the formation of partially cross-linked structures. In the pre-oxidation process, stretching of fibers is important, which helps in the formation of oriented hexagonal structures, which significantly improves the modulus of carbonized fibers. In the second stage, fibers are subjected to carbonization (slow heating to a temperature above 1000 °C) in an atmosphere of hydrogen, argon or nitrogen for 24 hours. As a result of carbonization, carbon fibers change their length and diameter due to the shrinkage of the material. The most favorable mechanical properties are obtained when the carbonization temperature is 1300 – 1500 °C. In the case where carbon fibers must meet high requirements for strength, the process of graphitization is carried out at a temperature of 2800 °C in an atmosphere of an inert gas in less than 2 hours. The production of carbon fibers from PAN precursors is the leading method and generates over 90% of world production. Produced carbon fibers show on average 50% higher mechanical properties than fibers produced from cellulose precursors. The efficiency of the processes is relatively high and allows for production in a continuous system [3,38–40].

- Production of fibers from other materials – cheaper precursor materials such as paper, asphalt, phenolic resins, resins, etc. are subjected to a preliminary process of stretching to a certain degree. Fibers obtained in this way are subjected to carbonization (< 1800°C), which leads to the production of carbon fibers with a relatively low strength on stretching (2000 – 2400 MPa), but with a high modulus of elasticity (380 – 500 GPa). Produced carbon fibers can also be subjected to graphitization (> 2500 °C), which leads to an increase in the modulus of elasticity to 700 GPa, but the produced fibers tend to break easily [40,41].

Production processes, which appear simple, are characterized by a high degree of complexity and require highly advanced technologies and an experienced workforce, therefore they are produced in advanced countries such as Japan, China, the United States, Great Britain, and South Korea. In contrast to glass fibers, the parameters of carbon fibers are not unambiguously defined and differ depending on the producer. However, certain standard designations of carbon fibers have been introduced to facilitate their identification. Depending on the strength on stretching and the modulus of elasticity, carbon fibers are divided into: general purpose (GP), high strength/high modulus (HS/HT), and medium

module sprężystości (IM) i o wysokim module sprężystości (HM). Oczekiwane właściwości podstawowych włókien węglowych zawarto w Tabeli 2.2.

**Tabela 2.2.** Wybrane rodzaje włókien węglowych i ich właściwości [1,24,40]

Właściwości	Włókna o strukturze anizotropowej		Włókna o strukturze izotropowej
	Typ HS(HT)	Typ HM	Typ GP
Wytrzymałość na rozciąganie, [MPa]	3500 - 4400	2000 - 2450	900 - 1000
Moduł sprężystości E, [GPa]	220 - 240	350 - 400	40 - 50
Gęstość, [g/cm <sup>3</sup> ]	1,70 - 1,78	1,79 - 1,90	1,55 - 1,60
Wydłużenie, [%]	1,5 - 1,6	0,6 - 0,7	2,3

Wytworzone włókna węglowe, analogicznie do włókien szklanych, poddawane są dodatkowym procesom mającym na celu modyfikację ich powierzchni w celu zabezpieczenia włókien przed uszkodzeniem oraz zapewnieniem dobrego połączenia międzyfazowego. Włókna węglowe wykazują niepolarny charakter i choć zawierają w swojej budowie tlen związany z węglem w grupach karbonylowych, tlenkowych, hydroksylowych i karboksylowych to jednak zawartość tych grup na powierzchni włókien jest zbyt mała by zapewnić dostateczne właściwości adhezyjne z polimerową (najczęściej epoksydową) osnową. Obróbka powierzchniowa włókien prowadzona jest najczęściej albo przez obróbkę utleniającą kwasami nieorganicznymi albo przy użyciu wyładowań elektrycznych. Po procesie utleniania na powierzchnię włókna nanosi się szlichtę ochronną, której głównym zadaniem jest zabezpieczenie włókna przed kruchym pękaniem – spłylenie karbów [1].

Włókna węglowe poza wysoką wytrzymałością na rozciąganie oraz wysokim modulem sprężystości, charakteryzują się dobrą odpornością chemiczną, odpornością termiczną, bardzo małą rozszerzalnością cieplną, są wytrzymałe na pełzanie i zmiany wymiarowe, dobrze tłumią drgania, są odporne na ścieranie, a także są dobrymi przewodnikami ciepła i elektryczności. Zachowują swoje właściwości do 2000°C w atmosferach nieutleniających. Ze względu na szereg korzystnych właściwości włókna węglowe mają szerokie zastosowanie przemysłowe. Najczęściej wykorzystywane są w postaci rowingu i tkanin. Coraz częściej zastępują tradycyjne materiały wzmacniające jak włókna szklane i włókna naturalne, podwyższając parametry mechaniczne wyrobów. Liczne przykłady zastosowań od sprzętu sportowego, przez sektor medyczny, motoryzacyjny, energetyczny, budowlany, aż po bardzo wymagające zastosowania lotnicze i kosmiczne, świadczą o dużym popycie skorelowanym z właściwościami. Pewnym czynnikiem limitującym wykorzystanie włókien węglowych może być wysoka cena oraz problematyczność recyklingu kompozytów je zawierających [40]. Jednakże wszystkie

prognozy ekonomiczne zakładają wysoki wzrost zainteresowania włóknami węglowymi w przyszłości i stałym rozszerzaniu ich zastosowania w nowych obszarach aplikacyjnych. Świadczy wysoki wskaźnik CAGR w przedziale 8,8 % - 12,6 % w perspektywie kolejnej dekady [42–44].

### Włókna poliamidowe

Trzecią grupę syntetycznych włókien wzmacniających o dużym zastosowaniu przemysłowym tworzą włókna poliamidowe obejmujące szeroką gamę włókien złożonych z aromatycznych poliamidów, w których co najmniej 85% wiązań amidowych jest bezpośrednio połączonych dwoma pierścieniami aromatycznymi. Prace nad włóknami poliamidowymi zapoczątkowało przedsiębiorstwo DuPont prezentując w latach 60tych XX wieku pierwsze włókna tego rodzaju o nazwie Nomex. Włókna Nomex charakteryzują się bardzo dobrą odpornością termiczną, małą palnością, dobrymi właściwościami elektrycznymi i dużą odpornością na działanie czynników chemicznych. Stosowane są w produkcji niepalnych tkanin (np. elementy odzieży ognioodpornej dla strażaków lub kierowców rajdowych), warstw elektroizolacyjnych, izolacji cieplnych, filtrów chemicznych, bądź w kompozytach do wytwarzania elementów przekładkowych o strukturze plastra miodu. Drugim, równie ważnym włóknem aramidowym jest włókno o nazwie Kevlar, zaprojektowane i wytwarzane również w przedsiębiorstwie DuPont. Kevlar charakteryzuje się znacząco wyższą wytrzymałością na rozciąganie i wyższym modułem sprężystości niż Nomex. Włókna Kevlar mają bardzo duże znaczenie jako materiały wzmacniające w kompozytach polimerowych. Kevlar jest materiałem niepalnym, odpornym na zużycie i nieprzewodzącym prądu elektrycznego. Włókna Kevlar stosowane są powszechnie w produkcji kamizelek kuloodpornych, hełmów ochronnych, pancerzy (np. dla lotników), do wzmacniania światłowodów, czy szeroko pojętej produkcji kompozytów polimerowych stosowanych w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, wojskowym i kosmicznym [1,45–47]. W Tabeli 2.3 zestawiono podstawowe właściwości najczęściej wykorzystywanych włókien poliamidowych.

**Tabela 2.3.** Wybrane rodzaje włókien poliamidowych i ich właściwości [1,24,48]

	<b>Nomex</b>	<b>Kevlar 29</b>	<b>Kevlar 49</b>
Polimer	MPDI	PPTA	PPTA
Wytrzymałość na rozciąganie, [MPa]	349 - 590	2920 - 3620	3000 - 3620
Moduł sprężystości E, [GPa]	11,5	58,0	112,0 - 120,0
Gęstość, [g/cm <sup>3</sup> ]	1,37 - 1,38	1,44	1,44 - 1,45
Wydłużenie, [%]	22,0 - 31,0	3,6 - 3,7	1,9 - 2,4

Maksymalna temperatura użytkowania, [°C]	370 - 400	149 - 177	149 - 177
Temperatura rozkładu, [°C]	424	427- 482	427 - 482

## Włókna bazaltowe

Włókna bazaltowe zostały opatentowane w 1923 roku (patent US1462446A), jednakże ówczesna sytuacja geopolityczna i charakter włókien z potencjałem do zastosowań militarnych doprowadziły do utajnienia wynalazku [49,50]. Dopiero w 1995 roku doszło do pierwszego komercyjnego wyprodukowania włókien bazaltowych. Obserwowany jest ciągły wzrost zainteresowania ich wykorzystaniem. Pewnym ograniczeniem w rozwoju włókien bazaltowych może być większe zainteresowanie znanymi wcześniej włóknami szklanymi, węglowymi i poliamidowymi do których przyzwyczaili się klienci.

Włókna bazaltowe pozyskiwane są ze skał bazaltowych, co pozwala wpisać je w materiały pozyskiwane z surowców naturalnych. Charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami fizycznymi niż włókna szklane, zaś ich cena jest znacząco niższa niż cena włókien węglowych, co uzupełnia pewną lukę rynkową. Obecnie są stosowane najczęściej jako wzmocnienia hybrydowe kompozytów, a więc takie które łączą w sobie zalety dwóch lub większej ilości materiałów wzmacniających. Proces produkcji włókien bazaltowych jest stosunkowo prosty. Podstawowa metoda Junkersa zakłada stopienie skał bazaltowych i rozdmuchanie ich przy użyciu powietrza do postaci cienkich włókien w obrotowym cylindrze. Metodą Junkersa produkuje się zwykle krótkie włókna bazaltowe o niższych właściwościach. Włókna ciągłe o wysokich właściwościach fizykochemicznych wytwarzane są metodami zbliżonymi do metod wytwarzania włókna szklanego. Stopione skały bazaltowe wyciąga się z głowicy przędzalniczej w temperaturze 1350 - 1420°C. Następnie włókna o długości 1,0 – 1,2 metra rozciągnięte są z prędkością 2000 – 5000 m/min do postaci cienkich włókien i nawijane na szpulę [51]. Włókna bazaltowe, dzięki korzystnym właściwościom (Tabela 2.4), niższej cenie niż włókna węglowe i poliamidowe, a także ograniczonym negatywnym wpływem środowiskowym znajdują coraz szersze zastosowanie inżynierskie. Za sprawą dobrej zdolności tłumienia drgań z dużym powodzeniem są stosowane w lotnictwie i motoryzacji np. do tłumienia dźwięku, produkcji pokryć dachowych, okładzin hamulcowych i sprzęgieł. Włókna bazaltowe stosowane są także w budownictwie jako materiał na pręty zbrojeniowe, a także wzmocnienia betonowych żeber, płyt, paneli itp. Wzrost zainteresowania wykorzystaniem włókien bazaltowych obserwowany jest także w przemyśle chemicznym i petrochemicznym, gdzie wymagana jest duża odporność na działanie wody i substancji chemicznych. Istotnym

kierunkiem rozwoju włókien bazaltowych jest także inżynieria energetyczna np. produkcja wzmocnień łopat turbin wiatrowych.

**Tabela 2.4.** Wybrane rodzaje włókien bazaltowych i ich właściwości [52,53].

Wytrzymałość na rozciąganie, [MPa]	1400 – 4840
Moduł sprężystości, [GPa]	79 – 110
Wydłużenie przy zerwaniu, [%]	1,50 – 3,15
Gęstość, [g/cm <sup>3</sup> ]	2,6 – 3,0
Średnica włókna, [μm]	9 – 18
Temperatura topnienia, [°C]	1450 – 1480
Odporność na korozję i alkalia	bardzo wysoka

### Włókna polimerowe

Gama polimerowych włókien wzmacniających jest szeroka. Wśród tworzyw sztucznych o stosunkowo dużym znaczeniu praktycznym w kontekście wzmacniania struktur kompozytowych wymienić można włókna poliamidowe i włókna polietylenowe, szczególnie włókna polietylenowe o dużej wytrzymałości (ECPF – *ang. extended chain polyethylene high performance fibers*). Włókna tego rodzaju wprowadzono na rynek w latach dziewięćdziesiątych XX wieku pod nazwą Dyneema. Produkowane są z polietylenu o ultra wysokiej masie cząsteczkowej (UHMWPE). Od tradycyjnego polietylenu odróżnia się bardzo wysokim stopniem polimeryzacji dochodzącym nawet 250 000, kiedy dla tradycyjnego polietylenu stopień polimeryzacji zawiera się w przedziale od 700 do 1800. Bardzo długie liniowe łańcuchy polimerowe o dużym uporządkowaniu (krystaliczność) determinują dużą wytrzymałość na rozciąganie i duży moduł sprężystości. Charakteryzują się wyższą wytrzymałością na rozciąganie niż włókna szklane, czy włókna poliamidowe, jednocześnie mają gęstość około 0,95 g/cm<sup>3</sup>, co czyni je jednymi z najlżejszych materiałów wzmacniających [54–56]. Proces przędzenia włókien ECPF prowadzony jest tak, by długie łańcuchy polietylenu ulegały zorientowaniu wzdłuż osi włókna i uzyskiwaniu krystaliczności dochodzącej do 85%. Tradycyjny polietylen wykazuje krystaliczność zwykle nieprzekraczającą 60% i charakteryzuje się w dużym stopniu bezpostaciową strukturą ze spętłonymi łańcuchami polimerowymi. Włókna ECPF wykazują bardzo duże uporządkowanie krystalitów. Różnice właściwości pomiędzy podstawowymi włóknami polimerowymi, czyli poliamidowymi, a włóknami ECPF przedstawiono w Tabeli 2.5.

**Tabela 2.5.** Zestawienie podstawowych właściwości włókien poliamidowych i włókien polietylenowych o dużej wytrzymałości (ECPF) [1,4,24]

	<b>Włókna poliamidowe Nylon®</b>	<b>Włókna ECPF Dyneema®</b>
<b>Wytrzymałość na rozciąganie, [MPa]</b>	< 1000	2700 - 3500
<b>Moduł sprężystości, [GPa]</b>	< 10	89 - 130
<b>Gęstość, [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,03 – 1,54	0,950 – 0,970
<b>Temperatura topnienia, [°C]</b>	185 - 262	140 - 155

Włókna ECPF wyróżniają się małą gęstością, bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, wysoką wytrzymałością właściwą oraz małą nasiąkliwością wodną. Do podstawowych wad zaliczyć można niską odporność na działanie kwasów utleniających, a także niską temperaturę topnienia, co w przypadku wytwarzania kompozytów polimerowych może być dużym ograniczeniem technologicznym. W przemyśle kompozytów znajdują zastosowanie jako wzmocnienia w strukturze elementów elektrotechnicznych, obudów radarów, hełmów, tarcz, osłon i kamizelek ochronnych [57,58].

### **Włókna ceramiczne**

Włókna ceramiczne są stosunkowo szeroką grupą włókien, która obejmuje ceramikę tlenkową i beztlenową. Zastosowanie włókien ceramicznych do wzmocnienia kompozytowych jest znacząco bardziej ograniczone niż w przypadku tradycyjnych włókien, najczęściej stosuje się je do wzmocnień kompozytów o osnowie metalicznej i ceramicznej. Stosowane są wszędzie tam, gdzie od materiałów wzmacniających oczekiwany jest wysoki moduł sprężystości oraz odporność na działanie wysokich temperatur. Włókna tlenkowe w postaci ciągłej ( $Al_2O_3$ ) produkowane są metodą zol-żel, natomiast krótkie włókna tlenkowe wytwarzane są poprzez przędzenie. Włókna beztlenowe (np. włókna borowe) wymagają bardziej zaawansowanych procesów i wytwarzane są w procesie termicznej konwersji polimerowych prekursorów [59]. W Tabeli 2.6 zaprezentowano właściwości włókien ceramicznych o największym zastosowaniu w przemyśle kompozytowym.

**Tabela 2.6.** Zestawienie podstawowych właściwości włókien ceramicznych [60–64]

	<b>Włókna Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Włókna SiC</b>	<b>Włókna borowe</b>
<b>Wytrzymałość na rozciąganie, [MPa]</b>	1400 - 3100	2600 – 3400	3500 – 4000
<b>Moduł sprężystości, [GPa]</b>	320 - 400	200 - 400	380 - 450
<b>Gęstość, [g/cm<sup>3</sup>]</b>	3,60 - 3,90	2,60 – 2,74	2,60
<b>Temperatura topnienia, [°C]</b>	2000	2700	2040 - 2400

### **Włókna naturalne**

Włókna naturalne są włóknami roślinnymi. Wykorzystanie włókien roślinnych ma wielowiekową historię. Ludzie wykorzystywali włókna do wykonywania lin i tkanin używanych do polowań, rybołówstwa, przenoszenia dóbr, a także wytwarzaniu odzieży. Wraz z rozwojem rolnictwa rozwinęto uprawy roślin najbardziej przydatnych w włókiennictwie. W miarę rozwoju cywilizacyjnego zaczęto rozwijać wykorzystanie włókien naturalnych i ich modyfikacje. Dopiero wynalezienie syntetycznych włókien w XX wieku zaczęło doprowadzać do zastępowania włókien naturalnych włóknami sztucznymi. W ostatnich latach obserwowany jest dynamiczny wzrost zainteresowania wykorzystaniem naturalnych włókien do wzmacniania struktur kompozytowych. Włókna roślinne zbudowane są z celulozy, hemicelulozy, ligniny, pektyn i innych składników. Za najważniejsze zalety wynikające z wykorzystania włókien roślinnych uważa się: odnawialność surowca, niską cenę, małą gęstość, łatwy recykling, proekologiczność. Wśród wad i ograniczeń wymienia się gorsze właściwości mechaniczne niż w przypadku włókien syntetycznych, ograniczoną powtarzalność właściwości, niedostatecznie dobre połączenie międzyfazowe z osnowami, hydrofilowość, łatwopalność, małą odporność termiczną oraz podatność na niepożądane działanie mikroorganizmów, grzybów i pleśni [1,65]. W Tabeli 2.7 przedstawiono właściwości włókien naturalnych najczęściej wykorzystywanych w produkcji kompozytów.

**Tabela 2.7.** Zestawienie podstawowych właściwości wybranych włókien naturalnych [66–75]

Nazwa włókna (roślina)	Gęstość, [g/cm <sup>3</sup> ]	Wytrzymałość na rozciąganie, [MPa]	Moduł sprężystości, [GPa]
<b>Juta</b> ( <i>Corchorus L.</i> )	1,30 – 1,46	300 - 800	10 - 55
<b>Kenaf</b> ( <i>Hibiscus cannabinus</i> )	1,40 - 1,50	250 - 930	15 - 53
<b>Len</b> ( <i>Linum L.</i> )	1,50	280 - 1800	10 - 70
<b>Sizal</b> ( <i>Agave sisalana Perrine</i> )	1,35	470 - 900	9 – 40
<b>Konopie</b> ( <i>Cannabis L.</i> )	1,48	270 - 800	20 - 70
<b>Ramia</b> ( <i>Boehmeria nivea (L.) Gaudich.</i> )	1,50	380 - 560	15 - 24
<b>Abaka</b> ( <i>Musa textilis Nee</i> )	1,50	400 - 857	12 - 41

\* \* \*

Podsumowując, największe znaczenie rynkowe spośród wzmocnień laminatów mają odpowiednio włókna szklane, węglowe i poliamidowe. Trendy rynkowe ulegają jednak ciągłym zmianom i udział poszczególnych włókien w światowej produkcji jest zmienny. Właściwości włókien dobiera się do zastosowania z uwzględnieniem kryteriów cenowych, a obecnie także bardzo istotnych aspektów środowiskowych. Na podstawie przytoczonych wyżej danych literaturowych można określić potencjalne rodzaje włókna względem wymaganych właściwości, co zestawiono w Tabeli 2.8.

**Tabela 2.8.** Zestawienie wymagań oraz potencjalnie optymalnych włókien wzmacniających spełniających określone kryteria

Kryterium	Potencjalnie korzystne włókna wzmacniające
Niska gęstość	Włókna roślinne; Włókna polimerowe
Wysoka wytrzymałość na rozciąganie	Włókna ECPF; Włókna węglowe; Włókna borowe
Wysoki moduł Younga	Włókna ceramiczne; Włókna węglowe
Wysoka wytrzymałość na ściskanie	Włókna węglowe
Wysoka wytrzymałość cieplna	Włókna węglowe; Włókna ceramiczne
Wysoka odporność na uderzenia	Włókna aramidowe
Cena	Włókna roślinne; Włókna szklane
Korzystny stosunek wytrzymałości mechanicznej do ceny	Włókna szklane; Włókna bazaltowe
Minimalne obciążenie środowiskowe	Włókna roślinne



### **2.1.2. Materiały wykorzystywane jako osnowa w laminatach polimerowych**

Pomimo dużej różnorodności tworzyw polimerowych, w tym termoplastycznych i termoutwardzalnych, praktyczne zastosowanie w technologiach wytwarzania laminatów ma stosunkowo nieduża grupa tworzyw sztucznych. Wiodące znaczenie na rynku laminatów mają żywice syntetyczne, z czego największe wykorzystanie mają nienasycone żywice poliestrowe i żywice epoksydowe. Pozostałe żywice, jak żywice winyloestrowe, fenolowo-formaldehydowe, poliimidowe, poliuretanowe i silikonowe mają ograniczone zastosowanie wypełniając pewne nisze rynkowe. Tworzywa termoplastyczne mają duże znaczenie w kompozytach polimerowych wytwarzanych wielkoseryjnie lub masowo techniką wtrysku lub wytłaczania, gdzie stosuje się wzmocnienie mączkami, dyspersjami i włóknami ciętymi. Do najważniejszych termoplastów stosowanych jako materiał osnowy w kompozytach polimerowych zalicza się poliamid, polipropylen oraz termoplastyczne poliestry (PET, PBT, PC) [76].

#### **Nienasycone żywice poliestrowe**

Żywice poliestrowe zalicza się do grupy syntetycznych żywic w których podstawowym składnikiem są nienasycone poliestry. Otrzymywane są one metodą polikondensacji w której udział biorą dikarboksyłowe kwasy nasycone (np. kwas ftalowy, a technicznie rzecz biorąc jego bezwodnik) i kwasy nienasycone (np. kwas maleinowy) oraz alkohole diwodorotlenowe (glikole). W wyniku reakcji kwasów z glikolami powstaje nienasycony poliester (oligomer), który w połączeniu z środkiem sieciującym (monomerem – zazwyczaj jest to styren) tworzy żywicę poliestrową. Monomer sieciujący podobnie jak nienasycony poliester, posiada wiązanie podwójne. Zawartość styrenu w żywicy wynosi średnio 25-40% masowych. Pełni on jednocześnie rolę rozcieńczalnika dla oligomeru poliestrowego. W celu utwardzenia żywicy poliestrowej, a więc w celu wywołania reakcji kopolimeryzacji do układu dodaje się inicjatory (najczęściej nadtlenki organiczne). Dodanie inicjatora, poprzez rozerwanie wiązań podwójnych aktywnym tlenem i wytworzeniu rodników, zapoczątkowuje jednocześnie dwie reakcje. Pierwsza (polikondensacyjna) polega na tym, że cząsteczki oligomeru łączą się ze sobą tworząc łańcuchy. Druga prowadzi do łączenia rozerwanych wiązań wewnątrz poliestru z tymi w styrenie, łącząc łańcuchy do postaci sieci przestrzennej. Reakcje mają charakter egzotermiczny - w ich trakcie dochodzi do wzrostu temperatury układu. Jednocześnie, są aktywowane i przyspieszane cieplnie, co łącznie sprawia, że mamy do czynienia z procesem masowym i samonapędzającym się – aż do wyczerpania chemicznego paliwa w postaci

rodników i nieprzereagowanych głów/ogonów w łańcuchach. Poza tradycyjnymi metodami utwardzania żywic poliestrowych z wykorzystaniem inicjatorów, proces kopolimeryzacji poliestru ze styrenem można inicjować metodami radiacyjnymi. Do podstawowych metod radiacyjnej inicjacji kopolimeryzacji zalicza się inicjowanie z udziałem promieniowania UV, promieniowania świetlnego z zakresu fal widzialnych, promieniowania o dużej energii np. promieniowania gamma lub mikrofalowego [77–80].

Jak już wspomniano, w reakcji utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych podstawowym stosowanym monomerem jest styren. Pomimo zagrożeń jakie stwarza on w użytkowaniu, głównie za sprawą lotności i toksyczności, wykorzystanie żywic poliestrowych jest stale duże, a popyt na nie wzrasta wraz z rozwojem branży kompozytów. Kryterium ekonomiczne (szczególnie stosunek jakość/cena), wobec którego żywice poliestrowe stanowią najtańszy materiał osnowy stosowany w produkcji laminatów, ma decydujący wpływ na bieżącą sytuację rynku.

Dobór surowców produkcyjnych, metod syntezy i monomerów stosowanych jako utwardzacze, wymieniane są jako trzy podstawowe zmienne determinujące właściwości nienasyconych żywic poliestrowych. Wprowadzane liczne modyfikacje pozwalają uzyskiwać produkty o pożądanym właściwościach materiałowych. Struktura przestrzenna produktu końcowego jest skomplikowana, stosując jednak pewne uproszczenie, można stwierdzić, że jest to przestrzenie usieciowana makrocząsteczka złożona z łańcuchów poliestru połączonych poprzecznie łańcuchami polistyrenu. W praktyce utwardzona żywica poza niezwiązanymi nasyconymi cząsteczkami poliestru, zawiera także niezwiązane cząsteczki nienasyconego poliestru, które nie uczestniczyły w reakcji kopolimeryzacji. Zawiera również znaczną ilość niezwiązanego styrenu. Zawartość (szczególnie gdy jest duża) niezwiązanych cząsteczek, działających w pewnym sensie jak smar, powoduje pogorszenie właściwości fizycznych materiału. W strukturze utwardzonych żywic poliestrowych obserwuje się też zamrożone rodniki, które są stabilne, jeśli temperatura materiału nie wzrasta powyżej temperatury zeszklenia. Zamrożone rodniki są kluczowe w procesach dosieciowywania (dotwardzania) żywic, gdyż po ogrzaniu następuje reakcja rozbudowy segmentów polimerowych, szczególnie intensywna w przypadku obecności nierozłożonego nadtlenu [77]. Stąd, ważne jest precyzyjne dozowanie nadtlenu podczas przygotowania żywicy do procesu.

Do najważniejszych zalety wynikających ze stosowania żywic poliestrowych zalicza się [24,77]:

- niską cenę,
- dostępność rynkową,

- łatwość przetwórstwa,
- wystarczającą dla przeważającej grupy zastosowań odporność: termiczną, chemiczną, środowiskową,
- dobrą zwilżalność włókien szklanych,
- krótki czas sieciowania.

Żywice poliestrowe wykazują pewne ograniczenia i wady [76,77]:

- wysoka zawartość toksycznego styrenu o nieprzyjemnym zapachu,
- duży skurcz materiału w czasie sieciowania,
- podatność na hydrolizę przez obecność wiązań estrowych,
- wysoka absorpcyjność wody i podatność na osmozę,
- stosunkowo słabe właściwości mechaniczne.

Odmiany handlowych żywic poliestrowych różnią się pod względem warunków syntezy, zastosowanych monomerów, wprowadzania fotostabilizatorów, uniepalniaczy, środków tiksotropujących, a także zastosowania preakceleracji (czyli fabrycznego dodania środka przyspieszającego sieciowanie – z reguły są to słabe kwasy aktywnych metali, np. naftenian kobaltu). Aktualnie producenci posiadają w swojej ofercie szeroką gamę żywic poliestrowych o właściwościach dostosowanych do obszarów zastosowań - wyróżnia się żywice o ogólnym przeznaczeniu (szeroka grupa żywic poliestrowych o zróżnicowanych właściwościach reologicznych), trudnopalne (żywice wykazujące właściwości samogasnące, istotne w środkach transportu i budownictwie), termoodporne (o podwyższonej wytrzymałości termicznej, temperaturze zeszklenia dochodzącej do nawet 200°C), chemoodporne (wykazujące podwyższoną odporność na działanie wody, roztworów kwasów, zasad i soli), elastyczne (o podwyższonej udarności), lakiernicze (stosowane jako cienkie powłoki zabezpieczające), tiksotropowane (zapobiegające spływaniu z pionowych powierzchni i zabezpieczające laminaty przed wpływem środowiska np., żelkoty, topkoty) oraz półprodukty żywiczne (np. tłoczywa, prepregi, kleje, szpachlówki) [77].

### **Żywice epoksydowe**

Żywice poliepoksydowe, zwane częściej dla uproszczenia żywicami epoksydowymi, są drugimi, po żywicach poliestrowych, żywicami syntetycznymi najczęściej wykorzystywanymi w produkcji kompozytów. Pierwszą handlową żywicę epoksydową wprowadziło na rynek w 1946 roku przedsiębiorstwo Ciba (Szwajcaria). Otrzymana żywica bazowała na dianach i epichlorohydrynie. W kolejnych dziesięcioleciach liczba producentów żywic epoksydowych

oraz oferta samych żywic uległy znaczącemu rozszerzeniu, choć podstawowe żywice oparte o reakcję dianów z epichlorohydryną (lub innymi oligomerami zawierającymi grupy epoksydowe) są dominujące i do dziś stanowią około 85% wykorzystywanych żywic epoksydowych [81]. Najpopularniejsze żywice bisfenolowe mają postać lepkich cieczy lub termoplastycznych ciał stałych. Otrzymywane są w wyniku reakcji poliaddycji bisfenolu (dian – nazwa grupy związków wynalezionych przez Aleksandra Dianina) oraz epichlorohydryny (np. epichlorohydryny gliceryny). Cząsteczki reaktywnych grup epoksydowych zawsze zlokalizowane są na obu końcach cząsteczki żywicy. Dodatkowo, wewnątrz cząsteczki znajdują się reaktywne drugorzędowe grupy hydroksylowe. Wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego wyjściowego oligomeru zwiększa się liczba grup hydroksylowych i jednocześnie zmniejsza się liczba grup epoksydowych w określonej masie żywicy, co przekłada się bezpośrednio na większą lepkość żywicy oraz wyższą temperaturę uplastycznienia przed utwardzeniem. Ze względu na zróżnicowany ciężar cząsteczkowy żywice epoksydowe mogą występować w postaci ciekłej (małe masy cząsteczkowe), przez ciała półstałe, aż po ciała stałe (duże masy cząsteczkowe). W celu otrzymania produktu końcowego – odlewu, kompozytu, warstwy lakierniczej, połączenia klejonego, żywicę epoksydową należy utwardzić przez przestrzenne usieciowanie.

Reakcja sieciowana, zwana potocznie utwardzaniem, zachodzi w reakcji chemicznej podczas której grupy funkcyjne żywicy przereagowują z utwardzaczem (środkiem sieciującym). Najczęściej utwardzacze (pierwszorzędowe aminy, drugorzędowe aminy, wieloaminy alifatyczne, wieloaminy aromatyczne, kwasy karboksylowe, fenole, polimerkaptany i inne) reagują wyłącznie z grupą epoksydową poprzez przyłączenie aktywnych atomów wodoru. Utwardzacze z grupy bezwodników kwasowych mają zdolność dodatkowego reagowania z wewnętrznymi grupami hydroksylowymi, co zwiększa gęstość usieciowania [1,81]. Sieciowanie żywicy ma charakter egzotermiczny, jednocześnie wzrost temperatury układu przyspiesza reakcje zachodzące pomiędzy żywicą i utwardzaczem. Czyli, podobnie jak w przypadku żywic poliestrowych, mamy do czynienia z procesem jednocześni egzotermicznym i aktywowanym cieplnie, co skutkuje efektem samonapędzania tego procesu. Początkowy wzrost lepkości wynika z łączenia się cząsteczek w rozgałęzione struktury. Późniejszy, gwałtowny wzrost lepkości to etap w którym zachodzi żelowanie, a struktura żywicy epoksydowej staje się przestrzennie usieciowana. Czasami w praktyce przemysłowej celowo zatrzymuje się układ w stanie częściowego usieciowania (tzw. rezitol), by móc składować i przetwarzać niedosieciowany półwyrób, tzw. preimpregnat (inaczej - prepreg). W czasie sieciowania zachodzi skurcz chemiczny, wynikający z kontrakcji sieci oraz skurcz

fizyczny wynikający ze zmiany rozszerzalności cieplnej materiału w różnych temperaturach. W przypadku, gdy ilość wydzielanego ciepła w czasie reakcji sieciowania jest niewystarczająca do osiągnięcia pełnej polimeryzacji, wówczas przeprowadza się proces dosieciowywania utwardzonej żywicy w temperaturze 100 – 200 °C. Utwardzacze charakteryzujące się niedostatecznym efektem egzotermicznym nazywane są utwardzaczami utajonymi. Żywice z utwardzaczami utajonymi są alternatywnym rozwiązaniem dla typowych dwuskładnikowych żywic, gdyż mogą być dystrybuowane jako jednokomponentowe półprodukty, które po podgrzaniu do określonej temperatury ulegają usieciowaniu. Ograniczeniem jednoskładnikowych żywic epoksydowych (zawierających w składzie utwardzacze utajone) jest krótszy czas życia półproduktu niż w przypadku żywic dwuskładnikowych oraz konieczność przechowywania w obniżonej temperaturze, choć aktualnie istnieje na rynku wiele żywic jednoskładnikowych które pozwalają na długoterminowe składowanie w temperaturze pokojowej [81–84].

Do najważniejszych zalet żywic poliepoksydowych zalicza się [1,81,85]:

- bardzo dobre właściwości mechaniczne i właściwości termiczne,
- dobra odporność na działanie wody, w tym hydrolizę,
- mały skurcz występujący w czasie sieciowania (1-2%),
- możliwość sieciowania w niższych temperaturach (od około 7°C),
- dobra adhezja do włókien wzmacniających.

Do głównych wad żywic poliepoksydowych zalicza się [85]:

- wyższą cenę (średnio 3 -5 razy droższa niż żywica poliestrowa),
- konieczność utrzymywania stosunków stechiometrycznych składników,
- wysoka lepkość żywic niemodyfikowanych.

Ze względu na zalety żywic poliepoksydowych i ich liczne modyfikacje, dostępne w handlu żywice znajdują zastosowanie w licznych sektorach przemysłu. Ze względu na zastosowanie do najważniejszych można zaliczyć żywice odlewnicze (np. rury odlewane odśrodkowo, formy, tłoczniaki, prototypy, modele), kleje epoksydowe, powłoki epoksydowe, żywice na laminaty wzmacniane włóknem, tłoczywa epoksydowe, pianki epoksydowe.

### **Żywice fenolowo-formaldehydowe**

Żywice fenolowo-formaldehydowe, znane również pod nazwą żywice fenolowe lub fenoplasty, są pierwszymi zastosowanymi żywicami syntetycznymi przez człowieka. Produkowane są w wyniku reakcji polikondensacji fenolu i formaldehydu. Reakcja

polikondensacji może odbywać się na dwa sposoby. Pierwszy polega na bezpośrednim przereagowaniu fenolu i formaldehydu, drugi polega na połączeniu fenolu ze zmniejszoną ilością formaldehydu by uzyskać prepolimer (tzw. nowolak), który stwarza możliwość formowania, zaś jego całkowite usieciowanie następuje w momencie dodania pozostałej części formaldehydu [86,87].

W procesie polikondensacji dochodzi do wydzielania się cząsteczek wody, co generuje porowatość wewnątrz materiału i co uważa się za duże ograniczenie żywic fenolowych. W celu zapobiegania powstawaniu porowatości, żywice poddawane są wysokociśnieniowemu prasowaniu w formach dostosowanych budową do odgazowywania układów. Do najważniejszych zalet zalicza się bardzo dobrą wytrzymałość termiczną, niepalność (samogaśnięcie), izolacyjność elektryczną, wysoką wytrzymałość mechaniczną i sztywność oraz niskie koszty produkcji. Żywice fenolowo-formaldehydowe są stosowane m.in. w produkcji laminatów, klocków hamulcowych, płytek obwodów drukowanych, blatów i płyt meblowych, tłoczyw do prasowania [86,87].

### **Tworzywa termoplastyczne**

Tworzywa termoplastyczne stanowią obszerną grupę tworzyw inżynierskich, mimo to, praktyczne zastosowanie w przemyśle kompozytowym ma zaledwie kilka ich gatunków: poliolefiny (polietylen i polipropylen), poliamidy, poliacetal i termoplastyczne poliestry (PET, PBT, PC). Zastosowanie termoplastów jako materiału osnowy kompozytów pozwala na większą automatyzację procesów produkcyjnych, możliwość ponownego przetwarzania materiału osnowy, dobre właściwości mechaniczne, odporność chemiczną, łatwą dostępność surowców i ich relatywnie niską cenę. Stosowane są w kompozytach polimerowych dla branży motoryzacyjnej (elementy karoserii i wnętrza pojazdów), elektronicznej (obudowy urządzeń), medycznej (implanty), budowlanej (panele budowlane), sportowej (narty, rowery) i innych. Ograniczeniem w stosowalności termoplastów jest stosunkowo niska wytrzymałość termiczna oraz problemy adhezji do włókien wzmacniających [88–91].

Podsumowując kwestię osnów kompozytów polimerowo-włóknistych, należy stwierdzić, że najczęściej wykorzystywanymi żywicami są tanie żywice poliestrowe (najtańsze ze wszystkich żywic syntetycznych) oraz żywice epoksydowe. Obydwie grupy produktów charakteryzują się dużą popularnością, która wpłynęła na ich rozwój. Obecnie na rynku dostępne są liczne modyfikacje żywic i inicjatorów reakcji polimeryzacji, które dostosowane są do potrzeb klientów, w tym technologii i właściwości wyrobów. W Tabeli 2.9 zestawiono

podstawowe właściwości żywic i termoplastów mających największe znaczenie w przemyśle kompozytów wzmocnianych włóknami syntetycznymi.

**Tabela 2.9.** Zestawienie podstawowych właściwości tworzyw polimerowych stosowanych jako osnowa kompozytów [1,19,24]

	<b>Żywica poliestrowa</b>	<b>Żywica epoksydowa</b>	<b>Żywica fenolowo-formaldehydowa</b>	<b>Polimery termoplastyczne</b>
<b>Gęstość, [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,10 – 1,46	1,10 – 1,40	1,20 – 1,36	0,90 – 1,40
<b>Wytrzymałość na rozciąganie, [MPa]</b>	25 – 70	27 – 97	22 – 78	56 – 80
<b>Moduł sprężystości, [GPa]</b>	1,5 – 10,6	1,9 – 8,0	2,1 – 6,8	0,2 – 3,3
<b>Wytrzymałość na zginanie, [MPa]</b>	10 - 127	58 - 157	48 – 118	20 - 162
<b>Wytrzymałość na ściskanie, [MPa]</b>	70 - 250	85 - 274	68 - 230	24 - 41
<b>Maksymalna temperatura użytkowania, [°C]</b>	85 – 200	110 - 250	130 - 200	30 - 100

### 2.1.3. Architektura włókien wzmocniających stosowanych w laminatach

Poza odpowiednim doбором materiału wzmocnienia oraz materiału osnowy, bardzo istotnym czynnikiem warunkującym właściwości laminatów polimerowo-włóknistych jest rodzaj (postać) materiału wzmocnienia. Asortyment włókien pozwala na optymalny dobór rodzaju wzmocnienia do stawianych wytycznych. Włókna wytwarzane są w postaci równoległych pasm ciągłych – rowingów, przędzy, pasm ciętych i włókien mielonych. Na ich podstawie można wytwarzać różnorodne półprodukty wzmocniające strukturę kompozytów [1,77]:

- maty, włókniny i preformy z wykorzystaniem połączonych włókien ciętych,
- tkaniny (płaskie, warstwowe, diagonalne, przestrzenne, dystansowe), karbikowane lub niekarbikowane (tzw. NCF – ang. Non-Crimp Fabric),
- tkaniny hybrydowe łączące kilka rodzajów włókien,
- taśmy i tkaniny z pasm włókien ułożonych równolegle (tzw. tkaniny jednokierunkowe),
- dzianiny,
- struktury plecione,
- wielowarstwowe wzmocnienia łączone (np. matotkaniny).

Rozważając układ włókien w kompozycie należy uwzględnić przede wszystkim [92]:

- orientację włókien (kąt ułożenia włókien),

- sekwencję ułożenia,
- ilość warstw i umiejscowienie wzmocnienia,
- dodatkowo w przypadku włókien o układzie 0/90 uwzględnia się zawartość włókien poprzecznych w stosunku do włókien osiowych.

Maty są jednym z najczęściej wykorzystywanych wzmocnień w laminatach. Złożone są z ciętych włókien zorientowanych losowo w warstwie przez co ich właściwości w tej warstwie mają charakter izotropowy. Przypadkowe ułożenie włókien sprzyja równomiernemu rozkładowi wytrzymałości we wszystkich kierunkach w płaszczyźnie laminatu. Produkcja mat polega na układaniu włókien w warstwie i połączeniu ich za pomocą spoiwa. Włókna wykorzystywane w produkcji mat mogą być włóknami ciętymi z rowingu, bądź włóknami ciągłymi (maty pętlicowe). Włókna łączone są spoiwem, którego zawartość wynosi średnio od 3% do 6%, zaś same spoiwa mogą być emulsjami (np. poliestrowe) lub proszkami (np. poli(octan winylu)). Spoiwa po zaaplikowaniu na matę umieszczane są w piecu suszącym, gdzie wysoka temperatura powoduje nadtopienie spoiw. Następnie maty trafiają pod walec chłodzący, który scala matę. Maty emulsyjne charakteryzują się większą sztywnością, dlatego maty proszkowe są zalecane do laminatów o bardziej wymagającej geometrii np. krzywizny. Maty najczęściej wykorzystywane są w produkcji kompozytów metodą ręcznego laminowania, metodą prasowania i metodą infuzji próżniowej. Kompozyty wzmocnione matami wykorzystywane są w obszarach, gdzie wysokie właściwości mechaniczne nie są najważniejszym czynnikiem, lecz bardziej istotne jest równomierne przenoszenie obciążeń np. w różnych kierunkach płaszczyzny wytworzonej płyty.

Preforma to półprodukt stanowiący stos połączonych ze sobą warstw wzmocnienia przygotowany do nasycenia żywicą. Charakteryzuje się ściśle określonym kształtem i wymiarami, które są dopasowane do geometrii modelu. Preformy stanowią wzmocnienie zaplanowanego wcześniej wyrobu. Mogą być układane wewnątrz formy warstwa po warstwie lub przenoszone do formy w całości, zależnie od kształtu i wielkości wyrobu. Preformy wykorzystywane są przede wszystkim w seryjnej produkcji metodami nasycania ciśnieniowego, gdzie wymagana jest powtarzalność właściwości fizykochemicznych, a także redukcja ilości procesów produkcyjnych. Produkcja preform pozwala na redukcję ilości odpadów produkcyjnych, jednakże ich wytwarzanie jest bardziej kosztowne niż produkcja mat lub tradycyjnych tkanin [5,93].

Klasyczne tkaniny rowingowe są szeroką grupą wzmocnień dla materiałów kompozytowych, w których włókna układają się względem siebie prostopadle jako osnowa i wątek. Spójność tkaniny zapewnia się poprzez mechaniczne przeplatanie włókien. Układ

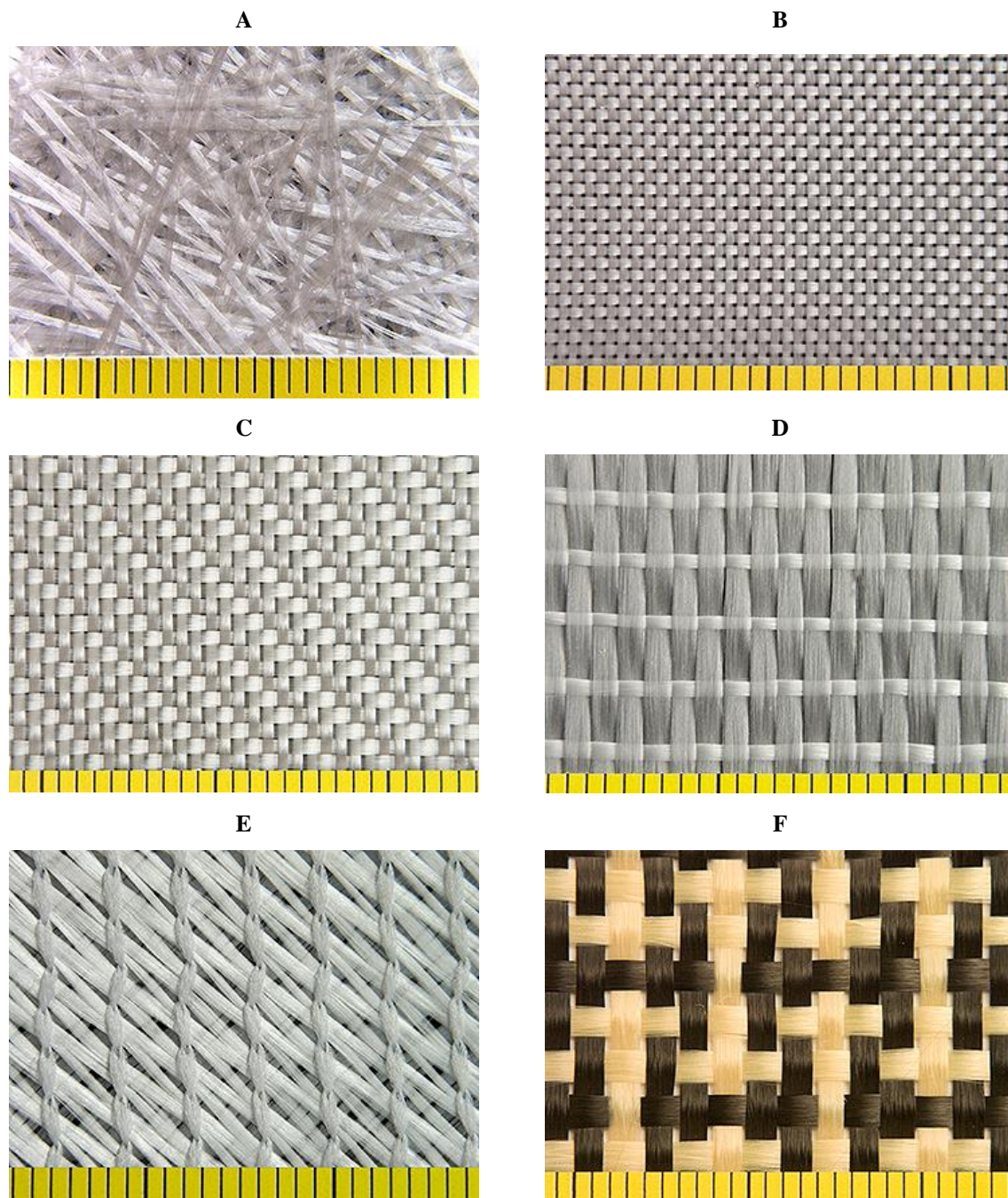


włókien w tkaninach pozwala na bardzo dokładne kontrolowanie wytrzymałości materiału w dwóch prostopadłych kierunkach. Szeroka gama splotów tkanin np. splot płócienny, skośny, satynowy, diagonalny, rządkowy, panama itd., a także gramatura tkanin pozwalają na uzyskiwanie określonych właściwości materiałowych kompozytu, m.in. właściwości mechanicznych i stopnia elastyczności oraz dostosowanie do potrzeb wytwórczych, jak na przykład łatwość przesykania żywicami, czy łatwość układania tkaniny w formie (efekt sprężynowania). Specyficzną grupą tkanin są tkaniny NCF. Składają się one z co najmniej dwóch warstw równolegle ułożonych pasm rowingu, połączonych przeplotami z cienkich nici. Jeżeli przeplot jest odpowiednio gęsty i zamiast nici jest wykonany z pasm rowingu, mówimy o tzw. takninie 3D (przeplot jest traktowany jako wzmocnienie w kierunku translaminarnym tkaniny, czyli trzecim obok dwóch kierunków płaszczyzny tkaniny). Ukierunkowanie pasm włókien w poszczególnych warstwach jest praktycznie dowolne, a każdy kierunek ułożenia stanowi w wytworzonym materiale solidną oś nośności [94–97].

Dzianiny i wzmocnienie splatane charakteryzują się pętlową strukturą, która wykazują dużą elastyczność, co sprzyja łatwiejszemu układaniu wzmocnienia. Włókna wzmacniające są wzajemnie zapętłone, co powoduje, że wzmocnienie dzianin nie wykazuje prostoliniowości. Brak prostoliniowości wpływa negatywnie na właściwości wytrzymałościowe samej dzianiny/plecionki oraz kompozytu na jej bazie. Dzianiny często wykorzystywane są jako warstwy pomocnicze w połączeniu z innymi wzmocnieniami w postaci mat lub tkanin, co zapewnia uzyskiwanie wyższej wytrzymałości mechanicznej [1].

Wybór architektury włókien wzmacniających w laminatach zależy od obszaru zastosowania i związanego z nim zestawu właściwości jakimi musi charakteryzować się wytwarzany kompozyt. Maty pozwalają na jednorodność właściwości we wszystkich kierunkach płaskiej ścianki, zaś tkaniny pozwalają na ściśle określoną kierunkowość właściwości wytrzymałościowych. Zarówno maty jak i tkaniny wymagają dostosowywania kształtu do formy, co prowadzi do powstawania odpadów, wymaga większej ilości etapów produkcji, a także wprowadza mniejszą powtarzalność, która w dużym stopniu uzależniona jest od doświadczenia kadry pracowniczej. Alternatywnym rozwiązaniem mogą być preformy, które na etapie produkcji zyskują kształt i wymiary odpowiadające geometrii modelu, co dodatkowo ogranicza ilość odpadów w czasie produkcji i zwiększa powtarzalność. Dzianiny ze względu na elastyczność są stosowane w produkcji wyrobów, dla których geometria form jest bardziej skomplikowana, a od wzmocnień wymaga się by były podatne na układanie i nie wykazywały sprężynowania, które jest charakterystyczne dla mat i tkanin. Na Rys. 2.1 zaprezentowano

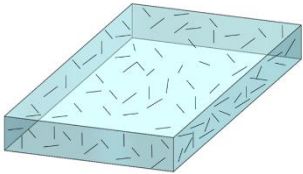
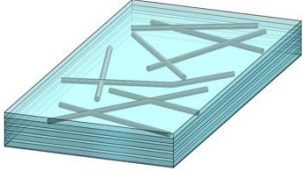
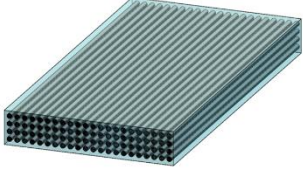
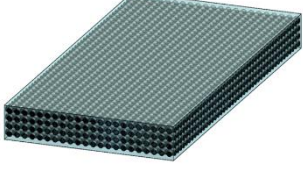
podstawowe rodzaje wzmocnień wykorzystywane w produkcji laminatów polimerowo-włóknistych.



**Rys. 2.1.** Typowe wzmocnienia stosowane w produkcji laminatów polimerowych. A – mata szklana, B – tkanina szklana o splocie płóciennym 1/1, C – tkanina szklana o splocie skośnym 2/2, D – tkanina szklana jednokierunkowa, E – tkanina szklana NCF biaxialna +/- 45, F – tkanina płócienna hybrydowa poliaramidowo-węglowa [98].

Podstawowe rodzaje kompozytów pod względem typu włókien wzmacniających zaprezentowano na Tabeli 2.10.

**Tabela 2.10.** Podstawowe rodzaje kompozytów wzmacnianych włóknami [6,7].

	Kompozyt	Kierunkowość właściwości	Przykład wzmocnienia
		Izotropowe w przestrzeni	Krótkie włókna np. włókna cięte lub włókna mielone
<b>LAMINATY</b>		Izotropowe w płaszczyźnie	Maty z włókien ciętych
		Anizotropowe w przestrzeni	Tkaniny jednokierunkowe, równoległe pasma rovingu
		Ortotropowe w przestrzeni	Tkaniny

#### 2.1.4. Techniki wytwarzania laminatów polimer - włókno

Właściwości laminatów polimerowo-włóknistych w dużej mierze zależą od sposobu w jaki zostały wykonane. Dobór metody wytwarzania jest złożonym zagadnieniem na które wpływ mają czynniki takie jak wielkość produkcji, planowane nakłady finansowe, dostępność wykwalifikowanych wykonawców, dostępność materiałów i technologii, a także wymagana specyfikacja techniczna produktów końcowych. Dla produkcji jednostkowej i małoseryjnej stosuje się techniki niewymagające dużych nakładów inwestycyjnych, np. laminowanie ręczne lub laminowanie podciśnieniowe. Obie metody charakteryzują się pozornie dużą prostotą, ale jakość uzyskiwanych kompozytów w dużej mierze zależna jest od doświadczenia

wykonawców. Dla produkcji wielkoseryjnej i masowej stosuje się metody o dużej wydajności i możliwości automatyzacji, np. techniki infuzji próżniowej, prasowania na gorąco, RTM (ang. Resin Transfer Molding, pol. Nasycanie Ciśnieniowo-Próżniowe), czy technikę autoklawową z wykorzystaniem preimpregnatów. Metody te pozwalają zmniejszać jednostkowy koszt wytworzenia wyboru i skrócić czas produkcji, ale są to metody wymagające znacząco większych nakładów finansowych na start.

### **Metoda laminowania ręcznego**

Metoda laminowania ręcznego, znana także pod nazwą laminowania kontaktowego, jest najstarszą i szeroko wykorzystywaną techniką produkcji wyrobów z kompozytów polimer-włókno. Polega na przygotowaniu formy poprzez nałożenie środków rozdzielających (np. wosk), a po ich wyschnięciu ułożeniu warstwy wzmocnienia w postaci maty lub tkaniny wewnątrz formy i przesycaniu tejże warstwy żywicą z dodatkiem utwardzacza lub inicjatora. Przesycanie prowadzone jest z wykorzystaniem pędzli lub miękkich wałków. Po przesyceniu jednej warstwy, nakłada się kolejną i powtarza proces. Dodatkowo w celu zagęszczenia warstw stosuje się wałkowanie, które pozwala też usunąć nadmiar żywicy z laminatu. Na powierzchni laminatu mogą zostać zaaplikowane dodatkowe warstwy żelkotu i/lub topkotu. Metoda laminowania ręcznego wykorzystywana jest powszechnie do produkcji wyrobów jednostkowych i małoseryjnych, a także wyrobów wielkogabarytowych jak kadłuby łodzi i jachtów. Wykorzystanie mat wzmacniających pozwala na uzyskanie 25 – 30% udziału objętościowego włókien, zaś wykorzystanie tkanin na udział 40 – 50%, co ma bezpośrednie przełożenie na właściwości mechaniczne kompozytów, gdzie wzmocnienie w postaci tkanin daje lepsze rezultaty, choć jest bardziej pracochłonne. Do najważniejszych zalet procesu zalicza się prostotę, niskie koszty inwestycyjne, a do wad ograniczony czas produkcji wynikający z zachodzących procesów sieciowania porcji żywicy oraz uzależnienie jakości uzyskiwanego kompozytu od dokładności i doświadczenia wykonawców [99,100].

### **Metoda laminowania natryskowego**

W metodzie laminowania natryskowego wykorzystuje się równoczesny natrysk ciętych włókien i ciekłej żywicy na powierzchnię formy. Proces prowadzony jest z użyciem specjalnych pistoletów do laminowania natryskowego do których doprowadza się włókno w postaci pasma rowingu i mieszankę żywicy z utwardzaczem/inicjatorem. Obydwa materiały pod wpływem doprowadzonego sprężonego powietrza wyprowadzone są z dużą prędkością z dysz pistoletu skąd kierowane są na powierzchnię formy. Następnie przy użyciu wałków

zagęszczających włókna dociskane są do powierzchni formy, podobnie jak w metodzie laminowania ręcznego. Zaletą laminowania natryskowego jest duża wydajność aplikacji materiału. Do wad zalicza się liczne problemy związane z utrzymaniem jednakowej grubości materiału w przekroju kompozytu, a także koszt zakupu i utrzymywania urządzeń [101,102].

### **Metoda laminowania z użyciem worka próżniowego**

Metoda laminowania z wykorzystaniem elastycznego worka jest rozszerzeniem dla metody laminowania ręcznego i laminowania natryskowego, które pozwala na pożądane zwiększenie udziału objętościowego wzmocnienia w strukturze laminatu oraz usunięcie z niej pęcherzy powietrza. Na nieusieczony laminat wytworzony wcześniej metodą kontaktową lub natryskową nakłada się dodatkowe warstwy funkcyjne, odpowiednio tkaninę delaminacyjną, tkaninę odpowietrzająco-przesączalną (tzw. breather) i antyadhezyjną folię. Następnie na tak przygotowany układ warstw nakłada się elastyczny worek który po dokładnym uszczelnieniu podłącza się do pompy próżniowej. Po usunięciu powietrza z wnętrza worka dociska on nasycony stos, wyciskając nadmiar żywicy do breathera. Próżnię utrzymuje się do momentu usieczowania żywicy. Zaletą metody, poza lepszymi właściwościami mechanicznymi wynikającymi z większej zawartości włókien w masie kompozytu oraz ograniczoną zawartością zamkniętych pęcherzy powietrznych jest ograniczenie emisji oparów, które zostają usunięte z przestrzeni roboczej. W ostatnich latach jednorazowe worki zastępuje się silikonowymi membranami/workami wielokrotnego użytku, co pozwala na uniknięcie powstawania dużej ilości dodatkowych odpadów [103].

### **Metoda infuzji próżniowej**

Metoda infuzji próżniowej wykorzystuje zjawisko zasysania żywicy pod wpływem podciśnienia wytwarzanego wewnątrz worka w którym umieszcza się stos wzmocnienia i dodatkowe warstwy funkcyjne. Można powiedzieć, że metoda jest podobna do metody z workiem próżniowym. W formie układu się preformę lub stos wzmocnienia w postaci mat, tkanin, wzmocnień hybrydowych oraz warstwy pomocnicze (tkaniny delaminacyjnej, folie antyadhezyjne, tkaninę odpowietrzająco-przesączalną, tkaninę rozpraszającą żywicę). Dodatkowo do stosu wzmocnienia doprowadza się króćce doprowadzające ciekłą żywicę z pojemnika oraz króćce połączone, pośrednio poprzez zbiornik do zbierania nadmiaru żywicy, z pompą próżniową. Kanały doprowadzające żywicę rozmieszczone są wokół krawędzi formy, zapewniając równomierne doprowadzenie żywicy do wzmocnienia. Całość zamknięta jest wewnątrz uszczelnionego worka próżniowego. Po włączeniu pompy następuje wytworzenie

podciśnienia, które po odsysaniu powietrza z wnętrza worka powoduje zasysanie żywicy, która zaczyna przesączać wzmocnienie. Podciśnienie utrzymywane jest wewnątrz układu do momentu usieciowania żywicy. Metody infuzji próżniowej są szeroko rozwinięte i powszechnie wykorzystywane w przemyśle kompozytowym do wytwarzania wyrobów zarówno w produkcji małoseryjnej, jak i produkcji wielkoseryjnej - od małych gabarytów, np. obudowy urządzeń, po wielogabarytowe wyroby, np. łopaty turbin wiatrowych lub kadłuby jachtów. Istnieją liczne rozwiązania technologiczne wprowadzające modyfikacje sposobów prowadzenia infuzji, jednakże podstawowa zasada prowadzenia infuzji próżniowej jest niezmienna [104–106].

### **Metoda RTM [107,108]**

Metoda RTM polega na wtrysku termoutwardzalnej żywicy do przestrzeni pomiędzy dwoma sztywnymi częściami formy (zwykle metalowej) w której umieszcza się suche wzmocnienie. Doprowadzona żywica wypełnia puste przestrzenie wewnątrz formy jednocześnie przesączaając włókna wzmacniające. Zwykle żywica doprowadzana jest do wnęki formy przez króciec umieszczony w centralnym punkcie, a odprowadzenie żywicy odbywa się na krawędziach formach. Metoda RTM pozwala na bardzo dużą powtarzalność wyrobów o wysokiej jakości powierzchni i dużej dokładności wymiarowej. Dodatkowo metoda RTM charakteryzuje się dużą wydajnością i niskim kosztem jednostkowym wytwarzania przy produkcji wielkoseryjnej. W tej metodzie ilość odpadów jest zredukowana, co jest przyjazne środowisku i ogranicza ilość strat materiałowych.

Pewnym ograniczeniem klasycznej metody RTM może być koszt form, które są opłacalne dla produkcji wielkoseryjnych. Dla produkcji małoseryjnej i średniseryjnej opracowano modyfikację klasycznej metody RTM – metodę *lekkiego RTM* (L-RTM). W metodzie L-RTM stosuje się lekkie formy z tworzyw polimerowych lub kompozytów oraz niższe ciśnienie wtlaczania żywicy. Jedną część formy jest wykonana z elastycznego tworzywa, np. silikonu. Kanały doprowadzające żywicę umiejscowione są obwodowo w konstrukcji formy, zaś króciec podłączony do pompy próżniowej zlokalizowany jest zwykle w centralnym punkcie. W Tabeli 2.11 zawarto różnice w metodzie RTM i L-RTM.

**Tabela 2.11.** Różnice pomiędzy metodą RTM i L-RTM [107,108]

	<b>RTM</b>	<b>L-RTM</b>
Ciśnienie na wejściu do formy	Nadciśnienie (3,5 -100 bar)	Nadciśnienie (1,2 bar)
Ciśnienie na wyjściu z formy	Ciśnienie atmosferyczne	Podciśnienie (-0,7 bar)
Forma	Ciężkie metalowe formy	Lekkie formy z tworzyw polimerowych
Opłacalność metody	Dla produkcji średnioseryjnej i wielkoseryjnej	Dla produkcji małoseryjnej

### **Metoda autoklawowa**

Metoda formowania autoklawowego jest rozwinięciem techniki laminowania z workiem próżniowym. Poza próżnią wytwarzaną wewnątrz worka, na pakiet działa tu wysokie ciśnienie wytwarzane wewnątrz autoklawu oraz wysoka temperatura. Technika autoklawowa można wytwarzać laminaty w oparciu o wykorzystanie ciekłych żywic, lecz większość produktów uzyskiwanych tą metodą zakłada wykorzystanie preimpregnatów. Technika autoklawowa charakteryzuje się dużym nakładem środków finansowych oraz stosunkowo długim czasem produkcji, jednakże uzyskiwane w ten sposób kompozyty charakteryzują się bardzo wysokimi właściwościami mechanicznymi oraz ograniczoną ilością wad. Możliwe jest uzyskiwanie dużych wyrobów kompozytowych o złożonej geometrii i wielokomponentowej strukturze np. kompozyty przekładkowe. Wysoka temperatura, 160 – 200 °C ma za zadanie zainicjować reakcję polimeryzacji, ciśnienie (0,7-1,5 MPa) powoduje równomierne dopasowanie laminatu do kształtu formy i pomaga usunąć wolne przestrzenie między warstwami. Z kolei próżnia wewnątrz worka wspomaga usuwanie powietrza zamkniętego w czasie układania warstw oraz gazów emitowanych w czasie sieciowania. Po utwardzeniu wyrób kompozytowy odformowuje się i jeżeli zachodzi taka konieczność przeznaczają do dalszej obróbki. Metoda autoklawowa pozwala produkować kompozyty wysokiej jakości (wysokiej wytrzymałości mechanicznej i małej porowatości), z jednorodną i kontrolowaną strukturą oraz stwarza możliwość produkcji kompozytów o złożonej geometrii i stosunkowo dużych gabarytach. Procesy autoklawowe są jednak kosztowne, czasochłonne, mają ograniczenia wymiarowe uzależnione od wielkości autoklawu oraz obciążone są dużym ryzykiem powstawania odpadów produkcyjnych wynikających ze skomplikowanych czynności produkcyjnych. Znajduje powszechne zastosowanie w obszarach gdzie najważniejsza jest jakość i wytrzymałość materiałów, a kryterium cenowe nie jest pierwszorzędne. Stosowane jest w przemyśle lotniczym (np. kadłuby samolotów, skrzydła, stateczniki), kosmicznym (np. panele satelitów, zbiorniki, osłony), motoryzacyjnym (np. elementy karoserii sportowych

samochodów), sportowym (np. sprzęt narciarski, rowery), energetyce wiatrowej i innych [1,109,110].

### **Metoda S-RIM**

Metoda S-RIM (z ang. *Structural RIM*) jest metodą RIM (z ang. *Reaction Injection Moulding*) dostosowaną do produkcji kompozytów. Polega na ułożeniu we wnęce formy wtryskowej materiału wzmocnienia w postaci maty, tkaniny lub preformy i wtrysnięciu substratów. Proces jest wysoko zautomatyzowany i realizowany na wtryskarce, podobnej jak dla przetwórstwa termoplastów. Wtrysk substratów do formy inicjuje reakcję polimeryzacji. Po usieciowaniu żywicy następuje otwarcie formy i odformowanie kompozytu. Metoda S-RIM pozwala wytwarzać kompozyty na bazie monomerów, których koszt jest niższy niż koszt polimerów. Lepkość substratów jest niższa niż w przypadku termoplastów, co pozwala na zastosowanie niższego ciśnienia wtrysku i użycie tańszych form. Metoda S-RIM charakteryzuje się dużą wydajnością produkcji i może mieć zastosowanie w produkcji wielkoseryjnej kompozytów [111,112].

### **Metody formowania ciśnieniowego na prasach**

Wykorzystanie prasowania do produkcji kompozytów zapewnia wysoką wydajność wytwarzania powtarzalnych wyrobów z laminatów o dobrych właściwościach fizykochemicznych wynikających z dużej kompresji warstw i wysokiej zawartości wzmocnienia. Prasowanie może być prowadzone zarówno z wykorzystaniem ciekłych żywic, jak i preimpregnatów. W konstrukcji prasy uwzględnia się dwie części formy, najczęściej matrycę i stempel, które determinują kształt uzyskiwanego wyrobu. Istnieją liczne modyfikacje procesów formowania ciśnieniowego obejmujące dwie sztywne części formy, a także sztywną matrycę i elastyczny stempel np. silikonową membranę. Podstawową wszystkich metod prasowania jest procedura, gdzie wzmocnienie i żywicę układa się w formach, zaś matryca wywiera równomierny nacisk prowadzący do płynięcia żywicy i przesączania włókien oraz nadawania odpowiedniej geometrii. Formy podgrzewa się w celu usieciowania żywic. Częstą praktyką przemysłową w metodach prasowania jest wielopoziomowa budowa form, która umożliwia jednoczesne prasowanie kilku-kilkunastu wyrobów w jednym cyklu prasowania [113,114].



## **Metoda nawijania**

Polega na ciągłym nawijaniu włókna w postaci rowingu lub taśmy jednokierunkowej na obracający się trzpień. Włókno impregnowane jest żywicą w wyniku przechodzenia przez kąpiel żywiczną. Metodą nawijania wytwarza się przedmioty o kształcie brył obrotowych: walce, stożki, kule, elipsoidy, np. zbiorniki, rury oraz butle. Rdzenie po procesie nawijania mogą być usuwane lub pozostawiane np. w celu uszczelnienia zbiornika. Metoda nawijania stwarza duże możliwości pod względem kontrolowania układu włókien rzutującego na właściwości wyrobów, a wyroby wytwarzane tą metodą mogą mieć średnicę dochodzącą do kilku metrów i długość kilkunastu metrów [1,99].

Omówione podstawowe techniki wytwarzania wyrobów z laminatów polimerowo-włóknistych umożliwiają swobodny dobór technologii do wielkości produkcji oraz właściwości jakie oczekiwane są od wytwarzanych kompozytów. Technika laminowania ręcznego, laminowanie natryskowe i laminowanie z wykorzystaniem elastycznego worka próżniowego, pozwalają produkować wyroby jednostkowe i małoseryjne przy niskim nakładzie finansowym. Produkcja wielkoseryjna i masowa opłacalna jest przy wykorzystaniu metod RTM, S-RIM, formowania ciśnieniowego i w prasach. Metody produkcji pozwalające wytwarzać kompozyty szczególnie wysokiej jakości to m.in. technika infuzji próżniowej oraz wysokorozwinięta technika autoklawowa. Są to metody relatywnie kosztowne i czasochłonne. Technika nawijania pozwala wytwarzać kompozyty o przekroju brył obrotowych o wysokich parametrach mechanicznych.

### **2.1.5. Podstawowe rodzaje laminatów polimer - włókno**

Laminaty polimerowo-włókniste są kompozytami, gdzie połączenie polimerowej osnowy i wzmocnienia w postaci włókien zapewnia wysoką wytrzymałość mechaniczną, sztywność i trwałość w warunkach eksploatacji. W polskiej terminologii podstawą do podziału kompozytów jest materiał osnowy. Jednakże w obrębie jednego typu kompozytów (np. kompozytów polimerowych) można przedstawić podział w zależności od materiału wzmocnienia.

#### **Laminaty GFRP**

Laminaty wzmocniane włóknem szklanym (GFRP z ang. *Glass Fiber Reinforced Polymer*) są jednymi z najczęściej wykorzystywanych kompozytów w praktyce. Łączą wysoką wytrzymałość z niską gęstością przy zachowaniu niskiej ceny w stosunku do innych

kompozytów. Włókna szklane łączone są zazwyczaj z tanią żywicą poliestrową, rzadziej z żywicą epoksydową, winyloestrową lub fenolową. Wytrzymałość na rozciąganie i na zginanie oraz moduł Younga laminatu GFRP wzrastają ze wzrostem zawartości włókna szklanego. Laminaty GFRP wykazują także dobrą odporność na oddziaływania środowiskowe. Do podstawowych wad zalicza się relatywnie niski (w odniesieniu np. do laminatów wzmacnianych włóknem węglowym) moduł sprężystości, małą odporność na działanie promieniowania ultrafioletowego, małą odporność cieplną i ograniczoną stabilność wymiarową w podwyższonej temperaturze. Stosowane są powszechnie w budowie łodzi, w przemyśle lotniczym (np. na kadłuby tańszych szybowców), przemyśle motoryzacyjnym (np. elementy karoseryjne, panele drzwiowe, zderzaki), kolejowym (budowa wagonów), energetycznym (np. łopaty turbin wiatrowych), budownictwie (np. pręty zbrojeniowe), elektronice (np. obudowy urządzeń), wyposażeniu wnętrza (np. wanny, brodziki) i wielu innych obszarach [23,115,116].

### **Laminaty CFRP**

Laminaty wzmacniane włóknem węglowym (CFRP z ang. *Carbon Fiber Reinforced Polymer*) charakteryzują się wyższą wytrzymałością mechaniczną oraz przede wszystkim większą sztywnością (wyższym modułem sprężystości) niż laminaty GFRP. Stosowane są w obszarach, gdzie istotne jest połączenie wysokiej wytrzymałości i niskiej gęstości. Znajdują zastosowanie w przemyśle lotniczym, kosmicznym, motoryzacyjnym, energetycznym i sportowym. Zastępują tradycyjne tworzywa metaliczne i kompozyty GFRP ze względu na niską gęstość, wysoką odporność korozyjną, wysokie właściwości wytrzymałościowe, wytrzymałość termiczną i wysoką odporność zmęczeniową. Pewnymi ograniczeniami w stosowalności laminatów CFRP jest ich wysoka cena i mała udamność. Najczęściej stosowanym materiałem osnowy tych kompozytów jest żywica epoksydowa [117–119].

### **Laminaty AFRP**

Laminaty wzmacniane włóknem poliaramidowym (AFRP z ang. *Aramid Fiber Reinforced Polymer*) najczęściej występują w połączeniu z żywicą epoksydową jako materiałem osnowy ze względu na dobre połączenie międzyfazowe i uzyskiwane synergistyczne właściwości. Wśród najważniejszych zalet laminatów AFRP należy wymienić bardzo dobrą odporność na uderzenia związaną ze specyficzną odpowiedzią mechaniczną włókien poliaramidowych, a konkretnie zdolnością do odkształcenia plastycznego przy wysokim wyężeniu, co wiąże się z pochłanianiem dużych porcji energii, wysoką wytrzymałością mechaniczną, dobre właściwości izolacyjne (termiczne i elektryczne) oraz odporność

korozyjną. Do podstawowych wad zalicza się małą wytrzymałość na ściskanie, małą odporność na ścinanie międzywarstwowe i problemy związane z cięciem materiału (zarówno włókien, jak i kompozytu). Włókna przed procesem laminowania podlegają obróbce powierzchniowej, która ma za zadanie polepszyć połączenie międzyfazowe, co jest realizowane metodami chemicznymi oraz plazmową obróbką powierzchni. Odpowiednie przygotowanie powierzchni włókien poliamidowych jest kluczowe przy zapobieganiu ścinania międzywarstwowemu i uzyskiwaniu wyższych parametrów wytrzymałości mechanicznej [46,120]. Laminaty AFRP stosowane są w przemyśle lotniczym i kosmicznym (panele, podłogi, zbiorniki ciśnieniowe, obudowy, śmigła i łopaty, grodzie, kanały), budowlanym (np. belki, pręty zbrojenkowe, ściany osłonowe), motoryzacyjnym (np. elementy nadwozi samochodowych), morskim (np. elementy kadłubów łodzi), sportowym (np. rakiety tenisowe, narty) i innych [46,121].

### **Laminaty hybrydowe**

Laminaty hybrydowe są wzmacniane połączeniem różnych typów włókien wzmacniających (np. włókno węglowe i włókna poliamidowe) w celu osiągnięcia synergistycznego efektu wynikającego z różnych ich charakterystyk. Wzmocnienia takie dają możliwość dostosowania laminatu do ściśle określonego zastosowania, pozwalają na oszczędności finansowe i uzyskiwanie lepszych parametrów niż wynikające z zastosowania tylko jednego materiału wzmocnienia. Ograniczeniem metody mogą być problemy w symulowaniu właściwości laminatów hybrydowych i precyzyjnym przewidywaniu ich odpowiedzi mechanicznej. Laminaty hybrydowe mogą obejmować wzmocnienie tkaninę złożoną z dwóch (lub więcej) różnych materiałów włókien, laminaty wykonane z różnych tkanin (np. warstwa tkaniny węglowej, warstwa tkaniny szklanej) oraz laminaty, w których zastosowano różne postacie włókien (np. mata z ciętych włókien węglowych i tkanina szklana) [122,123].

### **Laminaty wytwarzane z wykorzystaniem naturalnych komponentów**

Dynamicznie rozwijanym obszarem kompozytów są biokompozyty, a więc materiały kompozytowe w których zastosowano komponenty naturalnego pochodzenia. Pochodzenie naturalne może wykazywać zarówno materiał osnowy jak i materiał włókien, choć w praktyce częściej to materiał wzmocnienia jest materiałem naturalnym, zaś osnowa materiałem syntetycznym. Duże zainteresowanie biokompozytami wynika ze stale zwiększającej się świadomości środowiskowej w społeczeństwie. Istotne jest by produkowane materiały stwarzały możliwość biodegradacji, surowce pochodziły ze źródeł odnawialnych, zaś same

procesy pozyskiwania i przetwarzania surowców charakteryzowały się możliwie małym śladem węglowym. Naturalne włókna wzmacniające pozwalają uzyskiwać kompozyty o niskich i średnich wymaganiach wytrzymałościowych i często stosowane są jako alternatywne rozwiązanie dla materiałów naturalnych jak np. drewno w przemyśle meblarskim. Laminaty zawierające włókna naturalne podatne są na działanie wilgoci i biologiczną degradację, co uważa się za największe ograniczenie w stosowalności biokompozytów [124–126].

Podsumowując, duża różnorodność laminatów wynika z kombinacji materiału osnowy, materiału włókien oraz architektury włókien, a także technologii produkcji. Zagadnienie doboru właściwego laminatu i struktury kompozytu jest szerokie. W praktyce przemysłowej wiodącymi kryteriami, które decydują o wyborze rodzaju laminatu jest cena materiału oraz koszt inwestycyjny. Symulacje komputerowe prowadzone z wykorzystaniem nowoczesnych narzędzi obliczeniowych oraz wysokorozwinięte techniki produkcyjne, które pozwalają na uzyskiwanie bardzo wysokiej dokładności produkcji (np. niestandardowy kąt ułożenia włókien w warstwach) zarezerwowane są ciągle dla wąskiej grupy odbiorców, najczęściej przemysłu kosmicznego, militarnego, lotniczego i dóbr luksusowych, gdzie kryterium jakościowe jest nadrzędne względem kryterium cenowego. Wybrane orientacyjne właściwości fizykochemiczne podstawowych grup laminatów polimerowo-włóknistych przedstawiono w Tabeli 2.12.

**Tabela 2.12.** Zestawienie podstawowych właściwości typowych laminatów polimerowo-włóknistych (materiał osnowy/ materiał włókna wzmacniającego) [19,77,127–137]

	<b>Żywica poliestrowa /włókno szklane</b>	<b>Żywica epoksydowa /włókno szklane</b>	<b>Żywica epoksydowa /włókno węglowe</b>	<b>Żywica epoksydowa /włókno poliaramidowe</b>	<b>Żywica epoksydowa/ włókno polimerowe</b>
<b>Gęstość, [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,50 – 2,00	1,50 – 2,10	1,55 – 1,60	1,25 – 1,44	1,13
<b>Wytrzymałość na rozciąganie, [MPa]</b>	88 - 800	300 – 1590	635 - 3920	1280 - 3620	150 - 1100
<b>Moduł sprężystości, [GPa]</b>	3 - 40	14 - 86	49 - 784	41 - 175	20 - 87
<b>Wytrzymałość na zginanie, [MPa]</b>	120 - 300	350 - 1500	841 - 1340	300 - 400	200 - 400
<b>Wytrzymałość na ściskanie, [MPa]</b>	180 - 390	870 - 1050	705 - 1590	150 - 300	83

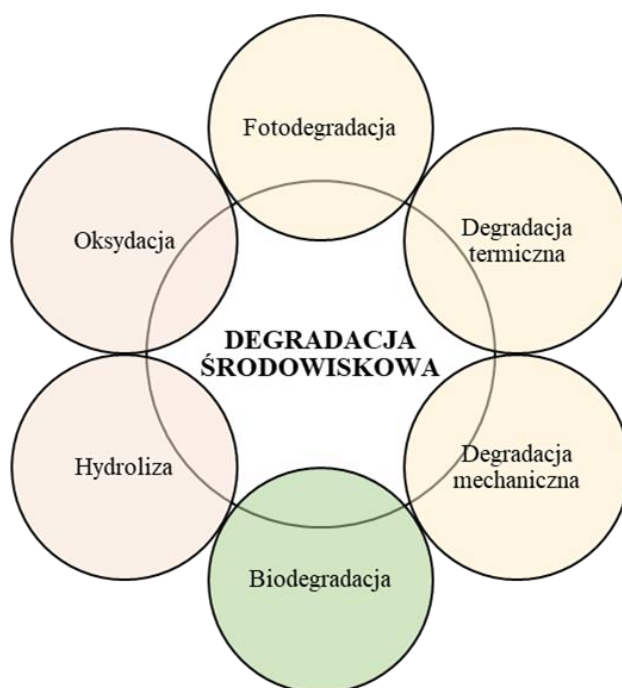
Rozbieżności we właściwościach laminatów są duże. Na podstawie danych literaturowych można zauważyć, że niejednokrotnie sam dobór materiałów osnowy i wzmocnienia nie jest wystarczającym kryterium do wysunięcia stwierdzenia na temat

finalnych właściwości. Przykładowo kompozyt o osnowie żywicy epoksydowej może wykazywać korzystniejsze właściwości wytrzymałościowe (przy umiejętnym wykorzystaniu włókien szklanych) niż kompozyt z włóknami węglowymi, którego postać wzmocnienia, jakość połączenia międzyfazowego i/lub technika wykonania, nie pozwalają na uzyskiwanie wysokich parametrów wytrzymałościowych. Stosując pewne uogólnienie można stwierdzić, że laminaty poliestrowe wzmocniane włóknami szklanymi wyróżniają się niską ceną, co jest ekonomicznie korzystne dla zastosowań o małych i średnich wymaganiach wytrzymałościowych. Zastosowanie epoksydowej osnowy pozwala na podniesienie parametrów mechanicznych, głównie przez lepsze właściwości czystej żywicy epoksydowej w porównaniu z nienasyconą żywicą poliestrową, a także przez bardzo dobre połączenie międzyfazowe z włóknami. Laminaty wzmocniane włóknami węglowymi cechują się połączeniem dużej sztywności, wytrzymałości mechanicznej przy zachowaniu małej gęstości, choć włókna węglowe są znacząco droższym materiałem wzmocniającym niż włókna szklane. Laminaty wzmocniane włóknami poliaramidowymi mają bardzo dobrą odporność na uderzenie, co daje im przewagę w wielu zastosowaniach np. militarnych. Kompozyty wzmocniane włóknami polimerowymi, pomimo małej wytrzymałości termicznej, mogą być konkurencyjne dla wielu kompozytów ze względu na połączenie dużej elastyczności i odporności chemicznej z niską gęstością.

## **2.2. Degradacja kompozytów polimer - włókno**

Kompozyty polimerowe charakteryzują się wysoką odpornością korozyjną i wytrzymałością chemiczną, lecz nie oznacza to, że nie są podatne na degradację w środowisku pracy. Degradacja, niezależnie od mechanizmu, zawsze prowadzi do obniżenia trwałości materiału, co jest niepożądanym zjawiskiem. Degradacja środowiskowa jest złożonym zagadnieniem, gdyż w większości przypadków użytkowania kompozytów na materiał oddziałuje kilka rodzajów czynników degradujących jednocześnie wywołując synergistyczne efekty. Podstawowe rodzaje degradacji tworzyw polimerowych oraz kompozytów polimerowych zaprezentowano na Rys. 2.2. Degradację środowiskową dzieli się na degradację fizyczną/fizyko-chemiczną (w tym fotodegradację, degradację termiczną, degradację mechaniczną), degradację chemiczną (oksydacja i hydroliza) oraz degradację biologiczną (biodegradację). Degradacja niewzmocnionych tworzyw polimerowych prowadzi do zmiany właściwości fizykochemicznych wywołanych rozrywaniem i rekombinacjami wiązań

polimerowych manifestowanej przede wszystkim pogorszeniem właściwości mechanicznych, zmianą barwy, matowieniem, utratą masy, zmianą wymiarów [138–140].



**Rys. 2.2.** Podstawowe rodzaje degradacji tworzyw polimerowych i kompozytów polimerowych (na podstawie [141])

Degradacja polimerów wzmacnianych włóknami objawia się dodatkowymi zmianami wywołanymi współwystępowaniem tworzywa polimerowego (osnowa) i materiału włókien wzmacniających oraz powstaniem granicy między nimi, stanowiącej dodatkową i znaczną powierzchnię ekspozycji. Zmiany obserwowane w czasie degradacji laminatów obejmują ubytek osnowy, wykruszanie włókien, zmianę wytrzymałości mechanicznej osnowy i włókien, delaminację (rozwarstwianie), osłabienie połączenia międzyfazowego, wnikanie wilgoci do głębokich warstw kompozytu po włóknie, puchnięcie, selektywną korozję komponentów [142–146].

### 2.2.1 Oksydacja

Oksydacja zachodzi w podwyższonej temperaturze, w obecności tlenu. Zasadniczo, wszystkie tworzywa polimerowe wykazują podatność do oksydacji. Reakcje oksydacji zachodzące w tworzywach polimerowych zwykle charakteryzują się bardzo długim okresem inkubacji w czasie której dochodzi do tworzenia się w strukturze polimeru grup hydroksylowych nadtlenczków (-OOH). Na tym etapie efekty utleniania są niewielkie (nie

obserwuje się widocznych zmian i absorbowania tlenu), gdyż stała szybkości dysocjacji nadtlenków jest niewielka ( $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ). Po pewnym czasie (od kilku miesięcy do nawet kilku lat), kiedy stężenie grup hydroksylowych jest wystarczająco duże, dochodzi do nagłej, skokowej zmiany właściwości polimeru [147]. Katalizatorem reakcji oksydacyjnych jest temperatura, której podwyższenie prowadzi do przyspieszania oksydacji tworzywa polimerowego. Dodatkowo, zanieczyszczenia materiału, m.in. obecność pochodzących z pozostałości katalizatorów nadtlenków i soli metali, prowadzą do skrócenia czasu inkubacji lub nawet pominięcia okresu inkubacji i natychmiastowego utleniania [148].

W laminatach polimerowo-włóknistych oksydacja początkowo zachodzi na powierzchni kompozytu, a następnie postępuje w głąb materiału wskutek dyfuzji produktów reakcji. Powstające w kompozycie mikropęknięcia, także nieciągłości na granicy międzyfazowej, tworzą dodatkowe powierzchnie i ścieżki przyspieszające dyfuzję. Oksydacja w laminatach polimerowych zwykle dotyczy polimerowej osnowy, zaś właściwości najczęściej wykorzystywanych syntetycznych włókien wzmacniających tj. szklanych, węglowych, poliaramidowych są pomijalnie małe. W celu ograniczenia skłonności laminatów do oksydacji należy stosować żywice o wysokiej temperaturze zeszklenia oraz ulepszać jakość połączenia międzyfazowego [149–152].

### **2.2.2 Hydroliza**

Degradacja hydrolityczna zachodzi w środowisku wilgotnym lub wodnym i prowadzi do utraty właściwości przez materiał. Hydroliza jest degradacją o charakterze chemicznym i prowadzi do zmian strukturalnych wskutek rozpadu i/lub tworzenia wiązań chemicznych. Na ogół wiązania zlokalizowane na końcach łańcuchów polimerowych są bardziej podatne na hydrolizę niż wewnętrzne wiązania. Pękanie długich łańcuchów polimerowych powoduje zmniejszenie ich masy cząsteczkowej [153]. Charakter polimerowej osnowy ma nadrzędne znaczenie dla przebiegu hydrolitycznej degradacji kompozytu. W żywicach poliestrowych podatność do degradacji hydrolitycznej wywołana jest obecnością kwasów karboksylowych na końcach łańcuchów polimerowych, które katalizują hydrolizę grup estrowych, prowadząc do fragmentacji łańcucha [154]. W żywicach epoksydowych dla przebiegu hydrolizy kluczowe znaczenie ma stężenie grup polarnych m.in. grup hydroksylowych i aminowych [155,156]. Degradacja hydrolityczna początkowo ma charakter dyfuzyjny (stałe absorbowanie wody wywołuje przyrost masy), następnie część zaabsorbowanej wody zużywa się w procesie hydrolizy podczas której obserwuje się defragmentację łańcuchów polimerowych i wzrost

mobilności sieci polimerowej (zmiany masy są bardzo małe), co w skali makro obserwujemy jako mięknienie materiału. Dopiero w ostatniej fazie obserwuje się spadek masy próbki (utrata masowa żywicy epoksydowej, związana z procesem ługowania, jest większa niż masa absorbowanej wody) [157].

W kompozytach polimerowych hydroliza zachodzi głównie na powierzchni kompozytu, w mikropęknięciach polimerowej osnowy oraz na granicach międzyfazowych wewnątrz materiału [158]. Zwiększanie liczby wad powierzchniowych oraz na granicy międzyfazowej przyspiesza degradację kompozytów wzmacnianych włóknami w wyniku hydrolizy, co związane jest ze zwiększoną chłonnością wody [159]. Dodatkowym czynnikiem, który może przyspieszać hydrolizę laminatów, może być wypłukiwanie preparacji z powierzchni włókien [160,161] oraz zjawiska związane z higroskopijnością niektórych włókien np. włókien szklanych [162]. Zmiany zachodzące w laminatach manifestowane są poprzez utratę masy, tworzenie pęknięć, pęcznienie, kruchość, osłabienie połączenia międzyfazowego oraz delaminację [163]. Finalnie, kompozyty polimerowe pochłaniają więcej wody niż sam polimer zastosowany jako osnowa, co sprawia, że degradacja hydrolityczna kompozytów ma odmienny charakter niż degradacja polimerów, wobec czego intensywność procesów degradacji hydrolitycznej oraz obserwowane zmiany są większe w kompozytach [164].

### **2.2.3 Degradacja mechaniczna**

Pod wpływem obciążeń mechanicznych, w tym rozciągających, zginających, skręcających, ściskających, ścinających, kompozyt ulega degradacji mechanicznej, często nazywanej zmęczeniem mechanicznym. Degradacja mechaniczna wywołana długotrwałym oddziaływaniem obciążeń stycznych lub zmęczeniowych prowadzi do powstania uszkodzeń o zasięgu lokalnym lub globalnym. Obserwowane zmiany obejmują pękanie polimerowej osnowy, pękanie włókien wzmacniających, uszkodzenia na granicy międzyfazowej (powstawanie nieciągłości), delaminacji (odspojenie wzmocnienia od osnowy), odkształcenia plastyczne i pogorszenie właściwości mechanicznych [165]. W czasie degradacji mechanicznej osnowy uszkodzeniom ulegają głównie długie łańcuchy polimerowe, zaś pęknięcie łańcuchów w środkowej części jest typowe dla tej degradacji [147,166]. Podatność laminatów na zmęczenie mechaniczne wzrasta wraz ze wzrastającą liczbą warstw wzmocnienia oraz rosnącą różnokierunkowością ułożenia wzmocnienia (wzmocnienie jednokierunkowe wykazują najmniejszą podatność degradacji mechanicznej) [165]. Efekty degradacji mechanicznej kompozytów wzmacnianych włóknami nie zawsze możliwe są do zaobserwowania



makroskopowo, gdyż uszkodzenia mogą występować zarówno na powierzchni poddanej obciążeniom, ale także i po przeciwnej stronie obciążanego elementu oraz wewnątrz kompozytu. Zniszczenia na granicy międzyfazowej inicjowane są wystąpieniem pęknięcia w osnowie wzdłuż kierunku ułożenia włókien (etap powstawania szczelin pierwotnych). Następnie powstają pęknięcia poprzeczne do kierunku ułożenia włókien i połączone są uszkodzonymi wcześniej warstwami laminatu (etap powstawania szczelin wtórnych). Dalsza degradacja prowadzi do lokalnego powstawania szczelin międzywarstwowych, które w miarę rozwoju procesu niszczenia materiału łączą się ze sobą i prowadzą do delaminacji. Może ona mieć charakter jednowarstwowy lub wielowarstwowy [167]. Delaminacja prowadzi do rozwarstwień materiału, najczęściej w obszarach w których została zapoczątkowana [168]. W laminatach degradacja mechaniczna może dotyczyć także włókien wzmacniających, a oddziałujące na materiał obciążenia prowadzą do pęknięcia włókien wzdłużnie lub poprzecznie. Włókna wzmacniające zdolne są do efektywnego przenoszenia obciążeń zorientowanych wzdłuż osi włókna, zaś poprzeczne zorientowanie sił jest niekorzystne dla włókien. W większości przypadków użytkowania kompozytów złożony stan naprężeń prowadzi do oddziaływania na włókno sił zorientowanych zarówno wzdłuż, jak i w poprzek osi włókien, dlatego mechaniczne uszkodzenia wzmocnienia nie są rzadkością. Uszkodzone włókna nie przenoszą efektywnie zewnętrznych obciążeń, co wpływa negatywnie na ogólną wytrzymałość kompozytu w sposób znaczący [169,170]. Degradacja mechaniczna kompozytów jest jednym z najlepiej dotychczas poznanych i opisanych rodzajów degradacji, o czym świadczą liczne metody badań niszczących i nieniszczących umożliwiających kontrolę uszkodzeń mechanicznych oraz liczne metody symulacyjne.

#### **2.2.4 Degradacja termiczna**

Degradacja termiczna polega na niekorzystnych zmianach fizyko-chemicznych zachodzących w tworzywach polimerowych i kompozytach polimerowych pod wpływem podwyższonej temperatury i bez udziału dodatkowych czynników np. obecności tlenu. Degradacja termiczna może zachodzić w wyniku aktywowanego cieplnie pęknięcia łańcuchów polimerowych, depolimeryzację lub eliminację grup bocznych [171]. Temperatura początku degradacji termicznej polimeru jest jednocześnie maksymalną temperaturą użytkowania, co może stwarzać problemy w przetwórstwie. Pękanie łańcuchów polimerowych pod wpływem temperatury ma losowy charakter, gdyż wolne rodniki, powstałe w wyniku oddzielenia grup bocznych lub oderwania wodoru, mogą powodować rozpad łańcucha, czemu towarzyszy

gwałtowny spadek masy cząsteczkowej. Pękanie łańcuchów nie prowadzi jednak do powstawania monomerów. Monomery powstają w wyniku depolimeryzacji poprzez odłączenie końca łańcucha polimeru pod wpływem temperatury. Odłączenie końca łańcucha prowadzi do powstania wolnego rodnika o niskiej energii, zaś sama reakcja ma charakter łańcuchowy i prowadzi do stopniowego powstawania monomerów. Oddzielenie grup bocznych od głównego łańcucha polimerowego zachodzi w wyniku termicznego zerwania wiązań pomiędzy łańcuchami, gdyż wiązania pomiędzy grupami bocznymi a łańcuchem głównym są zazwyczaj słabsze niż wewnątrz łańcucha [172].

Degradacja termiczna kompozytów zależy od stabilności termicznej polimerowej osnowy oraz włókien wzmacniających, a także sposobu i stopnia rozproszenia wzmocnienia w osnowie, siły połączenia na granicy międzyfazowej (i zmienności tej siły z temperaturą) oraz geometrii kompozytu [173,174]. Laminaty polimerowe charakteryzują się krótszym czasem degradacji termicznej, a więc są mniej odporne na działanie temperatury niż tworzywa polimerowe niewzmocnione [175]. Możliwe jest zajście degradacji termicznej kompozytu poniżej temperatury zeszklenia polimerowej osnowy i włókien wzmacniających, gdyż obszary granic międzyfazowych mogą wykazywać niższą temperaturę krytycznego osłabienia niż temperatura zeszklenia osnowy [176].

### **2.2.5 Fotodegradacja**

Fotodegradacja zwana jest także degradacją świetlną, co wynika z naturalnych warunków środowiskowych w których światło dzienne emitowane jest przez Słońce. Jednakże, właściwe efekty fotodegradacji tworzyw polimerowych wynikają głównie z promieniowania ultrafioletowego (UV) obecnego w wiązce promieniowania słonecznego, wobec czego fotodegradacją nazywa się procesy degradacyjne inicjowane właśnie tym zakresem promieniowania. Na ogół fotodegradacja tworzyw polimerowych zachodzi według mechanizmu wolnorodnikowego złożonego z faz inicjacji, propagacji i terminacji. W czasie inicjacji kwant promieniowania absorbowany jest przez grupy chromoforowe polimeru m.in. wodoronadtlenkowe, grupy karbonylowe, pozostałości katalizatorów i cząsteczki posiadające wiązania podwójne/potrójne lub pierścienie aromatyczne. Dochodzi wówczas do wzbudzenia cząsteczek, pęknięcia wiązań i powstania wolnych rodników. Na etapie propagacji dochodzi do wtórnych reakcji wolnych rodników z łańcuchami polimerowymi, pękanie łańcuchów, przegrupowywanie łańcuchów bądź rozgałęzianie łańcuchów. Na etapie terminacji zachodzą reakcje rekombinacji wolnych rodników i ich dysproporcjonowanie [177]. Zmiany zachodzące

w tworzywach polimerowych w czasie fotodegradacji manifestowane są zmianą koloru, utratą połysku [178]. Na powierzchni tworzy się warstewka luźnych produktów degradacji, tzw. kredowanie [179,180], czasami obserwuje się także łuszczenie, powstawanie dziur i pęknięć [181]. Pomimo licznych badań na temat fotodegradacji tworzyw polimerowych niewzmacnianych, wiedza na temat fotodegradacji kompozytów polimerowych wzmacnianych włóknami jest ograniczona. Kompozyty polimerowe pod wpływem promieniowania ultrafioletowego doznają zmian głównie powierzchniowych, typowych dla tworzyw polimerowych, zaś same włókna wzmacniające pozostają nienaruszone. Jednakże istnieje pewna grupa publikacji, gdzie obserwuje się zmianę właściwości mechanicznych laminatów, np. spadek modułu sprężystości, spadek wytrzymałości na ścinanie, wytrzymałości na zginanie itp. [182–186]. Zagadnienie fotodegradacji omówiono szerzej w Rozdziale 2.3.2.

### **2.2.6 Biodegradacja**

Biodegradacja zachodząca w naturalnym środowisku, w przeciwieństwie do kontrolowanej biodegradacji ukierunkowanej na recykling, prowadzi do niepożądanych zmian właściwości tworzyw polimerowych i laminatów polimerowo-włóknistych pod wpływem działalności żywych organizmów. Bakterie, grzyby i inne mikroorganizmy zdolne są do enzymatycznego rozkładu wybranych łańcuchów polimerowych w środowisku naturalnym. Im bardziej usieciowana i rozgałęziona struktura polimeru tym większa jest jej odporność na biodegradację. Kontakt materiału z czynnikami biologicznymi w pierwszym etapie ma charakter powierzchniowy, dlatego stan początkowy powierzchni ma kluczowe znaczenie dla szybkości biodegradacji. Powierzchnie o małej chropowatości, hydrofobowym charakterze są znacząco mniej podatne na degradację niż powierzchnie chropowate z dużą ilością hydrofilowych grup funkcyjnych [187]. Kompozyty polimerowo-włókniste posiadają dodatkowe (wewnętrzne) powierzchnie ekspozycji w postaci granic międzyfazowych, które mogą powodować dodatkowe wgłębne wnikanie mikroorganizmów do materiału. Najbardziej podatnymi kompozytami na biodegradację są kompozyty wzmacniane włóknami naturalnymi [188].

Podsumowując, degradacja środowiskowa laminatów polimerowo-włóknistych jest złożonym zagadnieniem, gdyż w środowisku ich użytkowania z reguły występuje więcej niż jeden rodzaj degradacji. Dodatkowo, wielofazowa struktura kompozytów wprowadza wiele zmiennych. Zmiany obserwowane w czasie degradacji kompozytu dotyczą zwykle polimerowej osnowy i granicy międzyfazowej, zaś właściwości włókien pozostają niemalże

niezmiennie. W ogólnym rozrachunku efekty degradacji środowiskowej są bardziej wyraźne w przypadku kompozytów niż tworzyw niewzmocnionych. Mechanizm degradacji oksydacyjnej, hydrolizy, degradacji termicznej, biodegradacji katalizowany jest obecnością włókien wzmacniających, które wprowadzają zmiany w polimerowej osnowie, przede wszystkim zwiększają powierzchnię ekspozycji na czynniki zewnętrzne poprzez stworzenie granic międzyfazowych. W przypadku degradacji mechanicznej uszkodzenie osnowy nie prowadzi do gwałtownego spadku właściwości fizykochemicznych kompozytu, jednakże w sytuacji w której włókna wzmacniające ulegają uszkodzeniu, wówczas właściwości kompozytu ulegają znaczącemu pogorszeniu, gdyż wzmocnienie nie przenosi efektywnie zewnętrznych obciążeń. Fotodegradacja laminatów ma odmienny przebieg i większe zmiany właściwości obserwuje się dla tworzyw polimerowych niż dla laminatów, co wynika z powierzchniowego charakteru oddziaływania promieniowania ultrafioletowego. Procesy degradacji w kontekście użytkowania wyrobów inżynierskich postrzegane są jako niedogodność, gdyż skracają czas życia wyrobu, co jest niepożądane. W praktyce dąży się do zwiększania żywotności wyrobów ze względów ekonomicznych i środowiskowych. Mechanizmy degradacji polimerów są też jednak coraz częstszym obiektem badań i wdrożeń przemysłowych zorientowanych na recykling materiałów.

### **2.3. Efekty działania promieniowania ultrafioletowego (UV)**

Promieniowanie optyczne jest promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fali od 100 nm do 1 mm, które podlega zjawiskom optyki geometrycznej i falowej. Światło w potocznym rozumieniu utożsamiane jest jedynie z zakresem światła widzialnego, jednakże promieniowanie świetlne ma znacząco szerszy zakres fal, zaś zakres fal widzialnych odnosi się do oka ludzkiego zdolnego do widzenia fal z zakresu od około 400 nm do około 760 nm. Promieniowanie świetlne (optyczne) dzieli się na promieniowanie pochodzące ze źródeł naturalnych i ze źródeł sztucznych. Do naturalnych źródeł światła zalicza się ciała niebieskie (np. Słońce, gwiazdy), zjawiska atmosferyczne (np. wyładowania atmosferyczne), bioluminescencję organizmów żywych oraz pożary naturalne. Sztuczne źródła światła są wytworem człowieka i emitują promieniowanie optyczne o użytecznym charakterze np. żarówki, lampy, diody LED, lasery, fajerwerki, ogień, luminescencja, itp.. Energia fal elektromagnetycznych, niezależnie od źródła pochodzenia, prowadzi do pewnych zmian w materii, w tym degradacji materiałów.

### 2.3.1 Promieniowanie ultrafioletowe (UV)

Promieniowanie słoneczne charakteryzuje się szerokim rozkładem spektralnym, a w zależności od długości fali umownie dzieli się na: promieniowanie ultrafioletowe (od 100 do 400 nm), promieniowanie widzialne (od 400 do 760 nm) i promieniowanie podczerwone (od 760 do  $10^6$  nm) [189,190]. Dodatkowo promieniowanie ultrafioletowe dzieli się ze względu na energię na promieniowanie UV-C (100 – 280 nm), UV-B (280 – 315 nm), UV-A (315 – 400 nm). Promieniowanie wyemitowane przez Słońce dociera do powierzchni Ziemi w ograniczonym przez atmosferę stopniu. Górne warstwy atmosfery powodują częściowe rozpraszanie i odbijanie promieniowania, część docierająca do powierzchni Ziemi jest przez nią absorbowana lub odbijana do atmosfery, co prowadzi do ponownych zjawisk atmosferycznych. Absorpcja atmosferyczna zachodzi na cząsteczkach ozonu, tlenu, azotu, dwutlenku węgla, tlenku węgla, metanu i pary wodnej, zaś rozpraszanie promieniowania słonecznego zachodzi na cząstkach pyłów zawieszonych w atmosferze, kroplach wody i cząsteczkach powietrza. Stratosfera prawie całkowicie zatrzymuje szkodliwe promieniowanie rentgenowskie i promieniowanie ultrafioletowe z zakresu UV-C, dodatkowo pochłania dużą część promieniowania UV-B i część UV-A [191,192]. Promieniowanie ultrafioletowe docierające do powierzchni Ziemi ze Słońca w 95% złożone jest z najmniej szkodliwego promieniowania UV-A i około 5% promieniowania UV-B o większej szkodliwości, natomiast promienne UV-C o największej szkodliwości jest pomijalnie małe (jego udział zwiększa się w obszarach tzw. dziur ozonowych) [193]. Poza promieniowaniem ultrafioletowym spektrum słonecznego, na Ziemi promieniowanie takie emitowane jest przez sztuczne źródła światła. Promieniowanie ultrafioletowe wytwarzane jest w różnego rodzaju lampach i może charakteryzować się szerokim rozkładem spektralnym np. w obszarach gdzie konieczne jest odwzorowywanie światła słonecznego lub wąskim zakresem spektralnym do konkretnych zastosowań, co jest możliwe dzięki użyciu filtrów.

Promieniowanie ultrafioletowe, niezależnie od typu, wykazuje szkodliwy wpływ na komórki organizmów żywych. Promieniowanie UV-C prowadzi do największych zmian komórkowych, gdyż wysoka energia fali powoduje uszkodzenia materiału genetycznego DNA i RNA. Pod wpływem promieniowania UV-C dochodzi do tworzenia się związków pirymidyny i pirymidonu, które zahamowują transkrypcję i replikację kwasów nukleinowych, co prowadzi do poważnych uszkodzeń komórkowych, w konsekwencji wyniszczających komórkę w krótkim czasie [194,195]. Promieniowanie UV-B, pomimo niższej energii, prowadzi do podobnych zmian komórkowych przyczyniających się do bezpośredniego zniszczenia żywych

komórek, choć niższa energia promieniowania obniża kancerogenną aktywność promieniowania. Promieniowanie UV-A prowadzi do niekorzystnych zmian komórkowych, jednakże mechanizm wyniszczania ma pośredni charakter [196]. Promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu UV-A indukuje reaktywne formy tlenu, które mogą uszkadzać komórki, w tym kwasy nukleinowe, lipidy i białka [197]. Rozwój nauki pozwolił poznać naturę promieniowania ultrafioletowego w stopniu, który pozwala na użyteczne i celowe wytwarzanie i wykorzystywanie promieniowania UV. Źródła światła emitujące promieniowanie UV-C wykorzystywane są powszechnie do dezynfekcji pomieszczeń, sterylizacji sprzętu i narzędzi, odkażania powierzchni oraz uzdatniania wody [198–200]. Promieniowanie UV-B w kontrolowanych warunkach, poza niszczeniem drobnoustrojów, wykorzystywane jest w medycynie do leczenia chorób skóry np. łuszczycy [201–203]. Promieniowanie UV-A także stosowane jest do niszczenia drobnoustrojów, jednakże ze względu na niższą energię i większe bezpieczeństwo użytkowania stosowane jest w miejscach przebywania ludzi [204,205].

### **2.3.2. Fotodegradacja kompozytów polimerowych**

Fotodegradacja, poza określeniem opisującym negatywne efekty oddziaływania promieni elektromagnetycznych na materię, jest też ogólnie działem fotochemii, która jest nauką o zjawiskach fizykochemicznych, które zachodzą w materii po zaabsorbowaniu kwantów promieniowania. W efekcie absorpcji cząstki tracą energię poprzez wyemitowanie kwantu promieniowania lub procesy bezpromieniste. Reakcje fotochemiczne zaczynają się aktem absorpcji w wyniku której dochodzi do wzbudzenia cząstek (podwyższenia ich poziomu energetycznego). Następnie dochodzi do reakcji pierwotnej w stanach wzbudzenia elektronowego, a więc w momencie, gdy zachodzi pierwsza reakcja chemiczna po pochłonięciu kwantu promieniowania. W ostatnim etapie dochodzi do występowania reakcji następczych lub reakcji ciemnych, w których udział biorą produkty powstałe w wyniku pierwotnej reakcji fotochemicznej. Reakcje fotochemiczne mają charakter selektywny, gdyż konkretne długości fali odpowiadają za wzbudzenie wybranych związków chemicznych [177,206]. W zakres zjawisk fotochemicznych wchodzi reakcje fotopolimeryzacji/fotosieciowania prowadzące do powstawania nowych struktur polimerowych oraz reakcje fotodegradacji, fotodestrukcji, fotodepolimeryzacji, które prowadzą do niszczenia struktur polimerowych. Fotopolimeryzacja i fotosieciowanie inicjowane kwantami promieniowania charakteryzują się dużą szybkością procesów polimeryzacji (przejście z cieczy do ciała stałego zajmuje ułamki sekund) i zachodzi jedynie w miejscach, gdzie pada wiązka światła, co umożliwia dokładne sterowanie procesem

polimeryzacji. Wysoka rozdzielczość fotopolimeryzacji, krótki czas inicjacji, możliwość prowadzenia procesów w temperaturze pokojowej, małe zużycie energii, wykorzystywane są w wielu nowoczesnych procesach technologicznych np. stereolitografia, fotolitografia, polimery fotosieciujące w budownictwie, medycynie, stomatologii, mikroelektronice, drukarstwie i wielu innych obszarach przemysłu [207–209]. Istotą fotopolimeryzacji jest reakcja w której fotoinicjator pod wpływem kwantu promieniowania rozpada się na rodniki lub jony wykazujące zdolność inicjacji polimeryzacji, wobec czego fotopolimeryzacja może zachodzić poprzez polimeryzację rodnikową (centrum aktywne stanowi wolny rodnik) lub polimeryzację jonową (centrum aktywne stanowi kation lub anion). Fotopolimeryzacja rodnikowa ma większe znaczenie w technice. W procesie fotopolimeryzacji inicjator rozpada się na rodniki lub jony, które mają zdolność inicjacji polimeryzacji lub powrotu ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego wskutek emisji kwantu światła bądź rozproszenia energii. Reaktywna cząstka inicjatora może reagować z monomerem inicjując polimeryzację lub może wejść w reakcję z wolnymi rodnikami. Fotopolimeryzacja rodnikowa jest szybka i zachodzi tylko w obecności światła, jest wrażliwa na obecność tlenu. W czasie fotopolimeryzacji jonowej dochodzi do inicjacji wzrostu polimeru pod wpływem anionów lub kationów. Proces fotopolimeryzacji jonowej jest niewrażliwy na obecność tlenu i zachodzi po wyłączeniu światła [177,210–212].

Fotodegradacja inicjowana jest promieniowaniem ultrafioletowym i prowadzi do uszkodzania łańcuchów polimerowych. Z pojęciem fotodegradacji ściśle związane są pojęcia fotodepolimeryzacji (reakcja odwrotna do polimeryzacji w wyniku którego z polimeru powstają głównie monomery) oraz fotodestrukcji (rozpad makrocząsteczki polimeru z wydzieleniem małych cząsteczkowych produktów innych niż monomer). Zachodząca w naturalnym środowisku fotodegradacja zachodzi z udziałem tlenu, dlatego często stosowanym pojęciem w literaturze przedmiotu jest fotodegradacja utleniająca [177]. Fotodegradacja zwykle składa się z trzech etapów [213]:

- Inicjacji (fotoinicjacji) – etap w którym zachodzą reakcje pierwotne (m.in. wzbudzenie makrocząsteczek, pękanie wiązań, powstawanie wolnych rodników, przenoszenie energii) wskutek bezpośredniego zaabsorbowania kwantu promieniowania ultrafioletowego,
- Propagacji – etap w którym zachodzą reakcje wtórne wolnych rodników z makrocząsteczkami lub z tlenem, pękanie łańcuchów, przegrupowywanie łańcuchów, tworzenie rozgałęzień itp.,

- Terminacji – finalny etap fotodegradacji w którym zachodzi rekombinacja i dysproporcjonowanie rodników.

Warunkiem zajścia fotoinicjacji jest zaabsorbowanie kwantu promieniowania przez grupy chromoforowe, gdy energia wzbudzenia jest większa niż energia wiązania chemicznego dochodzi do pęknięcia wiązania np. węgiel-węgiel, węgiel-wodór itp. Pęknięcie wiązań chemicznych prowadzi do losowego pęknięcia łańcucha powodującego zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego lub do depolimeryzacji na końcach łańcucha polimerowego (zmiany ciężaru cząsteczkowego w wyniku depolimeryzacji nie są znaczące, co przekłada się na niewielką zmianę właściwości fizykochemicznych, jednakże powstające monomery często wykazują działanie toksyczne, w tym działanie rakotwórcze). Fotoinicjatorami mogą być zanieczyszczenia z procesów produkcji oraz grupy wodoronadtlenkowe, grupy nadtlenkowe, grupy karbonylowe (m.in. karboksylowe, estrowe, aldehydowe, ketonowe), wiązania podwójne i potrójne w łańcuchach polimerowych, pierścienie aromatyczne, rozgałęzienia, struktury „głowa do głowy”. Najbardziej efektywnymi inicjatorami fotodegradacji są grupy karbonylowe i wodoronadtlenkowe, które silnie absorbują kwanty promieniowania UV [177,214–216].

W Tabeli 2.13. zestawiono podstawowe czynniki mające wpływ na fotodegradację tworzyw polimerowych.

**Tabela 2.13.** Podstawowe czynniki wpływające na fotodegradację polimerów (na podstawie [177,217–220])

<b>Czynnik</b>	<b>Opis oddziaływania</b>
Rodzaj promieniowania	Im krótsza fala elektromagnetyczna tym większa energia kwantów zdolnych do fotodegradacji. Fotodegradacja utleniająca wykazuje powolny charakter dyfuzji, dlatego możliwe jest, że długotrwała ekspozycja na promieniowanie o mniejszej energii powoduje większe zmiany fizykochemiczne materiału niż promieniowanie elektromagnetyczne o tej samej dawce
Struktura polimeru	Polimery o strukturze krystalicznej wykazują lepszą odporność na fotodegradację niż polimery amorficzne. Promieniowanie ultrafioletowe może zaburzyć strukturę polimeru i obniżyć krystaliczność. Taktyczność polimeru poprawia odporność na fotodegradację.
Tlen	Stężenie tlenu wpływa na szybkość fotodegradacji. Tlen wykazuje zdolność dyfundowania w głąb tworzywa polimerowego (szybkość dyfuzji zależy od budowy polimeru, w strukturze amorficznej dyfuzja tlenu jest łatwiejsza niż w krystalicznej). Po długotrwałej ekspozycji na promieniowanie UV ustala się lokalnie równowagowy stan reakcji utleniania makrorodników, natomiast przy ograniczonym dostępie tlenu szybkość fotoutleniania zachodzi dyfuzyjnie.

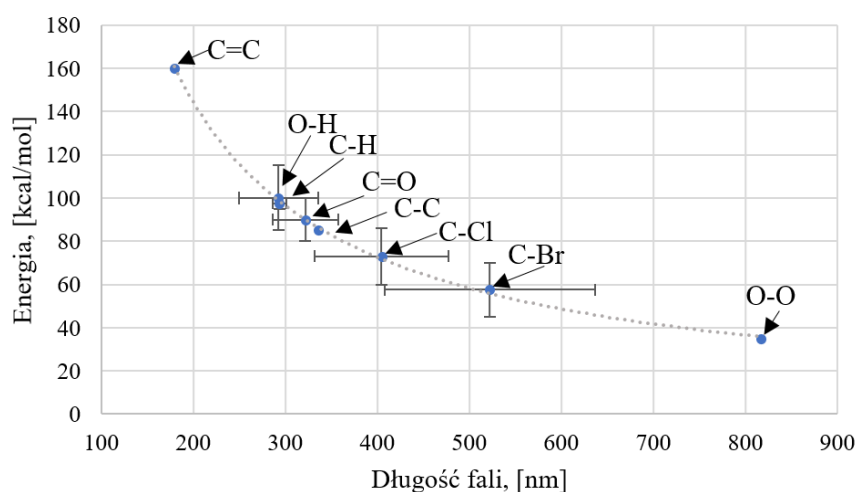


Ozon	Ozon przyspiesza procesy utleniania polimerów. Absorbuje promieniowanie UV i reaguje ze strukturą polimeru w sposób bezpośredni lub pośredni (przez tlen atomowy lub singletowy powstający w wyniku fotooksydacji ozonu). Reakcje ozonu ze strukturą polimeru prowadzą do powstania struktur cyklicznych lub światłoczułych grup karboksylowych i estrowych.
Rozpuszczalnik	Rozpuszczalniki polimerów mogą wpływać na konformację makrocząsteczek i procesy dyfuzji rodników, tlenu i produktów utleniania, co wpływa na szybkość fotodegradacji. Dodatkowo rozpuszczalniki mogą przenosić energię lub wygaszać stany wzbudzone, co także ma wpływ na szybkość fotodegradacji.
Związki metali	Metale i związki metali np. tlenki, chlorki, itd. obecne w polimerze zwiększają szybkość fotodegradacji
Wady materiałowe	Im większa liczba wad materiałowych np. mikropęknięć, dziur, nieciągłości tym większa powierzchnia na której mogą zachodzić procesy fotodegradacji i fotoutleniania
Temperatura	Wzrost temperatury zwiększa ruchliwość makrocząsteczek może przyspieszać fotodegradację. Dodatkowo wzrost temperatury zwiększa dyfuzyjność tlenu, co przyspiesza fotoutlenianie.
Efekt klatkowy	Wolne rodniki zatrzymane w strukturze polimeru wskutek małej ruchliwości makrocząsteczek opóźniają inicjację fotodegradacji.
Grubość warstwy	Promieniowanie UV ma działanie powierzchniowe, a głębokość penetracji zależy od rodzaju i struktury polimeru. Reakcje wtórne zachodzą łańcuchowo w głębszych warstwach materiału.
Ciężar cząsteczkowy	Im mniejszy ciężar cząsteczkowy polimeru tym większa intensywność procesów fotodegradacji
Polidispersyjność	Im większa polidispersyjność polimeru tym większa intensywność fotodegradacji

Absorpcja promieniowania UV przez tworzywo polimerowe prowadzi do złożonych oddziaływań do których zalicza się fotodegradację i fotopolimeryzację. W przypadku, gdy reakcje degradacji są dominujące, można mówić o niekorzystnym wpływie promieniowania prowadzącym do spadku elastyczności, wzrostu kruchości, obniżenia wytrzymałości mechanicznej, pogorszenia udarności itd. Podczas fotodegradacji tworzywo polimerowe można obniżać krystaliczność oraz mięknąć w wyniku pęknięcia łańcuchów prowadzącego do zwiększenia mobilności makrocząsteczek. W przypadku, gdy dodatkowo promieniowanie ultrafioletowe wywołuje w tworzywie polimerowym reakcje fotosieciowania, możliwe jest podwyższanie niektórych parametrów np. wytrzymałości mechanicznej czy twardości. Jednakże, często takie reakcje obarczone są dodatkowymi, niekorzystnymi efektami, jak

niejednorodność właściwości, wzrost lepkości, ograniczenie rozpuszczalności i inne. Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego dochodzi także do zmian powierzchniowych objawiających się głównie zmianą koloru, utratą połysku, obniżeniem transparentności, zmianą chropowatości i hydrofilowości [177,216,221–223].

Najczęściej fotodegradacja tworzyw polimerowych zachodzi na grupach chromoforowych zdolnych do absorpcji promieniowania UV. Tworzywa nieposiadające grup chromoforowych (np. polialkeny, poli(chlorek winylu), polietyry) także są podatne na fotodegradację, co wynika z obecności innych składników kompozycji i zanieczyszczeń które są wrażliwe na działanie promieni UV. W zależności od długości fali oraz od jej energii zmienia się podatność pękania wiązań chemicznych w tworzywach polimerowych. Na Rys. 2.3. zaprezentowano wpływ energii fali i długości fali na dysocjację typowych wiązań chemicznych.



**Rys. 2.3.** Średnie energie i średnie długości fal dla dysocjacji podstawowych wiązań chemicznych w polimerach (opracowano na podstawie [224]).

Kompozyty polimerowe wzmocnione włóknami wykazują odmienne zachowanie ze względu na wielofazowy skład. Pod wpływem długiego okresu oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w kompozycie zachodzą zmiany właściwości m.in. zmiana morfologii powierzchni (charakterystyczna także dla krótkich okresów oddziaływania promieniowania UV), wytrzymałości na zginanie, modułu sprężystości wyznaczonego przy zginaniu oraz wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe. Właściwości wytrzymałościowe związane zasadniczo z włóknami wzmocniającymi, szczególnie wytrzymałość na rozciąganie i moduł sprężystości w kierunkach ułożenia włókien nie ulegają znaczącym zmianom [225–230].

Początkowe zmiany powierzchniowe zachodzące w laminatach wywołują podobne zmiany fizykochemiczne jak w niewzmocnionym tworzywie polimerowym i mogą budzić obawy związane z dalszym użytkowaniem [231]. Stopień degradacji rozumiany jako zmiana właściwości laminatów po ekspozycji na promieniowanie UV jest związany z grubością kompozytu, gdzie wzrost grubości (wzrost ilości warstw laminatu) obniża procentową zmianę właściwości mechanicznych, wobec czego spadek wytrzymałości mechanicznej laminatów jednowarstwowych/dwuwarstwowych jest znacząco większy niż laminatów wielowarstwowych [229,232]. Interpretacja wyników badań prowadzona poprzez ograniczony dobór metod starzenia i/lub metod badawczych może prowadzić do stwierdzeń nieuwzględniających wszystkich czynników istotnych dla przebiegu fotodegradacji. W pracy [233] na podstawie wyników wytrzymałości na rozciąganie stwierdzono, że grubość laminatów nie ma wpływu na zmianę podstawowych właściwości mechanicznych po ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe. Zbyt krótki czas ekspozycji w trakcie eksperymentu może prowadzić do uzyskania niepełnych informacji na temat fotodegradacji kompozytu np. ekspozycja kompozytów na promieniowanie UV przez cztery tygodnie prowadzi do zmian powierzchniowych (wygląd, zmiana masy, zmiany morfologii powierzchni) lecz nie prowadzi do zmian właściwości mechanicznych określanych przez wytrzymałość na zginanie [234]. Częstą praktyką jest określanie procesów fotodegradacji kompozytów polimerowych wyłącznie na podstawie analizy niewzmocnionego tworzywa polimerowego [235]. Konieczne jest więc dokładne poznanie mechanizmów fotodegradacji w kompozytach polimerowych i określenie warunków ich testowania w celu właściwej interpretacji wyników, która ma kluczowe znaczenie w zapewnianiu bezpieczeństwa użytkowania tych złożonych materiałów, wymagających odmiennego podejścia niż tradycyjne jednorodne materiały inżynierskie.

## **2.4 Metody ochrony materiałów polimerowych przed promieniowaniem UV**

### **2.4.1. Fotostabilizatory**

W celu ograniczenia niekorzystnego wpływu promieniowania ultrafioletowego na materiały polimerowe stosuje się różne rodzaje ochrony wydłużające czas życia produktu z zachowaniem założonych właściwości fizyko-chemicznych. Najczęstszą metodą zabezpieczania materiału przed fotodegradacją jest stosowanie fotostabilizatorów lub wykonywanie powłok ochronnych (mogących zawierać stabilizatory). Fotostabilizatory muszą wykazywać m.in. [177,236,237]:

- długotrwałą skuteczność,

- brak lotności i wypłukiwalności z polimeru,
- stabilność termiczną chroniąca przed rozkładem w procesach przetwórstwa,
- brak wpływu na kolor wyrobu,
- brak toksyczności,
- dobrą mieszalność i kompatybilność z tworzywem polimerowym,
- muszą być tanie/ekonomicznie opłacalne.

Fotostabilizatory mają ściśle określony czas, w którym dochodzi do opóźnienia początku reakcji fotodegradacji, tzw. czas indukcji. W czasie indukcji dochodzi do stopniowego rozkładu fotostabilizatorów, jednakże stężenie tworzonych wodoronadtlenków i pochłanianie tlenu są zbyt małe by zapoczątkować znaczące zmiany właściwości fizykochemicznych polimeru. Po upływie czasu indukcji dochodzi do procesów fotodegradacji w sposób podobny do procesu degradacji tworzywa polimerowego bez dodatku fotostabilizatora. Zastosowanie fotostabilizatorów zapewnia zmniejszenie szybkości fotodegradacji lub opóźnienie początku fotodegradacji, jednakże całkowite wyeliminowanie negatywnego wpływu fotodegradacji jest niemożliwe [177].

### **Stabilizatory ekranizujące**

Stabilizatory ekranizujące są grupą fotostabilizatorów o działaniu fizycznym, których zadaniem jest odbicie i/lub rozproszenie wiązki promieniowania od materiału, tym samym ograniczenie migracji kwantów promieniowania w głębsze warstwy polimeru. Napełniaczami tworzyw polimerowych o działaniu ekranizującym są najczęściej tlenki metali np. MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> lub grafit, sadza, grafen itp. O skuteczności stabilizatorów ekranizujących decyduje ich stabilność fizykochemiczna oraz homogeniczne rozproszenie w osnowie polimeru, szczególnie w przypowierzchniowej warstwie [238–241].

### **Absorbery promieniowania**

Absorbery są związkami chemicznymi zawierającymi chromofory, które w wyniku zaabsorbowania kwantu promieniowania ultrafioletowego prowadzą do jego dezaktywacji. Efektywność absorberów jest związana z molowym współczynnikiem absorpcji, gdzie wzrost współczynnika oznacza wyższą efektywność absorpcji. Pochłonięcie kwantu promieniowania UV prowadzi do wzbudzenia absorberów, jednakże energia wzbudzenia jest wystarczająco mała by zostać rozproszoną lub zużytą w reakcjach nie mających znaczącego wpływu na strukturę polimeru. Najskuteczniejszymi poznanymi dotychczas absorberami promieniowania

są związki o-hydroksybenzofenonu oraz o-hydroksybenzotriazolu, które posiadają wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Stosowane są powszechnie do fotostabilizacji wielu przemysłowych tworzyw polimerowych, np. poli(chlorku winylu), poli(metakrylanu metylu), polistyrenu, poliuretanu, poliamidu, poliestrów [177,242–244].

### **Wygaszacze stanów wzbudzonych**

Wygaszacze stanów wzbudzonych są grupą związków zdolnych do wygaszania energii wzbudzonych makrocząsteczek. Wygaszacze zdolne są do wykorzystania energii ze wzbudzonych cząsteczek do przejść promienistych (np. luminescencji) lub do przejść bezpromienistych (przekazanie energii na sposób ciepła). Do efektywnych wygaszaczy zalicza się organiczne kompleksy metali przejściowych, pochodne antracenu i fenantrenu, zaś największe znaczenie praktyczne mają związki chelatowe niklu [216,236,245–248].

### **Zamiatacze wolnych rodników**

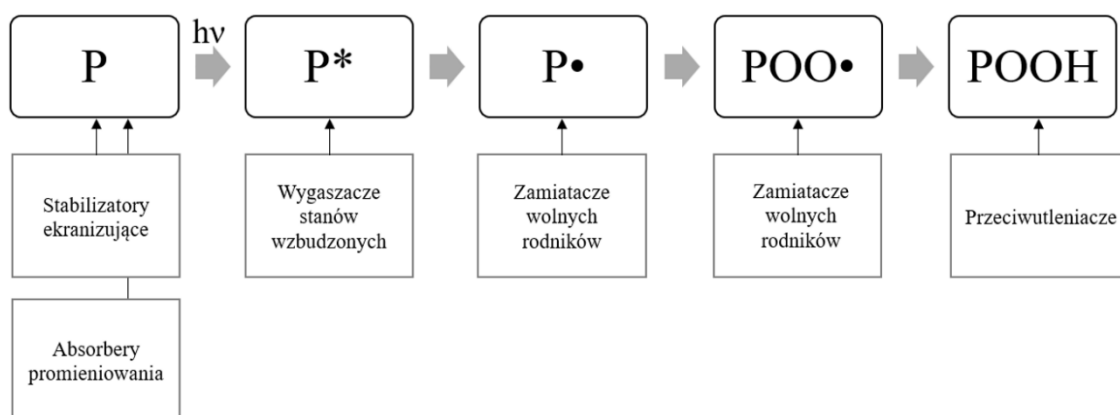
Wchodzą w reakcje z wolnymi rodnikami. Do fotostabilizatorów z grupy zamiataczy wolnych rodników zalicza się pochodne fenoli, amin, związki piperidyny (HALS). Stabilizatory HALS po wprowadzeniu do tworzywa polimerowego nie prowadzą do zmiany barwy. Mogą działać przez powolne reakcje z rodnikami nadtlenkowymi (POO•) ograniczając długość reakcji fotooksydacyjnych lub przez szybkie pochłanianie wolnych rodników kwasu (R-COO•) powstających poprzez rekombinację rodników nadtlenkowych polimeru (POO•) zmniejszając ilość fotoinicjacji zachodzących w polimerze [213,249–251].

### **Przeciwutleniacze**

Przeciwutleniacze, znane również pod nazwą antyutleniacze lub antyoksydatny, stanowią grupę fotostabilizatorów które wykazują zdolność zapobiegania lub opóźniania reakcji fotooksydacyjnych polimeru, jego reakcji z oksyrodnikami (RO•), peroksyrodnikami (ROO•) i wodoronadtlenkami (R-OOH). Przeciwutleniacze pełnią podwójną rolę, gdyż chronią polimer zarówno przed fotodegradacją jak i degradacją termiczną. Wykazują dużą efektywność działania jeśli spełniony jest warunek, gdzie szybkość reakcji przeciwutleniaczy z rodnikami jest większa niż szybkość reakcja rodników z makrocząsteczkami. Przeciwutleniaczami są pochodne fenoli, aminy, organiczne związki fosforu (np. estry kwasu fosforowego(III)) i siarki (np. sulfidy i tiole) [177].

Podsumowując należy stwierdzić, że w praktyce przemysłowej stosuje się mieszaniny stabilizatorów, by zapewnić szerszą ochronę związaną z synergią oddziaływania. Na Rys. 2.4

przedstawiono schematycznie etapy fotodegradacji polimeru oraz działanie stabilizatorów na określonych etapach.



**Rys. 2.4.** Schemat fotodegradacji polimeru i rodzaje fotostabilizatorów na różnych etapach (na podstawie [177]). P – polimer w stanie podstawowym; P\* - polimer w stanie wzbudzonym, P•, POO• - wolne rodniki; POOH- polimerowy wodoronadtlenek.

## 2.4.2 Powłoki ochronne

Jedną z metod zabezpieczania kompozytów polimerowych przed fotodegradacją i oddziaływaniem innych czynników środowiskowych jest stosowanie zewnętrznych warstw ochronnych. Często metodą zabezpieczania kompozytów jest stosowanie warstw ochronnych żelkot (ang. gelcoat) i topkot (ang. topcoat). Oba rodzaje warstw produkowane są w oparciu o żywice z dodatkiem modyfikatorów, szczególnie modyfikatorów właściwości reologicznych i dodatków w zależności od zastosowania np. fotostabilizatorów, uniepalniaczy, barwników itp. Żelkoty są zewnętrzną warstwą kompozytu która zapewnia ochronę przed warunkami środowiskowymi, chroni konstrukcyjne warstwy kompozytu przed uszkodzeniami mechanicznymi, a także zapewnia uzyskiwanie estetycznych, gładkich powierzchni. Nanoszone są na formę jako pierwsze, w stanie ciekłym, a laminowanie właściwych warstw konstrukcyjnych (bądź nasycanie preformy) prowadzone jest w kolejnych etapach. Grubość powłoki żelkotowej zwykle nie przekracza 1 mm. Często praktyką jest stosowanie żelkotu bazującego na tej samej żywicy co osnowa laminatu w celu uzyskania bardzo dobrej jakości połączenia. Powłoki topkot nanoszone są na laminat jako ostatnie, po jego utwardzeniu. Pełnią podobną funkcję jak powłoki żelkotowe chroniąc materiał przed oddziaływaniami środowiskowymi, pozwalają na estetyczne wykończenie powierzchni i uszczelnienie kompozytu [252,253].

Rozwiązaniem o dużej skuteczności w ochronie kompozytów przed fotodegradacją są także lakiernicze powłoki ochronne. Powłoki lakiernicze mogą być produkowane z dodatkiem fotostabilizatorów, ekranizatorów promieniowania UV, czy nanocząsteczek, które zapewniają zwiększoną ochronę na fotodegradację. Zaletą powłok lakierniczych jest duża prostota nanoszenia oraz możliwość nanoszenia na dowolnym etapie użytkowania kompozytu [254–257]. Potencjalną wadą jest konieczność uzdatnienia powierzchni kompozytu, szczególnie usunięcie z niej pozostałości substancji rozdzielających stosowanych na etapie produkcji w celu odformowania wyrobu.

## **2.5 Metody badawcze stosowane do oceny odporności laminatów na promieniowanie UV**

### **2.5.1 Metody naturalne – fotostarzenie środowiskowe**

Fotostarzenie środowiskowe jest jedną z podstawowych metod oceny wpływu środowiska na właściwości materiałów. W przeciwieństwie do laboratoryjnych metod przyspieszonego starzenia, metody naturalne pozwalają na dostarczanie wyników bardziej reprezentatywnych dla rzeczywistego zachowania materiału podczas długotrwałego użytkowania w środowisku. Należy jednak pamiętać, że oddziaływanie środowiskowe jest złożonym zagadnieniem, gdyż na materiał działa wiele zmiennych przyczyniających się do synergistycznych efektów oddziaływania, dodatkowo warunki środowiskowe różnią się w miejscu i czasie (np. położenie geograficzne, warunki atmosferyczne), co sprawia, że testowanie materiałów w warunkach naturalnych charakteryzuje się brakiem powtarzalności. W naturalnych warunkach środowiskowych jedną ze składowych promieniowania słonecznego jest promieniowanie ultrafioletowe UV-A i UV-B. Procedura starzenia materiału polega na umieszczeniu próbek na zewnątrz, tak by promieniowanie słoneczne miało bezpośredni dostęp do powierzchni kompozytu. Starzenie próbek prowadzi się długoterminowo od kilku tygodni do kilku lat. Przy opisywaniu wyników istotne jest szczegółowe opisanie miejsca badania, pozycji próbek oraz zmian właściwości fizykochemicznych, szczególnie zmiana koloru, zmiana właściwości mechanicznych, zmiany powierzchniowe, zmiany chemiczne. Dzięki uzyskanym wynikom możliwe jest przewidywanie trwałości materiałów w warunkach rzeczywistego użytkowania [213].

## 2.5.2 Metody laboratoryjne fotostarzenia

Badanie procesów fotodegradacji i fotostabilizacji tworzyw polimerowych i kompozytów polimerowych w kontrolowanych, powtarzalnych warunkach jest możliwe dzięki zastosowaniu laboratoryjnych metod przyspieszonego fotostarzenia. Choć warunki panujące w komorach klimatycznych/komorach UV odbiegają od warunków rzeczywistej eksploatacji w środowisku to dostarczają bardzo istotne informacje na temat wpływu promieniowania ultrafioletowego na materiał z wyłączeniem dodatkowych zmiennych, jakie występują w środowisku. Takie działania pozwalają na poznanie mechanizmów degradacji oraz uzyskanie informacji o odporności materiału na promieniowanie ultrafioletowe i/lub promieniowanie słoneczne, a także przeprowadzić analizę, czy zastosowana forma ochrony zapewnia odpowiednią skuteczność. Sporządzono liczne normy przedmiotowe opisujące szczegółowy przebieg i warunki fotostarzenia materiałów. Podstawową normą w Polsce i Europie dla badań fotostarzeniowych jest czteroczęściowa norma *ISO 4892 – Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła*. W części 1 zawarto ogólne wytyczne dotyczące urządzeń, parametrów badań, próbek i interpretacji wyników. Dodatkowo, w tej części norma ISO 4582 zawiera informacje o metodach oznaczania zmian i opisywania wyników po ekspozycji. W częściach 2-3 zawarto kolejno informacje dotyczące ksenonowych lamp łukowych, fluorescencyjnych lamp UV i węglowych lamp łukowych z otwartym płomieniem. Amerykańskimi odpowiednikami norm ISO dla określonych źródeł światła są normy ASTM, odpowiednio: ASTM G153, ASTM G154, ASTM G155. Obecnie największe znaczenie mają fluorescencyjne lampy UV i lampy ksenonowe. Norma ISO 4892 stanowi normę wyjściową dla kolejnych norm, które opisują szczegółowo badanie określonych grup materiałów np. normy ISO 16474 i ISO 11507 opisują metodykę badań farb i lakierów, norma ISO 13523 opisuje metodykę badań metali powlekanych warstwą ciągłą itd.

Laboratoryjne metody fotostarzenia materiałów dają możliwość doboru źródła światła względem potrzeby badawczej. Źródła światła emitują promieniowanie symulujące względne promieniowanie spektralne odpowiadające promieniowaniu słonecznemu z możliwością regulacji zakresu spektralnego np. poprzez zastosowanie filtrów. Wyniki uzyskiwane poprzez sztuczne starzenie nie mogą być uznane za całkowitą symulację warunków panujących w środowisku, więc odnoszenie wyników uzyskiwanych różnymi metodami może mieć jedynie charakter względny. Normy przedmiotowe odrzucają możliwość obliczania „współczynnika przyspieszenia” odnoszącego „x” godzin lub megadzuli energii napromieniania w czasie ekspozycji w przyspieszonym badaniu laboratoryjnym do „y” miesięcy lub lat ekspozycji



w warunkach rzeczywistych. Prowadzenie obliczeń jest niezalecane ponieważ współczynnik przyspieszania może być różny w zależności od badanego tworzywa polimerowego, od różnic wynikających z prowadzenia badań w warunkach naturalnych i w warunkach laboratoryjnych oraz od możliwego pominięcia wielu zmiennych (temperatury, wilgoci, rozkładu mocy widma laboratoryjnego źródła światła i światła dziennego). W normie ISO 4892 wskazano czynniki mogące zmniejszać korelację między wynikami uzyskiwanymi metodami naturalnego starzenia i laboratoryjnymi testami przyspieszonego starzenia materiałów:

- różnice widmowe pomiędzy światłem dziennym, a laboratoryjnymi źródłami światła,
- różnice w natężeniu światła,
- różnice w cyklach ekspozycji (długość dnia, długość okresów jasnych/ciemnych, brak okresów ciemnych),
- różnice w temperaturze materiałów w czasie testu,
- warunki ekspozycji mające wpływ na temperaturę kształtek w zależności od ich zabarwienia (różnice pomiędzy zabarwieniem jasnym i ciemnym),
- różnice w poziomie wilgotności,
- nieobecność zanieczyszczeń atmosferycznych i czynników biologicznych.

Jednym z najbardziej istotnych czynników przy doborze warunków przyspieszonego testu laboratoryjnego jest odpowiedni dobór źródła promieniowania. Istotne jest, by zakres spektralny emitowanego promieniowania odpowiadał zakresowi absorpcji badanego materiału lub jego składników np. fotoinicjatorów. Moc lamp określana jest mocą, jaką pobiera źródło promieniowania z sieci i wyrażana jest w watach [W], natomiast natężenie promieniowania wyraża się w [W/m] lub [W/cm<sup>2</sup>]. Poszczególne źródła promieniowania UV/Vis różnią się między sobą zakresem spektralnym, intensywnością promieniowania, temperaturą pracy, czasem użytkowania, wielkością i konstrukcją. Nie ma lamp, które emitują to samo natężenie dla różnych długości fal w całym zakresie widma emisyjności. By uzyskać to samo natężenie w szerokim zakresie długości fal należy zastosować zestaw złożony z kilku różnych źródeł promieniowania [177]. Źródło światła musi stwarzać możliwość umieszczenia próbek i czujników w sposób zapewniający jednolite natężenie światła na powierzchni. Jeżeli natężenie światła wynosi ponad 90% dla każdego obszaru próbki nie jest wymagane przemieszczanie próbek w czasie fotostarzenia, jeśli natężenie światła wynosi 70 – 90 % zaleca się okresowo przemieszczać próbki by każda kształtka otrzymała jednakową ilość energii napromieniania w czasie ekspozycji. Natężenie światła poniżej 70% jest niezgodne z normą ISO 4892. Procesy fotostarzenia prowadzi się zwykle w komorach starzeniowych własnej konstrukcji lub

profesjonalnych komorach starzeniowych, które stwarzają możliwość monitorowania, programowania i włączania do warunków testu dodatkowych czynników degradacyjnych np. temperatury lub wilgoci. Komercyjne komory do fotostarzenia wyposażone są w system stojaków, który umożliwia montaż próbek w równej odległości od źródła promieniowania. Próbki mogą być rozmieszczone obwodowo wokół źródła promieniowania lub równolegle.

### **2.5.3 Metody analitycznej oceny przebiegu fotodegradacji**

#### **Zmiana wyglądu próbki**

Jednym z najprostszych sposobów oceny zmian zachodzących w materiale podczas fotodegradacji jest określenie zmian koloru i połyskliwości. Wstępna ocena wzrokowa pozwala zauważyć zmiany zachodzące na powierzchni kompozytu. Pomiar zmiany koloru jest bezpośrednią metodą. Prowadzi się go z użyciem tzw. kolorymetru i pozwala on na ocenę trzech kluczowych parametrów: utrata intensywności koloru (blaknięcie), zmiana koloru, indeks żółknięcia. Metoda oceny zmiany koloru ma pewne ograniczenia, gdyż nie stwarza możliwości ustalenia przyczyny zmiany, a także czy zmiana koloru związana jest ze zmianą struktury chemicznej tworzywa polimerowego czy dodatku np. fotostabilizatora. Pewne efekty np. efekt kredowania lub jednoczesne blaknięcie i żółknięcie wpływają znacząco na wynik analizy prowadzonej z wykorzystaniem kolorymetrów [258]. Pomiar zmiany połyskliwości najczęściej prowadzony jest z wykorzystaniem połyskomierza. W połyskomierzu wykorzystuje się pomiar natężenia światła odbitego od płaskiej powierzchni w odniesieniu do natężenia światła padającego, im mniejsza jest różnica w natężeniu wiązki padającej i odbitej tym większa jest połyskliwość badanej powierzchni [259].

#### **Zmiana chropowatości powierzchni**

Pomiar chropowatości może być realizowany wieloma metodami, jednakże podstawowa metoda o dużej dokładności zakłada wykorzystanie profilometru stykowego lub profilometru optycznego. Pomiary pozwalają określić chropowatość i falistość powierzchni. Profilometry stykowe charakteryzują się dużą dokładnością i małą wrażliwością na zjawiska fizyczne związane z kolorem czy połyskliwością próbki. Pomiary chropowatości zwykle prowadzi się w celu wyznaczenia trzech podstawowych parametrów  $R_a$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  [260].

### **Zmiana masy próbki**

Prosta technika pomiaru polega na wyznaczeniu zmiany masy przed i po starzeniu. Prowadząc pomiar masy należy upewnić się, że dotyczy on wyłącznie badanej próbki, bowiem może zdarzyć się, że w czasie degradacji, szczególnie środowiskowej, na powierzchni próbki dojdzie do osadzenia się zanieczyszczeń, które zaburzą wynik pomiaru. Dodatkowo, na wyniki pomiarów znacząco może wpłynąć absorpcja wody. Pomiar może być prowadzony z wykorzystaniem prostych wag laboratoryjnych o dużej dokładności pomiaru.

### **Zmiana masy cząsteczkowej polimeru**

Masa cząsteczkowa oraz polidispersyjność polimeru stanowią istotne parametry polimeru, a ich zmiana dostarcza ważnych informacji na temat przebiegu fotodegradacji. Zmiany masy cząsteczkowej i polidispersyjności związane są z pękaniem i/lub tworzeniem łańcuchów polimerowych, rozgałęzień itp. Do określenia masy cząsteczkowej wykorzystuje się metodę chromatografii żelowej, która pozwala na charakteryzowanie wielkości cząstek poprzez wyznaczenia promienia hydrodynamicznego [261]. Inną specjalistyczną techniką pomiarową umożliwiającą wyznaczenie masy cząsteczkowej polimeru jest spektrometria mas w której mierzony jest stosunek masy do ładunku danego jonu [262].

### **Zmiana właściwości mechanicznych**

Stabilność właściwości mechanicznych jest jednym z podstawowych kryteriów potwierdzających niezawodność materiału w trakcie użytkowania. Postępująca degradacja materiału prowadzi do pogorszenia jego właściwości mechanicznych. Pomiar właściwości mechanicznych nie dostarcza informacji na temat przyczyn i przebiegu procesu fotodegradacji, lecz stanowią jeden z podstawowych parametrów oceny wydajności materiału. Spektrum metod badawczych służących do określenia wytrzymałości mechanicznej jest szerokie i należy dobrać metody do parametrów jakimi powinien charakteryzować się wyrób. Do podstawowych metod badań właściwości mechanicznych zalicza się wyznaczenie takich charakterystyk, jak wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na zginanie, odporność na uderzenie, wytrzymałość na ściskanie, odporność na ścinanie, pomiary twardości. Pomiar właściwości mechanicznych materiałów po procesie fotodegradacji obarczony jest stosunkowo dużym błędem pomiarowym, co wynika z niejednorodności procesów degradacji [258,263].

## **Zmiana morfologii próbek**

Ocenę zmiany morfologii materiału prowadzi się najczęściej z wykorzystaniem technik mikroskopii. Technika mikroskopii świetlnej pomimo dużej prostoty stwarza szerokie możliwości analityczne pozwalające dostarczać istotne obserwacje. Wykorzystanie mikroskopu świetlnego pozwala na obserwację materiału w dużym powiększeniu w technice pola jasnego, technice pola ciemnego, bądź w świetle spolaryzowanym, co pozwala zauważyć podstawowe zmiany strukturalne np. dziury, nieciągłości, zanieczyszczenia, inkluzje itd. Nowoczesne mikroskopy świetlne mogą posiadać specjalistyczne oprogramowanie, którego algorytmy pozwalają na szerokie spektrum obrazowania i analizy, np. możliwość tworzenia obrazów 3D powierzchni, optyczny pomiar chropowatości itp. Technika elektronicznej mikroskopii skaningowej pozwala na uzyskiwanie dużych powiększeń z zachowaniem wysokiej rozdzielczości obrazu dzięki wykorzystaniu wiązki elektronów. Analiza obrazów uzyskiwanych przy użyciu skaningowych mikroskopów pozwala na obserwację granic międzyfazowych, dokładny opis mikropęknięć, identyfikację uszkodzeń materiału osnowy i wzmocnienia. Tworzone obrazy są łatwe w interpretacji ponieważ różnice w jasności punktów na generowanych obrazach tworzą iluzję trójwymiarowości. Technika transmisyjnej mikroskopii elektronicznej zapewnią bardzo wysoką rozdzielczość obrazów dwuwymiarowych. Wykorzystanie obrazów uzyskiwanych techniką transmisyjną pozwala opisać rozkład fotostabilizatorów, mieszalność z osnowa polimerową, migrację napełniaczy, analizę nanocząstek itp. We wszystkich technikach mikroskopii duże znaczenie ma preparatyka materiału oraz doświadczenie operatora w obsłudze urządzeń i umiejętnym opisywaniu elementów obrazu [264–268].

## **Zmiany struktury chemicznej**

Zmiany struktury chemicznej najczęściej bada się metodami spektroskopowymi. Dzięki badaniom spektroskopowym można opisać mechanizm fotodegradacji i fotostabilizacji. Metody spektroskopowe oparte są o powstawanie i analizę widm uzyskiwanych w wyniku oddziaływania promieniowania na materię. Spektroskopię dzieli się na spektroskopię promieniowania elektromagnetycznego (m.in. spektroskopia Ramanna, podczerwieni IR, bliskiego ultrafioletu UV-Vis, fourierowska – np. FTIR, rentgenowska, gamma, magnetycznego rezonansu jądrowego NMR), dotyczącą substancji (m.in. elektronowa, neutronowa, sił atomowych), fal mechanicznych (np. spektroskopia akustyczna) [269]. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) jest najczęściej wykorzystywaną techniką badań spektroskopowych do opis zmian struktury chemicznej

polimerów. W metodzie FTIR promieniowanie podczerwone jest absorbowane przez cząstki wchodzące w skład materiału. Absorpcja zachodzi przy pewnych częstotliwościach, które odpowiadają energii drgań wiązań chemicznych. Każde wiązanie chemiczne charakteryzuje się odmienną energią drgań, dlatego częstotliwość i intensywność pasm absorpcyjnych pozwala określić rodzaj wiązań występujących w badanej próbce. Pozwala też określić wpływ otoczenia na dany rodzaj wiązania, co przekłada się na duże możliwości analityczne metody. Analizę FTIR w procesach fotodegradacji często prowadzi się w kierunku określania zmian w stężeniu grup karbonylowych [270,271].

Spektroskopia Ramanna polega na pomiarze nieelastycznego rozpraszania fotonów (tzw. rozproszenia Ramanna). W metodzie wiązka monochromatycznego światła powoduje wzbudzenie ruchu molekularnego cząsteczek. Większość fal świetlnych w wyniku odbicia od materiału nie zmienia długości fali (elastyczne rozpraszanie), jednakże pewna część promieniowania w wyniku rozpraszania podlega zmianie długości fali. Powstałe widmo promieniowania zawiera charakterystyczne pasma, których długość odpowiada grupom funkcjonalnym w polimerze. Analiza widm pozwala na opis struktury chemicznej, polimorfizmu, krystaliczności i dynamiki molekularnej materiału. Metoda spektroskopii Ramanna jest komplementarną metodą dla spektroskopii FTIR, co oznacza, że wyniki pomiarów uzyskiwane obiema metodami stanowią wzajemne uzupełnienie, np. symetryczne wiązania nieidentyfikowalne metodą FTIR są możliwe do opisanie metodą spektroskopii Ramanna [272].

W Rozdziale 2.5.3 opisano podstawowe i najczęściej wykorzystywane w praktyce naukowej i przemysłowej metody analityczne pozwalające na określenie zmian zachodzących w materiałach polimerowych, w tym kompozytach polimerowych, podczas fotodegradacji. Prawidłowy opis przebiegu fotostarzenia materiału wymaga wykorzystania wielu metod, które w efekcie pozwalają na uzyskanie zestawu wyników niezbędnych do analizy. Niewystarczające jest samo określenie zmian powierzchniowych lub zmian na poziomie wiązań chemicznych. Właściwa ocena fotodegradacji materiałów polimerowych i kompozytów powinna obejmować przynajmniej ocenę zmiany stanu powierzchni materiału i zmianę właściwości fizykochemicznych materiału, co pozwala określić skutki fotodegradacji, zaś przyczyny i mechanizm fotodegradacji są możliwe do opisanie dzięki analizie zmian struktury chemicznej.

## 2.6 Podsumowanie analizy literatury i uzasadnienie opracowanej koncepcji badań eksperymentalnych

Na podstawie przeprowadzonego studium literaturowego można stwierdzić, że laminaty polimer-włókno są dynamicznie rozwijającą się grupą kompozytów polimerowych. Stale rosnące zainteresowanie laminatami powoduje ciągle rozszerzanie oferty produktowej, a także technologii produkcyjnych, co z kolei inspiruje dynamiczny rozwój badań tej grupy materiałów. Właściwości laminatów, szczególnie ważne połączenie wysokiej wytrzymałości mechanicznej z małą gęstością, sprawiają, że coraz częściej zastępują one tradycyjne materiały jak metale, ceramika, czy tworzywa sztuczne w wielu zastosowaniach inżynierskich. Rozwój technologiczny w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat pozwolił na opracowanie wydajnych technik produkcyjnych, które poprzez automatyzację, robotyzację, informatyzację, rozwój oparty na ciągłym doskonaleniu i optymalizacji procesów produkcji pozwala wpisać kompozyty w koncepcję czwartej rewolucji przemysłowej, nazywanej potocznie Przemysłem 4.0. Praktykowane dotychczas myślenie o kompozytach jako materiałach przeznaczonych wyłącznie dla wąskiej grupy odbiorców o specyficznych wymaganiach staje się nieaktualny, a wykorzystanie laminatów polimer-włókno rozszerza się o nowe obszary aplikacyjne. Wysokowydajne, powtarzalne procesy pozwalają na produkcję nie tylko jednostkową i małoseryjną, ale także na produkcję wielkoseryjną, a nawet masową. Obecne wykorzystanie laminatów jest szerokie od prostych wyrobów wykonywanych techniką laminowania kontaktowego po zaawansowane kompozyty do wymagających zastosowań np. w przemyśle lotniczym, kosmicznym, energetycznym, militarnym i wielu innych.

Producenci włókien wzmacniających i tworzyw polimerowych, a także dodatków, stwarzają szeroki wybór materiałów do produkcji kompozytów. Pewne przyzwyczajenia konsumenckie i zaufanie do określonych grup materiałów, a także dobrze opanowane procesy produkcji powodują sytuację, że większość tonażu laminatów ogranicza się do wykorzystania zaledwie kilku materiałów, wśród których najczęściej stosowanymi włóknami wzmacniającymi są włókna szklane, węglowe i poliamidowe, zaś najczęstszymi materiałami osnowy są żywice poliestrowe (wykorzystywane najczęściej jako osnowa włókien szklanych) oraz epoksydowe (osnowa włókien szklanych, węglowych i poliamidowych). Pozostałe włókna wzmacniające i osnowy wykorzystywane są stosunkowo rzadko, a ich stosowanie ogranicza się do specyficznych obszarów. Należy zauważyć, że w ostatnich latach intensywnie rozwijanym obszarem kompozytów są tzw. biokompozyty, produkowane z wykorzystaniem włókien naturalnych i/lub osnów bazujących na biokomponentach.

Dobór rodzaju materiału wzmocnienia i osnowy jest niewystarczający przy projektowaniu materiałów kompozytowych. Duże znaczenie dla właściwości laminatu ma szeroko pojmowana architektura włókien oraz technologia produkcji kompozytu. Za architekturę włókien uważa się przede wszystkim postać włókien i ich układ, mogą to być włókna krótkie ułożone w sposób losowy, co prowadzi do uzyskania izotropii właściwości w płaszczyźnie laminatu, bądź włókna ciągłe, których odpowiednie zorientowanie pozwala na osiągnięcie wysokiej sztywności i wytrzymałości w określonych kierunkach, ale jednocześnie wykazywanie anizotropii właściwości, charakterystycznej dla kompozytów. Dodatkowo, włókna ciągłe mogą być produkowane w postaci jednokierunkowej lub wielokierunkowej w postaci tkanin o różnych splotach, gramaturach i kątach ułożenia, co ma duży wpływ na właściwości laminatu.

Kompozyty polimerowe ulegają degradacji środowiskowej na którą składa się kilka rodzajów degradacji wywołanych zróżnicowanymi czynnikami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi. Efekty poszczególnych rodzajów degradacji mogą wykazywać synergizm wynikający ze współwystępowania w środowisku użytkowania, co prowadzi do efektu wzmocnienia, a zatem przyspieszania procesów niszczenia materiału i skracania trwałości. Liczne prace naukowe pozwalają zauważyć, że degradacja kompozytów ma odmienny charakter niż degradacja samego materiału polimerowego osnowy, bądź samego materiału wzmocnienia. Większa ilość zmiennych związana z wielofazową strukturą kompozytu ma bezpośrednie przełożenie na mechanizmy degradacji. Większość publikacji naukowych skupiona jest na omówieniu zmian zachodzących w wyniku degradacji z pominięciem, bądź uproszczoną analizą przyczyn i mechanizmów zachodzących procesów. Zwykle zmiany te opisywane są w kontekście degradacji materiału osnowy. Zmiany zachodzące w kompozytach włóknistych są większe niż polimerowej osnowie w przypadku oksydacji, hydrolizy, degradacji termicznej oraz biodegradacji, gdyż katalizowane są obecnością włókien wzmacniających w strukturze polimeru. Największe zmiany dotyczą obszarów w pobliżu granic międzyfazowych i są proporcjonalne do ilości wad i jakości granicy międzyfazowej. Degradacja mechaniczna w przypadku uszkodzenia materiału osnowy nie prowadzi do znaczących zmian właściwości kompozytu, jednakże uszkodzenie włókien wzmacniających prowadzi do gwałtownego spadku wytrzymałości mechanicznej całego kompozytu.

Fotodegradacja wykazuje odmienny charakter, gdyż początkowo procesy degradacji zachodzą głównie na powierzchni kompozytu, natomiast włókna i obszary międzyfazowe nie wykazują zmian, co w efekcie końcowym pozwala zauważyć, że zmiany wywołane w tworzywach polimerowych niewzmacnianych są większe niż w kompozytach, gdyż

większość obciążeń mechanicznych jest efektywnie przenoszona przez wzmocnienie. W literaturze przedmiotu opis fotodegradacji laminatów polimer-włókno jest stosunkowo rzadki, najczęściej analizowana jest zmiana właściwości tworzyw polimerowych, a wyniki przekładane są na właściwości kompozytów, co może stwarzać duże problemy przy projektowaniu materiałów kompozytowych i prognozowaniu ich trwałości w środowisku użytkowania. Istnieje duże nieusystematyzowanie wiedzy na temat fotodegradacji laminatów, wobec czego w literaturze przedmiotu nierzadkie są zbyt pochopne wnioski na temat degradacji kompozytu. Brak wytycznych, co do warunków prowadzenia eksperymentów (szczególnie czasu napromieniania) oraz analiz niezbędnych do opisanie zmian, przyczyniają się do powstania wielu nieprawidłowości, które mogą z kolei przyczynić się do ograniczenia bezpieczeństwa użytkowania kompozytów. Istotne jest zatem poznanie i opisanie fotodegradacji polimer-włókno oraz opracowanie wytycznych niezbędnych do prawidłowej oceny przebiegu procesów fotodegradacji, co było motywacją do podjęcia tematyki badań w niniejszej pracy doktorskiej.

Interpretacja norm przedmiotowych na temat prowadzenia badań laboratoryjnych z wykorzystaniem promieniowania ultrafioletowego pozwoliła zauważyć pewne ograniczenia. Choć w podstawowych normach opisujących przebieg eksperymentu, dopuszcza się starzenie próbek w warunkach zanurzenia podwodnego to jednak kolejne normy pomijają metodykę prowadzenia takich badań, wobec czego dostępne na rynku urządzenia do fotostarzenia materiałów pozwalają na obecność środowiska wodnego w postaci natrysku wody lub kondensacji pary wodnej. Efekty wynikające ze sposobu oddziaływania środowiska wodnego są odmienne dla natrysku i stałego zanurzenia, dlatego w pracy podjęto próbę opracowania metody fotostarzenia próbek w warunkach podwodnych na stałej głębokości zanurzenia. Dodatkowo normatywne metody fotostarzenia dopuszczają źródła światła emitujące promieniowanie UV-A oraz UV-B, pomijając promieniowanie UV-C o wysokiej energii, co wynika z faktu, iż promieniowanie UV-C nie występuje na powierzchni Ziemi w naturalnych warunkach. Jednakże promieniowanie UV-C jest powszechnie wykorzystywane w procesach dezynfekcji, sterylizacji i odkażania, a także występuje w przestrzeni kosmicznej, gdzie również wykorzystuje się kompozyty polimerowe. Odmienne charakter promieniowania UV-C od promieniowania UV-A i UV-B wynika z różnicy energii, a promieniowanie UV-C ma znacząco bardziej destruktywny charakter, dlatego opisanie zmian zachodzących pod wpływem tego promieniowania ma duże znaczenie dla użytkowania laminatów.

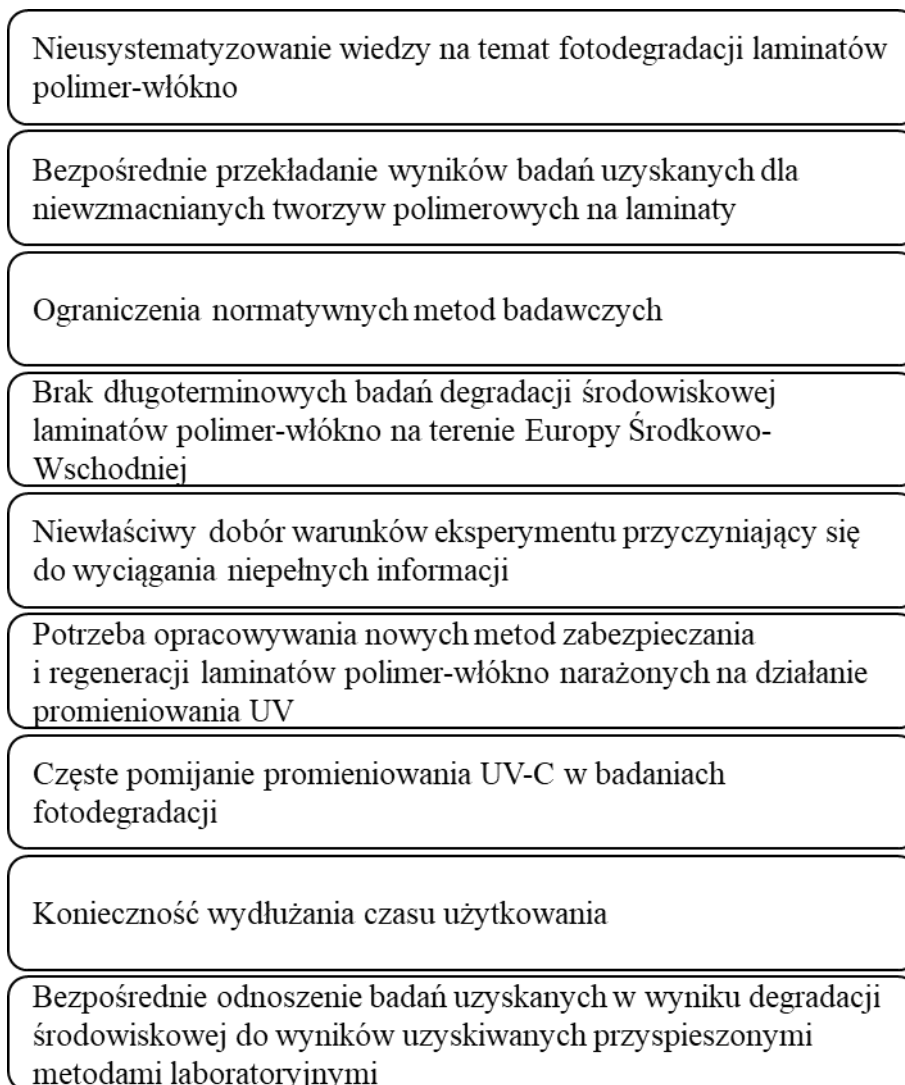
Analiza literatury oraz wykonane studium treści norm przedmiotowych wskazują na brak możliwości bezpośredniego przeliczania wyników uzyskiwanych metodami



starzeniowymi w naturalnym środowisku oraz przyspieszonymi testami laboratoryjnymi. Metody laboratoryjne mają służyć przede wszystkim powtarzalnym testom prowadzonym przy ściśle określonych parametrach w seriach, które mogą być wzajemnie porównywane. To pozwala na poznanie i opisanie mechanizmu zachodzącej w danym materiale fotodegradacji, a także uzyskać ważne informacje na temat skuteczności fotostabilizacji. Starzenie w warunkach naturalnego środowiska jest istotne, by poznać odpowiedź materiału na zbliżone warunki rzeczywistego użytkowania. Nie jest możliwe przeprowadzenie dwóch takich samych testów degradacji środowiskowej, ale możliwe jest zauważenie pewnych istotnych zmian jakie zachodzą w materiale. Istnieją publikacje zawierające wyniki starzenia laminatów i tworzyw polimerowych w warunkach środowiskowych w różnych częściach świata. Jednak nie zidentyfikowano badań skupionych na długookresowym starzeniu laminatów polimer-włókno w warunkach naturalnych prowadzonych na terenie Polski i środkowo-wschodniej części Europy, wobec czego może zachodzić potrzeba przeprowadzenia testów. Ważnym aspektem jest też odnoszenie uzyskanych w takich badaniach wyników do testów prowadzonych na takich samych materiałach w warunkach laboratoryjnych. Pozwala to wyciągać wnioski o charakterze walidacyjnym na temat stosowanych metod.

Przeprowadzona analiza stanu zagadnienia pozwoliła stwierdzić rosnące zapotrzebowanie na kompozyty włókniste wymagające ciągłego rozwoju wiedzy w obszarze tej ważnej grupy materiałów inżynierskich. Istnieją pewne luki badawcze i metodologiczne wymagające uzupełnienia i rozwinięcia. Wobec wielu problemów wynikających z recyklingu kompozytów, wprowadzane się coraz bardziej rygorystyczne uwarunkowania prawne, którym muszą sprostać naukowcy, wynalazcy, projektanci i producenci kompozytów. W przyjętej Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. ustalono hierarchię postępowania z odpadami wobec której zapobieganie powstawaniu odpadów poprzez zwiększanie ich żywotności jest najważniejszym celem obecnie i w przyszłości. Wydłużanie czasu użytkowania jest możliwe poprzez zwiększanie odporności materiałów na warunki środowiskowe, w tym fotodegradację. Realizacja badań skupionych na stworzeniu warunków do prawidłowego prowadzenia analizy procesów fotodegradacji, wyznaczenie metod zapobiegania fotodegradacji i konserwacji wyrobów, a także wprowadzenie nowych metod badawczych pozwolą na zwiększenie bezpieczeństwa użytkowników i przyczynią się do wydłużenia czasu użytkowania produktów przy zachowaniu właściwości, czemu poświęcono niniejszą pracę doktorską. Decyzja o podjęciu badań w tematyce fotodegradacji laminatów polimer-włókno ma więc na celu usystematyzowanie wiedzy, wypełnienie luk badawczych i normatywnych oraz opracowanie wytycznych

i sposobów postępowania niezbędnych do zwiększania żywotności kompozytów w środowisku. Analiza zagadnienia pozwoliła sformułować najważniejsze wnioski na temat aktualnego stanu wiedzy, co przedstawiono na Rys. 2.5.



**Rys. 2.5.** Wnioski sformułowane na podstawie analizy literatury wskazujące na braki i luki w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej fotodegradacji laminatów polimer-włókno

### **3. Cel i zakres pracy**

#### ***Cel pracy***

Celem naukowym pracy jest nabycie i usystematyzowanie wiedzy w zakresie wpływu promieniowania UV na właściwości fizyczne laminatów polimer-włókno o podstawie poliestrowej i epoksydowej (fotodegradacja), wraz z opisaniem mechanizmów tego oddziaływania, przy zróżnicowanych warunkach ekspozycji.

Głównym celem aplikacyjnym pracy jest opracowanie wytycznych do prawidłowego prowadzenia badań fotodegradacji laminatów polimer-włókno, by zmiany opisywane na podstawie wyników badań uzyskiwanych przyspieszonymi technikami badań laboratoryjnych miały odniesienie do rzeczywistych warunków użytkowania kompozytów.

Dodatkowym celem aplikacyjnym pracy jest opracowanie wytycznych poprawiających bezpieczeństwo użytkowania oraz wydłużanie czasu życia wyrobów z kompozytów polimer-włókno, bazując na własnej interpretacji uzyskanych wyników i zaobserwowanych procesów zachodzących w tych materiałach pod wpływem promieniowania UV.

#### ***Teza pracy***

W oparciu o analizę obecnego stanu wiedzy na temat odporności laminatów polimer-włókno na działanie promieni UV, w połączeniu z wynikami badań wstępnych i konsultacjami z przedstawicielami otoczenia gospodarczego, sformułowano następującą tezę:

*Kompleksowa analiza fotodegradacji laminatów polimer-włókno w zróżnicowanych warunkach pozwala na wartościowe rozszerzenie obecnego stanu wiedzy dotyczącej procesów zachodzących w tych materiałach pod wpływem promieniowania ultrafioletowego oraz opracowanie strategii ograniczających ich degradację.*

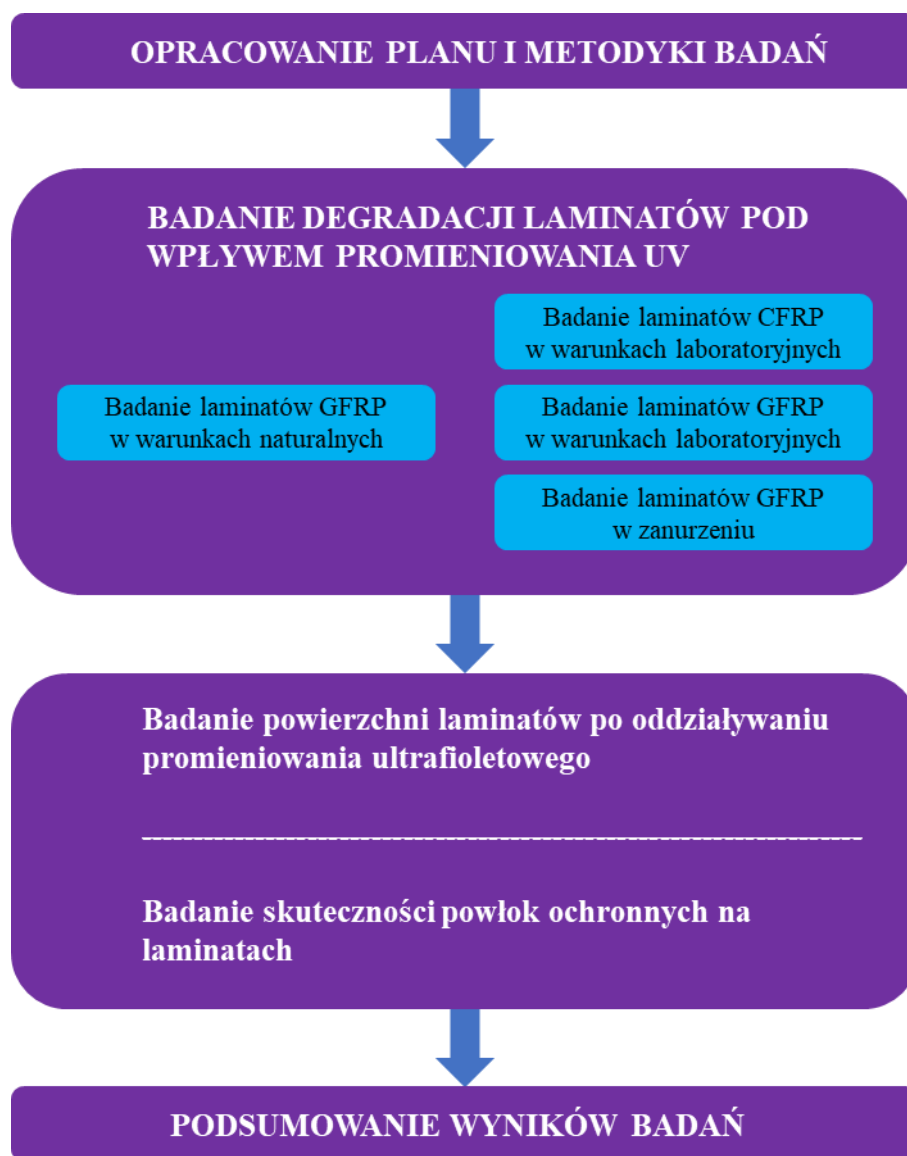
#### ***Zakres badań w pracy***

W ramach pracy podjęto eksperymentalną analizę następujących zagadnień badawczych uznanych za kluczowe do osiągnięcia celów:

1. Ocena efektów i analiza mechanizmów degradacji zachodzących w laminatach polimer-włókno szklane pod wpływem promieniowania UV w naturalnych warunkach środowiskowych.

2. Ocena efektów i analiza mechanizmów degradacji zachodzących w laminatach polimer-włókno szklane oraz polimer-włókno węglowe pod wpływem promieniowania UV w warunkach laboratoryjnych.
  - Ocena wpływu materiału włókien wzmacniających (włókna szklane i włókna węglowe) na przebieg i efekty fotodegradacji laminatów.
  - Ocena wpływu fotostabilizatorów na właściwości laminatów polimer-włókno po ekspozycji na promieniowanie UV.
  - Ocena wpływu rodzaju promieniowania UV (UV-A, UV-B, UV-C) na przebieg fotodegradacji laminatów polimer-włókno szklane.
  - Ocena zmian podstawowych właściwości mechanicznych zachodzących w wyniku fotodegradacji laminatów polimer-włókno.
- Porównanie efektów fotodegradacji laminatów polimer-włókno szklane eksponowanych w warunkach naturalnych i laboratoryjnych.
- Ocena wpływu materiału osnowy (żywica poliestrowa i żywica epoksydowa) na przebieg i efekty fotodegradacji laminatów.
3. Ocena efektów i analiza mechanizmów degradacji zachodzących w laminatach polimer-włókno szklane przy zanurzeniu w wodzie.
  - Opracowanie nowej metody badawczej fotodegradacji laminatów polimer-włókno w warunkach stałego zanurzenia w wodzie.
  - Wpływ obecności wody na przebieg procesu fotodegradacji laminatów polimer-włókno.
  - Wpływ głębokości zanurzenia na efektywność działania promieniowania UV.
- Opracowanie wytycznych do prowadzenia badań eksperymentalnych z zakresu diagnozowania zmian zachodzących w laminatach polimer-włókno pod wpływem promieniowania UV.
4. Ocena powierzchni laminatów polimer-włókno po ekspozycji na promienie UV.
  - Ocena wpływu stanu powierzchni laminatu polimer-włókno szklane na efektywność jego fotodegradacji.
  - Ocena możliwości regeneracji laminatów polimer-włókno uszkodzonych w wyniku fotodegradacji.
  - Ocena skuteczności powłok ochronnych wydłużających czas użytkowania kompozytów polimer-włókno.
5. Formułowanie wniosków z badań.

Na Rys. 3.1 przedstawiono schemat blokowy planu badań opisanych w ramach pracy.



**Rys. 3.1.** Schemat blokowy części badawczej doktoratu

## 4. Metodyka badań

### 4.1. Materiały

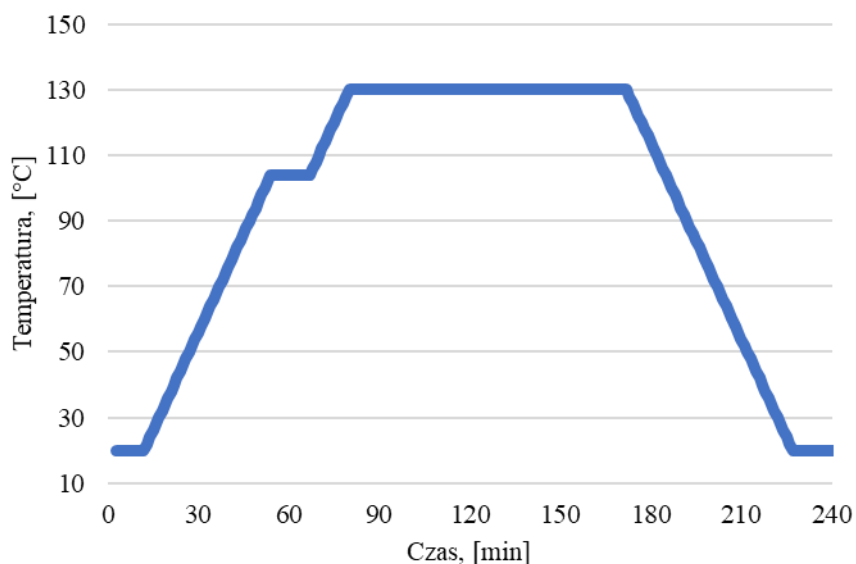
Do badań odporności laminatów polimer-włókno na promieniowanie ultrafioletowe, na podstawie analizy literaturowej oraz raportów sprzedażowych wytypowano laminaty o największym znaczeniu praktycznym, których produkcja ma dominujący charakter w branży kompozytów. W badaniach wytworzono laminaty na osnowie żywicy epoksydowej wzmocniane włóknami węglowymi, laminaty o osnowie żywicy epoksydowej wzmocniane włóknami szklanymi oraz laminaty o osnowie żywicy poliestrowej także wzmocniane włóknami szklanymi. Listę oznaczeń rodzajów próbek zawarto w Tabeli 4.1.

**Tabela 4.1.** Oznaczenia laminatów polimer – włókno wykorzystanych w badaniach

Oznaczenie materiału	Materiał wzmocnienia	Materiał osnowy	Postać wzmocnienia	Technika wytworzenia
CFRP	Włókno węglowe	Żywica epoksydowa	Tkanina rowingowa	Technika prasowania membranowego
GFRPp	Włókno szklane	Żywica poliestrowa	Tkanina rowingowa	Technika laminowania z prasowaniem na zimno
GFRPe	Włókno szklane	Żywica epoksydowa	Tkanina rowingowa	Technika laminowania z prasowaniem na zimno

Laminaty CFRP wytworzono metodą formowania preimpregnatów na gorąco z użyciem worka próżniowego i prasy membranowej. Wykorzystano tkaninę węglową preimpregnowaną o diagonalnym splocie twill 2/2 i gramaturze 280g/m<sup>2</sup> (Kordcarbon, Republika Czeska). Jako osnowę zastosowano w niej komercyjną żywicę epoksydową o oznaczeniu handlowym NEMresin5150 (New Era Materials, Polska). Wewnątrz worka próżniowego, na powierzchni formy układano odpowiednio warstwy: rozdzielającą, 7 warstw tkaniny preimpregnowanej, tkaninę delaminacyjną (tzw. peel-ply), folię rozdzielającą. Po zamknięciu worka wytwarzano ciśnienie -0,99 bar (według wskazań próżniomierza będącego na wyposażeniu aparatury technologicznej). Następnie pakiet próżniowy dociśnięto prasą membranową niewielkim

dociskiem i podgrzano według schematu pokazanego na Rys 4.1. Proces sieciowania prowadzono zgodnie z zaleceniami producenta. Z płyt wycięto próbki o wymiarach 170 x 100 mm. Wysokość laminatu to około 2 mm.



**Rys. 4.1.** Zmiany temperatury zachodzące w czasie prasowania laminatów CFRP

Laminaty GFRP wytworzono techniką laminowania z prasowaniem na zimno. Kompozyty GFRPp wykonano na podstawie preakcelerowanej ortoftalowej nienasyconej żywicy poliestrowej HAVELPOL-1 (Havel Composites, Czechy), katalizowanej nadtlakiem metyloetyloketonu (MEKP) (Butanox M50, AkzoNobel, Holandia). Stosunek wagowy żywicy do katalizatora wynosił 100:2. Kompozyty GFRPe wykonano z wykorzystaniem komercyjnej żywicy epoksydowej na bazie bisfenolu A Havel LH289 (Havel Composites, Czechy) utwardzanej komercyjną aminą cykloalifatyczną Havel H505 (Havel Composites, Czechy). Stosunek wagowy żywicy do utwardzacza wynosił 100:27. Dla obydwu żywic czas życia w temperaturze pokojowej wynosił około 30 minut. Technika laminowania ręcznego na mokro wykonano zestaw laminatów z 6 warstwami tkaniny szklanej o splocie płóciennym i gramaturze 320 g/m<sup>2</sup> (KROSSGLASS, Polska). Warstwy tkaniny ułożono równolegle jedna na drugiej, uzyskano układ wzmocnienia laminatu 0/90. Po nasączeniu warstw tkaniny w procesie laminowania kontaktowego, na powierzchnię nieusieciowanego laminatu wywierano nacisk około 1000 Pa, do czasu usieciowania żywicy, przy użyciu prasy ręcznej. Wytworzone płyty z laminatu GFRP również posiadały wymiary 170x100 mm i wysokość około 2 mm.

Dodatkowo, na potrzeby analiz porównawczych, wykonano próbki z nienapełnionej i niewzmocnionej żywicy epoksydowej i żywicy poliestrowej. Próbki wykonywano w formach

silikonowych i sieciowano w temperaturze pokojowej. Próbki żywic i próbki laminatów GFRP dosieciowywano, zgodnie z zaleceniami producenta, przez 24 godziny w temperaturze 60°C. W badaniach wykorzystano typową żywicę poliestrową i typową żywicę epoksydową, które to żywice wykorzystywane są powszechnie w praktyce przemysłowej. Większość dostępnych na rynku żywic poliestrowych i epoksydowych jest pod względem właściwości przed i po utwardzeniu podobna do wytypowanych. Można bezapelacyjnie uznać, że wybrane żywice są reprezentatywne dla szerokiej populacji.

W badaniach wykorzystano także komercyjne fotostabilizatory oraz substancje o potencjale ochrony przeciwko promieniowaniu ultrafioletowemu. Użyтыми komercyjnymi fotostabilizatorami przeznaczonymi do modyfikacji żywic epoksydowych były związki chemiczne:

- 2-hydroksy-4-metoksybenzofenon (oksybenzon) (WTH®-UV BP-3, Niemcy),
- 2-hydroksy-4-n-oktyloksybenzofenon (WTH®-UV BP-12, Niemcy),
- 2-(2H-benzotriazol-2-ylo)-4,6-di-tert-pentylofenol (Sigma-Aldrich, Niemcy).
- 2,4-dihydroksybenzofenon (Sigma-Aldrich, Niemcy).
- ester etylowy-4-[(metylofenyloamino) metyleno] amino] kwasu benzoowego (Eversorb® EP4, Everlight Chemical, Tajwan).

Powłoki ochronne na laminatach były czystymi utwardzonymi żywicami bądź żywicami z dodatkiem powyższych związków chemicznych przy udziale wagowych około 1% (na podstawie zmian kolorystycznych po wstępnej ekspozycji UV do badań wytypowano jeden o potencjalnie najlepszej ochronie). Dodatkowo, wykonano powłoki żywiczne z dodatkiem grafitu (funkcja ekranizacji) oraz powłoki z wykorzystaniem poliestrowego żelkotu narzędziowego PA252 (Havel Composites, Republika Czeska) katalizowanego przez BUTANOX M-50 PA252 (Havel Composites, Republika Czeska).

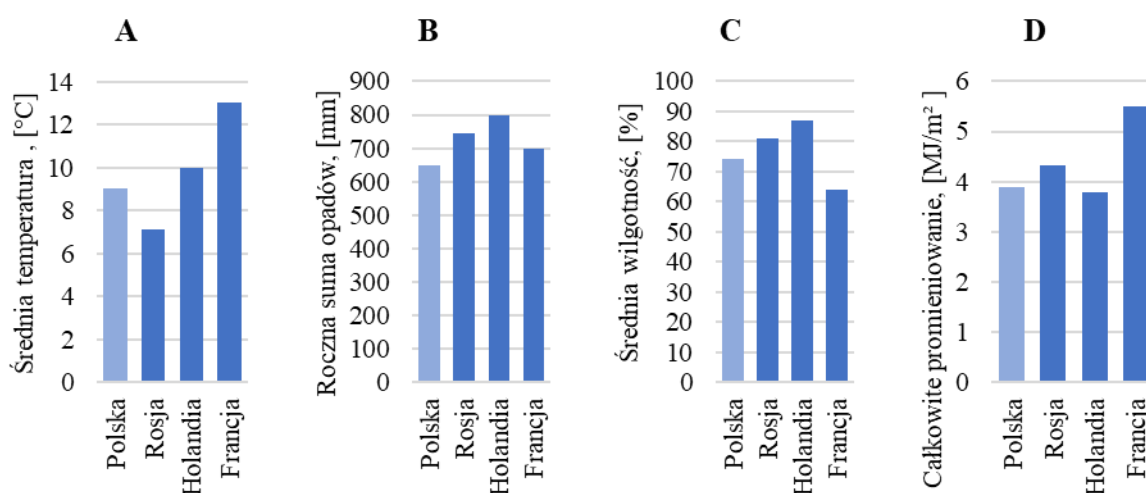


## 4.2. Metody badania laminatów

### 4.2.1. Testy starzeniowe

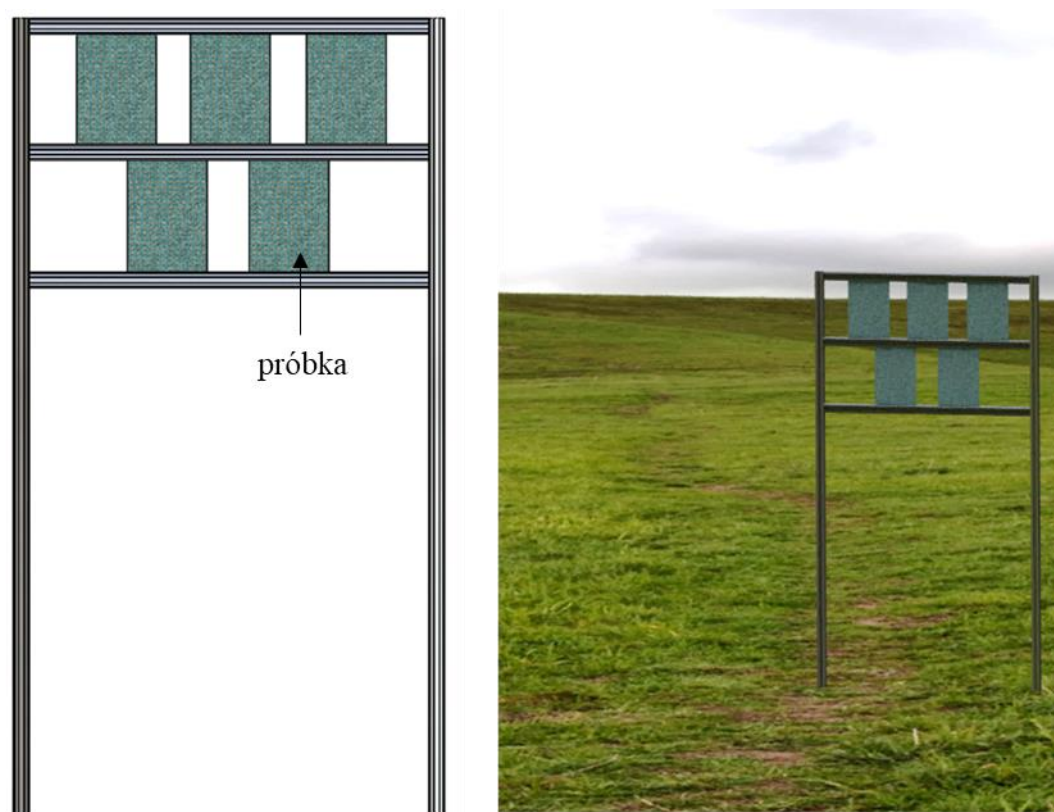
#### Test starzeniowy w środowisku naturalnym

Testy starzeniowe materiałów w naturalnym środowisku ich potencjalnej eksploatacji są szczególnie wartościowe z naukowego punktu widzenia. Na Świecie prowadzi się testy tego typu, jednak są to badania uważane za unikalne. Przykładem dużego przedsięwzięcia badawczego mającego badać właśnie starzenie materiałów w warunkach eksploatacji jest utworzenie Międzynarodowej Sieci Ekspozycji w ramach programu ATLAS (Ametek) [273]. Nie uwzględniono w nim jednak lokalizacji na terenie Polski. Przeprowadzona analiza stanu zagadnienia nie wykazała dostępnych wyników testów starzeniowych laminatów przeprowadzonych w Polsce i w Środkowo-Wschodniej części Europy, dlatego podjęto decyzję o zbudowaniu własnej stacji pomiarowej. Jako lokalizację wytypowano miejsce w południowej części kraju ( $50^{\circ}41'N$ ,  $19^{\circ}07'E$ ). Ogólnodostępne dane pomiarowe z ostatnich 30 lat dla tej lokalizacji wskazują, że średnia roczna temperatura powietrza wynosi  $9,0^{\circ}C$ , średnie miesięczne opady deszczu to 54 mm, średnie roczne opady deszczu 647,9 mm, a średnia roczna wilgotność powietrza wynosi 74% [274,275]. Na Rys. 4.2. porównano warunki w europejskich stacjach ATLAS i wytypowanej własnej lokalizacji prowadzenia badań starzeniowych.



**Fig. 4.2.** Średnie roczne warunki na europejskich stacjach pomiarowych z okresu 30 lat: Polska ( $50^{\circ}41'N$ ,  $19^{\circ}07'E$ ), Rosja ( $55^{\circ}45'N$ ,  $37^{\circ}37'E$ ), Holandia ( $51^{\circ}57'N$ ,  $4^{\circ}10'E$ ). Francja ( $43^{\circ}08'N$ ,  $5^{\circ}49'E$ ), gdzie: A- średnia temperatura powietrza, B- roczna suma opadów, C- średnia roczna wilgotność powietrza, D- całkowite roczne promieniowanie. (opracowanie własne na podstawie [273–276]).

Na potrzeby badawcze zaprojektowano i wykonano statywy do prowadzenia długoterminowych badań starzeniowych. Statyw, wykonany ze stopu aluminium, umożliwia montaż próbek w orientacji pionowej, bez możliwości samorzutnej zmiany pozycji w czasie starzenia. Pionowa orientacja próbek zapobiega zaleganiu warstw śniegu, deszczu i lodu na powierzchni badanego materiału. Próbki położone są na wysokości powyżej 1 m nad płaszczyzną podłoża. Model oraz zdjęcie statywu z umocowanymi próbkami przedstawiono na Rys. 4.3.



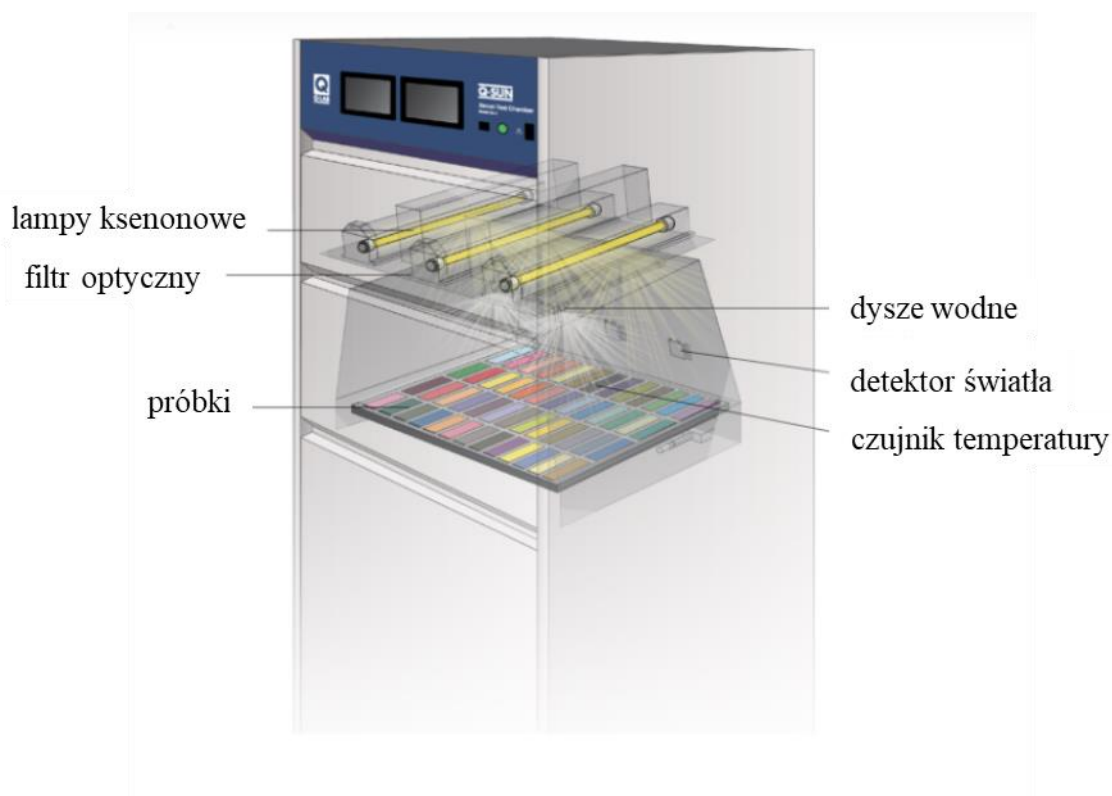
**Rys. 4.3.** Wizualizacja stojaka na próbki przeznaczonych do badań środowiskowych płaskich laminatów

Testy środowiskowe prowadzono na laminatach wzmocnianych włóknem szklanym (serie GFRPp i GFRPe) przez 3, 6, 12, 24 i 36 miesięcy. Próbki laminatów o wymiarach 100x170 mm oraz próbki niewzmocnionych żywic (żywica poliestrowa i żywica epoksydowa) umieszczono w uchwytach, tak, by krótszy bok próbki zlokalizowany był równoległe do podłoża. Próbki starzono w orientacji pionowej pod kątem  $90^\circ$  względem płaszczyzny podłoża. Płaszczyznę próbek zorientowano w kierunku południowym i eksponowano jedną stroną próbki przez cały okres testu. Stojak z próbkami zlokalizowano w sposób uniemożliwiający zacienienie próbek przez przeszkody terenowe i inne obiekty.

Próbki wytworzono w czerwcu 2021 roku, testy starzeniowe rozpoczęto 21 lipca 2021 i zakończono 21 lipca 2024 roku. Próbki laminatów, odpowiednio po 3, 6, 12, 24 i 36 miesiącach starzenia, umieszczano w strefie bez dostępu do promieniowania ultrafioletowego, promieniowania słonecznego, wilgoci, w temperaturze  $21 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Testy materiałowe prowadzono na wszystkich próbkach równocześnie, włączając próbki referencyjne, po 38 miesiącach od wytworzenia (wrzesień 2024), w celu ujednoczenia ewentualnego wpływu samego czasu na ich właściwości.

### Normatywny test laboratoryjny

Próbki laminatów wzmacnianych włóknem węglowym poddawano starzeniu zgodnie z normą PN-EN ISO 4892-2:2013-06 „*Tworzywa sztuczne - Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła – Część 2: Lampy ksenonowe łukowe*”. Badania prowadzono przy użyciu komory starzeniowej Q-SUN Xe-3 HS (Q-Lab, Stany Zjednoczone). Zastosowano lampy łukowe ksenonowe X-1800 z filtrem optycznym Daylight-Q o odcięciu spektralnym poniżej 295 nm. W badaniach zastosowano okresowy natrysk wody na powierzchnię laminatów. Próbki CFRP starzono przez 240, 480, 720 i 1000 godzin.



**Rys. 4.4.** Schemat komory starzeniowej Q-SUN® | Xe-3 (źródło: [277]).

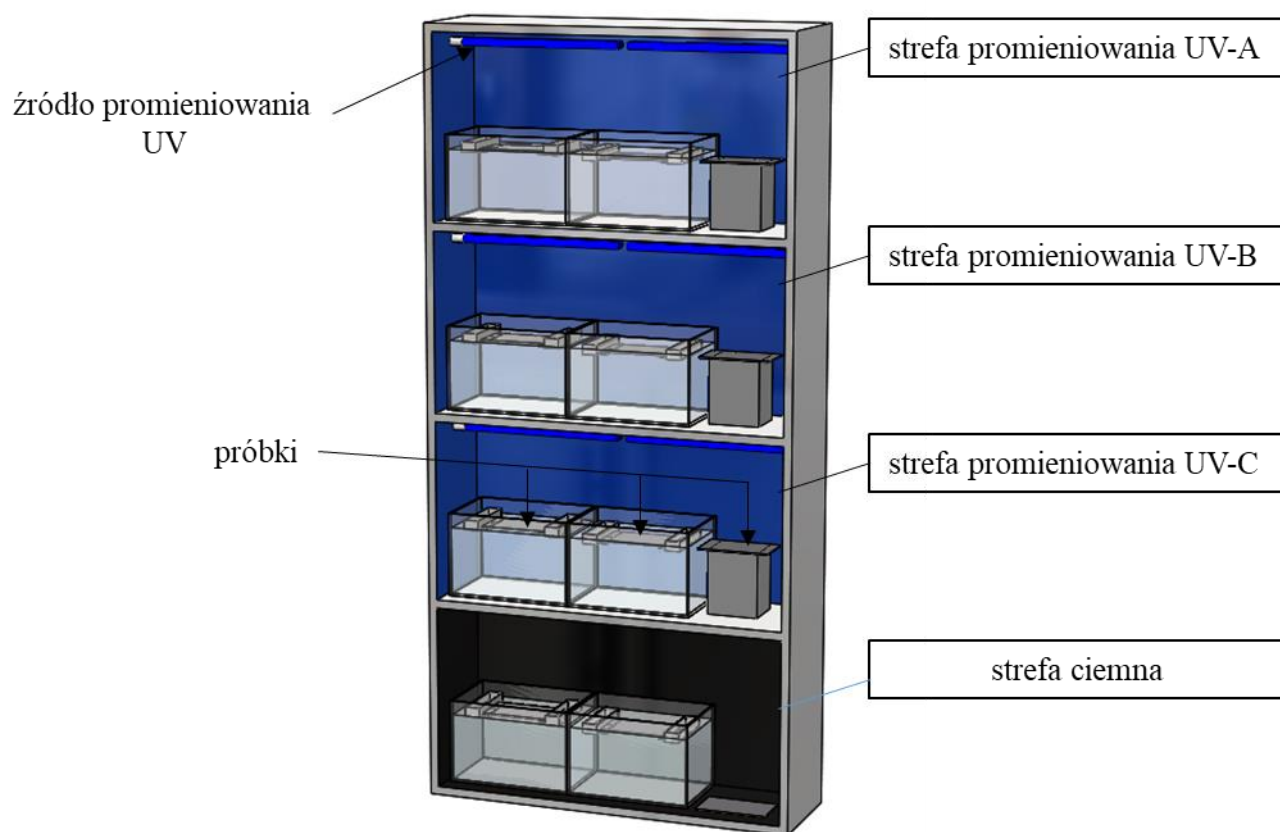
Badania normatywne te przeprowadzono w ramach współpracy z firmą New Era Materials. Pozwoliły one zapoznać się z metodą i określić zarówno jej zalety, jak i wady, z punktu widzenia własnych potrzeb analitycznych. Przyczyniły się do opracowania własnych stanowisk ekspozycyjnych.

### **Eksperymentalna metoda fotostarzenia z użyciem stanowiska ekspozycyjnego własnej konstrukcji**

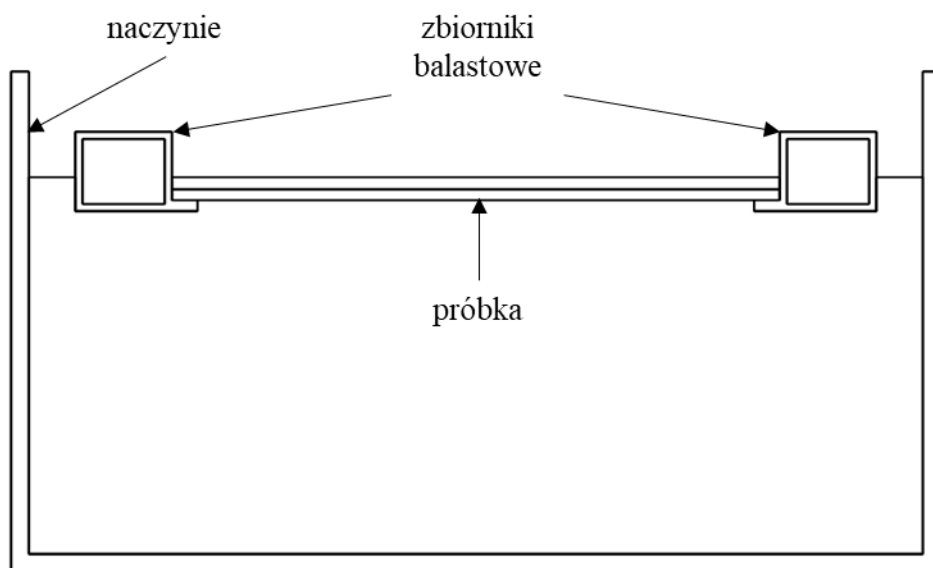
Na potrzebę zaplanowanych badań opracowano i zbudowano własne stanowisko do ekspozycji próbek na promienie UV. Umożliwiało ono suchą ekspozycję odpowiedniego zestawu próbek, a po odpowiednim doposażeniu (również z użyciem rozwiązań własnej konstrukcji) również ekspozycję próbek w warunkach zanurzenia w wodzie. Znane dotychczas metody pozwalają na natrysk wody bądź kondensację pary wodnej wewnątrz komory. Proponowane rozwiązanie własne pozwala z kolei na prowadzenie badań starzeniowych w warunkach stałego zanurzenia na ściśle określonej głębokości przez cały czas testu. Dodatkowo, normatywne metody badania fotodegradacji zakładają wykorzystanie jedynie promieniowania UV z zakresu promieniowania UV-A i UV-B, jednocześnie pomijając silnie destruktywne promieniowanie UV-C występujące w przestrzeni kosmicznej oraz instalacjach do odkażania, dezynfekcji i sterylizacji. Zaplanowane i wykonane rozwiązanie techniczne oraz zrealizowane z jego wykorzystaniem prace badawcze są jednym z najważniejszych osiągnięć niniejszej pracy doktorskiej.

W metodzie przewidziano trzy osobne strefy promieniowania ultrafioletowego: UV-A, UV-B i UV-C. Dodatkowo w budowie urządzenia uwzględniono strefę ciemną bez dostępu do promieniowania ultrafioletowego i światła z zewnątrz. Konstrukcja urządzenia wykonana jest z tworzyw metalicznych, które są odporne na działanie promieniowania UV. Poszczególne strefy oddzielone są przegrodami, które zapobiegają wzajemnej wymianie promieniowania. W każdej strefie umieszczono szklane pojemniki o wymiarach 300 x 200 x 200 mm wypełnione wodą destylowaną (o pH bliskim 7,0). Dla każdej próbki użyto osobny pojemnik z wodą, co wyklucza możliwość mieszania się produktów fotodegradacji między seriami próbek. Szkło zostało wytypowane jako najkorzystniejszy materiał na wewnętrzne przegrody, ponieważ wykazuje chemiczną obojętność i nie ulega fotodegradacji. Próbki kompozytowe zanurzano w wodzie na stałą głębokość wynoszącą odpowiednio 1 mm i 10 mm. Biorąc pod uwagę odchylenia poziomu wody w pojemniku spowodowane parowaniem, zaprojektowano system zbiorników balastowych, który zapewnia stałe zanurzenie próbek niezależnie od zmian

objętości wody. Zbiorniki balastowe połączone są w sposób rozłączony z próbką laminatu. Zmiana obciążenia zbiornika balastowego pozwala na regulację głębokości zanurzenia próbki. Materiał użyty do wykonania zbiorników balastowych charakteryzuje się odpornością na pochłanianie wody, by zapobiec zatopieniu próbki i przerwaniu testu. Ze względu na specyficzny, złożony kształt, zbiorniki balastowe wykonano z polilaktydu (PLA) – polimerowego materiału odpornego na absorpcję wody i stabilnego UV przez ponad 1000 godzin. Zbiorniki balastowe zaprojektowano z wykorzystaniem oprogramowania CAD i wykonano przy użyciu techniki druku addytywnego (FDM). Do obciążenia zbiorników balastowych użyto piasku kwarcowego. Budowę urządzenia przedstawiono na Rys. 4.5, a model działania systemu zbiorników balastowych z umocowaną próbką laminatu zaprezentowano na Rys. 4.6.



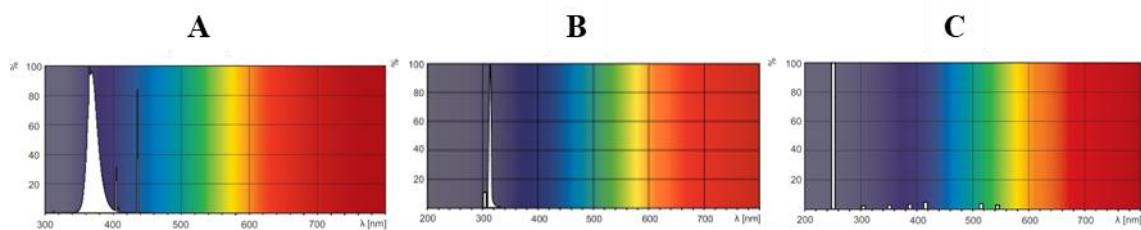
**Rys. 4.5.** Urządzenie do realizacji fotostarzenia w warunkach suchych i podwodnych.



**Rys. 4.6.** Schemat umieszczenia próbki laminatu w stałym zanurzeniu podwodnym.

Sposób prowadzenia badań w warunkach stałego zanurzenia podwodnego przy użyciu systemu zbiorników balastowych zgłoszono w Urzędzie Patentowym RP jako wynalazek („Sposób do oceny odporności próbek zanurzonych w cieczy na działanie promieniowania UV oraz urządzenie do jego realizacji” P.443317). Procedura patentowania jest w toku.

Do badań wykorzystano lampy UV charakteryzujące się wąskim rozkładem spektralnym. Założono, że wszystkie lampy UV wykorzystane w badaniach muszą posiadać jednakową moc [W] oraz jednakową geometrię. Rozkład mocy spektralnej dla lamp UV-A obejmuje zakres długości fali od 350 do 400 nm (Philips PL-L 36W/10), dla lamp UV-B 311 nm (Philips PL-L 36W/01), a dla lamp UV-C 254 nm (Philips TUV PL-L 36W/4). Lampy montowano w orientacji poziomej, równoległe do płaszczyzny próbki. Odległość między lampą a próbką wynosiła  $100 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$ . Rozkład spektralny lamp wykorzystanych w badaniach przedstawiono na Rys. 4.7.



**Rys. 4.7.** Rozkład spektralny lamp UV wykorzystanych w badaniach: A- źródła promieniowania UV-A, B- źródło promieniowania UV-B, źródło promieniowania UV-C (źródło: karty techniczne produktów, Philips)

Badania na laminatach prowadzono dla trzech stref promieniowania ultrafioletowego oraz referencyjnej strefy ciemnej. W każdej ze stref starzono próbki w warunkach suchych,

w warunkach zanurzenia podwodnego na głębokości 1 mm oraz w warunkach zanurzenia podwodnego na głębokości 10 mm. Badania prowadzono przez 1000 godzin dla każdej serii. Temperatura wewnątrz komory wynosiła przez cały okres testów 28 - 29°C.

#### **4.2.2. Badanie zmian powierzchni próbek**

Zmiany powierzchni próbek charakteryzowano poprzez jej prostą ocenę wzrokową, w której subiektywnie określano zmiany koloru, utratę transparentności i matowienie. Dodatkowo, zmiany powierzchniowe materiałów obserwowano przy użyciu mikroskopu świetlnego OLYMPUS DSX1000 (Olympus, Japonia) wyposażonego w system obrazowania 3D. Obserwację mikroskopową prowadzono na powierzchni o wymiarach 10x10 mm techniką pola ciemnego. Ponadto wykorzystano funkcję obrazowania 3D do zwizualizowania profilu powierzchniowego próbek. Do zobrazowania zmian powierzchniowych laminatu wykorzystano porównawczo technikę skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (technika BSE), tworząc obrazy 2D i 3D na urządzeniu Hitachi S-3400N (Hitachi, Japonia).

Do określania zmian powierzchniowych wykorzystano także technikę profilometrii stykowej wykorzystując urządzenie SurfTest SJ-400 (Mitutoyo, Japonia). Pomiary wykonywano na odcinkach pomiarowych o długości 4 mm. W oparciu o normę EN ISO 4287 wyznaczono parametry  $R_a$ ,  $R_y$ ,  $R_z$ .

#### **4.2.3. Badanie właściwości mechanicznych laminatów po ekspozycji na UV**

Właściwości mechaniczne próbek laminatów przed i po ekspozycji na promienie UV oceniano poprzez określenie wytrzymałości na zginanie, wytrzymałości na rozciąganie i wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe. Statyczną próbę trójpunktowego zginania dla niewzmocnionych żywic prowadzono zgodnie z normą ISO 178, natomiast dla laminatów zgodnie z normą ISO 14125. Próby zginania prowadzono w temperaturze 23°C stosując rozstaw podpór 60 mm i prędkość odkształcania 10 mm/min dla laminatów, a dla żywic prędkość odkształcania 2 mm/min. Próby zginania przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Shimadzu AGX-V (Shimadzu, Japonia).

Wytrzymałość na rozciąganie laminatów określano zgodnie z normą ISO 527-4:2012 przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 5985, 250 kN z wideoekstensometrem (Instron, Stany Zjednoczone). Wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowe ILSS wyznaczono

zgodnie z normą ISO 14130 przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Shimadzu AGX-V (Shimadzu, Japonia). Obie próby przeprowadzono w temperaturze 23°C.

Uzyskane wyniki oceniono za pomocą testu Grubbsa w celu wykrycia istotnych odchyleń. Niepewne wyniki pomiarów odrzucono, a średnie porównano statystycznie za pomocą analizy wariancji (ANOVA), a następnie testu Tukeya post-hoc.

#### **4.2.4. Badanie właściwości termicznych i chemicznych laminatów po ekspozycji na UV**

Laminaty poddano testom dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) zgodnie z normą ISO 6721-1:2011 w celu wyznaczenia temperatury zeszklenia  $T_g$  kompozytu. Analizę DMA przeprowadzono przy użyciu dynamicznego analizatora mechanicznego DMA 242 E Artemis (Netzsch, Niemcy). Oczywiście, pojęcie „temperatura zeszklenia kompozytu” jest w ramach niniejszej pracy używane umownie. W kompozytach CFRP lub GFRP przemianom fizycznym skutkującym zeszkleniem ulegają wyłącznie polimerowe osnowy. Jednakże ich stan fizyczny każdorazowo ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne kompozytu. Np. przejście żywicy ze stanu szklistego do wysokoelastycznego w wyniku podgrzania powyżej temperatury  $T_g$  powoduje odpowiedni spadek modułu sprężystości i (zazwyczaj) wytrzymałości kompozytu. Dodatkowo, biorąc pod uwagę fakt, że metodyka wyznaczania temperatury  $T_g$  w kompozytach polimerowych jest analogiczna jak w klasycznych materiałach polimerowych, używanie tego pojęcia w kompozytach jest dość powszechne i nie ma alternatywnego odpowiednika.

Próbki laminatów i żywic poddano analizie zmian chemicznych wykorzystując metodę spektroskopii FTIR. Do analizy FTIR wykorzystano spektrometr Thermo Scientific Nicolet 6700 z osłabionym całkowitym odbiciem (ATR) (Thermo Scientific, Stany Zjednoczone). Wykorzystano głowicę Smart Orbit z kryształem diamentu.

#### **4.2.5. Badanie powłok nałożonych na próbki**

Powłoki nanoszono na powierzchnię laminatów oraz – dla celów porównawczych – na powierzchnię stalowego podłoża o znanej chropowatości. Określenie podatności powłoki na pękanie lub odrywanie pod wpływem naprężeń zginających przeprowadzono zgodnie z normą ISO 6860 poprzez zginanie na trzpieniu stożkowym przy użyciu testera ZCO 2410 (Zehntner, Szwajcaria). Wyznaczono też przyczepność żywicznych powłok poprzez wykonanie testu nacięć krzyżowych i odrywanie taśmy, zgodnie z normą ISO 2409 przy użyciu testera nacięć krzyżowych ZCC 2087 (Zehntner, Szwajcaria).



## 5. Degradacja środowiskowa badanych laminatów

Prezentowane badania mają charakter podstawowy. Jednocześnie, zasadniczym kryterium doboru materiałów jak i metod była potencjalna stosowalność przemysłowa, a więc możliwość interpretacji i wykorzystania wyników do celów praktycznych. Wytypowane do badań materiały osnów i wzmocnień są najczęściej wykorzystywaną grupą komponentów w przemyśle kompozytowym. Szacunkowe ich wykorzystanie, według danych literaturowych oraz raportów ze światowej produkcji [278–281] to około 80 - 90% tonażu laminatów ogółem. Należy mieć na uwadze, że surowce wykorzystywane w wielkoskalowej produkcji nie posiadają czystości laboratoryjnej, co może prowadzić do obecności zanieczyszczeń, czy modyfikacji producenta prowadzących do mniejszej powtarzalności, niż ma to miejsce w wyidealizowanych warunkach laboratoryjnych. Rzeczywiste, przemysłowe kryteria kontroli jakości materiałów pozwalają na większe odchylenia wartości oczekiwanych od rzeczywistych wartości uzyskiwanych wyników, np. kontroli jakości surowców na wejściu do procesów produkcyjnych. Nie dotyczy to oczywiście produkcji o wysokich wymogach, jak np. lotnictwo, czy kosmonautyka.

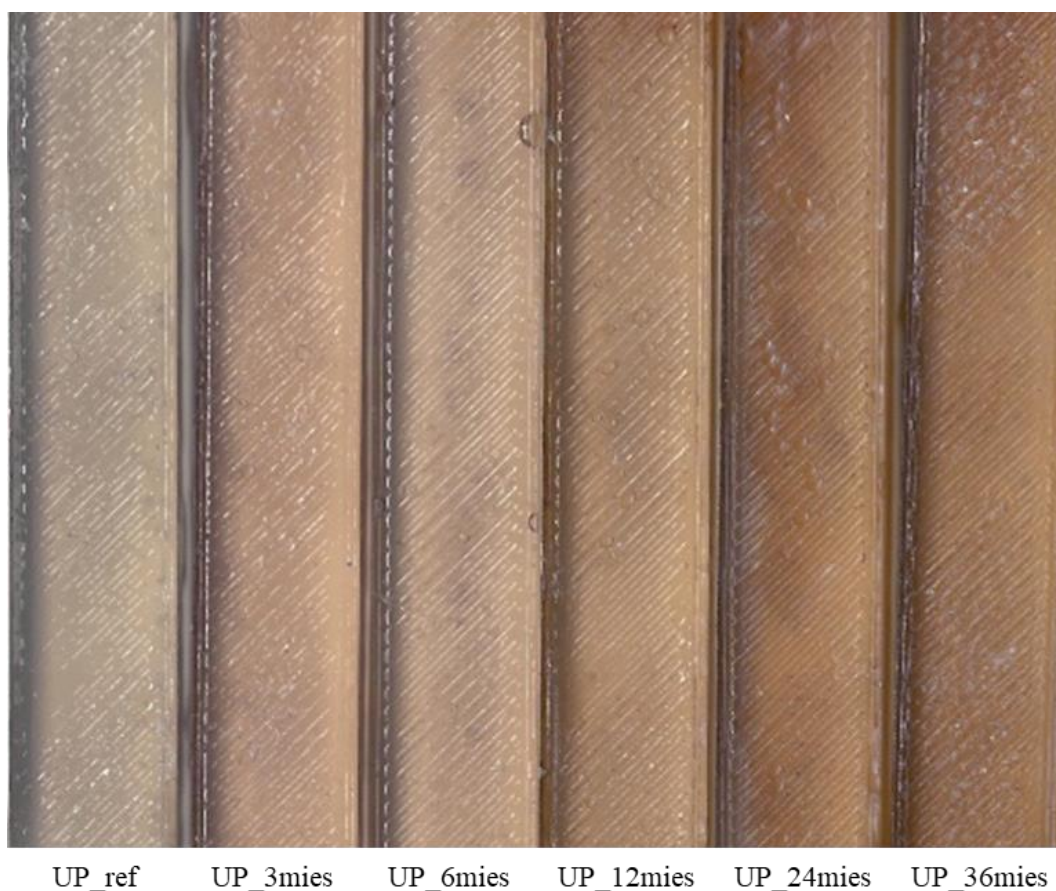
Do badań w środowisku naturalnym przeznaczono laminaty wzmocniane włóknem szklanym na osnowie żywicy epoksydowej oraz na osnowie żywicy poliestrowej. Przygotowano serię laminatów GFRPp i serię próbek czystej żywicy poliestrowej (UP) oraz serię laminatów GFRPe i serię próbek czystej żywicy epoksydowej (EP), które starzono przez 3, 6, 12, 24 i 36 miesięcy. Zestawienie próbek z oznaczeniami przedstawiono w Tabeli 5.1.

**Tabela. 5.1.** Zestawienie próbek laminatów i żywic przeznaczonych do degradacji środowiskowej

Próbka	Osnowa	Wzmocnienie	Próbka	Osnowa	Wzmocnienie
GFRPp_ref	żywica poliestrowa	włókno szklane	GFRPe_ref	żywica epoksydowa	włókno szklane
GFRPp_3mies			GFRPe_3mies		
GFRPp_6mies			GFRPe_6mies		
GFRPp_12mies			GFRPe_12mies		
GFRPp_24mies			GFRPe_24mies		
GFRPp_36mies			GFRPe_36mies		
UP_ref		brak	EP_ref		brak
UP_3mies			EP_3mies		
UP_6mies			EP_6mies		
UP_12mies			EP_12mies		
UP_24mies			EP_24mies		
UP_36mies	EP_36mies				

## 5.1. Degradacja środowiskowa żywic poliestrowych i laminatów o osnowie żywicy poliestrowej

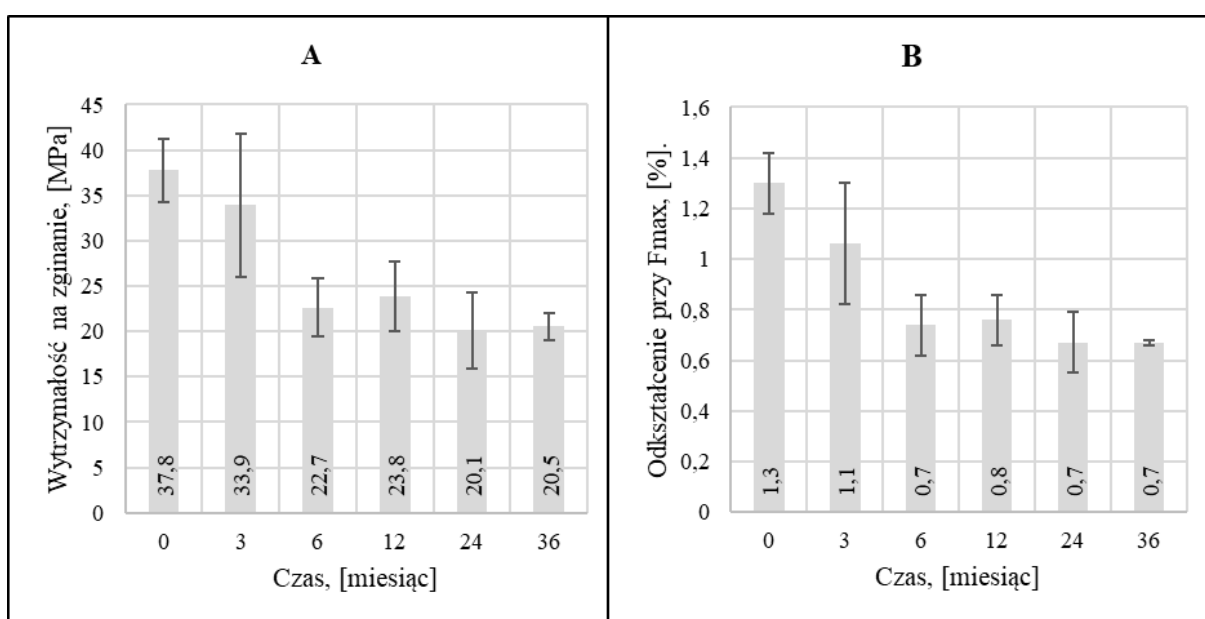
Zmiany w wyglądzie próbek niewzmacnianej żywicy poliestrowej zaprezentowano na Rys. 5.1. Pod wpływem warunków środowiskowych żywica uległa wyraźnym zmianom wyglądu. Z upływem czasu próbki stają się coraz ciemniejsze z brunatnym odcieniem. Żywica traci transparentność i ulega powierzchniowemu matowieniu. Dodatkowa ocena sensoryczna pozwala stwierdzić, że postępująca degradacja próbek prowadzi do ograniczania specyficznego zapachu pochodzącego od wolnego styrenu.



**Rys. 5.1.** Zmiana wyglądu próbek niewzmacnianej żywicy poliestrowej degradowanej w środowisku naturalnym, odpowiednio przez 0, 3, 6, 12, 24, 36 miesięcy. Poprzeczne pręgi widoczne na obrazie to utrwalony wzór powierzchni formy do odlewania belek z żywicy uzyskanej metodą FDM.

Próbki żywicy poliestrowej poddano próbom statycznego zginania. Wyniki prób zaprezentowano na Rys. 5.2. Zmiany wytrzymałości na zginanie są znaczące. Początkowa średnia wytrzymałość na zginanie wynosiła 37,76 MPa, zaś po 36 miesiącach – 20,54 MPa. Oznacza to, że wytrzymałość na zginanie spadła o około 45%. Podobnie zmieniło się odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu ( $F_{max}$ ) w próbie żywicy z 1,3% dla próbki

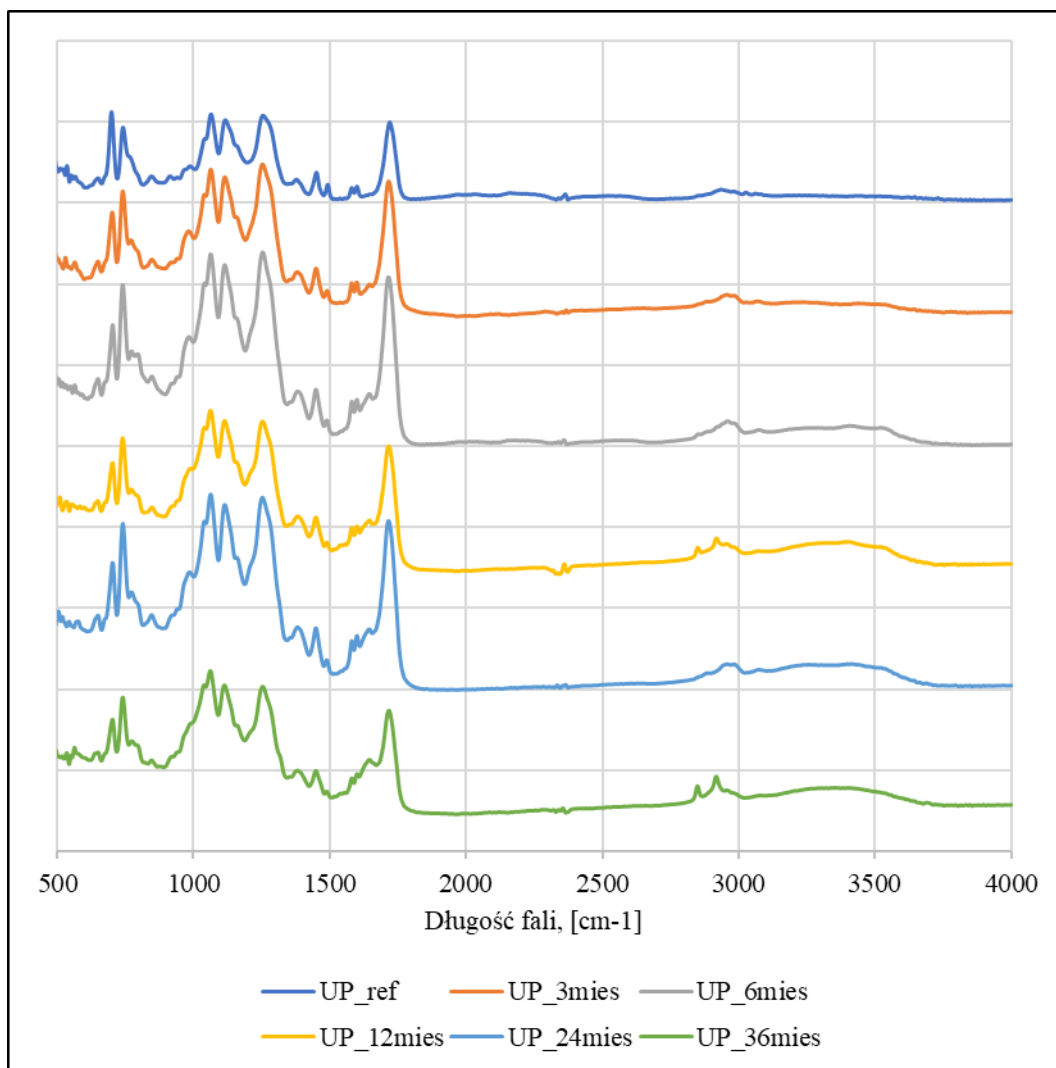
referencyjna do 0,65% dla próbek po 24 i 36 miesiącach (spadek o około 49%). Żywica poliestrowa wskutek oddziaływania środowiska wyraźnie utraciła wytrzymałość mechaniczną. Materiał utracił zdolność do efektywnego przenoszenia obciążeń zginających, stał się mniej elastyczny i bardziej kruchy. Trend zmian wytrzymałości mechanicznej pozwala zauważyć, gwałtowny spadek właściwości do 6 miesiąca, natomiast dalsze starzenie próbek żywicy poliestrowej charakteryzuje się niewielkimi zmianami w granicy błędu pomiarowego. Dodatkowo, próbki żywicy poliestrowej po 3 miesiącu starzenia charakteryzują się dużym rozrzutem wyników, co może wynikać z jednoczesnego zachodzenia procesów degradacji i sieciowania (zwiększającego wytrzymałość) w materiale.



**Rys. 5.2.** Właściwości mechaniczne żywic poliestrowych poddanych degradacji środowiskowej, gdzie A – wytrzymałość na zginanie [MPa], B – odkształcenie przy  $F_{max}$  [%].

Degradacja żywic poliestrowych w środowisku jest złożonym zagadnieniem, gdyż na materiał oddziałuje jednocześnie wiele zmiennych, w tym promieniowanie słoneczne, zmiany temperaturowe, opady atmosferyczne oraz inne czynniki środowiskowe. Wyekstrahowanie poszczególnych składowych i opisanie ich wpływu na przebieg degradacji jest niemożliwe ze względu na nakładające się mechanizmy reakcji, mogące katalizować pewne zmiany w wyniku synergizmu oddziaływania, bądź inhibitować w wyniku antagonistycznych współoddziaływań. W celu opisanie poszczególnych składowych, jak na przykład wpływu promieniowania ultrafioletowego, wymagane jest prowadzenie badań laboratoryjnych w ściśle określonych, doprecyzowanych warunkach, co omówiono w kolejnych Rozdziałach rozprawy.

Degradacja środowiskowa żywicy poliestrowej prowadzi do zmian struktury polimerowej, co skutkuje zmianami właściwości fizykochemicznych materiału np. obserwowaną zmianą wyglądu i zmianą wytrzymałości. Tworzywa polimerowe różnią się między sobą strukturą chemiczną, która determinuje ich właściwości. W celu opisanie zmian struktury chemicznej żywicy poliestrowej w środowisku naturalnym wykonano analizę FTIR, której wyniki przedstawiono na Rys. 5.3.



**Rys. 5.3.** Widma FTIR dla niewzmocnionej żywicy poliestrowej degradowanej w środowisku naturalnym, odpowiednio przez 0, 3, 6, 12, 24, 36 miesięcy.

W widmach FTIR żywicy ortoftalowej widoczne są liczne piki, które opisano w Tabeli 5.2.

**Tabela 5.2.** Opis charakterystycznych pików na widmach FTIR usieciowanej żywicy poliestrowej (źródło: [282]).

Pik (cm <sup>-1</sup> )	Opis
600	Pasmo absorpcyjne odpowiadające drganiom pierścieni aromatycznych
670	Pasmo absorpcyjne meta-podstawionego pierścienia aromatycznego (pochodna kwasu izoftalowego)
700	Pasmo odpowiadające drganiom pierścienia aromatycznego styrenu (monomer)
730–743	Pasmo absorpcyjne orto-podstawionego pierścienia aromatycznego (pochodna kwasu ftalowego)
777	Pasmo odpowiadające drganiom pierścieni aromatycznych polistyrenu (polimer)
812	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań w cząsteczce akrylanu
843	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań glikolu propylenowego
870	Pasmo absorpcyjne para-podstawionego pierścienia aromatycznego (pochodna kwasu tereftalowego)
911	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań nieprzereagowanego styrenu
960–970	Pasmo absorpcji charakterystyczne dla <i>trans</i> -alkenów
1020	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań wiązań w cząsteczce styrenu
1040	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań glikolu propylenowego
1075	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań estru kwasu tereftalowego
1125	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań w cząsteczce akrylanu
1230–1330	Nakładające się na siebie pasma absorpcji pochodzące od akrylanu, estrów i bezwodników kwasów aromatycznych
1354	Drganie wiązania C=C pochodzące od spolimeryzowanego kwasu maleinowego
1379	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań glikolu propylenowego
1452	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań wiązań w cząsteczce styrenu
1495	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań nieprzereagowanego styrenu
1490–1520	Pasmo absorpcyjne orto-podstawionego pierścienia aromatycznego
1545	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań wiązań w cząsteczce styrenu
1580	Pasmo odpowiadające drganiom pierścienia aromatycznego styrenu
1601	Pasmo odpowiadające drganiom pierścienia aromatycznego styrenu
1632	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań wiązań w cząsteczce styrenu
1647	Pasmo odpowiadające drganiom wiązań C=C w kwasie maleinowym
1700–1800	Nakładające się na siebie pasma absorpcji odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C=O w akrylanach i cyklicznych bezwodnikach
1950	Pasmo absorpcji odpowiadające drganiom grupy winylowej w cząsteczce styrenu
2300	Pasmo absorpcji pochodzące od drgań wiązań w cząsteczce styrenu
2970	Pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym grup –CH <sub>2</sub> – i –CH <sub>3</sub> w cząsteczce glikolu propylenowego
3000	Pasmo absorpcyjne orto-podstawionego pierścienia aromatycznego
3030–3094	Pasmo odpowiadające drganiom wiązań C–H w cząsteczce styrenu
3400–3600	Drgania rozciągające wiązań O–H pochodzące od nieprzereagowanego glikolu propylenowego

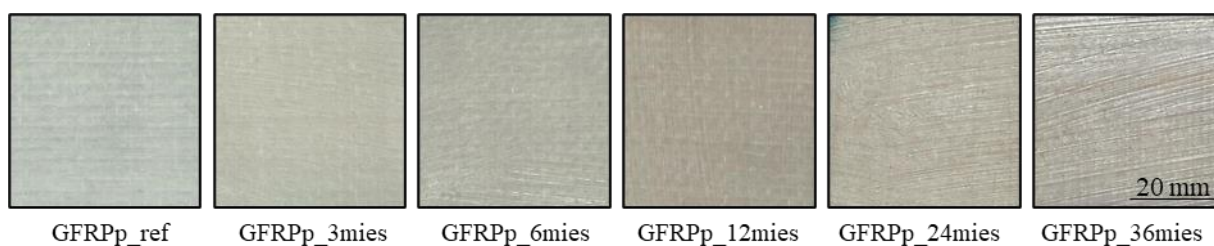
W obserwowanych widmach FTIR widoczne są cztery charakterystyczne pasma:

- $741\text{ cm}^{-1}$  – drgania wiązań C-H w pozycjach 1,3 w pierścieniu aromatycznym,
- $1064\text{ cm}^{-1}$  – drgania wiązania C(=O)-O-C,
- $1259\text{ cm}^{-1}$  – C(=O)-O-C, drgania wiązania estrowego,
- $1721\text{ cm}^{-1}$  – drgania rozciągające grupy C=O pochodzącej od estru.

Struktura chemiczna usieciowanej żywicy poliestrowej składa się z czterech jednostek strukturalnych: pochodzących od glikolu propylenowego (1,2-propanodiolu), kwasu maleinowego, kwasu ortoftalowego i styrenu. Względna zawartość każdej z wymienionych jednostek strukturalnych zmienia się w czasie degradacji – pierwszych trzech wskutek hydrolizy, styrenu w efekcie wystąpienia dodatkowego sieciowania, jednocześnie zawartość wszystkich wymienionych – w wyniku zajścia degradacji. W wyniku hydrolizy grupa estrowa ulega przekształceniu w grupę karboksylową, a reakcja ta przebiega z wytworzeniem związków zawierających grupy hydroksylowe. Analiza uzyskanych widm FTIR pozwala zauważyć, że w czasie degradacji środowiskowej dochodzi do obniżenia zawartości styrenu, co jest szczególnie widoczne w pasmach o długości  $911\text{ cm}^{-1}$ ,  $1495\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1601\text{ cm}^{-1}$ . Spadek zawartości styrenu w strukturze żywicy może wynikać z dodatkowych procesów sieciowania, odparowania, bądź samorzutnego rozkładu styrenu. Zaobserwowano wzrost zawartości kwasu maleinowego (pasma o długości  $1647\text{ cm}^{-1}$ ), co wynika z zachodzącej w żywicy reakcji hydrolizy grupy (C(=O)-O-C) prowadzącej do rozpadu na bezwodnik maleinowy, który wchodząc w reakcję z wodą prowadzi do powstania kwasu maleinowego. Dodatkowo w paśmie o długości  $2970\text{ cm}^{-1}$  zaobserwowano wzrost intensywności pochodzący od glikolu propylenowego, który powstaje, podobnie jak wspomniany kwas maleinowy, w wyniku rozpadu grupy (C(=O)-O-C) w czasie hydrolizy polimeru. Zarówno bezwodnik maleinowy jak i glikol propylenowy, a także bezwodnik ftalowy i inne substancje biorą udział w syntezie nienasyconych żywic poliestrowych i po usieciowaniu są związane w strukturze polimeru. Reakcje hydrolizy i inne reakcje zachodzące w czasie degradacji środowiskowej prowadzą do rozpadu wiązań, co skutkuje uwolnieniem substratów. Zaobserwowano to na otrzymanych widmach FTIR.

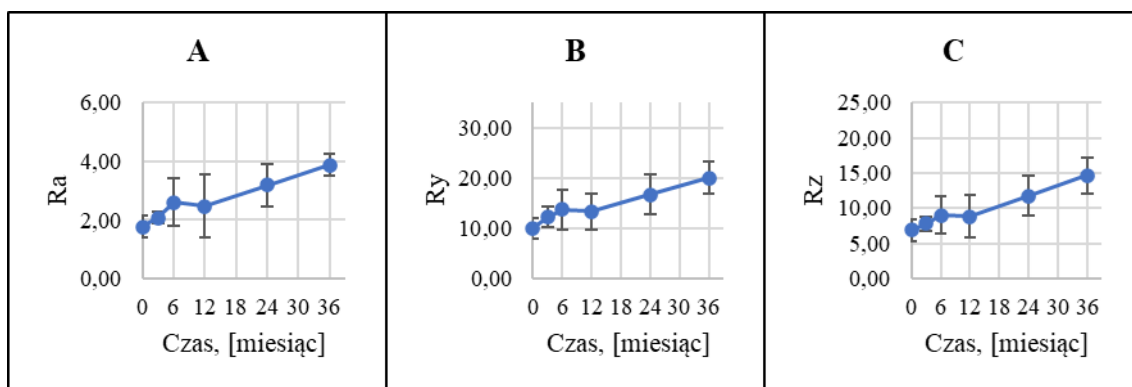
Zmiany zachodzące w niewzmacnianych żywicach poliestrowych mogą różnić się od zmian obserwowanych w laminatach o osnowie żywicy poliestrowej ze względu na obecność materiału wzmocnienia w strukturze. Na Rys. 5.3 przedstawiono zmiany wyglądu laminatów GFRPp w czasie degradacji środowiskowej. Zmiany kolorystyczne laminatów są mniej

wyraźne niż zmiany obserwowane w niewzmocnionych żywicach poliestrowych, co wynika z efektu rozpraszania światła przez włókna szklane położone pod cienką warstwą osnowy. Laminaty stają się ciemniejsze, zachodzi matowienie powierzchni, a także dochodzi do częściowego odsłonięcia i wyeksponowania włókien wzmacniających wskutek ubytku żywicy na powierzchni kompozytu. Ocena organoleptyczna laminatów GFRPp pozwala, podobnie jak w przypadku żywic poliestrowych, stwierdzić zanikający zapach styrenu w czasie degradacji środowiskowej.



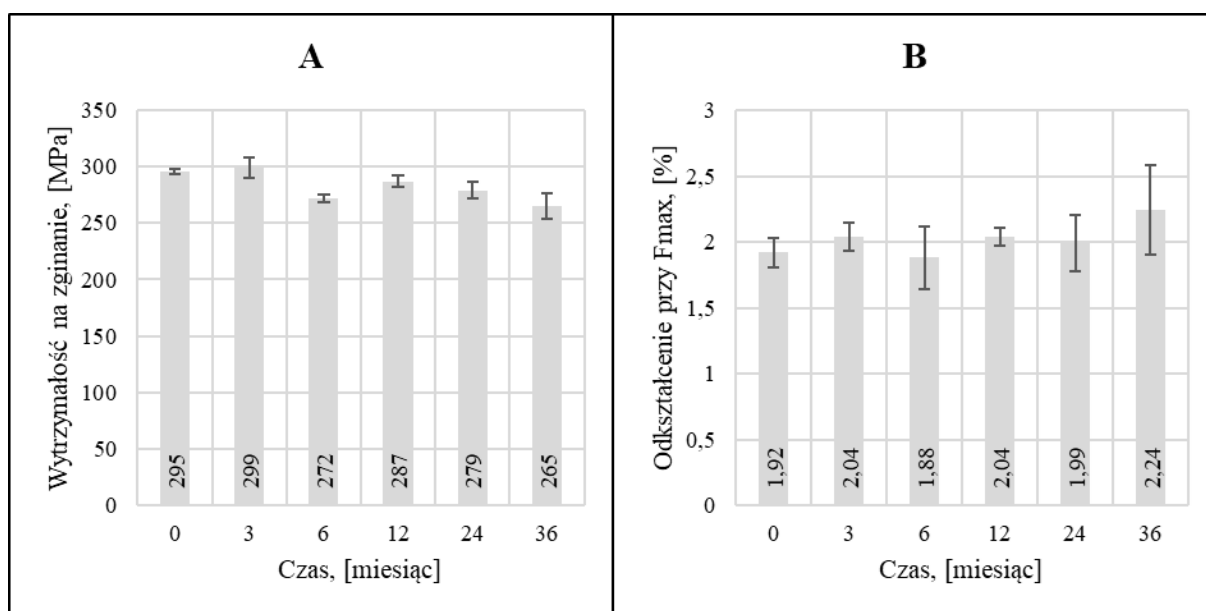
**Rys. 5.3.** Zmiana wyglądu laminatów o osnowie żywicy poliestrowej wzmocnionych włóknem szklanym degradowanych w środowisku, odpowiednio przez 0, 3, 6, 12, 24, 36 miesięcy.

Zmiany powierzchniowe zarejestrowano z wykorzystaniem profilometrii stykowej. W wyniku badań wyznaczono parametry chropowatości  $R_a$ ,  $R_y$ ,  $R_z$ . Zmiany chropowatości przedstawiono na Rys. 5.4. Chropowatość powierzchni wzrasta wskutek pęknięcia i łuszczenia się żywicy, a także częściowych ubytków, postępujących w czasie degradacji środowiskowej. Parametry  $R_a$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  wzrosły o 100% po 36 miesiącach testu. Wzrost chropowatości jest wprost proporcjonalny do czasu testu. Po 12 miesiącach włókna szklane są wyczuwalne w dotyku, zaś udział odsłoniętych włókien wzrasta w czasie.



**Rys. 5.4.** Zmiany chropowatości powierzchni laminatów GFRPp w czasie degradacji środowiskowej. A- zmiana parametru  $R_a$ , B- zmiana parametru  $R_y$ , C- zmiana parametru  $R_z$

Na Rys. 5.5. zaprezentowano zmiany wytrzymałości na zginanie i odkształcenia przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu laminatów GFRPp. Zmiany wytrzymałości laminatów są znacząco mniejsze niż w przypadku niewzmocnionych żywic poliestrowych. Oddziaływanie środowiska przez 36 miesięcy prowadzi do spadku wytrzymałości na zginanie o około 10% z 295 MPa do 265 MPa. Zwiększa się natomiast średnie odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu, po 36 miesiącach odkształcalność laminatu wzrasta o około 15%. Wzrost odkształcenia laminatu, przy jednoczesnym spadku odkształcenia niewzmocnionej żywicy starzonej w tych samych warunkach, wynika z faktu iż degradacja środowiskowa prowadzi do uszkodzenia polimerowej osnowy, a włókna szklane wykazują stabilność. W wyniku degradacji środowiskowej dochodzi do uszkodzenia granicy międzyfazowej. Częściowa utrata adhezji osnowy i włókien prowadzi do zwiększonej mobilności włókien wzmacniających w materiale osnowy, co objawia się wzrostem maksymalnych odkształceń laminatu. Podobne spostrzeżenia na temat zmian wytrzymałości mechanicznej kompozytów GFRP opisała Călin i inni w publikacji poświęconej zbadaniu wpływu warunków środowiskowych na właściwości mechaniczne i cieplne kompozytowych rur [283]. W pracy badawczej Mouallif i inni potwierdzili spadek wytrzymałości na zginanie i zmiany odkształcenia kompozytu GFRP w wyniku utraty spójności międzyfazowej pod wpływem degradacji środowiskowej [284].



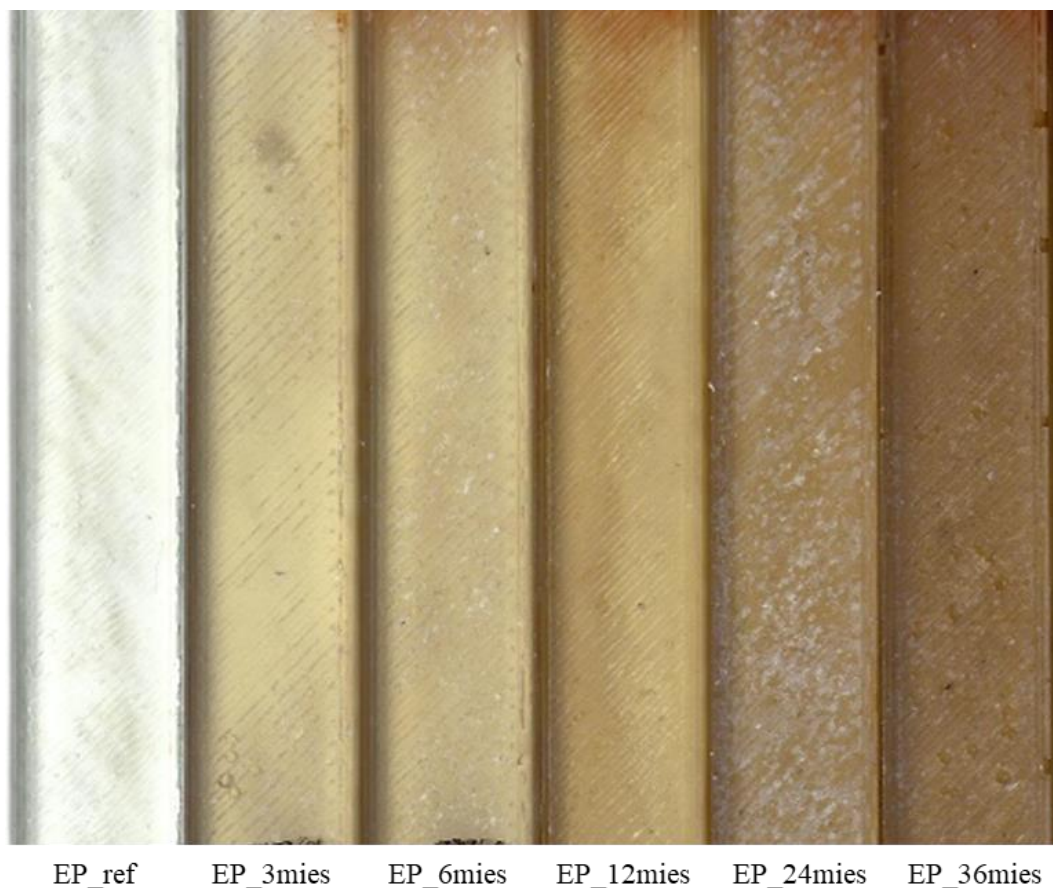
**Rys. 5.5.** Właściwości mechaniczne laminatów GFRPp poddanych degradacji środowiskowej, gdzie A – wytrzymałość na zginanie [MPa], B – odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu [%].



Obserwowane zmiany właściwości mechanicznych żywic poliestrowych i laminatów na osnowie żywic poliestrowych pozwalają zauważyć, że degradacja środowiskowa prowadzi do gwałtownego spadku wytrzymałości mechanicznej niewzmocnionej żywicy, natomiast w laminatach spadek wytrzymałości mechanicznej jest znacząco mniejszy, gdyż obciążenia zginające są ciągle wystarczająco efektywnie przenoszone na włókna wzmacniające, które nie ulegają znaczącym zmianom w wyniku oddziaływania czynników środowiskowych. Dla większości zastosowań inżynierskich spadek wytrzymałości na zginanie o około 10% nie stanowi czynnika uniemożliwiającego eksploatację, gdyż nie występuje ryzyko nagłej, skokowej zmiany właściwości prowadzącej do poważnych uszkodzeń. W laminatach GFRP degradacja środowiskowa prowadzi do częściowej utraty spójności w obszarze granicy międzyfazowej, co wpływa na zwiększenie mobilności włókien w polimerowej osnowie, obserwowane jako wzrost odkształceń przy maksymalnym obciążeniu materiału.

## **5.2. Degradacja środowiskowa żywicy epoksydowej i laminatów o osnowie żywicy epoksydowej**

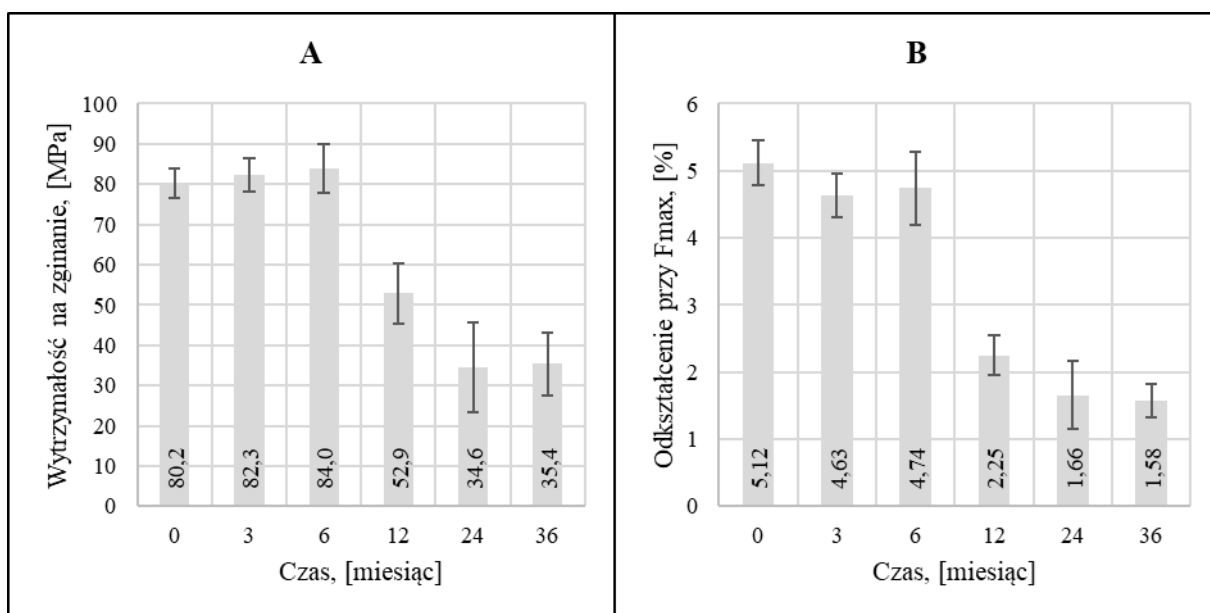
Zmiany wyglądu próbek niewzmocnionej żywicy epoksydowej zaprezentowano na Rys. 5.6. Początkowo bezbarwna żywica epoksydowa charakteryzuje się transparentnością, połyskliwością i brakiem wad powierzchniowych. Obserwowane zmiany wyglądu próbek w czasie degradacji środowiskowej są wyraźne. Próbki ulegają znacznemu pociemnieniu, tracą transparentność i połyskliwość, stają się matowe. Zachodzi kredowanie powierzchni.



**Rys. 5.6.** Zmiana wyglądu próbek niewzmocnionej żywicy epoksydowej degradowanej w środowisku naturalnym, odpowiednio przez 0, 3, 6, 12, 24, 36 miesięcy.

Zmiany wytrzymałości na zginanie oraz zmiany odkształcenia przy maksymalnym obciążeniu w próbie wyznaczonego przy zginaniu zaprezentowano na Rys. 5.7. Wytrzymałość na zginanie niewzmocnionej żywicy epoksydowej w pierwszych 6 miesiącach degradacji środowiskowej wykazuje brak znaczących zmian średnich wartości, rośnie natomiast rozrzut wyników i nieznacznie maleje odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu materiału. Skokowa zmiana właściwości następuje pomiędzy 6 a 12 miesiącem starzenia. Wówczas wytrzymałość na zginanie spada z około 80 MPa do około 50 MPa (spadek o 35%). Podobny, nagły skokowy spadek obserwowany jest dla odkształcenia przy maksymalnym obciążeniu materiału, gdzie dochodzi do spadku z około 5% do około 2,25 %, co oznacza ponad 50% spadek wartości pomiędzy 6 a 12 miesiącem. Trend spadkowy obserwowany jest do 24 miesiąca, gdzie wytrzymałość na zginanie osiąga wartość średnią około 35 MPa, zaś odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu 1,66%. Pomiedzy 24 a 36 miesiącem nie dochodzi do znaczących zmian wytrzymałości, a wartość wytrzymałości na zginanie i odkształcenia przy maksymalnym obciążeniu wyznaczonego przy zginaniu stabilizują się. Wytrzymałość na zginanie po 36 miesiącach spada z 80 MPa do około 35 MPa, co oznacza

zmianę o ponad 55%, natomiast odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu po 36 miesiącach spada z 5,12 % do 1,58%, co oznacza zmianę o 70%.



**Rys. 5.7.** Właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej poddanej naturalnej degradacji środowiskowej, gdzie A – wytrzymałość na zginanie [MPa], B – odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu [%].

Zmiany struktury chemicznej zachodzące w czasie degradacji środowiskowej żywic epoksydowych analizowano metodą spektroskopii FTIR. Zarejestrowane widma FTIR przedstawiono na Rys. 5.8. W widmach FTIR żywicy epoksydowej produkowanej na bazie bisfenolu A sieciowanej aminami cykloalifatycznymi widoczne są charakterystyczne piki, których lista znajduje się w Tabeli 5.3. Wzorując się na nich przeanalizowano uzyskany sygnał.

**Tabela 5.3.** Opis charakterystycznych pików na widmach FTIR usieciowanej żywicy epoksydowej.

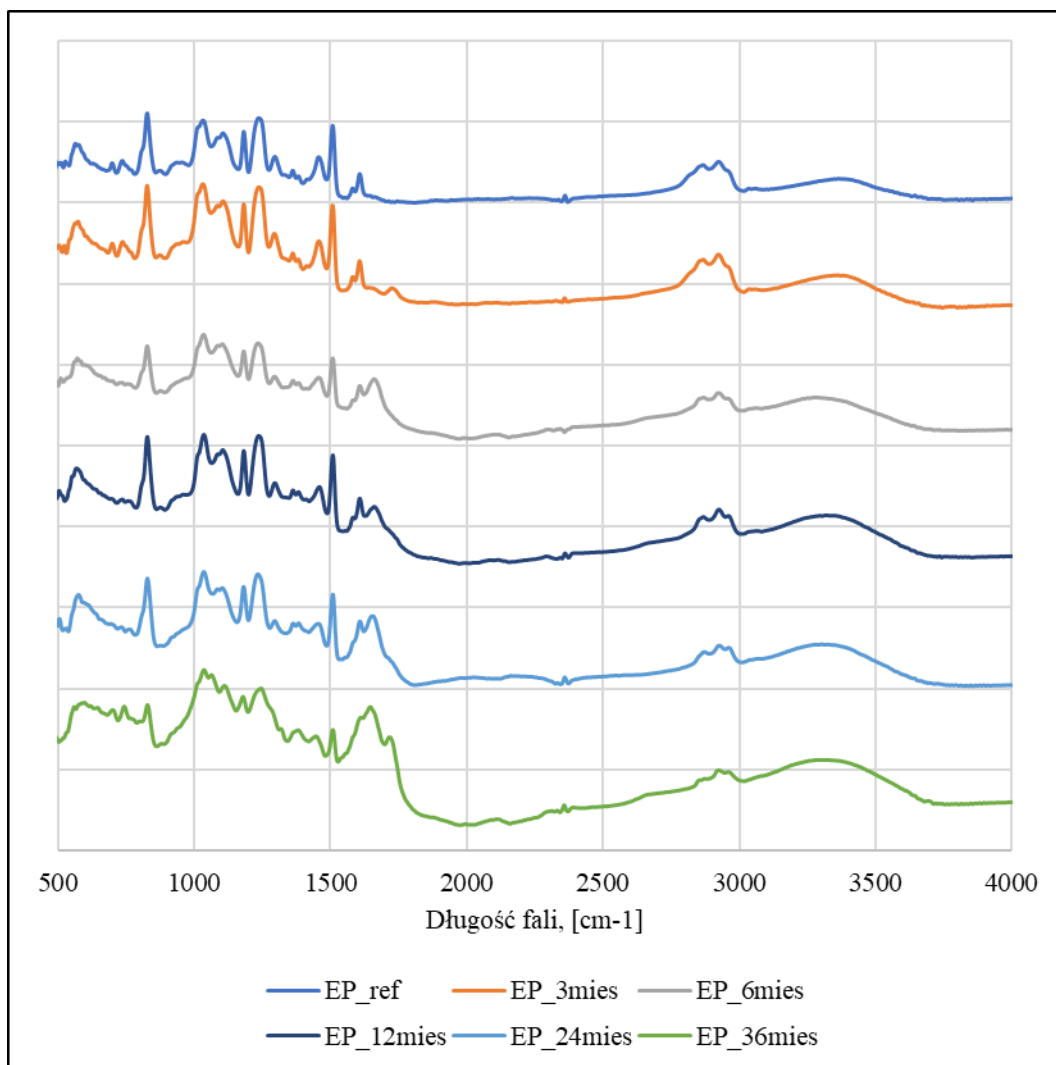
Pik (cm <sup>-1</sup> )	Opis	Źródło
556 (s)	Drgania deformacyjne pierścienia aromatycznego	[285]
700 (m)	Drgania wachlarzowe wiązań N–H w grupie aminowej	[285]
826 (vs)	Drgania deformacyjne poza płaszczyzną wiązań C <sub>Ar</sub> –H	[285,286]
914 (m)	Antysymetryczne drgania deformacyjne pierścienia epoksydowego	[285]
1034 (vs)	Drgania rozciągające wiązań C–O w eterach aromatycznych	[285,287]
1105 (s)	Drgania rozciągające wiązań C–O w eterach alifatycznych	[285]
1181 (vs)	Drgania deformacyjne wiązań CCH pierścienia aromatycznego, ewentualnie drgania wiązań CH <sub>3</sub> –C w grupie izopropylidenu.	[285,287,288]
1233 (vs)	Drgania rozciągające wiązań C–N w aminie aromatycznej	[285]

1296 (w)	Drgania rozciągające wiązań C–N w aminie aromatycznej	[285]
1362 (w)	Symetryczne drgania deformacyjne grupy –CH <sub>3</sub>	[285]
1383 (w)	Symetryczne drgania deformacyjne grupy –CH <sub>3</sub>	[285]
1412 (w)	Drgania pierścienia aromatycznego	[285]
1456 (m)	Antysymetryczne drgania deformacyjne grupy –CH <sub>3</sub> i drgania deformacyjne grupy –CH <sub>2</sub> –	[285]
1508 (vs)	Drgania pierścienia aromatycznego, ewentualnie drgania nożycowe grupy –CH <sub>2</sub> – znajdującej się w pozycji $\alpha$ od eterowego atomu tlenu	[285,288]
1581 (m)	Drgania szkieletowe C=C w płaszczyźnie pierścienia	[288]
1609 (s)	Drgania szkieletowe C=C w płaszczyźnie pierścienia	[285]
1676	Drgania rozciągające grupy karbonylowej pochodzącej od sprzężonych ketonów, w tym od chinonów i semichinonów	[285]
1685	Drgania rozciągające grupy karbonylowej pochodzącej od acetofenonu	[287]
1721	Drgania rozciągające grupy karbonylowej pochodzącej od aldehydów, sprzężonych estrów lub ketonów alkilowych	[285]
1739	Drgania rozciągające grupy karbonylowej pochodzącej od pochodnych mrówczanu fenylu	[287]
1888 (vw)	Pasma kombinacyjne typowe dla para podstawionych pochodnych benzenu	[285]
2868 (m)	Symetryczne drgania rozciągające grup –CH <sub>2</sub> – i –CH <sub>3</sub>	[285]
2924 (m)	Antysymetryczne drgania rozciągające grup –CH <sub>2</sub> –	[285]
2963 (m)	Antysymetryczne drgania rozciągające grup –CH <sub>3</sub>	[285]
3376 (w)	Drgania rozciągające wiązań O–H i N–H	[285]

Legenda oznaczeń intensywności: (vw) – bardzo słabe, (w) – słabe, (m) – średnie, (s) – silne, (vs) – bardzo silne.

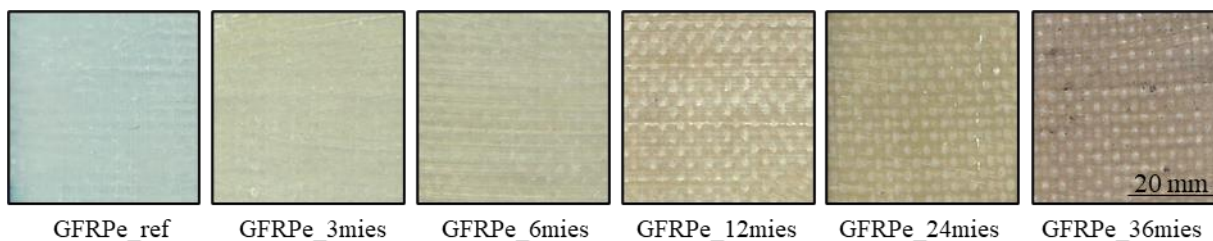
W strukturze analizowanych żywic epoksydowych wyróżnić można charakterystyczne wiązania pojedyncze CC i CH, wiązania w pierścieniu benzenowym z podstawnikami w pozycji *para*, wiązanie eterowe typu C<sub>Ar</sub>–O–C, grupę hydroksylową i wiązanie aminowe C–N. Analiza uzyskanych widm FTIR pozwala zauważyć, że w czasie degradacji środowiskowej żywicy epoksydowej dochodzi do zmniejszenia intensywności pasma absorpcyjnego przy 826 cm<sup>-1</sup>, odpowiadającego drganiom deformacyjnym wiązań CH poza płaszczyznę pierścienia benzenowego, który w przypadku analizowanych żywic epoksydowych stanowi tzw. grupę chromoforową. Znaczący spadek intensywności pasma obserwuje się również przy 1181 cm<sup>-1</sup>, co wynika z rozpadu wiązań C–CH<sub>3</sub> w grupie izopropylidenowej. Obserwowany zanik grup metylowych grupy izopropylidenowej (DGEBA), według źródeł literaturowych, obserwowany jest często jako skutek zachodzącej fotooksydacji polimeru [287,289]. Dodatkowo pasmo absorpcyjne przy 1181cm<sup>-1</sup> może pochodzić od drgań wiązań C–H w płaszczyźnie pierścienia aromatycznego [290], co w połączeniu z informacją o rozpadzie wiązań C<sub>Ar</sub>–H (pasma przy 831 cm<sup>-1</sup>) może świadczyć o rozpadzie pierścieni benzenowych. Degradacja środowiskowa

proceeds also to a decrease in the intensity of bands originating from stretching vibrations of the C–N group in aromatic amines (absorption bands at  $1233\text{ cm}^{-1}$  and  $1296\text{ cm}^{-1}$ ). The decrease in the intensity of bands corresponding to vibrations of C–N bonds in aromatic amines is characteristic for photodegradation processes, where the cleavage of the C–N bond leads to the formation of carbonyl groups, including characteristic groups for quinones [285,291]. Additionally, in the range  $1060\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  and in the case of bands observed at  $1508$  and  $1609\text{ cm}^{-1}$ , signals corresponding to vibrations of aromatic rings [287,291]. The decrease in the intensity of these bands can therefore indicate the breakdown of benzene rings, which is confirmed by observations described earlier for bands at  $831$  and  $1181\text{ cm}^{-1}$ . During degradation, a decrease in the intensity of the band at  $1456\text{ cm}^{-1}$  originating from asymmetric stretching vibrations of the methyl group  $-\text{CH}_3$  and aliphatic chain  $-\text{CH}_2-$  is observed. In the FTIR spectrum, a new band at  $1676\text{ cm}^{-1}$  appears and increases, originating from the formation of quinones and semiquinones, which are products of the reaction of the cleavage of  $\text{CH}_3\text{--C}$  in the isopropylidene group. The appearance of bands confirms the occurrence of the reaction of the cleavage of  $\text{CH}_3\text{--C}$  as a result of the oxidation of the isopropylidene group, and also the observed cleavage of the aliphatic C–N bond. FTIR spectra allow us to note that the intensity of bands in the region  $1720\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ , which confirm the cleavage of  $\text{CH}_3\text{--C}$  in the isopropylidene group leading to the formation of benzyl-methyl ketone and the cleavage of the C–N bond leading to the formation of carbonyl groups [285–287,291]. During degradation, the intensity of bands at  $2868$ ,  $2924$ , and  $2963\text{ cm}^{-1}$  originating from stretching vibrations of  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_2$  groups decreases.



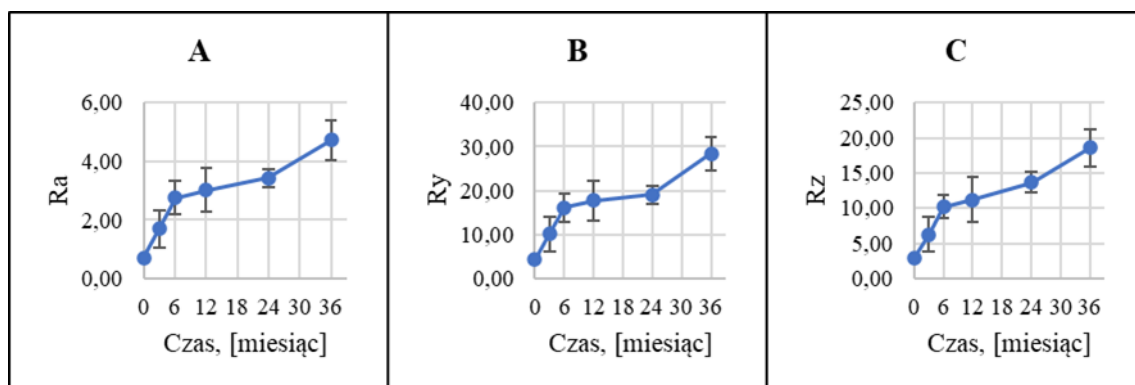
**Rys. 5.8.** Widma FTIR dla niewzmocnionych żywic epoksydowych degradowanych w środowisku, odpowiednio przez 0, 3, 6, 12, 24, 36 miesięcy.

Na Rys. 5.9. zaprezentowano zmianę wyglądu laminatów o osnowie żywicy epoksydowej. Zmiana wyglądu jest wyraźna, laminat w czasie degradacji środowiskowej ciemnieje zmieniając barwę z jasno zielonej, przez odcienie zieleni po barwę brązową po 36 miesiącach. Powierzchnia ulega zmatowieniu. Pojawiają się ubytki żywicy w wyniku intensywnego pęknięcia. Dochodzi do odsłonięcia włókien wzmacniających, które w ocenie organoleptycznej są wyczuwalne w dotyku po 12 miesiącach. Wydłużanie czasu ekspozycji powoduje dalsze odsłanianie włókien, które mogą wbijać się w skórę i prowadzić do podrażnień i urazów. Użytkowanie laminatu po 36 miesiącu degradacji środowiskowej jest niebezpieczne i może prowadzić do nieprzewidywanych zdarzeń skutkujących utratą zdrowia użytkowników.



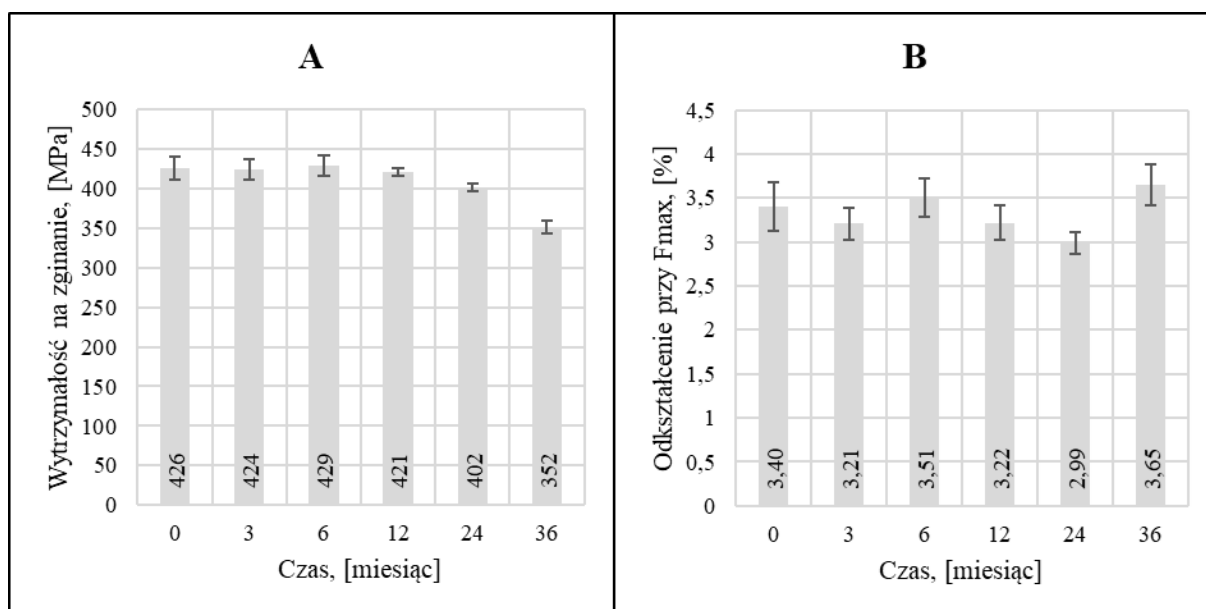
**Rys. 5.9.** Zmiana wyglądu laminatów o osnowie żywicy epoksydowej wzmocnionych włóknem szklanym degradowanych w środowisku naturalnym, odpowiednio przez 0, 3, 6, 12, 24, 36 miesięcy.

Zmiany powierzchniowe są znaczące, co potwierdzono wynikami pomiarów chropowatości. Zmianę parametrów  $R_a$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  przedstawiono na Rys. 5.10. Chropowatość wzrasta w czasie degradacji środowiskowej. Najbardziej intensywny wzrost chropowatości obserwuje się do 6 miesięcy, gdzie następuje blisko 4-krotny wzrost względem próbki referencyjnej, w kolejnych miesiącach szybkość zmian zmniejsza się. Po 36 miesiącach obserwuje się prawie 7-krotny wzrost chropowatości względem próbki referencyjnej. Podobne obserwacje wzrostu chropowatości opisał Heinrich i inni, którzy starzyli kompozyty GFRP w Kanadzie przez 270 dni, co doprowadziło do wzrostu chropowatości [292]. W pracy badawczej Nezafatkah opisał wzrost chropowatości na powierzchni laminatów GFRP starzonych w środowisku przez 360 dni w Kanadzie. Dodatkowo, stwierdził, że wzmocnienie w postaci maty przyczynia się do większych zmian powierzchniowych niż wzmocnienie w postaci tkaniny, co doprowadziło do spekulatywnego wniosku, że im wyższa zawartość włókien wzmacniających w strukturze laminatu, tym lepsza jest jego odporność na promieniowanie ultrafioletowe [293].



**Rys. 5.10.** Zmiany chropowatości powierzchni laminatów GFRPe w czasie degradacji środowiskowej.  
A- zmiana parametru  $R_a$ , B- zmiana parametru  $R_y$ , C- zmiana parametru  $R_z$

Laminaty GFRPe poddane degradacji środowiskowej ulegają zmianom wytrzymałości, co pokazano na Rys. 5.11. Wytrzymałość na zginanie laminatu GFRP o osnowie żywicy epoksydowej wynosi około 425 MPa. W pierwszych 6 miesiącach testu wytrzymałość nie ulega zmianie. Pierwsze zmiany wytrzymałości na zginanie następują po 12 miesiącach starzenia, choć nadal leżą w granicy statycznego błędu pomiarowego. Dopiero spadek wytrzymałości obserwowany po 24 miesiącach pozwala jednoznacznie stwierdzić negatywny wpływ środowiska na wytrzymałość laminatu, gdyż wytrzymałość na zginanie spada do około 400 MPa, co oznacza zmianę o 5 % względem próbki referencyjnej. Kolejne miesiące ekspozycji powodują dalszy spadek wytrzymałości na zginanie, gdzie po 36 miesiącach degradacji środowiskowej obserwuje się spadek do około 350 MPa. Różnica pomiędzy laminatem referencyjnym, a laminatem starzonym przez 36 miesięcy wynosi 74,15 MPa, co przekłada się na zmianę o ponad 17%. Odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu charakteryzuje się zmianami, które statycznie nie różnią się między sobą w sposób istotny, a odchylenia wyników mieszczą się w granicy błędu pomiarowego. Nie dochodzi więc do sytuacji, obserwowanej w przypadku laminatów GFRPp, gdzie uszkodzenia granicy międzyfazowej doprowadziły do zwiększonej mobilności włókien wzmacniających w osnowie, co może świadczyć o tym, że zastosowana żywica epoksydowa zapewnia lepszą odporność na degradację środowiskową obszarów międzyfazowych.



**Rys. 5.11.** Właściwości mechaniczne laminatów GFRPe poddanych degradacji środowiskowej, gdzie A – wytrzymałość na zginanie [MPa], B – odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu [%].



Zmiany obserwowane w niewzmocnionych żywicach epoksydowych oraz laminatach GFRP o osnowie żywicy epoksydowej pozwalają stwierdzić, że niewzmocnione żywice pod wpływem warunków środowiskowych ulegają znaczącym zmianom, gdzie wytrzymałość na zginanie zmniejsza się o 55%, a odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu zmniejsza się o 70%. Spadek wytrzymałości żywic epoksydowych związany jest przede wszystkim z rozpadem aromatycznych pierścieni benzenowych oraz oksydacji grupy izopropylidenowej. Największe zmiany strukturalne żywicy epoksydowej następują pomiędzy 6 a 12 miesiącem ekspozycji, kiedy dochodzi do nagłej, skokowej zmiany wytrzymałości na zginanie i zmniejszenia odkształceń przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu. Zarówno niewzmocnione żywice, jak i laminaty o osnowie żywic epoksydowych doznają dużych zmian powierzchniowych manifestowanych zmianą transparentności, matowieniem oraz zmianą koloru. Materiały w czasie degradacji środowiskowej zmieniają barwę z jasnozielonej (niemalże bezbarwnej) do ciemno brązowej, co wynika z tworzenia się grup chinonowych i semichinonowych odpowiedzialnych za zabarwienie tworzyw polimerowych w czasie fotodegradacji. Laminaty doznają dużych zmian powierzchniowych w czasie degradacji środowiskowej. Dochodzi od odsłonięcia i wyeksponowania włókien wzmacniających na powierzchni, które przy zetknięciu mogą prowadzić do urazów ciała, generować mikrowłókna oraz akcelerować dalsze procesy degradacji np. absorpcji wilgoci w głąb struktury kompozytu. Dalsze użytkowanie laminatu jest więc niezalecane, choć wytrzymałość jest potencjalnie wysoka. Wytrzymałość na zginanie laminatów w czasie degradacji środowiskowej zmniejsza się o około 17% po trzech latach starzenia. Odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu nie ulega znaczącym zmianom, co oznacza, że kompozyt nadal skutecznie przenosi obciążenia zewnętrzne, a obszar granicy międzyfazowej zachowuje ciągłość i dobre właściwości.

### **5.3. Podsumowanie**

W badaniach środowiskowych prowadzonych przez 36 miesięcy wykorzystano najczęściej stosowane w praktyce przemysłowej materiały osnowy – nienasyconą żywicę poliestrową oraz żywicę epoksydową. Wykorzystano wzmocnienie w postaci tkaniny z włókna szklanego.

Żywica poliestrowa pod wpływem warunków środowiskowych zmienia kolor z zielonego na jasno brunatny, obserwuje się matowienie powierzchni i utratę charakterystycznego zapachu styrenu. Wytrzymałość na zginanie zmniejsza się gwałtownie o

45% pomiędzy 3 a 6 miesiącem degradacji środowiskowej, jednocześnie dochodzi do proporcjonalnego zmniejszenia odkształceń przy maksymalnym obciążeniu w próbie zginania o 49%. W kolejnych miesiącach zmiana wytrzymałości mechanicznej jest mniejsza. Obserwowana stabilizacja może wynikać z matowienia powierzchniowego, które prowadzi do ekranizacji promieniowania UV i/lub dosięciowywania polimeru w wyniku reakcji wolnorodnikowych. Obniżenie wytrzymałości żywicy poliestrowej wynika z rozpadu wiązań, głównie w grupach estrowych, pod wpływem czynników środowiskowych.

Laminaty o osnowie żywic poliestrowych, podobnie jak niewzmocnione żywice, doznają zmian powierzchniowych manifestowanych zmianą koloru i matowieniem. Następuje wzrost chropowatości powierzchni o 100%, wywołany wykruszaniem się żywicy na powierzchni kompozytu. Wytrzymałość na zginanie zmniejsza się o 10%, co pozwala nadal skutecznie przenosić zewnątrz obciążenia i użytkować wyrób w potencjalnie bezpieczny sposób. W czasie degradacji środowiskowej laminatu obserwuje się stopniowy wzrost odkształceń przy maksymalnym obciążeniu w próbie zginania, co wynika najpewniej z powstających uszkodzeń w obszarze granicy międzyfazowej, które pozwalają na zwiększoną mobilność włókien wzmacniających. Degradacja środowiskowa laminatów prowadzi do degradacji osnowy oraz osłabiania połączeń międzyfazowych, jednocześnie struktura wzmacniających włókien szklanych pozostaje nienaruszona, co pozwala ciągle na efektywne przenoszenie obciążeń.

Żywica epoksydowa w czasie degradacji środowiskowej ulega wyraźnym zmianom kolorystycznym od barwy jasno zielonej do ciemno zielonej, traci transparentność i ulega powierzchniowemu matowieniu. Wytrzymałość na zginanie wykazuje stabilność do 6 miesiąca, natomiast pomiędzy 6 a 24 miesiącem dochodzi do znaczącego jej zmniejszenia - o 55%. W kolejnych miesiącach, pomiędzy 24 a 36 miesiącem, obserwuje się stabilizację. Podobny trend zmian obserwowany jest dla odkształcenia przy maksymalnym obciążeniu w próbie zginania po 24 miesiącach ulega ono zmniejszeniu o 70%. Stabilizacja właściwości mechanicznych żywicy epoksydowej może wynikać z ekranizacji promieniowania UV przez zmatowienie powierzchni, a także z absorpcji przez tworzące się chinony i semichinony, które należą do chromoforów – związków zdolnych do absorpcji promieniowania UV. Wyraźne zmniejszenie wytrzymałości i odkształcalności żywicy epoksydowej wynika ze zmian strukturalnych zachodzących w materiale podczas oddziaływania środowiskowego. Dochodzi do pękania wiązań w aromatycznych grupach benzenowych oraz grupie izopropylidenowej, które są podstawowymi jednostkami strukturalnymi w budowie chemicznej żywicy. Ciemnienie żywicy jest proporcjonalne do tworzących się w materiale grup chinonowych

i semichinonowych, które są chromoforami i odpowiadają za zmiany kolorystyczne tworzyw polimerowych.

Laminaty GFRP o osnowie żywicy epoksydowej poddane degradacji środowiskowej doznają znaczących zmian powierzchniowych. Barwa laminatu zmienia się z jasno zielonej do brązowej. Dochodzi do powierzchniowego ubytku żywicy w wyniku wykruszania, co prowadzi do postępującego odsłaniania włókien wzmacniających. Chropowatość powierzchni wzrasta o 700% w wyniku oddziaływań środowiskowych. Wytrzymałość na zginanie wykazuje stabilność do 6 miesięcy, a w kolejnych miesiącach obserwuje się stały jej spadek aż do 17% względem próbek referencyjnych. Odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu(?) przy zginaniu laminatu nie zmienia się znacząco w czasie degradacji środowiskowej, co może oznaczać, że granica międzyfazowa pozostaje nienaruszona. Osnowa efektywnie przekazuje zewnętrzne obciążenia na materiał wzmocnienia, który nie ulega degradacji. Jest to istotna różnica w stosunku do badanych laminatów o osnowie poliestrowej.

Reasumując kwestię mechanizmów chemicznych, degradacja środowiskowa prowadzi do negatywnych zmian właściwości żywic i laminatów, obserwuje się zmiany powierzchniowe i strukturalne. W przypadku laminatów o osnowie żywicy poliestrowej zmiany wynikają głównie z podatności na osmozę i hydrolizę. Procesy fotochemiczne w żywicach poliestrowych prowadzą do wolnorodnikowego procesu dosieciowania. W przypadku laminatów o osnowie żywic epoksydowych zjawiska wywołane osmozą i hydrolizą są pomijalnie małe, natomiast największe znaczenie dla przebiegu procesów degradacji mają zjawiska wywołane oksydacją, fotooksydacją i degradacją UV, które prowadzą do rozpadu wiązań w grupach pierścieni benzenowych, grupach izopropylidenowych i alifatycznych wiązaniach C–N.

## 6. Zmiany starzeniowe zachodzące w laminatach CFRP o osnowie żywicy epoksydowych

Badania nad wpływem promieniowania ultrafioletowego na właściwości laminatów o osnowie żywicy epoksydowej wzmocnianych włóknem węglowym prowadzono we współpracy z przedsiębiorstwem New Era Materials w Modlniczce koło Krakowa. Przedsiębiorstwo zajmuje się opracowywaniem i produkcją żywic, preimpregnatów i kompozytów. W badaniach wykorzystano normatywną metodę prób starzeniowych z wykorzystaniem komercyjnej komory UV (rozdział 4.2.1, Rys.4.4) oraz alternatywną nienormatywną metodę z użyciem komory własnej konstrukcji (rozdział 4.2.1, Rys.4.5). Starzenie laminatów prowadzono przez 1000 godzin. Celem prowadzonych badań było wyznaczenie najbardziej istotnych parametrów, jakie należy wyznaczać w laminatach, by jednoznacznie stwierdzić o zachodzących w kompozycie procesach fotodegradacji. Dodatkowo porównano wyniki badań uzyskiwane metodą normatywną z wynikami uzyskiwanymi w opracowanym układzie własnym. Zestawienie próbek laminatów poddanych badaniom zamieszczono w Tabeli 6.1.

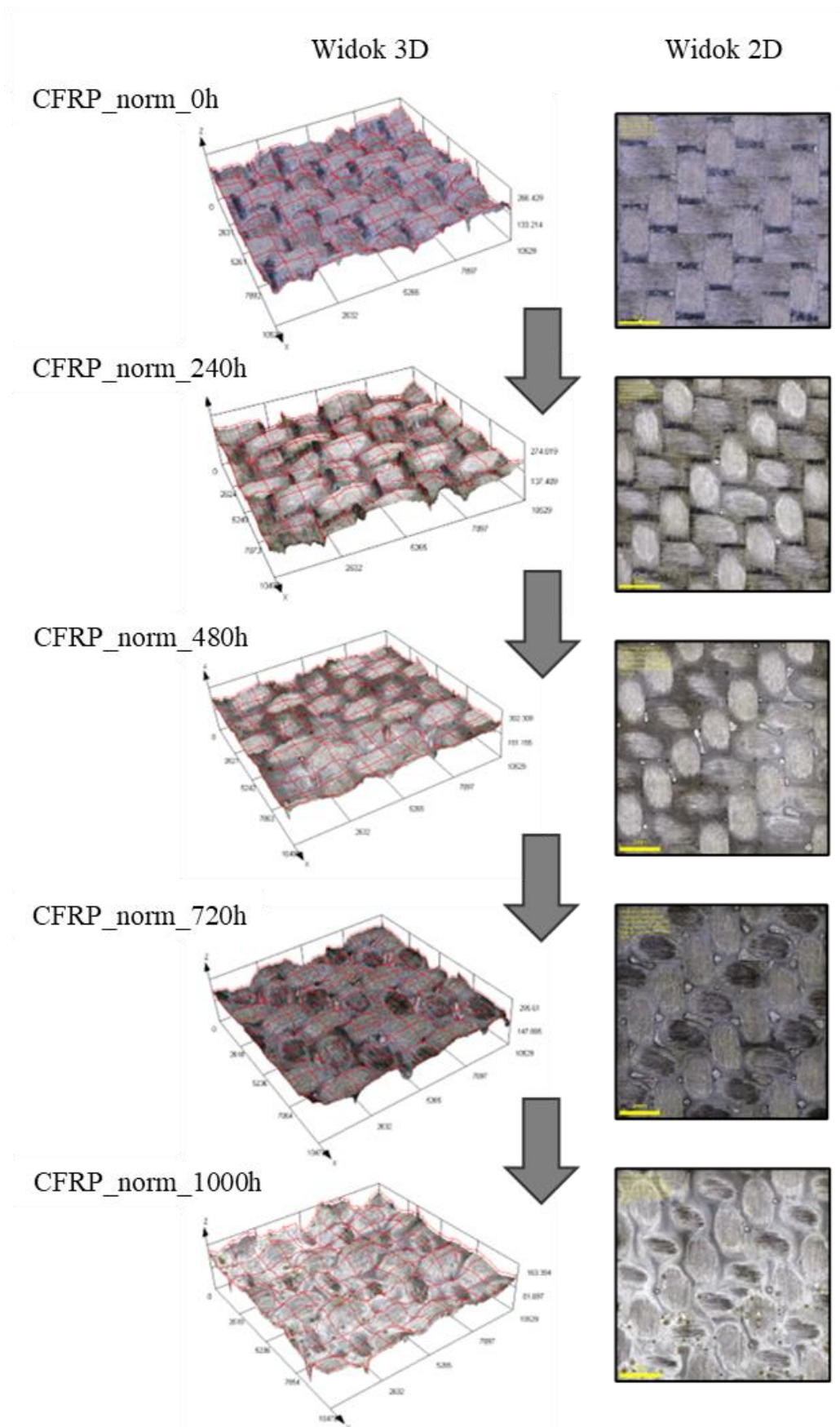
**Tabela. 6.1.** Zestawienie próbek laminatów wzmocnianych włóknem węglowym o osnowie żywicy epoksydowej poddanych badaniom starzeniowym

Oznaczenie próbki	Długość fali UV	Postać wody
CFRP_D_0mm	-	-
CFRP_D_1mm	-	stałe zanurzenie na głębokości 1 mm
CFRP_D_10mm	-	stałe zanurzenie na głębokości 10 mm
CFRP_norm_X*h	295 – 400 nm	natrysk mgły wodnej na powierzchnię
CFRP_UVA_0mm	350 – 400 nm	-
CFRP_UVB_0mm	311 nm	-
CFRP_UVC_0mm	254 nm	-
CFRP_UVA_1mm	350 – 400 nm	stałe zanurzenie na głębokości 1 mm
CFRP_UVB_1mm	311 nm	
CFRP_UVC_1mm	254 nm	
CFRP_UVA_10mm	350 – 400 nm	stałe zanurzenie na głębokości 10 mm
CFRP_UVB_10mm	311 nm	
CFRP_UVC_10mm	254 nm	

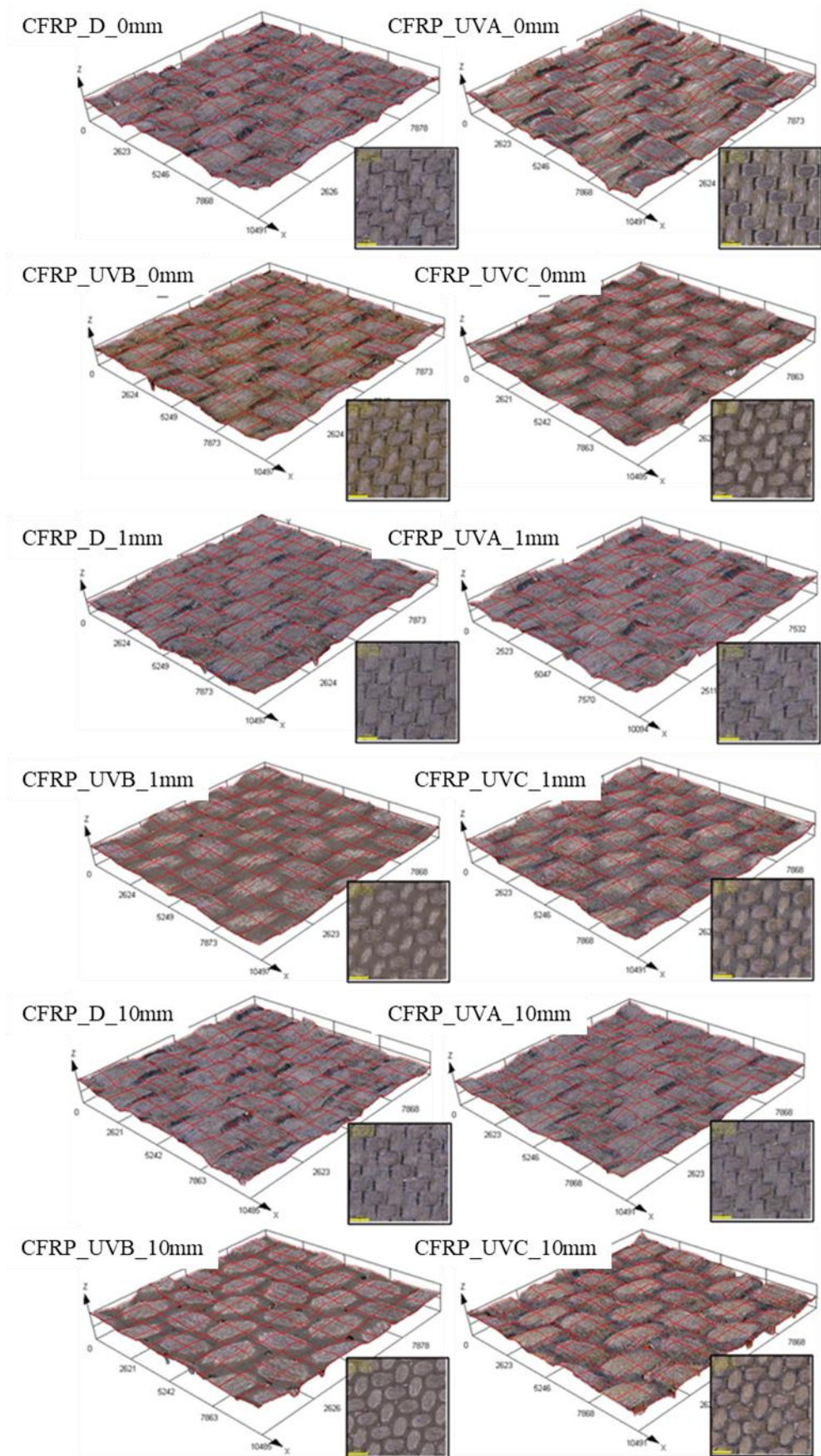
\* gdzie X oznacza liczbę godzin

Zmiany powierzchni laminatów CFRP w czasie starzenia metoda normatywną przedstawiono na Rys. 6.1, natomiast na Rys. 6.2. zaprezentowano zmiany powierzchni

laminatów CFRP starzonych metodą nienormatywną. Niezależnie od metody prowadzenia fotodegradacji obserwowane zmiany mają podobny charakter. Obserwuje się żółknięcie żywicy, utratę połysku i transparentności. W czasie fotodegradacji dochodzi do stopniowego pęknięcia i wykruszania się materiału osnowy, co prowadzi do wyeksponowania włókien. Widoczny jest wpływ rodzaju promieniowania UV (długości fali) na charakter zmian powierzchniowych. Promieniowanie UV-A prowadzi do niewielkich zmian względem próbki referencyjnej, obserwuje się żółknięcie i matowienie. Znacząco większe zmiany obserwuje się w przypadku promieniowania UV-B, gdzie poza intensywnym żółknięciem i zmatowieniem, obserwuje się wykruszanie żywicy prowadzące do eksponowania włókien wzmacniających. Promieniowanie UV-C nie prowadzi do charakterystycznego pożółknięcia powierzchni, obserwuje się natomiast intensywne matowienie powierzchni i eksponowanie włókien węglowych. Zanurzenie laminatów w wodzie na 1000 godzin, niezależnie od głębokości nie prowadzi do znaczących zmian powierzchni kompozytów bez dostępu do promieniowania UV. Charakter zmian powierzchni w próbkach zanurzonych w wodzie na głębokości 1 mm i 10 mm przez 1000 godzin jest podobny jak w przypadku próbek starzonych w warunkach suchych, jednakże intensywność żółknięcia jest mniejsza i zmienia się proporcjonalnie do głębokości zanurzenia. Zmatowienie powierzchni, a także eksponowanie włókien wskutek ubytku żywicy na powierzchni są podobne w warunkach suchych i w warunkach stałego zanurzenia pod warstwą wody.



**Rys. 6.1.** Zmiany powierzchni laminatów CFRP starzonych zgodnie z normą PN-EN ISO 4892-2 przez 0, 240, 480, 720, 1000 godzin – obrazy z mikroskopii świetlnej z funkcją obrazowania 3D.



**Rys. 6.2.** Zmiany powierzchniowe laminatów CFRP starzonych eksperymentalną metodą nienormatywną przez 1000 godzin – obrazy z mikroskopii świetlnej z funkcją obrazowania 3D.

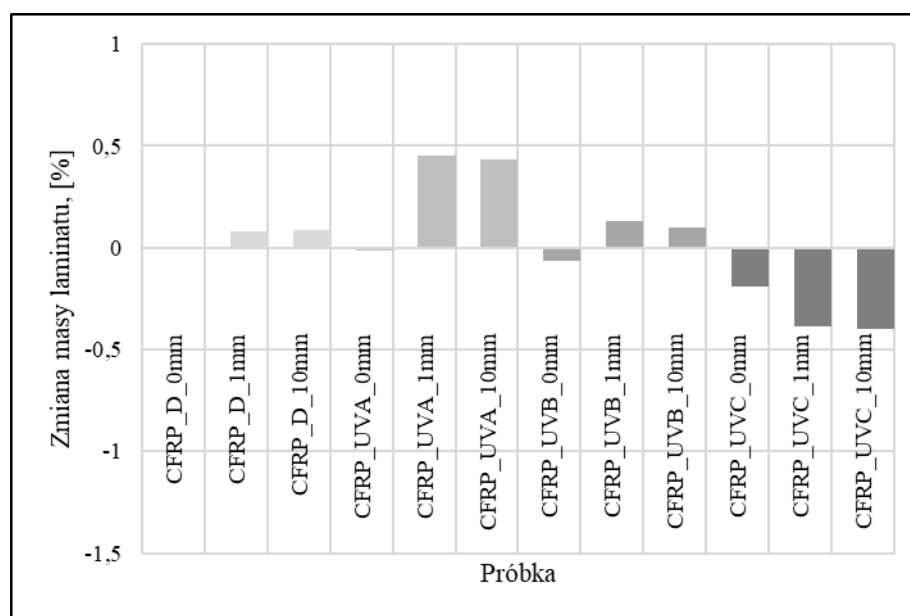
Oznacza to wyraźny wpływ odbijania i pochłaniania promieni UV wszystkich rodzajów przez wodę na ich oddziaływanie na materiał. Samo odbicie promieni przez powierzchnię tafli wody to szacunkowo 20% dla całego spektrum [294]. Pochłanianie silnie zależy od długości fali – różne zakresy UV różnie się pochłaniają, jednak dla relatywnie małych grubości warstwy wody (rzędu milimetrów), jakie zastosowano w pracy, przeciętne osłabienie strumienia promieni nie było większe niż kilka procent [295,296]. Branie pod uwagę osłony wodnej przy przewidywaniu oddziaływania promieni UV jest ważne – dotyczy zarówno zagadnień ochrony przed degradacją, ale też np. zagadnień skuteczności procesów fotokatalizy [296].

Na Rys. 6.3. zaprezentowano procentowe zmiany masy próbek laminatów CFRP po 1000 godzinach testu w warunkach suchych i w warunkach stałego zanurzenia pod powierzchnią wody na głębokości 1 mm i 10 mm. Próbki laminatów umieszczano w temperaturze 60°C na 48 godzin w celu wysuszenia, a masę próbek wyznaczono przed i po procesie starzenia. Próbka referencyjna (CFRP\_D\_0mm) nie zmienia masy po 1000 h. Zanurzenie laminatu na 1000 h w wodzie prowadzi do wzrostu masy próbki o około 0,1 % zarówno na głębokości 1 mm jak i 10 mm, co związane jest z pochłanianiem wilgoci przez włókna wzmacniające [297,298], absorpcję wody można ograniczać zmniejszając liczbę defektów powierzchniowych. Promieniowanie UV-A w warunkach suchych nie prowadzi do zmiany masy próbki, natomiast oddziaływanie promieniowania UV-A na próbki zanurzone w wodzie prowadzi do wzrostu masy o około 0,5% po 1000 h starzenia. Promieniowanie UV-B prowadzi do niewielkiej zmiany masy próbki (masa zmniejsza się o około 0,06%), natomiast współoddziaływanie promieniowania UV-B i zanurzenia w wodzie prowadzi do wzrostu masy laminatów o około 0,10 – 0,15 %. Największy ubytek masy obserwuje się dla promieniowania UVC, gdzie w warunkach suchych masa laminatu maleje o około 0,2%, natomiast równoczesne oddziaływanie promieniowania UVC i zanurzenie prowadzi do zmniejszenia masy o około 0,4 %.

Laminaty CFRP podane jednoczesnemu oddziaływaniu promieniowania ultrafioletowego i zanurzenia w wodzie wykazują synergistyczne efekty destrukcyjne. Niezależnie od głębokości zanurzenia zmiana masy laminatów jest podobna dla każdego rodzaju promieniowania. Promieniowanie UV-A prowadzi do powstawania mikropęknięć ułatwiających wnikanie wilgoci do struktury kompozytu, co skutkuje przyrostem masy. Promieniowanie UV-A nie prowadzi jednak do dużych ubytków materiału osnowy, Stąd próbki starzone w warunkach suchych nie wykazują zmiany masy. Promieniowanie UV-B o większej energii prowadzi do pękania i wykruszania żywicznej osnowy, co obserwuje się jako spadek masy próbki CFRP\_UVB\_0mm. Jednoczesne wykruszanie żywicy i absorpcja wilgoci przez

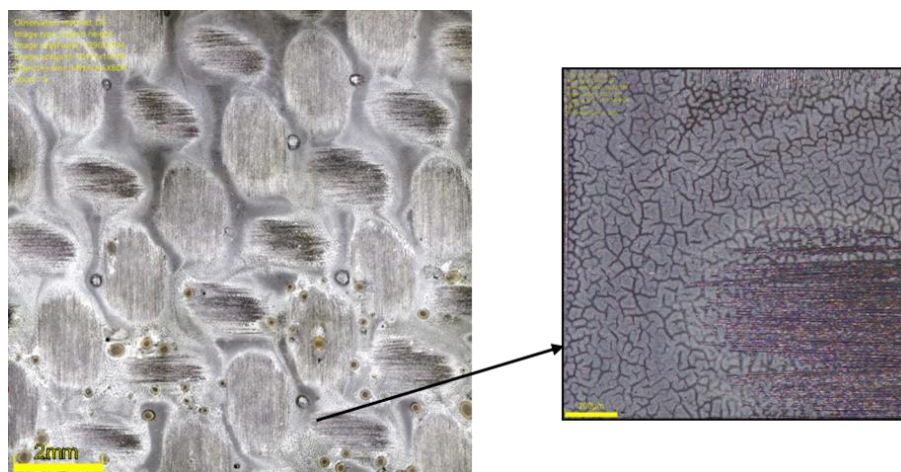


włókna wzmacniające w ogólnym bilansie prowadzą do wzrostu masy laminatów poddanych działaniu promieniowania UV-B w zanurzeniu podwodnym. Największe zmiany prowadzące do pęknięcia i wykruszania osnowy obserwuje się w przypadku promieniowania UVC. Jednoczesne oddziaływanie promieniowania UVC i zanurzenie podwodne prowadzą do dodatkowego wykruszania żywicy i pęcznienia, prowadząc do generowania naprężeń w polimerowej osnowie [299–301], co przejawia się zintensyfikowanym wykruszaniem osnowy, a zatem i zmniejszeniem masy laminatów zanurzonych w wodzie.



**Rys. 6.3.** Zmiany masy laminatów CFRP po 1000 h starzenia metodą nienormatywną.

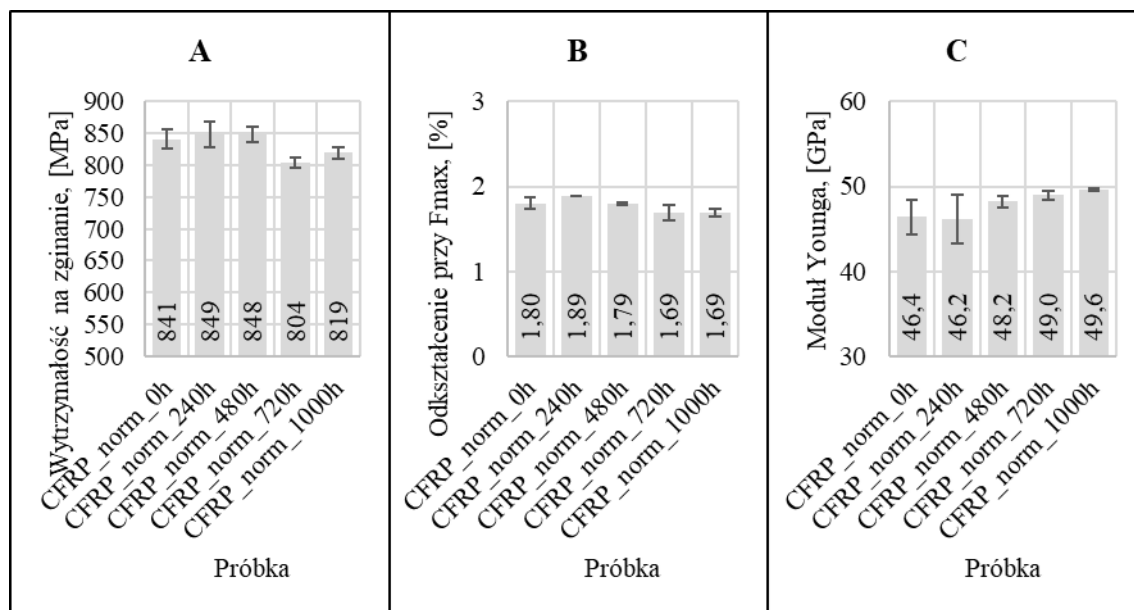
Na Rys. 6.4. zaprezentowano charakterystyczne uszkodzenia na powierzchni laminatów CFRP po 1000 h ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe. Pęknięcia w żywicy epoksydowej są efektem zachodzących procesów fotodegradacji, które prowadzą do osłabienia spójności polimerowej osnowy. Powstałe uszkodzenia ułatwiają penetrację zewnętrznych czynników np. wilgoci i tlenu do głębszych warstw, co przyspiesza procesy niszczenia materiału. Pęknięcia są wynikiem kumulacji wewnętrznych naprężeń mechanicznych wywołanych fotooksydacją i zmian wywołanych rozpadem łańcuchów polimerowych, które zwiększają kruchość osnowy [302–304]. Takie zachowanie może wpływać negatywnie na odporność laminatu na oddziaływania środowiskowe, wpływać negatywnie na właściwości kompozytu, a także pogarszać estetykę wyrobu.



**Rys. 6.4.** Pęknięcia żywicy na powierzchni próbki laminatu CFRP\_norm\_1000h po fotodegradacji.

Na Rys. 6.5. zaprezentowano zmiany wytrzymałości kompozytów CFRP przy zginaniu po czasie 1000 h testu prowadzonego metoda normatywną. Zmiany zachodzące w materiale wskazują na stabilność początkowej wartości wytrzymałości przez 480 godzin. Po 720 godzinach ekspozycji wytrzymałość na zginanie maleje (redukcja poniżej 5%). Takie zachowanie kompozytu sugeruje, że starzenie próbek w warunkach laboratoryjnych powinno być prowadzone przez minimum 500 godzin, aby właściwie zweryfikować zmiany w ich właściwościach mechanicznych spowodowane fotodegradacją. Odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu laminatów CFRP wykazuje niewielki spadek z około 1,8 % do około 1,7%, co pozwala stwierdzić, że wewnątrz struktura kompozytu pozostaje nienaruszona, szczególnie w obszarach granic międzyfazowych. Obserwuje się jednocześnie wzrost modułu sprężystości o około 5–7%, który statystycznie jest zmianą znaczącą. Można przypuszczać, że obok zmian powierzchni próbek zachodzą także pewne zmiany w chemicznej strukturze polimerowej osnowy, co prowadzi do jednoczesnego wzrostu sprężystości i kruchości polimeru, a więc również kompozytu. Podobne obserwacje zmiany modułu Younga w kompozytach o osnowie żywicy epoksydowych poczynili Delobelle i inni, w badaniach, gdzie m.in. oceniano zmianę modułu Younga w zależności od głębokości warstwy kompozytu [305]. Wykazano gradientowy charakter zmian modułu Younga w funkcji głębokości i czasu naświetlania, gdzie największy wzrost modułu Younga obserwuje się na powierzchni, a najmniejszy w głębokich warstwach kompozytu, a także, że wraz z czasem naświetlania moduł Younga rośnie. W pracach [305–308] dowiedziono, że zmiany powierzchni wynikają z tworzenia się na niej twardej warstwy w wyniku fotoutleniania polimeru. Odwrotny trend zmian modułu Younga, prowadzący do obniżenia wartości modułu, świadczyłoby o wnikaniu cząsteczek wody do struktury żywicy epoksydowej, co prowadziłoby do uelastycznienia

polimeru i spadku modułu Younga, a także wzrostu maksymalnych odkształceń [309]. Zachowanie badanych materiałów pozwala sądzić, że zastosowany okresowy natrysk mgły wodnej w metodzie normatywnej nie prowadzi do chłonięcia wody przez eksponowane próbki. Pomimo obserwowanych zmian wytrzymałości na zginanie trzeba zaznaczyć, że są one niewielkie i pozwalają na dalsze użytkowanie kompozytu bez ryzyka pęknięcia wynikającego z procesów degradacji UV.

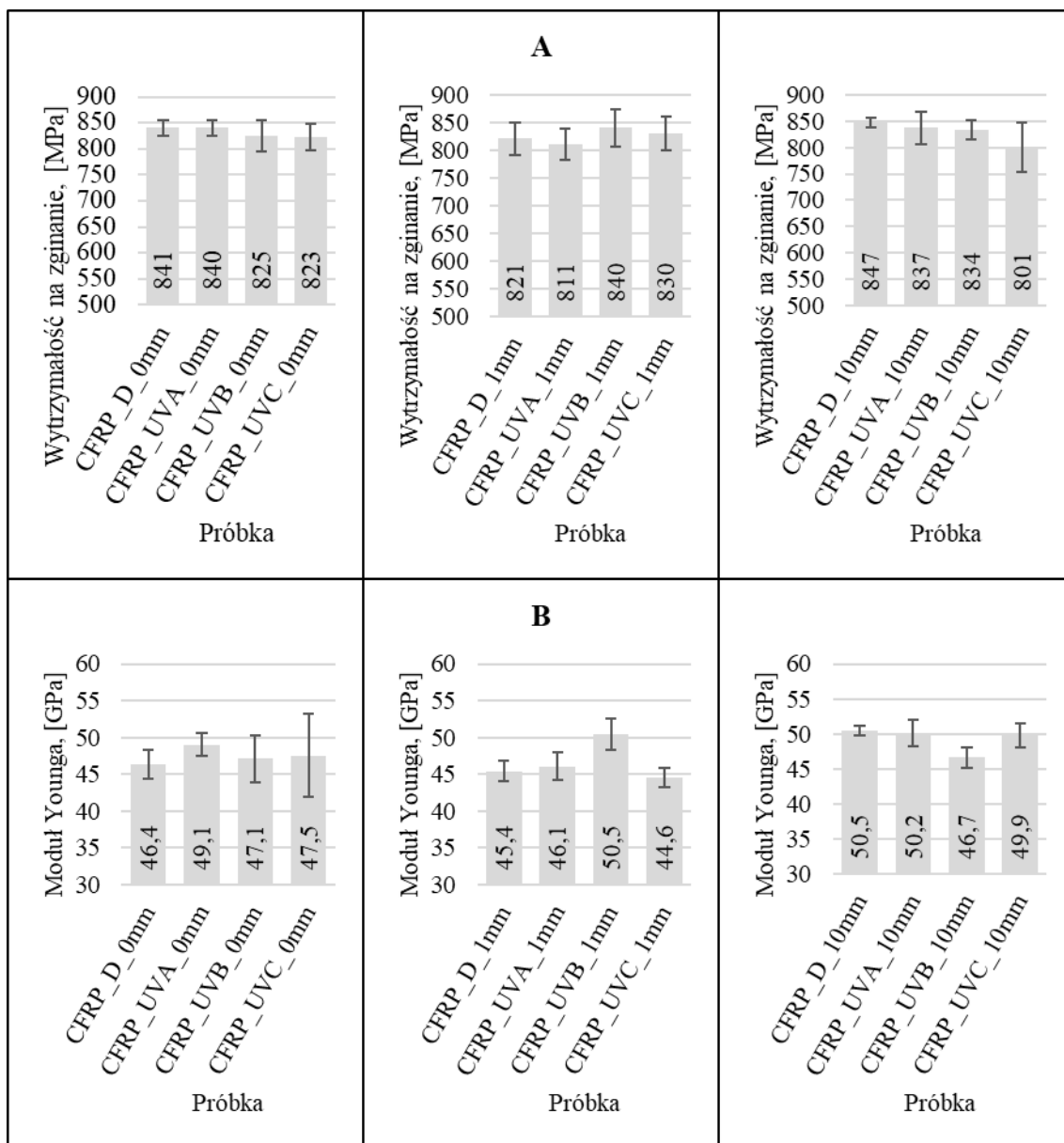


**Rys. 6.5.** Zmiany wytrzymałości przy zginaniu laminatów CFRP starzonych zgodnie z normą PN-EN ISO 4892-2 przez 1000h, gdzie: A- wytrzymałość na zginanie, B- odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu, C- moduł Younga.

Na Rys. 6.6. przedstawiono zmiany właściwości mechanicznych wyznaczonych w próbie trójpunktowego zginania próbek laminatów poddanych nienormatywnemu starzeniu z zastosowaniem układu własnej konstrukcji. Na podstawie uzyskanych wyników można ogólnie zauważyć, że promieniowanie ultrafioletowe prowadzi do niewielkiej zmiany wytrzymałości na zginanie. Wzrost energii promieniowania UV prowadzi do spadku wytrzymałości na zginanie, co potwierdza większy destrukcyjny wpływ promieniowania UV-C w porównaniu do UV-B i promieniowania o najniższej energii, tj. promieniowania UV-A. Promieniowanie UV-B i UV-C prowadzi do około 2,5 % zmniejszenia wytrzymałości na zginanie względem referencyjnego laminatu CFRP\_D\_0mm i laminatu poddanego oddziaływaniu promieniowania UV-A. Podobny charakter zmian obserwuje się, gdy materiał kompozytowy jest zanurzony w wodzie. Pomimo zmian powierzchniowych i masowych,

kompozyt zachowuje pożądaną wytrzymałość na zginanie. Statystyczna analiza wyników wytrzymałości na zginanie nie wykazała znaczących zmian.

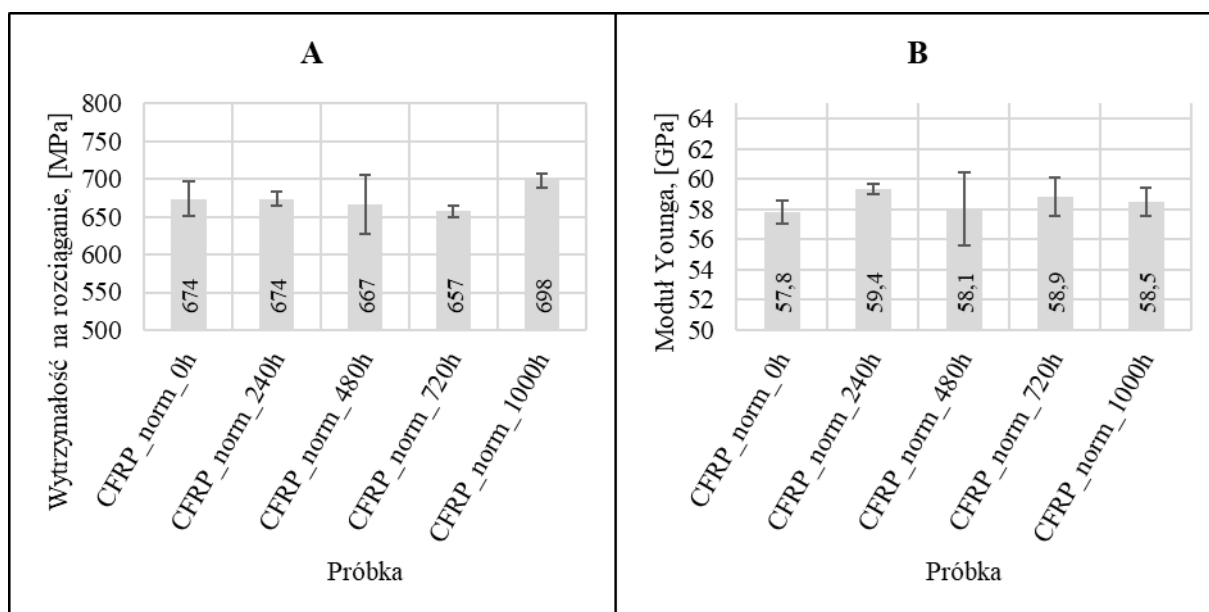
Promieniowanie ultrafioletowe prowadzi do zmiany modułu Younga, obserwuje się wzrost modułu po ekspozycji. Dochodzi także do zwiększenia statystycznego rozrzutu wyników, co sugeruje zachodzenie zmian strukturalnych w materiale. Największy wzrost modułu Younga obserwuje się dla próbki poddanej działaniu promieniowania UV-B i zanurzeniu w wodzie na głębokości 1 mm, co wynika z synergizmu oddziaływania dwóch czynników degradacyjnych prowadzących do intensyfikacji zmian struktury chemicznej polimeru. Próbki zanurzone na głębokości 10 mm (poza próbką CFRP\_UVB\_10mm) wykazują wzrost modułu Younga względem próbki referencyjnej.



**Rys. 6.6.** Zmiany wytrzymałości przy zginaniu laminatów CFRP starzonych nienormatywną metodą przez 1000h, gdzie: A- wytrzymałość na zginanie, B- moduł Younga.

Na Rys. 6.7. zaprezentowano zmiany wytrzymałości na rozciąganie w czasie testu przeprowadzonego metodą normatywną przez 1000 godzin. Nie zaobserwowano istotnych zmian, co wynika z faktu, że obciążenia zewnętrzne są przekazywane przez materiał matrycy (żywicy) na materiał wzmacniający (włókno węglowe). Włókna węglowe nie uległy degradacji pod wpływem promieniowania ultrafioletowego i pomimo częściowego osłabienia matrycy, włókna węglowe nadal zachowują integralność kompozytu i efektywnie przenoszą obciążenia mechaniczne. Zatem brak zmian wytrzymałości na rozciąganie kompozytu CFRP podczas fotodegradacji w czasie 1000 godzin jest korzystny i pozwala na dalsze skuteczne przenoszenie obciążeń rozciągających. Podobne spostrzeżenia na temat degradacji UV omówiono w pracy

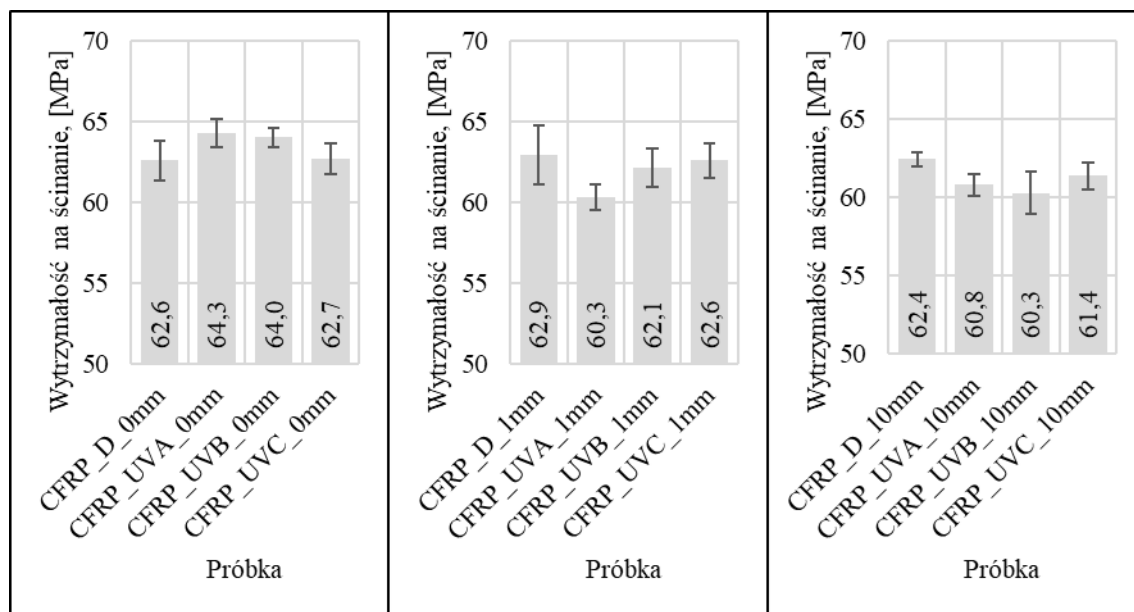
Nguyen i innych, gdzie zwrócono uwagę, że brak zmian wytrzymałości na rozciąganie laminatu CFRP nie jest tożsamy z brakiem zmian innych właściwości mechanicznych [310]. Również w swoich badaniach Liao i inni stwierdzili, że promieniowanie UV nie prowadzi do znaczących zmian wytrzymałości na rozciąganie kompozytów CFRP i GFRP, niezależnie od tego, czy starzenie prowadzono w próżni, czy w powietrzu, jednocześnie zwrócili uwagę na znaczące zmiany powierzchni [311].



**Rys. 6.7.** Zmiany wytrzymałości przy rozciąganiu laminatów CFRP starzonych zgodnie z normą PN-EN ISO 4892-2 przez 1000h, gdzie: A- wytrzymałość na rozciąganie, B- moduł Younga

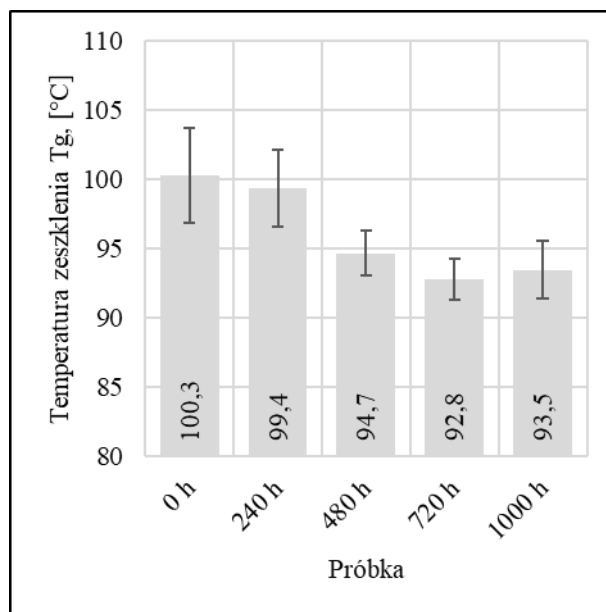
Na Rys. 6.8. zaprezentowano zmiany wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe (ILSS) laminatów CFRP po 1000 godzinach testu. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że umieszczenie laminatów CFRP w wodzie, niezależnie od głębokości zanurzenia, nie prowadzi do zmiany wytrzymałości na ścinanie. Promieniowanie ultrafioletowe w warunkach suchych prowadzi do wzrostu wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe laminatów. Z kolei współoddziaływanie promieniowania UV i zanurzenia próbek pod powierzchnią wody prowadzą do obniżenia wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe, co pozwala stwierdzić, że zmiany zachodzące w kompozycie mają charakter nie tylko powierzchniowy, ale dotyczą także wewnętrznych warstw laminatu. Laminaty poddane fotodegradacji w zanurzeniu podwodnym wykazują większą podatność do delaminacji niż laminaty poddane fotodegradacji w suchym środowisku. W swojej pracy Goruganthu i inni stwierdzili wzrost wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe laminatów starzonych w warunkach suchych, tłumacząc go dosięganiem polimerowej osnowy. Stwierdzili także zmianę właściwości na granicach

międzyfazowych z powodu uplastycznienia polimerowej osnowy, co zmniejsza koncentrację naprężeń, a tym samym zwiększa wytrzymałość na ścinanie. Dodatkowo wskazali, że zmniejszenie wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe w wilgotnym środowisku może wynikać z wnikania wilgoci do kompozytu, co prowadzi do hydrolizy żywicy [312].

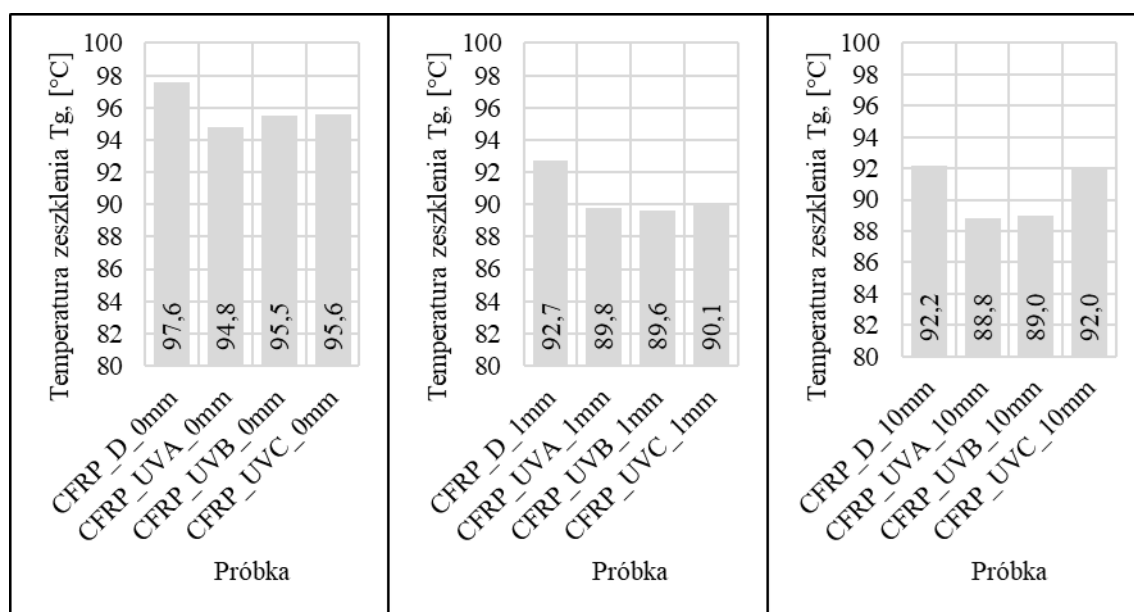


**Rys. 6.8.** Zmiany wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe laminatów CFRP starzonych nienormalywną metodą przez 1000h.

Zmiany temperatury zeszklenia  $T_g$  laminatów CFRP wyznaczone metodą DMTA zaprezentowano na Rys. 6.9 dla próbek starzonych metodą normalywną i na Rys. 6. 10 dla laminatów starzonych metodą nienormalywną przez 1000 godzin. Zaobserwowano znaczny spadek (o około 5 – 7% po 1000 h) temperatury zeszklenia spowodowany fotodegradacją materiału. Obserwowane zmniejszenie temperatury zeszklenia jest niekorzystne, ponieważ ogranicza zakres temperatury, w której można użytkować dany kompozyt. Ponadto, synergistyczny efekt wynikający ze współwystępowania promieniowania ultrafioletowego i zanurzenia podwodnego ma znaczący wpływ na temperaturę zeszklenia. Zmiany te są najprawdopodobniej wynikiem pęknięć w żywicy i skracania łańcuchów polimerowych w matrycy pod wpływem promieniowania ultrafioletowego [313,314]. Temperatura zeszklenia utwardzonej żywicy epoksydowej zależy głównie od gęstości usieciowania struktury [315–317]. Zmniejszenie gęstości usieciowania ogranicza wewnętrzną spójność i zmniejsza sztywność struktury polimeru. Nie stwierdzono istotnych różnic wynikających z zanurzenia laminatów CFRP na głębokości wynoszącej 1 mm i 10 mm po 1000 godzin ekspozycji.



**Rys. 6.9.** Zmiana temperatury zeszklenia T<sub>g</sub> laminatów CFRP starzonych zgodnie z normą PN-EN ISO 4892-2 przez 0, 240, 480, 720, 1000 godzin.



**Rys. 6.10.** Zmiana temperatury zeszklenia T<sub>g</sub> laminatów CFRP starzonych nienormatywną metodą przez 1000h.



### 6.3. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że promieniowanie ultrafioletowe prowadzi do wyraźnych zmian powierzchni próbek laminatów CFRP wśród których wyróżnia się utratę transparentności, matowienie oraz zmianę koloru. Promieniowanie UV-A i UV-B prowadzi do żółknięcia epoksydowej osnowy. Promieniowanie UV-C prowadzi do płowienia osnowy. Jednocześnie obserwuje się pękanie i wykruszanie żywicy epoksydowej na powierzchni, co prowadzi do osłonięcia włókien wzmacniających. Próbki zanurzone w wodzie wykazują mniejsze zmiany powierzchniowe, co wynika z częściowego odbijania i absorpcji kwantów promieniowania ultrafioletowego przez wodę, jednakże różnice nie są bardzo wyraźne. Sposób podawania wody na powierzchnię laminatu CFRP w czasie testu ma wpływ na charakter zmian powierzchniowych. Okresowy natrysk wody prowadzi do podobnych zmian jak starzenie próbek w warunkach suchych, natomiast stałe zanurzenie próbek pod wodą prowadzi do odmiennych zmian powierzchniowych.

Wytrzymałość na rozciąganie laminatów CFRP poddanych degradacji UV w czasie 1000 godzin nie ulega znaczącym zmianom. Włókna wzmacniające nie ulegają uszkodzeniu w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego, uszkodzeniu ulega głównie polimerowa osnowa. Wytrzymałość na zginanie laminatów CFRP wykazuje stabilność do 480 h testu, natomiast dalsze prowadzenie testu prowadzi do obniżenia wytrzymałości o około 5%. Zmiany odkształceń przy maksymalnym obciążeniu w próbie zginania (zmniejszenie z 1,8 do 1,7%) oraz zwiększenie modułu sprężystości o około 5 – 7 % sugerują, że zmiany powierzchniowe laminatu CFRP prowadzi do lokalnego wzrostu sztywności i kruchości w wyniku fotooksydacji żywicy epoksydowej. Dodatkowo zaobserwowano, że im wyższa energia promieniowania tym większy jest spadek wytrzymałości, wzrostu modułu sprężystości oraz statystyczny rozrzut wyników, co pozwala stwierdzić, że w polimerowej osnowie kompozytu zachodzą zmiany strukturalne.

Badania laminatów CFRP po 1000 godzinach testu wykazały zróżnicowany wpływ promieniowania ultrafioletowego i środowiska wodnego na wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowe. Promieniowanie UV oddziałujące na laminat w warunkach suchych prowadzi do wzrostu wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe, co przypisuje się głównie dosięganiu osnowy. Zanurzenie laminatów w wodzie nie prowadzi do zmiany wytrzymałości na ścinanie, jednakże, laminaty zanurzone w wodzie i poddane jednoczesnemu oddziaływaniu promieniowania UV wykazują obniżenie wytrzymałości na ścinanie

międzywarstwowe. Takie zachowanie kompozytu przypisuje się wnikaniu wilgoci do głębokich warstw laminatu, co prowadzi do hydrolizy żywicy i osłabiania jej połączenia z włóknami.

Zmiany temperatury zeszklenia wyznaczone metodą DMTA wskazują na wyraźne zmniejszenie temperatury zeszklenia, co ogranicza rzeczywistą użyteczność kompozytu. Temperatura zeszklenia laminatu CFRP po 1000 godzinach zmniejsza się o około 5- 7 %, co jest związane z degradacją żywicy epoksydowej zastosowanej jako materiał osnowy. W wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego dochodzi do makroskopowego pęknięcia żywicy, a także zmian struktury chemicznej łańcuchów polimerowych, które w wyniku oddziaływania promieni UV ulegają rozpadowi. Synergizm wynikający z oddziaływania promieniowania UV i zanurzenia podwodnego intensyfikując zmiany temperatury zeszklenia, wskazując na wpływ tych czynników na zmniejszenie gęstości usieciowania żywicy.

Reasumując, sposób dostarczania wody w czasie fotodegradacji laminatów polimer-włókno ma kluczowe znaczenie dla formułowanych wniosków. Zastosowany w metodzie normatywnej okresowy natrysk wody oraz szerokie spektrum promieniowania prowadzą do zmian podobnych do fotodegradacji materiału w warunkach suchych. Dodatkowo, promieniowanie UV-C, nieuwzględniane w normatywnej metodzie prowadzenia testu, wywiera znacznie większy wpływ na laminaty polimerowe niż promieniowanie UV-A i UV-B. Należy więc prowadzić testy fotodegradacji laminatów polimer-włókno z zastosowaniem źródeł światła emitujących promieniowanie UV-C, gdy badany kompozyt przeznaczony jest do użytkowania w przestrzeni kosmicznej lub w systemach do dezynfekcji i sterylizacji. Zanurzenie laminatów polimer-włókno w wodzie o stałej głębokości pozwala na poprawne opisywanie zmian zachodzących w laminatach polimer-włókno poddanych działaniu promieniowania ultrafioletowego w środowisku wodnym, np. kadłuby jachtów, sprzęt sportowy, rury, zbiorniki, baseny itp. Uzyskane wyniki badań pozwalają zauważyć, że okresowy natrysk wody nie pozwala na dokładną analizę fotodegradacji w środowisku wodnym, a zastosowanie okresowego natrysku daje wyniki bliższe fotodegradacji w warunkach suchych niż w środowisku wodnym. Rezultaty przeprowadzonych badań wskazują na konieczność ustalania minimalnego czasu prowadzenia testów degradacji UV na podstawie dokonywanych obserwacji kluczowych zmian w materiale (np. zmiany temperatury zeszklenia, wytrzymałości na zginanie, wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe), które mogą stanowić wskaźnik postępu fotodegradacji. Analiza wyników pierwszego testu powinna umożliwić sprecyzowanie momentu inicjacji zmian właściwości laminatu polimer-włókno. W kolejnych powtórzeniach testów starzeniowych dopuszczalne jest zredukowanie czasu testu,

pod warunkiem, że obserwowane w tym czasie zmiany właściwości są istotne dla charakterystyki procesu degradacji.

## 7. Zmiany starzeniowe zachodzące w laminatach GFRP o osnowie żywic poliestrowych

Laminaty o osnowie żywicy poliestrowej wzmocnione włóknem szklanym (GFRPp) poddano testom z wykorzystaniem nienormatywnej metody ekspozycji (rozdział 4.2.1 Rys. 4.5), celem opisanie wpływu promieniowania UV-A, UV-B i UV-C na właściwości kompozytów w warunkach suchych i w warunkach stałego zanurzenia podwodnego na głębokości 1 mm i 10 mm. Testy laminatów GFRPp prowadzono przez 1000 godzin, których oznaczenia i opisy zawarto w Tabeli 7.1.

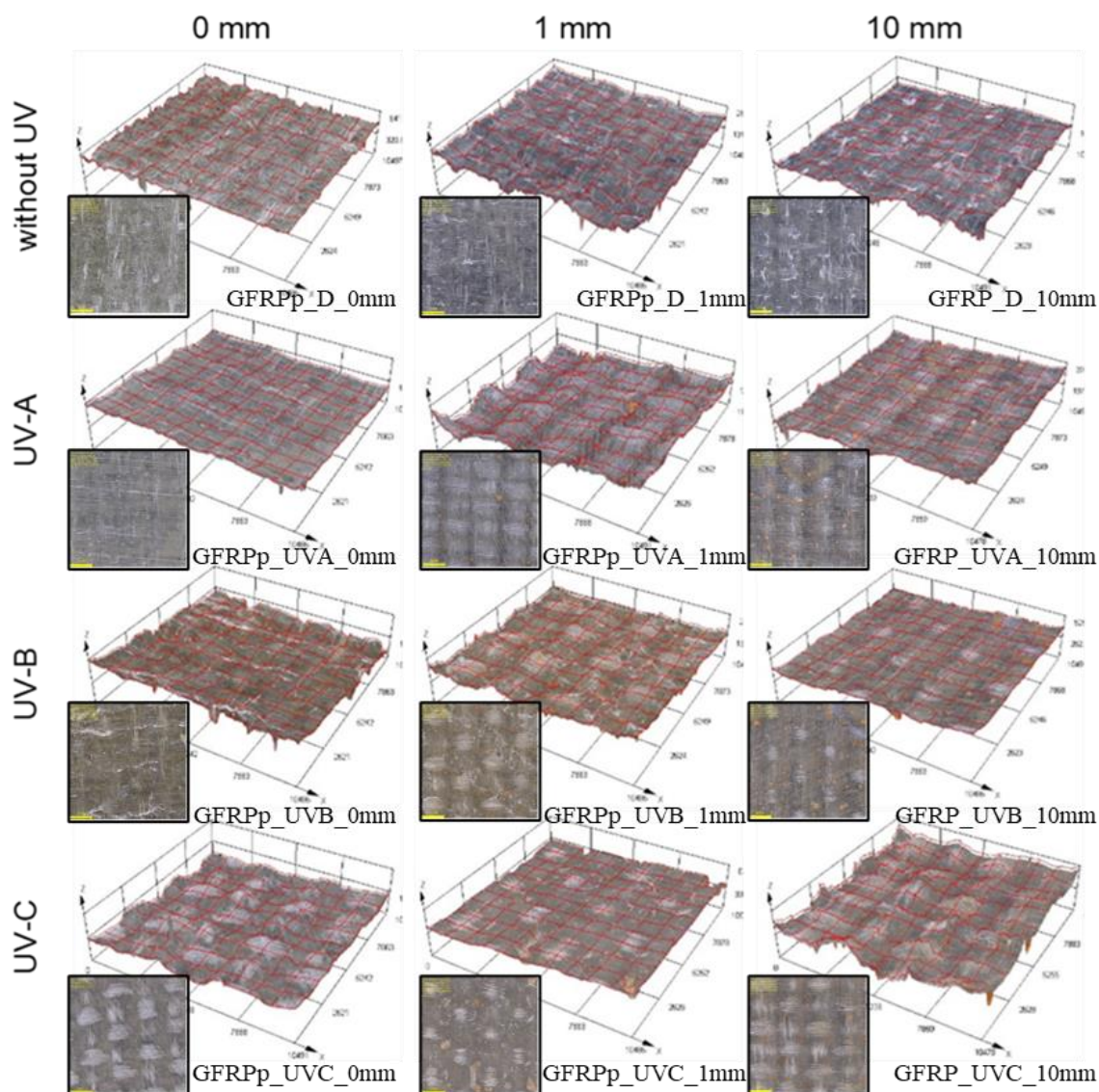
**Tabela. 7.1.** Zestawienie próbek laminatów o osnowie żywicy poliestrowej wzmocnianych włóknem szklanym poddanych ekspozycji UV.

Oznaczenie próbki	Długość fali UV, [nm]	Głębokość zanurzenia, [mm]
GFRPp_D_0mm	-	0
GFRPp_D_1mm	-	1
GFRPp_D_10mm	-	10
GFRPp_UVA_0mm	350 – 400	0
GFRPp_UVB_0mm	311	0
GFRPp_UVC_0mm	254	0
GFRPp_UVA_1mm	350 – 400	1
GFRPp_UVB_1mm	311	
GFRPp_UVC_1mm	254	
GFRPp_UVA_10mm	350 – 400	10
GFRPp_UVB_10mm	311	
GFRPp_UVC_10mm	254	

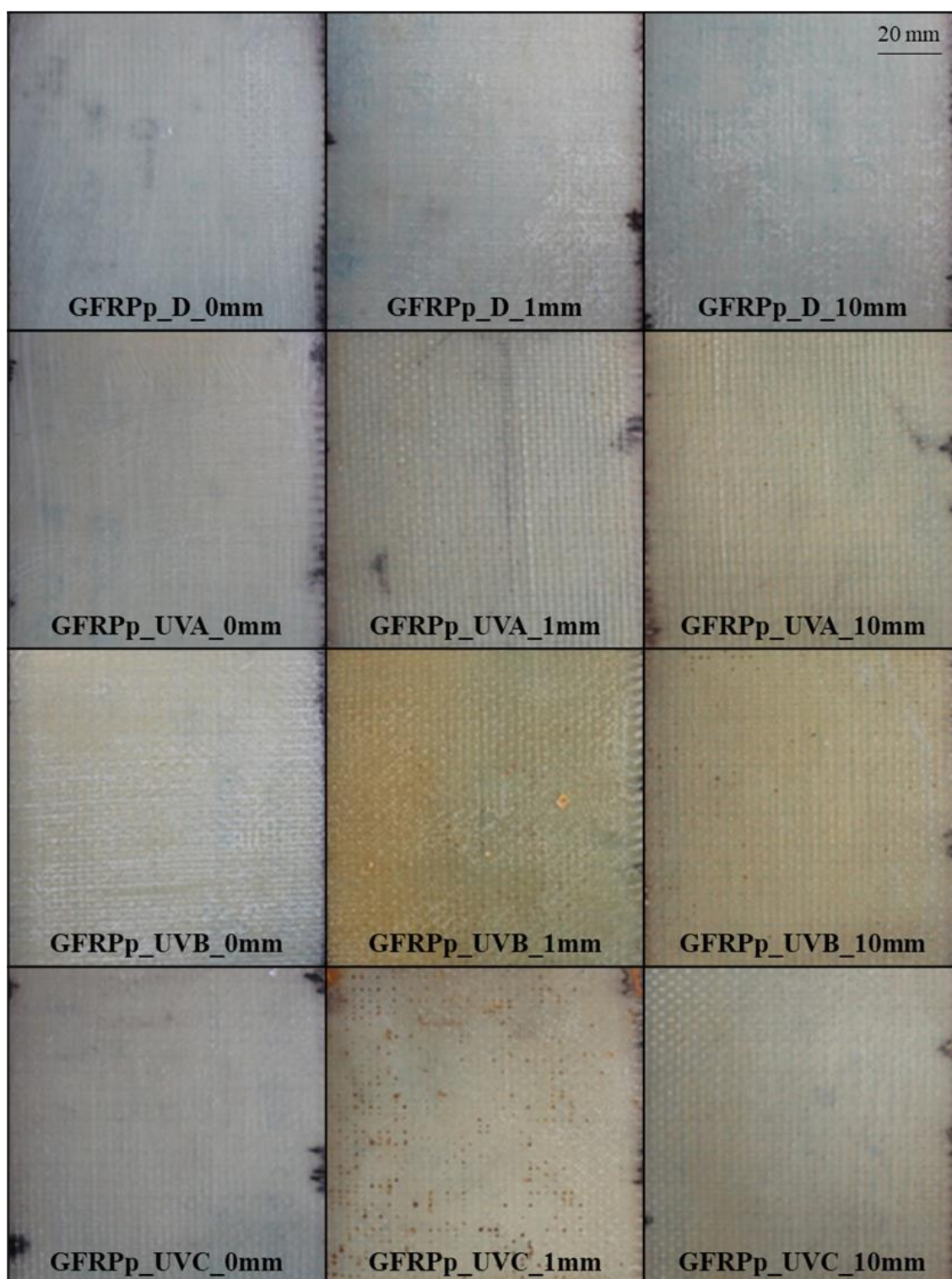
### 7.1. Zmiany właściwości laminatów GFRP zachodzące w wyniku fotodegradacji

Na Rys. 7.1. przedstawiono zmiany powierzchni obserwowane przy wykorzystaniu techniki mikroskopii świetlnej z dodatkową funkcją obrazowania 3D w celu zobrazowania zmian reliefu powierzchniowego. Na Rys. 7.2. przedstawiono zmiany wyglądu laminatów GFRPp po 1000 godzinach testu, które ukazują zmiany kolorystyczne. Powierzchnia laminatów ulega wyraźnym zmianom barwy z jasnozielonej na żółtą lub brązową w zależności od próbki. Zanurzenie laminatów pod powierzchnią wody nie prowadzi do znaczących zmian powierzchni, jednakże obserwuje się niewielką zmianę koloru, wynikającą prawdopodobnie z zachodzącej hydrolizy żywicy. Promieniowanie ultrafioletowe prowadzi do zmiany koloru,

a także ubytków żywicy przyczyniających się do odsłaniania włókien wzmacniających. Największe zmiany powierzchniowe obserwowane w laminatach fotodegradowanych w warunkach suchych obserwuje się w próbkach poddanych działaniu promieniowania UV-B i UV-C, natomiast powierzchnia laminatów poddanych działaniu promieniowania UV-A nie różni się znacząco od powierzchni próbki referencyjnej (GFRPp\_D\_0mm). Jednoczesne oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego i zanurzenie w wodzie prowadzi do większych zmian wynikających z synergizmu oddziaływaniu dwóch czynników degradacyjnych – wody i promieniowania UV. Zanurzenie laminatów w wodzie, tylko częściowo chroni je przed zmianami wywołanymi promieniowaniem UV o czym świadczą mniejsze zmiany kolorystyczne w laminatach zanurzonych na głębokości 10 mm niż w laminatach zanurzonych na głębokości 1 mm.



**Rys. 7.1.** Zmiany powierzchniowe laminatów GFRPp starzonych metodą nienormatywną przez 1000 godzin (Źródło: [318]).



**Rys. 7.2.** Zmiany wyglądu laminatów GFRPp po 1000 h testu ekspozycyjnego – oznaczenia próbek w Tabeli 7.1.

Na Rys. 7.3. zaprezentowano zmiany właściwości mechanicznych laminatu przy zginaniu. Uzyskane wyniki badań poddano analizie statystycznej w celu wykazania istotności

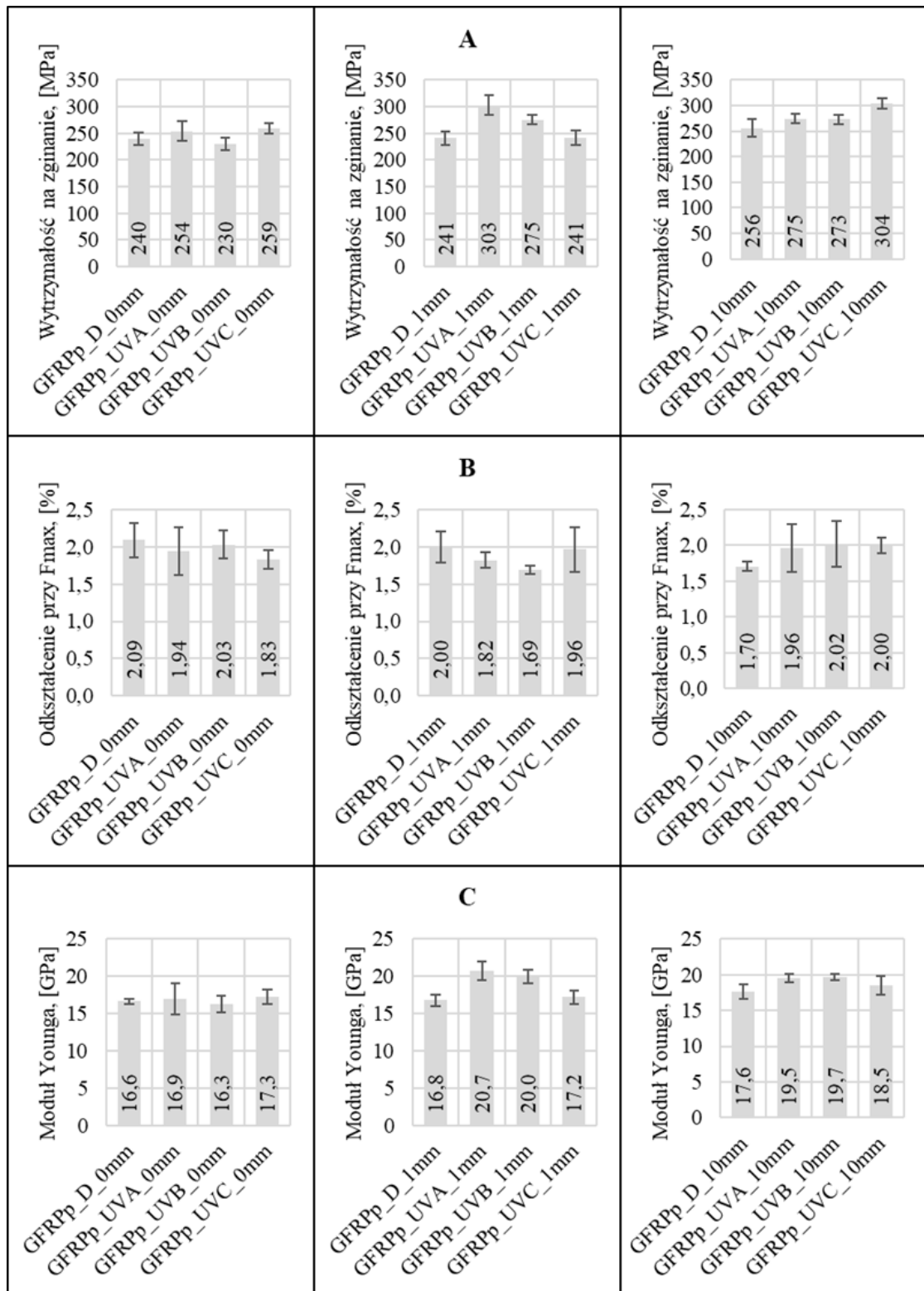
różnic. Wytrzymałość na zginanie referencyjnego laminatu (GFRPp\_D\_0mm) wynosi około 240 MPa. Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że zanurzenie laminatów GFRPp w wodzie na 1000 h (bez dostępu do promieniowania ultrafioletowego) nie prowadzi do znaczących zmian właściwości mechanicznych przy zginaniu.

Promieniowania UV-A po 1000 h fotodegradacji w warunkach suchych prowadzi do niewielkiej zmiany wytrzymałości mechanicznej laminatu. Obserwowane wartości nie różnią się znacząco, natomiast widoczne jest zwiększenie rozrzutu wyników, co oznacza inicjację zmian w polimerowej strukturze. Promieniowanie UV-A oddziałujące na laminat zanurzony na głębokości 1 mm prowadzi do wzrostu wytrzymałości na zginanie o ponad 25% (około 303 MPa), jednocześnie wzrasta moduł Younga (wzrost około 25%), a odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu zmniejsza się o około 13%. Wzrost głębokości zanurzenia laminatu do 10 mm, redukuje intensywność zmian względem zanurzenia na głębokości 1 mm, jednakże obserwuje się podobne zachowanie prowadzące do wzrostu wytrzymałości mechanicznej pod wpływem promieniowania UV-A. W laminacie GFRPp\_UVA\_10mm obserwuje się wzrost wytrzymałości na zginanie o około 15% (275 MPa), wzrost modułu Younga i odkształcenia przy maksymalnym obciążeniu. Obserwowane różnice pomiędzy charakterem zmian właściwości mechanicznych laminatów poddanych działaniu promieniowania UV-A na głębokości 1 mm i 10 mm wynika prawdopodobnie ze spadku energii promieniowania ultrafioletowego wraz z głębokością wody.

Promieniowanie UV-B prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej w warunkach suchych o około 5%, co dla rzeczywistych warunków eksploatacji nie jest znaczącą zmianą. Laminaty poddane działaniu promieniowania UV-B w zanurzeniu podwodnym na głębokości 1 mm i 10 mm prowadzą do podobnych zmian, gdzie wytrzymałość na zginanie wzrasta o około 15%. Moduł Younga wzrasta o około 20%, co jest związane z usztywnianiem struktury wynikającym najpewniej z dosięgnięcia żywicy. Promieniowanie UV-B charakteryzuje się wyższą energią niż promieniowanie UV-A, skutecznie przenika przez warstwę wody 1 mm i 10 mm, zaś obserwowane zmiany właściwości mechanicznych na obu głębokościach są podobne.

Promieniowanie UV-C w warunkach suchych prowadzi do wzrostu wytrzymałości na zginanie o około 8 % (258,94 MPa), jednocześnie obserwuje się wzrost modułu Younga i zmniejszenie odkształcenia przy maksymalnym obciążeniu. Laminat GFRPp poddany działaniu promieniowania UV-C na głębokości 1 mm nie wykazuje zmiany wytrzymałości mechanicznej, natomiast zanurzenie na głębokości 10 mm prowadzi do znaczącego wzrostu wytrzymałości na zginanie o ponad 25%, wzrostu modułu Younga o ponad 10% i zmniejszenia

odkształcenia przy maksymalnym obciążeniu. Obserwowane zmiany właściwości pozwalają zauważyć, że promieniowanie UV-C o najwyższej energii równie skutecznie oddziałuje na kompozyt zanurzony na głębokości 1 i 10 mm.

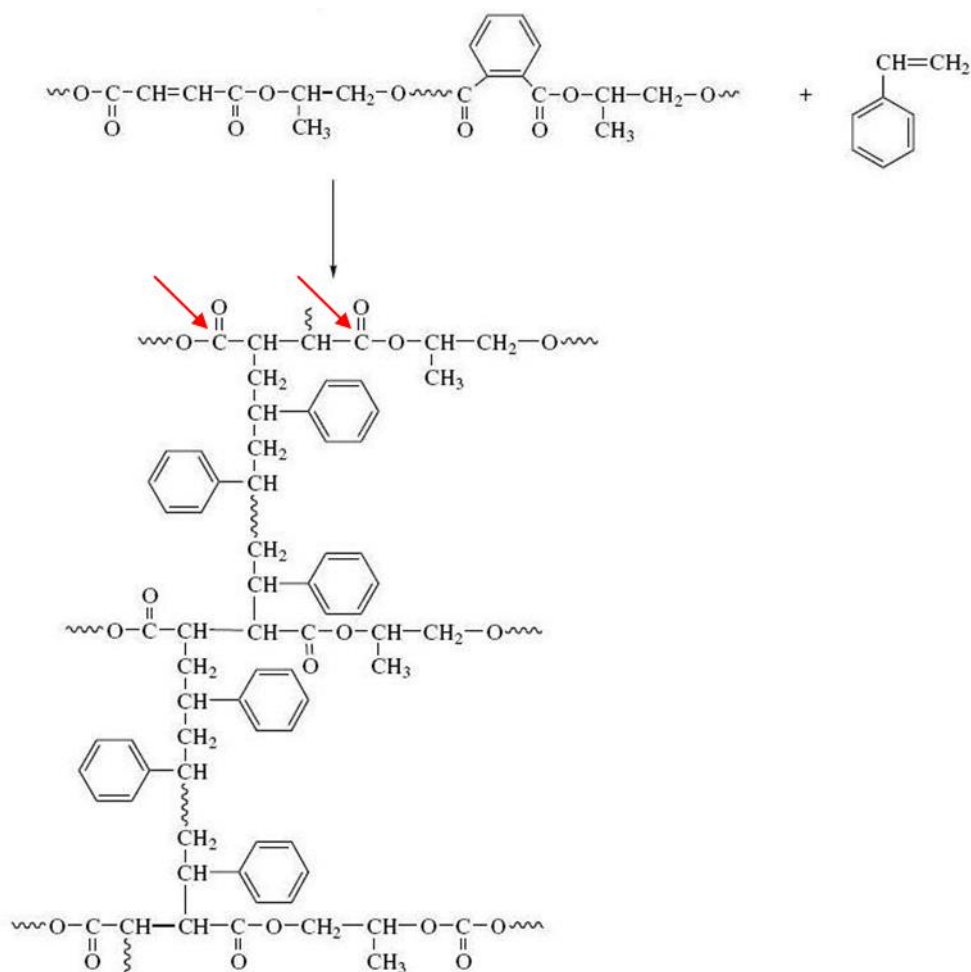


**Rys. 7.3.** Zmiany wytrzymałości przy zginaniu laminatów GFRPp starzonych nienormalywną metodą przez 1000h, gdzie: A- wytrzymałość na zginanie, B- odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu, C- moduł Younga.



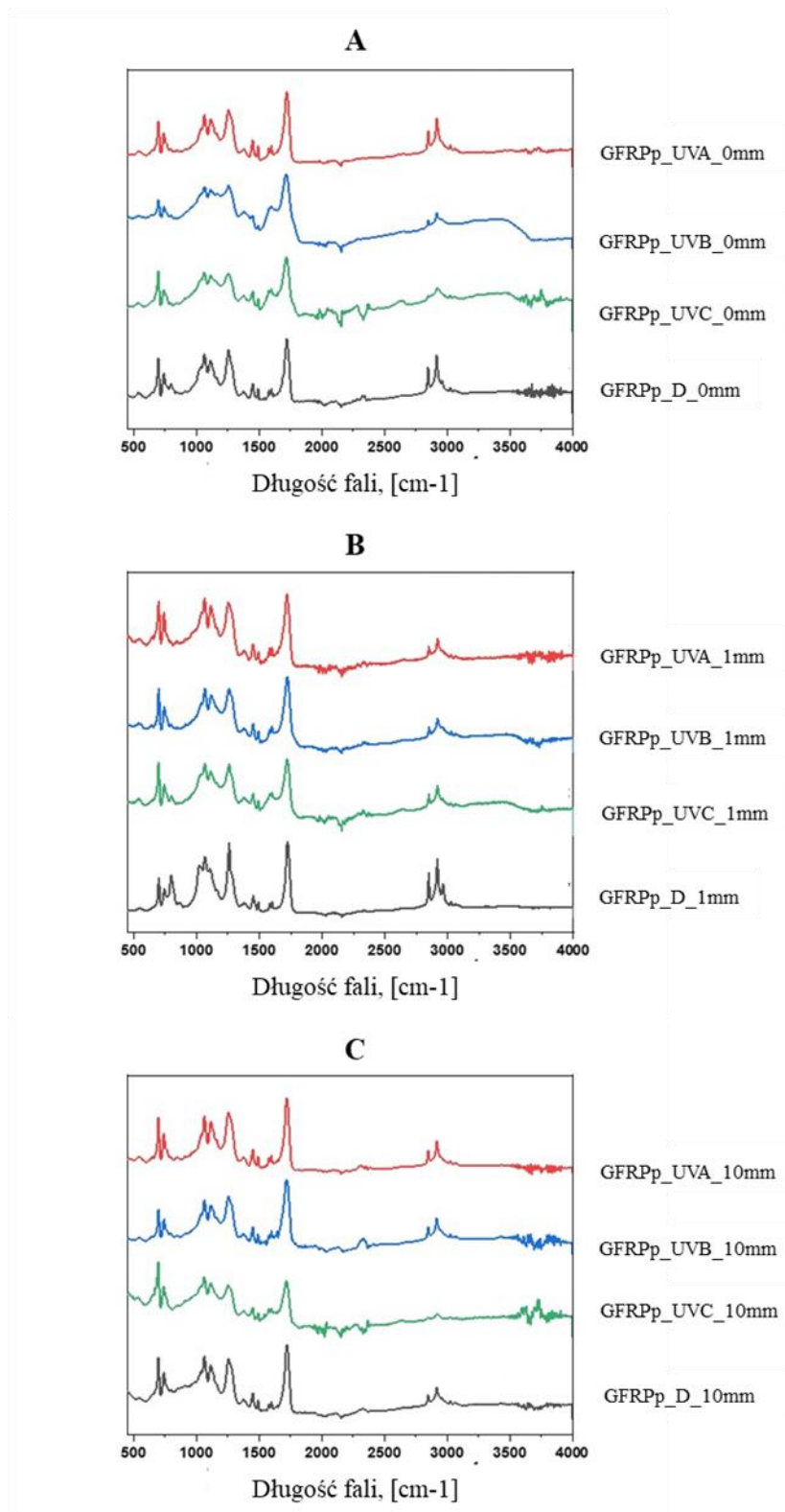
## 7.2. Mechanizm fotodegradacji laminatów GFRP o osnowie żywicy poliestrowej

Reakcja sieciowania żywicy poliestrowej przy udziale styrenu przebiega zgodnie z równaniem zaprezentowanym na Rys 7.4. W wyniku fotodegradacji może dochodzić do rozpadu łańcuchów polimerowych, a także dosieciowywania. Dodatkowe umieszczenie laminatów w środowisku wodnym, poza efektami związanymi z fotodegradacją może prowadzić do hydrolizy na atomach węgla grup karbonylowych, jednostek strukturalnych pochodzących od kwasu maleinowego i kwasu ortoftalowego, zaznaczonych na Rys. 7. 4. czerwonymi strzałkami [319,320].



Rys. 7.4. Przebieg reakcji sieciowania żywicy poliestrowej

Poznanie i opisanie zjawisk zachodzących podczas fotodegradacji laminatów wymaga analizy zmian struktury chemicznej kompozytu. Na Rys. 7.5. zaprezentowano widma FTIR dla kompozytów poddanych testom nienormalywną metodą ekspozycji przez 1000 h.



**Rys. 7.5.** Widma FTIR laminatów GFRPp po 1000 h testu ekspozycyjnego, gdzie A- laminaty fotodegradowane w warunkach suchych, B- laminaty fotodegradowane w zanurzeniu podwodnym na głębokości 1 mm, C- laminaty fotodegradowane w zanurzeniu podwodnym na głębokości 10 mm.

Na podstawie analizy porównawczej wyjaśniono zmiany zachodzące w laminatach. Dla próbek testowanych w warunkach suchych widma porównywano z laminatem GFRPp\_D\_0mm, dla próbek testowanych na głębokości 1 mm widma porównywano z laminatem GFRPp\_D\_1mm, a dla próbek testowanych na głębokości 10 mm widma porównywano z laminatem GFRPp\_D\_10mm. Wyniki przedstawiono w Tabeli 7.2, gdzie ↓ oznacza obniżenie intensywności widma, a ↑ wzrost intensywności.

**Tabela 7.2.** Analiza porównawcza widm FTIR dla laminatów GFRPp po 1000 h testu ekspozycyjnego na sucho i w zanurzeniu pod wodą.

Długość fali, [cm <sup>-1</sup> ]	Opis	0 mm			1 mm			10 mm		
		UVA	UVB	UVC	UVA	UVB	UVC	UVA	UVB	UVC
700	drgania C–H w pierścieniu aromatycznym [319,320]		↓		↑	↑	↑		↓	
741	drgania C–H w pierścieniu aromatycznym [319,320]		↓	↓		↓	↓			
1064	asymetryczne i symetryczne drgania rozciągające C–O–C w estrze alifatycznym [319,320]		↓	↓		↓	↓		↓	↓
1125	asymetryczne i symetryczne drgania rozciągające C–O–C w estrze aromatycznym [319,320]		↓	↓		↓	↓		↓	↓
1259	asymetryczne i symetryczne drgania rozciągające C–O–C w estrze aromatycznym [319,320]	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1721	drgania rozciągające C=O w grupie estrowej [319,320]		↓	↓		↓	↓		↓	↓
2300	styren [177,321]	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
2850	asymetryczne drgania rozciągające C–H	↓	↓	↓	↓	↓	↓			↓

Na każdym uzyskanym wykresie FTIR obserwuje się cztery charakterystyczne pasma absorpcyjne: 741 cm<sup>-1</sup> (drgania wiązań C-H w pozycjach 1 i 3 w pierścieniu aromatycznym), 1064 cm<sup>-1</sup> (drgania wiązania (C(=O)-O-C), 1259 cm<sup>-1</sup> (C(=O)-O-C), drgania wiązania estrowego) oraz 1721 cm<sup>-1</sup> (drgania rozciągające grupy C=O pochodzącej z estru). W trakcie

fotodegradacji dochodzi do pęknięcia wiązań C-H w pierścieniu aromatycznym. Promieniowanie UV-B i UV-C prowadzi do rozpadu wiązań C–O–C w estrze aromatycznym i estrze alifatycznym, jednocześnie istnieje pewna zależność, gdzie wzrost energii promieniowania zwiększa intensywność zachodzących zmian w estrach aromatycznych (największą zmianę obserwuje się dla promieniowania UV-C, a najmniejszą dla UV-A). Grupy karbonyłowe C=O ulegają uszkodzeniu wskutek oddziaływania promieniowania UV-B i UV-C, gdzie promieniowanie UV-C prowadzi do większych zmian degradacyjnych. W czasie testu obserwuje się spadek zawartości wolnego styrenu, a także wzrost pasm w przedziale 3000 – 3500 cm<sup>-1</sup> pochodzących od grup O–H, które powstają w wyniku hydrolizy wiązań C=O, czego potwierdzeniem może być jednoczesny spadek intensywności pasm pochodzących od drgań rozciągających wiązania C=O w grupie estrowej (pasmo 1721 cm<sup>-1</sup>) i wzrost intensywności pasm z zakresu 3000 – 3500 cm<sup>-1</sup> pod wpływem promieniowania UV-B i UV-C.

Reakcje hydrolizy nie zachodzą w sposób zintensyfikowany w czasie 1000h, a większość efektów obserwowanych na widmach FTIR wynika ze zmian fotochemicznych zachodzących w osnowie laminatu. Obserwowane zmiany ograniczane są do przekształcenia grup estrowych w grupy karboksylowe, a reakcji tej towarzyszy powstawanie związków zawierających grupy hydroksylowe. Na podstawie literatury można stwierdzić, że usieciowana żywica poliestrowa charakteryzuje się brakiem stabilności fotochemicznej ze względu na obecność pozostałości katalizujących reakcje nadtlenu [177,321]. Grupy karbonyłowe powstające w pierwszych etapach fotodegradacji wykazują wysoką wrażliwość na promieniowanie ultrafioletowe, co prowadzi do katalizowania reakcji destrukcji w wyniku reakcji Norrish'a typu I [321,322]. Reakcje skutkują utworzeniem grup chinonowych i dichinonowych, a końcowe grupy rodników powstające w wyniku rozszczepienia łańcucha poliestrowego i fotolizy grup nadtlenu ulegają dalszym reakcjom addycji rodników do nowo utworzonych grup chinonowych i addycji tlenu do grup dichinonowych. Ostatecznie, zmiany zachodzące w kompozytach objawiają się żółceniem laminatu i zróżnicowaniem właściwości mechanicznych.

### **7.3. Podsumowanie**

Laminaty polimer – włókno szklane o osnowie żywicy poliestrowej, pod wpływem promieniowania ultrafioletowego ulegają wyraźnym zmianom właściwości fizykochemicznych. Zmiany powierzchniowe obejmują kruszenie żywicy, ekspozycję włókien, zmianę barwy, a charakter zmian zwiększa się wraz ze wzrostem energii

promieniowania ultrafioletowego. Fotodegradacja laminatów zanurzonych pod powierzchnią wody ma odmienny charakter niż fotodegradacja zachodząca w środowisku pozbawionym dostępu do wody. Warstwa wody częściowo zatrzymuje promieniowanie ultrafioletowe, a energia kwantów promieniowania ulega częściowemu odbiciu oraz absorpcji przez cząsteczki wody, co prowadzi do zmniejszenia intensywności promieniowania, a zatem destruktywność promieniowania zmniejsza się wraz z głębokością zanurzenia próbek.

Promieniowanie ultrafioletowe prowadzi do wzrostu wytrzymałości laminatów na zginanie. Wynika on z występowania efektu klatkowego polegającego na rekombinacji utworzonych wolnych rodników lub ich reakcji z sąsiednią grupą. Wolne rodniki ulegające rekombinacji prowadzą do wydłużenia liniowych łańcuchów polimerowych bądź tworzenia rozgałęzionych i usieciowanych struktur. Efekt klatkowy prowadzący do wzrostu wytrzymałości jest szczególnie wyraźny w zanurzeniu podwodnym. Uważa się, że zjawisko to wynika z ograniczonej dostępności tlenu, który determinuje dyfuzyjne procesy fotooksydacji. Dodatkowo wolny styren, szczególnie w obszarach bliskich powierzchni laminatu fotodegradowanego, w warunkach suchych ulega częściowemu odparowaniu oraz rozkładowi wskutek działania promieniowania ultrafioletowego [323], przez co efektywność dosieciowywania jest mniejsza niż w zanurzeniu podwodnym. Umieszczenie laminatu pod wodą prowadzi do częściowego zmycia styrenu z powierzchni kompozytu, jednakże to zjawisko jest ograniczone, ponieważ rozpuszczalność styrenu w wodzie w temperaturze pokojowej jest mała. Zatrzymany przy powierzchni laminatu styren efektywnie uczestniczy w procesach dosieciowywania. Zmiany właściwości mechanicznych oraz zmiany struktury chemicznej pozwalają zauważyć, że im wyższa energia promieniowania i im większa intensywność wiązki tym większa jest ilość rozkładanego na drodze fotokatalizy styrenu, przez co efektywność dosieciowywania może być ograniczana.

## 8. Zmiany starzeniowe zachodzące w laminatach GFRP o osnowie żywic epoksydowych

### 8.1. Zmiany właściwości zachodzące w wyniku fotodegradacji

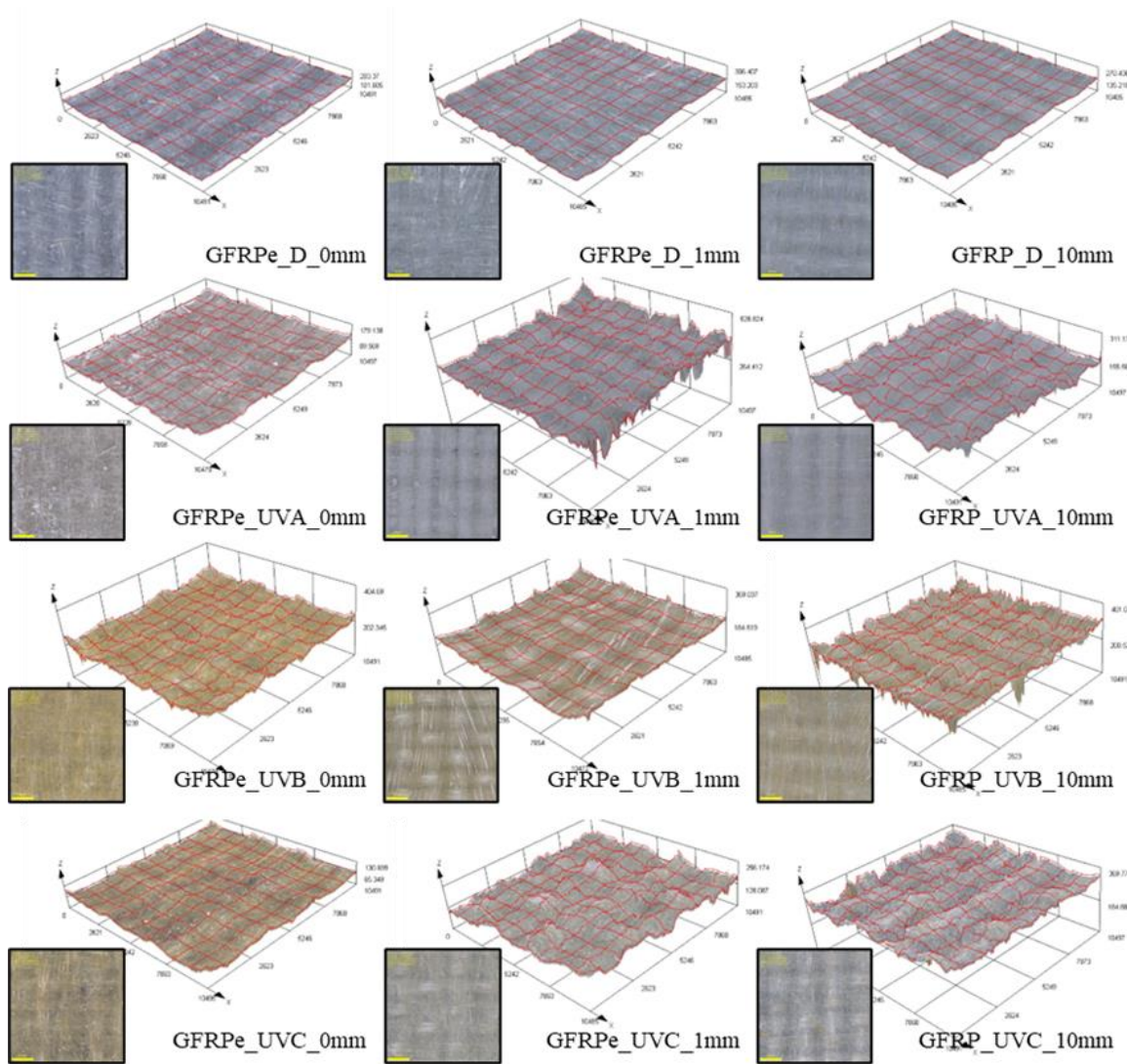
Zmiany zachodzące w laminatach o osnowie żywic epoksydowych wzmocnionych włóknem szklanym, pod wpływem promieniowania UV-A, UV-B, UV-C, badano przez 1000 h nienormatywną metodą ekspozycyjną. Próbki poddawano działaniu promieniowania ultrafioletowego w warunkach suchych i w stałym zanurzeniu podwodnym na głębokości 1 mm i 10 mm. Oznaczenie próbek GFRPe przedstawiono w Tabeli 8.1.

**Tabela. 8.1.** Zestawienie próbek laminatów o osnowie żywicy epoksydowej wzmocnionych włóknem szklanym poddawanych ekspozycji UV przez 1000 h.

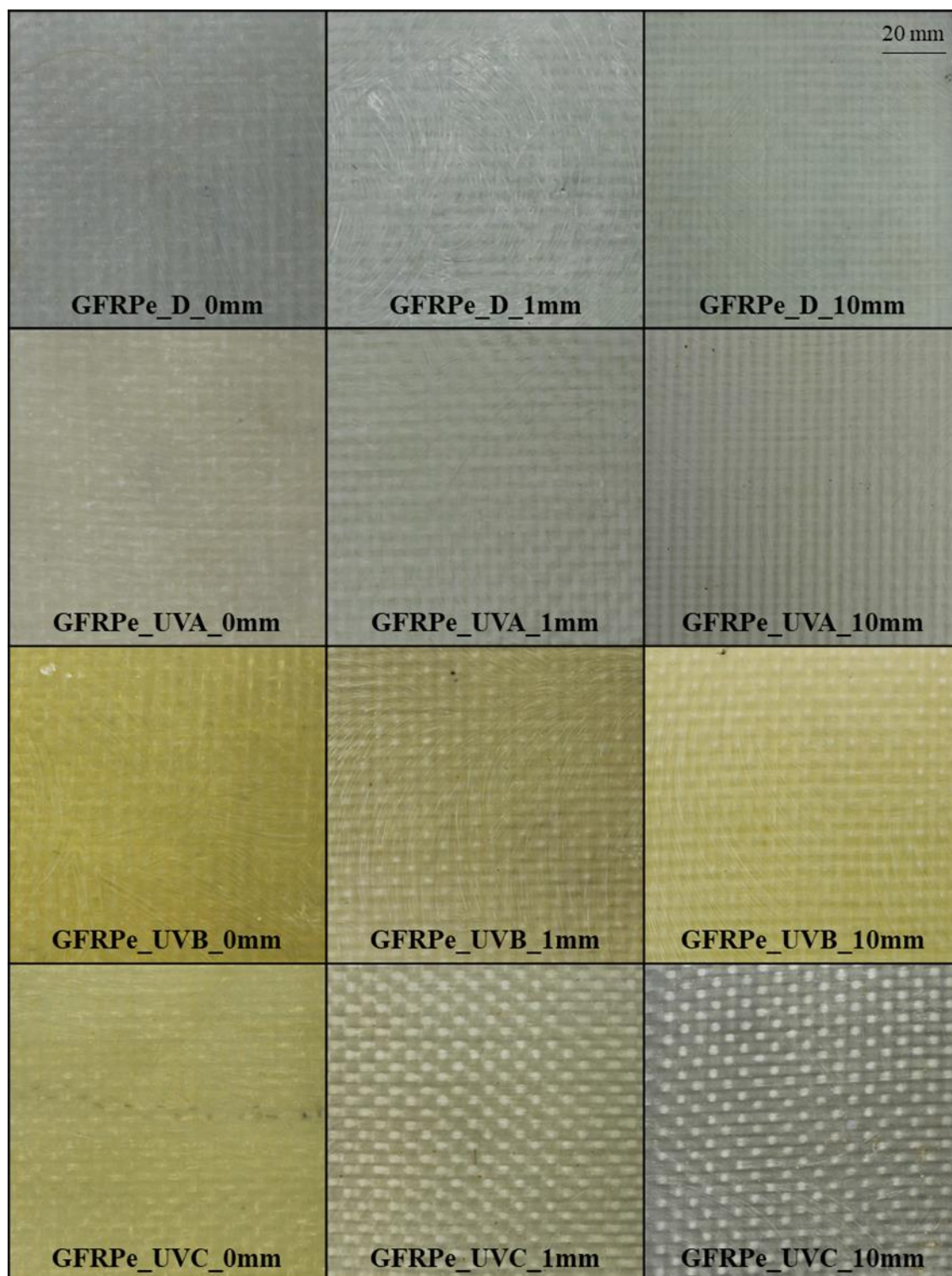
Oznaczenie próbki	Długość fali UV, [nm]	Głębokość zanurzenia, [mm]
GFRPe_D_0mm	-	0
GFRPe_D_1mm	-	1
GFRPe_D_10mm	-	10
GFRPe_UVA_0mm	350 – 400	0
GFRPe_UVB_0mm	311	0
GFRPe_UVC_0mm	254	0
GFRPe_UVA_1mm	350 – 400	1
GFRPe_UVB_1mm	311	
GFRPe_UVC_1mm	254	
GFRPe_UVA_10mm	350 – 400	10
GFRPe_UVB_10mm	311	
GFRPe_UVC_10mm	254	

Na Rys. 8.1. zaprezentowano zmiany powierzchniowe laminatów GFRPe po 1000 h testu zobrazowane z wykorzystaniem techniki mikroskopii świetlnej z obrazowaniem 2D i 3D, by ukazać zmiany profilu powierzchniowego. Na Rys. 8.2. zaprezentowano fotografie przedstawiające zmiany powierzchniowe laminatów GFRPe. Promieniowanie UV prowadzi do zmian powierzchniowych m.in. zmiana barwy, matowienie, utrata transparentności i wykruszanie żywicy prowadzące do odsłonięcia włókien. Promieniowanie UV-A w warunkach suchych prowadzi do płowienia osnowy. Promieniowanie UV-B prowadzi do znaczącego pożółknięcia laminatu, natomiast promieniowanie UV-C powoduje zmianę barwy na jasnobrażową. Umieszczenie laminatów w wodzie, bez dostępu do promieniowania UV, nie prowadzi do znaczących zmian powierzchniowych. Laminaty poddane działaniu

promieniowania UV-A pod wodą o głębokości 1 mm nie zmieniają stanu powierzchni, natomiast zanurzenie na głębokości 10 mm prowadzi do częściowego odsłonięcia włókien. Promieniowanie UV-B oddziałujące na laminat zanurzony na głębokości 1 mm prowadzi do nabycia przez nie brązowego odcienia, a zanurzenie na głębokości 10 mm, zmniejsza intensywność zmian kolorystycznych (jasny brąz). Dochodzi także do wykruszania żywicznej osnowy i eksponowania włókien. Najbardziej wyraźne zmiany powierzchniowe zachodzą w laminatach poddanych współoddziaływaniu promieniowania UV-C i zanurzenia podwodnego. Zanurzenie na głębokość 1 mm powoduje brązowienie osnowy i ekspozycję włókien, a zanurzenie na głębokości 10 mm powoduje dużą zmianę kolorystyczną na kolor ciemno szary, a także znaczący ubytek żywicy prowadzący do wyraźnego odsłonięcia włókien wzmacniających.



**Rys. 8.1.** Zmiany powierzchniowe laminatów GFRPe starzonych metodą nienormatywną przez 1000 godzin.



**Rys. 8.2.** Zmiany wyglądu laminatów GFRPe po 1000 h testu ekspozycyjnego – oznaczenia próbek w Tabeli

8.1.

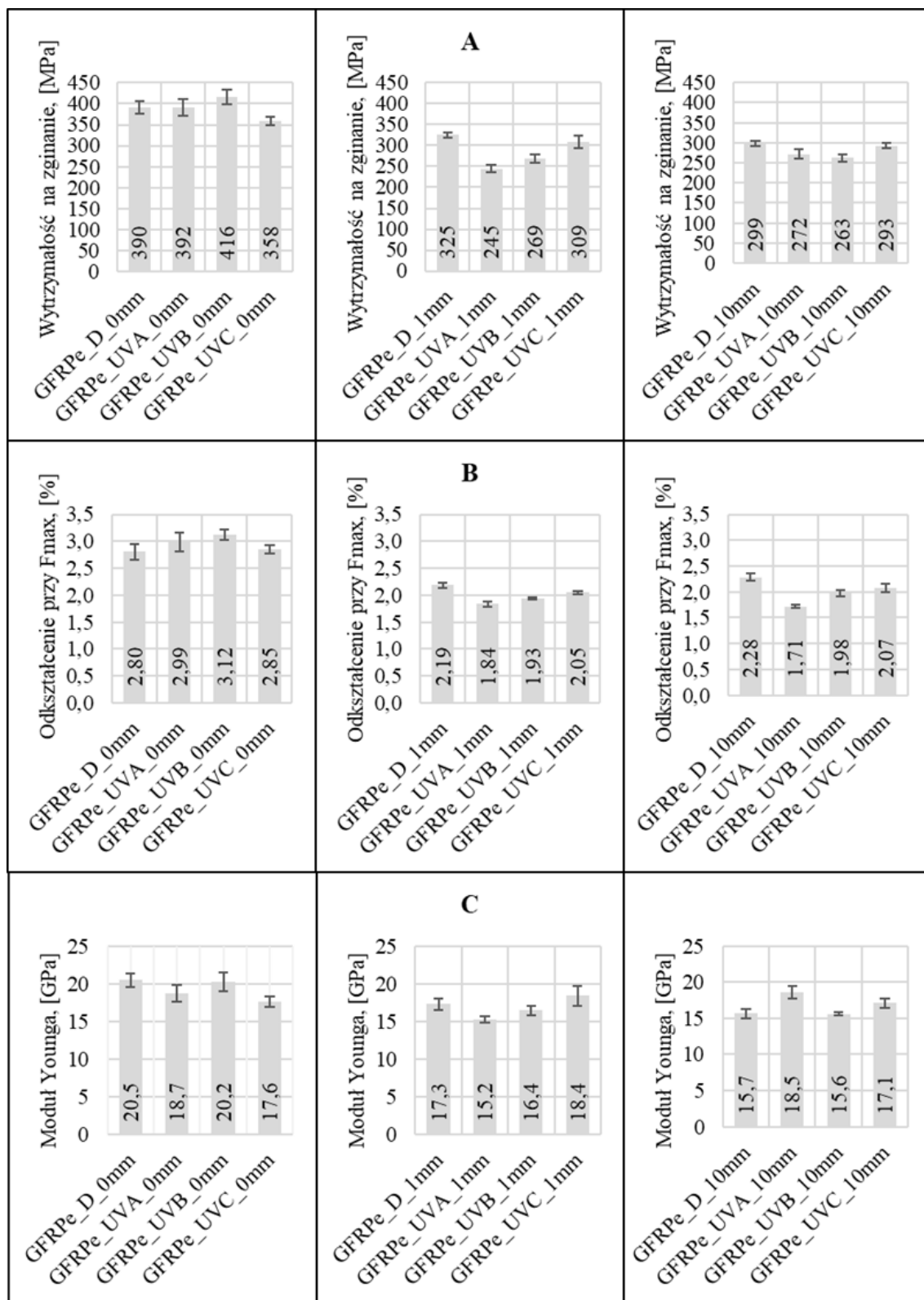
Na Rys. 8.3. zaprezentowano zmianę właściwości mechanicznych laminatów GFRPe poddanych próbie trójpunktowego zginania. Wytrzymałość na zginanie laminatu referencyjnego wynosi 390 MPa. Promieniowanie UV-A w warunkach suchych nie prowadzi do zmiany wytrzymałości laminatu. Promieniowanie UV-B oddziałujące przez 1000 h na



laminat prowadzi do wzrostu wytrzymałości na zginanie o około 6 % (416 MPa) i wzrostu maksymalnego odkształcenia przy zginaniu o ponad 10%, co oznacza usztywnienie laminatu wskutek zachodzących zmian strukturalnych polimeru. Promieniowanie UV-C prowadzi do obniżenia wytrzymałości na zginanie o około 10% (358 MPa) i obniżenia modułu Younga o około 15%, co może być związane z dużymi zmianami strukturalnymi w czasie których dochodzi do rozpadu struktury polimerowej w wyniku fotodegradacji.

Umieszczenie laminatów GFRPe w wodzie na 1000 h prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych. Dla laminatów testowanych bez dostępu do promieniowania ultrafioletowego obserwuje się zmniejszanie wytrzymałości na zginanie wraz z głębokością zanurzenia, gdzie dla zanurzenia 1 mm wytrzymałość wynosi 325 MPa (obniżenie o 17% %), a dla zanurzenia 10 mm wynosi 299 MPa (obniżenie o 23 %). Jednocześnie obserwuje się znaczące obniżenie odkształceń przy maksymalnym obciążeniu o około 20% i modułu Younga o około 15%. Obserwowane zmiany mogą świadczyć o utracie właściwości mechanicznych wskutek wnikania wody w głębokie warstwy kompozytu, co prowadzi do uszkodzeń żywicy epoksydowej, a także pogorszenia połączenia międzyfazowego. Laminaty CFRP wykazują mniejszą tendencję do zmian wywołanych pochłanianiem wody niż laminaty GFRP, co wynika z pochłaniania wilgoci na granicy międzyfazowej kompozytu [324], stąd w laminatach CFRP zanurzonych w wodzie nie obserwuje się spadku wytrzymałości, zaś w laminatach GFRP obserwuje się pogorszenie właściwości mechanicznych po zanurzeniu w wodzie. Dodatkowo, włókna szklane pod wpływem wody wykazują tendencję do wypłukiwania składników np. jonów magnezu, co prowadzi do powstawania szczelin, jednocześnie włókna węglowe nie wykazują podobnej tendencji zmian [325].

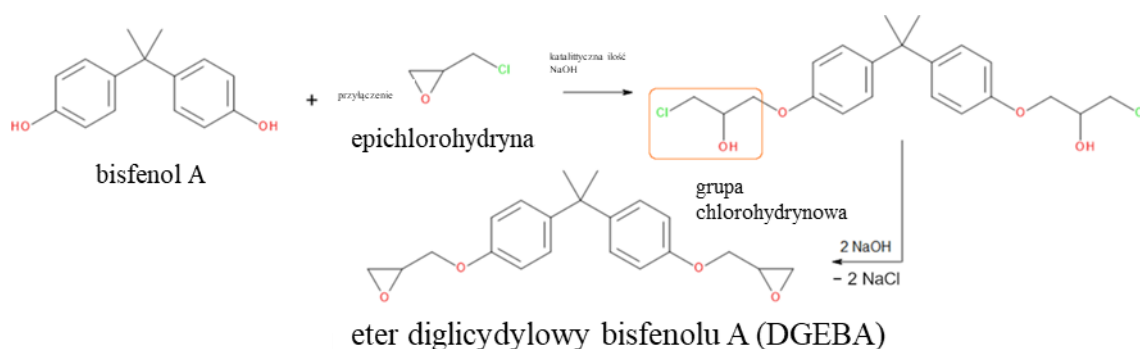
Oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego na laminaty zanurzone pod wodą wykazuje zróżnicowane efekty zależne od energii promieniowania i głębokości zanurzenia. Niemniej we wszystkich laminatach zanurzonych w wodzie i poddanych działaniu promieniowania UV obserwuje się obniżenie wytrzymałości na zginanie, znaczące zmniejszenie odkształceń przy maksymalnym obciążeniu oraz obniżenie modułu Younga.



**Rys. 8.3.** Zmiany właściwości mechanicznych przy zginaniu laminatów GFRPe starzonych nienormalywną metodą przez 1000h, gdzie: A- wytrzymałość na zginanie, B- odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu, C- moduł Younga.

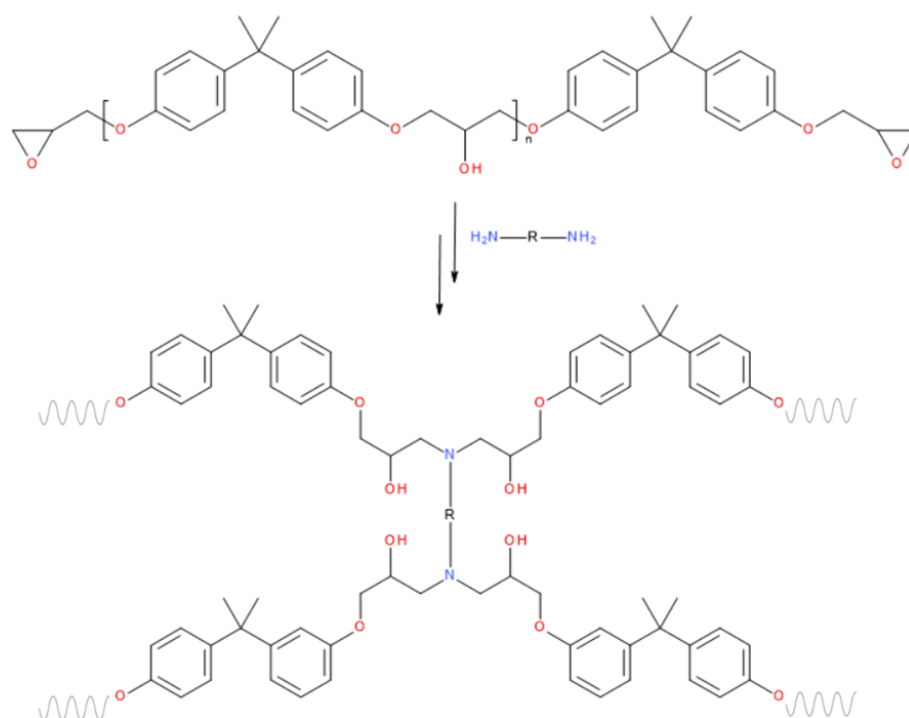
## 8.2. Mechanizm fotodegradacji laminatów o osnowie żywicy epoksydowej

Opis widm FTIR zawarto w Tabeli 5.3. w Rozdziale 5. W badaniach wykorzystano żywicę epoksydową otrzymywaną z epichlorohydryny (ECH, 1-chloro-2,3-epoksypropan) i bisfenolu A (BPA, 4,4'-izopropylidenodifenol) w reakcji zaprezentowanej na Rys. 8.4. Reakcja polega na wprowadzeniu nadmiarowej ilości epichlorohydryny do bisfenolu A i poddanie mieszaniny ogrzewaniu w obecności katalitycznej ilości NaOH. Otrzymuje się w ten sposób związek zawierający w budowie grupy chlorohydrynowe, które w drugim etapie przekształcane są w grupy epoksydowe (glicydyłowe) z wykorzystaniem stechiometrycznej ilości NaOH. W wyniku opisanej, dwuetapowej reakcji syntezy otrzymuje się eter diglicydyłowy bisfenolu A (DGEBA).



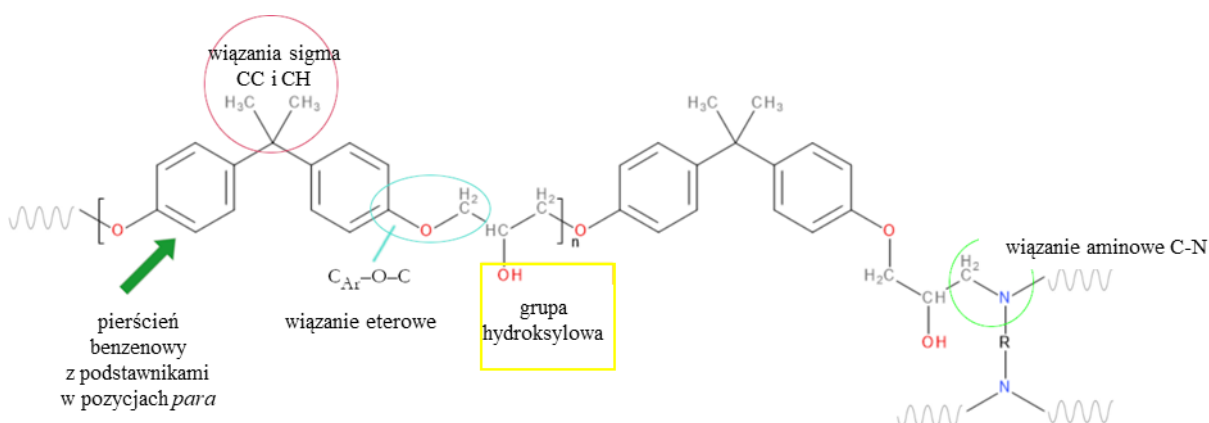
Rys. 8.4. Reakcja dwuetapowej syntezy DGEBA na bazie epichlorohydryny i bisfenolu A.

Nieusieciowana żywica epoksydowa po wprowadzeniu środka sieciującego ulega reakcji sieciowania (inaczej reakcja utwardzania lub reakcja wulkanizacji). Reakcję sieciowania z wykorzystaniem aminy cykloalifatycznej przedstawiono na Rys. 8. 5. W czasie reakcji grupy epoksydowe reagują z grupami aminowymi tworząc wiązania aminowe. Reakcja ma charakter dwustopniowy, gdzie w pierwszym etapie nukleofilowy atom azotu (pochodzący z grupy aminowej) reaguje z elektrofilowym atomem węgla w pierścieniu oksiranowym żywicy. Dochodzi do otwarcia pierścienia oksiranowego i dochodzi do utworzenia wiązania aminowego (C–N) oraz utworzenia anionu alkoholowego (RO<sup>-</sup>). Anion alkoholowy po połączeniu z kationem wodorowym tworzy grupy hydroksylowe. Drugi etap ma przebieg analogiczny do etapu pierwszego i polega na reakcji aktywnego atomu wodoru z grupy NH<sub>2</sub> środka sieciującego z grupą epoksydową.



**Rys. 8.5.** Schemat przedstawiający tworzenie sieci w wyniku reakcji żywicy epoksydowej DGEBA i utwardzacza z grupy diamin.

Na Rys. 8.6. zaprezentowano spodziewaną strukturę chemiczną utwardzonej żywicy epoksydowej zastosowanej do wytworzenia laminatów GFRPe. Zaznaczono charakterystyczne wiązania, których drgania są obecne w widmach FTIR.

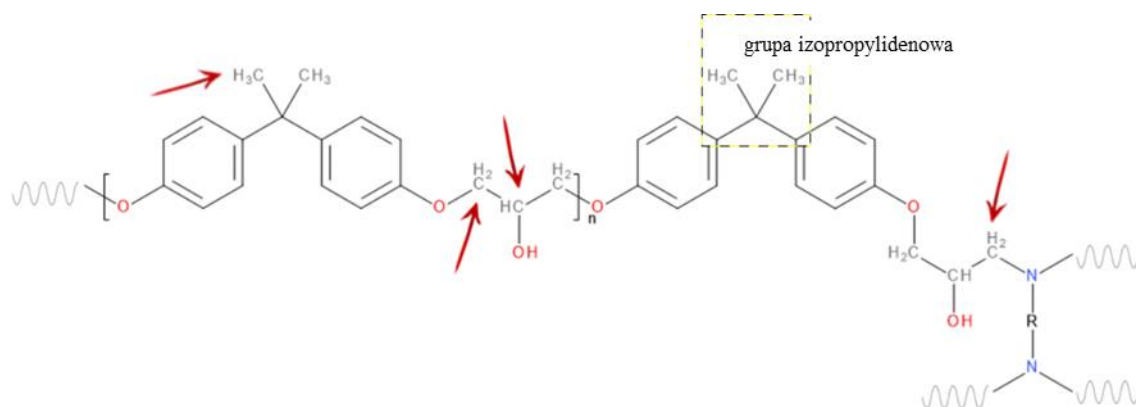


**Rys. 8.6.** Struktura usieciowanej żywicy epoksydowej z zaznaczonymi wiązaniami.

Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego żywica epoksydowa, zastosowana na osnowę laminatu, wykazuje absorpcję kwantów UV. W pracy Mailhot i inni opisali pochłanianie promieniowania UV przez żywice DGEBA w zależności od długości fali [287]. Na podstawie ich obserwacji można stwierdzić, że promieniowanie poniżej 300 nm (UV-C) jest niemalże całkowicie pochłaniane przez strukturą polimeru. Wraz ze wzrostem długości fali UV

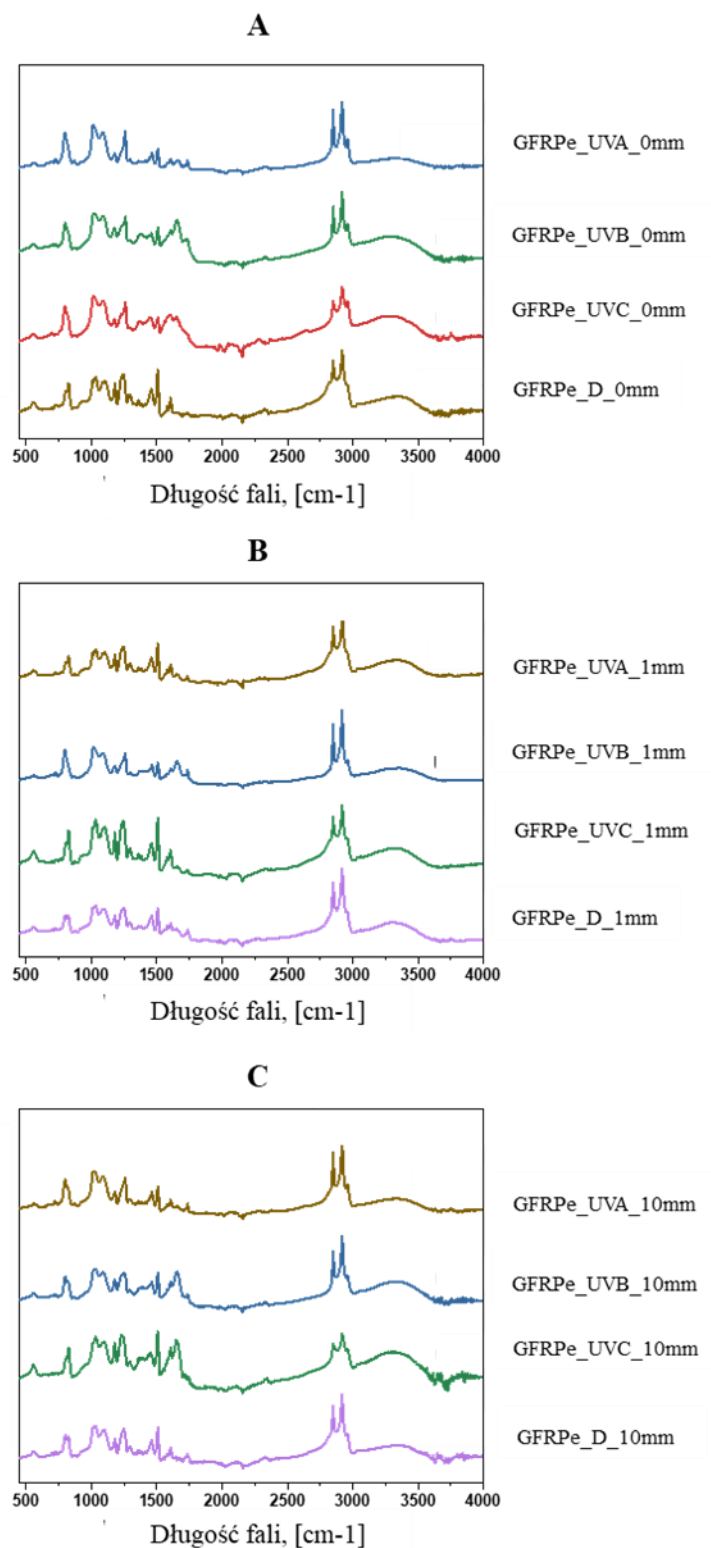
absorpcja promieniowania maleje. Należy pamiętać także o fizycznym zjawisku rozpraszania wiązki światła, gdzie dłuższe fale np. fale z zakresu światła widzialnego doznają mniejszego rozpraszania niż krótkie fale z zakresu promieniowania UV, a więc im krótsza długość fali tym mniejsza jest głębokość penetracji [326]. Dodatkowo wszelkie dodatki, zanieczyszczenia bądź materiał wzmocnienia także mogą pochłaniać promieniowanie, a zatem w warunkach niniejszych badań wiązka promieniowania UV będzie pochłaniana w mniejszym stopniu, niż w modelowym przykładzie Mailhota.

Absorpcja kwantu promieniowania UV prowadzi do przejścia ze wzbudzonego stanu singletowego do stanu trypletowego (tzw. przejście interkombinacyjne). Energia cząstek w stanie trypletowym może prowadzić do pęknięcia wiązania w łańcuchu polimerowych i utworzeniu dwóch makrorodników, jeśli pęknięcie nastąpiło w łańcuchu głównym lub do powstania makrorodnika i rodnika, jeśli pęknięcie zaszło w łańcuchach bocznych [327]. Tworzywa polimerowe łatwo ulegają reakcjom rodnikowym ze względu na stosunkowo łatwe odrywanie atomów wodoru w wiązaniach C–H. Atomy wodoru ze względu na wiązanie z atomem węgla dzieli się na trzy rodzaje: pierwszorzędowe (atomy wodoru grupy metylowej,  $-\text{CH}_3$ ), drugorzędowe (atomy wodoru grupy metylenowej,  $-\text{CH}_2-$ ) i trzeciorzędowe (atom wodoru grupy metinowej,  $>\text{CH}-$ ). Istnieje zależność, w której szybkość odrywania atomów wodoru jest największa w przypadku wodoru trzeciorzędowego, a najmniejsza dla pierwszorzędowego [328–330]. Dla wykorzystanej żywicy epoksydowej możliwe jest więc zachodzenie odrywania atomów wodoru wskutek absorpcji promieniowania UV w miejscach wskazanych czerwonymi strzałkami na Rys. 8.7. Dodatkowo grupa izopropylidenowa w wyniku reakcji fotochemicznej zdolna jest do odszczepienia protonu od grupy metylowej ( $-\text{CH}_3$ ), będącej rodnikiem pierwszorzędowym i reakcji izomeryzacji (przegrupowania).



**Rys. 8.7.** Struktura utwardzonej żywicy epoksydowej - czerwone strzałki wskazują wiązania C–H, które ulegną homolitycznemu rozerwaniu w wyniku absorpcji światła UV.

Na Rys. 8.8 przedstawiono widma FTIR dla kompozytów poddanych testom nienormatywną metodą przez 1000 h. Analiza uzyskanych widm pozwala zauważyć, że w laminatach GFRPe poddanych fotodegradacji w warunkach suchych dochodzi do spadku intensywności pasma  $1181\text{ cm}^{-1}$  związanego z rozpadem wiązań C-CH<sub>3</sub> w grupie izopropylidenowej (fotoliza grupy). W warunkach suchych obserwuje się także spadek intensywności pasm  $1233$  i  $1296\text{ cm}^{-1}$  pochodzących od drgań rozciągających grupy C-N w aminie aromatycznej, co jest charakterystyczne dla powstawania grup karbonylowych, pochodzących od chinonów [285,287]. Spadek intensywności pasma  $1456\text{ cm}^{-1}$  jest charakterystyczny dla fotodegradacji w warunkach suchych i pochodzi od asymetrycznych drgań deformacyjnych grupy metylowej (-CH<sub>3</sub>) i grup łańcucha alifatycznego (-CH<sub>2</sub>-). W pasmach  $1508$  i  $1609\text{ cm}^{-1}$  pochodzących od drgań pierścieni aromatycznych obserwuje się spadek intensywności dla promieniowania UV w całym zakresie. Istotnym pasmem absorpcyjnym jest pasmo  $1676\text{ cm}^{-1}$  pochodzące od chinonów i semichinonów powstających w efekcie rozpadu wiązań C-CH<sub>3</sub> w grupie izopropylidenowej (potwierdza to spadek intensywności pasma  $1181\text{ cm}^{-1}$  i jednoczesny wzrost intensywności pasma  $1676\text{ cm}^{-1}$ ). Pasma  $1676\text{ cm}^{-1}$  nie występuje w próbce referencyjnej GFRPe\_D\_0mm, promieniowanie UV-A i UV-C prowadzi do niewielkiego wzrostu intensywności pasma, natomiast promieniowanie UV-B prowadzi do wyraźnego wzrostu intensywności, co sugeruje, że rozpad wiązań w grupach izopropylidienowych prowadzący do powstania grup chinonowych i semichinonowych najintensywniej zachodzi w wyniku absorpcji promieniowania z zakresu UV-B. Jednocześnie intensywne tworzenie grup chinonowych potwierdzone jest zmianą barwy próbki manifestowaną żółknięciem. W widmach FTIR laminatów poddanych oddziaływaniu promieniowania UV-A i UV-B w warunkach suchych obserwuje się także niewielki wzrost intensywności pasm  $1720 - 1730\text{ cm}^{-1}$  pochodzących od rozpadu wiązań C-CH<sub>3</sub> w grupie izopropylidenowej, prowadzący do tworzenia grup karbonylowych [285-287,291]. Intensywność pasm  $2868 - 2936\text{ cm}^{-1}$  pochodzących od drgań rozciągających grup CH<sub>3</sub> i CH<sub>2</sub> maleją najbardziej znacząco w laminatach poddanych działaniu promieniowania UV-C. Promieniowanie UVB prowadzi do mniejszych zmian, a promieniowanie UV-A nie prowadzi do zmiany intensywności pików w warunkach suchych.

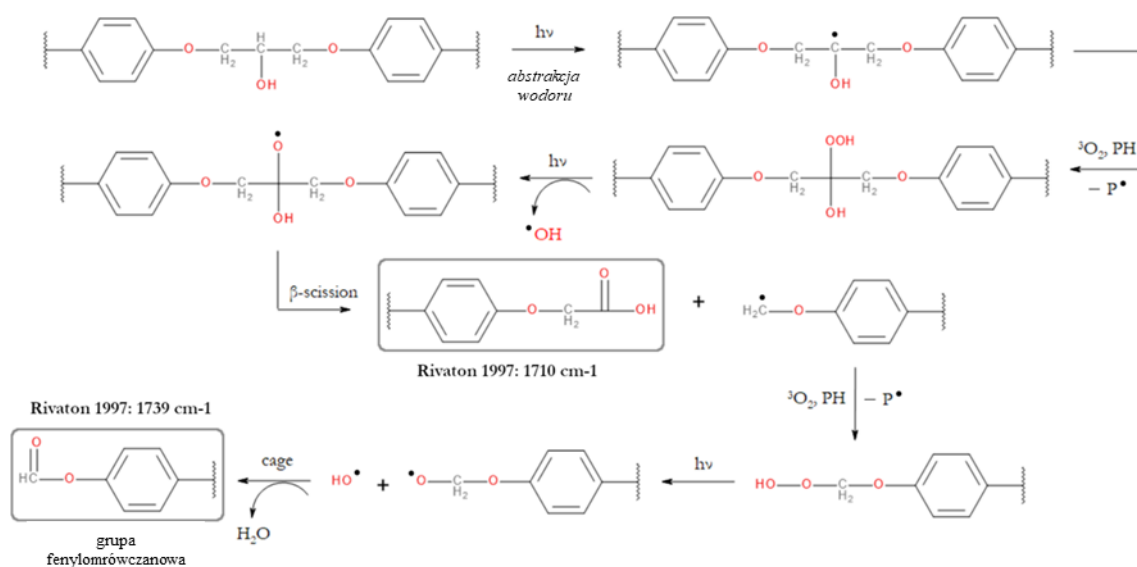


**Rys. 8.8.** Widma FTIR laminatów GFRPe po 1000 h testu ekspozycyjnego, gdzie A- laminaty fotodegradowane w warunkach suchych, B- laminaty fotodegradowane w zanurzeniu podwodnym na głębokości 1 mm, C- laminaty fotodegradowane w zanurzeniu podwodnym na głębokości 10 mm

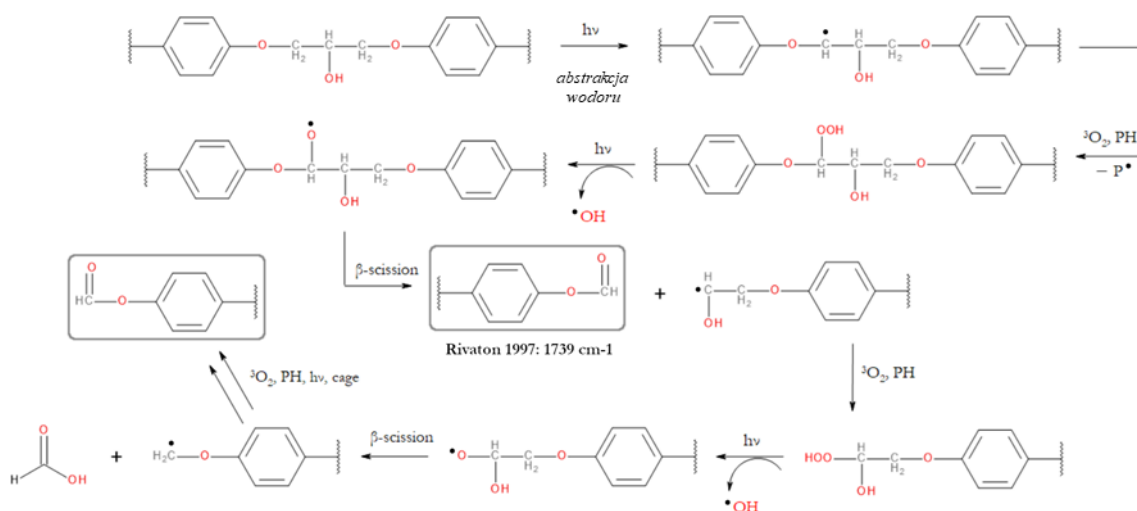




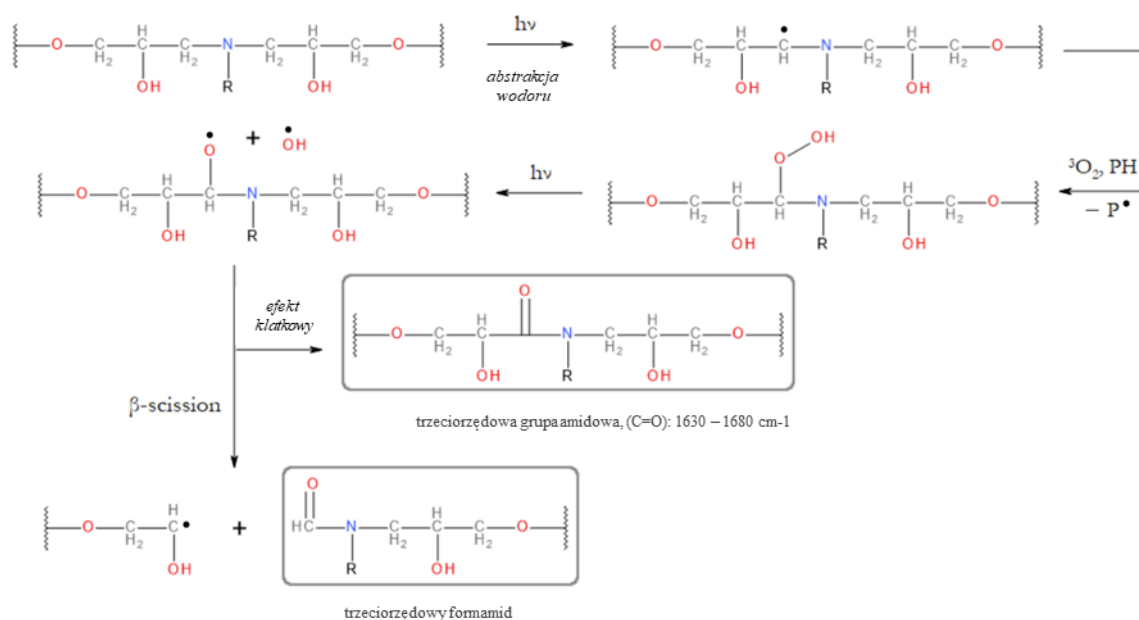
W strukturze usieciowanej żywicy epoksydowej przedstawionej na Rys. 8.7. poza opisanymi powyżej zmianami zachodzącymi w czasie powstania rodnika pierwszorzędowego z grupy metylowej, czerwonymi strzałkami oznaczono wiązania w grupie metylenowej ( $-\text{CH}_2-$ ). Węgiel sąsiadujący z eterowym atomem tlenu ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ) oraz sąsiadujący z aminowym atomem azotu ( $-\text{CH}_2-\text{N}<$ ), oraz wiązanie w grupie metinowej ( $>\text{CH}-$ ), odpowiednio mogą tworzyć rodniki drugorzędowe i trzeciorzędowe. Reakcje z udziałem rodników drugo i trzeciorzędowych są podobne do opisanych powyżej reakcji rodników pierwszorzędowych, obejmują kolejno: homolityczny rozpad wiązania C–H, reakcję z tlenem w stanie trypletowym, fotolizę rodnika wodoronadtlenkowego,  $\beta$ -scission, ewentualnie reakcje Norrisha typu I lub II. Potencjalny przebieg reakcji zachodzących po absorpcji promieniowania UV o długości fali powyżej 300 nm zaprezentowano na Rys. 8.10 – Rys. 8.12. Zachodzące reakcje prowadzą najczęściej do otrzymania związków zawierających grupę karbonylową, m.in. alifatycznych ketonów, estrów, związków zawierających grupę karboksylową, mrówczanów oraz trzeciorzędowych amidów [287,333,334]. Powstawanie amidów, chinonów i imin jest problematyczne w interpretacji, ponieważ każda z grup może prowadzić do powstawania pasm FTIR w zakresie  $1660\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$  [335].



**Rys. 8.10.** Procesy związane z fotoutlenianiem grupy metinowej sąsiadującej z grupą OH pod wpływem promieniowania UV o długości fali powyżej 300 nm.



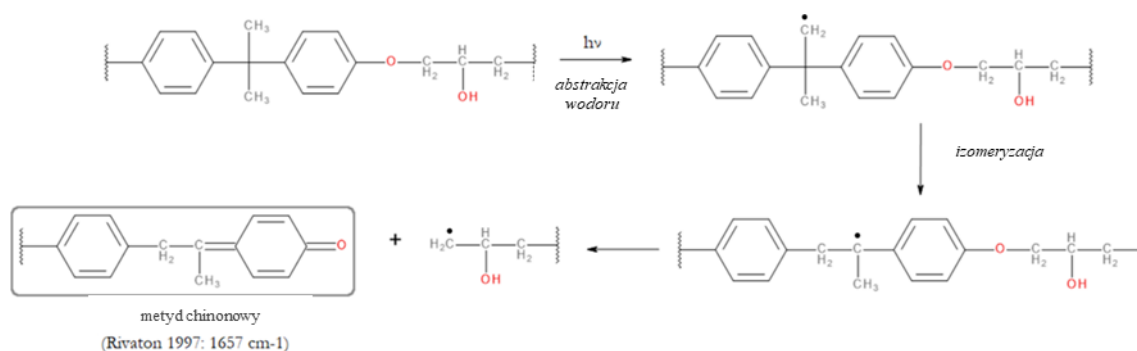
**Rys. 8.11.** Procesy związane z fotoutlenianiem grupy metylenowej sąsiadującej z atomem tlenu eterowego pod wpływem promieniowania UV o długości fali powyżej 300 nm.



**Rys. 8.12.** Procesy związane z fotolizą zachodzącą w obrębie ugrupowania  $-\text{CH}_2-\text{N}<$  pod wpływem promieniowania UV o długości fali powyżej 300 nm.

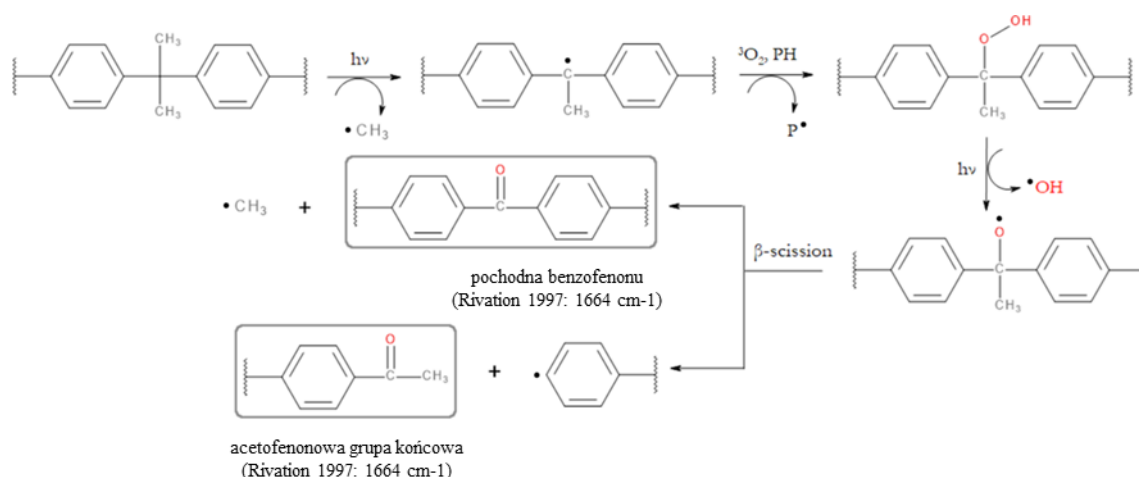
Opisane powyżej reakcje wymagają obecności tlenu. Należy jednak pamiętać, że równolegle możliwe jest zachodzenie przemian fotochemicznych w których nie uczestniczy tlen. Ograniczenie ilości tlenu w wyniku zastosowania atmosfery beztlenowej, umieszczenia próbek w wodzie (zawartość tlenu niższa niż w powietrzu atmosferycznym i bardziej energochłonny proces jego przyłączenia), bądź zużywanie atomów tlenu do reakcji fotoutleniających, prowadzi do beztlenowych reakcji fotochemicznych w wyniku których powstają chinony. Prawdopodobny przebieg reakcji prowadzący do powstania metydu chinonowego zaprezentowano na Rys. 8.13. Rivaton i in. w swojej publikacji stwierdzili, że

metyd chinonowy powstaje głównie w wyniku absorpcji promieniowania krótkofalowego [331].



**Rys. 8.13.** Procesy związane z reakcjami fotochemicznymi prowadzącymi do powstania związków chinonowych pod wpływem promieniowania UV (Na podstawie [287,331,336,337]).

Wzrost energii promieniowania UV (zakres UV-C) zwiększa tendencję do tworzenia pochodnych fenonów obserwowanych jako wzrost intensywności widm FTIR w paśmie 1676 cm<sup>-1</sup>. Im długość fali UV jest większa tym większa jest tendencja do zrywania wiązań C–H i tworzenia się wodoronadtlenków, z kolei oddziaływanie promieniowania krótkofalowego prowadzi do bezpośredniego rozszczepienia w grupie izopropylidenowej, co może prowadzić do powstania m.in benzofenonu, benzenu, styrenu, kwas benzoesowego, benzaldehydu [338]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi związki benzofenonu spowalniają proces żółknięcia, a nawet wykorzystywane są jako absorbery promieniowania UV [339,340]. Reasumując, tworzenie się pochodnych benzofenonu pod wpływem promieniowania UV-C jest korzystne i częściowo chroni żywicę epoksydową przed zmianami zachodzącymi w wyniku fotodegradacji, co obserwuje się w zmianie wyglądu powierzchni pomiędzy laminatami poddanymi działaniu promieniowania UV-B i UV-C, gdzie dla promieniowania UV-C żółknięcie jest znacząco mniejsze, mimo że energia fali UV jest większa. Na widmach FTIR można zaobserwować wyraźny spadek względnej intensywności pasm absorpcji pochodzących od pierścieni aromatycznych. Spadek ten najpewniej spowodowany jest tworzeniem się małych cząsteczkowych produktów, które mogą odparować z matrycy albo przejść do wody. Schemat możliwych przemian w wyniku których dochodzi do tworzenia benzofenonów w laminatach GFRPe zaprezentowano na Rys. 8.14.



**Rys. 8. 14.** Schemat przemian prowadzący do powstania pochodnych benzofenonu (Na podstawie [332]).

Opis zmian chemicznych zachodzących w laminatach poddanych działaniu promieniowania ultrafioletowego pod wodą może być utrudniony ze względu na wymywanie powstających małowcząsteczkowych produktów przez wodę, przez co ich obserwacja na widmach FTIR jest niemożliwa. W przypadku zanurzenia podwodnego intensywność pasma 1181 cm<sup>-1</sup> zmniejsza się dla próbek bez dostępu do promieniowania UV, a także próbek poddanych działaniu promieniowania UV-A i UV-B. Promieniowanie UV-C nie prowadzi do zmiany intensywności pasma 1181 cm<sup>-1</sup> pochodzącego z rozpadem wiązań C–CH<sub>3</sub> w grupie izopropylidenu. W warunkach podwodnych w próbkach poddanych działaniu promieniowaniu UV-A i UV-B obserwuje się spadek intensywności pasm 1233 i 1296 cm<sup>-1</sup> pochodzących od drgań rozciągających grupy C–N w aminie aromatycznej, co jest charakterystyczne dla powstawania grup karbonylowych. Zanurzenie laminatów GFRPe w wodzie nie prowadzi do zmiany w paśmie 1456 cm<sup>-1</sup>, które pochodzi od asymetrycznych drgań deformacyjnych grupy metylowej (–CH<sub>3</sub>) i grup łańcucha alifatycznego (–CH<sub>2</sub>–), co wskazuje na to, że środowisko wodne chroni te grupy przed szkodliwym działaniem promieniowania ultrafioletowego. W pasmach 1508, 1581, 1609 cm<sup>-1</sup>, pochodzących od drgań pierścieni aromatycznych, obserwuje się wzrost intensywności w laminatach poddanych działaniu promieniowania UV-C zarówno na głębokości 1 mm jak i 10 mm, co może wskazywać na tworzenie się metydu chinonowego lub pochodnych fenolu np. benzofenonu pod wpływem promieniowania UV-C w warunkach ograniczonego dostępu tlenu. Obserwuje się brak zmiany intensywności pasma 1676 cm<sup>-1</sup> w próbkach zanurzonych bez dostępu do promieniowania UV i jednoczesny wzrost pasm w próbkach poddanych działaniu promieniowania UV. Wzrost intensywności pasma po naświetlaniu zakresem UV-B jest szczególnie wyraźny, jednocześnie wzrost intensywności jest mniejszy po zanurzeniu laminatu

w wodzie niż w przypadku próbki suchej, co sugeruje, że intensywność tworzenia chinonów zmniejsza się w wodzie. Intensywność pasm  $1720 - 1730 \text{ cm}^{-1}$ , wzrasta zarówno w warunkach suchych jak i w zanurzeniu podwodnym dla laminatów poddanych działaniu promieniowania UV-A i UV-B, natomiast nie obserwuje się zmian w próbkach poddanych działaniu promieniowania UV-C, co potwierdza, że procesy fotodegradacji zachodzące pod wpływem promieniowania UV-C nie prowadzą do wyraźnego powstawania grup karbonylowych. Zaobserwowano spadek intensywności pasm  $2868 - 2963 \text{ cm}^{-1}$  pochodzących od drgań rozciągających grup  $\text{CH}_3$  i  $\text{CH}_2$ . Maleją one najbardziej znacząco w laminatach poddanych działaniu promieniowania UV-C, gdzie intensywność zmian zmniejsza się wraz z głębokością zanurzenia.

### 8.3. Podsumowanie

Laminaty GFRP o osnowie żywicy epoksydowej poddane fotodegradacji ulegają zmianom powierzchni i struktury chemicznej. Zmiana koloru próbki jest najbardziej wyraźna w laminatach fotodegradowanych w warunkach suchych. Promieniowanie UV-A prowadzi do małej zmiany koloru, promieniowanie UV-B prowadzi do znaczącej zmiany koloru w wyniku tworzenia się chinonów i semichinonów. Promieniowanie UV-C również prowadzi do pożółknienia, jednakże zmiana intensywności barwy, pomimo wyższej energii promieniowania, nie jest tak duża jak w przypadku promieniowania UV-B, co prawdopodobnie wynika z tworzenia się pochodnych fenonów, które są skutecznymi absorberami promieniowania UV i mogą zmniejszać efekty fotodegradacji. Intensywność zmian kolorystycznych maleje wraz z głębokością zanurzenia próbek w wodzie. Ubytki żywicy na powierzchni laminatów są tym większe im większa jest energia promieniowania, jednocześnie większe zmiany obserwuje się w próbkach umieszczonych w wodzie, co wskazuje na synergistyczny efekt prowadzący do wzrostu lokalnych naprężeń i intensyfikacji zniszczeń, szczególnie wykruszania osnowy.

Zmiany właściwości mechanicznych laminatów GFRPe w suchych warunkach w przypadku promieniowania UV-A i UV-B nie prowadzą do znaczących zmian, natomiast promieniowanie UV-C prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej, co sugeruje, że dochodzi do intensywnego zrywania wiązań chemicznych w strukturze polimerowej osnowy, w szczególności w grupie metylowej  $\text{CH}_3$  i grupie metylenowej  $\text{CH}_2$ . Umieszczenie laminatów w wodzie prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości na zginanie i zmniejszenia odkształcalności, co wynika z wnikania cząstek wody i pęcznienia polimerowej osnowy.

Pęcznienie materiału połączone z rozpadem wiązań chemicznych w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego prowadzi do synergizmu szkodliwego oddziaływania. Fotoliza najłatwiej zachodzi w przypadku promieniowania UV-A, dlatego obniżenie wytrzymałości laminatów eksponowanych na głębokości 1 mm jest wyraźne, nieco mniejsze obniżenie wytrzymałości mechanicznej laminatu obserwuje się w przypadku promieniowania UV-B, gdzie procesy fotolizy są mniej intensywne, natomiast najmniejsze zmiany obserwuje się dla promieniowania UV-C, gdzie fotoliza jest ograniczona do minimum. Opisane zachowanie laminatów GFRP o osnowie żywicy epoksydowej sugeruje, że intensywność fotolizy zmniejsza się wraz ze wzrostem energii fali (zwiększaniem długości fali). Pomędzy laminatami zanurzonymi na głębokości 1 mm i 10 mm występują pewne różnice, które potwierdzają, że woda częściowo zatrzymuje promieniowanie ultrafioletowe, przez co obserwowane zmiany właściwości są mniejsze.

W budowie utwardzonej żywicy epoksydowej (DGEBA) stwierdzono obecność potencjalnych miejsc zachodzenia fotodegradacji poprzez odrywanie atomów wodoru w wiązaniach pierwszorzędowych (atomy wodoru grupy metylowej,  $-CH_3$ ), drugorzędowych (atomy wodoru grupy metylenowej,  $-CH_2-$ ) i trzeciorzędowych (atom wodoru grupy metinowej,  $>CH-$ ). Im większa jest długości fali UV tym większa jest tendencja do zrywania wiązań C-H i tworzenia się wodoronadtlenków. Z kolei oddziaływanie promieniowania o wyższej energii, prowadzi do bezpośredniego rozszczepienia wiązań. Promieniowanie UV-A i UV-B prowadzi do powstawania związków karbonylowych co potwierdza zachodzenie fotolizy, natomiast zmiany obserwowane w laminatach poddanych działaniu promieniowania UV-C powodują, że intensywność fotolizy w procesach fotodegradacji jest pomijalnie mała.

## 9. Zmiany powierzchni zachodzące w laminatach polimer – włókno pod wpływem promieniowania UV

### 9.1. Charakterystyka zmian powierzchni

Opisane w poprzednich Rozdziałach 5 - 8 zmiany powierzchni laminatów polimer-włókno pod wpływem promieniowania UV zainspirowały przeprowadzenie szerszych badań i podjęcie rozważań na temat charakteru zmian i możliwości naprawy uszkodzeń zdegradowanych kompozytów. Można tu mówić o regeneracji zdegradowanej powierzchni laminatów.

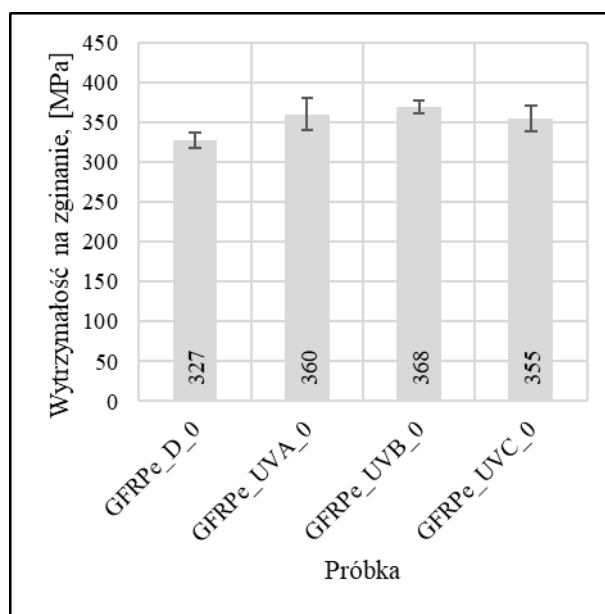
Na potrzebę programu badań wykonano serię laminatów o osnowie żywicy epoksydowej wzmocnionych włóknem szklanym. Wytworzone laminaty GFRPe poddano fotodegradacji w promieniowaniu UV-A, UV-B i UV-C przez 1000 godzin. Zmiany powierzchniowe, charakteryzowane zmianą parametrów chropowatości, badano w interwałach czasowych wynoszących 100 godzin. Następnie na zdegradowaną powierzchnię laminatów nakładano powłoki regeneracyjne z żywicy epoksydowej (tożsamej z żywicą zastosowaną na materiał osnowy) o zróżnicowanej grubości 100, 200 i 300  $\mu\text{m}$ , celem ustalenia optymalnej grubości powłoki. Oznaczenia próbek zawarto w Tabeli 9.1.

**Tabela 9.1.** Oznaczenia laminatów wykorzystanych w badaniach regeneracji powierzchni laminatów.

Oznaczenie próbki	Rodzaj promieniowania i długość fali UV	Liczba warstw dodatkowej powłoki	Grubość powłoki [ $\mu\text{m}$ ]
GFRPe_D_0	-		-
GFRPe_UVA_0	UVA (350 – 400 nm)		-
GFRPe_UVB_0	UVB (311 nm)		-
GFRPe_UVC_0	UVC (254 nm)		-
GFRPe_D_100	-	1	100 $\pm$ 10
GFRPe_UVA_100	UVA (350 – 400 nm)	1	100 $\pm$ 10
GFRPe_UVB_100	UVB (311 nm)	1	100 $\pm$ 10
GFRPe_UVC_100	UVC (254 nm)	1	100 $\pm$ 10
GFRPe_D_200	-	2	200 $\pm$ 10
GFRPe_UVA_200	UVA (350 – 400 nm)	2	200 $\pm$ 10
GFRPe_UVB_200	UVB (311 nm)	2	200 $\pm$ 10
GFRPe_UVC_200	UVC (254 nm)	2	200 $\pm$ 10
GFRPe_UVA_300	-	3	300 $\pm$ 10
GFRPe_UVB_300	UVA (350 – 400 nm)	3	300 $\pm$ 10
GFRPe_UVC_300	UVB (311 nm)	3	300 $\pm$ 10
GFRPe_UVA_300	UVC (254 nm)	3	300 $\pm$ 10

Wytrzymałość na zginanie laminatów GFRP o osnowie żywicy epoksydowej poddanych działaniu promieniowania ultrafioletowego przez 1000 godzin ulega znaczącym zmianom, przy czym, obserwuje się wzrost wytrzymałości po zaabsorbowaniu promieniowania

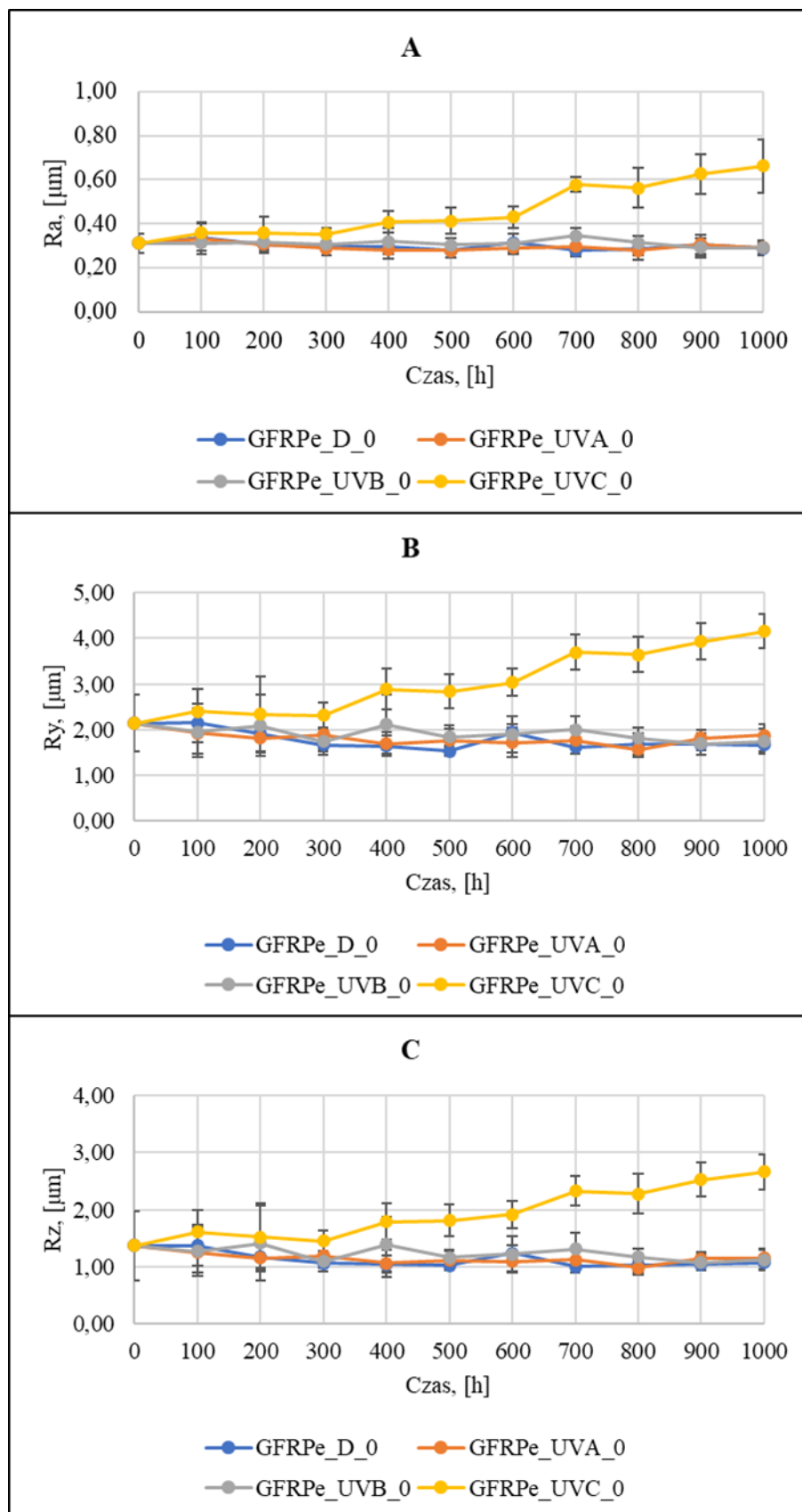
UV. Dla wszystkich rodzajów promieniowania UV średni wzrost wytrzymałości na zginanie wynosi około 10%, zaś najmniejszy rozrzut wyników, mogący wskazywać na ustabilizowane procesy w kompozycie wykazuje laminat poddany działaniu promieniowania UV-B. Zarówno zmiany, jak i ich przyczyny opisano we wcześniejszych Rozdziałach 7 i 8.



**Rys. 9.1.** Wytrzymałość na zginanie laminatów o osnowie żywicy epoksydowej wzmocnionych tkaniną szklaną po 1000 godzinach fotodegradacji.

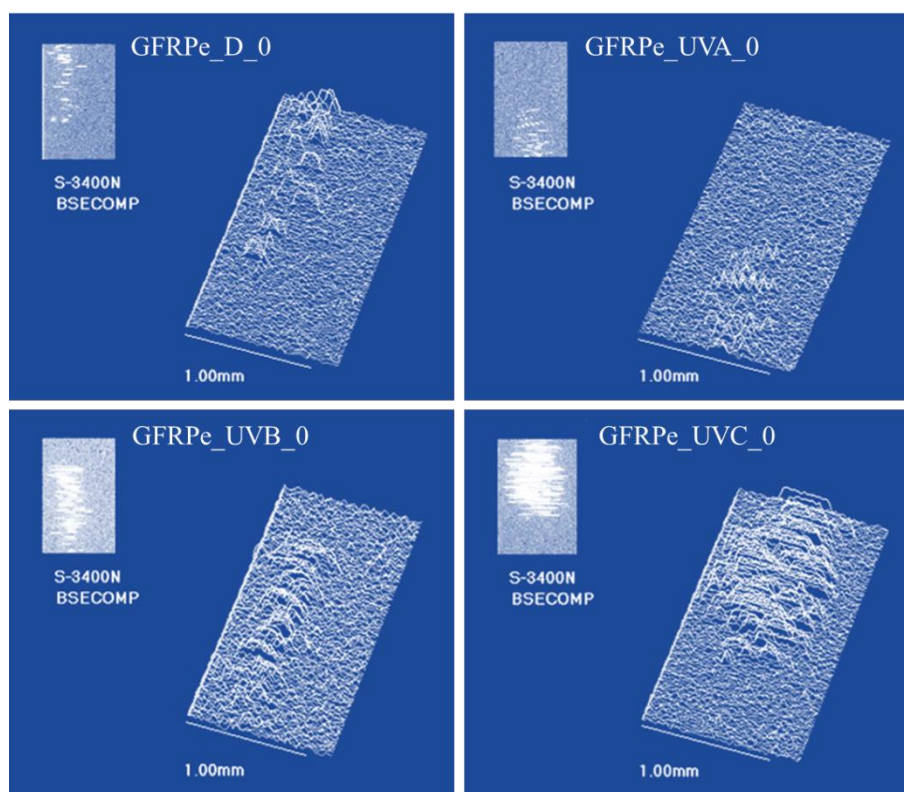
W czasie fotodegradacji obserwuje się też zmiany parametrów chropowatości na powierzchni laminatów. Na Rys. 9. 2 zaprezentowano takie zmiany dla serii laminatów przygotowanych na potrzebę badań regeneracyjnych. Początkowa chropowatość próbek wyniosła  $R_a = 0,31 \pm 0,04 \mu\text{m}$ ,  $R_y = 2,14 \pm 0,62 \mu\text{m}$ ,  $R_z = 1,37 \pm 0,61 \mu\text{m}$ . Promieniowanie UV-A i UV-B nie doprowadziło do zauważalnych zmian parametrów chropowatości w czasie testu. Znaczące zmiany obserwuje się dla promieniowania UV-C powyżej 300 godzin - pomiędzy 400 a 600 godzin testu następuje wzrost chropowatości o około 20%, natomiast po 600 godzinach testu obserwuje się zwiększenie dynamiki zmian i stały wzrost chropowatości określony zmianą wszystkich trzech parametrów  $R_a$  (wzrost o około 130%),  $R_y$  (wzrost o około 95%),  $R_z$  (wzrost o około 95%). Uważa się, że fotodegradacja inicjowana jest pomiędzy 300 a 400 h testu, następnie dochodzi do propagacji zmian struktury chemicznej polimerowej osnowy, a dalsze zmiany obserwowane po 600 h testu prowadzi do spękania osnowy i jej stałego wykruszania w czasie.





**Rys. 9.2.** Zmiana parametrów chropowatości na powierzchni laminatów o osnowie żywicy epoksydowej wzmocnionych tkaniną szklaną w czasie 1000 godzin fotodegradacji. A – parametr  $R_a$ , B- parametr  $R_y$ , C – parametr  $R_z$ . Seria próbek przeznaczona do prób regeneracji.

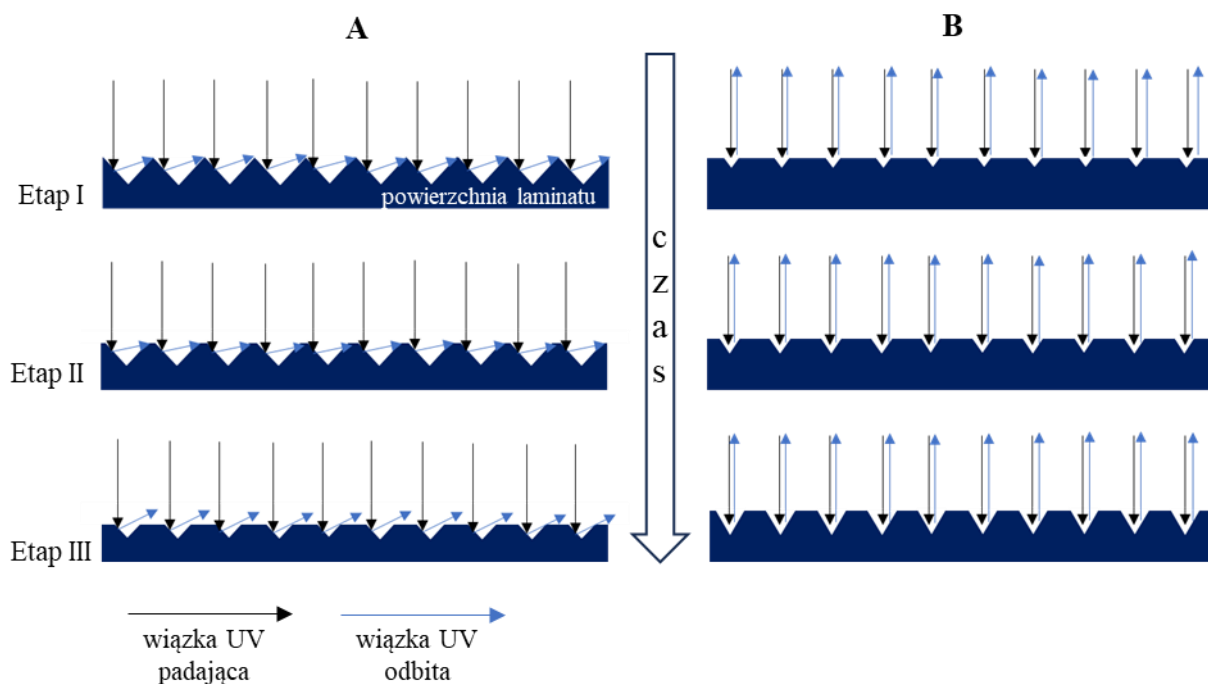
Zmiany zachodzące na powierzchni laminatu po 1000 godzinach fotodegradacji przedstawiono na Rys. 9.3. Zwizualizowana, z wykorzystaniem techniki skaningowej mikroskopii elektronowej, powierzchnia charakteryzuje się obszarami wzniesień, które odpowiadają włóknom wzmacniającym wystającym ponad powierzchnię osnowy. Promieniowanie UV-A nie prowadzi do zauważalnych zmian względem referencyjnego laminatu, który nie uległ fotodegradacji. Promieniowanie UV-B prowadzi do zmian powierzchniowych, które powodują częściowy ubytek żywicy i wyeksponowanie włókien wzmacniających. Największe zmiany powierzchniowe wywołuje promieniowanie UV-C, po którego działaniu ubytek żywicy prowadzący do eksponowania włókien jest wyraźny. Wystające ponad powierzchnię włókna powodują znaczne zmiany parametrów chropowatości, co prowadzi do spadku jakości kompozytu. Zachowanie żywicy epoksydowej zastosowanej jako materiał osnowy jest związane z odpornością materiału na działanie promieniowania UV, gdzie promieniowanie UV-C o najwyższej energii prowadzi do ewidentnie większych zmian niż promieniowanie UV-A o najniższej energii [342].



**Rys. 9.3.** Obrazy SEM powierzchni laminatów GFRP po 1000 godzinach ekspozycji (Źródło [341]).

Analiza literaturowa zagadnień związanych z opisem zmian chropowatości powierzchni tworzyw polimerowych oraz kompozytów polimerowych nie pozwala na jednoznaczne

opisanie wpływu promieniowania ultrafioletowego na zmianę parametrów chropowatości. Dostępne są liczne doniesienia naukowe wskazujące zarówno na wzrost chropowatości [343–345], jak i zmniejszenie chropowatości [346–348] wskutek oddziaływania promieniowania ultrafioletowego. Analiza stanu zagadnienia i wykazane rozbieżności wyników pozwalają stwierdzić, że przebieg zmian powierzchniowych laminatów jest uzależniony od rodzaju materiału zastosowanego jako osnowa, jakości kompozytu, głębokości ułożenia włókien wzmacniających od powierzchni oraz od charakteru promieniowania UV (długość fali UV, intensywności promieniowania, kąta nachylenia próbki względem źródła promieniowania i czasu ekspozycji), a także początkowej chropowatości powierzchni. Początkowy stan powierzchni, ściśle związany z procesami produkcyjnymi, np. chropowatością formy, może mieć istotne znaczenie dla przebiegu zmian chropowatości laminatu. Na podstawie analizy stanu wiedzy i poczynionych obserwacji opracowano dwa modele zmian powierzchniowych zachodzących w wyniku interakcji wiązki padającej z powierzchnią laminatu. Rys. 9.4A przedstawia powierzchnię laminatu o dużej chropowatości na początku testu, a Rys. 9.4B przedstawia powierzchnię laminatu o małej chropowatości na początku testu. W przypadku dużej chropowatości wiązka promieniowania ultrafioletowego padająca prostopadle do powierzchni laminatu ulega efektom rozpraszania i odbicia (część promieni wraca prostopadle do źródła promieniowania, a jej część odbijana jest w losowych kierunkach w zależności od topografii powierzchni). Oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego ma powierzchniowy charakter, a zdolność penetracji maleje wraz z jej głębokością. Długotrwała ekspozycja na promieniowanie ultrafioletowe może prowadzić do fotodegradacji powierzchni, w wyniku której następuje złożone odbijanie i rozpraszanie wiązki promieniowania przyczyniające się do stopniowego wygładzania powierzchni wskutek degradacji struktury polimerowej osnowy prowadzącej do wykruszania obszarów przypowierzchniowych. W pierwszej kolejności dotyczy to najwyższych punktów powierzchni, co prowadzi do stopniowego zmniejszania chropowatości. W odwrotnej sytuacji, gdzie początkowa powierzchnia laminatu wykazuje małą chropowatość, pod wpływem promieniowania ultrafioletowego zaczyna się ona degradować w losowych obszarach, które w wyniku długotrwałej ekspozycji wykruszają się i pogłębiają, co prowadzi do stopniowego wzrostu chropowatości.



**Rys. 9.4.** Modele fizyczne oddziaływania wiązki promieniowania ultrafioletowego z powierzchnią materiału charakteryzującego się początkowo: A - wysokimi parametrami chropowatości, B - niskimi parametrami chropowatości.

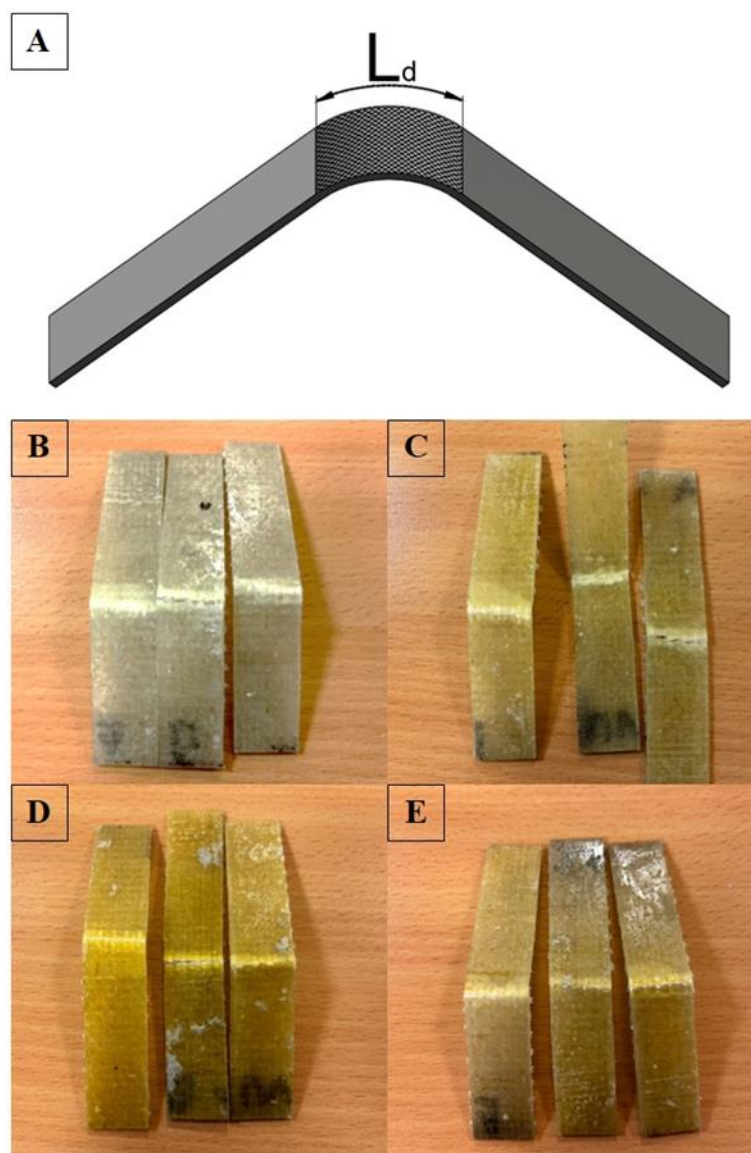
## 9.2. Naprawa uszkodzeń na zdegradowanej powierzchni laminatów

W pewnych warunkach wzrost chropowatości powierzchni może być postrzegany jako zaleta, gdyż w jego wyniku dochodzi do zwiększenia powierzchni właściwej, co poprawia przyczepność dodatkowych powłok np. powłok lakierniczych, powłok gelcoat/topcoat. Celowe zwiększanie powierzchni właściwej wykorzystywane jest w wielu aspektach inżynierskich np. podczas cynkowania podłoża stalowych. Wpływ chropowatości podłoża na przyczepność dodatkowych powłok odgrywa istotną rolę w wielu zastosowaniach, o czym świadczą liczne publikacje [349–351]. W niniejszych badaniach na powierzchnię zdegradowanych laminatów GFRPe nanoszono powłoki ochronne metodą natryskową. Materiałem powłoki była żywica epoksydowa tożsama z żywicą zastosowaną na materiał osnowy kompozytu. W celu ustalenia optymalnej grubości powłok ochronnych naniesiono i porównano trzy grubości powłok: 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  i 300  $\mu\text{m}$ . Zestawienie próbek pokazano w Tabeli 9.1 (podrozdział 9.1). Powłoki badano w tzw. gięciu trzpieniowego (inaczej teście mandrela), gdzie powłokę wraz z materiałem podłoża przegina się o określony kąt na trzpieniu. Zmierzono odcinki „ $L_d$ ” na których żywiczna powłoka wykazuje pęknięcia i/lub odwarstwienia. Próbki po teście mandrela zaprezentowano na Rys. 9.5, natomiast wyniki pomiarów odcinków  $L_d$  zawarto w Tabeli 9.2.

Uzyskane wyniki badań pozwalają zauważyć, że długość odcinków pomiarowych jest najdłuższa na podłożu referencyjnym oraz podłożu laminatu poddanemu oddziaływaniu promieniowania UV-A przez 1000 godzin, co oznacza, że przyczepność żywicznych powłok na tych laminatach jest najsłabsza. Laminaty poddane fotodegradacji w promieniowaniu UV-B przez 1000 godzin wykazują krótsze odcinki, natomiast najkrótsze odcinki  $L_d$  wykazują próbki poddane oddziaływaniu promieniowania UV-C. W przypadku próbek fotodegradowanych promieniowaniem UV-C długość odcinków pomiarowych jest średnio dwukrotnie niższa niż w próbkach GFRPe\_D oraz próbkach GFRPe\_UVA, co oznacza, że najlepsza przyczepność powłok występuje na powierzchniach o największej chropowatości, czyli najbardziej zdegradowanych.

**Tabela 9.2.** Wyniki pomiarów odcinka  $L_d$  uzyskane metodą gięcia trzypieniowego (Źródło: [341]).

Próbka	Długość odcinka $L_d$ , [mm]
GFRPe_D_100	2 – 3
GFRPe_UVA_100	2 – 3
GFRPe_UVB_100	2 – 3
GFRPe_UVC_100	1 – 2
GFRPe_D_200	4 – 10
GFRPe_UVA_200	4 – 11
GFRPe_UVB_200	3 – 10
GFRPe_UVC_200	3 – 5
GFRPe_UVA_300	5 – 8
GFRPe_UVB_300	5 – 12
GFRPe_UVC_300	4 – 8
GFRPe_UVA_300	3 – 5



**Rys. 9.5.** Próbkę laminatów GFRPe po badaniach metodą gięcia trzpieniowego, gdzie: A - schemat wyznaczania odcinka pomiarowego  $L_d$ , B – laminat referencyjny (GFRPe\_D\_200), C - laminat poddany oddziaływaniu promieniowania UV-A (GFRPe\_UVA\_200), D - laminat poddany oddziaływaniu promieniowania UV-B (GFRPe\_UVB\_200), E - laminat poddany oddziaływaniu promieniowania UV-C (GFRPe\_UVC\_200) (Źródło: [341]).

W celu określenia optymalnej grubości powłoki przeprowadzono test metodą siatki nacięć zgodnie z normą ISO 2409. Po wykonaniu siatki nacięć na powierzchni żywicznej powłoki nakleja się na nią i odrywa specjalną taśmę. Następnie dokonuje się oceny przylegania segmentów siatki zgodnie ze skalą od 0 do 5 punktów [342]. Zgodnie z normą ISO 2409 zmiany opisuje się poprzez przyznanie:

- 0, gdy krawędzie nacięć są całkowicie gładkie; brak odwarstwienia powłoki w siatce nacięć.

- 1, gdy następuje odwarstwienie niewielkich fragmentów powłoki na przecięciach nacięć; uszkodzenie poniżej 5% powierzchni siatki nacięć.
- 2, gdy następuje odwarstwienie powłoki owzdłuż krawędzi nacięć i/lub na przecięciach nacięć; uszkodzenie od 5 do 15% powierzchni siatki nacięć.
- 3, gdy następuje częściowe lub całkowite odwarstwienie powłoki wzdłuż krawędzi nacięć w dużych pasmach i/lub częściowo lub całkowite odwarstwienie w różnych siatki nacięć; uszkodzenie od 15 do 35% powierzchni siatki nacięć.
- 4, gdy następuje odwarstwienie powłoki wzdłuż krawędzi nacięć w dużych pasmach i/lub niektóre kwadraty wykazują częściowe lub całkowite odwarstwienie; uszkodzenie od 35 do 65% powierzchni siatki nacięć.
- 5, gdy następuje odwarstwienie powłoki którego nie można zaklasyfikować jako 4.

Na Rys. 9.6. przedstawiono powłoki z siatką nacięć po teście przyczepności, z przyznaną oceną punktową. Laminaty z powłoką o grubości 100  $\mu\text{m}$  wykazują uszkodzenia w klasach 1 - 4. Pomiędzy próbkami, występują zauważalne różnice, jednocześnie próbka poddana fotodegradacji w promieniowaniu UV-C wykazuje najlepszą przyczepność powłoki. Powłoki o grubości 200  $\mu\text{m}$  wykazują zróżnicowane uszkodzenia, gdzie największe odwarstwienia obserwuje się w próbce laminatu poddanego działaniu promieniowania UV-B, a najmniejsze zmiany w laminacie poddanemu działaniu promieniowania UV-C. Powłoki o grubości 300  $\mu\text{m}$  nie wykazują wyraźnych różnic w zniszczeniach, odwarstwienia są małe bez względu na rodzaj promieniowania UV. Prawdopodobnie grubość powłoki 300  $\mu\text{m}$  jest zbyt gruba by ostrze dosięgło materiału podłoża – laminatu GFRP, dlatego wyniki uzyskane dla najgrubszej powłoki są niewiążące.

Próbka			
GFRPe_D_100	GFRPe_UVA_100	GFRPe_UVB_100	GFRPe_UVC_100
Ocena (ISO 2409)			
2	3	4	1
Próbka			
GFRPe_D_200	GFRPe_UVA_200	GFRPe_UVB_200	GFRPe_UVC_200
Ocena (ISO 2409)			
2	2	4	1
Próbka			
GFRPe_D_300	GFRPe_UVA_300	GFRPe_UVB_300	GFRPe_UVC_300
Ocena (ISO 2409)			
1	0	1	0

**Rys. 9.6.** Siatka nacięć krzyżowych na powierzchni laminatów GFRP z naniesioną powłoką, z oceną wg normy ISO 2409 po badaniu przyczepności (Źródło: [341]).























### 9.3. Powłoki ochronne

Laminaty o osnowie żywicy epoksydowej wzmocnione włóknem szklanym pokryto powłokami ochronnymi o zróżnicowanym mechanizmie działania i poddano fotodegradacji nienormatywną metodą przez 1000 h w celu opisanie skuteczności ochrony.

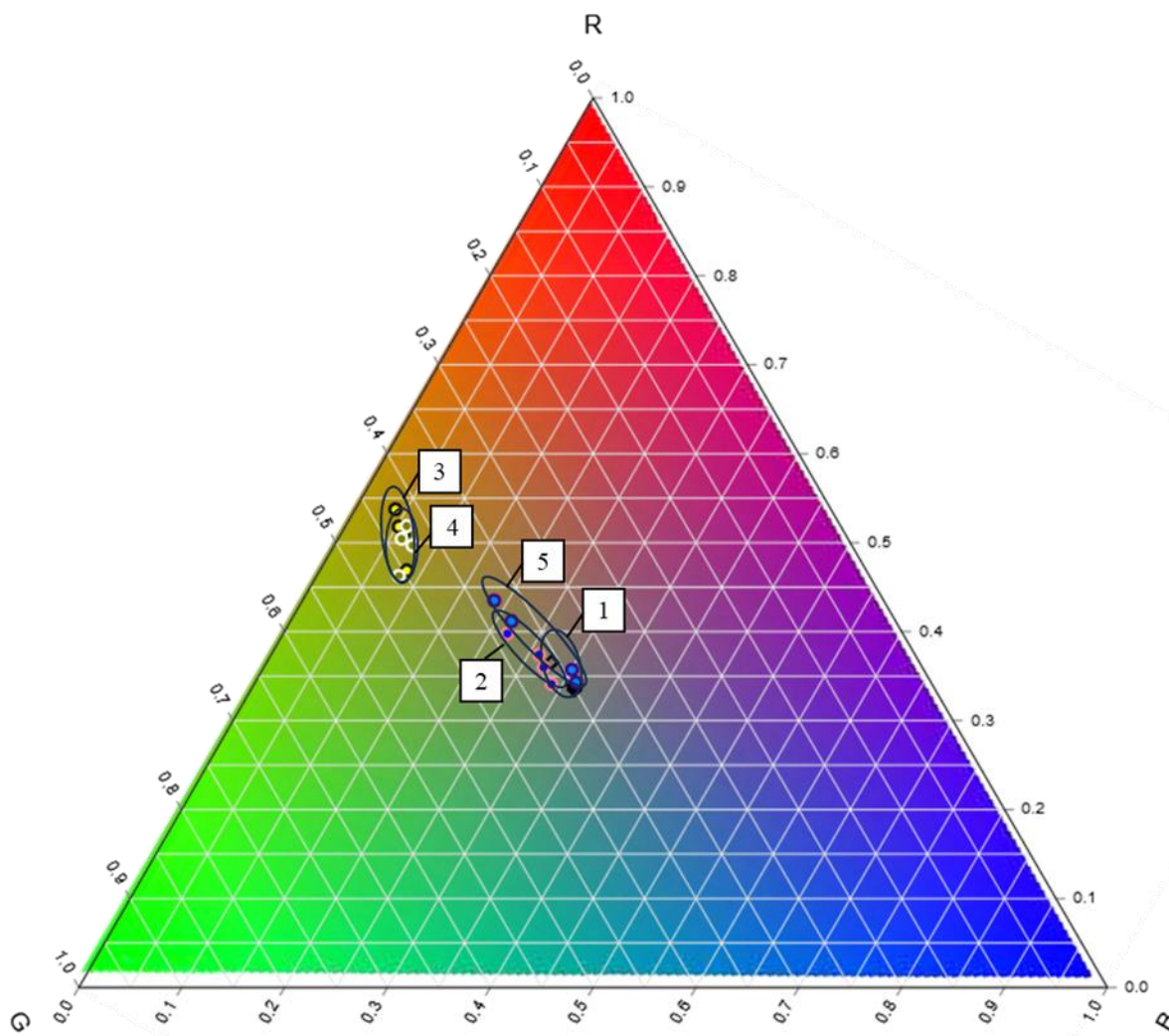
W celu wytypowania jednego skutecznego fotostabilizatora wykonano serię żywic epoksydowych z 1% dodatkiem wagowym następujących związków chemicznych:

- 2-hydroksy-4-metoksybenzofenon (oksybenzon) (WTH®-UV BP-3, Niemcy),
- 2-hydroksy-4-n-oktyloksybenzofenon (WTH®-UV BP-12, Niemcy),
- 2-(2H-benzotriazol-2-ylo)-4,6-di-tert-pentylofenol (Sigma-Aldrich, Niemcy).
- 2,4-dihydroksybenzofenon (Sigma-Aldrich, Niemcy).
- ester etylowy-4-[(metylofenyloamino) metyleno] amino] kwasu benzoowego (Eversorb® EP4, Everlight Chemical, Tajwan).

Następnie próbki żywic z dodatkiem stabilizatorów poddano działaniu promieniowania UV-A, UV-B, UV-C przez 1000 h w warunkach suchych. Wykonano obraz powierzchni i pomiar parametrów kolorystycznych RGB, które pozwoliły oszacować charakter zmian. Na Rys. 9.7 przedstawiono zmiany kolorystyczne próbek po 1000 h testu, natomiast na Rys. 9.8 zobrazowano zmiany kolorystyczne RGB dla każdego ze stabilizatorów. Wyznaczono obszary rozrzutu kolorystycznego i wytypowano jeden fotostabilizator o potencjalnie najmniejszej zmianie kolorystycznej. Największe zmiany kolorystyczne zaobserwowano w próbce z dodatkiem 2,4-dihydroksybenzofenonu (próbka nr 2) oraz estru etylo-4-[(metylofenyloamino) metyleno] amino] kwasu benzoowego (próbka nr 5). Najmniejsze zmiany kolorystyczne zaobserwowano w żywicy z dodatkiem 2-(2H-benzotriazol-2-ylo)-4,6-di-tert-pentylofenolu (próbka nr 1) oraz z dodatkiem 2-hydroksy-4-n-oktyloksybenzofenonu (próbka nr 4). Do dalszych badań wytypowano 2-hydroksy-4-n-oktyloksybenzofenon jako potencjalnie najkorzystniejszy stabilizator [352]. Odrzucono 2-(2H-benzotriazol-2-ylo)-4,6-di-tert-pentylofenol ze względu na liczne problemy z uzyskaniem homogenicznej mieszaniny żywicy z dodatkiem stabilizatora, a także znaczący wpływ dodatku na przebieg sieciowania, gdzie obserwowano wzrost temperatury sieciowania i skrócenia czasu żelowania (czasu przetwórstwa).

Lp	Stabilizator	Ref	UVA	UVB	UVC
1	2-(2H-benzotriazol-2-ylo)-4,6-di-tert-pentylofenol				
2	2,4-dihydroksybenzofenon				
3	2-hydroksy-4-metoksybenzofenon (oksybenzon)				
4	2-hydroksy-4-n-oktyloksybenzofenon				
5	ester etylowy - 4 - [(metylofenyloamino) metyleno] amino] kwasu benzoowego				

**Rys. 9.7.** Zmiany kolorystyczne żywicy z dodatkiem stabilizatorów UV po 1000 h fotodegradacji w promieniowaniu UV-A, UV-B, UV-C.



**Rys. 9.8.** Diagram przedstawiający barwę RGB badanych żywic z dodatkiem stabilizatorów UV.

Objaśnienia oznaczeń 1 – 5 na Rys. 9.7.

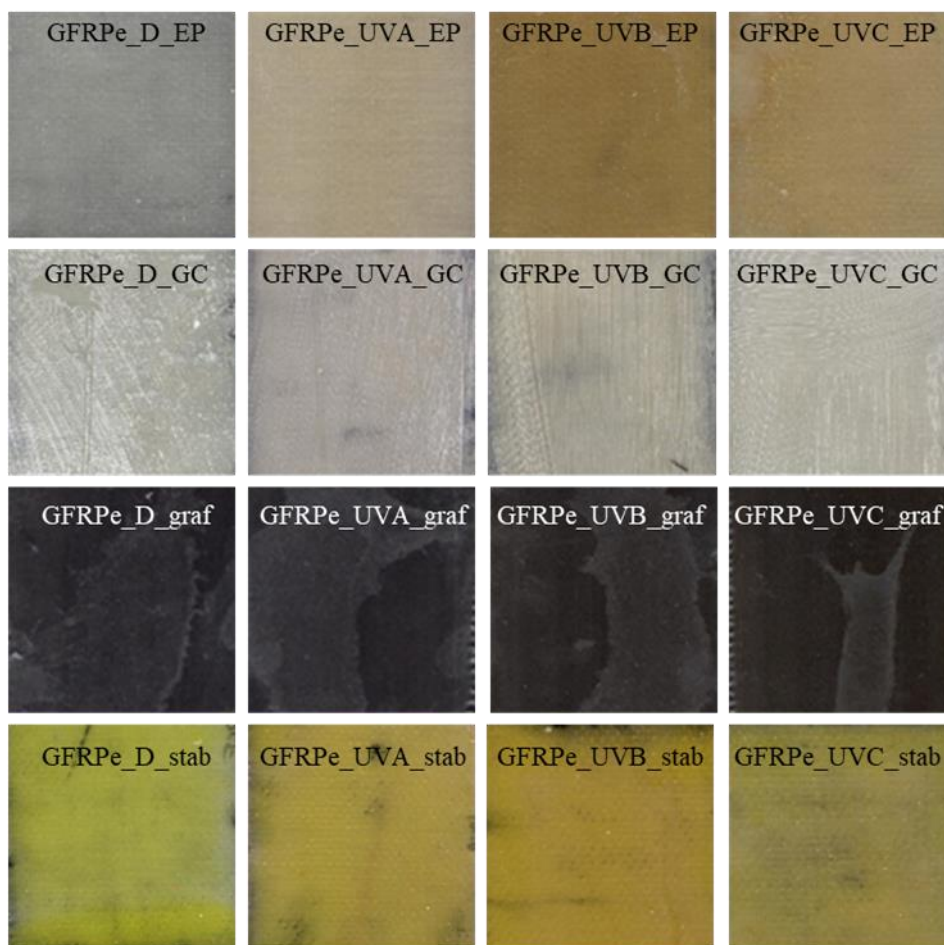
Po dobraniu optymalnego stabilizatora UV, podjęto próbę porównania skuteczności powłoki żywicznej zawierającej ten stabilizator z innymi, alternatywnymi powłokami własnej kompozycji, opracowanymi na bazie wcześniejszych doświadczeń i nabytej wiedzy. Wpływ promieniowania UV-A, UV-B, UV-C przetestowano na laminatach pokrytych powłokami z: niemodyfikowanej żywicy epoksydowej (tożsamej z żywicą zastosowaną jako materiał osnowy laminatu), żelkotu poliestrowego (opis w rozdziale 4), żywicy z dodatkiem stabilizatora UV oraz żywicy z dodatkiem grafitu płatkowego. Technika laminowania ręcznego wykonano laminaty o osnowie żywicy epoksydowej wzmocnione włóknem szklanym (GFRPe). Po usieciowaniu na powierzchnię laminatów наносzono powłoki o grubości 150  $\mu\text{m}$ . Po usieciowaniu żywicznych powłok próbki pokrytych laminatów poddano fotodegradacji

w warunkach suchych przez 1000 h. Oznaczenia próbek wykorzystanych w badaniach zawarto w Tabeli 9.3.

**Tabela 9.3.** Oznaczenia próbek laminatów z różnymi powłokami ochronnymi wykorzystanych w badaniach.

Oznaczenie próbki	Rodzaj promieniowania i długość fali UV	Opis powłoki
GFRPe_D_EP	-	Nienapełniana żywica epoksydowa
GFRPe_UVA_EP	UVA (350 – 400 nm)	
GFRPe_UVB_EP	UVB (311 nm)	
GFRPe_UVC_EP	UVC (254 nm)	
GFRPe_D_GC	-	Powłoka gelcoat (PA 252, Havel Composites)
GFRPe_UVA_GC	UVA (350 – 400 nm)	
GFRPe_UVB_GC	UVB (311 nm)	
GFRPe_UVC_GC	UVC (254 nm)	
GFRPe_D_graf	-	Żywica epoksydowa + 10% wag. grafit płatkowy (MG 1596, Sinograf)
GFRPe_UVA_graf	UVA (350 – 400 nm)	
GFRPe_UVB_graf	UVB (311 nm)	
GFRPe_UVC_graf	UVC (254 nm)	
GFRPe_D_stab	-	Żywica epoksydowa + 1 % wag. 2-hydroksy-4-n-oktyloksybenzofenon (WTH®-UV BP-12)
GFRPe_UVA_stab	UVA (350 – 400 nm)	
GFRPe_UVB_stab	UVB (311 nm)	
GFRPe_UVC_stab	UVC (254 nm)	

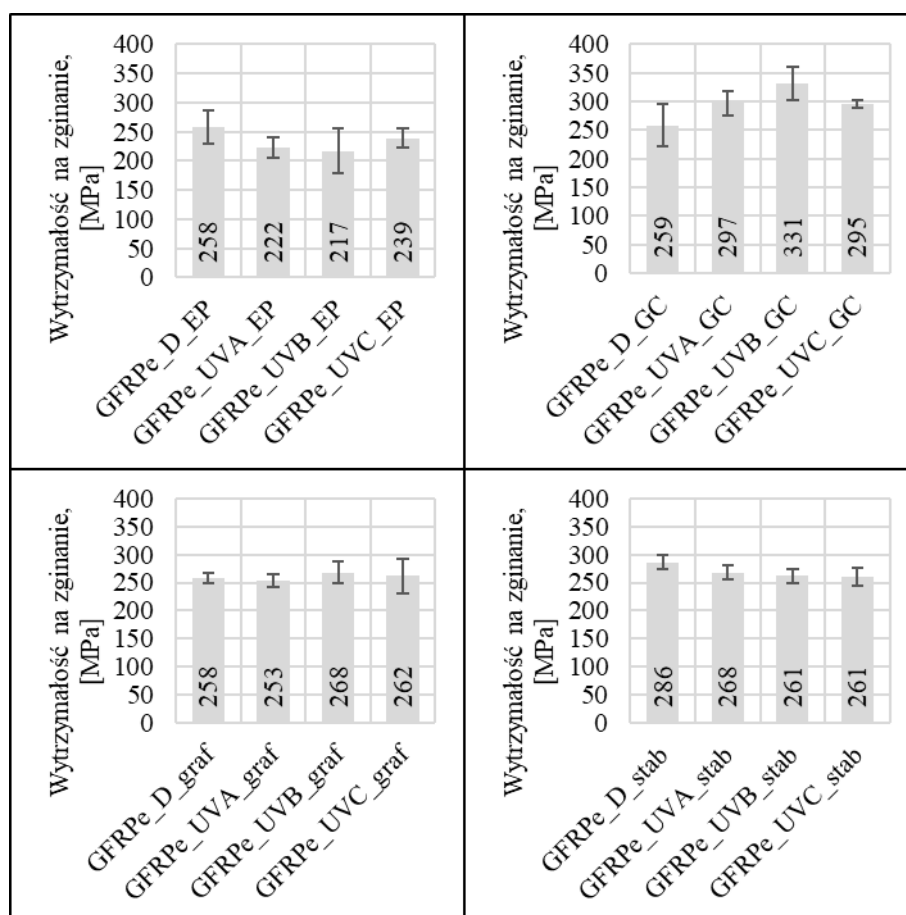
Po zakończonym teście fotodegradacji przeprowadzono obserwację zmian powierzchni próbek. Powłoki żywiczne bez napełnienia z referencyjnej serii wykazały znaczące zmiany powierzchniowe, w tym żółknięcie, utratę transparentności i matowienie. Najbardziej znaczące zmiany kolorystyczne obserwowano dla promieniowania UV-B oraz UV-C. Próbki z powłoką żelkotową, z dodatkiem stabilizatora UV z grupy benzofenonów oraz powłoka z dodatkiem grafitu płatkowego nie wykazały wyraźnych zmian w wyniku fotodegradacji. Zmiany powierzchniowe na powierzchni badanych laminatów zaprezentowano na Rys. 9.9.



**Rys. 9.9.** Zmiany powierzchniowe powłok po 1000h fotodegradacji. Oznaczenia próbek zgodne z objaśnieniami w Tabeli 9.3.

Wyniki badań mechanicznych laminatów GFRPe z różnymi powłokami zaprezentowano na Rys. 9.10. Wytrzymałość na zginanie laminatu referencyjnego z żywiczną powłoką (GFRPe\_D\_EP) wynosi średnio 258 MPa. Ekspozycja na promieniowanie ultrafioletowe prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości o 10 – 15% w zależności od długości fali UV, gdzie największą zmianę obserwuje się dla promieniowania UV-B (217MPa). Zastosowanie żelkotu poliestrowego prowadzi do uzyskania wytrzymałości na zginanie podobnej do wytrzymałości laminatu z powłoką z żywicy epoksydowej. Promieniowanie UV oddziałujące na powłokę żelkotową prowadzi do wzrostu wytrzymałości na zginanie, gdzie największy przyrost obserwuje się w laminacie poddanym działaniu promieniowania UV-B (wzrost wytrzymałości o około 30%). Promieniowanie UV-A i UV-B prowadzi do podobnej zmiany wytrzymałości, gdzie obserwuje się wzrost o około 15%. Wzrost wytrzymałości laminatu GFRPe z powłoką z żywicy poliestrowej wynika z dosięgiwywania żywicy pod wpływem promieni UV, co omawiano w Rozdziale 4. Zastosowanie grafitu płatkowego jako napełniacza żywicznej powłoki prowadzi do uzyskania skutecznej ochrony przeciw

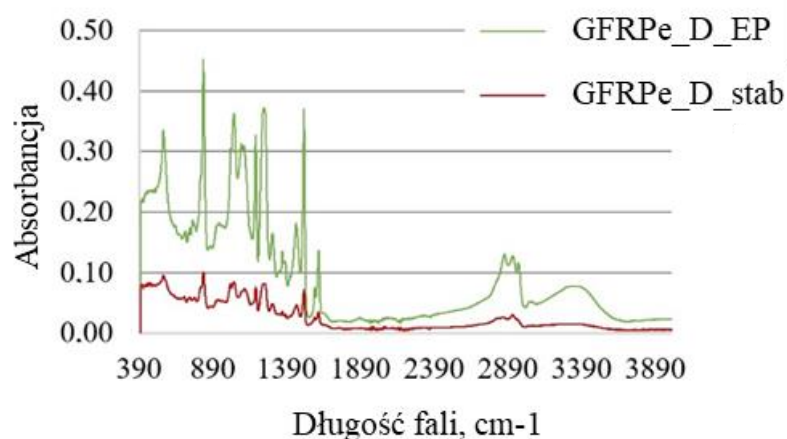
promieniowaniu UV w wyniku ekranowania o czym świadczy zachowanie wytrzymałości mechanicznej po napromieniowaniu. Dodatek stabilizatora UV z grupy benzofenonów do żywicznej powłoki prowadzi do uzyskania małych rozrzutów wartości, co jest korzystne. Wprowadzenie stabilizatora podnosi wytrzymałość mechaniczną do około 286 MPa, co wynika ze zmian strukturalnych zachodzących w żywicy epoksydowej. Ekspozycja na promieniowanie ultrafioletowe prowadzi do obniżenia wytrzymałości o około 5 – 10% w całym zakresie promieniowania UV. Jednakże uzyskiwane wartości wytrzymałości po fotodegradacji są stale wyższe niż laminat referencyjny, gdzie laminaty z dodatkiem stabilizatora wykazują wytrzymałość od 260 do 267 MPa, a laminat referencyjny 257 MPa. Można więc uznać, że zastosowany stabilizator zapewnia skuteczną ochronę.



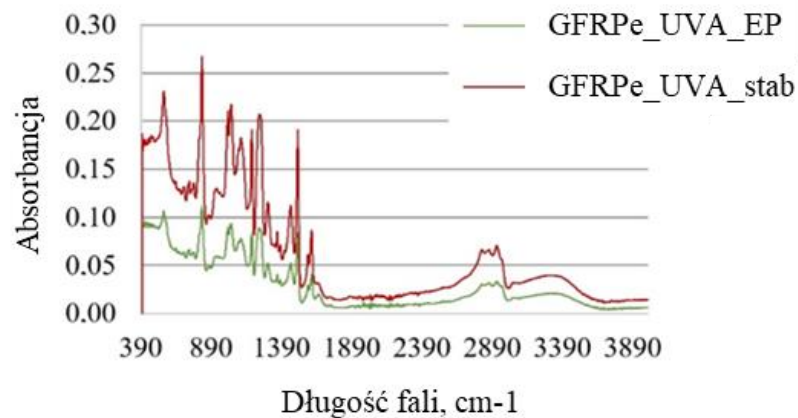
Rys. 9.10. Zmiana wytrzymałości na zginanie laminatów GFRPe z dodatkowymi powłokami na powierzchni po 1000h fotodegradacji [352].

Na Rys. 9.11 – Rys. 9.14 przedstawiono widma FTIR obrazujące zmiany chemiczne zachodzące w powłokach z dodatkiem stabilizatora UV, odnosząc wyniki do zmian zachodzących w nienapełnionej żywicy epoksydowej poddanej testom w tych samych warunkach. W powłokach bez z dodatkiem stabilizatora po absorpcji promieniowania UV

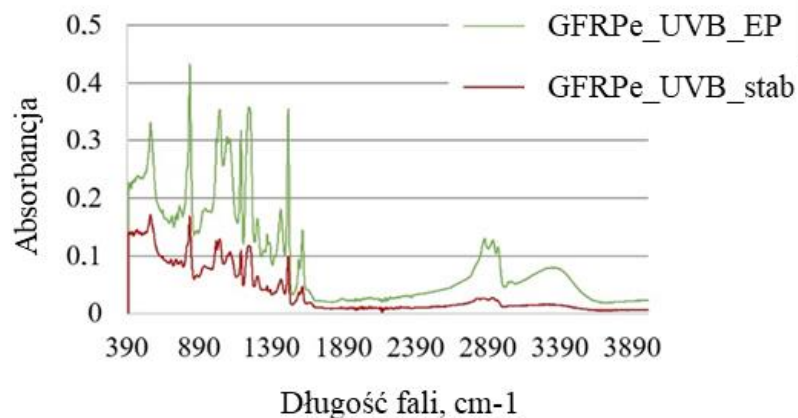
zachodzą znacząco mniejsze zmiany niż w przypadku powłok bez dodatku stabilizatora, co manifestowane jest zmianą intensywności pasm absorpcyjnych. Jednocześnie należy zauważyć, że zmiany intensywności pasm w powłokach z dodatkiem stabilizatora nie różnią się znacząco od pasm obserwowanych w powłoce referencyjnej GFRPe\_D\_EP której nie poddawano działaniu promieniowania UV. Różnice pomiędzy powłokami stabilizowanymi i niestabilizowanymi wynikają głównie ze zmian intensywności pasm, co wskazuje na zachodzące procesy fotodegradacji. Zmiany związane są przede wszystkim ze wzrostem intensywności pasm 1508 i 1676  $\text{cm}^{-1}$  w próbkach bez dodatku fotostabilizatora, co wynika z zachodzących procesów fotoutleniania i tworzenia się grup chinonowych, których obecność objawia się żółknięciem powierzchni. Dochodzi do wzrostu intensywności pasm z zakresu 1233 – 1508  $\text{cm}^{-1}$  co wynika ze zintensyfikowanego rozpadu wiązań metylowych, metylenowych i metinowych w żywicach bez dodatku stabilizatora. Zmiany intensywności pasm, np. pasma 827  $\text{cm}^{-1}$ , potwierdzają rozpad grup benzenowych.



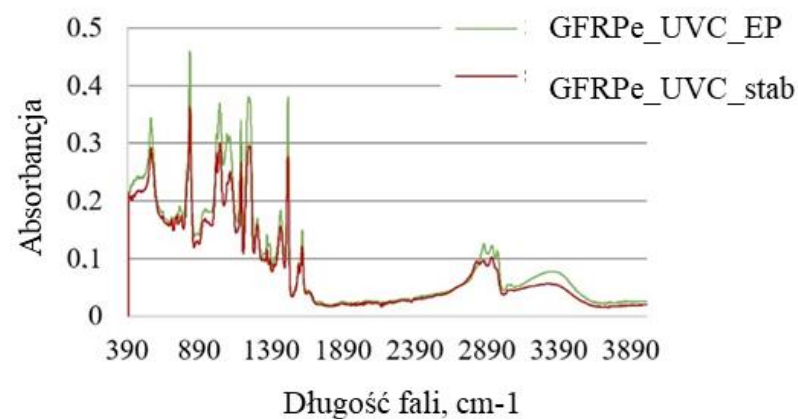
**Rys. 9.11.** Widma FTIR laminatów bez dostępu do promieniowania UV i światła słonecznego (GFRPe\_D\_EP i GFRPe\_D\_stab – oznaczenia wg Tabeli 9.3) [352].



**Rys. 9.12.** Widma FTIR laminatów bez dostępu do promieniowania UV i światła słonecznego (GFRPe\_UVA\_EP i GFRPe\_UVA\_stab – oznaczenia wg Tabeli 9.3) [352].



**Rys. 9.13.** Widma FTIR laminatów bez dostępu do promieniowania UV i światła słonecznego (GFRPe\_UVB\_EP i GFRPe\_UVB\_stab – oznaczenia wg Tabeli 9.3) [352].



**Rys. 9.14.** Widma FTIR laminatów bez dostępu do promieniowania UV i światła słonecznego (GFRPe\_UVC\_EP i GFRPe\_UVC\_stab – oznaczenia wg Tabeli 9.3) [352].



## 9.4. Podsumowanie

Przeprowadzona ocena zmian chropowatości powierzchni laminatów polimer – włókno zachodzących w czasie fotodegradacji pozwala zauważyć, że skala uszkodzeń powierzchniowych, rozumiana jako zmiana parametrów chropowatości, jest tym większa im większa jest energia promieniowania ultrafioletowego. Oznacza to, że promieniowanie UV-C prowadzi do największych zmian chropowatości, gdzie obserwowano wzrost parametrów  $R_a$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  o około 100 % po 1000 h fotodegradacji. W przypadku ekspozycji na promieniowanie UV-A i UV-B zmiany parametrów chropowatości mieszczą się w granicy statystycznego błędu pomiarowego. Pomimo obserwowanych zmian powierzchniowych laminaty zachowują wytrzymałość, głównie za sprawą dosięciowywania struktury polimeru w wyniku fotosięciowania. Jednocześnie, uszkodzenia powierzchniowe, szczególnie wystające włókna wzmacniające powodują, że kompozyt nie powinien być dalej użytkowany ze względów bezpieczeństwa. Korzystne jest więc opracowanie sposobu prowadzącego do wydłużenia czasu użytkowania laminatu uszkodzonego powierzchniowo w wyniku fotodegradacji. Zaproponowano sposób regeneracji uszkodzeń powierzchniowych, skutkujący wydłużeniem czasu użytkowania, poprzez naniesienie żywicznych powłok na zdegradowaną powierzchnię laminatu. Okazało się, że zwiększona, w wyniku fotodegradacji, chropowatość polepsza przyczepność dodatkowej powłoki ze względu na rozwinięcie powierzchni właściwej. Zastosowanie dodatkowych powłok jest efektywną i tanią metodą zwiększania żywotności kompozytu, pozwala uzyskać czasową odporność na fotodegradację, a także zabezpieczyć wewnętrzne warstwy kompozytu przed negatywnym wpływem środowiska np. wnikaniem wilgoci przez odsłonięte włókna wzmacniające.

Stosowanie powłok ochronnych, obok wprowadzania stabilizatorów UV do całej objętości polimerowej osnowy, jest skuteczną metodą ochrony laminatów polimer – włókno przed fotodegradacją. Dodatkowo, zewnętrzne powłoki ochronne zabezpieczają laminat przed innymi niepożądanymi czynnikami środowiskowymi np. wilgocią, czynnikami chemicznymi bądź czynnikami biologicznymi. Nakładanie powłok ochronnych jest dodatkowym procesem technologicznym, który wymaga nakładu czasu i środków finansowych, co może być pewnym ograniczeniem w stosowalności. Powłoki ochronne nie muszą być nakładane w procesie produkcji, gdyż fotodegradacja laminatu jest procesem, który nie prowadzi do gwałtownego obniżenia wytrzymałości mechanicznej, wobec czego powłoki ochronne mogą być nakładane w czasie eksploatacji, po wystąpieniu efektów degradacji powierzchniowej.

Szczególnie korzystne dla zachowania niezmiennych właściwości laminatu po oddziaływaniu promieniowania ultrafioletowego okazało się zastosowanie powłok żywicznych z dodatkiem grafitu oraz z dodatkiem stabilizatora UV z grupy benzofenonów, zarówno w aspekcie oceny wizualnej jak i zmian właściwości mechanicznych. Grafit pełni funkcję ekranizatora promieniowania i zapobiega wnikaniu promieniowania do głębokich warstw laminatu, dodatkowo jest to rozwiązanie tanie, gdyż nie wymaga dużych nakładów finansowych w kontekście technologicznym i materiałowym. Dodatek benzofenonu ogranicza procesy fotooksydacyjne prowadzące do zintensyfikowanego rozpadu wiązań w żywicy. Powłoki można nakładać wielokrotnie po wystąpieniu efektów degradacji, dopóki właściwości fizykochemiczne laminatu są zachowane jak w wyrobie pierwotnym bądź zmiana jest akceptowalna dla użytkownika. Regeneracja powierzchniowa, szczególnie poprzez stosowanie powłok ochronnych, jest skuteczną metodą wydłużania czasu użytkowania kompozytów co jest korzystne i wpisuje się w obecne i przyszłe regulacje prawne i dyrektywy, w szczególności związane z ochroną środowiska oraz zrównoważonym rozwojem.

## 10. Wnioski

### Wnioski dotyczące degradacji laminatów polimer-włókno w naturalnym środowisku zewnętrznym:

- Niewzmacniane utwardzone żywice poliestrowe i epoksydowe charakteryzują się złożonymi zmianami właściwości fizykochemicznych w wyniku oddziaływania naturalnego środowiska zewnętrznego przez 36 miesięcy, zdominowane przez procesy fotooksydacji i hydrolizy.
- Zmiany powierzchniowe zachodzące w żywicach poliestrowych są mniejsze niż w żywicach epoksydowych. Właściwości mechaniczne ulegają znaczącej zmianie, gdzie obserwuje się zmniejszenie wytrzymałości na zginanie o 45% dla nienasyconych żywic poliestrowych i 55% dla żywic epoksydowych, jednocześnie maleje odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu, odpowiednio dla żywicy poliestrowej o 50 %, dla żywicy epoksydowej o 70 %.
- W utwardzonych nienasyconych żywicach poliestrowych kluczowym procesem jest dosięgiwanie żywicy w wyniku absorpcji promieniowania ultrafioletowego, która ogranicza negatywne skutki wywołane fotodegradacją struktury polimerowej oraz hydrolizą grup estrowych.
- W utwardzonych żywicach epoksydowych degradacja środowiskowa prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych w wyniku degradacji struktury polimerowej wskutek pękania wiązań chemicznych w grupach aromatycznych i alifatycznych. Tworzące się grupy chinonowe prowadzą do zmian kolorystycznych żywicy.
- Niewzmacniane żywice oraz laminaty polimer-włókno wykazują po ekspozycji na promienie UV zmiany powierzchni wśród których da się wyróżnić zmiany kolorystyczne, matowienie powierzchni, utratę transparentności oraz pojawianie mikropęknięć prowadzące do powierzchniowych ubytków żywicy.
- Matowienie i powierzchniowe zmiany kolorystyczne ograniczają dostęp promieniowania ultrafioletowego do głębokich warstw materiału, co częściowo ogranicza szybkość fotodegradacji i manifestowane jest stabilizacją zmian właściwości mechanicznych obserwowaną pomiędzy 12 a 36 miesiącem degradacji środowiskowej żywic. Zmiany powierzchniowe jednocześnie prowadzą do utraty estetyki, a pojawiające się mikropęknięcia prowadzą do utraty funkcji ochronnej zewnętrznych warstw materiału.

- Laminaty polimer – włókno o osnowie żywicy poliestrowej wskutek hydrolizy narażone są na pogorszenie jakości połączenia na granicy międzyfazowej. Włókna wzmacniające, wskutek tego pogorszenia zyskują większą mobilność w polimerowej osnowie, co obserwowane jest jako wzrost odkształcenia przy maksymalnym obciążeniu przy zginaniu kompozytu.
- Laminaty polimer – włókno o osnowie żywicy epoksydowej poddane degradacji środowiskowej przez 36 miesięcy, ulegają pogorszeniu wytrzymałości na zginanie o 17%, jednocześnie odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu materiału nie zmienia się, co oznacza, że granica międzyfazowa pozostaje nieuszkodzona (wewnętrzne warstwy kompozytu zachowują potencjał właściwości mechanicznych).
- Laminaty polimer – włókno o osnowie żywicy epoksydowej ze względu na zwiększoną odporność na zjawisko osmozy i hydrolizy są bardziej odpowiednie do zastosowań w obszarach, gdzie materiał narażony jest działanie wilgoci.

#### **Wnioski dotyczące degradacji laminatów polimer-włókno w warunkach laboratoryjnych:**

- Nienormatywna metoda eksperymentalna opracowana w ramach realizowanej pracy doktorskiej, stanowi naukową innowację i alternatywę lub uzupełnienie dla normatywnych metod i komercyjnie dostępnych urządzeń starzeniowych. Pozwala na badanie próbek w stałym zanurzeniu podwodnym (np. 1 mm lub 10 mm) oraz pod wpływem promieniowania ultrafioletowego o wąskim zakresie spektralnym UV-A (350 – 400 nm), UV-B (311 nm), UV-C (254 nm).
- Właściwe prowadzenie badań fotodegradacji laminatów polimer-włókno powinno obejmować wyznaczenie minimalnego czasu prowadzenia testów, niezbędnego do wywołania zmian właściwości fizykochemicznych, szczególnie wytrzymałości na zginanie, wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe oraz zmiany temperatury zeszklenia. Zbyt krótko prowadzone testy fotodegradacji lub niewłaściwy dobór metod badawczych prowadzą do niepoprawnych wniosków na temat fotodegradacji materiałów.
- Okresowy natrysk wody stosowany w metodach normatywnych prowadzi do zmian podobnych do fotodegradacji laminatów polimer-włókno w warunkach suchych i nie odzwierciedla poprawnie pełni zjawisk zachodzących w środowisku wodnym.

- Poddawanie laminatów polimer-włókno fotodegradacji w stałym zanurzeniu podwodnym jest istotne dla dokładnej oceny wpływu promieniowania ultrafioletowego na zmiany właściwości kompozytów eksploatowanych w środowisku wodnym.
- Promieniowanie UV-A prowadzi do umiarkowanych zmian powierzchniowych wśród których wyróżnia się zmianę barwy, matowienie, utratę transparentności, pojawianie mikropęknięć. Promieniowanie UV-B prowadzi do największej zmiany barwy powierzchni (żółknięcie). Promieniowanie UV-C prowadzi do płowienia powierzchni, intensywnego pęknięcia i wykruszania żywicy, a w efekcie do eksponowania włókien na powierzchni.
- Wytrzymałość na rozciąganie laminatów polimer-włókno nie zmienia się znacząco w wyniku fotodegradacji, ponieważ włókna wzmacniające (węglowe lub szklane) są odporne na działanie promieni UV. Określanie zmian wytrzymałości na rozciąganie pod wpływem promieniowania ultrafioletowego nie jest odpowiednim wskaźnikiem zmian w wielowarstwowych laminatach polimer-włókno.
- Wytrzymałość na zginanie laminatów CFRP wykazuje stabilność do 480 h testu, a następnie obserwuje się zmniejszenie wytrzymałości o około 5% wskutek zmian powierzchniowych wywołanych fotooksydacją i lokalnym usztywnieniem żywicznej osnowy.
- Temperatura zeszklenia laminatów, wyznaczona metodą DMA/DMTA, ulega wyraźnym zmianom wskutek fotodegradacji (po 1000 h obserwuje się zmniejszenie o około 5 – 7 %) prowadzącej do rozpadu struktury łańcuchów polimerowych w żywicy epoksydowej.
- Laminaty polimer-włókno poddawane fotodegradacji w warunkach podwodnych wykazują większą tendencję do pogorszenia wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe niż przy ekspozycji na sucho.
- Uszkodzenia na granicy międzyfazowej ułatwiają absorpcję wody do głębokich warstw laminatu wzdłuż włókien, co jest niekorzystne i prowadzi do wzrostu wewnętrznych naprężeń i pęcznienia.
- Promieniowanie ultrafioletowe prowadzi do wzrostu wytrzymałości mechanicznej lamiantów o osnowie żywicy poliestrowej w wyniku wolnorodnikowych reakcji prowadzących do tworzenia dodatkowych rozgałęzień w strukturze żywicy poliestrowej, a także dosięgiowywaniu żywicy z udziałem wolnego styrenu wskutek reakcji klatkowych.

- Efekt klatkowy prowadzi do rekombinacji wolnych rodników z grupami polimerowymi, które wskutek absorpcji kwantów promieniowania UV uległy rozpadowi, co prowadzi do wydłużania łańcuchów oraz tworzenia rozgałęzień. Efekt klatkowy jest szczególnie wyraźny w zanurzeniu podwodnych, gdzie ograniczona dostępność tlenu ogranicza zmiany wywołane fotooksydacją.
- Styren w warunkach suchych ulega częściowemu rozkładowi pod wpływem promieniowania UV oraz ulega częściowemu odparowaniu przez co efektywność uczestniczenia w dosięciowywaniu jest ograniczona.
- Styren w warunkach podwodnych ulega częściowemu wymywaniu z powierzchni, ale ze względu na bardzo małą rozpuszczalność styrenu w wodzie zjawisko to jest limitowane. Styren zatrzymany przy powierzchni laminatu efektywnie uczestniczy w dosięciowywaniu, co obserwowane jest jako wzrost wytrzymałości mechanicznej.
- Im większa energia promieniowania UV tym rozkład wolnego styrenu na powierzchni jest większy i zachodzi w wyniku fotokatalizy, co wpływa na efektywność dosięciowywania.
- Laminaty polimer – włókno o osnowie żywicy epoksydowej pod wpływem promieniowania ultrafioletowego ulegają wyraźnym zmianom powierzchniowym. Żółknięcie laminatów jest szczególnie zauważalne po oddziaływaniu promieniowania UVB, co wynika z tworzenia się chinonów i semichinonów w strukturze żywicy epoksydowej. Promieniowanie UVC prowadzi do pożółknięcia, jednakże zmiany kolorystyczne są znacząco mniejsze niż w przypadku promieniowania UVB, gdyż w czasie absorpcji promieniowania dochodzi do powstawania benzofenonów, które są skutecznymi absorberami promieniowania UV i ograniczają zjawisko fotodegradacji.
- Im większa energia promieniowania UV tym ubytki żywicy epoksydowej na powierzchni laminatu są większe. Dodatkowo, zanurzenie podwodne intensyfikuje procesy wykruszania żywicy wskutek synergizmu wynikającego ze współoddziaływania zjawisk wywołanych fotodegradacją i naprężeń wywołanych działaniem środowiska wodnego.
- Wnikanie cząsteczek wody prowadzi do zmian fizycznych w epoksydowej osnowie, co skutkuje jej pęcznieniem.
- Zmiany zachodzące w wyniku fotolizy zachodzą najłatwiej pod wpływem promieniowania UVA, a zwiększanie energii promieniowania ultrafioletowego prowadzi do stopniowego ograniczania efektów wywołanych fotolizą żywicy

epoksydowej. Fotoliza prowadzi do zwiększenia tendencji do tworzenia związków karbonylowych w wyniku fotodegradacji.

- Fotodegradacja laminatów polimer – włókno o osnowie żywicy epoksydowej w warunkach suchych nie prowadzi do znaczących zmian właściwości mechanicznych po absorpcji promieniowania UVA i UVB. Zmiany właściwości, manifestowane zmniejszeniem wytrzymałości mechanicznej, są wyraźne dla promieniowania UVC, co wynika z intensywnego pękania wiązań chemicznych.
- Synergizm oddziaływania fotodegradacji i środowiska wodnego wzmacnia efekt degradacji laminatu.
- Głębokość zanurzenia laminatu ma wpływ na zmiany wywołane oddziaływaniem promieniowania UV, gdzie woda poprzez częściową absorpcję promieni zmniejsza efekty degradacyjne.
- Laminaty wzmacniane włóknami węglowymi wykazują lepszą odporność na działanie środowiska wodnego niż laminaty wzmacniane włóknami szklanymi.

#### **Wnioski dotyczące zmian powierzchni laminatów polimer-włókno oraz powłok regeneracyjnych i ochronnych:**

- Promieniowanie ultrafioletowe prowadzi do zmiany chropowatości powierzchni laminatów polimer-włókno. Promieniowanie UV-A i UV-B prowadzi do umiarkowanych zmian chropowatości, mieszczących się w granicy statystycznego błędu pomiarowego po 1000 h fotodegradacji. Promieniowania UV-C prowadzi do znaczącego wzrostu parametrów chropowatości (wzrost o około 100%).
- Uszkodzenia powierzchni mają ograniczony wpływ na zmianę właściwości mechanicznych laminatu.
- Odslonięcie włókien wzmacniających na powierzchni laminatu wskutek wykruszania się żywicy jest zjawiskiem wysoce niepożądanym.
- Początkowy stan powierzchni tworzywa polimerowego lub powierzchni kompozytu polimerowego ma wpływ na zmiany powierzchniowe wywołane ekspozycją na UV. Jeżeli początkowo chropowatość powierzchni jest duża, to wiązka promieniowania powoduje efekt wygładzania. Z kolei powierzchnie kompozytów, które na początku wykazują małą chropowatość cechują się wzrostem chropowatości pod wpływem UV.

- Możliwa jest regeneracja uszkodzeń powierzchniowych poprzez zastosowanie dodatkowych powłok regeneracyjnych lub ochronnych, co wydłuża czas użytkowania wyrobów.
- Im większe zmiany chropowatości wywołane fotodegradacją tym przyczepność powłok regeneracyjnych jest lepsza, co wynika ze zwiększającej się powierzchni właściwej.
- Dodatkowe powłoki ochronne nanoszone na powierzchnię laminatów polimer-włókno chronią kompozyt przed promieniami UV oraz innymi czynnikami środowiskowymi.
- Ze względu na nieduże zmiany właściwości mechanicznych laminatów w czasie fotodegradacji możliwe jest nanoszenie powłok ochronnych w trakcie użytkowania.
- Pokrycie laminatu dodatkową warstwą niemodyfikowanej żywicy, częściowo ogranicza postępowanie fotodegradacji, ale korzystniejsze efekty osiąga się poprzez wprowadzenie do powłoki stabilizatorów UV np. benzofenonów, bądź cząstek ekranizujących promieniowanie, np. grafitu.
- Powłoki z dodatkiem stabilizatorów UV wykazują dużą skuteczność, jednakże cena stabilizatorów oraz wpływ środowiskowy mogą być limitujące dla wielu zastosowań.
- Powłoki z dodatkiem grafitu (ekranizatora) są skuteczną metodą ochrony głębokich warstw kompozytu przed wnikaniem promieniowania UV, dodatkowo wprowadzanie grafitu jest tanie i proste technologicznie.
- Powłoki żelkotowe są skuteczną metodą ochrony laminatu przed wpływem środowiska (w tym wpływem promieniowania UV), jednakże ich aplikacja wymaga dodatkowego procesu technologicznego na etapie produkcji.

### **Wnioski końcowe dotyczące wartości i innowacji naukowej doktoratu**

- Skompilowanie i usystematyzowanie podstawowych badań dotyczących wpływu promieni UV na właściwości laminatów polimer-włókno w ramach jednego oryginalnego programu wydaje się mieć znaczny i istotny wkład w stan wiedzy o tej grupie materiałów, a jego realizacja pozwoliła na wyciągnięcie wniosków stosowalnych zarówno dla badaczy realizujących badania ekspozycyjne materiałów, jak i dla praktyków stosujących materiały kompozytowe.
- Szczególną wartością naukową w ramach zrealizowanego programu zdaje się mieć ekspozycja próbek materiałów w naturalnych warunkach zewnętrznych. Badania te były prowadzone w dość ścisłym reżimie przez okres trzech lat, co czyni je trudnymi i unikalnymi.



- Bezapelacyjnie innowacyjną metodą badawczą, opracowaną w całości w ramach doktoratu, jest nienormatywna ekspozycja próbek kompozytowych w warunkach stałego zanurzenia podwodnego. Metoda ta ma duży potencjał rozwojowy, a uzyskane wyniki i wyciągnięte z nich wnioski pozwalają otworzyć dyskusję na temat konieczności rozszerzenia normatywnych metod ekspozycji materiałów na UV.

## Bibliografia

- [1] Królikowski W. Polimerowe kompozyty konstrukcyjne. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA; 2012.
- [2] Boczkowska A, Witemberg-Perzyk D, Kapuściński J, Wojciechowski S, Lindemann Z. Kompozyty. II. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej; 2013.
- [3] Śleziona Józef. Podstawy technologii kompozytów . Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; 1998.
- [4] Leda H. Kompozytowy polimerowe z włóknami ciągłymi. Wytwarzanie, właściwości, stosowanie. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej; 2006.
- [5] Kozioł M. Nasycanie ciśnieniowo-próżniowe zszywanych oraz tkanych trójwymiarowo preform z włókna szklanego. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; 2016.
- [6] Hyla I. Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 1978.
- [7] Hyla I, Śleziona J. Kompozyty. Elementy Mechaniki i Projektowania. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; 2004.
- [8] Kozioł M, Rydarowski H. Wytwarzanie wyrobów z laminatów żywica utwardzalna - włókno na przykładzie łopaty wentylatora przemysłowego. Katowice: Wydawnictwo Głównego Instytutu Górnictwa; 2014.
- [9] Kozioł M. Wybrane zagadnienia z analizy procesu niszczenia warstwowych kompozytów polimerowo-włóknistych. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; 2024.
- [10] Baekeland LH. Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde. US942699A, 1909.
- [11] Baekeland LH. The Synthesis, Constitution, and Uses of Bakelite. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* 1909;1:149–61. <https://doi.org/10.1021/ie50003a004>.
- [12] Baker I. Bakelite. *Fifty Materials That Make the World*, Cham: Springer International Publishing; 2018, p. 15–7. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-78766-4\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-78766-4_4).
- [13] McMullen P. Fibre/resin composites for aircraft primary structures: a short history, 1936–1984. *Composites* 1984;15:222–30. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(84\)90279-9](https://doi.org/10.1016/0010-4361(84)90279-9).
- [14] Hollaway LC. Polymer composites in construction: a brief history. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Engineering and Computational Mechanics* 2009;162:107–18. <https://doi.org/10.1680/eacm.2009.162.3.107>.

- [15] MIRACLE D. Metal matrix composites – From science to technological significance. *Compos Sci Technol* 2005;65:2526–40.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.05.027>.
- [16] Donald IW, McMillan PW. Ceramic-matrix composites. *J Mater Sci* 1976;11:949–72.  
<https://doi.org/10.1007/BF00542312>.
- [17] Altenbach H, Altenbach J, Kissing W. *Mechanics of Composite Structural Elements*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2004. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-08589-9>.
- [18] Ochelski S. *Metody doświadczalne mechaniki kompozytów konstrukcyjnych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2019.
- [19] Katunin A. *Degradacja cieplna laminatów polimerowych*. Gliwice: Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji-PIB; 2012.
- [20] Skrabec JQR. *Edward Drummond Libbey, American Glassmaker*. Jefferson: McFarland & Company; 2014.
- [21] Slayter Games. *Method and apparatus for making glass wool*. US2133235A, 1938.
- [22] Cevahir A. Glass fibers. *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*, Elsevier; 2017, p. 99–121. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00005-9>.
- [23] Sathishkumar T, Satheeshkumar S, Naveen J. Glass fiber-reinforced polymer composites – a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2014;33:1258–75. <https://doi.org/10.1177/0731684414530790>.
- [24] [www.matweb.com](http://www.matweb.com) 2024.
- [25] Dey SK, Xanthos M. *Glass Fibers. Functional Fillers for Plastics*, Wiley; 2005, p. 129–47. <https://doi.org/10.1002/3527605096.ch7>.
- [26] Katz H, Milewski J. *Handbook Of Fillers For Plastics*. New York: Springer New York, NY; 1988.
- [27] Wallenberger FT, Bingham PA, editors. *Fiberglass and Glass Technology*. Boston, MA: Springer US; 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0736-3>.
- [28] Miller E. *Plastics Products Design Handbook*. CRC Press; 2020.  
<https://doi.org/10.1201/9781003064886>.
- [29] Sobczyk B. Laminaty FRP w budownictwie - charakterystyka materiału i aspekty projektowania. *MATERIAŁY BUDOWLANE* 2015;1:76–8.  
<https://doi.org/10.15199/33.2015.04.21>.
- [30] Sharon M. *An Introduction to Carbon Nanofiber*. *Carbon Nanofibers*, Wiley; 2021, p. 1–20. <https://doi.org/10.1002/9781119769149.ch1>.

- [31] Park S-J. Precursors and Manufacturing of Carbon Fibers, 2018, p. 31–67.  
[https://doi.org/10.1007/978-981-13-0538-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-13-0538-2_2).
- [32] <https://www.acs.org/education/whatischemistry/landmarks/carbonfibers.html> 2024.
- [33] Morgan P. Carbon Fibers and Their Composites. CRC Press; 2005.  
<https://doi.org/10.1201/9781420028744>.
- [34] Tanaka F. Pioneering the carbon fiber frontier: A half-century of industry leadership and the road ahead. *Compos B Eng* 2024;281:111515.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111515>.
- [35] Deng Y. Carbon fiber electronic interconnects 2007.
- [36] Przygocki W, Włochowicz A. Fulereny i nanorurki Właściwości i zastosowanie. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; 2001.
- [37] Steinmann W, Saelhoff A-K. Essential Properties of Fibres for Composite Applications, 2016, p. 39–73. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-0234-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-10-0234-2_2).
- [38] Rabek J. Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2013.
- [39] Fejdyś M, Łandwijt M. Włókna techniczne wzmacniające materiały kompozytowe. *Techniczne Wyroby Włókiennicze* 2010;18:12–22.
- [40] Królikowski W. Tworzywa wzmocnione i włókna wzmacniające. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; 1988.
- [41] Dobrzański LA. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; 2002.
- [42] <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/carbon-fiber-market-101719> 2024.
- [43] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/carbon-fiber-market-analysis> 2024.
- [44] [https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/carbon-fiber-396.html?srsId=AfmBOopAqUPdhkohCxSo5rzKCB\\_bKwhcGOJUfVBtYg8PN3z2yo45d5Z\\_](https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/carbon-fiber-396.html?srsId=AfmBOopAqUPdhkohCxSo5rzKCB_bKwhcGOJUfVBtYg8PN3z2yo45d5Z_) 2024.
- [45] Fire Properties of Polymer Composite Materials. vol. 143. Dordrecht: Springer Netherlands; 2006. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5356-6>.
- [46] Ertekin M. Aramid fibers. *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*, Elsevier; 2017, p. 153–67. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00007-2>.
- [47] Mather RR, Wardman RH. *The Chemistry of Textile Fibres*. The Royal Society of Chemistry; 2015. <https://doi.org/10.1039/9781782626534>.

- [48] [www.dupont.com](http://www.dupont.com) 2024.
- [49] Tipping crucible for basalt furnaces . US1462446A, 1923.
- [50] Acar V, Cakir F, Alyamaç E, Seydibeyoğlu MÖ. Basalt fibers. *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*, Elsevier; 2017, p. 169–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00008-4>.
- [51] Deák T, Czigány T. Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibers: A Comparison. *Textile Research Journal* 2009;79:645–51. <https://doi.org/10.1177/0040517508095597>.
- [52] <https://web.archive.org/web/20091103234348/http://www.albarrie.com/techfabrics/continuousfiber.aspx> 2024.
- [53] <https://basalttech.pl/wlokno-bazaltowe-fiberbas/> 2024.
- [54] Wang H, Hazell PJ, Shankar K, Morozov E V., Escobedo JP. Impact behaviour of Dyneema® fabric-reinforced composites with different resin matrices. *Polym Test* 2017;61:17–26. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.04.026>.
- [55] Sanborn B, DiLeonardi AM, Weerasooriya T. Tensile Properties of Dyneema SK76 Single Fibers at Multiple Loading Rates Using a Direct Gripping Method. *Journal of Dynamic Behavior of Materials* 2015;1:4–14. <https://doi.org/10.1007/s40870-014-0001-3>.
- [56] van Dingenen J. High performance dyneema fibres in composites. *Mater Des* 1989;10:101–4. [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(89\)80021-4](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(89)80021-4).
- [57] Bhatnagar A. *Lightweight Ballistic Composites: Military and Law-Enforcement Applications*. 2nd ed. Woodhead Publishing; 2016.
- [58] <https://akiroprotech.com/> 2024.
- [59] Yalamaç E, Sutcu M, Basturk SB. Ceramic fibers. *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*, Elsevier; 2017, p. 187–207. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00009-6>.
- [60] Krenkel W, editor. *Ceramic Matrix Composites*. Wiley; 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527622412>.
- [61] DiCarlo JA, Yun H-M. Non-oxide (Silicon Carbide) Fibers. *Handbook of Ceramic Composites*, Springer US; n.d., p. 33–52. [https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3\\_2](https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_2).
- [62] Cooke TF. Inorganic Fibers—A Literature Review. *Journal of the American Ceramic Society* 1991;74:2959–78. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04289.x>.

- [63] Wilson DM, Visser LR. High performance oxide fibers for metal and ceramic composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2001;32:1143–53. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00176-7).
- [64] Weddell JK. Continuous Ceramic Fibres. *The Journal of The Textile Institute* 1990;81:333–59. <https://doi.org/10.1080/00405009008658717>.
- [65] Kılınç AÇ, Durmuşkahya C, Seydibeyoğlu MÖ. Natural fibers. *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*, Elsevier; 2017, p. 209–35. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00010-2>.
- [66] Wang C, Ren Z, Li S, Yi X. Effect of Ramie Fabric Chemical Treatments on the Physical Properties of Thermoset Polylactic Acid (PLA) Composites. *Aerospace* 2018;5:93. <https://doi.org/10.3390/aerospace5030093>.
- [67] Asokan R, Rathanasamy R, Paramasivam P, Chinnasamy M, Pal SK, Palaniappan SK. Hemp composite. *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, Elsevier; 2023, p. 89–112. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95167-8.00007-7>.
- [68] Haque R, Saxena M, Shit SC, Asokan P. Fibre-matrix adhesion and properties evaluation of sisal polymer composite. *Fibers and Polymers* 2015;16:146–52. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0146-2>.
- [69] Ferreira FC, Curvelo AAS, Mattoso LHC. Preparation and characterization of benzylated sisal fibers. *J Appl Polym Sci* 2003;89:2957–65. <https://doi.org/10.1002/app.12409>.
- [70] Bos HL, Van Den Oever MJA, Peters OCJJ. Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites. *J Mater Sci* 2002;37:1683–92. <https://doi.org/10.1023/A:1014925621252>.
- [71] Tholibon D, Sulong AB, Muhammad N, Ismail NF, Tharazi I, Md Radzi MKF. TENSILE PROPERTIES OF UNIDIRECTIONAL KENAF FIBER POLYPROPYLENE COMPOSITE. *J Teknol* 2016;78. <https://doi.org/10.11113/jt.v78.9153>.
- [72] Tampi R, Parung H, Djamaluddin R, Amiruddin A. Elasticity modulus concrete of abaca fiber. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 2020;473:012146. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/473/1/012146>.
- [73] Liu K, Takagi H, Yang Z. Dependence of tensile properties of abaca fiber fragments and its unidirectional composites on the fragment height in the fiber stem. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;45:14–22. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.09.006>.

- [74] Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Compos B Eng* 2012;43:2883–92. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>.
- [75] Gassan J, Bledzki AK. The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1997;28:1001–5. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00042-0](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00042-0).
- [76] Penczek P, Czub P, Pielichowski J. *Unsaturated Polyester Resins: Chemistry and Technology*, 2005, p. 1–95. <https://doi.org/10.1007/b136243>.
- [77] Penczek P, Czub P, Kłosowska-Wołkowicz Z, Królikowski W, Ostrysz R, Pielichowski J. *Nienasycone żywice poliestrowe*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; 2010.
- [78] Endruweit A, Johnson MS, Long AC. Curing of composite components by ultraviolet radiation: A review. *Polym Compos* 2006;27:119–28. <https://doi.org/10.1002/pc.20166>.
- [79] Vargas MA, Sachsenheimer K, Guthausen G. In-situ investigations of the curing of a polyester resin. *Polym Test* 2012;31:127–35. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.10.004>.
- [80] Martínez-Barrera G, Gencel O, Martínez-López M. Performance improvement of polymer concrete produced with unsaturated resin, by a post-cure process, polyester fibers and gamma radiation. *Journal of Building Engineering* 2022;59:105117. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.105117>.
- [81] Penczek P, Pielichowski J, Czub P, Bończa-Tomaszewski Z. *Chemia i technologia żywic epoksydowych*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; 2002.
- [82] <https://neweramaterials.com/en/products/nemresin> 2024.
- [83] Hakiki F, Salam DD, Akbari A, Nuraeni N, Aditya W, Siregar S. Is Epoxy-Based Polymer Suitable for Water Shut-Off Application? *SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, SPE*; 2015. <https://doi.org/10.2118/176457-MS>.
- [84] Barton JM. The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions, 1985, p. 111–54. [https://doi.org/10.1007/3-540-15546-5\\_5](https://doi.org/10.1007/3-540-15546-5_5).
- [85] Gibson G. *Epoxy Resins*. *Brydson's Plastics Materials*, Elsevier; 2017, p. 773–97. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X>.

- [86] Hesse W. Phenolic Resins. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.  
[https://doi.org/10.1002/14356007.a19\\_371](https://doi.org/10.1002/14356007.a19_371).
- [87] Gardziella A, Pilato LA, Knop A. Phenolic Resins. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2000. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04101-7>.
- [88] Czaja K. Poliolefiny. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; 2020.
- [89] Szlezyngier W, Brzozowski ZK. Tworzywa sztuczne. Tom 1. Rzeszów: Wydawnictwo Oświatowe FOSZE; 2013.
- [90] Saechtling H, Machowska Z, Wielgosz ZA. Tworzywa sztuczne : poradnik. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; 2000.
- [91] Żuchowska D. Polimery konstrukcyjne : wprowadzenie do technologii i stosowania . Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; 1995.
- [92] Ryzińska G. Kompozyty włókno węglowe-żywica epoksydowa w zastosowaniu na elementy pochłaniające energię uderzenia . Rzeszów: Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej; 2019.
- [93] Soutis C. Fibre reinforced composites in aircraft construction. Progress in Aerospace Sciences 2005;41:143–51. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2005.02.004>.
- [94] Umair M, Hamdani STA, Asghar MA, Hussain T, Karahan M, Nawab Y, et al. Study of influence of interlocking patterns on the mechanical performance of 3D multilayer woven composites. Journal of Reinforced Plastics and Composites 2018;37:429–40. <https://doi.org/10.1177/0731684417751059>.
- [95] Peirce FT. 5—THE GEOMETRY OF CLOTH STRUCTURE. Journal of the Textile Institute Transactions 1937;28:T45–96. <https://doi.org/10.1080/19447023708658809>.
- [96] Chowdhury IR, Summerscales J. Woven Fabrics for Composite Reinforcement: A Review. Journal of Composites Science 2024;8:280.  
<https://doi.org/10.3390/jcs8070280>.
- [97] Axinte A, Ungureanu D, Țăranu N, Bejan L, Isopescu DN, Lupășteanu R, et al. Influence of Woven-Fabric Type on the Efficiency of Fabric-Reinforced Polymer Composites. Materials 2022;15:3165. <https://doi.org/10.3390/ma15093165>.
- [98] <http://www.havel-composites.pl/> 2024.
- [99] Erden S, Ho K. Fiber reinforced composites. Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites, Elsevier; 2017, p. 51–79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00003-5>.



- [100] Meenakshi CM, Krishnamoorthy A. Preparation and mechanical characterization of flax and glass fiber reinforced polyester hybrid composite laminate by hand lay-up method. *Mater Today Proc* 2018;5:26934–40.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.181>.
- [101] Kikuchi T, Fudauchi A, Koshino T, Narita C, Endo A, Takai Y, et al. Mechanical Property of CFRP by Carbon Spray Up Method. Volume 2A: Advanced Manufacturing, American Society of Mechanical Engineers; 2013.  
<https://doi.org/10.1115/IMECE2013-64144>.
- [102] Ngo T-D. Composite preparation techniques. *Wool Fiber Reinforced Polymer Composites*, Elsevier; 2022, p. 105–20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824056-4.00003-0>.
- [103] Smoleń J, Cyganek A, Koziół M. Manufacture of transmission housing by contact layer technique using vacuum bag. *Composites Theory and Practice* 2019;19:18–22.
- [104] Hindersmann A. Confusion about infusion: An overview of infusion processes. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2019;126:105583.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105583>.
- [105] Schubel PJ. Technical cost modelling for a generic 45-m wind turbine blade produced by vacuum infusion (VI). *Renew Energy* 2010;35:183–9.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.02.030>.
- [106] Summerscales J, Searle TJ. Low-pressure (vacuum infusion) techniques for moulding large composite structures. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* 2005;219:45–58.  
<https://doi.org/10.1243/146442005X10238>.
- [107] Naik NK, Sirisha M, Inani A. Permeability characterization of polymer matrix composites by RTM/VARTM. *Progress in Aerospace Sciences* 2014;65:22–40.  
<https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2013.09.002>.
- [108] <https://baltazarkompozyty.pl/infuzja-rtm/125-technologie-rtmrtm-light-wprowadzenie-2024>.
- [109] Hubert P, Fernlund G, Poursartip A. Autoclave processing for composites. *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*, Elsevier; 2012, p. 414–34. <https://doi.org/10.1533/9780857096258.3.414>.
- [110] Ekuase OA, Anjum N, Eze VO, Okoli OI. A Review on the Out-of-Autoclave Process for Composite Manufacturing. *Journal of Composites Science* 2022;6:172.  
<https://doi.org/10.3390/jcs6060172>.

- [111] Yoo HM, Kwon D-J, Park J-M, Yum SH, Lee W Il. Mechanical properties of norbornene-based silane treated glass fiber reinforced polydicyclopentadiene composites manufactured by the S-RIM process. *E-Polymers* 2017;17:159–66. <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0257>.
- [112] González-Romero VM, Macosko CW. Process parameters estimation for structural reaction injection molding and resin transfer molding. *Polym Eng Sci* 1990;30:142–6. <https://doi.org/10.1002/pen.760300303>.
- [113] Hu J, Zhu S, Wang B, Liu A, Ma L, Wu L, et al. Fabrication and compression properties of continuous carbon fiber reinforced polyether ether ketone thermoplastic composite sandwich structures with lattice cores. *Journal of Sandwich Structures & Materials* 2021;23:2422–42. <https://doi.org/10.1177/1099636220909949>.
- [114] Gutierrez O, Balart R, Lascano D, Quiles-Carrillo L, Fages E, Sanchez-Nacher L. Development and Characterization of Environmentally Friendly Insulation Materials for the Building Industry from Olive Pomace Waste. *Fibers and Polymers* 2020;21:1142–51. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-9701-6>.
- [115] Avci A, Arikan H, Akdemir A. Fracture behavior of glass fiber reinforced polymer composite. *Cem Concr Res* 2004;34:429–34. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.08.027>.
- [116] Morampudi P, Namala KK, Gajjela YK, Barath M, Prudhvi G. Review on glass fiber reinforced polymer composites. *Mater Today Proc* 2021;43:314–9. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.669>.
- [117] Alam P, Mamalis D, Robert C, Floreani C, Ó Brádaigh CM. The fatigue of carbon fibre reinforced plastics - A review. *Compos B Eng* 2019;166:555–79. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.02.016>.
- [118] Yanagimoto J, Ikeuchi K. Sheet forming process of carbon fiber reinforced plastics for lightweight parts. *CIRP Annals* 2012;61:247–50. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2012.03.129>.
- [119] Hegde S, Satish Shenoy B, Chethan KN. Review on carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and their mechanical performance. *Mater Today Proc* 2019;19:658–62. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.749>.
- [120] Peters ST, editor. *Handbook of Composites*. Boston, MA: Springer US; 1998. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6389-1>.
- [121] Rebouillat S, Steffenino B, Miret-Casas A. Aramid, steel, and glass: characterization via cut performance testing, of composite knitted fabrics and their constituent yarns,

- with a review of the art. *J Mater Sci* 2010;45:5378–92. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4590-5>.
- [122] Felipe RCT dos S, Felipe RNB, Batista AC de MC, Aquino EMF. Polymer Composites Reinforced with Hybrid Fiber Fabrics. *Materials Research* 2017;20:555–67. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0587>.
- [123] Sathishkumar T, Naveen J, Satheeshkumar S. Hybrid fiber reinforced polymer composites – a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2014;33:454–71. <https://doi.org/10.1177/0731684413516393>.
- [124] Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci* 2012;37:1552–96. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>.
- [125] JOHN M, THOMAS S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydr Polym* 2008;71:343–64. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>.
- [126] Nagalakshmaiah M, Afrin S, Malladi RP, Elkoun S, Robert M, Ansari MA, et al. Biocomposites. *Green Composites for Automotive Applications*, Elsevier; 2019, p. 197–215. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102177-4.00009-4>.
- [127] Nascimento LFC, Louro LHL, Monteiro SN, Braga FO, da Luz FS, dos Santos JL, et al. Limit Speed Analysis and Absorbed Energy in Multilayer Armor with Epoxy Composite Reinforced with Mallow Fibers and Mallow and Jute Hybrid Fabric, 2018, p. 597–604. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-72484-3\\_63](https://doi.org/10.1007/978-3-319-72484-3_63).
- [128] Corradi M, Vo TP, Poologanathan K, Osofero AI. Flexural behaviour of hardwood and softwood beams with mechanically connected GFRP plates. *Compos Struct* 2018;206:610–20. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.08.056>.
- [129] Cadavid MO, Al-Khudairi O, Hadavinia H, Goodwin D, Liaghat GH. Experimental Studies of Stiffness Degradation and Dissipated Energy in Glass Fibre Reinforced Polymer Composite under Fatigue Loading. *Polymers and Polymer Composites* 2017;25:435–46. <https://doi.org/10.1177/096739111702500602>.
- [130] Ashrafi H, Bazli M, Jafari A, Ozbakkaloglu T. Tensile properties of GFRP laminates after exposure to elevated temperatures: Effect of fiber configuration, sample thickness, and time of exposure. *Compos Struct* 2020;238:111971. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.111971>.
- [131] <https://neweramaterials.com/en/products/nempreg> 2024.
- [132] Carlsson LA, Adams DF, Pipes RB. *Experimental characterization of advanced composite materials*. CRC press; 2014.

- [133] Varga Cs, Miskolczi N, Bartha L, Lipóczi G. Improving the mechanical properties of glass-fibre-reinforced polyester composites by modification of fibre surface. *Mater Des* 2010;31:185–93. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.06.034>.
- [134] Ladizesky NH, Ward IM. Ultra-high-modulus polyethylene fibre composites: I—The preparation and properties of conventional epoxy resin composites. *Compos Sci Technol* 1986;26:129–64. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(86\)90081-3](https://doi.org/10.1016/0266-3538(86)90081-3).
- [135] Kumar Maurya A, Kumar S, Singh M, Manik G. Polyamide fiber reinforced polymeric composites: A short review. *Mater Today Proc* 2023;80:98–103. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.171>.
- [136] Eun JH, Kim DH, Lee JS, Chon JS. Effect of toughened polyamide/carbon fiber interlace braid fabric on the mechanical performance of CFRP laminates. *Advanced Composites Letters* 2020;29. <https://doi.org/10.1177/0963693520906162>.
- [137] Ahmed A, Guo S, Zhang Z, Shi C, Zhu D. A review on durability of fiber reinforced polymer (FRP) bars reinforced seawater sea sand concrete. *Constr Build Mater* 2020;256:119484. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119484>.
- [138] Scaffaro R, Botta L. Degradation Behavior of Nanocomposite Polymer Blends. *Nanostructured Polymer Blends*, Elsevier; 2014, p. 423–47. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3159-6.00012-2>.
- [139] Madhavan Nampoothiri K, Nair NR, John RP. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour Technol* 2010;101:8493–501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>.
- [140] Speight JG. Monomers, polymers, and plastics. *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, Elsevier; 2020, p. 597–649. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809923-0.00014-X>.
- [141] Findrik Balogová A, Trebuňová M, Ižaríková G, Kaščák Ľ, Mitrik L, Klímová J, et al. In Vitro Degradation of Specimens Produced from PLA/PHB by Additive Manufacturing in Simulated Conditions. *Polymers (Basel)* 2021;13:1542. <https://doi.org/10.3390/polym13101542>.
- [142] Islam S, Karim F, Islam MdR. Assessing the consequences of water retention on the structural integrity of jute fiber and its composites: A review. *SPE Polymers* 2024;5:457–80. <https://doi.org/10.1002/pls2.10142>.
- [143] Hussnain SM, Shah SZH, Megat-Yusoff PSM, Hussain MZ. Degradation and mechanical performance of fibre-reinforced polymer composites under marine

- environments: A review of recent advancements. *Polym Degrad Stab* 2023;215:110452. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110452>.
- [144] Leão M, Tinô S, Aquino E. Accelerated environmental aging effects in structural integrity of licuri fiber reinforced plastics. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2015;34:351–63. <https://doi.org/10.1177/0731684415571433>.
- [145] Carra G, Carvelli V. Ageing of pultruded glass fibre reinforced polymer composites exposed to combined environmental agents. *Compos Struct* 2014;108:1019–26. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.10.042>.
- [146] Benli S, Sayman O, Arman Y. The Effect of Stacking Sequence and Temperature on the Mechanical and Low Velocity Impact Response of Glass/Epoxy Laminates. *Advanced Composites Letters* 2010;19. <https://doi.org/10.1177/096369351001900404>.
- [147] Vohlídal J. Polymer degradation: a short review. *Chemistry Teacher International* 2021;3:213–20. <https://doi.org/10.1515/cti-2020-0015>.
- [148] Rabek JF. Chapter 4 Oxidative Degradation of Polymers, 1975, p. 425–538. [https://doi.org/10.1016/S0069-8040\(08\)70336-4](https://doi.org/10.1016/S0069-8040(08)70336-4).
- [149] Lafarie-Frenot MC, Rouquie S. Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling. *Compos Sci Technol* 2004;64:1725–35. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.01.005>.
- [150] Schoeppner GA, Tandon GP, Ripberger ER. Anisotropic oxidation and weight loss in PMR-15 composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:890–904. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.07.006>.
- [151] Colin X, Mavel A, Marais C, Verdu J. Interaction between Cracking and Oxidation in Organic Matrix Composites. *J Compos Mater* 2005;39:1371–89. <https://doi.org/10.1177/0021998305050430>.
- [152] Fan W, Li J-L, Zheng Y, Guo D. The effect of reinforced structure on thermo-oxidative stability of polymer-matrix composites. *Journal of Industrial Textiles* 2016;46:237–55. <https://doi.org/10.1177/1528083715580519>.
- [153] Pan Z, Brassart L. A reaction-diffusion framework for hydrolytic degradation of amorphous polymers based on a discrete chain scission model. *Acta Biomater* 2023;167:361–73. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2023.06.021>.
- [154] Acosta Ortiz R. Hydrolytic stability of unsaturated polyesters. *Applications of Unsaturated Polyester Resins*, Elsevier; 2023, p. 91–103. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99466-8.00007-1>.

- [155] Bouvet G, Dang N, Cohendoz S, Feaugas X, Mallarino S, Touzain S. Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in model epoxy free films and coatings. *Prog Org Coat* 2016;96:32–41.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.011>.
- [156] Soles CL, Chang FT, Bolan BA, Hristov HA, Gidley DW, Yee AF. Contributions of the nanovoid structure to the moisture absorption properties of epoxy resins. *J Polym Sci B Polym Phys* 1998;36:3035–48. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199812\)36:17<3035::AID-POLB4>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199812)36:17<3035::AID-POLB4>3.0.CO;2-Y).
- [157] Capiel G, Uicich J, Fasce D, Montemartini PE. Diffusion and hydrolysis effects during water aging on an epoxy-anhydride system. *Polym Degrad Stab* 2018;153:165–71.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.030>.
- [158] Martos J, Osinaga PWR, Oliveira E de, Castro LAS de. Hydrolytic degradation of composite resins: effects on the microhardness. *Materials Research* 2003;6:599–604.  
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392003000400029>.
- [159] Krauklis AE, Gagani AI, Echtermeyer AT. Long-Term Hydrolytic Degradation of the Sizing-Rich Composite Interphase. *Coatings* 2019;9:263.  
<https://doi.org/10.3390/coatings9040263>.
- [160] Wang D, Jones FR, Denison P. TOF SIMS and XPS study of the interaction of hydrolysed  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane with E-glass surfaces. *J Adhes Sci Technol* 1992;6:79–98. <https://doi.org/10.1163/156856192X00070>.
- [161] Peters L. Influence of Glass Fibre Sizing and Storage Conditions on Composite Properties, 2018, p. 19–31. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-65145-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-65145-3_2).
- [162] DiBenedetto AT. Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review. *Materials Science and Engineering: A* 2001;302:74–82.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01357-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01357-5).
- [163] Apicella A, Migliaresi C, Nicolais L, Iaccarino L, Roccotelli S. The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure. *Composites* 1983;14:387–92. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(83\)90160-X](https://doi.org/10.1016/0010-4361(83)90160-X).
- [164] Niu Y-F, Yan Y, Yao J-W. Hygrothermal aging mechanism of carbon fiber/epoxy resin composites based on quantitative characterization of interface structure. *Polym Test* 2021;94:107019. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.107019>.
- [165] Bełzowski A. A METHOD FOR EVALUATING DAMAGE EXTENT IN POLYMER COMPOSITES. *KOMPOZYTY (COMPOSITES)* 2002;2:253–8.

- [166] Deanin RD. Aspects of degradation and stabilization of polymers, H. H. G. Jellinek, Ed., Elsevier, Oxford and New York, 1978, 690 pp. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* 1978;16:482–3. <https://doi.org/10.1002/pol.1978.130160911>.
- [167] Bielawski R, Piskur P. Degradation of fiber reinforced polymers (FRP) in the aspect of mechanical connections. *Przetwórstwo Tworzyw* 2018;24:17–26.
- [168] Bielawski R, Kowalik M, Rządkowski W, Pyrzanowski P. PRELIMINARY STUDIES OF RIVETED JOINTS AT FEED FORCE. *Advances in Science and Technology Research Journal* 2015;9:23–7. <https://doi.org/10.12913/22998624/59080>.
- [169] Mansour R, Maillet E, Morscher GN. Monitoring interlaminar crack growth in ceramic matrix composites using electrical resistance. *Scr Mater* 2015;98:9–12. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.10.034>.
- [170] Bisciaia HC, Cruz D, Chastre C. Analysis of the debonding process of CFRP-to-timber interfaces. *Constr Build Mater* 2016;113:96–112. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.033>.
- [171] Pielichowski K, Njuguna J, Majka TM. Mechanisms of thermal degradation of polymers. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, Elsevier; 2023, p. 9–11. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823023-7.00001-0>.
- [172] Nguyen TA, Ichise S, Kinashi K, Sakai W, Tsutsumi N, Okubayashi S. Spin trapping analysis of the thermal degradation of polypropylene. *Polym Degrad Stab* 2022;197:109871. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109871>.
- [173] Yang L, Thomason JL, Zhu W. The influence of thermo-oxidative degradation on the measured interface strength of glass fibre-polypropylene. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2011;42:1293–300. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.05.011>.
- [174] Gong J, Chen Y, Jiang J, Yang L, Li J. A numerical study of thermal degradation of polymers: Surface and in-depth absorption. *Appl Therm Eng* 2016;106:1366–79. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.06.114>.
- [175] Tsoi M, Zhuge J, Chen R, Gou J. Modeling and experimental studies of thermal degradation of glass fiber reinforced polymer composites. *Fire Mater* 2014;38:247–63. <https://doi.org/10.1002/fam.2178>.
- [176] Skourlis TP, McCullough RL. The effect of temperature on the behavior of the interphase in polymeric composites. *Compos Sci Technol* 1993;49:363–8. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(93\)90068-R](https://doi.org/10.1016/0266-3538(93)90068-R).
- [177] Pączkowski J. *Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie*. Toruń: Wydawnictwo Naukowe UMK; 2003.

- [178] Makki H, Adema KNS, Peters EAJF, Laven J, van der Ven LGJ, van Benthem RATM, et al. A simulation approach to study photo-degradation processes of polymeric coatings. *Polym Degrad Stab* 2014;105:68–79.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.040>.
- [179] Malshe VC, Waghoo G. Chalk resistant epoxy resins. *Prog Org Coat* 2004;51:172–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.07.018>.
- [180] Malshe VC, Waghoo G. Weathering study of epoxy paints. *Prog Org Coat* 2004;51:267–72. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.07.007>.
- [181] Ghasemi-Kahrizsangi A, Shariatpanahi H, Neshati J, Akbarinezhad E. Degradation of modified carbon black/epoxy nanocomposite coatings under ultraviolet exposure. *Appl Surf Sci* 2015;353:530–9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.029>.
- [182] Kumar BG, Singh RP, Nakamura T. Degradation of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation. *J Compos Mater* 2002;36:2713–33. <https://doi.org/10.1177/002199802761675511>.
- [183] Liao WB, Tseng FP. The effect of long-term ultraviolet light irradiation on polymer matrix composites. *Polym Compos* 1998;19:440–5. <https://doi.org/10.1002/pc.10118>.
- [184] Giori C, Yamauchi T. Effects of ultraviolet and electron radiations on graphite-reinforced polysulfone and epoxy resins. *J Appl Polym Sci* 1984;29:237–49.  
<https://doi.org/10.1002/app.1984.070290122>.
- [185] Phelps HR, Long ER. Property Changes of a Graphite/Epoxy Composite Exposed to Nonionizing Space Parameters. *J Compos Mater* 1980;14:334–41.  
<https://doi.org/10.1177/002199838001400406>.
- [186] Johnson WS, Masters JE, Wilson DW, Chin J, Nguyen T, Aouadi K. Effects of Environmental Exposure on Fiber-Reinforced Plastic (FRP) Materials Used in Construction. *Journal of Composites Technology and Research* 1997;19:205.  
<https://doi.org/10.1520/CTR10120J>.
- [187] Brebu M. Environmental Degradation of Plastic Composites with Natural Fillers—A Review. *Polymers (Basel)* 2020;12:166. <https://doi.org/10.3390/polym12010166>.
- [188] Karthika M, Shaji N, Johnson A, Neelakandan MS, A. Gopakumar D, Thomas S. Biodegradation of Green Polymeric Composites Materials. *Bio Monomers for Green Polymeric Composite Materials*, Wiley; 2019, p. 141–59.  
<https://doi.org/10.1002/9781119301714.ch7>.



- [189] Polefka TG, Meyer TA, Agin PP, Bianchini RJ. Effects of Solar Radiation on the Skin. *J Cosmet Dermatol* 2012;11:134–43. <https://doi.org/10.1111/j.1473-2165.2012.00614.x>.
- [190] Ichihashi M, Ando H, Yoshida M, Niki Y, Matsui M. Photoaging of the skin. *ANTI-AGING MEDICINE* 2009;6:46–59. <https://doi.org/10.3793/jaam.6.46>.
- [191] Ahmad MJ, Tiwari GN. Solar radiation models-A review. *Int J Energy Res* 2011;35:271–90. <https://doi.org/10.1002/er.1690>.
- [192] Herman JR. Global increase in UV irradiance during the past 30 years (1979–2008) estimated from satellite data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2010;115. <https://doi.org/10.1029/2009JD012219>.
- [193] Rai N, Morales LO, Aphalo PJ. Perception of solar UV radiation by plants: photoreceptors and mechanisms. *Plant Physiol* 2021;186:1382–96. <https://doi.org/10.1093/plphys/kiab162>.
- [194] Sinha RP, Häder D-P. UV-induced DNA damage and repair: a review. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2002;1:225–36. <https://doi.org/10.1039/b201230h>.
- [195] Blázquez E, Rodríguez C, Ródenas J, Pérez de Rozas A, Segalés J, Pujols J, et al. Ultraviolet (UV-C) inactivation of *Enterococcus faecium*, *Salmonella choleraesuis* and *Salmonella typhimurium* in porcine plasma. *PLoS One* 2017;12:e0175289. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0175289>.
- [196] Richa, Sinha RP, Häder D-P. Physiological Aspects of UV-Excitation of DNA, 2014, p. 203–48. [https://doi.org/10.1007/128\\_2014\\_531](https://doi.org/10.1007/128_2014_531).
- [197] Cutler TD, Zimmerman JJ. Ultraviolet irradiation and the mechanisms underlying its inactivation of infectious agents. *Anim Health Res Rev* 2011;12:15–23. <https://doi.org/10.1017/S1466252311000016>.
- [198] Song K, Mohseni M, Taghipour F. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review. *Water Res* 2016;94:341–9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.003>.
- [199] Rudhart SA, Günther F, Dapper L, Stuck BA, Hoch S. UV-C Light-Based Surface Disinfection: Analysis of Its Virucidal Efficacy Using a Bacteriophage Model. *Int J Environ Res Public Health* 2022;19:3246. <https://doi.org/10.3390/ijerph19063246>.
- [200] Silva AB, Lima Filho NM, Palha MAPF, Sarmiento SM. Kinetics of water disinfection using UV-C radiation. *Fuel* 2013;110:114–23. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.026>.

- [201] Krutmann J, Morita A. Mechanisms of Ultraviolet (UV) B and UVA Phototherapy. *Journal of Investigative Dermatology Symposium Proceedings* 1999;4:70–2. <https://doi.org/10.1038/sj.jidsp.5640185>.
- [202] Zhang P, Wu MX. A clinical review of phototherapy for psoriasis. *Lasers Med Sci* 2018;33:173–80. <https://doi.org/10.1007/s10103-017-2360-1>.
- [203] Bae JM, Jung HM, Hong BY, Lee JH, Choi WJ, Lee JH, et al. Phototherapy for Vitiligo. *JAMA Dermatol* 2017;153:666. <https://doi.org/10.1001/jamadermatol.2017.0002>.
- [204] Totonchy MB, Chiu MW. UV-Based Therapy. *Dermatol Clin* 2014;32:399–413. <https://doi.org/10.1016/j.det.2014.03.003>.
- [205] Sandri A, Tessari A, Giannetti D, Cetti A, Lleo MM, Boschi F. UV-A Radiation: Safe Human Exposure and Antibacterial Activity. *Int J Mol Sci* 2023;24:8331. <https://doi.org/10.3390/ijms24098331>.
- [206] Turro NJ. *Modern Molecular Photochemistry*. Sausalito, California: University Science Books; 1991.
- [207] Gibson I, Rosen DW, Stucker B. *Photopolymerization Processes*. Additive Manufacturing Technologies, Boston, MA: Springer US; 2010, p. 78–119. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9_4).
- [208] Jasinski F, Zetterlund PB, Braun AM, Chemtob A. Photopolymerization in dispersed systems. *Prog Polym Sci* 2018;84:47–88. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.006>.
- [209] Bagheri A, Jin J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl Polym Mater* 2019;1:593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.
- [210] Andrzejewska E. Photoinitiated polymerization in ionic liquids and its application. *Polym Int* 2017;66:366–81. <https://doi.org/10.1002/pi.5255>.
- [211] Xiao P, Zhang J, Dumur F, Tehfe MA, Morlet-Savary F, Graff B, et al. Visible light sensitive photoinitiating systems: Recent progress in cationic and radical photopolymerization reactions under soft conditions. *Prog Polym Sci* 2015;41:32–66. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.09.001>.
- [212] Andrzejewska E. *Free Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers*. Three-Dimensional Microfabrication Using Two-photon Polymerization, Elsevier; 2016, p. 62–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35321-2.00004-2>.
- [213] Rånby BG, Rabek J. *Photodegradation, Photo-oxidation, and Photostabilization of Polymers: Principles and Applications*. New York: Wiley-Interscience; 1975.

- [214] Lu T, Solis-Ramos E, Yi Y, Kumosa M. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Polym Degrad Stab* 2018;154:203–10. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004>.
- [215] Guillet J. *Polymer Photophysics and Photochemistry: An Introduction to the Study of Photoprocesses in Macromolecules*. Cambridge: Cambridge University Press; 1987.
- [216] Rabek J. *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers: Theory and Applications*. New York: Wiley; 1987.
- [217] Sharma A, Katiyar M, Deepak, Shukla SK, Seki S. Effect of ambient, excitation intensity and wavelength, and chemical structure on photodegradation in polysilanes. *J Appl Phys* 2007;102. <https://doi.org/10.1063/1.2809422>.
- [218] Córcoles L, Abad J, Padilla J, Urbina A. Wavelength influence on the photodegradation of P3HT:PCBM organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2015;141:423–8. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.023>.
- [219] Ahmad I, Fasihullah Q, Vaid FHM. Effect of light intensity and wavelengths on photodegradation reactions of riboflavin in aqueous solution. *J Photochem Photobiol B* 2006;82:21–7. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2005.08.004>.
- [220] Kaczmarek H. *Efekty przyspieszania fotochemicznego rozkładu polimerów przez substancje mało- i wielkocząsteczkowe*. Toruń: UAM; 1998.
- [221] Belbachir S, Zaïri F, Ayoub G, Maschke U, Naït-Abdelaziz M, Gloaguen JM, et al. Modelling of photodegradation effect on elastic–viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films. *J Mech Phys Solids* 2010;58:241–55. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.10.003>.
- [222] Al-Turaif HA. Surface morphology and chemistry of epoxy-based coatings after exposure to ultraviolet radiation. *Prog Org Coat* 2013;76:677–81. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.12.010>.
- [223] Ghasemi-Kahrizsangi A, Shariatpanahi H, Neshati J, Akbarinezhad E. Degradation of modified carbon black/epoxy nanocomposite coatings under ultraviolet exposure. *Appl Surf Sci* 2015;353:530–9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.029>.
- [224] Rabek JF. *Photodegradation of Polymers*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1996. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-80090-0>.
- [225] Shin K-B, Kim C-G, Hong C-S, Lee H-H. Prediction of failure thermal cycles in graphite/epoxy composite materials under simulated low earth orbit environments. *Compos B Eng* 2000;31:223–35. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(99\)00073-6](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(99)00073-6).

- [226] Liao WB, Tseng FP. The effect of long-term ultraviolet light irradiation on polymer matrix composites. *Polym Compos* 1998;19:440–5. <https://doi.org/10.1002/pc.10118>.
- [227] Phelps HR, Long ER. Property Changes of a Graphite/Epoxy Composite Exposed to Nonionizing Space Parameters. *J Compos Mater* 1980;14:334–41. <https://doi.org/10.1177/002199838001400406>.
- [228] Johnson WS, Masters JE, Wilson DW, Chin J, Nguyen T, Aouadi K. Effects of Environmental Exposure on Fiber-Reinforced Plastic (FRP) Materials Used in Construction. *Journal of Composites Technology and Research* 1997;19:205. <https://doi.org/10.1520/CTR10120J>.
- [229] Gu H. Degradation of glass fibre/polyester composites after ultraviolet radiation. *Mater Des* 2008;29:1476–9. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2007.07.010>.
- [230] Mahieux CA. EFFECTS OF ELECTRICAL FIELDS AND RADIATIONS ON POLYMER MATRIX COMPOSITES. *Environmental Degradation of Industrial Composites*, Elsevier; 2006, p. 137–73. <https://doi.org/10.1016/B978-185617447-3/50029-3>.
- [231] Shokrieh MM, Bayat A. Effects of Ultraviolet Radiation on Mechanical Properties of Glass/Polyester Composites. *J Compos Mater* 2007;41:2443–55. <https://doi.org/10.1177/0021998307075441>.
- [232] Larsson F. The Effect of Ultraviolet Light on Mechanical Properties of Kevlar 49 Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 1986;5:19–22. <https://doi.org/10.1177/073168448600500103>.
- [233] Zhao J, Cai G, Cui L, Si Larbi A, Daniel Tsavdaridis K. Deterioration of Basic Properties of the Materials in FRP-Strengthening RC Structures under Ultraviolet Exposure. *Polymers (Basel)* 2017;9:402. <https://doi.org/10.3390/polym9090402>.
- [234] Phelps HR, Long ER. Property Changes of a Graphite/Epoxy Composite Exposed to Nonionizing Space Parameters. *J Compos Mater* 1980;14:334–41. <https://doi.org/10.1177/002199838001400406>.
- [235] Szumiak J, Smoczyński Z, Szcześniak K. ARMAMENT AND MILITARY EQUIPMENT POLYMER COMPOSITE AGEING. *Scientific Journal of the Military University of Land Forces* 2011;159:271–85. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0002.2934>.
- [236] Rabek J. *Współczesna wiedza o polimerach*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2008.

- [237] Latos M, Masek A, Zaborski M. Fotodegradacja materiałów polimerowych. *Przetwórstwo Tworzyw* 2017;24:358–63.
- [238] Muzata TS, Gebrekrstos A, Orasugh JT, Ray SS. An overview of recent advances in polymer composites with improved <sc>UV</sc> -shielding properties. *J Appl Polym Sci* 2023;140. <https://doi.org/10.1002/app.53693>.
- [239] Zhong R, Zhong Q, Huo M, Yang B, Li H. Preparation of biocompatible nano-ZnO/chitosan microspheres with multi-functions of antibacterial, UV-shielding and dye photodegradation. *Int J Biol Macromol* 2020;146:939–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.217>.
- [240] Karimi S, Helal E, Gutierrez G, Moghimian N, Madinehei M, David E, et al. A Review on Graphene's Light Stabilizing Effects for Reduced Photodegradation of Polymers. *Crystals (Basel)* 2020;11:3. <https://doi.org/10.3390/cryst11010003>.
- [241] Saiyad M, Devashrayee NM, Mevada RK. Study the effect of dispersion of filler in polymer composite for radiation shielding. *Polym Compos* 2014;35:1263–6. <https://doi.org/10.1002/pc.22776>.
- [242] Shen Y, Zhu J, Chen H, Huang D. Synthesis, characterization, and crystal structure of modified benzophenone UV-absorber containing reactive group. *Research on Chemical Intermediates* 2016;42:2909–18. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2186-z>.
- [243] Bubev E, Georgiev A, Machkova M. Kinetic study on UV-absorber photodegradation under different conditions. *Chem Phys* 2016;476:69–79. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.08.004>.
- [244] Pickett JE, Moore JE. Photodegradation of UV absorbers: Kinetics and structural effects. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 1995;232:229–38. <https://doi.org/10.1002/apmc.1995.052320114>.
- [245] Wiles DM. PHOTOSTABILIZATION OF MACROMOLECULES BY EXCITED STATE QUENCHING. *Macromolecular Chemistry*, Elsevier; 1979, p. 291–7. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022039-0.50008-4>.
- [246] The quenching of anthracene fluorescence. *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* 1951;206:437–47. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0080>.
- [247] Khan MFS, Akbar M, Wu J. Fluorescence and Photophysical Properties of Anthracene and Phenanthrene in Water. *J Fluoresc* 2024. <https://doi.org/10.1007/s10895-024-03905-4>.

- [248] Adamczyk A, Wilkinson F. Quenching of triplet states by Schiff base nickel(II) complexes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* 1972;68:2031. <https://doi.org/10.1039/f29726802031>.
- [249] Klemchuk PP, Gande ME. Stabilization mechanisms of hindered amines. *Polym Degrad Stab* 1988;22:241–74. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(88\)90014-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(88)90014-6).
- [250] Grattan DW, Carlsson DJ, Wiles DM. Polyolefin photo-stabilisation mechanisms. Reactions of tetramethylpiperidine derivatives in model systems. *Polym Degrad Stab* 1979;1:69–84. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(79\)90026-0](https://doi.org/10.1016/0141-3910(79)90026-0).
- [251] FELDER B, SCHUMACHER R, SITEK F. Hindered Amine Light Stabilizers, 1981, p. 65–96. <https://doi.org/10.1021/bk-1981-0151.ch006>.
- [252] Forsthuber B, Grüll G. The effects of HALS in the prevention of photo-degradation of acrylic clear topcoats and wooden surfaces. *Polym Degrad Stab* 2010;95:746–55. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.016>.
- [253] Pomázi Á, Toldy A. Multifunctional Gelcoats for Fiber Reinforced Composites. *Coatings* 2019;9:173. <https://doi.org/10.3390/coatings9030173>.
- [254] Anghelone M, Jembrih-Simbürger D, Pintus V, Schreiner M. Photostability and influence of phthalocyanine pigments on the photodegradation of acrylic paints under accelerated solar radiation. *Polym Degrad Stab* 2017;146:13–23. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.013>.
- [255] Islam MdT, Dominguez A, Turley RS, Kim H, Sultana KA, Shuvo M, et al. Development of photocatalytic paint based on TiO<sub>2</sub> and photopolymer resin for the degradation of organic pollutants in water. *Science of The Total Environment* 2020;704:135406. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135406>.
- [256] Mohammadi F, Mirabedini SM, khodabakhshi K, Pazokifard S. Degradation of pollutants in solid and gas states using waterborne acrylic nanocomposite paints. *Build Environ* 2022;221:109327. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2022.109327>.
- [257] Wojciechowski K, Zukowska GZ, Korczagin I, Malanowski P. Effect of TiO<sub>2</sub> on UV stability of polymeric binder films used in waterborne facade paints. *Prog Org Coat* 2015;85:123–30. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.002>.
- [258] ANALYTICAL METHODS IN UV DEGRADATION AND STABILIZATION STUDIES. *Handbook of UV Degradation and Stabilization*, Elsevier; 2020, p. 439–51. <https://doi.org/10.1016/B978-1-927885-57-4.50014-0>.

- [259] Ji W, Pointer MR, Luo RM, Dakin J. Gloss as an aspect of the measurement of appearance. *Journal of the Optical Society of America A* 2006;23:22.  
<https://doi.org/10.1364/JOSAA.23.000022>.
- [260] Gadelmawla ES, Koura MM, Maksoud TMA, Elewa IM, Soliman HH. Roughness parameters. *J Mater Process Technol* 2002;123:133–45. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2).
- [261] Ouano AC. Gel-permeation chromatography. VII. Molecular weight detection of GPC effluents. *J Polym Sci A1* 1972;10:2169–80.  
<https://doi.org/10.1002/pol.1972.150100727>.
- [262] Gruending T, Weidner S, Falkenhagen J, Barner-Kowollik C. Mass spectrometry in polymer chemistry: a state-of-the-art up-date. *Polym Chem* 2010;1:599.  
<https://doi.org/10.1039/b9py00347a>.
- [263] Elanchezhian C, Ramnath BV, Ramakrishnan G, Rajendrakumar M, Naveenkumar V, Saravanakumar MK. Review on mechanical properties of natural fiber composites. *Mater Today Proc* 2018;5:1785–90. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.276>.
- [264] Uribe BEB, Tarpani JR. Interphase analysis of hierarchical composites via transmission electron microscopy. *Compos Interfaces* 2017;24:849–59.  
<https://doi.org/10.1080/09276440.2017.1299428>.
- [265] Qian D, Dickey EC. *In-situ* transmission electron microscopy studies of polymer–carbon nanotube composite deformation. *J Microsc* 2001;204:39–45.  
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.2001.00940.x>.
- [266] Kamal M. Scanning Electron Microscopy Study of Fiber Reinforced Polymeric Nanocomposites. *Scan Electron Microsc, InTech*; 2012. <https://doi.org/10.5772/35494>.
- [267] Rydz J, Šišková A, Andicsová Eckstein A. Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy: Topographic and Dynamical Surface Studies of Blends, Composites, and Hybrid Functional Materials for Sustainable Future. *Advances in Materials Science and Engineering* 2019;2019:1–16.  
<https://doi.org/10.1155/2019/6871785>.
- [268] Hayes BS, Gammon LM. Introduction—Composite Materials and Optical Microscopy. *Metallography and Microstructures*, ASM International; 2004.  
<https://doi.org/10.31399/asm.hb.v09.a0009071>.
- [269] Wypych G. *Handbook of Material Weathering*. ChemTec Publishing; 2018.
- [270] <https://www.bruker.com/pl/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-microscopes/what-is-ft-ir-imaging.html> 2024.

- [271] [https://www.mt.com/pl/pl/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/ftir-spectroscopy.html](https://www.mt.com/pl/pl/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy.html) 2024.
- [272] <https://www.bruker.com/pl/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/what-is-raman-spectroscopy.html> 2024.
- [273] <https://www.atlas-mts.com/products/weathering-test-services/natural-weathering/natural-weathering-testing-sites/european-sites> 2024.
- [274] [https://klimat.imgw.pl/pl/climate-normal/TSR\\_AVE](https://klimat.imgw.pl/pl/climate-normal/TSR_AVE) 2024.
- [275] <https://pl.climate-data.org/europa/polska/silesian-voivodeship/czestochowa-737/> 2024.
- [276] Kulesza K. Spatiotemporal variability and trends in global solar radiation over Poland based on satellite-derived data (1986–2015). *International Journal of Climatology* 2020;40:6526–43. <https://doi.org/10.1002/joc.6596>.
- [277] <https://www.q-lab.com/weathering/equipment-accessories/q-sun/xe-3> 2024.
- [278] <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/glass-fiber-reinforced-plastic-gfrp-composites-market/2291/> 2024.
- [279] [https://www.factmr.com/report/epoxy-resins-market?utm\\_source=chatgpt.com](https://www.factmr.com/report/epoxy-resins-market?utm_source=chatgpt.com) 2024.
- [280] <https://www.rootsanalysis.com/advanced-composite-market> 2024.
- [281] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/advanced-composites-market> 2024.
- [282] Paauw M, Pizzi A. A FT-IR analysis method for simple unsaturated polyesters. *J Appl Polym Sci* 1991;42:1377–84. <https://doi.org/10.1002/app.1991.070420521>.
- [283] Călin C, Diniță A, Brănoiu G, Popovici DR, Tănase M, Sirbu E-E, et al. Assessment of Environmental Impact on Glass-Fiber-Reinforced Polymer Pipes Mechanical and Thermal Properties. *Polymers (Basel)* 2024;16:1779. <https://doi.org/10.3390/polym16131779>.
- [284] Mouallif I, Latrach A, Chergui M, Benali A, Elghorba M, Mouallif Z, et al. Degradation of dynamic mechanical properties of glass fiber reinforced polyester composite pipes after immersion in various temperatures. *J Compos Mater* 2014;48:3025–34. <https://doi.org/10.1177/0021998313504605>.
- [285] Zhang G, Pitt WG, Goates SR, Owen NL. Studies on oxidative photodegradation of epoxy resins by IR-ATR spectroscopy. *J Appl Polym Sci* 1994;54:419–27. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070540402>.
- [286] Scherzer T. FTi.r.—rheo-optical characterization of the molecular orientation behaviour of amine cured epoxy resins during cyclic deformation. *Polymer (Guildf)* 1996;37:5807–16. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00445-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00445-4).



- [287] Mailhot B, Morlat-Thérias S, Ouahioune M, Gardette J. Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1. *Macromol Chem Phys* 2005;206:575–84. <https://doi.org/10.1002/macp.200400395>.
- [288] Pannico M, Mensitieri G, Musto P. In-situ FTIR spectroscopy of epoxy resin degradation: kinetics and mechanisms. *Front Chem* 2024;12. <https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1476965>.
- [289] Rivaton A. Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation. *Polym Degrad Stab* 1995;49:163–79. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00069-X](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00069-X).
- [290] Belaabed B, Lamouri S, Naar N, Bourson P, Ould Saad Hamady S. Polyaniline-doped benzene sulfonic acid/epoxy resin composites: structural, morphological, thermal and dielectric behaviors. *Polym J* 2010;42:546–54. <https://doi.org/10.1038/pj.2010.41>.
- [291] Lin-Vien D, Colthup NB, Fateley WG, Grasselli JG. *The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*. Boston: Academic Press; 1991.
- [292] AS M. Degradation of Fibreglass Composites under Natural Weathering Conditions. *MOJ Polymer Science* 2017;1. <https://doi.org/10.15406/mojps.2017.01.00004>.
- [293] Nezafatkah S. Natural weathering of glass fibre reinforced plastics and degradation of their properties : an exploratory multivariate analysis. University of British Columbia 2019.
- [294] Sliney DH. Physical factors in cataractogenesis: ambient ultraviolet radiation and temperature. *Invest Ophthalmol Vis Sci*, 1986;27:781–90.
- [295] Mason JD, Cone MT, Fry ES. Ultraviolet (250–550 nm) absorption spectrum of pure water. *Appl Opt* 2016;55:7163. <https://doi.org/10.1364/AO.55.007163>.
- [296] Spangenberg M, Bryant JI, Gibson SJ, Mousley PJ, Ramachers Y, Bell GR. Ultraviolet absorption of contaminants in water. *Sci Rep* 2021;11:3682. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83322-w>.
- [297] Deo C, Acharya SK. Effect of Moisture Absorption on Mechanical Properties of Chopped Natural Fiber Reinforced Epoxy Composite. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2010;29:2513–21. <https://doi.org/10.1177/0731684409353352>.
- [298] Pérez-Pacheco E, Cauich-Cupul JI, Valadez-González A, Herrera-Franco PJ. Effect of moisture absorption on the mechanical behavior of carbon fiber/epoxy matrix composites. *J Mater Sci* 2013;48:1873–82. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6947-4>.
- [299] KIM H, SEO D. Effect of water absorption fatigue on mechanical properties of sisal textile-reinforced composites. *Int J Fatigue* 2006;28:1307–14. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2006.02.018>.

- [300] Bradley WL, Grant TS. The effect of the moisture absorption on the interfacial strength of polymeric matrix composites. *J Mater Sci* 1995;30:5537–42.  
<https://doi.org/10.1007/BF00351570>.
- [301] Huang G, Sun H. Effect of water absorption on the mechanical properties of glass/polyester composites. *Mater Des* 2007;28:1647–50.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.03.014>.
- [302] Woo RSC, Chen Y, Zhu H, Li J, Kim J-K, Leung CKY. Environmental degradation of epoxy–organoclay nanocomposites due to UV exposure. Part I: Photo-degradation. *Compos Sci Technol* 2007;67:3448–56.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.004>.
- [303] Ghasemi-Kahrizsangi A, Neshati J, Shariatpanahi H, Akbarinezhad E. Improving the UV degradation resistance of epoxy coatings using modified carbon black nanoparticles. *Prog Org Coat* 2015;85:199–207.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.011>.
- [304] Ashrafi H, Bazli M, Vatani Oskouei A, Bazli L. Effect of Sequential Exposure to UV Radiation and Water Vapor Condensation and Extreme Temperatures on the Mechanical Properties of GFRP Bars. *Journal of Composites for Construction* 2018;22.  
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CC.1943-5614.0000828](https://doi.org/10.1061/(ASCE)CC.1943-5614.0000828).
- [305] Delobelle P, Guillot L, Dubois C, Monney L. Photo-oxidation effects on mechanical properties of epoxy matrixes: Young’s modulus and hardness analyses by nano-indentation. *Polym Degrad Stab* 2002;77:465–75. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00104-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00104-0).
- [306] Monney L, Bole J, Dubois C, Chambaudet A. Trapping and identification of volatile photo-products of a photo-oxidised epoxy matrix. *Polym Degrad Stab* 1999;66:17–22.  
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00047-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00047-6).
- [307] Monney L, Belali R, Vebrel J, Dubois C, Chambaudet A. Photochemical degradation study of an epoxy material by IR-ATR spectroscopy. *Polym Degrad Stab* 1998;62:353–9. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00018-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00018-4).
- [308] Monney L, Rouge N, Dubois C, Chambaudet A. Photo-chemical degradation study of an epoxy material by X-ray analysis. *Polym Degrad Stab* 1998;62:367–71.  
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00023-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00023-8).
- [309] Kajorncheappunngam S, Gupta RK, GangaRao HVS. Effect of Aging Environment on Degradation of Glass-Reinforced Epoxy. *Journal of Composites for Construction* 2002;6:61–9. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0268\(2002\)6:1\(61\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0268(2002)6:1(61)).

- [310] Nguyen T-C, Bai Y, Zhao X-L, Al-Mahaidi R. Effects of ultraviolet radiation and associated elevated temperature on mechanical performance of steel/CFRP double strap joints. *Compos Struct* 2012;94:3563–73.  
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.05.036>.
- [311] Liao WB, Tseng FP. The effect of long-term ultraviolet light irradiation on polymer matrix composites. *Polym Compos* 1998;19:440–5. <https://doi.org/10.1002/pc.10118>.
- [312] Goruganthu S, Elwell J, Ramasetty A, Nair AR, Roy S, Haque A, et al. Characterization and Modeling of the Effect of Environmental Degradation on Interlaminar Shear Strength of Carbon/Epoxy Composites. *Polymers and Polymer Composites* 2008;16:165–79. <https://doi.org/10.1177/096739110801600301>.
- [313] Andrady AL, Barnes PW, Bornman JF, Gouin T, Madronich S, White CC, et al. Oxidation and fragmentation of plastics in a changing environment; from UV-radiation to biological degradation. *Science of The Total Environment* 2022;851:158022.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158022>.
- [314] Pielichowski K, Njuguna J, Majka TM. Mechanisms of thermal degradation of polymers. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, Elsevier; 2023, p. 9–11.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823023-7.00001-0>.
- [315] Carbas RJC, Marques EAS, da Silva LFM, Lopes AM. Effect of Cure Temperature on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Epoxy Adhesives. *J Adhes* 2014;90:104–19. <https://doi.org/10.1080/00218464.2013.779559>.
- [316] Banks L, Ellis B. The glass transition temperatures of highly crosslinked networks: Cured epoxy resins. *Polymer (Guildf)* 1982;23:1466–72. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(82\)90246-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(82)90246-4).
- [317] Lau CH, Hodd KA, Wright WW. Structure and Properties Relationships of Epoxy Resins Part 1: Crosslink Density of Cured Resin: (II) Model Networks Properties. *British Polymer Journal* 1986;18:316–22. <https://doi.org/10.1002/pi.4980180508>.
- [318] Smoleń J, Olesik P, Nowacki B, Godzierz M, Kurtyka K, Chaber P, et al. The influence of UV radiation on the properties of GFRP laminates in underwater conditions. *Sci Rep* 2024;14:7446. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-57999-8>.
- [319] Zhao Q, Jia Z, Li X, Ye Z. Surface degradation of unsaturated polyester resin in Xe artificial weathering environment. *Mater Des* 2010;31:4457–60.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.004>.

- [320] Jia Z, Li X, Zhao Q. Effect of artificial weathering on surface properties of unsaturated polyester (UP) resin. *Mater Chem Phys* 2010;121:193–7. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.01.021>.
- [321] Ikada E. Photo- and Bio-degradable Polyesters. Photodegradation Behaviors of Aliphatic Polyesters. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 1997;10:265–70. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.10.265>.
- [322] Shi W, Qu B, Rånby B. Photostabilization of photocrosslinked unsaturated polyesters. *Polym Degrad Stab* 1994;44:185–91. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90163-5).
- [323] Keramati N, Nasernejad B, Fallah N. Photocatalytic Degradation of Styrene in Aqueous Solution: Central Composite Design Optimization. *J Dispers Sci Technol* 2014;35:1543–50. <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.868316>.
- [324] Atakok G, Mertgenc Yoldas D. Comparison of GFRP (Glass Fiber-Reinforced Polymer) and CFRP (Carbon Fiber-Reinforced Polymer) Composite Adhesive-Bonded Single-Lap Joints Used in Marine Environments. *Sustainability* 2024;16:11105. <https://doi.org/10.3390/su162411105>.
- [325] Leda H. SZKLANE CZY WĘGLOWE WŁÓKNA W KOMPOZYTACH POLIMEROWYCH. *KOMPOZYTY (COMPOSITES)* 2003;3:209–15.
- [326] Drobny JG. *Radiation Technology for Polymers*. CRC Press; 2020. <https://doi.org/10.1201/9780429201196>.
- [327] Sionkowska A, Kamińska A, Miles CA, Bailey AJ. The effect of UV radiation on the structure and properties of collagen. *Polimery* 2001;46:379–89.
- [328] Hioe J, Zipse H. Radical stability and its role in synthesis and catalysis. *Org Biomol Chem* 2010;8:3609. <https://doi.org/10.1039/c004166a>.
- [329] Russell KE. Free radical graft polymerization and copolymerization at higher temperatures. *Prog Polym Sci* 2002;27:1007–38. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00007-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00007-2).
- [330] Saito K, Fujiwara K, Sugo T. *Innovative Polymeric Adsorbents*. Singapore: Springer Singapore; 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-8563-5>.
- [331] Rivaton A. Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation. *Polym Degrad Stab* 1995;49:163–79. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00069-X](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00069-X).
- [332] Rivaton A, Moreau L, Gardette J-L. Photo-oxidation of phenoxy resins at long and short wavelengths—II. Mechanisms of formation of photoproducts. *Polym Degrad Stab* 1997;58:333–9. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00088-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00088-8).

- [333] Posada F, Philippart J-L, Kappler P, Gardette J-L. Photooxidation of cured fluorinated polymers—II. Comparison with non-fluorinated polyethers. *Polym Degrad Stab* 1996;53:19–31. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00020-1](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00020-1).
- [334] Thompson JM. *Infrared Spectroscopy*. Jenny Stanford Publishing; 2018. <https://doi.org/10.1201/9781351206037>.
- [335] Morsch S, Liu Y, Lyon SB, Gibbon SR, Gabriele B, Malanin M, et al. Examining the early stages of thermal oxidative degradation in epoxy-amine resins. *Polym Degrad Stab* 2020;176:109147. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109147>.
- [336] Toteva MM, Richard JP. The generation and reactions of quinone methides, 2011, p. 39–91. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386047-7.00002-3>.
- [337] Brousmiche D. Photogeneration of an o-quinone methide from pyridoxine (vitamin B6) in aqueous solution. *Chemical Communications* 1998:491–2. <https://doi.org/10.1039/a707231g>.
- [338] *Handbook of UV Degradation and Stabilization*. Elsevier; 2020. <https://doi.org/10.1016/C2019-0-00344-5>.
- [339] Huang Z, Ding A, Guo H, Lu G, Huang X. Construction of Nontoxic Polymeric UV-Absorber with Great Resistance to UV-Photoaging. *Sci Rep* 2016;6:25508. <https://doi.org/10.1038/srep25508>.
- [340] McGarry P, Heitner C, Schmidt J, Rodenhiser A, St. John Manley R, Cunkle G, et al. A dramatic solvent effect on high-yield pulp yellowing inhibition for a benzophenone-based ultraviolet absorber. *J Photochem Photobiol A Chem* 2002;151:145–55. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00029-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00029-1).
- [341] Koziol M, Smoleń J, Olesik P, Mendala B, Pawlik T, Wilczyńska W. Effect of exposure to UV-C rays on fire retardancy and adherence of curable polymer resins for application in disinfection chambers. *J Adhes* 2024;100:969–84. <https://doi.org/10.1080/00218464.2023.2281594>.
- [342] Smoleń J, Stępień K, Mrowiec A, Mendala B, Wilczyńska W, Czakiert J, et al. Study of resin coating adhesion on GFRP laminate surfaces after UV degradation. *Int J Adhes Adhes* 2024;135:103841. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2024.103841>.
- [343] Xu S, Xu J, Zhang J. Surface topography and cooling effects in poly(vinyl chloride) (PVC)/titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) composites exposed to UV-irradiation. *Iranian Polymer Journal* 2018;27:1011–22. <https://doi.org/10.1007/s13726-018-0671-0>.

- [344] Barish JA, Goddard JM. Topographical and chemical characterization of polymer surfaces modified by physical and chemical processes. *J Appl Polym Sci* 2011;120:2863–71. <https://doi.org/10.1002/app.33310>.
- [345] DENG J, WANG L, LIU L, YANG W. Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations. *Prog Polym Sci* 2009;34:156–93. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.06.002>.
- [346] Lu T, Solis-Ramos E, Yi Y, Kumosa M. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Polym Degrad Stab* 2018;154:203–10. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004>.
- [347] Lapshin R V., Alekhin AP, Kirilenko AG, Odintsov SL, Krotkov VA. Vacuum ultraviolet smoothing of nanometer-scale asperities of Poly(methyl methacrylate) surface. *Journal of Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 2010;4:1–11. <https://doi.org/10.1134/S1027451010010015>.
- [348] Fischbach C, Tessmar J, Lucke A, Schnell E, Schmeer G, Blunk T, et al. Does UV irradiation affect polymer properties relevant to tissue engineering? *Surf Sci* 2001;491:333–45. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01297-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01297-3).
- [349] van Dam JPB, Abrahami ST, Yilmaz A, Gonzalez-Garcia Y, Terryn H, Mol JMC. Effect of surface roughness and chemistry on the adhesion and durability of a steel-epoxy adhesive interface. *Int J Adhes Adhes* 2020;96:102450. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102450>.
- [350] Miletić A, Terek P, Kovačević L, Vilotić M, Kakaš D, Škorić B, et al. Influence of substrate roughness on adhesion of TiN coatings. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering* 2014;36:293–9. <https://doi.org/10.1007/s40430-013-0102-2>.
- [351] Mellali M, Fauchais P, Grimaud A. Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings. *Surf Coat Technol* 1996;81:275–86. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02540-5](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02540-5).
- [352] Smoleń J, Bechcińska K, Smok W, Olesik P, Stępień K. Assessment of the effectiveness of selected coatings for protection against UV radiation in glass fiber reinforced composites (GFRP). *Composites Theory And Practice* 2024;24:65–71. <https://doi.org/10.62753/ctp.2024.09.1.1>.

## Wykaz współautorskich publikacji i zgłoszeń patentowych powstałych w ramach realizacji pracy doktorskiej

- Smoleń J, Cyganek A, Koziół M. Manufacture of transmission housing by contact layer technique using vaccum bag. *Composites Theory and Practice* 2019;19:18–22.
- Smoleń J, Olesik P, Nowacki B, Godzierz M, Kurtyka K, Chaber P, et al. The influence of UV radiation on the properties of GFRP laminates in underwater conditions. *Sci Rep* 2024;14:7446. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-57999-8>.
- Koziół M, Smoleń J, Olesik P, Mendala B, Pawlik T, Wilczyńska W. Effect of exposure to UV-C rays on fire retardancy and adherence of curable polymer resins for application in disinfection chambers. *J Adhes* 2024;100:969–84. <https://doi.org/10.1080/00218464.2023.2281594>.
- Smoleń J, Stępień K, Mrowiec A, Mendala B, Wilczyńska W, Czakiert J, et al. Study of resin coating adhesion on GFRP laminate surfaces after UV degradation. *Int J Adhes Adhes* 2024;135:103841. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2024.103841>.
- Smoleń J, Bechcińska K, Smok W, Olesik P, Stępień K. Assessment of the effectiveness of selected coatings for protection against UV radiation in glass fiber reinforced composites (GFRP). *Composites Theory And Practice* 2024;24:65–71. <https://doi.org/10.62753/ctp.2024.09.1.1>.
- Zgłoszenie patentowe (P.443317) Sposób do oceny odporności próbek zanurzonych w cieczy na działanie promieniowania UV oraz urządzenie do jego realizacji, Smoleń Jakub, Koziół Mateusz, Pawlik Tomasz, Olesik Piotr, Nowacki Bartłomiej.

## Streszczenie

Właściwości laminatów polimer-włókno mogą zmieniać się podczas użytkowania, ponieważ poszczególne komponenty ulegają degradacji. Zwiększenie odporności materiałów na czynniki środowiskowe i wydłużenie żywotności produktów to ważne kierunki dalszych badań. Spośród czynników przyczyniających się do degradacji laminatów, fotodegradacja spowodowana promieniowaniem ultrafioletowym (UV) jest prawdopodobnie najczęstszą przyczyną. Brak usystematyzowanej wiedzy na temat fotodegradacji laminatów polimerowo-włóknistych i brak znormalizowanych wytycznych dotyczących parametrów testowania fotodegradacji kompozytów stały się motywacją do przeprowadzenia badań.

W ramach badań określono wpływ promieniowania UV na strukturę i właściwości laminatów oraz opracowano metody ograniczania negatywnych skutków oddziaływania. Fotodegradację badano w środowisku naturalnym przez 36 miesięcy oraz w warunkach laboratoryjnych - stosując standardowe metody badań, a także metodę niestandardową. Ta nowatorska metoda stanowi odpowiedź na ograniczenia standardowych metod, włączając do badań promieniowanie UV-C oraz umożliwiając badania fotodegradacji przy stałej głębokości zanurzenia w wodzie.

Badania koncentrowały się na laminatach wzmacnianych włóknem węglowym o osnowie żywicy epoksydowej oraz laminatach wzmacnianych włóknem szklanym o osnowie żywicy epoksydowej i poliestrowej. Niezależnie od użytych materiałów wzmacniających i materiałów osnowy, promieniowanie UV powodowało zmiany próbek, w tym odbarwienia, matowienie, utratę transparentności, pękanie i stopniowe wykruszanie żywicy, co prowadziło do odsłonięcia włókien wzmacniających. Fotodegradacja laminatów początkowo zachodzi w cienkiej warstwie powierzchniowej, ale w miarę jej postępu zmiany stają się widoczne w całej objętości kompozytu. Laminaty o osnowie żywicy epoksydowej ulegają degradacji głównie na skutek fotodegradacji. Laminaty o osnowie żywicy poliestrowej, oprócz fotodegradacji, wykazują tendencję do degradacji hydrolitycznej spowodowanej osmozą cząsteczek wody. Prowadzi to do zmian na granicy międzyfazowej, co skutkuje zwiększoną ruchliwością włókien wzmacniających w polimerowej osnowie. Żywice epoksydowe w kontakcie z wodą ulegają fizycznemu pęcznieniu, co w połączeniu z fotodegradacją powoduje efekty synergistyczne, nasilając wykruszanie żywicy na powierzchni i powodując zmianę właściwości mechanicznych. Największe zmiany zaobserwowano dla wytrzymałości na zginanie, wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe i temperatury zeszklenia. W ramach pracy opracowano metody konserwacji i naprawy laminatów polimerowo-włóknistych, w tym



stosowanie powłok ochronnych ze stabilizatorami UV wykorzystujących różnorodne mechanizmy działania. Powłoki te można stosować zarówno zapobiegawczo, jak i naprawczo. Przedstawione wyniki badań wypełniają znaczną lukę w wiedzy dotyczącej mechanizmów fotodegradacji laminatów polimerowo-włóknistych w warunkach rzeczywistych i laboratoryjnych. Opracowane metody badawcze mogą służyć jako nowe standardy oceny procesów fotodegradacji laminatów. Wyniki umożliwiają praktyczne zastosowanie w projektowaniu i wytwarzaniu laminatów o zwiększonej trwałości. Najważniejszym osiągnięciem pracy jest przeprowadzenie unikatowych badań laminatów GFRP w naturalnych warunkach zewnętrznych oraz opracowanie nowej, innowacyjnej metody badań procesów fotodegradacji laminatów (i innych materiałów) w stałym zanurzeniu podwodnym.

## **Abstract**

Properties of polymer-fiber laminates can change during service life due to the degradation of individual components. Enhancing the environmental resistance of materials and extending the lifespan of products are critical directions for further research. Among the factors contributing to laminate degradation, photodegradation caused by ultraviolet (UV) radiation is likely the most prevalent cause. The lack of systematic knowledge about the photodegradation of polymer-fiber laminates and the absence of standardized guidelines for composite photodegradation testing were the main motivations for this study.

The research investigated the impact of UV radiation on the structure and properties of laminates and developed methods to mitigate its adverse effects. Photodegradation was studied under natural conditions over 36 months and in laboratory settings using both standard and non-standard methods. The innovative method addressed the limitations of standard techniques by including UV-C radiation and enabling photodegradation testing at a constant immersion depth in water.

The study focused on laminates reinforced with carbon fibers in an epoxy resin matrix and laminates reinforced with glass fibers in both epoxy and polyester resin matrices. Regardless of the reinforcing and matrix materials, UV radiation caused noticeable changes in the samples, such as discoloration, dulling, loss of transparency, cracking, and progressive resin erosion, which led to the exposure of reinforcing fibers. Photodegradation initially occurred in a thin surface layer but, as it progressed, became visible throughout the composite's volume.

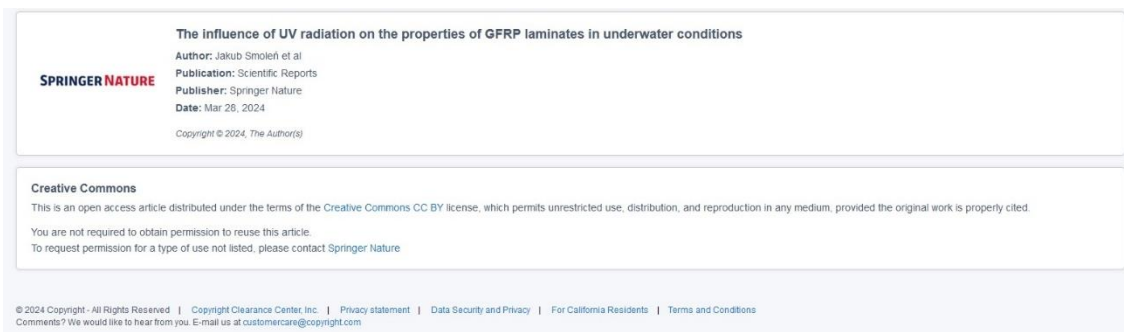
Epoxy resin-based laminates primarily degraded due to photodegradation. Polyester resin-based laminates, in addition to photodegradation, exhibited a tendency for hydrolytic degradation caused by water molecule osmosis. This resulted in changes at the interphase boundary, increasing the mobility of reinforcing fibers within the polymer matrix. Epoxy resins swelled physically upon contact with water, and when combined with photodegradation, these synergistic effects exacerbated resin erosion on the surface and altered mechanical properties. The most significant changes were observed in flexural strength, interlaminar shear strength, and glass transition temperature.

As part of this work, methods for the conservation and repair of polymer-fiber laminates were developed, including the use of protective coatings with UV stabilizers employing diverse mechanisms of action. These coatings can be applied both preventatively and reparatively. The findings fill a significant gap in knowledge about the mechanisms of polymer-fiber laminate photodegradation under real-world and laboratory conditions. The developed research methods could serve as new standards for assessing laminate photodegradation processes. The results offer practical applications in the design and manufacture of more durable laminates.

The most notable achievement of this work is the unique investigation of GFRP laminates under natural outdoor conditions and the development of a novel, innovative method for studying laminate (and other material) photodegradation processes under constant underwater immersion.

## Zgody na wykorzystanie publikacji w rozprawie doktorskiej

- Smoleń J, Olesik P, Nowacki B, Godzierz M, Kurtyka K, Chaber P, et al. The influence of UV radiation on the properties of GFRP laminates in underwater conditions. Sci Rep 2024;14:7446. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-57999-8>.



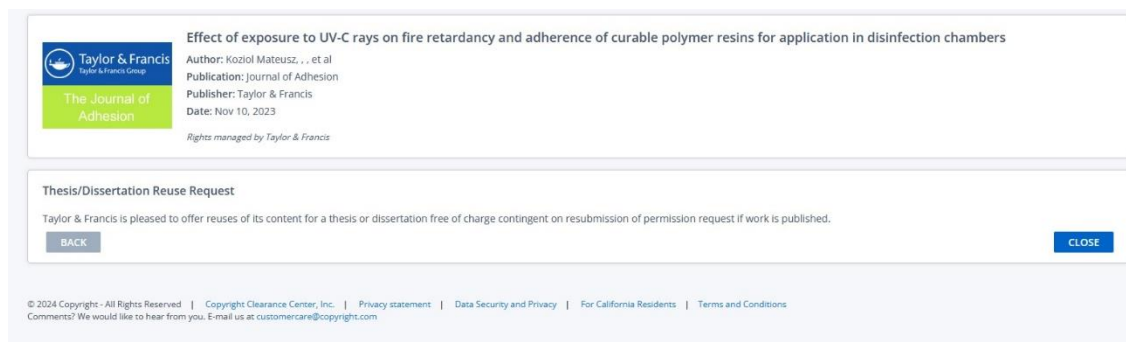
**SPRINGER NATURE**

**The influence of UV radiation on the properties of GFRP laminates in underwater conditions**  
Author: Jakub Smoleń et al  
Publication: Scientific Reports  
Publisher: Springer Nature  
Date: Mar 28, 2024  
Copyright © 2024, The Author(s)

**Creative Commons**  
This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons CC BY license, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.  
You are not required to obtain permission to reuse this article.  
To request permission for a type of use not listed, please contact Springer Nature

© 2024 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Data Security and Privacy | For California Residents | Terms and Conditions  
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com)

- Koziol M, Smoleń J, Olesik P, Mendala B, Pawlik T, Wilczyńska W. Effect of exposure to UV-C rays on fire retardancy and adherence of curable polymer resins for application in disinfection chambers. J Adhes 2024;100:969–84.  
<https://doi.org/10.1080/00218464.2023.2281594>.



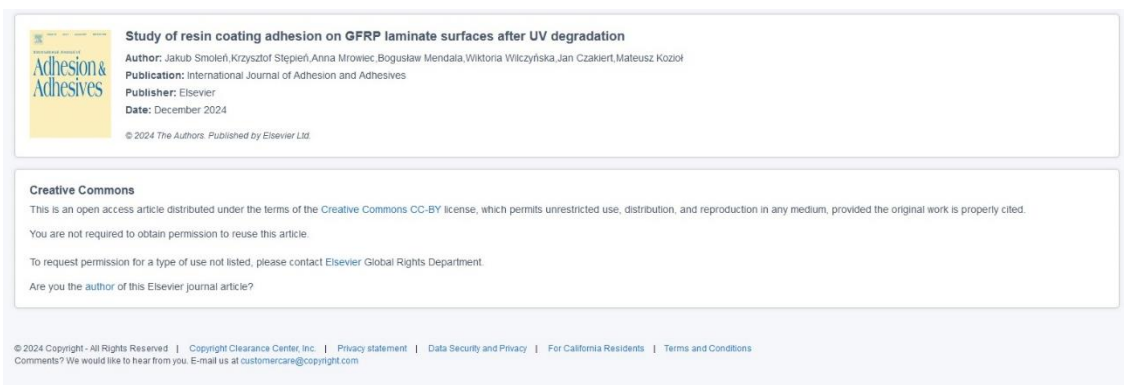
**Taylor & Francis**  
Taylor & Francis Group  
The Journal of Adhesion

**Effect of exposure to UV-C rays on fire retardancy and adherence of curable polymer resins for application in disinfection chambers**  
Author: Koziol Mateusz, . . et al  
Publication: Journal of Adhesion  
Publisher: Taylor & Francis  
Date: Nov 10, 2023  
Rights managed by Taylor & Francis

**Thesis/Dissertation Reuse Request**  
Taylor & Francis is pleased to offer reuses of its content for a thesis or dissertation free of charge contingent on resubmission of permission request if work is published.

© 2024 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Data Security and Privacy | For California Residents | Terms and Conditions  
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com)

- Smoleń J, Stępień K, Mrowiec A, Mendala B, Wilczyńska W, Czakiert J, et al. Study of resin coating adhesion on GFRP laminate surfaces after UV degradation. Int J Adhes Adhes 2024;135:103841. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2024.103841>.



**International Journal of Adhesion & Adhesives**

**Study of resin coating adhesion on GFRP laminate surfaces after UV degradation**  
Author: Jakub Smoleń, Krzysztof Stępień, Anna Mrowiec, Bogusław Mendala, Wiktoria Wilczyńska, Jan Czakiert, Mateusz Koziol  
Publication: International Journal of Adhesion and Adhesives  
Publisher: Elsevier  
Date: December 2024  
© 2024 The Authors. Published by Elsevier Ltd.

**Creative Commons**  
This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons CC-BY license, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.  
You are not required to obtain permission to reuse this article.  
To request permission for a type of use not listed, please contact Elsevier Global Rights Department.  
Are you the author of this Elsevier journal article?

© 2024 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Data Security and Privacy | For California Residents | Terms and Conditions  
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com)