

Politechnika Gdańska  
Wydział Mechaniczny  
Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania

Rozprawa doktorska

**WPLYW BUDOWY ZŁOŻONYCH WARSTW POWIERZCHNIOWYCH I NANO-  
WARSTW NA TRWAŁOŚĆ KOMPOZYTÓW POLIESTROWO-SZKLANYCH W  
ŚRODOWISKU WODNYM**

Mgr inż. Michał Landowski

Promotor: dr hab. inż. Krystyna Imielińska, prof. nadzw. PG

Gdańsk 2014

Pragnę gorąco podziękować promotorowi – Pani Profesor Krystynie Imielińskiej, za cenne uwagi, długie dyskusje, zaangażowanie, dzięki którym powstała niniejsza praca. Dziękuję pracownikom naukowym i technicznym Katedry Inżynierii Materiałowej za życzliwość i wsparcie. Dziękuję również rodzinie i przyjaciołom za wiarę w moje możliwości, cierpliwość, zrozumienie i wszechstronne wsparcie.

## SPIS TREŚCI

CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	4
1. WPROWADZENIE .....	5
2. ROZWÓJ MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH STOSOWANYCH W PRODUKCJI JEDNOSTEK PŁYWAJĄCYCH.....	7
2.1. ŻYWICE.....	9
2.2. NAPEŁNIACZE I MODYFIKATORY ŻYWIC .....	14
2.3. ŻYWICE MODYFIKOWANE NANOCZĄSTKAMI.....	16
2.4. WZMOCNIENIA .....	23
3. MECHANIZMY NISZCZENIA LAMINATU PODCZAS EKSPOZYCJI W WODZIE	26
3.1. BADANIA CHŁONNOŚCI WODY W LAMINATACH POLIMEROWYCH .....	30
CZĘŚĆ BADAWCZA.....	37
4. CEL I ZAKRES PRACY .....	38
5. MATERIAŁY, PROGRAM I METODYKA BADAŃ .....	38
5.1. MATERIAŁY .....	38
5.2. BADANIA DEGRADACJI MATERIAŁÓW ZANURZONYCH W WODZIE.....	42
5.3. METODYKA BADAŃ MORFOLOGII MATERIAŁÓW.....	45
5.4. CHARAKTERYSTYKA NANOKOMPOZYTÓW O ZRÓŻNICOWANYM SKŁADZIE.....	50
6. WYNIKI BADAŃ.....	52
7. DYSKUSJA WYNIKÓW.....	84
8. WNIOSKI.....	88
9. ZAŁĄCZNIKI .....	90
SPIS RYSUNKÓW, WYKRESÓW I ILUSTRACJI .....	102
SPIS TABEL.....	109
10. BIBLIOGRAFIA.....	109

## **CZĘŚĆ TEORETYCZNA**



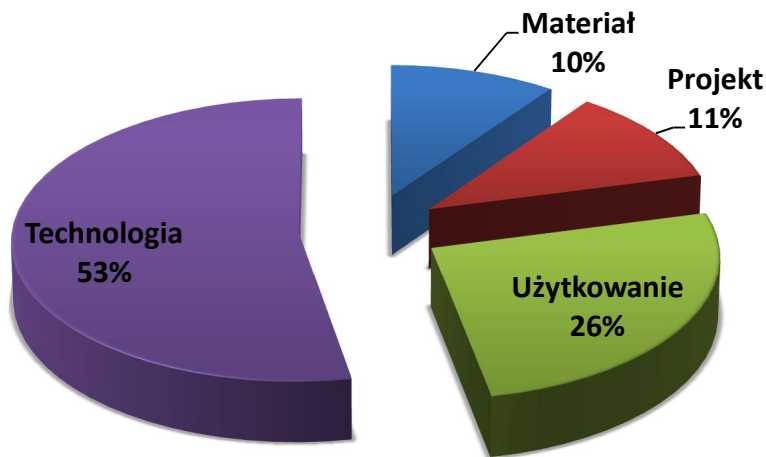
## 1. WPROWADZENIE

Włókniste kompozyty polimerowe (KP) znajdują dziś zastosowania zarówno w konstrukcjach powszechnego użytku (rury, zbiorniki, kadłuby małych statków (Rys. 1), elementy pojazdów, panele w budownictwie) jak i zaawansowanych technologicznie (elementy konstrukcji lotniczych, militarnych, sportu wyczynowego, biomedycznych). Ich rosnąca popularność wiąże się z wyjątkowymi właściwościami, których nie posiadają konwencjonalne materiały konstrukcyjne: aluminium, stal, polimery. Sa to głównie: wyższa wytrzymałość i sztywość odniesione do masy, ale też lepsza odporność na korozję i zmęczenie w połączeniu z niższym kosztem wytwarzania oraz możliwością wykonywania złożonych kształtów przy mniejszej ilości operacji łączenia i montażu [1].



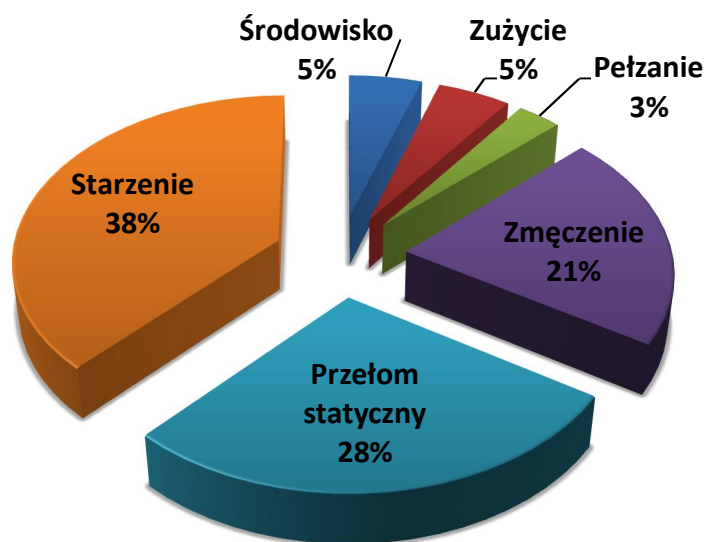
*Rys. 1. Jacht motorowy Galeon 400 Fly produkowany przez jednego z polskich producentów łodzi luksusowych Galeon*

Kompozyty polimerowe posiadają też szereg istotnych wad. Do najważniejszych należą: skłonność do powstawania dużych defektów strukturalnych na etapie wytwarzania, podatność na tworzenie uszkodzeń eksploatacyjnych np.: ukrytych pęknięć delaminacyjnych pod wpływem uderzenia oraz dekompozycja strukturalna materiału pod wpływem penetracji wody do wnętrza konstrukcji po przerwaniu ochronnej warstwy zewnętrznej [2].



Rys. 2. Statystyka mechanizmów awarii elementów z kompozytów polimerowych, termoplastów i elastomerów [3]

Zarówno defekty struktury powstałe w trakcie wytwarzania jak i uszkodzenia eksploatacyjne mają duży wpływ na trwałość konstrukcji kompozytowych. Przyczyny zniszczeń związane z procesem wytwarzania stanowią aż 53% wszystkich awarii konstrukcji kompozytowych (Rys. 2) [3]. Rzadsze (26% wszystkich awarii), ale najtrudniejsze do opanowania i przewidzenia są zniszczenia powstałe w trakcie eksploatacji konstrukcji kompozytowych. Zaledwie 11% awarii wynikała z błędów w projekcie i tylko 10% z powodów materiałowych (np. niewłaściwa jakość, niezgodna z dokumentacją). Szczegółowe aspekty analizy zniszczeń elementów kompozytowych opisano w opracowaniu [4].



Rys. 3. Statystyka bezpośrednich przyczyn awarii elementów konstrukcji wykonanych z kompozytów polimerowych lub tworzyw niewzmocnionych [3]

Dane statystyczne zebrane w Niemczech dla zbiorników z kompozytów polimerowych (Rys. 3) pokazują, że trwałość tych konstrukcji wynosi 5-25 lat [5], [6]. Przy czym badania wskazują, że 57% z nich pracuje bez remontu przez 5-10 lat, ale też 18% nie wytrzyma nawet 5 lat. Dane odnośnie bezawaryjnej eksploatacji dużych jachtów i łodzi motorowych tak powszechnie produkowanych obecnie w Polsce nie są tak optymistyczne. Według informacji uzyskanej od producenta łodzi motorowych i luksusowych jachtów wiele z tych pojazdów wykazuje uszkodzenia powierzchniowe już po roku eksploatacji (co często jest powodem reklamacji i konieczności remontu ze względu na zagrożenie przyspieszoną dekompozycją całego materiału kadłuba odsłoniętego na działanie wody). Przyczyny tak szybkiego powstawania powierzchniowych zniszczeń są złożone i badane od bardzo wielu lat [7]. Staranna analiza i zrozumienie wielu przyczyn i mechanizmów powstawania uszkodzeń w KP doprowadziły do opracowywania w ostatnich latach coraz to doskonalszych materiałów kompozytowych na kadłuby z laminatu oraz ich powłoki.

W tym aspekcie celem pracy była charakterystyka porównawcza materiałów warstwowych aktualnie proponowanych przez przemysł oraz nanokompozytów (według własnego projektu) pod kątem szybkości niszczenia przy zanurzeniu w wodzie oraz ewentualnym narażeniu na okazjonalne lekkie uderzenia.

## **2. ROZWÓJ MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH STOSOWANYCH W PRODUKCJI JEDNOSTEK PŁYWAJĄCYCH**

Kompozyty polimerowe są podstawowymi materiałami stosowanymi dziś w budowie kadłubów małych jednostek pływających. Początkowo, w połowie XX wieku, oparte były wyłącznie na żywicach poliestrowych i włóknach szklanych. Obecnie, w miarę opracowywania coraz to nowych żywic, przy szerokiej dostępności włókien zaawansowanych stosuje się też laminaty o osnowie epoksydowej lub winyloestrowej ze wzmocnieniem węglowym, aramidowym lub hybrydowym (połączeniem włókien szklanych z węglowymi i/lub aramidowymi). Najczęściej jednak sam laminat konstrukcyjny wykonywany jest dalej z włókien szklanych z osnową z żywicy poliestrowej (udoskonalonej z biegiem lat). Jedynie strategiczne miejsca (kadłuby długich łodzi, przesuwne elementy nadbudówki, maszty itp.) wymagają kompozytu węglowo-epoksydowego ze względu na zwiększone wymagania wytrzymałościowe (głównie sztywność). Natomiast duże jednostki militarne (kilkadziesiąt i więcej metrów długości) wykonuje się w całości z laminatów winyloestrowych ze wzmocnieniem hybrydowym. W małych jednostkach rodzaj zbrojenia i osnowy jest też kwestią ceny. Zaawansowane włókna i żywice gwarantujące małą masę i możliwość zwiększenia długości (dzięki większej sztywności materiału) są jednak jednocześnie bardzo drogie.

Laminaty konstrukcyjne w elementach takich jak małe jednostki pływające zabezpiecza się przed wpływem czynników zewnętrznych warstwą ochronną z żywicy lepszej jakości (żelkotu). Trwałość tej warstwy ma wpływ na okres bezawaryjnej pracy, w którym niepotrzebne są za-

biegi konserwacji części podwodnej kadłuba. Zabezpieczenia dużych i droższych jednostek przed czynnikami zewnętrznymi (środowisko, uderzenia itp.) wymaga dodatkowej staranności i obejmuje dziś projektowanie nowoczesnych systemów warstwowych zawierających oprócz żywicy lepszej jakości również kompozyty polimerowe (żywica z napełniaczem). To zagadnienie z dziedziny inżynierii materiałowej jest obecnie badane w ośrodkach akademickich i wprowadzane w życie przez najlepszych producentów żywic i komponentów materiałów kompozytowych [8], [9], [10], [11], [12].

Aby zobrazować jak złożone materiały warstwowe są obecnie opracowywane i stosowane w budowie małych jednostek pływających na Rys. 4. przedstawiono schemat budowy przykładowego systemu, w którym widoczne są warstwy funkcyjne ścianki kadłuba. Dla przykładu zewnętrzną warstwą to tradycyjny żelkot. Pełni on funkcję ochronną przed szkodliwym działaniem promieniowania UV, wnikaniem wody i jest zewnętrzną warstwą estetyczną. Drugą warstwą jest tzw. barrier coat – warstwa zaporowa, a pod nią tzw. skincoat - warstwa o dużym udziale żywicy i wzmocnieniu w postaci cienkiej maty na laminacie konstrukcyjnym. Jej zadaniem jest dodatkowa ochrona laminatu przed destrukcyjnym działaniem wody oraz poprawę wyglądu żelkotu. Zastosowanie tej warstwy pozwala w znacznym stopniu wyeliminować zjawisko tzw. „inprintu” (uwydatnienia na powierzchni żelkotu faktury laminatu powstałego przez wzmocnienie włókniste).



**Rys. 4. Schemat budowy złożonego systemu laminatu ścianki kadłuba jachtu**

Przez wiele lat postęp w zakresie zwiększania trwałości powierzchniowej laminatów okrętowych sprowadzał się do syntezy nowych, doskonalszych żywic na żelkoty, warstwy skincoat i osnowę laminatu oraz ich modyfikacji mikronapełniaczami. Dość nowym trendem jest wprowadzanie pomiędzy żelkot a „skincoat” dodatkowej warstwy zaporowej – „barriercoat” z kompozytu o różnej budowie, której zadaniem jest stworzenie bariery dla wnikającej w głąb wody oraz przeciwdziałanie zjawisku pęcherzykowania ujawniającego się na powierzchni żelkotu, co psuje efekt estetyczny i przyczynia się do bardzo szybkiego pochłaniania wody przez laminat, przyspieszając jego rozwarstwianie. Warstwy zaporowe są dziś stosowane w praktyce jednak podlegają ciągłej modyfikacji [8], [9], [10], [11], [12] i są przedmiotem bieżących badań.

Najnowsze badania prowadzone są nad udoskonaleniem żelkotów [10], [13] za pomocą dodatku różnych nanocząstek. Zagadnienie to zostało opisane w rozdziale 3.

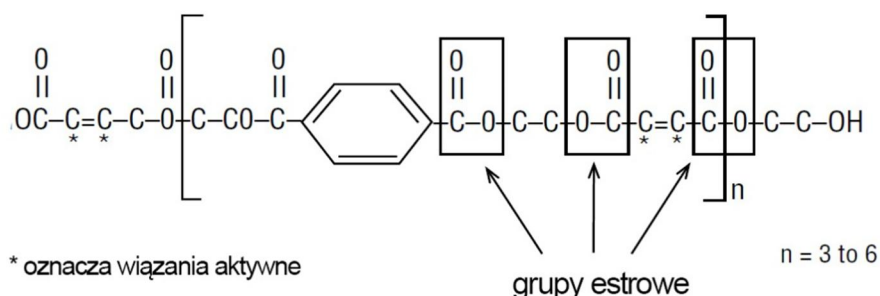
## 2.1. Żywice

Żywice stosowane w budowie małych jednostek pływających pełnią rolę spoiwa materiału włóknistego lub osłony przed wpływem czynników zewnętrznych. Najpopularniejsze są żywice poliestrowe, ale coraz częściej stosowane są też warstwy lub całe laminaty z żywic epoksydowych lub winyloestrowych. Powszechnie stosuje się żywice poliestrowe ortoftalowe (ponad 45% producentów) [14] i [15] ze względu na niski koszt i łatwość użycia. Droższe i doskonalsze są żywice izoftalowe. Ze względu na wyższą odporność na pęcherzykowanie laminatów z osnowami z tych żywic wielu producentów (ok 40%) używa ich do produkcji laminatów konstrukcyjnych lub na warstwy zabezpieczające. Najwyższe własności mechaniczne i odporność środowiskową posiadają żywice epoksydowe jednak ze względu na ich wysoki koszt stosuje je zaledwie ok. 15% producentów. Kompromisem wydają się żywice winyloestrowe, których własności i cena znajdują się pomiędzy poliestrowymi a epoksydowymi. Zaletą tych żywic jest doskonała odporność na pęcherzykowanie. Wykorzystywane są do produkcji kadłubów u ok. 35% producentów [14], [15].

### Żywice poliestrowe

Żywice poliestrowe są najczęściej stosowanym w przemyśle rodzajem żywic. Na ich atrakcyjność wpływają głównie aspekty ekonomiczne oraz technologiczne własności. Przesycalność zbrojenia, lepkość, sterowność czasów i temperatur utwardzania są korzystniejsze niż w żywicach epoksydowych. Stosowanie żywic poliestrowych niesie za sobą też pewne niekorzystne aspekty. Podczas procesów przetwórstwa wydzielają się palne i toksyczne gazy. Wytrzymałość elementów z żywic poliestrowych jest niższa w porównaniu do winyloestrowych czy epoksydowych.

Żywice poliestrowe (Rys. 5) to kondensacyjne łańcuchowe polimery otrzymywane na drodze estryfikacji kwasów dwukarboksylowych lub ich bezwodników i alkoholi dwuwodorotlenowych. Produkty handlowe to w większości mieszanina żywic z monomerami zawierającymi wiązania nienasycone [16], [17].



Rys. 5. Typowy schemat budowy żywicy poliestrowej [18]

Główne typy żywic poliestrowych wg podstawowego składnika to:

- żywice ftalowe (ortoftalowe) – grupa żywic ogólnego użytku, stosunkowo tanie,
- żywice izoftalowe – charakteryzują się wyższą jakością niż ftalowe, lepszą odpornością na działanie wody, chemikaliów oraz podwyższonych temperatur. Posiadają wyższe własności wytrzymałościowe, dzięki czemu mogą być stosowane do produkcji większych jednostek,
- żywice tereftalowe – cechują się bardzo dobrą odpornością na działanie wody i pary wodnej, dobrą termoodpornością. Niejednorodność właściwości uzależniona od półproduktów stosowanych do ich wytworzenia uniemożliwia stosowanie w przemyśle okrętowym,
- żywice dianowe – charakteryzują się wysoką termo- i chemoodpornością,
- żywice hetowe – charakteryzują się niższą odpornością na starzenie niż powyższe typy żywic, ale są samogasnące.

Gatunki i własności żywic poliestrowych na przełomie lat ulegały ewolucji. Przykładowe żywice poliestrowe stosowane przez przemysł okrętowy w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku i obecnie oraz ich własności przedstawiono w Tabeli 1.

**Tabela 1. Gatunki i własności żywic poliestrowych stosowanych w produkcji jednostek pływających w latach osiemdziesiątych XX wieku i obecnie [16], [19], [12], [20]**

Własności		Nieutwardzona	Masa właściwa [g/cm <sup>3</sup> ]	Lepkość [mPas]	Czas żelowania [min]	Utwardzona	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Moduł Younga [GPa]
<b>koniec XX wieku</b>								
	Polimal 109	Nieutwardzona	1.12	650-950	20-45	Utwardzona	45	3.2
	Polimal 154		1.14	3000	20-70		10	b.d
	Alkid ANE D20		1.09	420	30-150		50	3.2
	Cellobond A 2785 CV		1.09	1200-1600	17-22		48	4
	Crystic 189		1.12	800	16		65	4
<b>Obecnie</b>								
DSM	Palatal A410-01	Nieutwardzona	1.06	1100-1300	8-14	Utwardzona	85	3.6
	Synolite 8388-P-2		1.1	300	34		70	3.7
Ashland	AROPOL G 102 TB		1.1	1200	45		55	3.6
	Scott Bader		Crystic 2-420PA	1.1	420		65	44
Crystic 272			1.1	350	18		79	3.4
Crystic 701PA			1.08	160	85		66	3.6

W przeszłości najbardziej rozpowszechnione były żywice poliestrowe przeznaczone do formowania ręcznego (Polimal 109, Crystic 189) ze względu na istotne znaczenie tej metody. Obecnie dąży się do zapewnienia kompatybilności żywic z zaawansowanymi metodami wytwarzania laminatów konstrukcyjnych takich jak metoda przeponowa, infuzji czy RTM (resin transfer molding). Większość żywic udoskonalana jest pod konkretne zastosowanie. Specjalizacja żywic poprawiła trwałość określonych elementów z laminatów oraz pozwoliła na poprawę tylko tych cech, które są wymagane. Pozwoliła też na zmniejszenie różnych dodatków negatywnie wpły-

wających na własności wytrzymałościowe. Przykładem mogą być gatunki oznaczone „MARINE” – przeznaczone na różnego rodzaju laminaty eksploatowane w środowisku wodnym. Należą do nich żywice konstrukcyjne ogólnego przeznaczenia, żelkotowe oraz specjalne. Najbardziej znaczący producenci żywic poliestrowych w Europie to: DSM, Euromere, Scott Bader i inni (Crystic 701PA, Synolite 8388-P-2 i inne patrz Tabela 1). W Polsce największe tradycje ma Organika Sarzyna (Polimal 109, Polimal 154 patrz Tabela 1).

Własności żywic poliestrowych obecnie stosowanych w produkcji jednostek pływających przedstawiono w Tabeli 1. Można zauważyć tendencję do obniżenia lepkości żywic co związane jest z rozpowszechnieniem technik próżniowych wymagających niskiej lepkości oraz wzrost wytrzymałości w stosunku do żywic stosowanych 30 lat temu. Dla przykładu 30 lat temu jedna z najlepszych żywic firmy Scott Bader Crystic 182 (Tabela 1) miała wytrzymałość w stanie utwardzonym 65 MPa przy lepkości 800 mPas, obecnie Crystic 272 przy lepkości zaledwie 300 mPas osiąga 79 MPa, co znacznie poprawia możliwość zastosowania nowoczesnych metod wytwarzania, jak infuzja czy RTM, jednocześnie pozwalając na obniżenie masy konstrukcji.

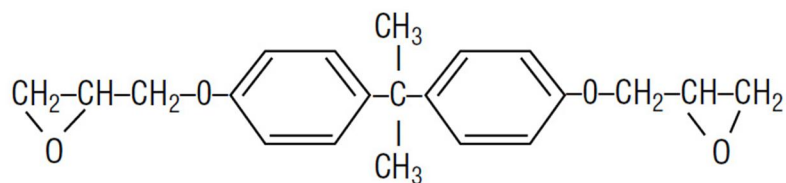
Obecny trend w pracach nad nowymi gatunkami żywic poliestrowych związany jest z naciskiem, jaki kładzie się na ochronę środowiska, co powoduje dążenie do obniżenia emisji szkodliwych związków do środowiska. Firma Scott Bader wprowadziła na rynek żelkot Crystic Envirotec, który zawiera o 15% mniej styrenu niż wcześniej proponowane żelkoty tego producenta. Jednak zmniejszenie ilości szkodliwego styrenu wpływa też na obniżenie odporności na hydrolizę poliestrów, co powoduje zwiększenie podatności na degradację przez pęcherzykowanie [21].

### Żywice epoksydowe

Chociaż żywice epoksydowe stosuje się w budownictwie okrętowym w niewielkich ilościach, jednak ze względu na połączenie wysokiej odporności środowiskowej z wysoką wytrzymałością są one materiałem niezastąpionym na żelkoty i warstwy zaporowe laminatów.

Przemysł chemiczny produkuje wiele odmian żywic epoksydowych: dianowe, nowolakowe, cykloalifatyczne i dużą różnorodność utwardzaczy: aminowych, w postaci kwasów karboksylowych, bezwodników – nadających określone własności technologiczne i użytkowe. W przemyśle okrętowym znajdują zastosowanie głównie żywice dianowe utwardzane utwardzaczami aminowymi w temperaturze otoczenia. W wyjątkowych przypadkach produkcji wyczynowych jednostek z włókna węglowego formowanych w całości z preimpregnatów w autoklawie stosuje się jako utwardzacz bezwodnik kwasowy, a utwardzanie przebiega w temperaturze 130-180°C, dając materiał o znacząco wyższej wytrzymałości i sztywności niż utwardzane w temperaturze 20°C.

Żywice epoksydowe dianowe otrzymywane są na drodze reakcji dianu i epichlorohydryny. Różne proporcje tych składników powodują powstanie żywic o różnym ciężarze cząsteczkowym, co wpływa w znacznym stopniu na własności technologiczne i mechaniczne. Typowy schemat budowy łańcucha żywicy epoksydowej przedstawiono na Rys. 6 [16], [22].



Rys. 6. Typowy schemat budowy żywicy epoksydowej [18]

20-30 lat temu najważniejszym dostawcą żywic epoksydowych w Polsce były zakłady Organiki Sarzyny. Obecnie przeważa wykorzystanie żywic produkcji renomowanych firm takich jak: Hexion, Gurit, Huntsman Corporation, Wessex Resins. Przykładowe gatunki i własności żywic stosowanych obecnie i w przeszłości przedstawiono w Tabeli 2. Postęp dokonął się na rzecz znacznego zwiększenia wytrzymałości i modułu Younga, najważniejszej właściwości mechanicznej kompozytów zaawansowanych przeznaczonych na elementy o dużej sztywności. Dla przykładu Araldite LY3505 (Tabela 2) (stosowany na preimpregnaty) przy module Younga dochodzącym do 3.7 GPa ma wytrzymałości do 86MPa.

W latach osiemdziesiątych XX wieku w polskim przemyśle budowy małych jednostek pływających stosowano przede wszystkim żywice z Organiki Sarzyny, jak np. Epidian 6, który przy module Younga 3.3 GPa i wytrzymałości na rozciąganie na poziomie 40 MPa charakteryzował się dużą lepkością rzędu 10 000 – 15 000 mPas w porównaniu z obecnie stosowanymi Prime 27, która przy module Younga 3.5 GPa i prawie 2-krotnie wyższej wytrzymałości 70 MPa posiada znacznie niższą gęstość, rzędu 480 – 510 mPas, co pozwala na stosowanie jej w nowoczesnych metodach wytwarzania uzyskując bardziej wytrzymałe i lżejsze (mniejszy udział żywicy) konstrukcje.

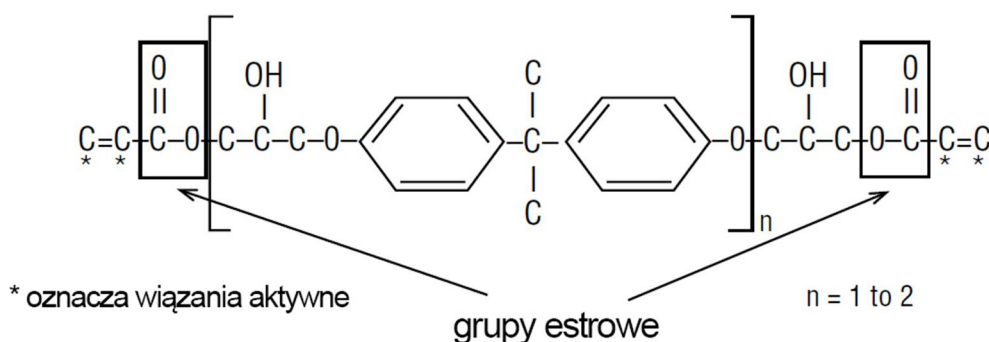
Tabela 2. Gatunki i własności wybranych żywic epoksydowych stosowanych w produkcji jednostek pływających w latach osiemdziesiątych XX wieku i obecnie [18], [23], [24], [25], [26]

Własności	Nieutwardzona	Masa właściwa [g/cm <sup>3</sup> ]	Lepkość [mPas]	Czas żelowania [min]	Utwardzona	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Moduł Younga [GPa]
koniec XX wieku							
Epidian 5	Nieutwardzona	1.17	30000	30	Utwardzona	58	0.75
Epidian 6		1.17	10000-15000	b.d.		40	3.3
Epidian 53		1.11-1.15	900-1500	200		25	b.d.
obecnie							
MGS HEXION L-135	Nieutwardzona	1.14-1.18	2300-2900	240-300	Utwardzona	70-85	b.d.
MGS HEXION L-285		1.18-1.23	600-900	120-150		70-80	b.d.
PRIME 20LV		1.12	600-640	30-480		75	3.2
PRIME 27		1.13	480-510	25-160		70	3.5
AMPREG 22		1.15	2400	40-140		51	3.65
Araldite LY 3505		1.15-1.2	6500-8000	60-120		70-86	3.2-3.7
PRO-SET 117		1.15	590	50		65	3.8



## Żywice winyloestrowe

Połączenie żywicy epoksydowej i poliestrowej dało żywice winyloestrowe o ogólnym schemacie pokazanym na Rys. 7. Grupy estrowe na końcach łańcucha molekularnego gwarantują zwiększenie udarności w stosunku do kruchych żywic epoksydowych. Jest też mniej grup estrowych (mogących podlegać hydrolizie) niż w żywicach poliestrowych stąd ich lepsza wodoodporność.



Rys. 7. Typowy układ żywicy winyloestrowej [18]

Technologia przetwórstwa laminatów z osnowami z żywic winyloestrowych jest zbliżona do żywic poliestrowych, ale wskaźniki wytrzymałościowe, termo- i chemoodporność uzyskanych laminatów są na wyższym poziomie (zbliżone do epoksydowych). Porównanie własności żywic winyloestrowych stosowanych w latach osiemdziesiątych XX wieku i obecnie przedstawiono w Tabeli 3 [16].

Tabela 3. Własności żywic winyloestrowych stosowanych w latach osiemdziesiątych XX wieku i obecnie [16]

Własności	Nieutwardzona	Masa właściwa [g/cm <sup>3</sup> ]	Lepkość [mPas]	Utwardzona	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Moduł Younga [GPa]
koniec XX wieku						
Derakane 411-45	Nieutwardzona	1.04	500	Utwardzona	83	3.44
Derakane 510-A40		1.22	250		74	3.55
Altac 580-05		1.11	350-550		92	3.58
Epocryl 21		1.03	60-100		80	3.54
Epocryl DRH-322		1.05	400-600		80	3.08
obecnie						
HYDROPEL H032-E	Nieutwardzona	b.d.	500	Utwardzona	72	4
Atlac 580 ACT		1.11	500-600		83	3.5
AME 6000 INF		b.d.	250		81	3.5
AME 6000 T-35		b.d.	1300		81	3.5
Crystic VE679PA		1.07	350		60	2.7

Jak widać własności wytrzymałościowe i lepkość żywic winyloestrowych stosowanych obecnie i 30 lat temu niewiele się zmieniła. Główny wysiłek w syntezie nowych żywic winyloestrowych stosowanych na nowoczesne żelkoty i powłoki dotyczy dalszego zmniejszania przepuszczalności dla wody lub innych cieczy oraz odporności na pęcherzykowanie. W przypadku gatunków

przeznaczonych na osnowę laminatu najistotniejszy postęp dokonał się pod kątem wysokiej specjalizacji oferowanych produktów. Dla przykładu żywice AME 6000 INF (Tabela 3) i AME6000 T-35 produkowane są w tej samej klasie wytrzymałości 81 MPa i modułu Younga 3.5 GPa, jednak odmiana AME 6000 INF jest przeznaczona do metody infuzji, stąd nadano jej wyjątkowo małą lepkość 250 mPas, zaś odmiana 6000 T-35 przeznaczona do metod ręcznych i natryskowej ma optymalną lepkość 1300 mPas.

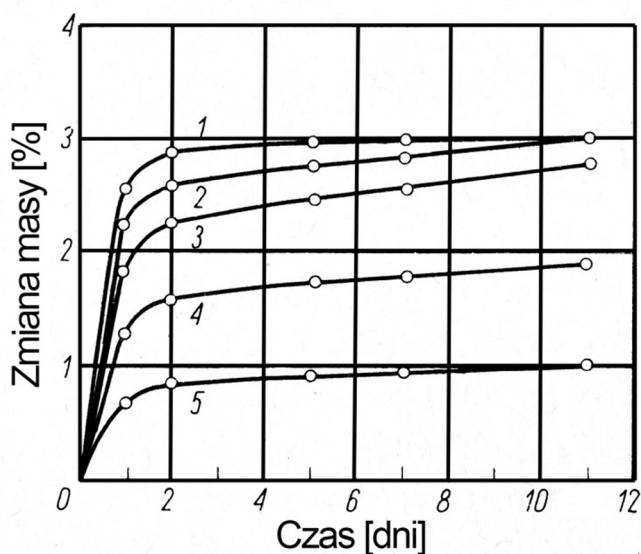
## **2.2. Napełniacze i modyfikatory żywic**

Dodatki do żywic mogą nadawać lepsze własności technologiczne w trakcie przetwórstwa lub wpływać na zmianę własności gotowego wyrobu. Dodatki to najczęściej napełniacze zmieniające własności mechaniczne polimeru, ale mogą one pełnić też inne funkcje np.: zmieniać kolor (pigmenty i barwniki), zmniejszać palność (antypireny), podwyższać odporność na czynniki zewnętrzne (absorbery UV, substancje antyporostowe). Napełniacze mają niekorzystny wpływ na przezroczystość żywic.

### **Napełniacze**

Napełniacze ze względu na rozmiar dzielimy na mikro i nanonapełniacze. Napełniacze mineralne modyfikują właściwości wytrzymałościowe żywicy, zwiększają jej twardość, ale równocześnie mogą wpływać niekorzystnie na inne właściwości tworzywa. Powoduje to konieczność ustalania optymalnych ilości napełniacza pod względem technologicznym oraz własności końcowego wyrobu. Niektóre napełniacze mogą powodować zmniejszenie szybkości dyfuzji pary wodnej (Rys. 8), gdyż wypełniają one wolne przestrzenie w usieciowanym tworzywie powodując wydłużenie drogi dyfuzji wody. Drugim mechanizmem może być pochłanianie środków wnikaających do tworzywa. Popularny napełniacz SiO<sub>2</sub> normalnie zawiera 0.1-7% wilgoci, ale może zwiększyć jej zawartość do 20%.

W zależności od rodzaju napełniacza odporność chemiczna może ulegać poprawie lub pogorszeniu. Niektóre napełniacze mogą wywoływać korozję stykających się z tworzywem metali przez powstanie ogniw galwanicznych [23], [27], [28].



**Rys. 8. Wpływ napelniaczy na chłonność wody w temperaturze 40°C (krzywa 1- żywica bez napelniacza, krzywa 2 – 30% CaO, krzywa 3 – 30% CaCO<sub>3</sub>, krzywa 4 – 50% microsilu, krzywa 5 – 64% Zr(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) [23]**

#### Mikrokulki i mikrobalony

Najczęściej stosowanymi napelniaczami są mikrokulki lub mikrobalony wykonane ze szkła, tworzyw termoplastycznych lub żywic fenolowo-formaldehydowych. W niektórych zastosowaniach wykorzystuje się mikrokulki metali. Kulisty kształt napelniacza daje najmniejszy stosunek powierzchni do objętości oraz zapewnia najlepszy rozkład naprężeń, co zapewnia najwyższą wytrzymałość wypełniaczowi. Napelniacze sferyczne wykazują wpływ na:

- lepkość żywic,
- masę właściwą kompozytu,
- jakość powierzchni,
- odporność na zarysowania,
- rozszerzalność cieplną
- odporność udarową,
- wytrzymałość.

Zastosowanie mikrobalonów szklanych w laminacie z włóknem szklanym powoduje spadek naprężeń wewnętrznych i wzrost wytrzymałości na ścinanie w stosunku do laminatu niemodyfikowanego [16], [29], [30].

Ze względu na bardzo gładką powierzchnię kulek szklanych w celu powiększenia przyczepności wypełnienia i osnowy stosuje się modyfikację powierzchni. Wg Papanicolaou i in. [31] dzięki takiej modyfikacji zaobserwowano wzrost odporności udarowej w stosunku do laminatu z niemodyfikowanymi wypełniaczami szklanymi.

## Nanocząstki i nanonapełniacze

Mikronapełniacze zamiast poprawiać często obniżają niektóre własności żywic stąd poszukiwanie materiałów o dostatecznie małych wymiarach cząstek aby zapobiec tym niekorzystnym efektom. Nanocząstki glinokrzemianu lub ceramiczne są materiałem o dużym potencjale, szeroko badane w ostatnim dziesięcioleciu. W kolejnym rozdziale opracowano dokładniej zagadnienie modyfikacji żywic nanocząstkami.

Nanocząstki są zazwyczaj stosowane w ilościach poniżej 10%, a najczęściej mniej niż 5%. Tak mała koncentracja sugeruje klasyfikacje do dodatków, a nie wypełniaczy. Jednak nawet w tak małych stężeniach poprawiają one własności wytrzymałościowe tworzyw, więc nazwano je "nanonapełniaczami". Materiał polimerowy wypełniony nanocząstkami, typowo w zakresie 2-10% wagowo, nazywamy nanokompozytem [28].

### 2.3. Żywice modyfikowane nanocząstkami

#### Żywice i kompozyty włókniste modyfikowane nanocząstkami

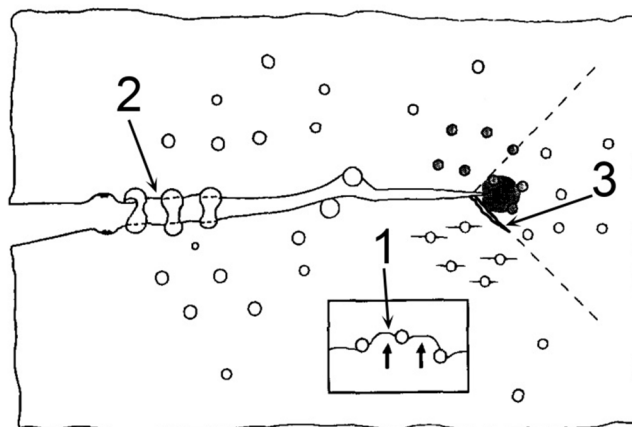
Napełniacze, z punktu widzenia inżynierii materiałowej, stanowią „wzmocnienie” lub „zbrojenie”, fazę w postaci cząstek, którą ze względu na rozmiar dzielimy na mikro i nanonapełniacze. Już wiele lat temu wykazano, że dodatek fazy elastomerowej w postaci zdyspergowanej (1-5  $\mu\text{m}$  średnicy) w ilości 5-20% cięż. [32], [33], [34] może znacząco podwyższyć odporność na pękanie kruchego polimeru, jednak przy jednoczesnym obniżeniu modułu sprężystości modyfikowanego materiału.

Wpływ rodzaju i ilości napełniacza na właściwości żywic polimerowych był dotychczas najczęściej badany na przykładzie żywicy epoksydowej [35], [36], [37]. Ze względu na jej znaczną kruchość, jako materiału konstrukcyjnego stosowanego w zaawansowanych kompozytach, pierwotnie badano możliwości jej modyfikacji w celu zwiększenia odporności na pękanie i stąd wybór cząstek elastomeru CTBN [38], [39]. Dzięki zwiększeniu odporności na pękanie (choć kosztem spadku modułu Younga) materiały te dość długo znajdowały się w ofercie przemysłu produkującego żywice dla lotnictwa.

Z kolei na podstawie badań nad modyfikacją żywic z wykorzystaniem sztywnych cząstek, (np. szklane kulki lub cząstki  $\text{SiO}_2$  lub  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o średnicy 4-100  $\mu\text{m}$ ) [40] stwierdzono, że wywołują wzrost modułu Younga i wytrzymałości przy niewielkiej ilości napełniacza, trudno natomiast uzyskać wzrost odporności na pękanie. Rośnie ona jedynie w przypadku bardzo małych cząstek i ich bardzo dobrej adhezji do żywicy.

Wzrost odporności na pękanie kompozycji z mikronapełniaczami w postaci cząstek przypisuje się w teorii materiałów kompozytowych następującym mechanizmom (Rys. 9): 1/ spinania frontu pęknięcia (crack pinning), dzięki czemu front pęknięcia wygina się w łuk pomiędzy dwiema cząstkami tak, jakby był do nich przypięty, dopiero wzrost naprężenia może uruchomić dalszy wzrost pęknięcia, 2/ tworzenia przez cząstki pomostów pomiędzy brzegami pęknię-

cia utrudniającymi jego rozwieranie, 3/ tworzenie rozgałęzień na końcu pęknięcia, dzięki czemu dochodzi do intensywnej absorpcji energii pęknięcia [41].



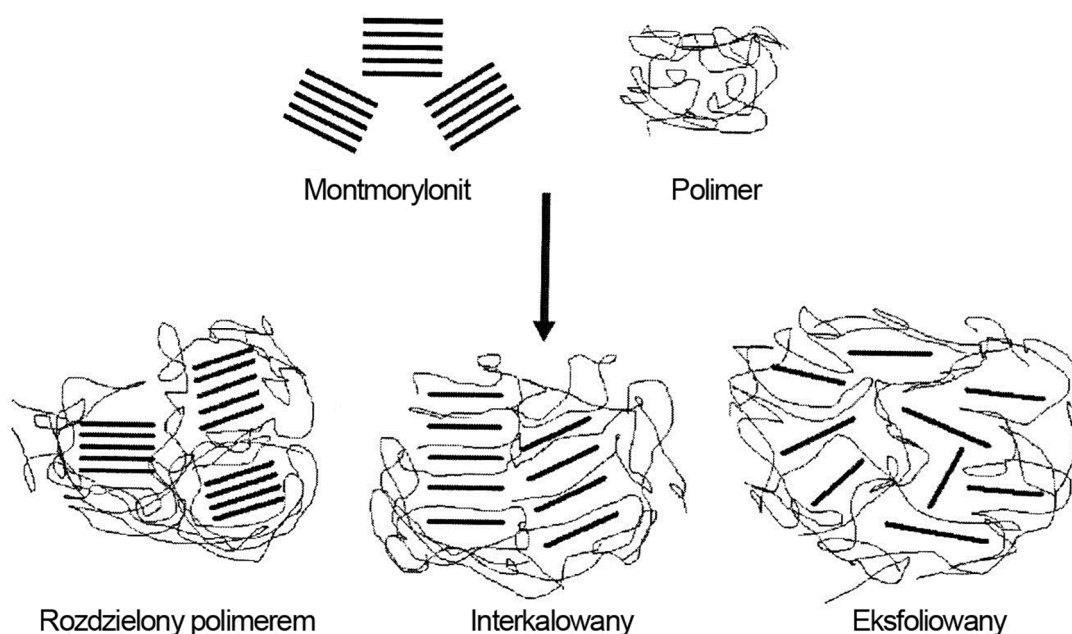
**Rys. 9. Schemat działania mechanizmów umocnienia modyfikowanych epoksydów [41]**

Z punktu widzenia technologicznego cząstki o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów podwyższają lepkość kompozycji, co utrudnia ich przetwórstwo. Dla przykładu mikrocząstki o średnicach większych od średnicy włókien uniemożliwiają stosowanie popularnej metody łączenia żywicy z włóknami – infuzji ze względu na niemożność penetracji przestrzeni między włóknami. Często pogarszają też inne właściwości żywic np. przepuszczalność światła, co ma duże znaczenie w przypadku kompozytów powłokowych [14].

Badania symulacyjne metodą FEM dla żywicy epoksydowej modyfikowanej cząstkami o malejącej średnicy przy zachowaniu tego samego udziału objętościowego wykazały, że w zakresie rozmiarów mikrometrycznych zmniejszanie średnicy z 40 do 0.95  $\mu\text{m}$  powoduje zmniejszenie koncentracji naprężenia spowodowanej obecnością cząstki, co przekłada się na wzrost wytrzymałości kompozytu [42]. Szczególny potencjał mają zatem cząstki o wymiarach nanometrycznych [43]. W ciągu ostatnich lat liczne badania prowadzone na świecie wykazały, że niektóre nanonapełniacze mogą poprawić sztywność, absorpcję energii polimerów i konwencjonalnych kompozytów o osnowie polimerowej wzmocnionych włóknem. Dla przykładu w pracy [44] zastosowano wiskery SiC wzdłuż warstwy granicznej laminatów na etapie przetwórstwa płyty kompozytowej, dzięki czemu uległa poprawie odporność na ścinanie międzywarstwowe. Sherman i inni [45] zmodyfikowali preimpregnaty z wzmocnieniem z jednokierunkowych włókien węglowych i osnową epoksydową stosując bardzo cienkie płyteczki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Gojny i inni [46] otrzymali 39% wzrost wytrzymałości na zginanie wprowadzając metodą infuzji 1.5 % nanocząstek SiC do kompozytu węglowo-epoksydowego. Ten sam zespół [47] zbadał wpływ nanorurek węglowych na własności mechaniczne i elektryczne tradycyjnych kompozytów włóknistych otrzymując znaczne zwiększenie ich wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, znaczny wzrost modułu sprężystości, ale też zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu. Obecne w polimerowej osnowie nanorurki zwiększają również przewodność cieplną i nadają kompozytom, np. polipropylenowym właściwości elektroprzewodzące [48].

Nanonapełniacze wykorzystywane do modyfikacji żywic mogą mieć zróżnicowane kształty: zbliżony do sferycznego ( $l/d=1$ ), płytkowy ( $l/d<100$ ), włóknisty ( $10<l/d<100$ ). W pierwszej grupie mieszczą się nanocząstki nieorganiczne:  $SiO_2$ ,  $SiC$ ,  $Al_2O_3$ , jak też hybrydowe cząstki typu core/shell (elastyczna powłoka polimerowa, np. CTBN i twarde rdzeń np.  $SiO_2$ . Powłoka w czasie obróbki termicznej topnieje, a twarde cząstki łączą się efektywnie z osnową zmniejszając jej kruchość bez spadku modułu sprężystości). Do drugiej zalicza się głównie minerał – glinokrzemian, montmorylonit (MMT). Ma on budowę warstwową, złożony jest z płyteczek o grubości 1 nm i długości 100 nm. Są one niezwykle atrakcyjne jako napełniacze polimerów, gdyż są produktami naturalnymi, tanimi i łatwo dostępnymi, sprzyjającymi krystalizacji polimeru. Trzecia to nanowłókna i nanorurki grafitowe, nanowłókna  $SiC$  i inne [49].

Potencjał, jaki stanowią nanocząstki jako wzmocnienie osnowy polimerowej jest bezdyskusyjny, ze względu na bardzo dużą powierzchnię interakcji z osnową. Problem stanowi dyspersja nanocząstek w osnowie, gdyż mają one tendencję do tworzenia skupisk, które nie ulegają rozdzielaniu nawet przy intensywnym mieszaniu mechanicznym. W przeszłości stosowano dla przykładu mieszanie ze stopionym polimerem w wylączarce lub wtryskarce lub in situ polimeryzację monomeru w obecności napełniacza, np. w przypadku żywicy epoksydowej lub poliestrowej. W przypadku najczęściej badanego w przeszłości nanonapełniacza, montmorylonitu (MMT), w celu poprawy dyspersji cząsteczek, przed mieszaniem z polimerem można przeprowadzać modyfikację minerału kationami związku organicznego, dzięki czemu polimer wnika pomiędzy płytki. Optymalne jest całkowite rozdzielenie płytek, co daje kompozyt niezwykle efektywnie wzmocniony płyteczkami o grubości 1 nm, z gwarantowanym wysokim wzrostem wytrzymałości i udarowości [50]. W wyniku intensywnych badań [51], [52], [53], [54], [55] opracowano proces modyfikacji tego materiału uzyskując: 1/ zwiększenie odległości między płytkami, tak aby mogły tam wnikać makrocząsteczki polimeru lub 2/ całkowitą eksfoliację (rozdzielenie) płytek, dające sieć nano-płyteczek w osnowie polimerowej (Rys. 10). Otrzymano produkt handlowy Nanometr I30E (Nanocor) [56]. Porównanie charakterystyk mechanicznych i temperatury zeszklenia wskazuje na większą efektywność modyfikowanego minerału.



**Rys. 10. Proces modyfikacji montmorylonitu [57]**

Dodatek montmorylonitu do żywic polepsza stabilność wymiarów, zmniejsza przepuszczalność gazów, pary wodnej oraz podwyższa temperaturę mięknięcia. Dodatkowym atutem MMT jest również wpływ na redukcję palności i zwiększenie odporności termicznej wytworzonego kompozytu [48].

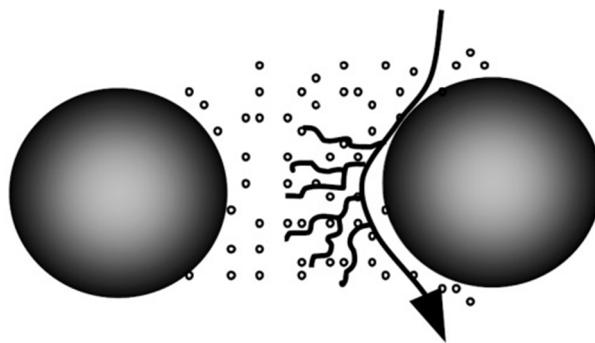
Badane ilości nanocząstek MMT i innych sztywnych nanocząstek wagowo wynoszą najczęściej 1.5 – 7.5% [50]. Xu i Hoa w pracy [58] wykazali, że już 4% wagowo dodatku MMT do osnowy kompozytu epoksydowo-węglowego zwiększyło o 85% odporność na kruche pękanie międzywarstwowe. Jednak wcześniejsze badania nad żywicami epoksydowymi wzmocnionymi nanocząstkami niemodyfikowanego MMT (żywica Epidian 6 sieciowana utwardzaczami z grupy imidazoli i 1%, 2.5%, 5%, 7% MMT) wykazały maksymalnie kilkunastoprocentowy wzrost wytrzymałości na rozciąganie optymalnie dla 7.5% wag nanocząstek i max kilkunastoprocentowy wzrost modułu Young'a, [59] przy małym spadku temperatury zeszklenia. Jednak badania wpływu 5% nanocząstek niemodyfikowanego montmorylonitu na energię pękania i przyrost długości pęknięcia złącza klejonego aluminium/klej epoksydowy+MMT/aluminium wykazały wyraźnie pozytywny wpływ nanocząstek MMT (wzrost  $G_{1C}$  rzędu 30%) [60].

Zastosowanie nowych metod modyfikacji MMT pozwoliło otrzymać dalszy, znaczący wzrost odporności na pękanie  $K_{1C}$  i  $G_{1C}$  odpowiednio: 1.89 i 3.25 w stosunku do czystej żywicy dla wysokojakościowych żywic epoksydowych stosowanych w lotnictwie (żywica TGDDM – utwardzacz DDS) przy bardzo małej ilości MMT (1.5 %) [56]. Warunkiem otrzymania znaczącej poprawy własności żywicy epoksydowej było wytwarzanie kompozytu metodą mieszania pod dużym ciśnieniem. Identyczna ilość nanonapełniacza wprowadzanego metodą mieszania bezpośredniego (direct mixing) dała jedynie 45% wzrostu  $K_{1C}$  dla optymalnej zawartości 12% nanocząstek w stosunku do czystej żywicy.

Oprócz montmorylonitu kolejną grupę sztywnych nanocząstek stosowanych jako napełniacze żywic epoksydowych stanowią cząstki  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Optymalna ilość nanonapełniacza konieczna aby uzyskać największą poprawę odporności na pękanie  $K_{1c}$  i  $G_{1c}$  w przypadku badań tych cząstek jest bardzo zróżnicowana. W pracy Su Zhao [61] wynosi ona 10-15% nanocząstek [61], [62]. W pracy [63] poprzez modyfikację osnowy epoksydowej nanocząstkami  $\text{SiO}_2$  w kompozycie ze wzmocnionym włóknem szklanym uzyskano znaczne podwyższenie modułu sprężystości i wytrzymałość na ściskanie.

Wytrzymałość i twardość nanożywic zależy od wielkości krystalitów, z których są złożone po zakrzepnięciu. Przy wielkości poniżej kilkuset nanometrów dla 1.5%  $\text{SiC}$  w żywicy epoksydowej laminatu wzmocnionego włóknami węglowymi uzyskano poprawę wskaźników mechanicznych rzędu 20-30%. [64]

Mechanizm odpowiedzialny za wzrost odporności na pękanie i propagację pęknięć zmęczeniowych (w przypadku cząstek silnie związanych z osnową) jest wg. [65] związany z absorpcją energii pękania przez: oddzielanie (debonding) cząstek od osnowy, powstawanie wokół nich mikropustek i plastyczne odkształcenie osnowy wokół miejsc osadzenia nanocząstek, a w przypadku silnie związanych cząstek także odkształcenie drogi pękania i tworzenie siatki rozgałęzionych mikropęknięć. Han i Cho [66] w swojej pracy zbadali wpływ połączenia cząstek o skali mikrometrycznej i nanometrycznej. Wskazali, że za wyższą odporność na propagację pęknięć rozchodzących się w kompozycie odpowiedzialny jest mechanizm podwójnego rozpraszania energii pękania przez tworzenie siatki rozgałęzionych pęknięć wychodzących od głównego pęknięcia łukiem omijającego mikrocząstkę Rys. 11 [66].



*Rys. 11. Mechanizm rozproszenia energii pękania w kompozycie z nano i mikro napełniaczem [66]*

Postęp w dziedzinie nowych kompozytów wzmacnianych nanocząstkami wykorzystuje przemysł dostarczający produkty na rynek budowy małych jednostek pływających. Nie jest on tak wymagający jak przemysł lotniczy, jednak rosnące wymagania dotyczące dużych, luksusowych jachtów powodują, że jest coraz większe zainteresowanie nowymi materiałami zwiększającymi trwałość budowanych jednostek. W tym zakresie wykorzystanie nanocząstek jako napełniacza żywic odnosi się głównie do modyfikacji żywic powłokowych.

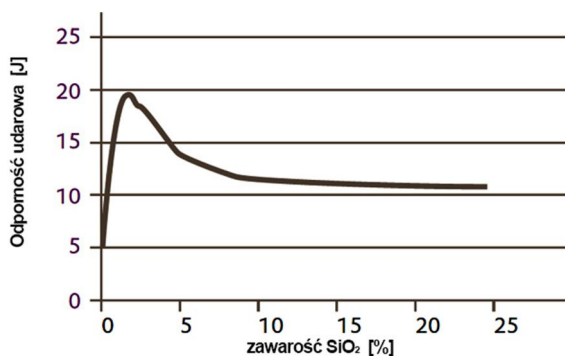


Oczekuje się, że wypełnienie żywicy nanocząstkami może zapewnić [13]:

- znacznie lepszą odporność na zarysowania i ścieranie,
- niezmnieszoną transparentność i połysk powłoki,
- efekt barierowy wobec gazów, pary wodnej i rozpuszczalników,
- zwiększoną odporność na warunki atmosferyczne i zahamowanie starzenia cieplnego,
- zmniejszoną rozszerzalność cieplną,
- zmniejszone wewnętrzne naprężenia,
- zwiększoną odporność na rozrywanie, odporność na kruche pękanie i moduł Younga,
- poprawi przyczepność do wielu podłoży nieorganicznych (np. szkło, aluminium),

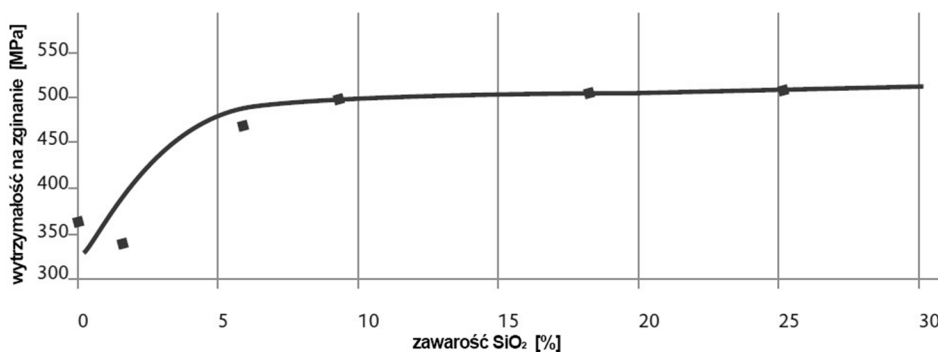
bez niekorzystnego wpływu na wiele pożądaných właściwości, takich jak szybkość utwardzania czy lepkość [13].

Ze względu na trudności w dyspergowaniu nanocząstek wielki krok naprzód stanowi opracowanie metody syntezy cząstek  $\text{SiO}_2$  tak, że otrzymuje się ją w postaci roztworu w żywicy (produkty firmy Evonic i Nanopol<sup>®</sup> C, Nanopox, Albipox). Dla przykładu Nanopol<sup>®</sup> C to koloidalna zawiesina modyfikowanych powierzchniowo, sferycznych nanocząstek  $\text{SiO}_2$  o średnicy około 20 nm i o bardzo wąskim rozkładzie wielkości cząstek przeznaczona do mieszania z żywicami poliestrowymi. Nanocząstki  $\text{SiO}_2$  są syntetyzowane z wodnego roztworu krzemianu sodu w procesie chemicznym. Sfery  $\text{SiO}_2$  są rozprowadzane równomiernie i wolne od aglomeratów w osnowie z żywicy. Powoduje to bardzo niską lepkość zawiesiny, pomimo zawartości  $\text{SiO}_2$  w ilości do 50% wagowych. Na Rys. 12 [13] przedstawiono zależność odporności udarowej od ilości dodatku nanocząstek  $\text{SiO}_2$ . Widać, że w przypadku tej właściwości optymalna zawartość nanocząstek wskazywana przez producenta to 1-5 % objętościowych. Producent nanocząstek Evonic (dawniej Nanoresins AG) określił też optymalną ilość nanocząstek oferowanych w postaci roztworu wstępnego w żywicy epoksydowej Nanopox<sup>®</sup> (Rys. 13) w celu zwiększenia wytrzymałości na zginanie kompozytu wzmocnionego włóknem szklanym. Można zaobserwować, że zakres do ok. 6% nanocząstek jest najbardziej efektywny – dalsze zwiększanie ilości nanododatku nie wpływa w znaczącym stopniu na tą własność. Również badania prowadzone przez Uddin i Sun [67] wykazały, że odporność na pękanie międzywarstwowe i udar kompozytów z dodatkiem  $\text{SiO}_2$  (Nanopox<sup>®</sup>) zostały podwyższone w porównaniu z kompozytem niemodyfikowanym.



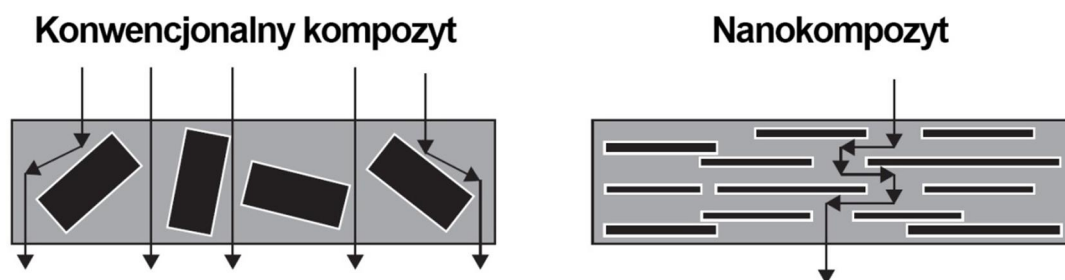
Rys. 12. Wpływ ilości nanododatku (Nanopox®) na odporność uderową kompozytu [13]

Obecnie laboratoria badawcze na całym świecie prowadzą dalsze prace nad ustaleniem optymalnej ilości nanonapełniaczy pod kątem uzyskania poprawy wybranych właściwości żywic.



Rys. 13. Wpływ zawartości nanonapełniacza (Nanopox®) na wytrzymałość na zginanie. [13]

Nanocząstki mogą też pełnić funkcje barierowe dla dyfuzji różnych molekuł, jednak ich korzystny wpływ nie jest jeszcze do końca zbadany i potwierdzony. Funkcja ta polega na zwiększeniu drogi (Rys. 14) wnikających substancji (gazów, roztworów itp.) w stosunku do kompozytów konwencjonalnych z dodatkami w skali mikro. Wg [68] nanododatek TiO<sub>2</sub> w ilości do 7% objętościowo obniża przepuszczalność polimeru. Powyżej tej ilości nanododatku przepuszczalność może jednak wzrosnąć. Według [69] zastosowanie nanocząstek SiO<sub>2</sub> w powłokach ochronnych pozwala zmniejszyć ryzyko degradacji konstrukcji pracujących w środowisku wody morskiej.



Rys. 14. Porównanie długości drogi dyfuzji w polimerze konwencjonalnym z napełniaczem w skali mikro i nano [70]

W odniesieniu do przemysłu okrętowego ważnym zastosowaniem nanocząstek metali, w tym zwłaszcza srebra, jest działanie biobójcze. Stosowanie środków biobójczych przeciwdziała porostom i rozwojowi innych mikroorganizmów potencjalnie szkodliwych dla laminatów eksploatowanych w środowisku wodnym. Wg [68] wpływ nanocząstek srebra przeciwdziałający drobnoustrojom jest kilkukrotnie wyższy niż cząstek o wymiarach w skali mikro. Najczęściej w nanokompozytach wykorzystuje się srebro, złoto i miedź, a także tlenki żelaza bądź dwutlenek tytanu [48].

Dodatkowym atutem nanocząstek jako napełniaczy żywic powłokowych jest mały wpływ na przezroczystość kompozytów powłokowych, ze względu na rozmiar nanocząstek mniejszy od długości fali światła (400-700 nm). Dzięki temu mogą być stosowane w elementach, które do tej pory nie mogły być modyfikowane mikrododatkami [71].

Przeгляд wytwórców nanododatków i komponentów na ich bazie przedstawiono w Tabeli 4.

*Tabela 4. Przegląd producentów nanododatków [72]*

Producent	Rodzaj nanocząstek	Producent	Rodzaj nanocząstek
Altair Nano	TiO <sub>2</sub>	Nissan Chemical	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
BYK Additives	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SiO <sub>2</sub> ; ZrO <sub>2</sub>	Sachtleben	BaSO <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>
Clariant	SiO <sub>2</sub>	Silco International	SiO <sub>2</sub>
Elementis Specialties	ZnO	Solvey	CaCO <sub>3</sub>
Evonik (DeGussa)	ZnO, CeO <sub>2</sub>	Southern Clay	Nanoclay
Fuso Chemical	SiO <sub>2</sub>	Sukgyung A.-T.	TiO <sub>2</sub> , ZnO
Ishihara (ISK)	TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>	Sumitomo Osaka Cement	ZnO, ZrO <sub>2</sub>
Nanocor	Nanoclay	TIPE	TiO <sub>2</sub>
Nanophase	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , CuO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nanoscale	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, CeO <sub>2</sub> , CaO, MgO, TiO <sub>2</sub>
Nano Resins AG (obecnie Evonik)	SiO <sub>2</sub>		

## 2.4. Wzmocnienia

W przemyśle małych jednostek pływających najczęstszym, ze względów ekonomicznych, dominującym wzmocnieniem jest włókno szklane, ale w przypadku szczególnych zastosowań na szybkie, lekkie i bardzo długie jednostki stosowane są laminaty ze wzmocnieniem z włókna węglowego aramidowego lub hybrydowego np. aramidowo-węglowego, szklano-węglowego, szklano-aramidowego [73]. Rodzaj materiału włóknistego użytego w produkcji jest uwarunkowany głównie masą i sztywnością (moduł Young'a), możliwościami technicznymi i kosztem produkcji.

Podstawowe procesy wytwarzania wzmocnień włóknistych obecnie stosowanych zostały opracowane w ubiegłym wieku, jednak stały postęp technologiczny nastawiony na kierunkowe doskonalenie właściwości włókien sprawia, że otrzymuje się nowe gatunki spełniające w coraz większym stopniu wymagania projektantów konstrukcji kompozytowych.

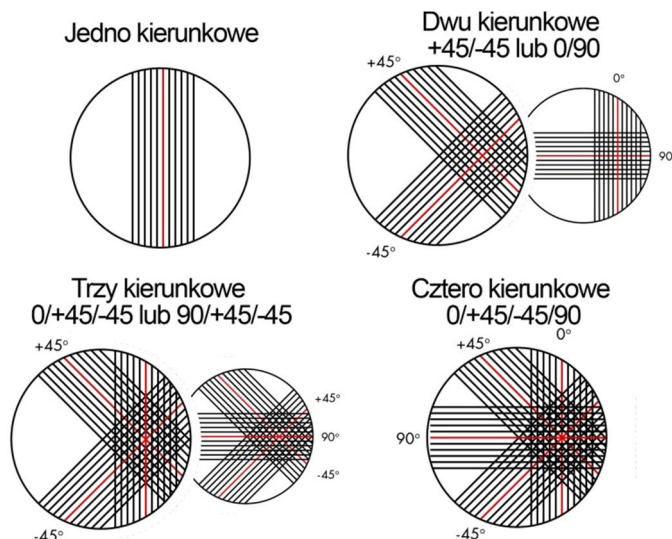
Dla przykładu, w zakresie włókien grafitowych dzięki opracowywaniu coraz to bardziej wyrafinowanej obróbki cieplnej włókien otrzymuje się zmniejszenie ilości obszarów amorficznego węgla oraz zwiększenie ukierunkowania krystallitów grafitu, co daje włókna o ultrawysokim module. Obecnie, obok tradycyjnych włókien wysokomodułowych HM otrzymuje się włókna tzw. ultrawysokomodułowe UHT (moduł Young'a powyżej 650 GPa), szczególnie cenne dla przemysłu lotniczego ale i w budowie jachtów regatowych, gdzie możliwość niewielkiego nawet ubytku masy, możliwa dzięki zwiększeniu modułu Younga materiału, przekłada się na wyniki w rywalizacji sportowej. Analogicznie, dzięki postępowi w syntezie coraz to doskonalszych odmian materiału organicznego polifenylenotereftalamidu, PPTA otrzymuje się włókna aramidowe o zwiększonej wytrzymałości i module (słynny Kevlar 49 firmy Du Pont dominujący w latach 80 XX wieku charakteryzował się modułem Young'a 75 GPa, obecnie jest on możliwy do zastąpienia przez Kevlar 149 o module 115 GPa). Porównanie gatunków i właściwości włókien węglowych i aramidowych wzmacniających żywice dla przemysłu okrętowego przedstawiono w Tabeli 5.

**Tabela 5. Porównanie gatunków i właściwości włókien węglowych i aramidowych sosowanych w przemyśle okrętowym [74], [75]**

		Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Moduł Younga E [GPa]	Gęstość $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$
Włókno węglowe	Toray T300 (SM)	3530	230	1.76
	Toray T1000 (HT)	7060	294	1.82
	Hercules IM8 (IM)	5450	303	1.8
	Hercules UHM (HM)	3450	441	1.87
	Amoco P75 (UHM)	2100	517	2.00
	Mitsubishi K137 (UHM)	2650	637	2.12
	Amoco P120 (UHM)	2410	827	2.17
	Amoco K1000X (UHM)	3100	966	2.20
Włókno aramidowe	Kevlar® 49	2080	78	2.4
	Kevlar® 149	1680	115	1.3
	Twaron®	2100	60	3.6
	Twaron® High Modulus	2100	75	2.5
	Technora®	2200	50	4.4

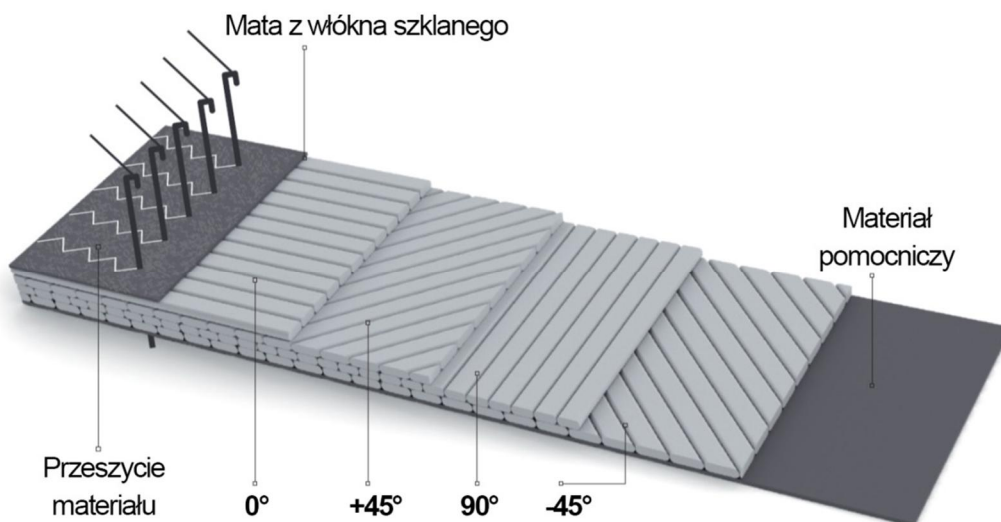
Możliwość wykorzystania postępu, jaki się dokonał, jest kwestią możliwości ekonomicznych producenta. Ponieważ najczęściej w przypadku przemysłu okrętowego główną rolę odgrywa cena, stąd cenne są wzmocnienia niedrogie i gwarantujące sprawny proces produkcyjny. Dlatego, bazując głównie na standardowych włóknach szklanych najtańszego gatunku E, postęp dokonał się głównie w dziedzinie postaci wzmocnienia, a nie składu samego włókna. Opracowano technologie wytwarzania nowych form geometrycznych wzmocnień włóknistych w postaci matotkanin. W przeszłości stosowano osobno maty i tkaniny ortogonalne o zróżnicowanej gramaturze. Wadą tkanin ortogonalnych jest jednak zmniejszona, w stosunku do tkanin z włókien jednokierunkowych, wytrzymałość i moduł Younga, ze względu na pofalowanie włókien, spowodowane tkaniem. Z kolei układanie 2 pojedynczych warstw włókien jednokierunkowych pod odpowiednim kątem jest też bardziej pracochłonne, co w przypadku dużych konstrukcji okrętowych ma duże znaczenie. Stąd opracowano nowe postaci wzmocnień, w których warstwy włókien jednokierunkowych są zszywane nicią poliestrową

tak, aby był zachowany wymagany układ włókien w warstwach np.  $+45/-45$  (biaxialne),  $0/+45/-45$  (triaxialne)(Rys. 15).



**Rys. 15. Typowy układ tkanin zszywanych wielokierunkowych (multiaxialnych) [76]**

Najczęściej jednak w budowie laminatów strukturalnych kadłuba stosowano w przeszłości układ: pojedyncza lub podwójna mata z włókna ciętego / tkanina. Obecnie tego typu wzmocnienia zostały częściowo zastąpione warstwowymi zszywanymi matotkaninami. Na Rys. 16 przedstawiono typową budowę nowoczesnego wzmocnienia włóknistego najczęściej stosowanego.



**Rys. 16. Budowa nowoczesnego wzmocnienia włóknistego – matotkanina zszywana [77]**

### 3. MECHANIZMY NISZCZENIA LAMINATU PODCZAS EKSPOZYCJI W WODZIE

Degradacja laminatu polimerowego pod wpływem środowiska jest wieloetapowym procesem prowadzącym do zmian w strukturze materiału, co wywołuje zmianę jego właściwości fizycznych, mechanicznych oraz estetycznych: przezroczystości, koloru, połysku.

Wpływ środowiska obejmuje czynniki chemiczne, temperaturę, czynniki biologiczne (wpływ organizmów żywych), promieniowanie (np. UV) i czynniki atmosferyczne łącznie (zmiany temperatury wilgotności, promieniowanie UV) [5]. Najistotniejsza z punktu widzenia laminatów okrętowych jest degradacja pod wpływem wody oraz wilgoci, jak też łącznego działania czynników atmosferycznych.

Kompozyty polimerowe nie są rozpuszczalne w wodzie, ale są zdolne pochłaniać wodę w różnych ilościach zależnie od składu kompozytu, udziału osnowy, jej budowy chemicznej, siły adhezji osnowy i włókien, jakości strukturalnej kompozytu (ilości defektów) [78].

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

Wnikanie wody w materiał zachodzi przez mechanizmy:

- dyfuzji – bezpośrednio do osnowy
- przepływu kapilarnego – do warstwy granicznej włókno/osnowa
- transportu cząsteczek wody przez mikropęknięcia.

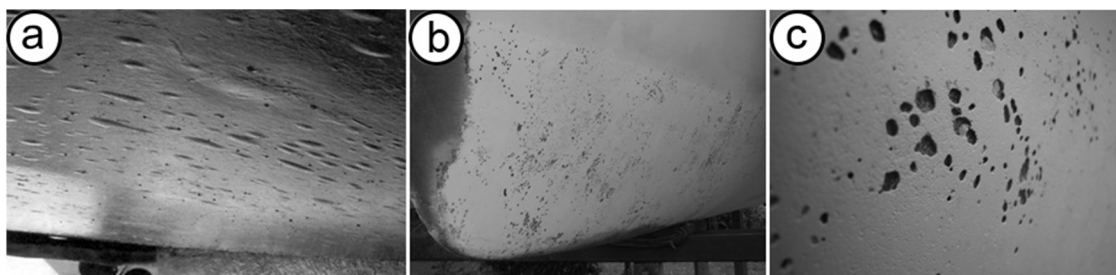
Każdy z tych mechanizmów staje się szczególnie aktywny po specyficznym uszkodzeniu kompozytu np. po powstaniu delaminacji na skutek uderzenia lub uformowaniu się siatki pęknięć spowodowanych długotrwałą dyfuzją wody. Te wewnętrzne nieciągłości przyspieszają dalsze wnikanie wody wywołując samonapędzającą się degradację materiału [79], [80].

Cząsteczki wody, które wniknęły do środka materiału mogą wywoływać zmiany o charakterze fizycznym – odwracalne, lub chemicznym – nieodwracalne. Przeważnie w początkowej fazie, przy przerywanej ekspozycji w środowisku wilgotnym lub wody dochodzi jedynie do zmian fizycznych objawiających się pęcznieniem osnowy polimerowej na skutek zwiększenia przestrzeni międzycząsteczkowych przez cząsteczki wody. Prowadzi to do obniżenia sił wtórnych działających między makrocząsteczkami, co dalej skutkuje zwiększeniem mobilności makrocząsteczek objawiającej się uplastycznieniem materiału.

W dalszej fazie cząsteczki wody wbudowują się w sieć przestrzenną żywicy i warstwy granicznej powodując hydrolizę grup estrowych w żywicy poliestrowej lub hydrolizę wiązań chemicznych silanu (środką pro-adhezyjnego, którym pokrywa się włókna szklane w procesie produkcji

w celu zabezpieczenia silniejszego, chemicznego powiązania z osnową). W warstwie granicznej zerwanie wiązań chemicznych włókno – osnowa lub wnikięcie cząsteczek wody pomiędzy włókno i osnowę związane ze sobą adhezyjnie (adhezja żywicy na powierzchni włókien na skutek pofałdowania powierzchni włókien) doprowadza do debondingów (odklejania włókien od osnowy) [2] i pęknięć po granicach włókna/osnowa.

Jednym z mechanizmów niszczenia warstw powierzchniowych kompozytów polimerowych podczas ekspozycji w wodzie jest pęcherzykowanie. Zjawisko to badane jest od dawna, ale wciąż nie wynaleziono skutecznej metody ochrony. Szczególnie dokuczliwe jest ono w przypadku laminatów zanurzonych permanentnie w wodzie np. w jachtach. (Rys. 17).



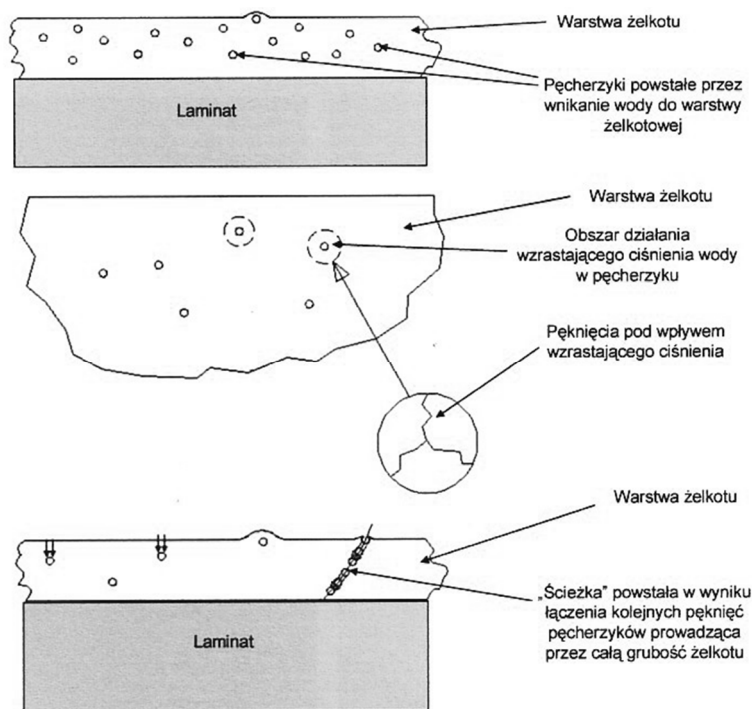
*Rys. 17. Powierzchnia podwodnej części kadłuba jachtu pokryta pęcherzykami (a), powierzchnia po zeszlifowaniu pęcherzyków (b), ujawnione są głębsze zniszczenia wchodzące w laminat (c) [8], [81]*

Za przyczynę pęcherzykowania uznaje się zjawisko osmozy polegające na dyfuzji płynu przez półprzepuszczalną membranę z roztworu o niskim stężeniu rozpuszczalnika do roztworu o wyższym jego stężeniu aż do wyrównania stężeń po obu stronach membrany [8], [7].

Zjawisko to w przypadku jednostek pływających prowadzi do powstawania pęcherzy na powierzchni żelkotu czego następstwem może być dalsza degradacja laminatu.

Model powstawania pęcherzyków osmotycznych na kadłubie statku z laminatu poddanego ekspozycji w środowisku wody i zjawisko degradacji laminatu spowodowane pęcherzykowaniem warstwy żelkotu opisano szczegółowo w pracy [8]. Początkowo woda (rozpuszczalnik) z otaczającego środowiska dyfunduje do pustek lub przestrzeni wypełnionych przez sole (zanieczyszczenia), substancje o małej masie molowej takie jak: kwas octowy, niewielkie ilości innych kwasów i glikoli, jony metali, cząsteczki katalizatorów reakcji, uplastyczniacze oraz substancje służące za powłoki ochronne włókien szklanych [82] znajdujące się w każdym żelkocie i laminacie, a ich ilość jest uzależniona od metody wytwarzania. W wyniku wnikania wody i wzrastania ciśnienia następuje zwiększenie się pustek i przyjęcie przez nie kształtu zbliżonego do kuli, jako że sfera stanowi najefektywniejsze wykorzystanie objętości. Te sferyczne przestrzenie stanowią właśnie podstawę do nazywania niszczenia pęcherzykowaniem żelkotowym. Woda na drodze osmozy wnika do wnętrza pęcherzyków powodując wzrost ciśnienia wewnątrz pęcherzyków, co może spowodować rozerwanie pęcherzyka i powstanie mikropęknięcia. Jeśli tylko pęcherzyk znajduje się wystarczająco blisko zewnętrznej powierzchni żelkotu może nastąpić rozerwanie, którego kształt przypomina krater. Poprzez wnętrze krateru woda może w łatwiejszy sposób dostawać się do dalej położonych obszarów żelkotu, gdzie powtarza się opi-

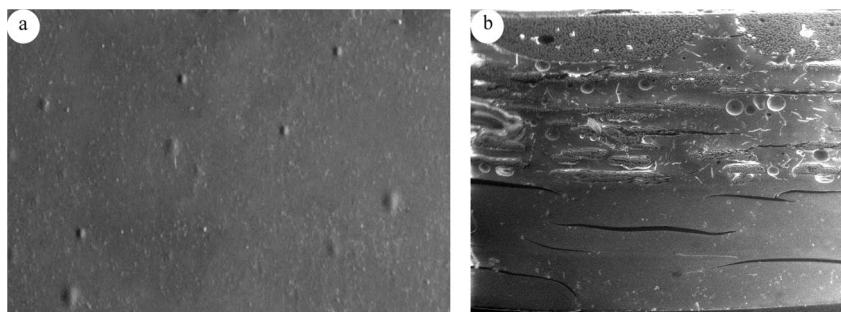
sany proces. W wyniku łańcuchowego działania mogą powstawać kanaliki przechodzące przez całą grubość żelkotu (Rys. 18) umożliwiające bezpośredni kontakt wody z laminatem.



**Rys. 18. Mechanizm tworzenia i rozprzestrzeniania się zniszczeń osmotycznych z żelkotu do laminatu [83]**

Pęcherzykowanie laminatów występuje za warstwą żelkotową lub pierwszą warstwą wzmocnienia. Jego przebieg jest zbliżony do pęcherzykowania żelkotowego, jednakże ze względu na występowanie nieciągłości materiału, najczęściej w warstwie granicznej włókno/osnowa, to właśnie tam woda tworzy pęcherze i to właśnie te miejsca stanowią najsłabsze punkty kompozytu.

Na Rys. 19 pokazano powierzchnie i przekroje laminatu pokrytego grubą warstwą żelkotu i poddanego ekspozycji w gorącej wodzie (70°C – przyspieszone badanie) w początkowym stadium pęcherzykowania oraz przy krańcowym zniszczeniu powierzchni.



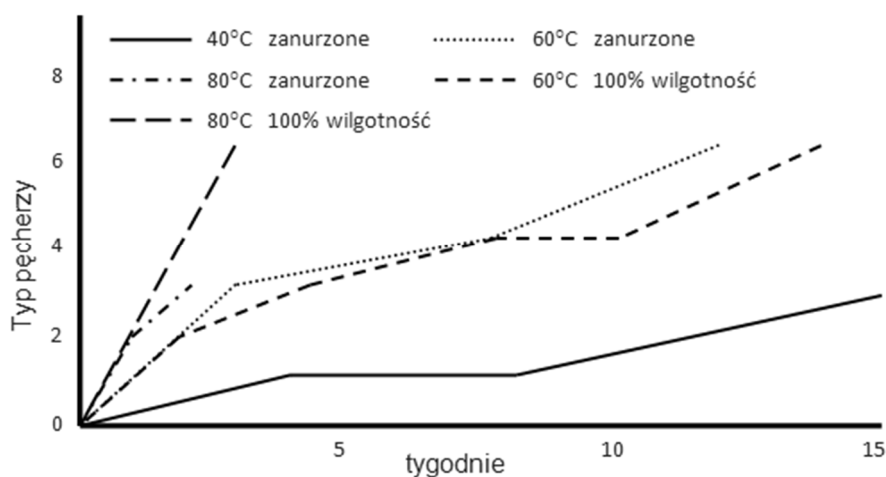
**Rys. 19. Pęcherzykowanie w stadium początkowym i zaawansowanym. Przekroje laminatu pokrytego grubą warstwą żelkotu i poddanego ekspozycji w gorącej wodzie (70°C – badanie przyspieszone) a) z mikroskopu optycznego, b) mikrofotografia SEM [9]**



Pęcherzykowanie występuje w materiałach poddanych długotrwałemu, nieprzerwanemu zanurzeniu w wodzie po różnych okresach czasu – od miesięcy do wielu lat. Dla przykładu przy ciągłej ekspozycji w środowisku wody destylowanej w temperaturze 40°C pęcherzykowanie przebiega 5-6 razy szybciej niż w temperaturze pokojowej.

Wszystkie powłoki stosowane w okrętownictwie przepuszczają pewne ilości wilgoci przez niewielkie szczeliny w ich molekularnej sieci. Dlatego w nowoczesnych systemach laminatów stosowane są dodatkowe warstwy barierowe żywicy zabezpieczające przed wnikaniem wilgoci. Skuteczność tych warstw jest reklamowana przez producentów żywic okrętowych, jednak rzadko można spotkać prace badawcze prowadzone przez niezależne ośrodki, które to potwierdzają [10].

Badania odporności laminatów i ich powłok na wpływ środowiska wody przeprowadza się zazwyczaj na stanowiskach, w których próbki zanurza się w wodzie zabezpieczając wcześniej krawędzie tak, aby woda nie wnikała od strony przekroju poprzecznego laminatu. Przykład nielicznych wyników badań pęcherzykowania [84] zilustrowano na Rys. 20 przedstawiającym wpływ temperatury na ilość i rodzaj (wielkość) tworzących się pęcherzyków.



**Rys. 20. Wpływ temperatury na szybkość pęcherzykowania dla próbek zanurzonych i w środowisku o 100% wilgotności: Typ 1 – bez pęcherzy, zabielenie włókien, Typ 2 – uwydatnienie włókien lub bardzo małe występy na powierzchni, Typ 3 – pęcherze 1-2mm średnicy, Typ 4 – pęcherze 3-4mm średnicy, Typ 5 – pęcherze 4-5mm średnic, Typ 6 – pęcherze 5-6mm średnicy, Typ 7 – pęcherze 6-10mm średnicy, Typ 8 – pęcherze większe niż 10mm średnicy. [84], [85]**

Interpretując wykres zauważono, że dzięki zwiększeniu temperatury wody uzyskujemy kilku do kilkunastokrotne przyspieszenie procesu pęcherzykowania. Przy zastosowaniu próbek zanurzonych w wodzie uzyskano zwiększenie szybkości powstawania pęcherzy osmotycznych w stosunku do próbek w środowisku 100% wilgotności. Zwiększenie szybkości następuje także przez zastosowanie wody destylowanej, która sprawia, że różnica stężeń jest znacznie większa, co przyspiesza proces osmozy.

Przedwczesne wystąpienie pęcherzyków w żelkocie, stanowiące duży problem producentów i użytkowników małych jednostek pływających, związane jest z następującymi czynnikami: nieodpowiednim zabezpieczeniem laminatu, niewłaściwie przeprowadzonym procesem wytwarzania i obróbką powierzchni, nieodpowiednim materiałem powłokowym.

Obniżenie skłonności do pęcherzykowania oraz opóźnianie jego inicjacji można uzyskać poprzez:

- stosowanie żelkotów mniej podatnych na hydrolizę, takich jak oparte na kwasie izoftalowym lub winyloestrowym, szczególnie poniżej linii wodnej
- stosowanie żelkotów bezbarwnych lub białych
- nie stosowanie żelkotów głębokobarwionych poniżej linii wodnej
- używanie dodatkowych powłok ochronnych na warstwie żelkotu
- upewnienie się o wysuszeniu wzmocnienia w trakcie produkcji w celu zmniejszenia liczby pęcherzy i pustek
- stosowanie żelkotów o niskiej przepuszczalności wody. Przepuszczalność żelkotu powinna być zbliżona lub niższa niż przepuszczalność laminatu.

Proces produkcyjny powinien się charakteryzować jak najlepszym przesyceniem włókien oraz odprowadzeniem jak największej ilości nadwyżki żywicy. Przykładowym procesem, który znacznie poprawia obie własności, jest próżniowe nasycanie włókien żywicą metodą infuzji żywicy RFI (resin film infusion).

### **3.1. Badania chłonności wody w laminatach polimerowych**

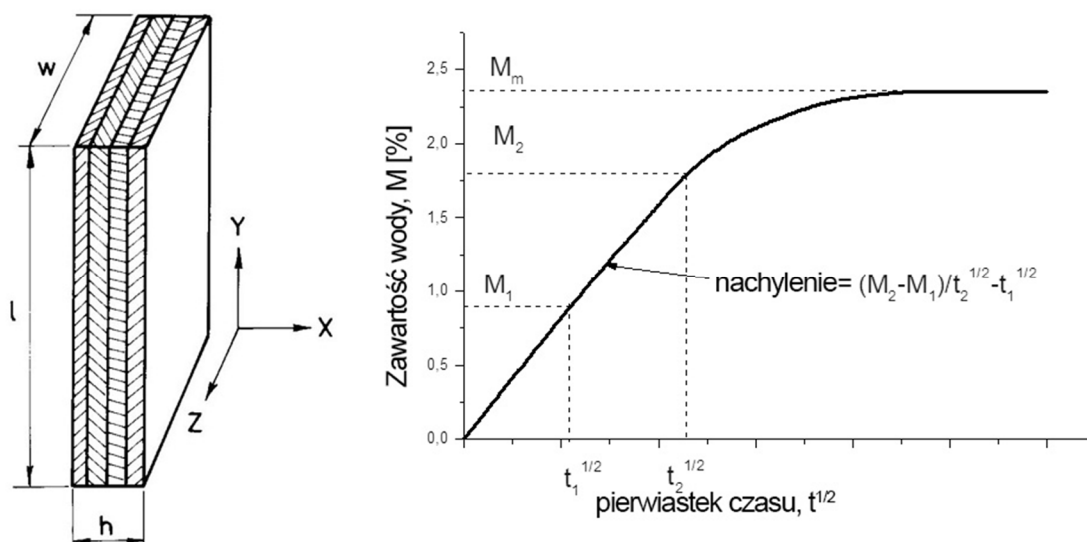
Proces adsorpcji wody zachodzi na powierzchni laminatu natychmiast po zejściu kontaktu z wodą, jednak dyfuzja wody do wnętrza materiału jest zazwyczaj powolnym procesem. Mogą minąć tygodnie i miesiące zanim znacząca ilość wody zostanie zaabsorbowana i jeszcze dłuższe okresy czasu zanim nastąpi nasycenie. Szybkość chłonięcia wody przez laminat jest przyspieszona w podwyższonej temperaturze i pod wpływem obciążenia. Obciążenia rozciągające otwierają istniejące pustki i pęcherze przyczyniając się do powstawania mikropęknięć. Laminat zawierający mikropęknięcia absorbuje więcej wody niż nieuszkodzony. Ekspozycja mokrego laminatu w temperaturach poniżej zera może dalej zaostrić procesy degradacji laminatu [86].

Proponowano liczne modele do opisu dyfuzji wody w polimerach i kompozytach polimerowych. Najczęściej stosowane jest podejście wg prawa Ficka. Metodę tę rozpropagował w odniesieniu do laminatów polimerowych Springer [87]. Przyjmuje się w nim transport pojedynczej wolnej fazy przez płytę o bardzo małej grubości prostopadle do jej powierzchni.

Jednak wykazano, że w wielu przypadkach polimerów i kompozytów polimerowych dyfuzja wody nie zachodzi wg prawa Ficka. Możemy wyróżnić dwa główne podejścia do modelowania dyfuzji niezgodnego z prawem Ficka. Pierwszym jest model Langmuira (LMD), którego założeniem jest rozdzielenie cząsteczek wody na fazę ruchomą i uwięzioną [88], [89]. Drugim – model z dyfuzją zmienną w czasie (DTVD). W DTVD stały współczynnik dyfuzji jest zastąpiony funkcją malejącą w czasie – podobnie do relaksacji w materiałach lepko-sprężystych [90], [91]. Istnieje też kilka modeli, które zostały zaproponowane na podstawie analogii dyfuzji do zachowania się przewodności cieplnej kompozytów [92], [93]. Następnym modelem – Nielsena opiera się na tym, że względna przepuszczalność jest funkcją współczynnika kształtu cząstek i ich zawartości [94].

### 2.1.1. Absorpcja wilgoci przez laminat według prawa Ficka.

Aby opisać ilościowo pochłanianie wilgoci przez materiał, przeprowadza się badania na cienkich próbkach płytkowych ( $h/l \ll 1$ ,  $h/w \ll 1$ , Rys. 21), w taki sposób, że wilgoć jest absorbowana głównie przez powierzchnie  $wl$  płytki. Krawędzie (powierzchnie  $wh$  oraz  $lh$ ) powinny być zabezpieczone przed wnikaniem wody. W przypadku braku powłoki zabezpieczającej musi być zastosowana korekcja ze względu na efekty brzegowe na skutek wnikania wilgoci przez niezabezpieczone krawędzie. Dla kompozytów warstwowych (laminatów), wzmocnienie włókniste musi być ułożone równoległe do powierzchni  $wl$ .



**Rys. 21. Oznaczenia wymiarów próbki i wykres chłonności w funkcji pierwiastka czasu [87]**

Próbka musi być całkowicie wysuszona, a jej masa  $W_d$  zmierzona. Następnie próbkę umieszcza się w stałej temperaturze i stałej wilgotności otoczenia (lub zanurzeniu), jej masę mierzy się w funkcji czasu. Procent przyrostu masy próbki spowodowany przyjmowaniem wilgoci,  $M = 100 (W - W_d) / W_d$ , wykreśla się w funkcji pierwiastka kwadratowego czasu  $t^{1/2}$ , jak przedstawiono na Rys. 21.

Absorpcja wody w czystej utwardzonej żywicy zachowuje się wg prawa Ficka [87]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left[ 1 - \sum_0^\infty \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \right] \quad (1)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left( \frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Nachylenie powstałej krzywej jest proporcjonalne do współczynnika dyfuzji dla danego materiału D, który otrzymano z wzoru:

$$D = \pi \left( \frac{h}{4M_m} \right)^2 \left( \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (3)$$

Uwzględniając efekt brzegowy, współczynnik dyfuzji wynosi:

$$D_x = \frac{D}{\left( 1 + \frac{h}{l} + \frac{h}{w} \right)^2} \quad (4)$$

Pomimo swojego uproszczonego schematu, często nieodpowiadającego w pełni warunkom powstałym w trakcie badań nowoczesnych kompozytów, nadal model wg Ficka jest przytaczany w większości publikacji dotyczących zachowania kompozytów polimerowych w wodzie ze względu na prostotę i łatwość obliczeń matematycznych.

### 2.1.2. Anomalne modele dyfuzji

#### Model Langmuira (LMD)

Woda wnika do wnętrza materiału podzielona jest na dwie kategorie: wolną, która może poruszać się wewnątrz materiału oraz drugą, która jest uwięziona i nie może poruszać się po polimerze. W określonym czasie i miejscu w polimerze znajduje się  $c(t)$  mobilnych molekuł wody na jednostkę objętości, które mogą dyfundować z szybkością określoną współczynnikiem dyfuzji D i związać się lub zostać uwięzione w polimerze z prawdopodobieństwem  $\gamma$ . W określonym czasie i miejscu jest  $C(t)$  uwięzionych molekuł wody, które mogą zostać mobilne z prawdopodobieństwem  $\alpha$  i dyfundować w polimerze. Według teorii adsorpcji Langmuira związek między związanymi i mobilnymi molekułami wody przedstawia zależność:

$$\gamma c_\infty = \alpha C_\infty \quad (5)$$

Przy założeniach granicznych:

$$C(x, 0) = 0 \quad i \quad c(x, 0) = 0 \quad dla \quad -l \leq x \leq l$$

$$c(\pm l, t) = c_l(t), \quad t \geq 0$$

chłonność wody może być wyznaczona ze wzoru:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{\gamma}{\gamma + \alpha} e^{-\alpha t} - \frac{8}{\pi^2} \frac{\alpha}{\alpha + \gamma} \sum_0^\infty \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ - \left[ \frac{\pi(2n+1)}{2l} \right]^2 Dt \right\} \quad (6)$$

### Model dyfuzji zmiennej w czasie (DTVD)

Dla nienaprężonego izotropowego lepkosprężystego polimeru, efektywny współczynnik dyfuzji może być wyrażony w postaci szeregu Prony [90]:

$$D(T, t) = D_0(T) + \sum_{r=1}^n D_r(T) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_r}}\right) \quad (7)$$

gdzie  $D_0$  i  $D_r$  to nieznanne i zależne od temperatury współczynniki Prony,  $\tau_r$  odpowiedni czas,  $n$  oznacza liczbę wyrażen w szeregu Prony. Ponieważ przyjmuje się  $D(T, t)$  jako jednolity przez całą grubość próbki, równanie dyfuzji jednowymiarowej jest nadal skuteczne:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left\{ \frac{-(2n+1)^2 \pi^2}{4l^2} \left[ D_0 t + \sum_{r=1}^n D_r \left[ t + \tau_r \left( e^{-\frac{t}{\tau_r}} - 1 \right) \right] \right] \right\} \quad (8)$$

### Model Shena i Springera dla kompozytów

W przypadku materiałów kompozytowych przez analogię do przewodności cieplnej Shen i Springer [92] zaproponowali jednokierunkową dyfuzję na tej bazie:

$$B_D = 2 \left( \frac{D_m}{D_f} - 1 \right) \quad (9)$$

$$D_{11} = D_m (1 - v_f) + D_f v_f \quad (10)$$

$$D_{22} = D_m \left( 1 - 2 \sqrt{\frac{v_f}{\pi}} \right) + \frac{D_f}{B_D} \left[ \pi - \frac{4}{\sqrt{1 - \left( \frac{B_D^2 v_f}{\pi} \right)}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{1 - \left( \frac{B_D^2 v_f}{\pi} \right)}{1 + \left( \frac{B_D^2 v_f}{\pi} \right)}} \right] \quad (11)$$

Gdzie  $D_{11}$  i  $D_{22}$  to współczynniki dyfuzji prostopadły i równoległy do włókien,  $D_m$  i  $D_f$  to współczynniki dyfuzji osnowy i włókna,  $v_f$  udział objętościowy włókien. Współczynnik dyfuzji włókien szklanych oraz węglowych jest tak mały w porównaniu z współczynnikiem dyfuzji osnowy polimerowej ( $D_m \gg D_f$ ), co pozwala uprościć równania dla zawartości włókien do ok. 80%:

$$D_{11} = D_m (1 - v_f) \quad (12)$$

$$D_{22} = D_m \left( 1 - 2 \sqrt{\frac{v_f}{\pi}} \right) \quad (13)$$

### Model barierowy Nielsena

Model Nielsena odnosi się do kompozytów napełnianych cząstkami. Jest to prosty dwuwymiarowy model zakładający rozłożenie warstwy cząstek idealnie równoległe do płaszczyzny. Model przewiduje, że względna przepuszczalność jest funkcją kształtu cząstek i ich zawartości.

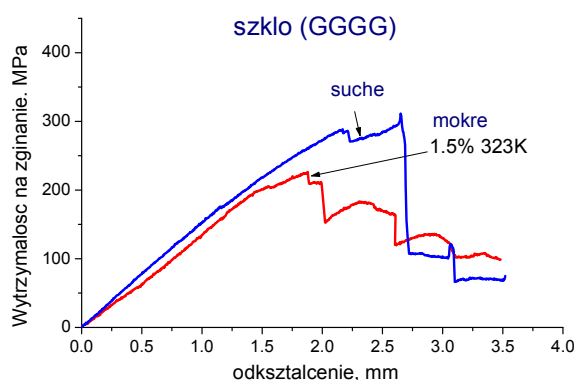
$$\frac{P_f}{P_u} = v_p + \left(\frac{L}{2W}\right)v_f \quad (14)$$

Gdzie  $P_f$  to przepuszczalność kompozytu,  $P_u$  przepuszczalność polimerowej osnowy,  $v_f$  udział objętościowy osnowy,  $v_p$  udział objętościowy wzmocnienia,  $L$  średni wymiar powierzchni napętniacza,  $W$  średnia grubość napętniacza. Wg [95] dla zawartości powyżej 1% nanocząstek występuje wysoki rozrzut wyników i odchylenie od modelu.

Przy niskich temperaturach i dla materiałów wystawionych na działanie wilgotnego powietrza, absorpcja wilgoci w znacznym stopniu pokrywa się z prawem dyfuzji Ficka. Odchylenia od dyfuzji Ficka występują w podwyższonych temperaturach, dla materiałów zanurzonych w cieczy [96]. Jednak warto zauważyć, że nawet w tych przypadkach model dyfuzji wg prawa Ficka to rozsądne przybliżenie mające zastosowanie do wielu rodzajów laminatów [97], [87].

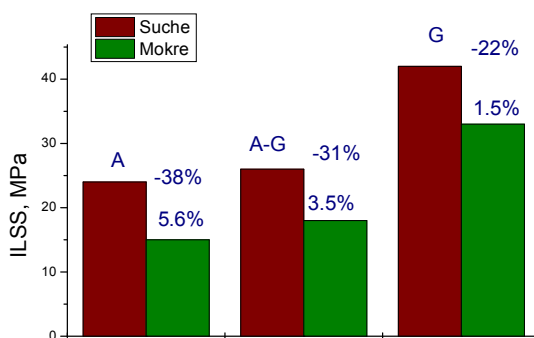
### 2.1.3. Wpływ zaabsorbowanej wody na własności mechaniczne laminatu.

W celu scharakteryzowania przebiegu i stopnia degradacji laminatu pod wpływem wody, po zdefiniowaniu dynamiki procesu dyfuzji wody w laminacie określa się spadek własności mechanicznych: wytrzymałości i sztywności (modułu Young'a) głównie przy zginaniu, jak też odporności udarowej. Zmiany te są konsekwencją degradacji mikrostrukturalnej objawiającej się odklejaniem włókien od osnowy i pęknięciami międzyfazowymi. Na Rys. 22 przedstawiono wykresy naprężenie-ugięcie dla laminatu epoksydowo-szklanego w stanie suchym i po nasyceniu wodą [2]. Widoczny jest nieznaczny spadek pochylenia krzywej w zakresie sprężystym (spadek modułu Young'a) oraz ok. 20% spadek wytrzymałości na zginanie (przy 1.5% zawartości wody). Typową wielkością wrażliwą na uszkodzenia mikrostrukturalne spowodowane przez wodę jest wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowe.



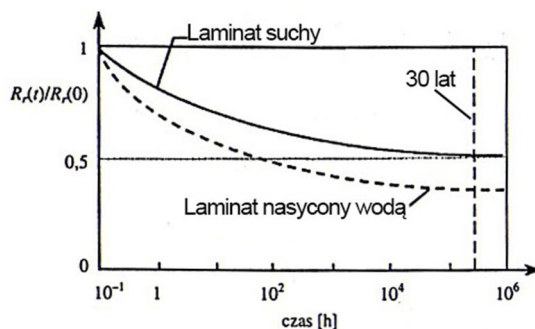
**Rys. 22. Wykresy naprężenie-ugięcie badane w stanie suchym i po nasyceniu wodą dla laminatu epoksydowo-szklanego (1.5%) [2]**

W pracy [98] (Rys. 23) określano wpływ zanurzenia w wodzie i rodzaju włókien na wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowych laminatów epoksydowych. W przypadku samych włókien szklanych spadek wynosił 22% przy 1.5% zaabsorbowanej wody, a dla aramidowo szklanych 31% przy 3.5% zaabsorbowanej wody.



**Rys. 23. Wpływ zanurzenia w wodzie i rodzaju włókien na wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowych laminatów epoksydowych (A - aramidowe, G - szklane, A-G - Hybrydowe) [98]**

Długotrwała ekspozycja przy braku powłoki ochronnej (np. uszkodzona powłoka) prowadzi do bardzo dużych spadków wytrzymałości. Na Rys. 24 przedstawiono schematycznie zmiany wytrzymałości na rozciąganie w funkcji czasu eksploatacji pod stałym obciążeniem w środowisku suchym i w przypadku laminatu poliestrowo-szklanego zanurzonego w wodzie. Widać, że po 30 latach wytrzymałość może spaść do 50% wartości wyjściowej w środowisku suchym i do 35% w środowisku wodnym [5].



**Rys. 24. Schematycznie zmiany wytrzymałości na rozciąganie w funkcji czasu eksploatacji pod stałym obciążeniem w środowisku suchym i w laminacie nasyconym wodą (np. zanurzony w wodzie) [5]**

#### 2.1.4. Charakterystyki chłonności wody nanokompozytów o osnowie epoksydowej.

Wpływ nanocząstek na zachowanie polimerów i kompozytów polimerowych w środowisku wody był dotychczas rzadko przedmiotem prac naukowych. Charakterystyki chłonności wody były początkowo omawiane dla materiałów epoksydowych wzmocnionych nanocząstkami montmorylonitu [99], [100] oraz nieorganicznymi [101], [102]. Stwierdzono brak wpływu lub bardzo niewielki spadek wartości nasycenia krzywych chłonności wilgoci spowodowany dodatkami MMT w różnej ilości nanocząstek. Natomiast szybkość pochłaniania wilgoci wyraźnie spadła. W pracy [99] dzięki usprawnieniu technologii dyspersji nanocząstek MMT uzyskano spadek chłonności wody i współczynników dyfuzji wraz ze wzrostem ilości nanocząstek (dla 7.5% MMT spadek ten wynosił 20%) i był silnie uzależniony od jakości dyspersji MMT. Również Almari [100] uzyskał poprawę w charakterystykach chłonności wody dla nanokompozytów o

osnowie epoksydowej wzmocnionych różnymi nanocząstkami. Wartość nasycenia dla 0%, 1.5%, 3% oraz 5% MMT wyniosła odpowiednio: 2.34%, 2%, 1.9% oraz 1.76%. Podobne wartości uzyskano dla nanocząstek HNT (nanorurki haloizytowe) i nano SiC. Dla 0%, 1.5%, 3% oraz 5% węgla krzemu n-SiC wartość maksymalna pochłoniętej wody wynosiła odpowiednio: 2.34, 1.83%, 1.67%, 1.56%. Wyniki te przypisywane są niezwykle krętej drodze dyfuzji cząsteczek wody z powodu obecności nanocząstek [101]. W przypadku badań osnowy poliamidu 6 szybkość pochłaniania wody przy wzmocnieniu nanocząstkami MMT spadła o 40%, w porównaniu do czystego polimeru [52].

Wydaje się więc, że publikowane dotychczas dane naukowe i techniczne, chociaż nie pozwalają na uogólnienia odnośnie ilościowego wpływu różnych nanocząstek na chłonność wody polimerów i kompozytów polimerowych potwierdzają, że ten wpływ jest jednoznacznie pozytywny pod warunkiem dobrej dyspersji nanocząstek. Stąd badania w kierunku wykorzystania nanocząstek do modyfikacji materiałów powłokowych dla laminatów okrętowych jest uzasadnione.



## **CZEŚĆ BADAWCZA**

## 4. CEL I ZAKRES PRACY

Celem naukowym pracy, dotyczącej degradacji kompozytów polimerowych stosowanych w budowie małych jednostek pływających, była charakterystyka porównawcza materiałów warstwowych aktualnie proponowanych przez przemysł oraz nanokompozytów według własnego projektu.

Zakres pracy:

- Wybór materiałów składowych i formowanie próbek materiałów kompozytowych
- Budowa stanowiska do ekspozycji kompozytu na działanie wody od strony żelkotu
- Badania pęcherzykowania, chłonności wody, zmian barwy i połysku porównywanych materiałów
- Charakterystyka mechaniczna nanokompozytów o zróżnicowanym składzie
- Wpływ ekspozycji w wodzie nanokompozytów o zróżnicowanym składzie na odporność przy uderzeniu spadającą masą
- Analiza porównawcza uzyskanych wyników

## 5. MATERIAŁY, PROGRAM I METODYKA BADAŃ

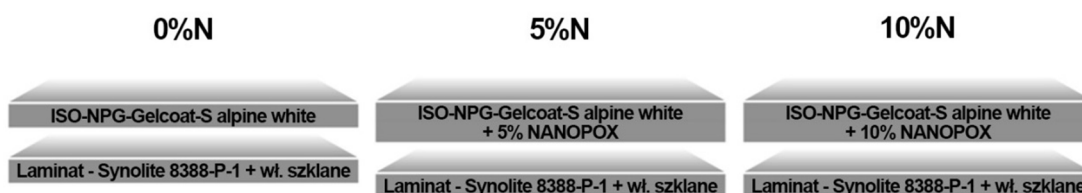
### 5.1. Materiały

Do badań użyto próbki uformowane z materiałów składowych (żywica, utwardzacz, wzmocnienie włókniste, nanonapełniacz) proponowanych aktualnie przez wiodące firmy zaopatrujące producentów łodzi i jachtów: Euromere oraz ScottBader, stosowanych między innymi przez dużego polskiego producenta luksusowych jachtów motorowych Galeon oraz nanomateriały według własnego projektu.

**Materiały 1: z powłokami z nanokompozytu poliestrowego z cząstkami SiO<sub>2</sub> według własnego projektu (0%N, 5%N, 10%N)**

Materiały 1 uformowane zostały w postaci płyt laminatu z żelkotem poliestrowym izoftalowym ISO-NPG-Gelcoat-S alpine white (producent: BÜFA) zmieszanego z nanocząstkami w postaci produktu Nanopol C 784 (producent: Evonic) w ilości odpowiadającej 5% lub 10% wagowo nanocząstek. Nanopol C 784 to zawiesina nanocząstek SiO<sub>2</sub> o średnicy 20 nm w ilości 50% wagowo w octanie n-butylu (rozpuszczalniku organicznym) do mieszania z żywicami poliestrowymi, która dzięki swojej postaci powinna zapewniać odpowiednie zdyspergowanie nanocząstek w żywicy bazowej [13]. Próbki laminatu z nanożelkotem wykonywano w następujący sposób: na płaskiej powierzchni formy z naniesionym środkiem antyadhezyjnym nakładano żelkot o danym składzie (0% ,5%, 10% nanocząstek SiO<sub>2</sub>). Po zżelowaniu warstwy żelkotu nakładana była warstwa żywicy poliestrowej Synolite 8388-P-1 (producent: BÜFA) utwardzana Butanoxem M50 oraz wzmocnienie w postaci trzech mat tkanin z włókna szklanego: 450

g/m<sup>2</sup>, 600 g/m<sup>2</sup> (2 warstwy). Całość laminowano metodą worka próżniowego. Schematycznie składniki badanych materiałów 1 przedstawiono na Rys. 25.

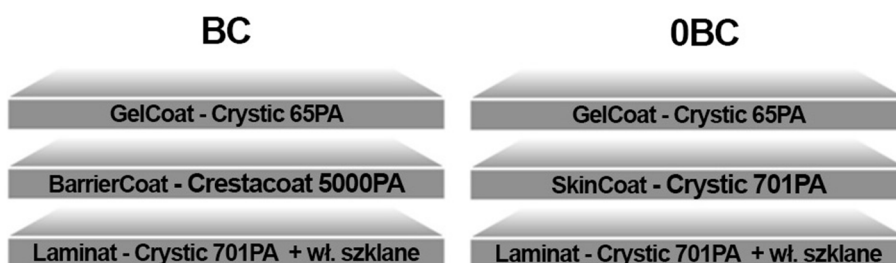


*Rys. 25. Schemat budowy warstwowej materiałów 1: 0%N, 5%N, 10%N.*

Próbki utwardzano przez 24h w temperaturze pokojowej, a następnie dotwardzono w temperaturze 70°C przez 24 h.

**Materiały 2: z powłoką żelkotową warstwową zawierającą warstwę zaporową (BC) i materiał referencyjny bez warstwy zaporowej (0BC) (Scott Bader)**

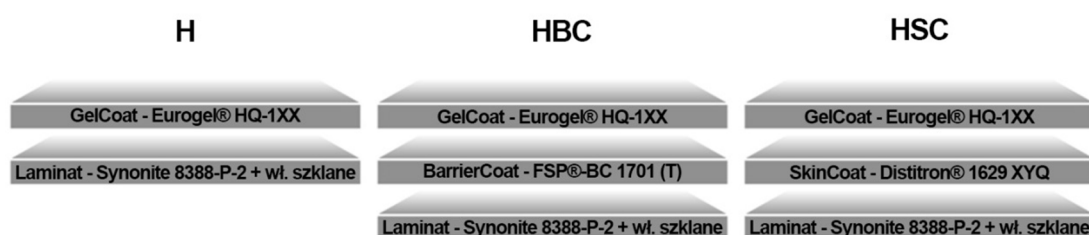
Materiały 2 to kompozyty warstwowe (laminaty) poliestrowo szklane oparte na systemie firmy Scott Bader o budowie przedstawionej na Rys. 26. Laminat konstrukcyjny zbudowano ze wzmocnienia z włókien szklanych w postaci maty ( 450 g/m<sup>2</sup>) (Krosglass SA 50) i tkaniny biaxial 661 g/m<sup>2</sup> (dostawca firma F.A. Kumpers) przesyconej żywicą poliestrową Crystic 701 PA. Warstwę powłokową stanowił żelkot izoftalowy Crystic Gelcoat 65 PA, a pomiędzy laminat konstrukcyjny i żelkot wprowadzono warstwę zaporową „barrier coat” z lekkiego, preakcelerowanego kompozytu z napełniaczem w postaci mikrosfer: Crystic Crestacoat 5000 PA (skład zastrzeżony). Jako materiał referencyjny (bez warstwy zaporowej) zastosowano kompozyt 0BC o budowie przedstawionej na Rys. 26 składający się z analogicznych warstw laminatu konstrukcyjnego jak materiał BC, lecz zamiast warstwy barierowej umieszczono typową warstwę zapobiegającą przebijaniu wzoru włókien na powierzchnię laminatu („imprintowi”) tzw. „skincoat”, składający się z cienkiej maty szklanej (150 g/m<sup>2</sup>) w tej samej osnowie co pozostałe warstwy. Materiały 2 wykonano metodą infuzji w postaci płyt 1x1 m. Grubość żelkotu wynosiła 0.6 mm. Próbki utwardzano przez 24h w temperaturze pokojowej, a następnie dotwardzono w temperaturze 70°C przez 24 h.



*Rys. 26. Schemat budowy warstwowej materiałów 2 ( BC i 0BC)*

### Materiały 3: z powłoką żelkotową warstwową (Euromere) (HSC i HBC)

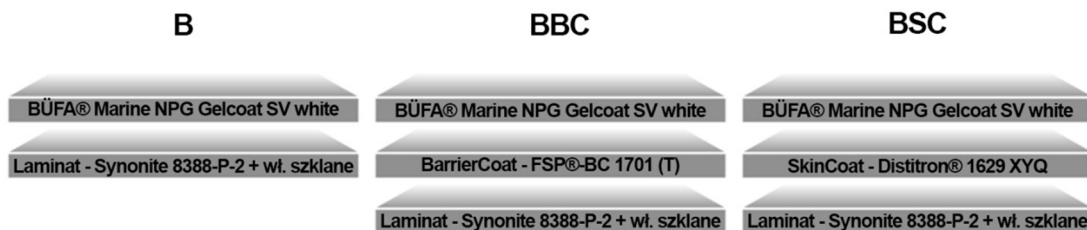
Materiały 3 to kompozyty warstwowe poliestrowo-szklane oparte na systemie firmy Euromere o budowie przedstawionej na Rys. 27. Żelkot izoftalowy Eurogel<sup>®</sup> HQ – 1XX (producent Euromere) nakładano na formę metodą natryskową, następnie po zżelowaniu żelkotu nakładano kolejne warstwy wzmocnienia szklanego w postaci 3 warstw maty o gramaturze 600 g/m<sup>2</sup> i przesycało je żywicą Synolite 8388-P-2 (producent DSM). Referencyjny materiał – laminat konstrukcyjny z żelkotem oznaczono H. Próbki o oznaczeniu HSC posiadały dodatkową funkcyjną warstwę powłokową („skincoat”), którą stanowiła wprowadzona pomiędzy żelkot a laminat konstrukcyjny żywica Distitron<sup>®</sup> 1629 XYQ (producent Lonza) wzmocniona cienką matą szklaną o gramaturze 150 g/m<sup>2</sup>. Próbki oznaczone HBC pomiędzy żelkot a laminat konstrukcyjny miały wprowadzoną warstwę zaporową tzw. barriercoat FSP<sup>®</sup> -BC 1701(T) (producent Euromere), która w połączeniu z żelkotem Eurogel<sup>®</sup> HQ – 1XX (producent Euromere) stanowi system proponowany przez producenta żywic Euromere. Próbki utwardzono przez 24h w temperaturze pokojowej, a następnie dotwardzono w temperaturze 70°C przez 24 h.



Rys. 27. Schemat systemu materiałów 3 (H, HSC, HBC).

### Materiały 4: z powłoką żelkotową warstwową (BÜFA) (BSC i BBC)

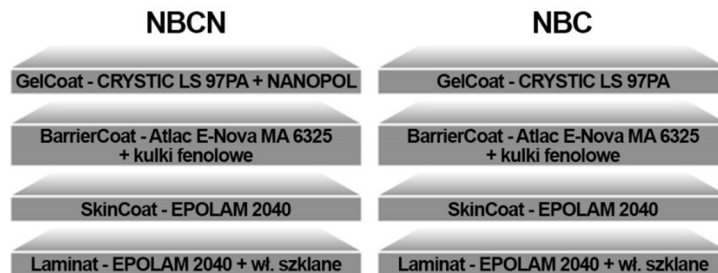
Materiały 4 to kompozyty warstwowe (laminaty) poliestrowo szklane o budowie przedstawionej na Rys. 28. Żelkot izoftalowy BÜFA<sup>®</sup> Marine NPG Gelcoat SV white (producent: BÜFA) nakładano na formę metodą natryskową, następnie po zżelowaniu żelkotu nakładano kolejne warstwy wzmocnienia szklanego w postaci 3 warstw maty o gramaturze 600 g/m<sup>2</sup> i przesycało je żywicą Synolite 8388-P-2 (producent DSM). Laminat konstrukcyjny referencyjny z samym żelkotem oznaczono B. Próbki o oznaczeniu BSC posiadały dodatkową funkcyjną warstwę powłokową tzw skincoat, którą stanowiła wprowadzona pomiędzy żelkot a laminat konstrukcyjny żywica Distitron<sup>®</sup> 1629 XYQ (producent Lonza) wzmocniona cienką matą szklaną o gramaturze 150 g/m<sup>2</sup>. Próbki oznaczone BBC pomiędzy żelkot a laminat konstrukcyjny miały wprowadzoną warstwę zaporową tzw. barriercoat FSP<sup>®</sup> -BC 1701(T) (producent Euromere). Próbki utwardzono przez 24h w temperaturze pokojowej, a następnie dotwardzono w temperaturze 70°C przez 24 h.



Rys. 28. Schemat budowy materiałów 4 (B, BSC, BBC).

#### Materiały 5: z żelkotem modyfikowanym nanocząstkami oraz warstwą zaporową (NBCN) według własnego projektu

Materiały 5 wykonano w oparciu o własny projekt. Podstawę stanowiły laminaty o osnowie żywicy epoksydowej EPOLAM 2040 (producent: Axson) wzmocnione włóknem szklanym (10 warstw tkaniny ortogonalnej  $200 \text{ g/m}^2$ ) z żelkotem poliestrowym CRYSTIC LS 97PA (producent: Scott Bader) i warstwą zaporową z żywicy winyloestrowej Atlac E-Nova MA 6325 z mikrosferami oraz dodatkową warstwą funkcyjną „skincoat” z cienką matą szklaną ( $150 \text{ g/m}^2$ ) przesyconą żywicą Epolam 2040. Żelkot był modyfikowany nanocząstkami  $\text{SiO}_2$  Nanopol C 784 (patrz Materiały 1) w ilości 10% wagowo nanocząstek (próbki NBCN) lub niemodyfikowany (NBC). Materiał formowano metodą infuzji. Próbkę utwardzano przez 24h w temperaturze pokojowej, a następnie dotwardzano w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  przez 24 h.



Rys. 29. Schemat budowy materiałów 5 (NBCN, NBC).

System epoksydowy żywica EPOLAM 2040 z utwardzaczem EPOLAM 2042 jest szczególnie polecany do wykonywania struktur kompozytowych metodą infuzji obecnie upowszechnianej w polskim przemyśle jachtowym. Charakteryzuje go niska lepkość oraz bardzo dobra zwilżalność tkanin z włókna szklanego oraz rdzeni (balsa oraz pianki). Dobre zachowanie się systemu w środowisku wilgotnym (kompozyty odporne na wodę) oraz dobre właściwości mechaniczne i termiczne zdecydowały o wyborze tego systemu jako bazy nowego materiału.

#### Materiały 6: bez warstwy żelkotowej, laminat z osnową epoksydową modyfikowaną nanocząstkami

Materiały 6 wykonano w celu określenia wpływu nanocząstek jako napelniacza osnowy laminatu na własności mechaniczne kompozytu w połączeniu z ekspozycją w wodzie. Laminaty zbudowano z ortogonalnej tkaniny szklanej o łącznej gramaturze  $620 \text{ g/m}^2$  (5 warstw  $80 \text{ g/m}^2$  i

dwie warstwy  $110 \text{ g/m}^2$ ) przesyconych żywicą epoksydową Hexion L285 z utwardzaczem 285 z dodatkiem nanocząstek Nanopox A410 (producent: Evonic) w ilości 0%, 1%, 2%, 3%, 5% oraz 7%. Laminowano metodą ręczną z dociskiem pod workiem próżniowym. Próbki utwardzono przez 24h w temperaturze pokojowej, a następnie dotwardzono w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  przez 24 godziny.

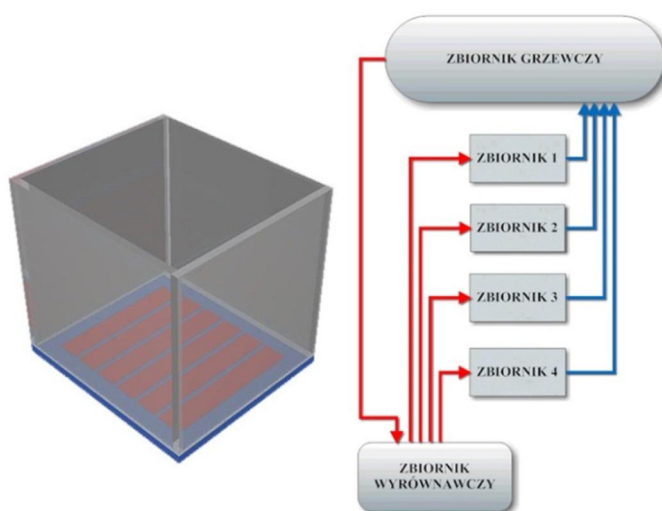
Nanopox A 410 to zawiesina nanometrycznych cząstek  $\text{SiO}_2$  o wielkości 20 nm (40% wagowo) w bazowej żywicy epoksydowej DGEBA do mieszania z żywicami epoksydowymi. Zawiesina powinna zapewniać odpowiednie zdyspergowanie nanocząstek w żywicy bazowej [13].

Materiały 1 – 5 wykonano samodzielnie w warsztacie zakładu produkcji łodzi Galeon w Straszynie, a Materiały 6 w laboratorium Katedry Inżynierii Materiałowej Politechniki Gdańskiej.

## 5.2. Badania degradacji materiałów zanurzonych w wodzie

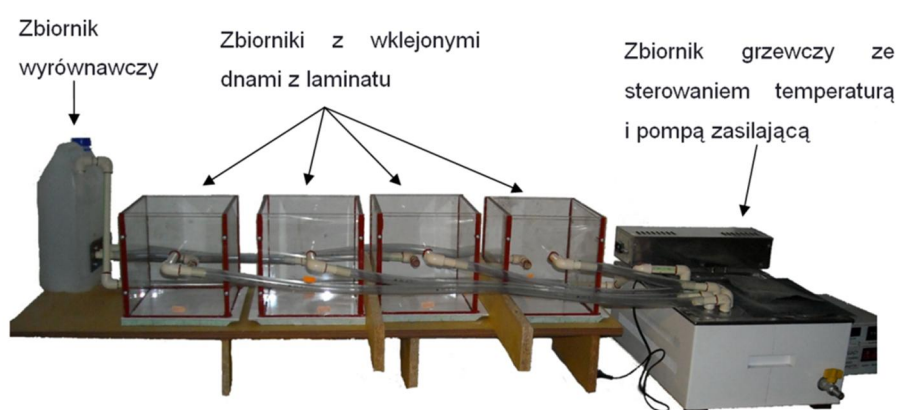
Projekt i budowa stanowiska badawczego

Badania laminatów pod kątem degradacji przy zanurzeniu w wodzie przeprowadzane są najczęściej na próbkach z krawędziami pomalowanymi żywicą w celu ich zabezpieczenia przed szybkim wnikaniem wody od strony przekroju poprzecznego laminatu, gdzie są odsłonięte włókna. Jednak w przypadku złożonych systemów stosowanych na jednostki pływające z laminatów z warstwami ochronnymi metoda ta niesie za sobą niebezpieczeństwo dużych błędów wynikających z rozbieżności panujących warunków w stosunku do rzeczywistych w jakich pracują te materiały. Korzystniejsze jest poddanie ekspozycji jedynie jednej strony próbki - żelkotu. W tym celu skonstruowano specjalne stanowisko badawcze, w którym próbki laminatów miały kontakt z wodą w sposób najbardziej zbliżony do warunków występujących podczas użytkowania ich w kadłubach jednostek pływających. Aby to zapewnić zostały utworzone zbiorniki z PMMA, w których dno wklejono próbki płytowe z laminatu (Rys. 30).



Rys. 30. Wizualizacja zbiornika z wklejonym dnem z badanego laminatu (a), schemat zasilania stanowiska (b)

W ściankach wyfrezowane zostały rowki i nawiercone otwory w celu uszczelnienia silikonem i skręcenia ścianek ze sobą. Dno z płyty laminatu badanego wklejano silikonem w taki sposób, że laminat wystawał poza ścianki z PMMA – zapewniło to szczelność zbiorników podczas pracy oraz łatwość wymontowania laminatu po starzeniu. Zbiorniki były zasilane pośrednio pompką akwarystyczną ze zbiornika grzewczego poprzez jeden wspólny zbiornik wyrównawczy. Sposób zasilania powodował ciągłą cyrkulację i mieszanie wody, co w bardzo dobry sposób odwzorowywało warunki pracy laminatowego kadłuba. Wklejony laminat został poddany działaniu wody. Osuszanie zbiorników umożliwiało obserwację i rejestrację wyglądu powierzchni laminatu w trakcie badania. Wykonywano badania określające stopień degradacji poprzez zliczanie pęcherzy na powierzchni laminatu oraz przez zmianę połysku i koloru żelkotu po zakończeniu ekspozycji.

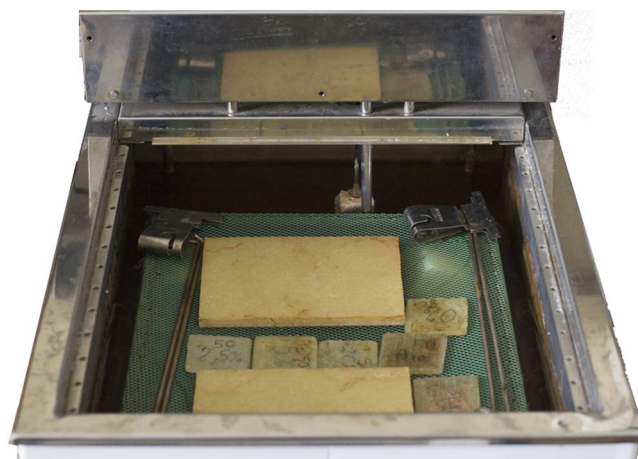


**Rys. 31. Stanowisko „akwaria” do badania laminatów w środowisku wody**

Zbudowano cztery zbiorniki o identycznych wymiarach zasilane równoległe z jednego źródła (Rys. 31) co dawało możliwości ekspozycji czterech płyt (próbek materiałów) w jednakowych warunkach. Zbiorniki zasilane były z jednego zbiornika wyrównawczego, do którego za pomocą pompy doprowadzano wodę destylowaną podgrzaną do 50°C.

W trakcie badań okazało się, że stanowisko to nie wytrzymało pracy z wodą o podwyższonej temperaturze (były przecieki), stąd wykorzystano je jedynie do niektórych badań w temperaturze 20°C.

Do badań w wyższych temperaturach oraz do badań chłonności wody skonstruowano drugie stanowisko tzw. „sitowe”, w którym w zbiorniku ze stali nierdzewnej z regulowanym systemem grzałek pływa ramka z rozpiętą na niej siatką i przyczepionymi pływakami (Rys. 32). W celu zapewnienia styku z wodą jedynie powierzchni żelkotu po ułożeniu na siatce próbek z krawędziami pomalowanymi żywicą w celu zabezpieczenia przed wnikaniem wody od strony odsłoniętych włókien (dla zrównoważenia siły wyporu) dociążano ramkę elementami ze stali nierdzewnej.



**Rys. 32. Stanowisko „sitowe” do starzenia laminatów**

W celu określenia kinetyki pochłaniania wody (patrz rozdział 2) próbki zanurzone w wodzie wyjmowano okresowo i ważono przy pomocy wagi RadWag WPA 180/C/1 (tylko w metodzie „sitowej”), a następnie wykreślano wykresy chłonności wody: przyrost masy w funkcji czasu, jednocześnie dokonywano rejestracji stanu powierzchni pod kątem zmiany koloru oraz ilości i wielkości tworzących się pęcherzyków. Z wybranych próbek wykonywano zgięcia na przekrojach w celu oceny wewnętrznej degradacji struktury materiału.

#### Badania zmiany połysku

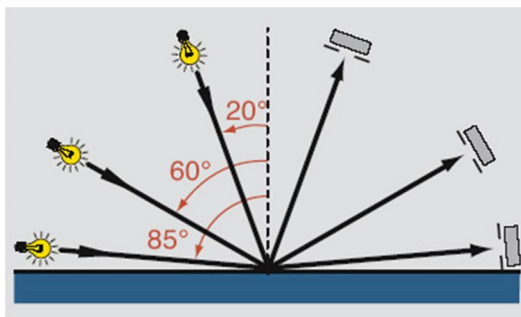
Pomiar połysku powierzchni żelkotu przeprowadzony został zgodnie z normą ISO 2813 przy użyciu glosymetru trójkąowego z kalibracją automatyczną 833 - 20° 60° 85° ETB-0833. Zasada pomiaru dla glosymetru trójkąowego to wysyłanie przez źródło światła promienia świetlnego o określonej mocy pod odpowiednim kątem i rejestrowanie ilości światła odbitego od powierzchni badanej przez rejestrator ustawiony pod tym samym kątem. Rys. 33 przedstawia ideę pomiaru glosymetrem trójkąowym. Zastosowanie odpowiednich kątów padania światła przedstawiono w Tabela 6.

Parametry urządzenia: Zakres pomiaru 0-200 GU, Stabilność pomiaru  $< \pm 0.4$  GU/30 min, Błąd odczytu  $< \pm 1.2$  GU.

**Tabela 6. Zastosowanie kątów pomiaru glosymetru [103]**

Kąt pomiaru	zastosowanie
20°	Wysoki połysk powierzchni tworzyw sztucznych, wykończeń powierzchni samochodowych i urządzeń
60°	Wszystkie zakresy dla lakieru i połysku tworzyw sztucznych
85°	Niski połysk farb matowych i płaskich powłok maskujących





Rys. 33. Idea pomiaru połysku Glosymetrem ETB-0833 [104]

### 5.3. Metodyka badań morfologii materiałów

#### Badania makro i mikroskopowe

W celu zbadania mikrostruktury materiałów w stanie wyjściowym i pod wpływem procesów degradacji przygotowano zgłady na przekrojach próbek szlifując ich powierzchnię na papierach ściernych o coraz mniejszej gradacji zaczynając od 100 ziarn/cm<sup>2</sup> aż do 2500 ziarn/cm<sup>2</sup>, a następnie polerowano z wykorzystaniem zawiesiny proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o wielkości ziarna 3 μm.

Badania makroskopowe sprowadzały się do obserwacji procesów pęcherzykowania oraz zmiany koloru. Wykorzystano do tego celu aparat Nikon d90 i d7000 z obiektywem do makrofotografii Tamron AF90 mm SP F/2.8 Di Makro zapewniającym odwzorowanie 1:1 oraz Tamron 17-50 mm f/2.8 XR Di II LD Aspherical (IF). Jako oświetlenie używane były lampy błyskowe Marumi DRF14N TTL Macro Ring Flash, Nikon Speedlight SB-900 i SB-28.

Obserwacje mikrostruktury próbek z laminatów prowadzono za pomocą mikroskopu świetlnego Leica-Reichert, stereoskopowego MBS-10 przy użyciu doświetlacza typu „gęsia szyja” Cold Light L-150A oraz skaningowego mikroskopu elektronowego Philips XL 30 ESEM (Environmental Scanning Elektron Microscope) w Katedrze Inżynierii Materiałowej i Spajania, przy powiększeniach od 100 do 10000x.

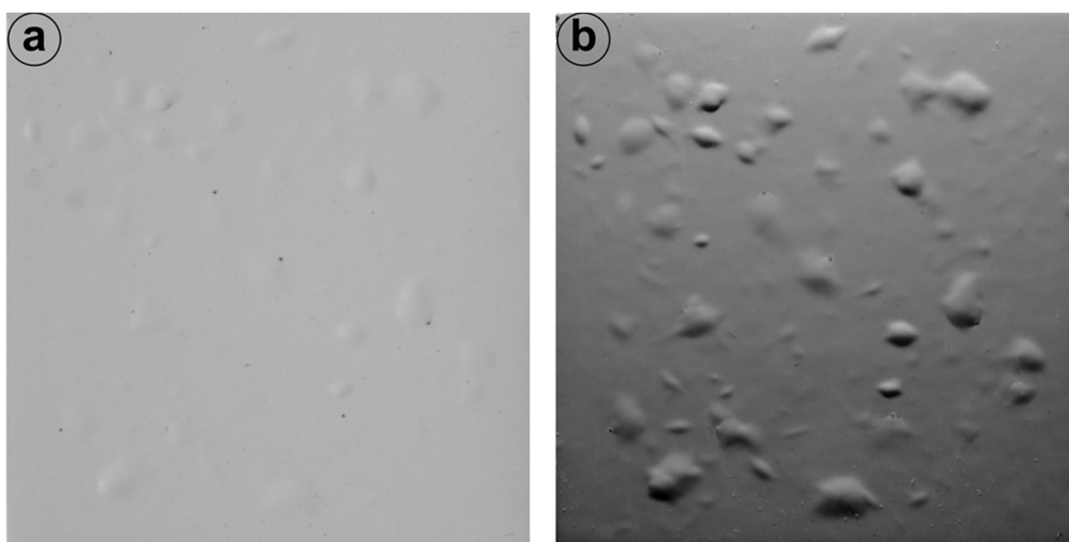
#### Rejestracja pęcherzyków i pomiar powierzchni zajętej przez pęcherzyki

Pierwszym etapem badania było uzyskanie kontrastowego obrazu pęcherzyków możliwego do dalszej analizy ilościowej. W tym celu zaprojektowano system rejestracji i oświetlenia (Rys. 34). Metoda polegała na oświetleniu próbki źródłem światła równoległym do powierzchni badanej. W tym celu umieszczono lampę błyskową prostopadle do osi obiektywu na wysokości powierzchni próbki, co pozwoliło uwydatnić pęcherzyki na powierzchni żelkotu. Lampa błyskowa wyzwalana była zdalnie, a parametry ekspozycji aparatu oraz mocy i długości błysku lampy ustawiane były w trybie manualnym.



**Rys. 34. Schemat ideowy systemu rejestracji pęcherzyków na powierzchni laminatu.**

Działanie systemu w stosunku do standardowego oświetlenia przedstawiono na Rys. 35. Dalsza obróbka obrazów w programie Photoshop polegała na zwiększeniu kontrastu tonalnego i wyrównaniu nierównomierności oświetlenia.



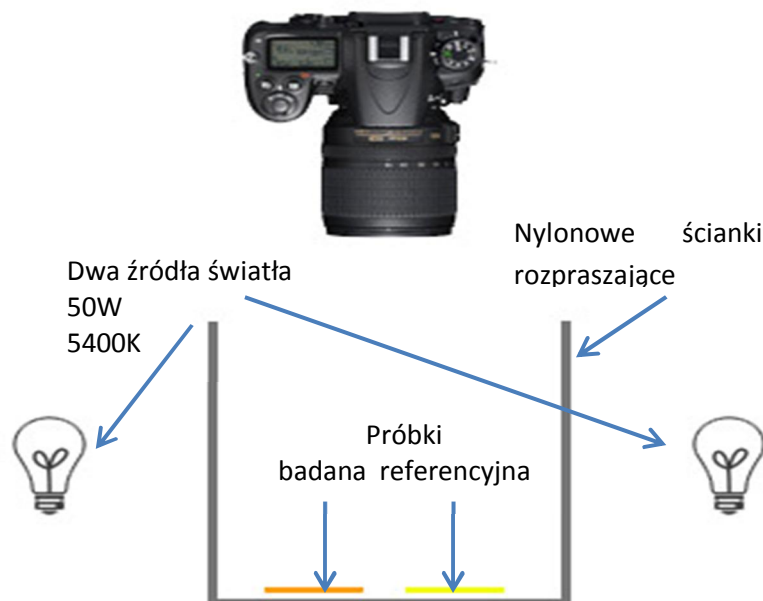
**Rys. 35. Fotografia próbki przy użyciu: a) standardowego oświetlenia, b) przy użyciu specjalnej metody oświetlenia.**

Krawędzie obrazów próbek zostały przycięte aby wyeliminować z obliczeń pęcherze powstałe z powodu sorpcji wody przez zabezpieczone krawędzie. Następnie zaznaczono pęcherzyki, dokonano binaryzacji obrazu i obliczono udział procentowy powierzchni pęcherzyków w stosunku do powierzchni pomiarowej.

#### Pomiary różnicy koloru

Ważną informacją o degradacji powłoki ochronnej (i estetycznej) kadłuba stanowi ocena zmiany jej koloru w trakcie eksploatacji. W praktyce służy do tego specjalistyczne, drogie urządze-

nie. W przypadku tej pracy ocenę degradacji koloru udało się przeprowadzić dzięki zaprojektowaniu systemu rejestracji barwy i analizie zarejestrowanych obrazów, następnie za pomocą samodzielnie napisanego programu komputerowego obliczenie różnicy koloru. Na Rys. 36 przedstawiono schemat ideowy systemu rejestracji obrazów do analizy barwy żelkodu.

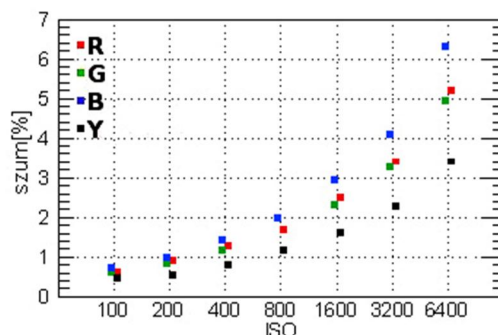


**Rys. 36. Schemat ideowy systemu rejestracji barwy żelkodu.**

W celu zminimalizowania wpływu oświetlenia na odczyt rejestrowanego koloru zastosowano dwa stałe źródła światła – reflektory halogenowe 50W o temperaturze barwowej 5400K, które oświetlały badaną próbkę. Źródło światła zostało dobrane wg temperatury barwowej zbliżonej do temperatury barwowej słońca. Pomiar barwy przy różnych rodzajach światła może powodować różnice w stosunku do barwy widzianej w naturalnych warunkach. Położenie i odległość od źródeł światła miały wpływ na odczyt barwy w różnych punktach jednobarwnej płytki wzorcowej. Zastosowanie systemu do fotografii bezcieniowej (namiot nylonowy) rozpraszającego światło doprowadzane z dwóch źródeł, wyeliminowało to zjawisko. W przypadku pomiaru różnicy koloru zastosowano próbkę referencyjną, która była rejestrowana przy każdym pomiarze wraz z próbką badaną. Wyeliminowało to ewentualne różnice wynikające z balansu bieli na poszczególnych rejestrowanych obrazach i pozwoliło mierzyć różnicę koloru w funkcji czasu ekspozycji. Jako rejestrator została dobrana lustrzanka cyfrowa z możliwością zapisu obrazów nieprzetworzonych RAW w zakresie 12 lub 14 bitowym – Nikon D7000. Dobrano jasny obiektyw Tamron 17-50 mm ze stałym (w całym zakresie ogniskowych) otworze przysłony f/2.8. Do doboru parametrów rejestracji wykorzystano testy obiektywu i body przeprowadzonych przez portal internetowy zajmujący się testowaniem sprzętu optycznego [105].

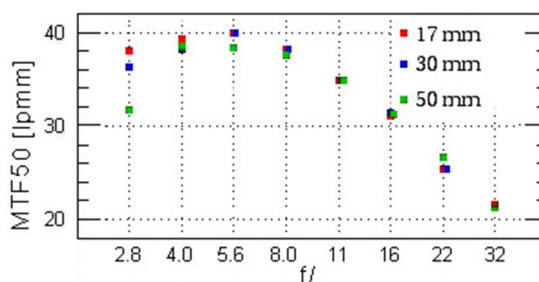
Na podstawie wykresu (Rys. 37) określono przedział użytecznej czułości ISO do pomiaru różnicy koloru na poziomie ISO100 - ISO200, co gwarantuje szum cyfrowy poniżej 1% - dzięki czemu do minimum zmniejszono prawdopodobieństwo błędnej rejestracji koloru (zniekształcenie uśrednionego koloru przez dodanie kolorowych punktów) analizowanej próbki. W przypadku

wysokich czułości np. ISO 3200 szum na kanale niebieskim może sięgać około 5%, co oznacza że obrazy rejestrowane po uśrednieniu pomiaru z powierzchni będą miały więcej odcienia niebieskiego niż w rzeczywistości.



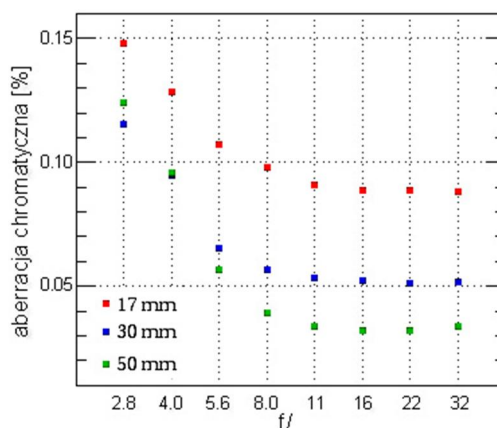
Rys. 37. Poziom szumu wg kanałów RGB dla różnej czułości ISO Nikon D7000 [105]

Na podstawie wykresu (Rys. 38) określono, że najlepszą rozdzielczość obrazu uzyskać można dla wartości przysłony z zakresu  $f/4.0 - f/8.0$  dla wszystkich zakresów ogniskowych.



Rys. 38. Rozdzielczość obrazu przy różnym otwarciu przysłony dla ogniskowych 17mm, 30mm i 50mm - obiektyw Tamron 17-50mm f/2.8 [105]

Na odczyt koloru wpływać może też aberracja chromatyczna, która powodować może pojawienie się kolorowej obwódki wokół kontrastowych krawędzi. Na podstawie Rys. 39 można określić, że dla zakresu przysłony  $f/5.6 - f/32$  i ogniskowych 30 mm – 50 mm zjawisko to jest pomijalnie niskie.



Rys. 39. Aberracja chromatyczna przy różnym otwarciu przysłony dla ogniskowych 17mm, 30mm i 50mm - obiektyw Tamron 17-50mm f/2.8 [105]

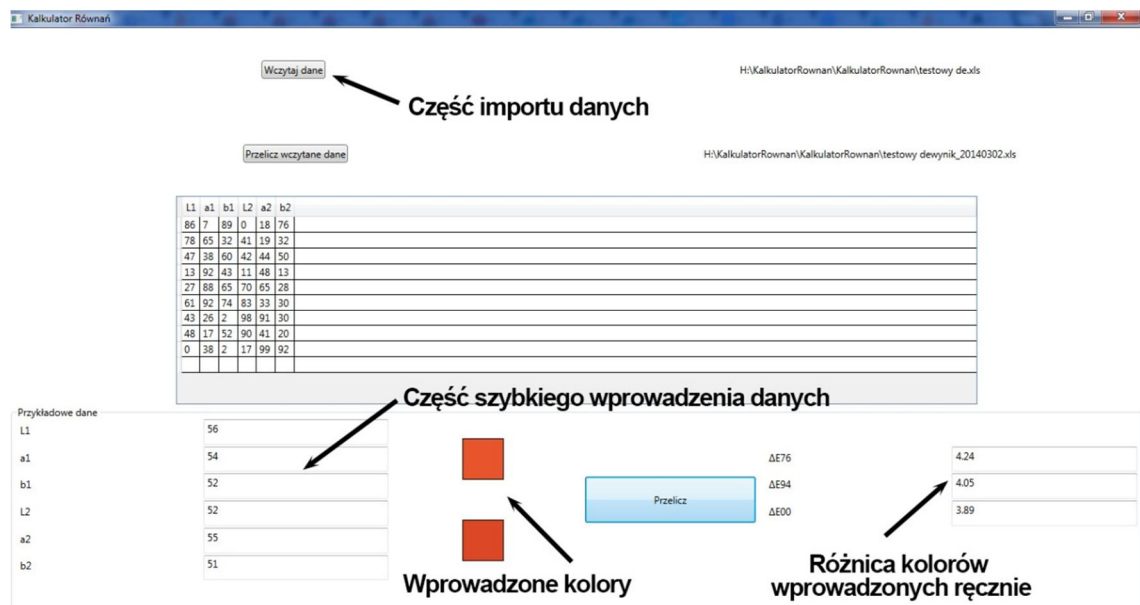
Fałszywy odczyt koloru powodować również będzie winietowanie obrazu, którego przyciemnienie w rogach zarejestrowanego obrazu przedstawione zostało w Tabeli 7. Przy odczycie koloru składowa „L” będzie miała niższą wartość niż w rzeczywistości, co może w znaczący sposób zwiększać  $\Delta E$ .

**Tabela 7. Winietowanie przy różnym otwarciu przysłony dla ogniskowych 17mm, 30mm i 50mm - obiektyw Tamron 17-50mm f/2.8 [105]**

	f/2.8	f/4	f/5.6	f/11
17mm	38%	22%	18%	10%
30mm	22%	14%	niezauważalne	niezauważalne
50mm	30%	14%	8%	niezauważalne

Na podstawie powyższych rozważań dobrano parametry, przy których dokonywano pomiarów dla danego zestawu rejestrującego: ogniskowa 30 mm, przysłona f/5.6 i czułość ISO 200.

Do pomiaru użyto programu Photoshop który ma możliwość otwierania nieskompresowanych obrazów w formacie RAW (NEF – odpowiednik dla marki NIKON). Plik wejściowy nie był obrabiany, balans bieli ustawiony „as shot” – żadne zmiany nie są wprowadzane przez program w celu poprawy balansu bieli, co zapobiega różnicom w odczycie poszczególnych obrazów. Aby ułatwić pomiar na obraz nakładany jest filtr gausowski, który poprzez rozmycie uśrednia kolor pikseli znajdujących się w bliskim sąsiedztwie. Następnie narzędziem pipeta odczytany został kolor i jego składowe w przestrzeni barwowej Lab, zapisane w arkuszu kalkulacyjnym Excel. W celu wyliczenia różnicy kolorów został napisany w języku programowania C# program „Różnica Kolorów”, którego okno przedstawiono na Rys. 40. Program pobiera dane z arkusza kalkulacyjnego Excel i zwraca różnicę kolorów obliczoną wg. trzech metod  $DE_{76}$ ,  $DE_{94}$  oraz  $DE_{2000}$  do pliku Excel umożliwiając dalszą szybką analizę. Program posiada też widoczną w dolnej części okna możliwość szybkiego wprowadzenia danych koloru i obliczenia różnicy kolorów z poziomu użytkownika. Kody źródłowe programu znajdują się w Załączniku 2.

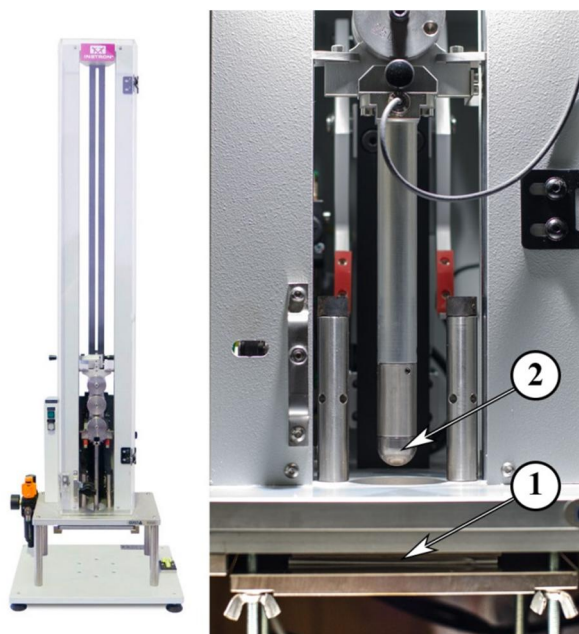


Rys. 40. Okno programu „Kalkulator Równań”

#### 5.4. Charakterystyka nanokompozytów o zróżnicowanym składzie

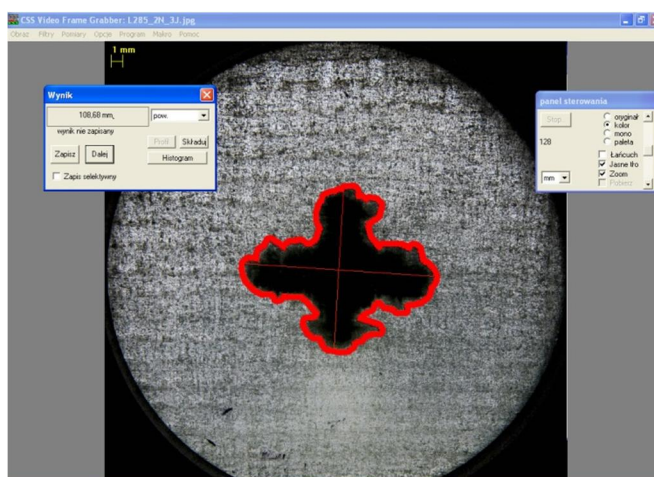
Własności mechaniczne badano jedynie dla Materiałów 6 z osnową modyfikowaną zróżnicowaną ilością nanocząstek. Przeprowadzono próby: trójpunktowego zginania (zgodnie z normą: PN-EN ISO 14125:2001/A1:2011), ścinania międzywarstwowego (zgodnie z normą: PN-EN ISO 14130:2001) na maszynie wytrzymałościowej Instron 1112 oraz próby udarowe metodą spadającej masy. Odształcenie mierzone było czujnikiem Peltron PSz 10 oraz PSz 20, pomiar siły czujnikiem Hottinger 50kN oraz głowicą Instron 2511-312 .

Do pomiaru odporności udarowej wykorzystano młot spadowy Instron CEAST 9310 współpracujący z oprogramowaniem komputerowym umożliwiającym wykreślanie i zapis zarejestrowanych przebiegów. Instron CEAST 9310 wyposażony został w oprzyrządowany bijak o końcówce sferycznej o promieniu 20 mm („2” na Rys. 41) podłączony do rejestratora DAS 64 K-SC oraz chwyt przeciw odbiciowy, który przeciwdziała ponownemu uderzeniu próbki po odbiciu sprężystym. Próbki o wymiarach 100x100 mm mocowane były w skręcanym uchwycie („1” na Rys. 41).



**Rys. 41. Młot spadowy Instron CEAST 9130 (po lewej), bijak przed uderzeniem w próbkę (po prawej)**

Podczas próby oprócz charakterystyk dynamicznych siła-czas rejestrowano pole zniszczeń metodą podświetlenia do której zastosowano aparat fotograficzny Nikon D7000 z obiektywem Tamron 17-50 mm f/2.8 XR Di II LD Aspherical (IF), do podświetlenia zamocowanych w uchwycie próbek zastosowano lampę SB-900 w trybie zdalnego wyzwalania. Zarejestrowane obrazy poddano obróbce w programie Photoshop® w celu uwydatnienia pola zniszczeń, następnie importowano do programu Multiscan®, w którym za pomocą analizy obrazu mierzono pole zniszczeń. Przykładowy pomiar pola zniszczeń przedstawiono na Rys. 42.



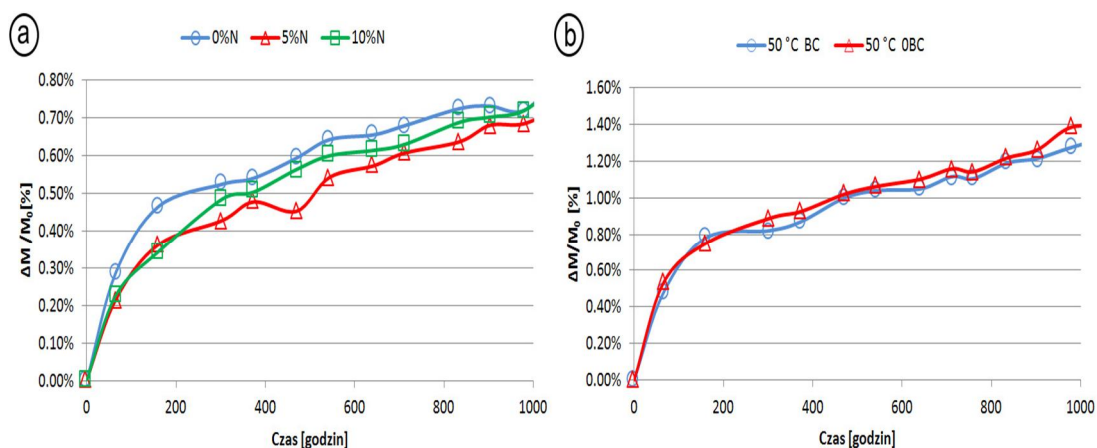
**Rys. 42. Zdjęcie podświetlonego laminatu po uderzeniu zaimportowane do programu Multiscan® z zaznaczonym polem zniszczeń.**



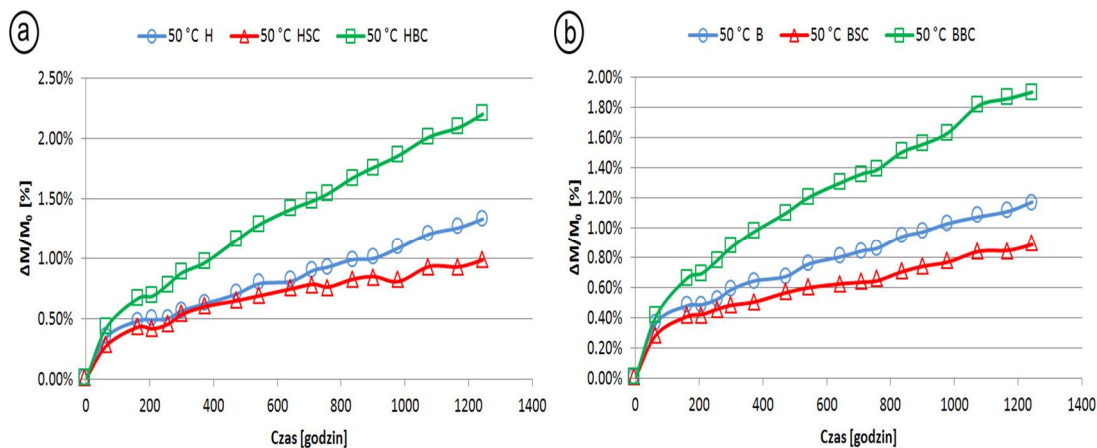
## 6. WYNIKI BADAŃ

### Wyniki badań chłonności wody

Na Rys. 43a przedstawiono charakterystykę chłonności wody Materiałów 1 z nano żelkodem w temperaturze 50°C. Z wykresu wynika, że nanocząstki w nieznacznym stopniu obniżyły chłonność wody w materiałach 1, przy czym dla 5% nanocząstek spadek ten był najwyższy, o około 7% w stosunku do niemodyfikowanego żelkotu. Rys. 43b, Rys. 44a, b ilustrują chłonność wody odpowiednio dla Materiałów 2, 3, 4. Ze względu na zastosowanie innych systemów żywic nie można tych wyników porównywać ze sobą. Widać jednak, że obecność warstwy zaporowej w Materiale 2 nie miała żadnego wpływu na chłonność wody, a w Materiale 3 przeciwnie – jej obecność znacząco podniosła, o 120%, ilość zaabsorbowanej wody po 1200 godzinach ekspozycji w stosunku do próbek bez tej warstwy. Podobnie dla Materiałów 4, dla których po 1200 godzinach ekspozycji ilość zaabsorbowanej wody wzrosła o 110%.



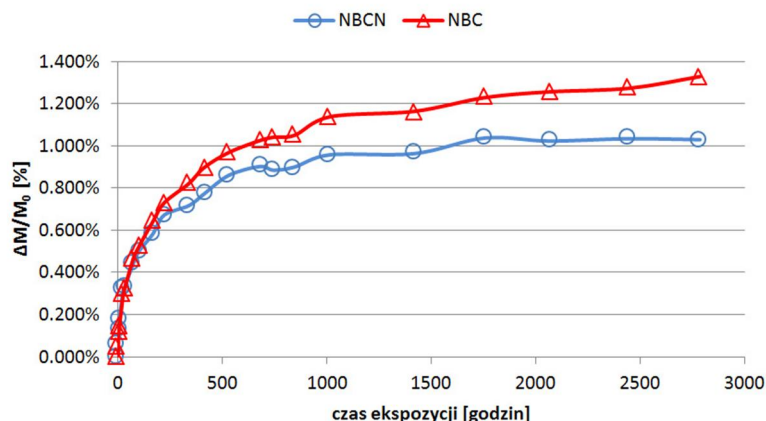
Rys. 43. Chłonność wody w temperaturze 50°C a) Materiałów 1 (0%N, 5%N i 10%N), b) Materiałów 2 (0BC i BC) (maksymalny błąd dla a – 8%, b – 6.5%)



Rys. 44. Chłonność wody w temperaturze 50°C a) Materiałów 3 (H, HSC i HBC), b) Materiałów 4 (B, BSC i BBC) (maksymalny błąd dla a – 7.5%, b – 6%)



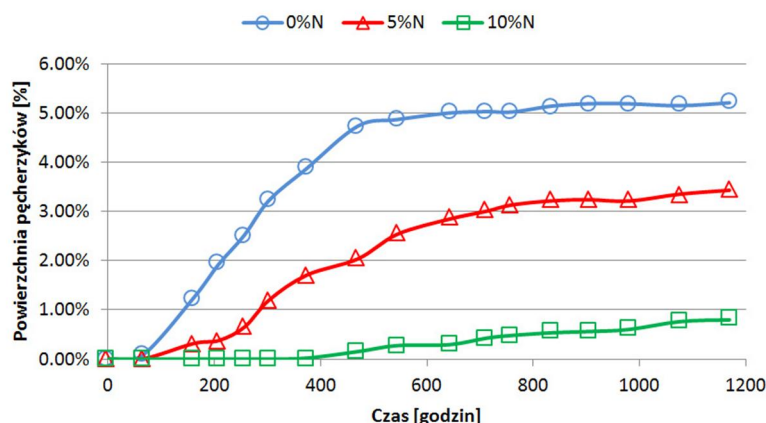
Natomiast połączenie warstwy powłokowej modyfikowanej 10% nanocząstek z obecnością warstwy zaporowej (barrier coat) w Materiale 5 (NBCN) dało wyraźne obniżenie chłonności wody w temperaturze 50°C (Rys. 45) w stosunku do próbek niemodyfikowanych NBC. Po badaniu przez 2500h w wodzie różnica wyniosła 22%.



**Rys. 45. Chłonność wody w temperaturze 50°C Materiałów 5 (NBC i NBCN) – własny projekt (maksymalny błąd 7%)**

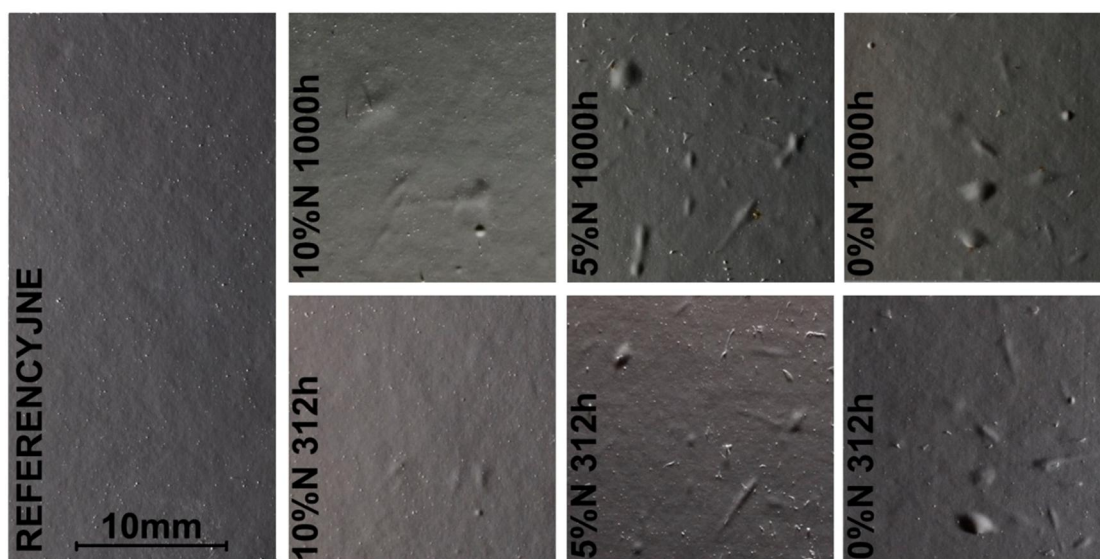
#### Wyniki pęcherzykowania

Na Rys. 46 wykreślono udział powierzchni zajętej przez pęcherzyki w stosunku do powierzchni próbki dla materiałów 1 – laminatów z żelkodem modyfikowanym nanocząstkami SiO<sub>2</sub>. Z wykresu wynika, że wraz ze wzrostem ilości nanocząstek zwiększa się odporność na pęcherzykowanie żelkotu. Inkubacja pęcherzyków w przypadku czystego żelkotu wyniosła 65 godzin, poprzez dodanie 5% nanocząstek okres ten wydłużył się do 161 godzin. W przypadku dodatku w ilości 10% czas inkubacji pierwszych pęcherzyków wyniósł 374 godzin. Kąty nachylenia poszczególnych krzywych odpowiadających różnej zawartości nanocząstek świadczą o różnej szybkości zwiększania się udziału powierzchni pęcherzyków.



**Rys. 46. Pęcherzykowanie powierzchni żelkotu w zależności od ilości nanocząstek w funkcji czasu ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C (materiały 1) (maksymalny błąd 8.5%)**

Na Rys. 47 przedstawiono obrazy powierzchni próbek 0% N, 5% N oraz 10% N w trakcie ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C. Zdjęcia przedstawiają ten sam fragment powierzchni po 312 i 1000 godzinach ekspozycji.



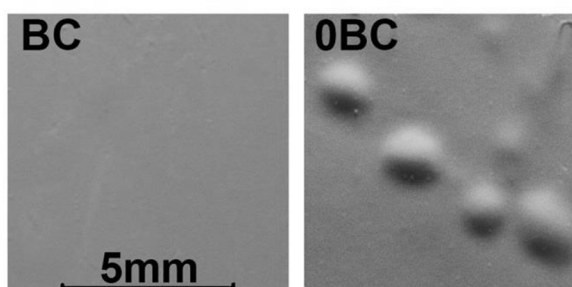
*Rys. 47. Powierzchnia żelkotu z 0%, 5% i 10% nanocząstek po 312 i 1000 godzinach ekspozycji w wodzie o temperaturze 50 °C (materiały 1)*

Dla porównania w Tabela 8 przedstawiono czas inkubacji pęcherzyków na powierzchni żelkotu dla próbek z Materiałów 2 (BC i 0BC) dla temperatur ekspozycji 23°C i 50°C. Przy temperaturze 23°C inkubacja pęcherzyków dla próbek wyniosła 150 dni, natomiast próbka BC przez okres 3 lat ekspozycji nie wykazała zmian powierzchniowych.

*Tabela 8. Czas inkubacji pęcherzyków podczas ekspozycji w wodzie (materiały 2)*

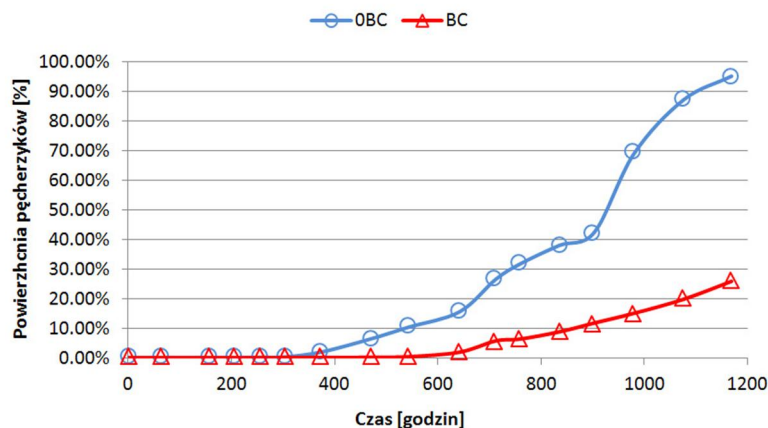
Inkubacja pęcherzyków [dni]	50 °C		23 °C	
	0BC	BC	0BC	BC
	10	13	150	-

Obraz powierzchni próbek po czasie 3 lat ekspozycji w wodzie o temperaturze 23°C przedstawiono na Rys. 48.



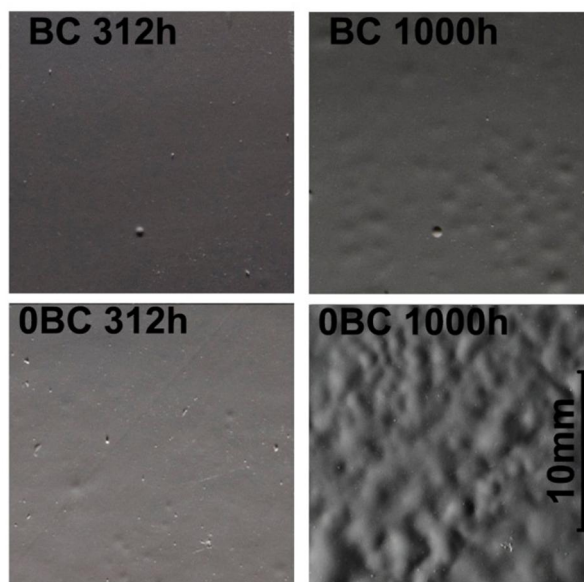
*Rys. 48. Powierzchnia żelkotu dla laminatów z żelkotem 0BC oraz z żelkotem i warstwą zaporową BC po 3 latach ekspozycji w wodzie w temperaturze 23°C (materiały 2)*

Przebieg procesu pęcherzykowania powierzchni żelkotu Materiałów 2: laminatu z żelkotem OBC oraz żelkotem i dodatkową warstwą zaporową BC przedstawiono na Rys. 49. Z wykresu wynika, że wprowadzenie warstwy zaporowej nie tylko wydłużyło czas inkubacji pęcherzyków ale i około trzykrotnie zmniejszyło pole objęte pęcherzykami dla 1000 godzin ekspozycji.



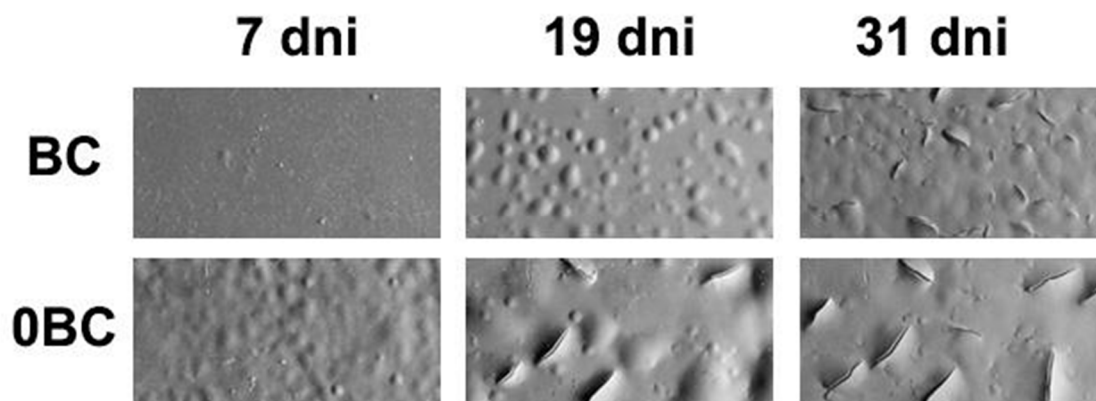
**Rys. 49. Pęcherzykowanie powierzchni żelkotu „materiały 2” w zależności od obecności warstwy zaporowej w funkcji czasu ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C (materiały 2) (maksymalny błąd 8.5%)**

Na Rys. 50 zilustrowano stan powierzchni próbek Materiałów 2 - OBC oraz BC w trakcie ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C. Zdjęcia przedstawiają ten sam fragment powierzchni po 312 i 1000 godzinach ekspozycji.



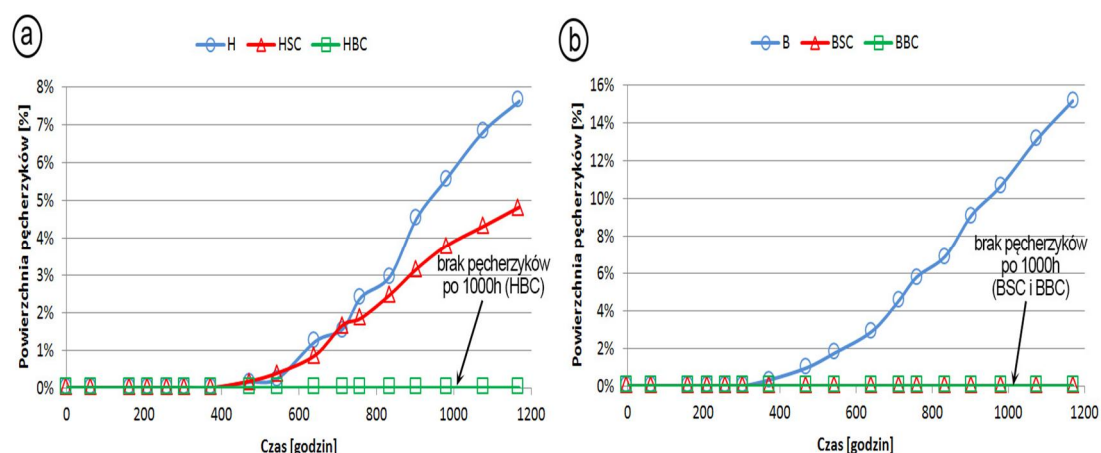
**Rys. 50. Powierzchnia próbek „materiały 2” po 312 i 1000 godzinach ekspozycji w wodzie w temperaturze 50 °C (materiały 2)**

Wyniki przyspieszonych badań porównawczych pęcherzykowania w 70°C zilustrowano na Rys. 51. Widać znaczne opóźnienie procesu pęcherzykowania dzięki obecności warstwy zaporowej.



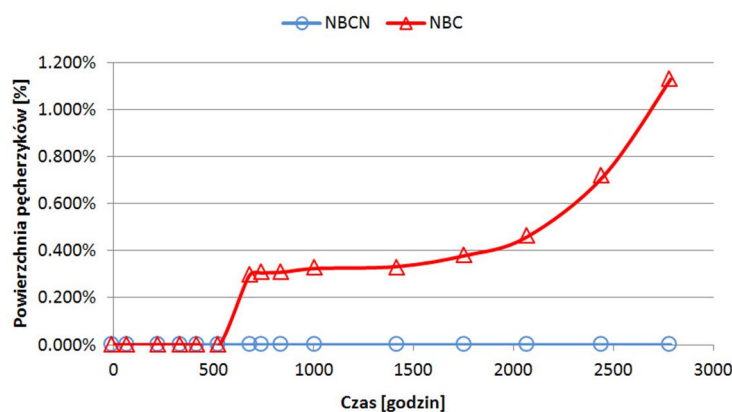
Rys. 51. Powierzchnia żelkotu „materiały 2” BC i 0BC po 7, 19 i 31 dniach ekspozycji w wodzie o temperaturze 70°C (materiały 2)

Wynik ten został potwierdzony dla Materiałów 3 o innej budowie: laminatów z żelkotem H, z żelkotem i warstwą skincoat HSC oraz żelkotem i warstwą zaporową HBC. Z wykresu na Rys. 52a wynika, że warstwa zaporowa (HBC) zabezpiecza najskuteczniej przed pęcherzykowaniem. Dodatkowa warstwa „skincoat” (HSC), również obniża szybkość pęcherzykowania w stosunku do laminatu z żelkotem bez dodatkowych warstw (laminat H). W przypadku standardowego testu 1000 godzin ekspozycji w 50°C jedynie warstwa zaporowa zabezpieczyła materiał przed inkubacją pęcherzyków. W przypadku Materiałów 4 z żelkotem firmy BÜFA (Rys. 52b) widać, że warstwa zaporowa (laminat BBC) i warstwa „skincoat” (laminat BSC) zabezpieczają przed pęchekowaniem lepiej niż sam żelkot bez dodatkowych warstw funkcyjnych (laminat H). W czasie standardowego testu 1000 godzin warstwa zaporowa i skincoat w równym stopniu zabezpieczyły materiał przed inkubacją pęcherzyków.



Rys. 52. Powierzchnia zajęta przez pęcherzyki w funkcji czasu ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C a) Materiałów 3 (H, HSC i HBC), b) Materiałów 4 (B, BSC i BBC) (maksymalny błąd dla a – 9%, b – 8%)

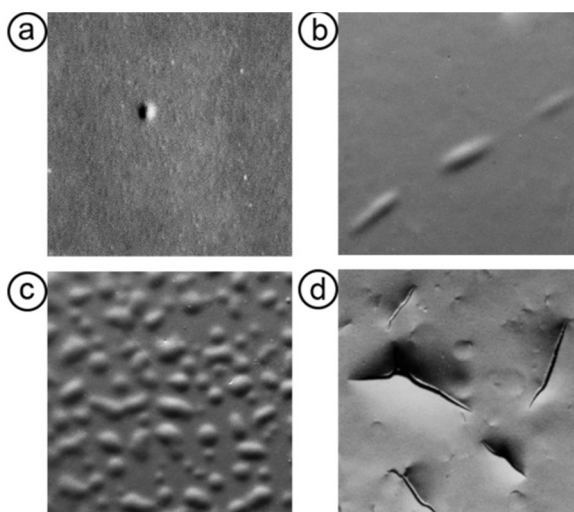
Przebieg pęcherzykowania materiałów 5 (własny projekt): laminatów z żelkotem izoftalowym i warstwą zaporową NBC oraz z żelkotem modyfikowanym nanocząstkami SiO<sub>2</sub> w ilości 10% wagowo i warstwą zaporową NBCN przedstawiono na Rys. 53. Z wykresu wynika, że połączenie dwóch efektów: modyfikacji żelkotu nanocząstkami i wprowadzenie warstwy zaporowej dało pozytywne wyniki i wydłużyło znacząco czas inkubacji pęcherzyków. W momencie ukończenia badań tzn. po 3000 godzin ekspozycji w wodzie w 50°C nie uzyskano pęcherzyków na powierzchni.



**Rys. 53.** Powierzchnia zajęta przez pęcherzyki w funkcji czasu ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C laminatów NBCN i NBC (materiały 5) – własny projekt (maksymalny błąd 9%)

#### Wyniki mikrostrukturalnych badań mechanizmów pęcherzykowania

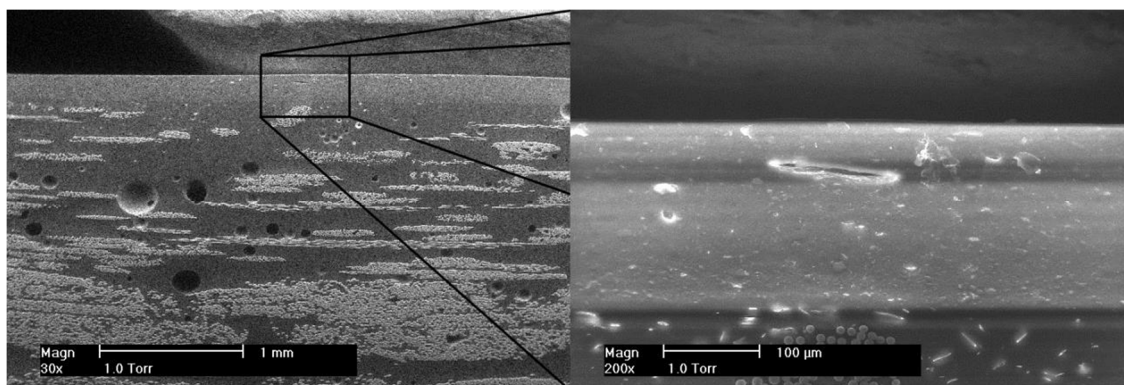
Badanie mikroskopowe przekrojów próbek robione w trakcie procesu pęcherzykowania umożliwiły ocenę typów zniszczeń odpowiadających danemu etapowi badań i danemu rodzajowi materiału. Na Rys. 54 zilustrowane zostały podstawowe typy pęcherzyków możliwych do zaobserwowania na powierzchni podczas ekspozycji w środowisku wodnym: pierwszy pęcherzyk, uwydatnienie wzoru włókien „inprint”, połączone pęcherzyki, pęknięcia pęcherzyków.



**Rys. 54.** Obrazy zniszczeń powierzchni żelkotu: a) pierwszy pęcherzyk, b) uwydatnienie wzoru włókien „inprint”, c) połączone pęcherzyki, d) pęknięcia pęcherzyków

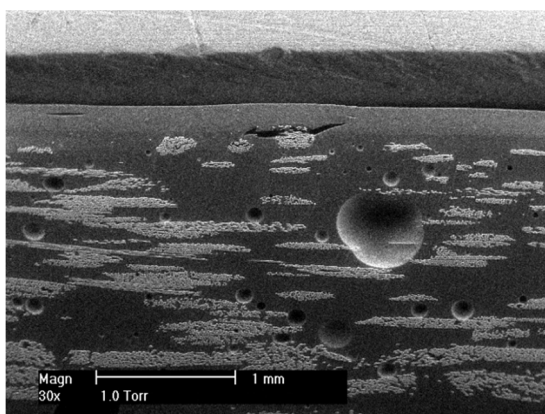


Na Rys. 55 przedstawiono początkowe stadium procesów degradacji dla materiałów 1 próbek 0%N poddanych ekspozycji w środowisku wodnym (Rys. 55). Pierwszemu pęcherzykowi na powierzchni (Rys. 54a) odpowiada pęknięcie żelkotu, które widoczne jest na Rys. 55.



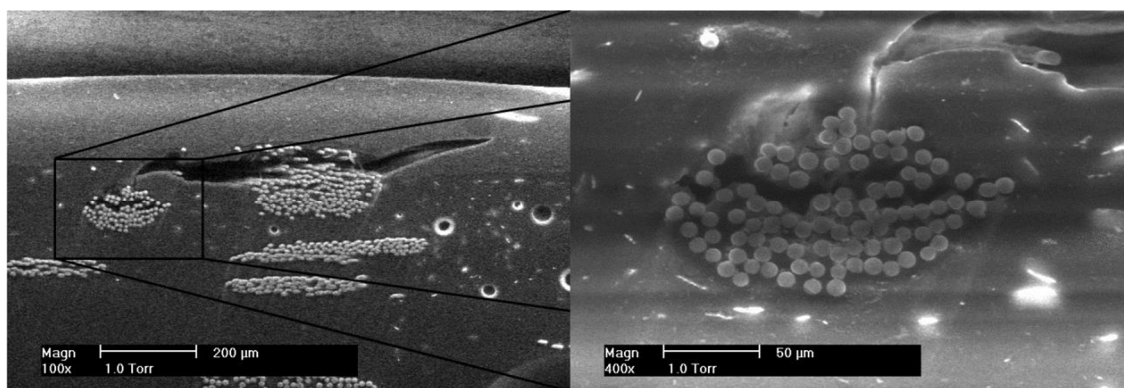
**Rys. 55. Pierwsze pęknięcia (pęcherzyki) żelkotu próbki 0%N „materiały 1”**

Pod wpływem dalszej ekspozycji na powierzchni pojawia się więcej pęcherzy, poza pęknięciami w warstwie żelkotu pojawiają się pęknięcia na granicy laminatu konstrukcyjnego i żelkotu widoczne na Rys. 56 oraz Rys. 57. To ostatnie zostało zapoczątkowane przez pęk włókien stykających się z warstwą żelkotu. Miejsce to odpowiada obrazowi uwydatnienia wzoru włókien na powierzchni żelkotu tzw. „inprint”, który został przedstawiony na Rys. 54b. Ciśnienie powstające przez zwiększającą się ilość wody w pęcherzyku wywiera naprężenia rozrywające, które są przyczyną powiększania się pęcherzy, co na przekrojach widoczne jest jako podłużne pęknięcia. Szybkość tych zjawisk spotęgowana jest obecnością skupisk włókien w pobliżu powiększającego się pęknięcia.



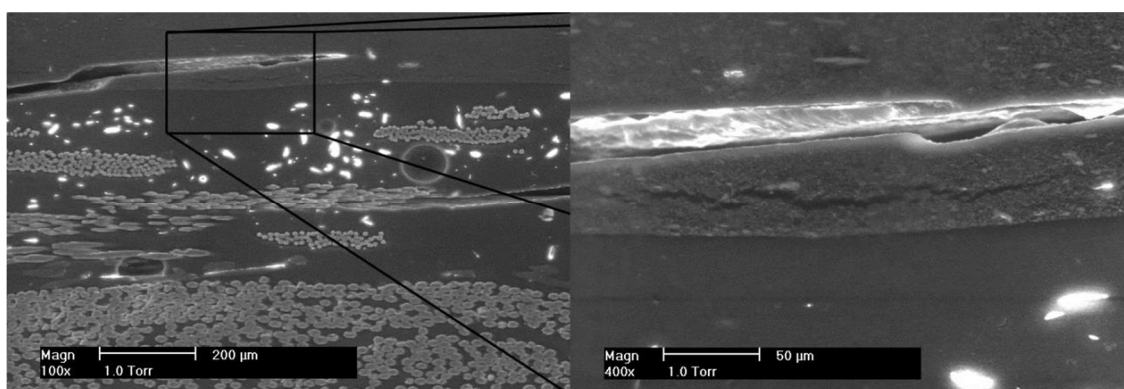
**Rys. 56. Rozwój inprintu w pęcherzyk na granicy żelkotu i laminatu konstrukcyjnego próbki 0%N „materiały 1”**

Widoczne na powiększonym fragmencie Rys. 57 pęknięcie napotkało na swojej drodze pęk włókien, co przyczyniło się do odchylenia drogi pęknięcia, oraz rozwój pęknięcia przez propagację elementarnych pęknięć międzyfazowych włókno/osnowa (debondingów) w pękach włókien próbki.



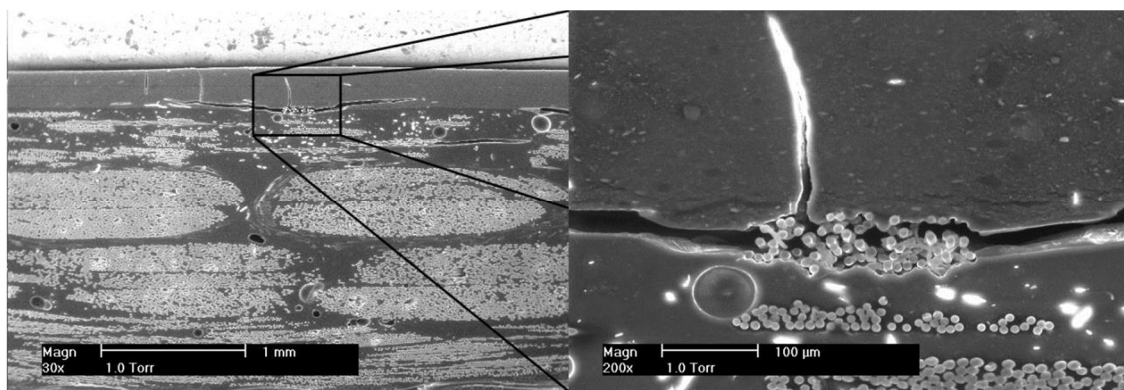
**Rys. 57. Rozwój pęknięcia przez propagację elementarnych pęknięć międzyfazowych włókno/osnowa (debondingów) w pękach włókien próbki 0%N „materiały 1”**

Dalsza ekspozycja w środowisku wodnym powoduje coraz większe ciśnienie wewnątrz pęcherzy, żelkot pod wpływem pochłaniania wody pęcznieje, co wywołuje wzrost naprężeń wewnątrz warstwy powłokowej. Prowadzi to do licznych niewielkich rozwarstwień żelkotu niewidocznych na powierzchni. Na Rys. 58 pokazano rozwarstwienia żelkotu poniżej istniejącego pęknięcia. W przypadku połączenia pęknięcia z mikro nieciągłościami żywicy żelkotowej obserwowano przyspieszony wzrost pęcherzy.



**Rys. 58. Mikro rozwarstwienia żelkotu próbki 0%N „materiały 1”**

Na Rys. 59 przedstawiono końcowy etap zniszczeń w żelkocie odpowiadający obrazom z Rys. 54d. Pęcherzyki na powierzchni pękają z powodu przekroczenia naprężeń w żelkocie nad pęcherzykiem. Następuje rozerwanie żelkotu, które podąża prostopadle do pęknięcia pierwotnego w kierunku powierzchni warstwy powłokowej. „Otwarte pęcherzyki” przyczyniają się do gwałtownej degradacji materiału poprzez odsłonięcie wrażliwego na wnikanie wody laminatu konstrukcyjnego.



**Rys. 59. Zaawansowane stadium degradacji mikrostruktury próbki 0%N „materiały 1”**

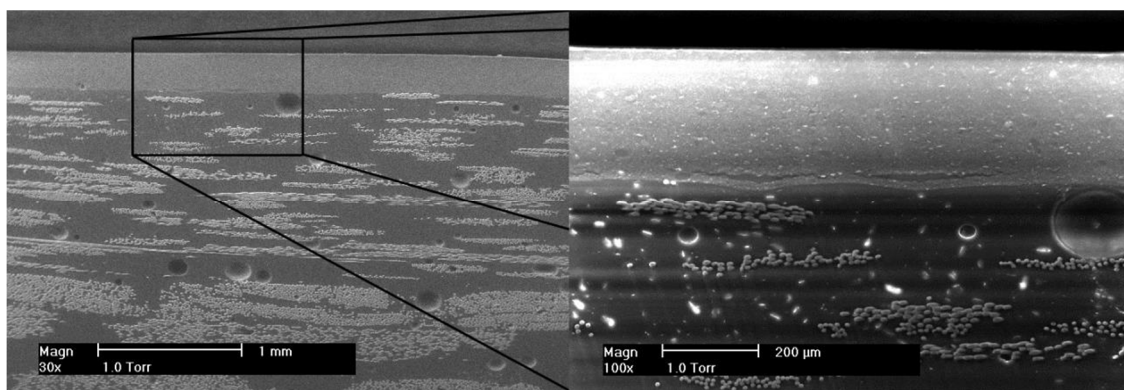
Obrazy mikrostruktury referencyjnych próbek materiałów 1 z nanocząstkami w żelkocie 5%N i 10%N są analogiczne do 0%N. Na Rys. 60 przedstawiono przełom przez warstwę żelkotu z dodatkiem 10% nanocząstek SiO<sub>2</sub>, nanocząstki widoczne są jako sieć drobnutkich cząstek w ciemnej osnowie (żywicy) na ciemnym tle żelkotu. Z obrazu wynika, że są one dobrze rozdypergowane w żywicy żelkotowej. Duże białe cząstki stanowią napełniacz standardowo dodawany do żelkotów.



**Rys. 60. Nanocząstki widoczne są jako sieć drobnutkich cząstek w ciemnej osnowie (żywicy) na ciemnym tle żelkotu 10%N „materiały 1”**

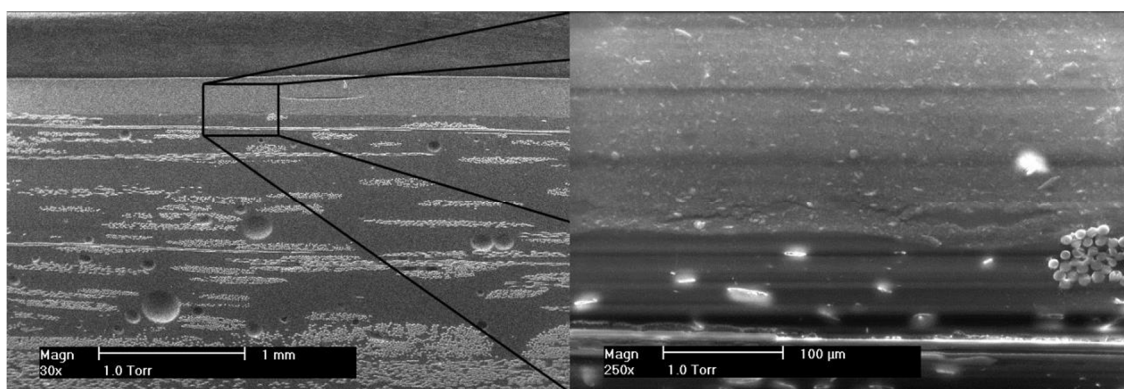
Na Rys. 61 przedstawiono początkowe stadium degradacji materiałów 1 modyfikowanych nanocząstkami (10%N). Na powierzchni żelkotu nie było widocznych pęcherzyków, jednak na przekrojach przy granicy z warstwami włókien zauważono mikrorozwarstwienia żelkotu. Zjawisko to może wyjaśniać opóźnienia w inkubacji pęcherzyków na powierzchni. Obecność nanocząstek najprawdopodobniej wpływała na bardziej równomierne rozłożenie wody w warstwie, co zapobiegało powstawaniu miejsc o wysokim stężeniu roztworów osmotycznych. Procesy pęknięcia żelkotu były jednak obecne, ale głębiej i potrzeba było długiego czasu, aby zjawiska te ujawniły się na powierzchni.





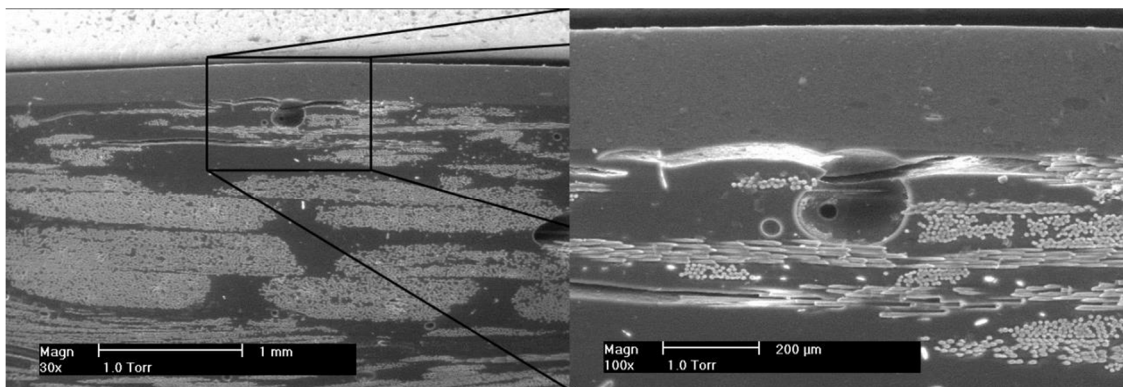
**Rys. 61. Mikropęknięcia w początkowym stadium degradacji mikrostruktury próbki 10%N „materiały 1”**

W kolejnym etapie degradacji przedstawionym na Rys. 62 pojawiają się pęknięcia w warstwie żelkotu (korespondujące z obrazem powierzchni przedstawionym na Rys. 54a,c), a mikropęknięcia powiększają swoją powierzchnię łącząc się w łańcuszki pęknięć.



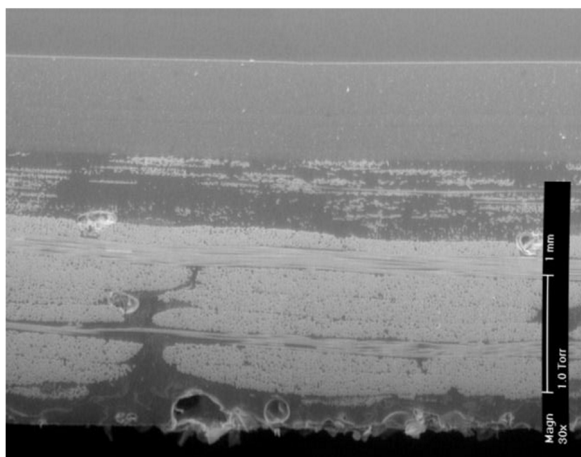
**Rys. 62. Pęknięcie i mikropęknięcia na przekroju próbki 10%N „materiały 1”**

Po pojawieniu się pęcherzyków na powierzchni kolejne etapy degradacji w materiałach z nanocząstkami są analogiczne do tych występujących w materiałach 1 bez nanocząstek 0%N. Z powodu kłopotów z uzyskaniem dobrej jakości obrazów na mikroskopie SEM trudno było prowadzić dalej analizę. Na Rys. 63 przedstawiono jak wady technologiczne wpływają na przyspieszenie rozprzestrzeniania się pęknięć w materiale. Widoczne pęknięcie na granicy pomiędzy żelkotem a laminatem konstrukcyjnym zainicjowane przez pęcherz i łączące się dalej z pęknięciem włókien.

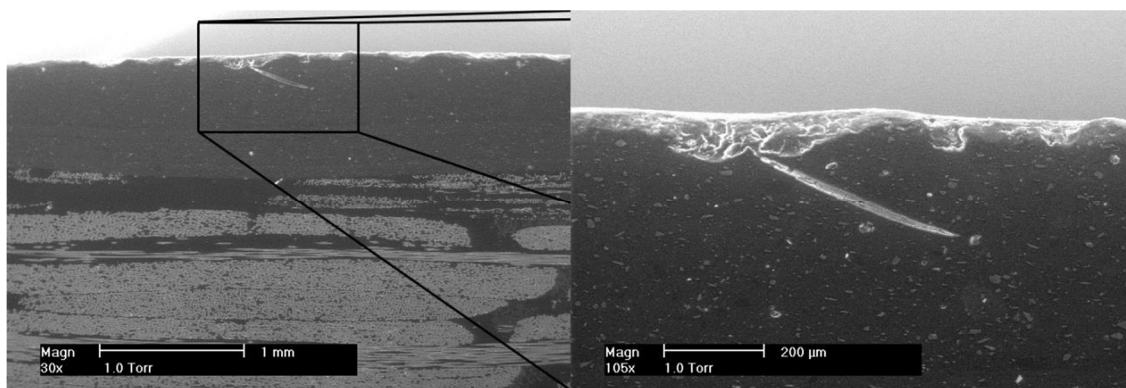


**Rys. 63. Wpływ wady technologicznej na rozwój pęcherzyków próbki 10%N „materiały 1”**

Na Rys. 64 – Rys. 75 przedstawiono różne obrazy związane z obserwacjami procesów pęcherzykowania w materiałach bez warstwy zaporowej. Rys. 64 ilustruje obraz referencyjny w próbce 0BC (mat. 2) bez warstwy zaporowej. Na Rys. 54a pokazano pierwszy pęcherzyk widoczny na powierzchni żelkotu, co odpowiada pojedynczemu pęknięciu na przekroju bezpośrednio pod miejscem występowania pęcherzyka widocznego na Rys. 65. Pęknięcie przebiega pod kątem w stosunku do płaszczyzny powierzchni, dalsze powiększenie prowadzi do przerwania ciągłości powierzchni żelkotu.

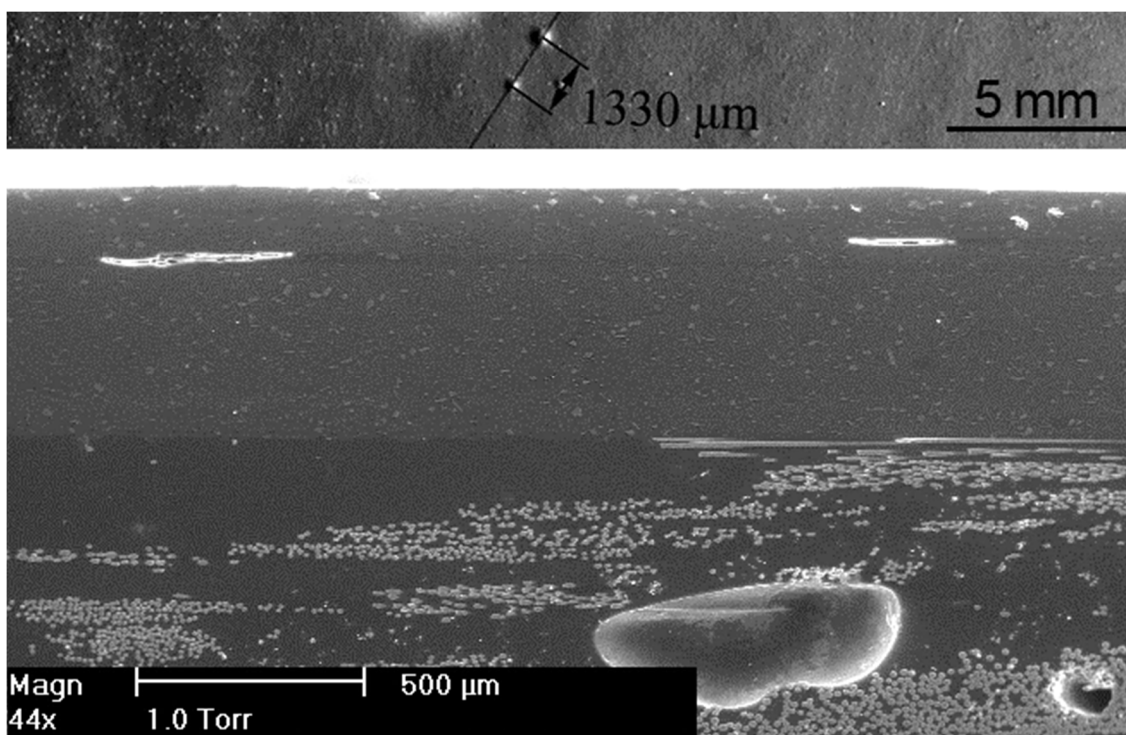


**Rys. 64. Mikrostruktura próbki referencyjnej 0BC „materiały 2”**



**Rys. 65. Początkowe stadium degradacji – widoczne pierwsze pęknięcia żelkotu próbki 0BC „materiały 2”**

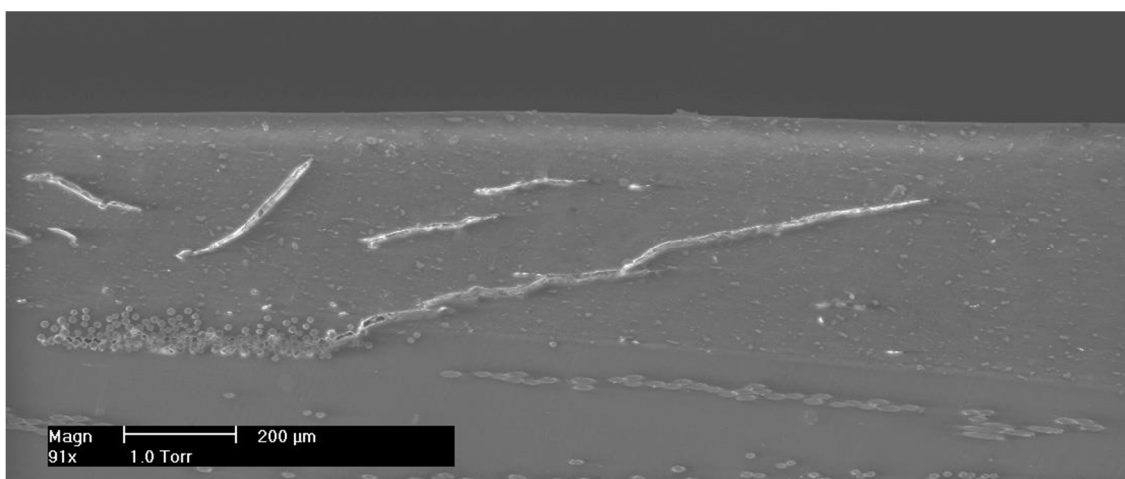
Aby udowodnić, że pęknięcia warstwy żelkotu są związane z pęcherzykami, podczas obserwacji powierzchni zarejestrowano odległości pomiędzy środkami pęcherzyków (Rys. 66), wykonano przekrój przez pęcherzyki i stwierdzono obecność 2 pęknięć w warstwie powłoki. Zmierzono odległości pomiędzy środkami tych pęknięć i była taka sama, jak pomiędzy pęcherzykami. Podczas wykonywania zglądu płyn zawarty w pęcherzykach powodujący ich wypukłość jest uwalniany, a żelkot dąży do pierwotnego kształtu stąd powierzchnia nad pęknięciami jest na zglądzie gładka.



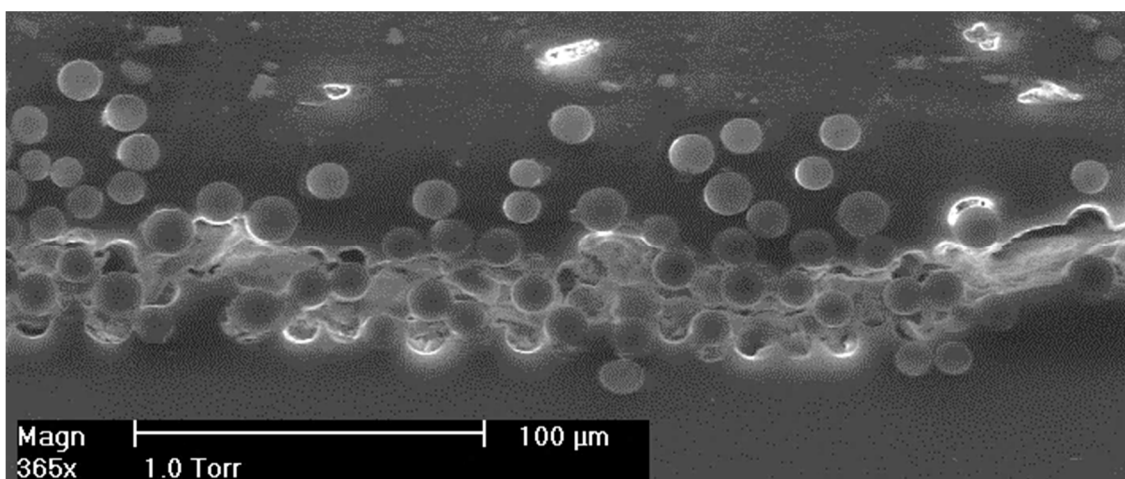
**Rys. 66. Powierzchnia i przekrój próbki w początkowym stadium, widoczne dwa pęcherze (u góry) i odpowiadające im pęknięcia w żelkocie (poniżej) próbki 0BC „materiały 2”**

Na Rys. 71 i Rys. 73 przedstawiono mikrostrukturę laminatu z warstwą zaporową i zniszczenia spowodowane przez dyfuzję wody odpowiadające Rys. 50 (powierzchnia próbek BC po odpowiednio 312 i 1000 godzinach ekspozycji). Zauważono powiązanie pierwszego okrągłego pę-

cherzyka na powierzchni z pojedynczym pęknięciem na przekroju żelkotu Rys. 71 i kilku nakładających się pęknięć Rys. 73 powiązanych z siecią pęcherzy po czasie 1000 godzin. Na Rys. 74 zilustrowano zaawansowane stadium zniszczeń żelkotu (1200 godzin ekspozycji), w którym długie pęknięcia propagują równoległe do powierzchni próbki w żelkocie i na granicy żelkotu i warstwy zaporowej. Jednakże nie odnaleziono żadnych śladów zniszczeń poniżej warstwy zaporowej w laminacie konstrukcyjnym. W przypadku braku warstwy zaporowej (Rys. 67) nakładające się pęknięcia tworzące się w warstwie żelkotu odpowiadają pokryciu całej powierzchni próbki (Rys. 50 OBC 1000h). Pęknięcia te łączą się z rozwarstwieniami na granicy osnowa-włókno („debondingami”) propagującymi wzdłuż włókien (Rys. 68). Proces ten inicjuje przeniesienie zniszczeń z żelkotu w głębsze warstwy laminatu konstrukcyjnego.

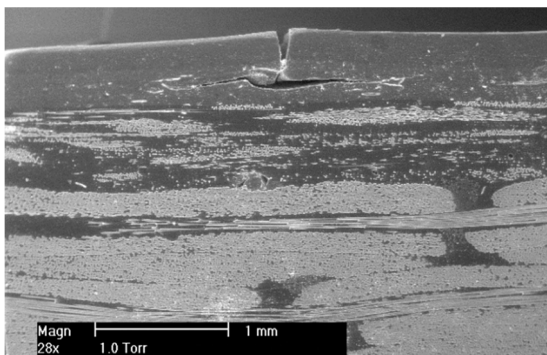


*Rys. 67. Łańcuszek pęknięć propagujący przez warstwę skincoat OBC „materiały 2”*



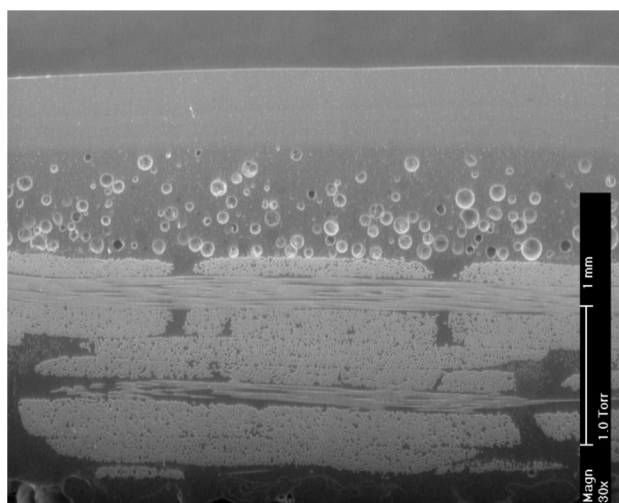
*Rys. 68. Pęknięcie meandrujące pomiędzy włóknami (debondingi) próbka OBC „materiały 2”*

Ostatnim stadium degradacji warstwy żelkotu jest „otwieranie” się pęknięć (obraz powierzchni koresponduje z Rys. 54d) i bezpośrednie oddziaływanie wody na głębsze struktury laminatu przedstawione na Rys. 69.



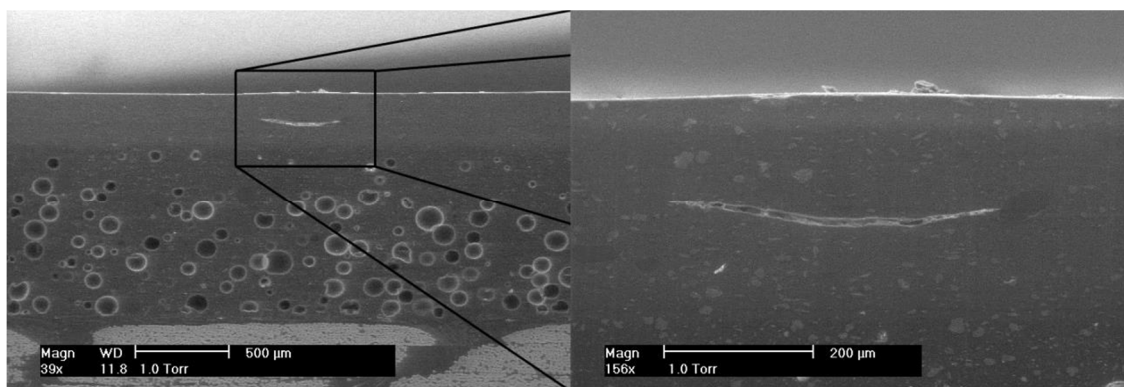
**Rys. 69. Zaawansowany stan degradacji żelkotu, otwarte pęknięcie próbki 0BC „materiały 2”**

Na Rys. 70 przedstawiono referencyjny obraz materiałów 2 próbka BC, widać że miejsce skin-coatu (warstwy bogatej w żywicę z ciekłą matą szklaną) w przypadku próbek 0BC (Rys. 64) zastąpiono warstwą barriercoat (żywica z wypełniaczem w postaci mikrosferycznym).



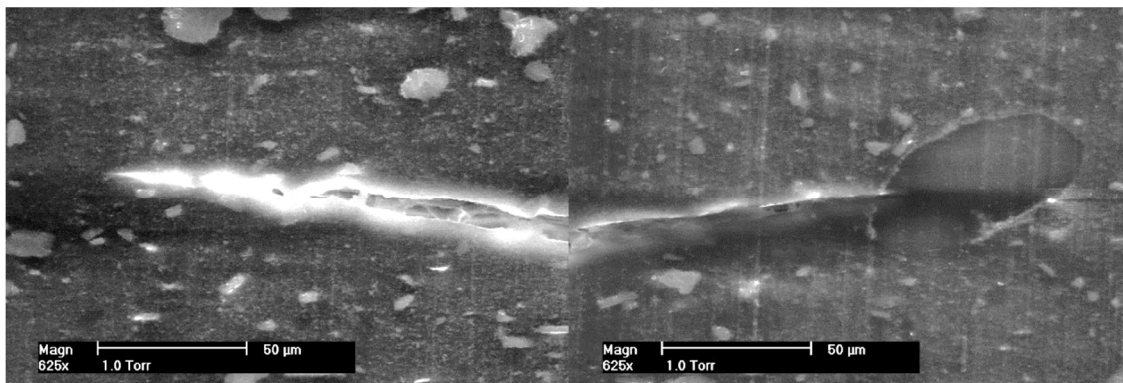
**Rys. 70. Mikrostruktura próbki referencyjnej BC „materiały 2”**

Na Rys. 71 przedstawiono pierwsze zniszczenia w warstwie żelkotu, przy początkowym stadium degradacji odpowiadającym obrazom powierzchni Rys. 54a, nie zaobserwowano mikro-rozwartości w warstwie żelkotu.



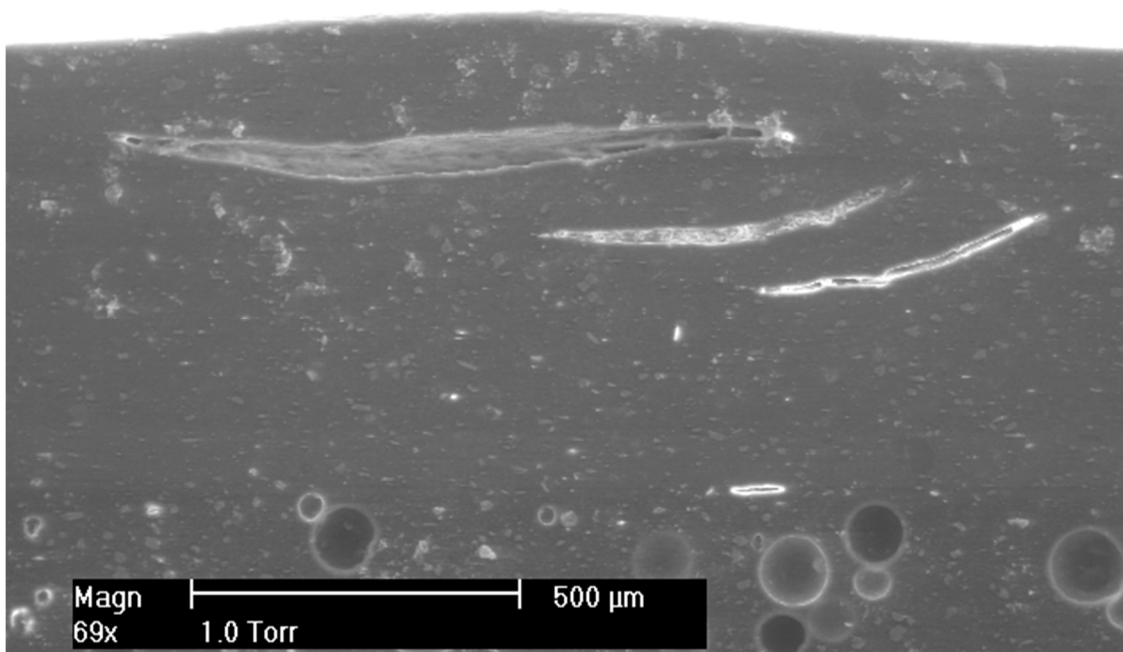
**Rys. 71. Początkowe stadium degradacji, pierwszy pęcherzyk próbka BC „materiały 2”**

Rozwój pęknięć w żelkocie następuje przez zwiększone naprężenia rozrywające wywierane ciśnieniem płynu występującego w pęknięciach.



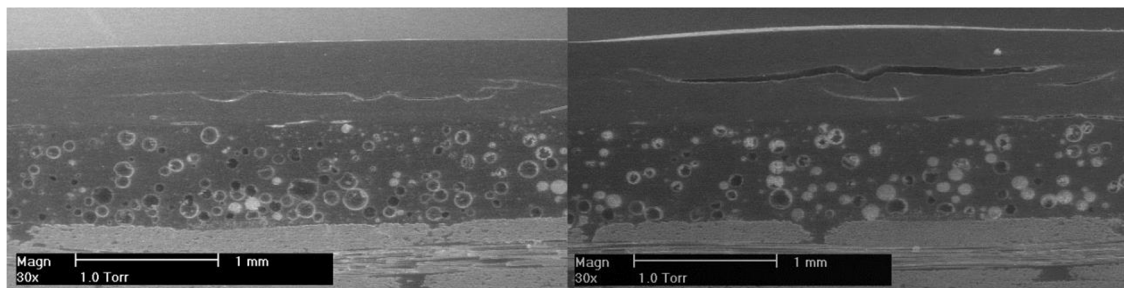
*Rys. 72. Front pęknięcia i blokowanie przez wadę technologiczną próbki BC „materiały 2”*

Na Rys. 73 przedstawiono drugi mechanizm rozrostu pęcherzyków widoczny na powierzchni żelkotu, pojedynczy pęcherzyk na powierzchni (Rys. 54c) odpowiada w tym przypadku trzem pęknięciom w warstwie żelkotu. Kierunek ułożenia pęknięć uniemożliwia ich połączenie, jednak naprężenia powstające przez ciśnienie płynu w nich zawartego może prowadzić do przyspieszonego „otwierania się pęcherzy”.



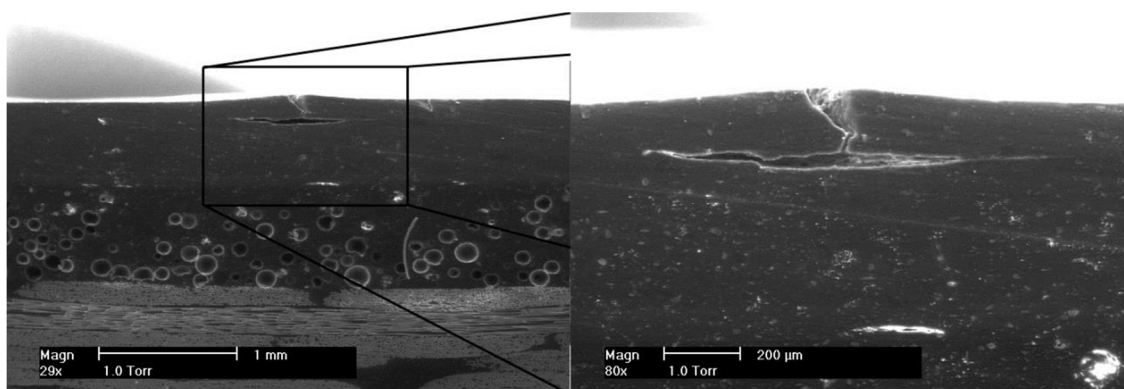
*Rys. 73. Przekrój pojedynczego pęcherza i odpowiadające mu pęknięcia próbki BC „materiały 2”*

W zaawansowanym stadium przedstawionym na Rys. 74 poszczególne pęknięcia łączą się w długie łańcuchy, co może prowadzić do odłuszczenia się warstwy żelkotu. Stadium to odpowiada obrazowi powierzchni z Rys. 54c, pęcherzyki powiększają swoją powierzchnię poprzez połączenie pęknięć w żelkocie w długie łańcuchy.



**Rys. 74. Złożone łańcuszki pęknięć próbki BC „materiały 2”**

Na Rys. 75 przedstawiono pęknięcia w żelkocie oraz na granicy żelkotu i warstwy barriercoat, w początkowych fazach degradacji. Pęknięcie „otwarte” (korespondujące z tym przedstawionym na Rys. 54d) w żelkocie we wczesnym stadium wywołane zostało przekroczeniem naprężeń wywołanych ciśnieniem zawartego w nich płynu dla cienkiej warstwy żelkotu nad pęknięciem.



**Rys. 75. Pęknięcie otwarte we wczesnym stadium degradacji próbki BC „materiały 2”**

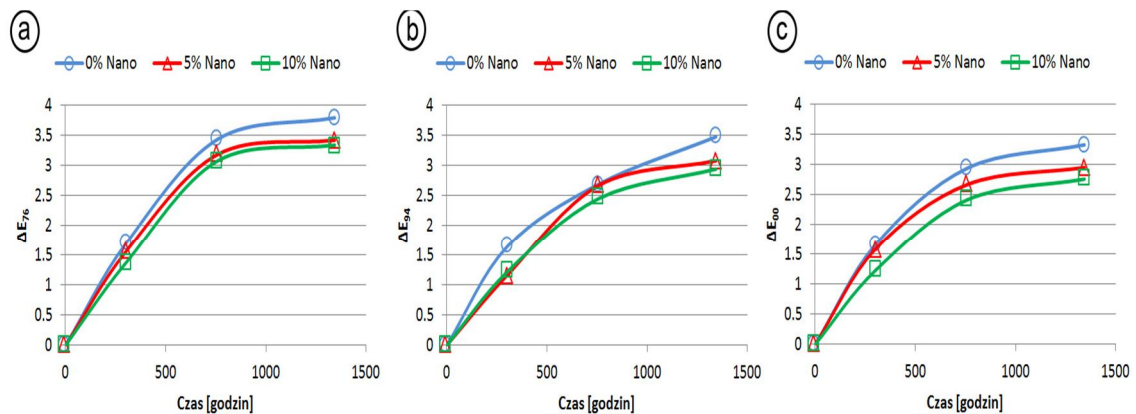
Obserwacje prowadzone dla Materiałów 2 – 5 potwierdziły, że mechanizm pęknięcia żelkotu i pęcherzykowania był podobny, gdy była obecna warstwa zaporowa, bez względu na jej skład.

Próbki materiałów 5 według własnego projektu poddano obserwacjom mikroskopowym, lecz nie stwierdzono różnic w obrazach zniszczeń w stosunku do pozostałych materiałów z warstwą zaporową oraz z żelkotem modyfikowanym nanocząstkami. Najwyraźniej oba mechanizmy opóźniania propagacji pęknięć funkcjonują w tym przypadku łącznie.

#### **Wyniki badania zmiany koloru**

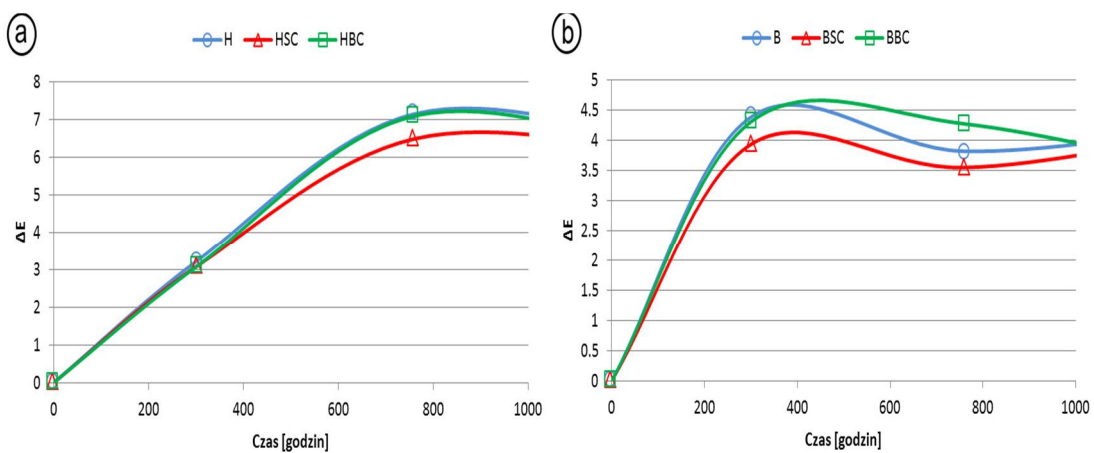
Wpływ dodatku nanocząstek do żelkotu w materiałach 1 na stabilność koloru w trakcie ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C został przedstawiony na Rys. 76a, b, c odpowiednio według różnych metod obliczania różnicy kolorów ( $\Delta E_{76}$ ,  $\Delta E_{94}$ ,  $\Delta E_{00}$ ). We wszystkich metodach obliczeniowych zaobserwowano nieznacznie korzystny wpływ nanocząstek na zachowanie koloru przez żelkot izoftalowy, jednakże różnice są tak małe, że mieszczą się w granicach rozrzutu wyników.





**Rys. 76. Wpływ dodatku nanocząstek do żelkotu izoftalowego na różnicę koloru ekspozycja w wodzie o temperaturze 50°C (materiały 1) wg. metod: a)  $\Delta E_{76}$ , b)  $\Delta E_{94}$ , c)  $\Delta E_{00}$**

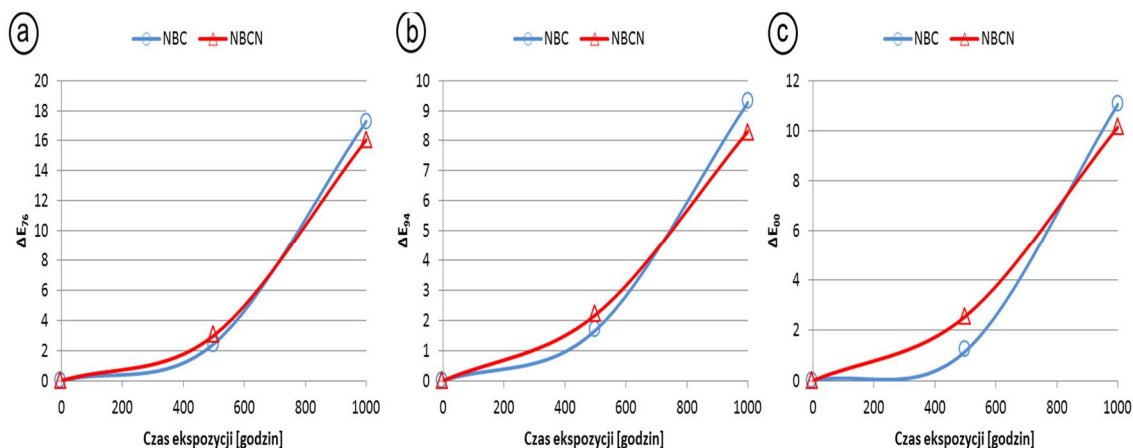
Badanie zmiany koloru w trakcie ekspozycji w środowisku wody o temperaturze 50°C materiałów 3, 4 przedstawiono na Rys. 77. Z wykresów wynika, że stabilność koloru podczas ekspozycji w środowisku wodnym nie zależy od warstw zabezpieczających zaporowej czy powłokowej - skincoat.



**Rys. 77. Różnica koloru  $\Delta E_{76}$  w funkcji czasu ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C a) Materiałów 3 (H, HSC i HBC), b) Materiałów 4 (B, BSC i BBC)**

Na Rys. 78a, b, c przedstawiono stabilność koloru laminatów NBC z żelkotem i warstwą zaporową i NBCN z żelkotem modyfikowanym nanocząstkami  $\text{SiO}_2$  w ilości 10% wagowo i warstwą zaporową (materiały 5) w czasie ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C według trzech metod odpowiednio:  $\Delta E_{76}$ ,  $\Delta E_{94}$ ,  $\Delta E_{00}$ . Z wykresów wynika, że dodatek nanocząstek do żelkotu nie wpłynął na stabilność koloru w czasie ekspozycji w środowisku wodnym.

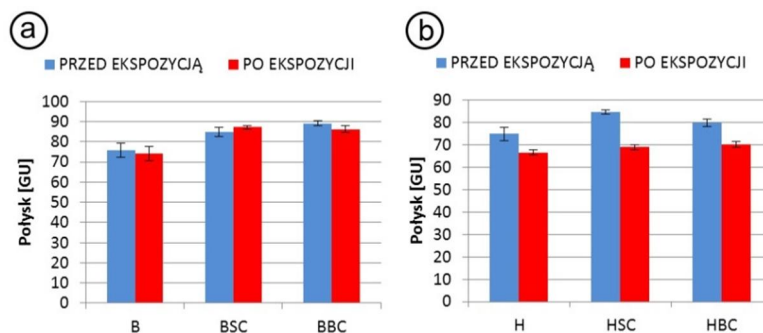




**Rys. 78. Różnica koloru w funkcji czasu ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C wg. metod: a)  $\Delta E_{76}$ , b)  $\Delta E_{94}$ , c)  $\Delta E_{00}$  Materiałów 5 (NBCN i NBC) – własny projekt**

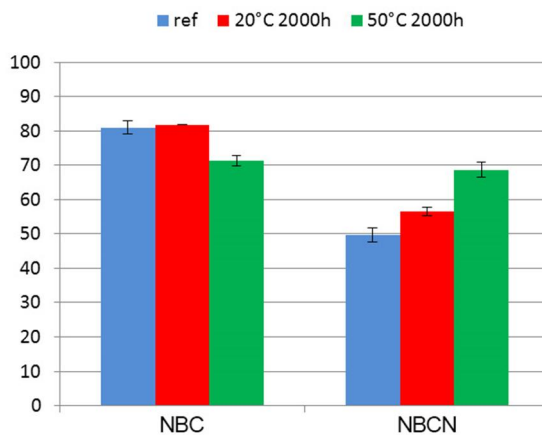
### Wyniki badania połysku

Badanie połysku powierzchni żelkotu materiału 3 (H, HSC, HBC) po 1000 godzinach ekspozycji w środowisku wody o temperaturze 50°C przy kącie 60° zostało przedstawione na Rys. 79a. Z wykresu wynika, że ekspozycja w środowisku wodnym zmniejsza połysk powierzchni żelkotu. Badanie połysku powierzchni żelkotu materiału 4 po 1000 godzinach ekspozycji w środowisku wody o temperaturze 50°C przy pomocy połyskomierza trójkątowego przy kącie 60° zostało przedstawione na Rys. 79b. Z wykresu wynika, że ekspozycja w środowisku wodnym nie zmniejsza połysku powierzchni żelkotu.



**Rys. 79. Połysk powierzchni żelkotu Materiałów 3 i 4 przed i po 1000 godzinach ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C (kąt 60°)**

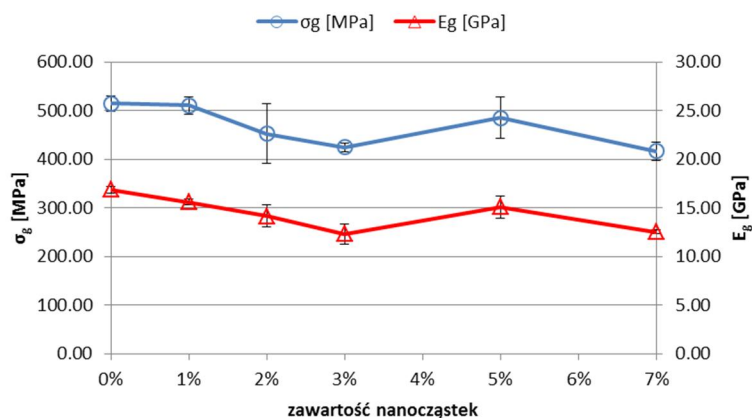
Na Rys. 80 przedstawiono wpływ ekspozycji w wodzie w temperaturach 20°C i 50°C laminatów odpowiednio NBC i NBCN. Dodatek nanocząstek do żelkotu wpłynął niekorzystnie na połysk powierzchni, próbki modyfikowane wykazały niższy o około 40% w stosunku do połysku próbek referencyjnych. Pomiar połysku (kąt 60°) po ekspozycji przez 2000 godzin w temperaturze 50°C próbek z nano żelkotem wykazał wzrost połysku, natomiast próbek z czystym żelkotem – spadek połysku. Połysk po 2000 godzin w wodzie o temperaturze 50°C dla pomiaru kąta 60° dla próbek NBC i NBCN wyniósł 70 GU.



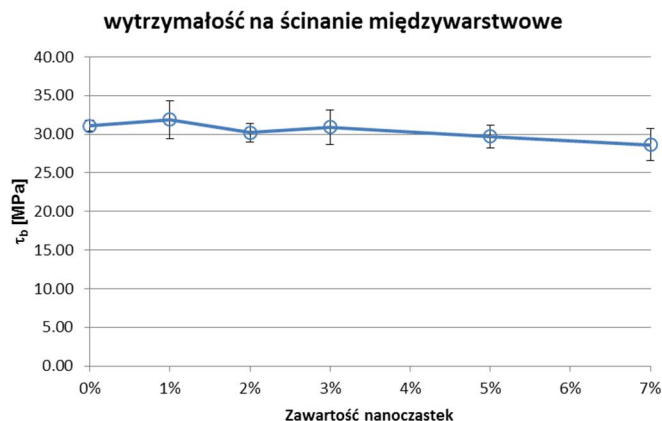
Rys. 80. Połysk Materiałów 5 (NBC i NBCN) po 2000 godzinach ekspozycji w wodzie o temperaturze 20°C i 50°C – własny projekt

### Charakterystyka mechaniczna nanokompozytów o zróżnicowanym składzie

Materiały 6 – nanokompozyty o zróżnicowanej ilości nanocząstek poddano próbie trójpunktowego zginania i ścinania międzywarstwowego (ILSS) w celu określenia ogólnych charakterystyk nanomateriałów w funkcji ilości nanocząstek w osnowie kompozytu. Charakterystyki wytrzymałości na zginanie i modułu Younga przedstawiono na Rys. 81. Na wykresie zaobserwowano negatywny wpływ nanocząstek (spadek  $\sigma_g$  i  $E$ ) dla 2, 3, 5 i 7% nanocząstek. Jedynie dla 1% nanocząstek wytrzymałość nie uległa zmianie. Wyniki próby ścinania międzywarstwowego zostały przedprezentowane na Rys. 82. Widać, że jedynie dla 1% nanocząstek ILSS wzrosła nieznacznie (w granicach błędów), natomiast dla 2, 3, 5 i 7% nanocząstek zaobserwowano niewielki spadek tej wielkości.



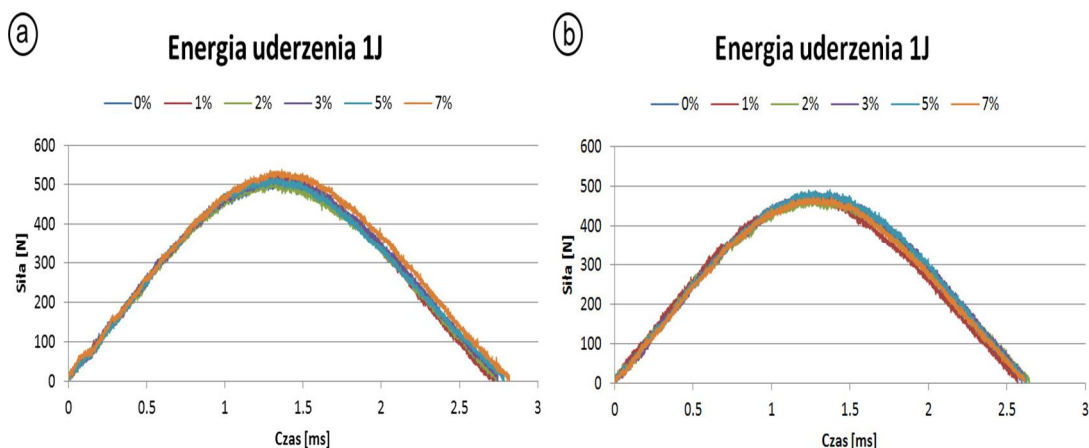
Rys. 81. Wpływ zawartości nanocząstek na wytrzymałość na zginanie i moduł Younga laminatów szklanych o osnowie epoksydowej



**Rys. 82. Wpływ dodatku nanocząstek na wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowe laminatów szklanych o osnowie epoksydowej**

Wyniki badania wpływu ilości nanocząstek  $\text{SiO}_2$  w osnowie żywicznej na odporność uderową laminatów epoksydowo szklanych Materiałów 6 z 0%, 1%, 2%, 3%, 5%, 7% nanocząstek przedstawiono na Rys. 83 - Rys. 101.

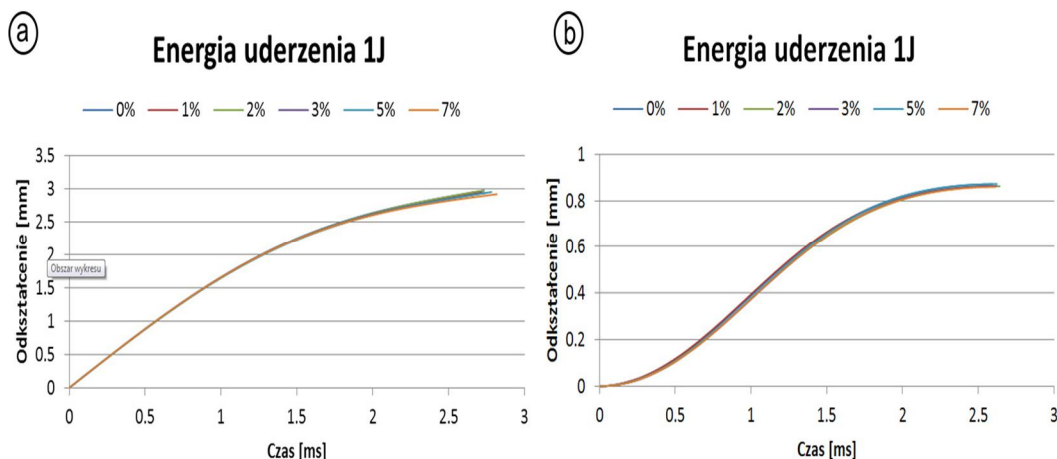
Badaniom poddano próbki laminatów (Materiały 6) ze zróżnicowaną zawartością nanocząstek: 0%, 1%, 2%, 3%, 5%, 7%. Na Rys. 83 przedstawiono przykładowe charakterystyki siły w funkcji czasu dla próbek suchych (Rys. 83a) dla energii uderzenia 1J. Widać, że przy tak małej energii uderzenia przebiegi siły niezależnie od ilości nanocząstek prawie się pokrywają. Analogiczne badanie przeprowadzono dla próbek moczonych w wodzie do zawartości 0.5% (Rys. 83b). Maksymalne wartości obciążeń są nieco niższe dla próbek moczonych, co wynika z lekkiego uplastycznienia osnowy kompozytu pod wpływem wody.



**Rys. 83. Przykładowe charakterystyki dynamiczne zarejestrowane podczas uderzenia z energią 1J laminatów referencyjnych o różnej zawartości nanocząstek: a) próbki suche, b) próbki z 0.5% pochłoniętej wody**

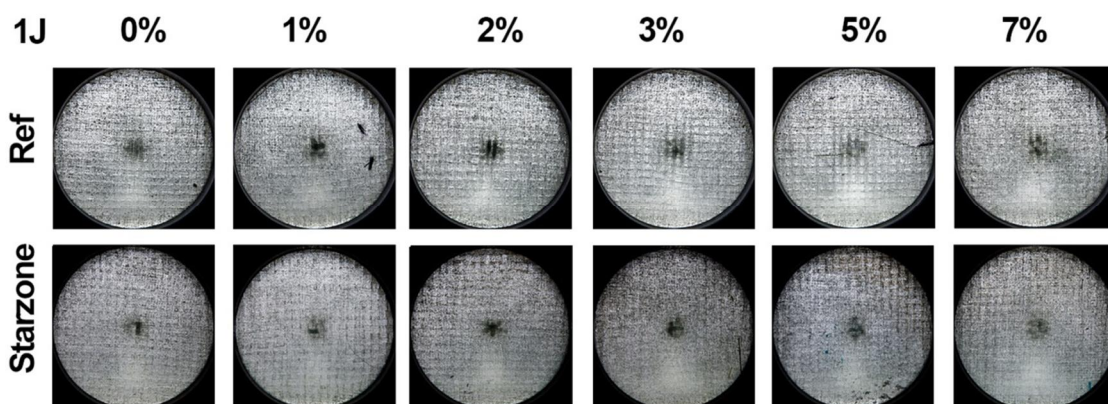
Na Rys. 84 przedstawiono przykładowe przebiegi ugięcia próbki podczas uderzenia. Widać brak wpływu ilości nanocząstek na przebieg ugięcia próbek – przebiegi ugięcia pokrywają się dla próbek 0%-7% nanocząstek. Z kształtu wykresów wynika, że próbki po ekspozycji w wodzie

z 0.5% pochłoniętej wody uległy uplastycznieniu, przez co energia pochłaniana jest w dużej mierze przez odkształcenie plastyczne. W przypadku próbek suchych (Rys. 84a) ugięcie próbki jest większe, ale ma charakter sprężysty.



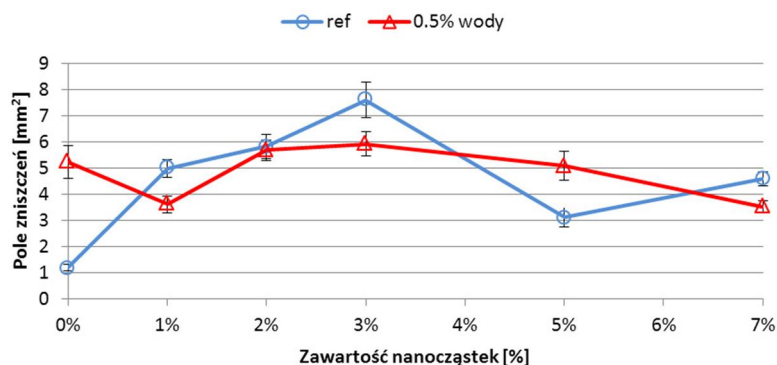
**Rys. 84. Przykładowe charakterystyki dynamiczne ugięcia próbki zarejestrowane podczas uderzenia z energią 1J laminatów referencyjnych o różnej zawartości nanocząstek: a) próbki suche, b) próbki z 0.5% pochłoniętej wody**

Jako miarę odporności udarowej przyjęto pole wewnętrznych zniszczeń w laminacie pod wpływem uderzenia. Na Rys. 85 przedstawiono przykładowe obrazy pola zniszczeń dla energii uderzenia 1J. Na Rys. 86 przedstawiono wpływ zawartości nanocząstek na pole zniszczeń w laminacie referencyjnym i z 0.5% pochłoniętej wody dla energii uderzenia 1J. Pomiar pola zniszczeń dla niskoenergetycznego udaru wykazał wpływ nanocząstek w osnowie na zmniejszenie wielkości pola zniszczeń przy uderzeniach o energii 1J. Zmniejszenie pola zniszczeń prawdopodobnie związane jest z dysypacją energii uderzenia poprzez lokalne rozpraszanie i zaginanie pęknięć w osnowie.



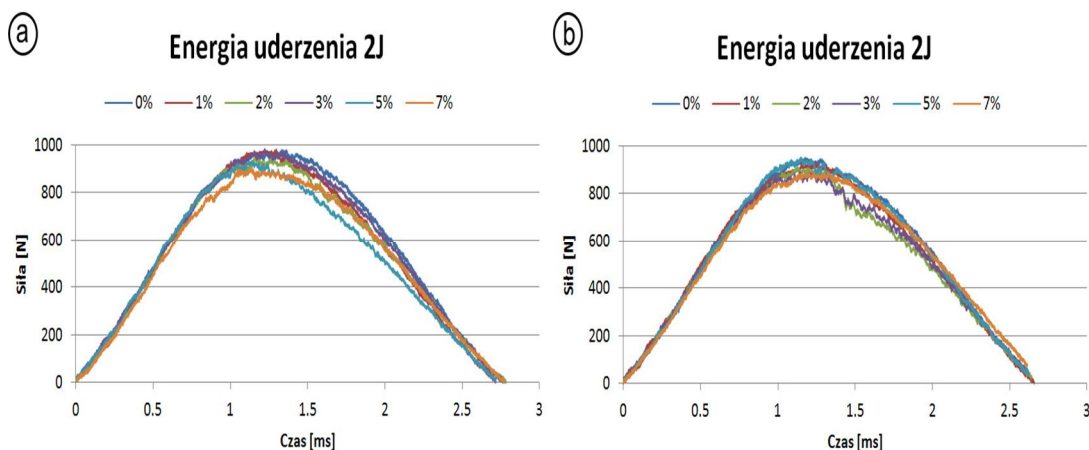
**Rys. 85. Przykładowe pola zniszczeń przy uderzeniu z energią 1J dla próbek z 0% - 7% nanocząstek w osnowie referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody**

### Pole zniszczeń energia uderzenia 1J



**Rys. 86.** Wykres pola zniszczeń zarejestrowanego podczas uderzenia z energią 1J dla próbek referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody w funkcji zawartości nanocząstek

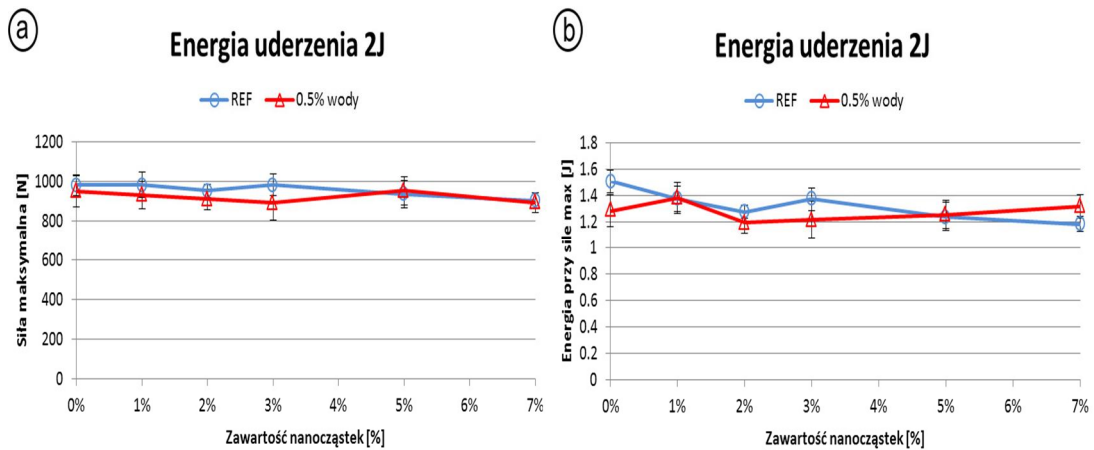
Na Rys. 87a przedstawiono przykładowe charakterystyki siły w funkcji czasu dla próbek referencyjnych dla energii uderzenia 2J. Z wykresu wynika, że wraz ze wzrostem ilości nanocząstek powyżej 5% w osnowie maleje siła maksymalna przy uderzeniu z energią 2J. Na Rys. 87b przedstawiono przykładowe charakterystyki siły w funkcji czasu dla próbek z laminatów z osnową modyfikowaną nanocząstkami SiO<sub>2</sub> z zawartością około 0.5% pochłoniętej wody dla energii uderzenia 2J. Z wykresu wynika, że siła maksymalna przy uderzeniu z energią 2J utrzymuje się na podobnym poziomie niezależnie od ilości nanocząstek.



**Rys. 87.** Przykładowe charakterystyki dynamiczne zarejestrowane podczas uderzenia z energią 2J laminatów referencyjnych o różnej zawartości nanocząstek: a) próbki suche, b) próbki z 0.5% pochłoniętej wody

Wpływ dodatku nanocząstek na siłę szczytową przy energii uderzenia 2J przedstawiono na Rys. 88a. Dla zawartości 3% nanocząstek w próbkach starzonych zaobserwowano największy spadek siły szczytowej podczas uderzenia o energii 2J. Wartości siły szczytowej dla referencyjnych laminatów modyfikowanych nanocząstkami SiO<sub>2</sub> w ilości 0-3% utrzymuje się na stałym poziomie, powyżej tej zawartości maleje.

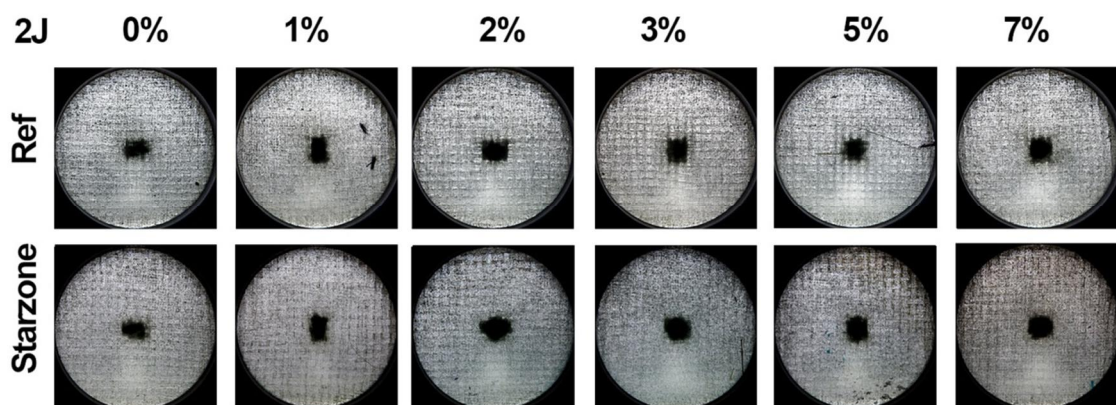




**Rys. 88. Wykres siły maksymalnej i energii przy sile maksymalnej zarejestrowanej podczas uderzenia z energią 2J dla próbek referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody w funkcji zawartości nanocząstek**

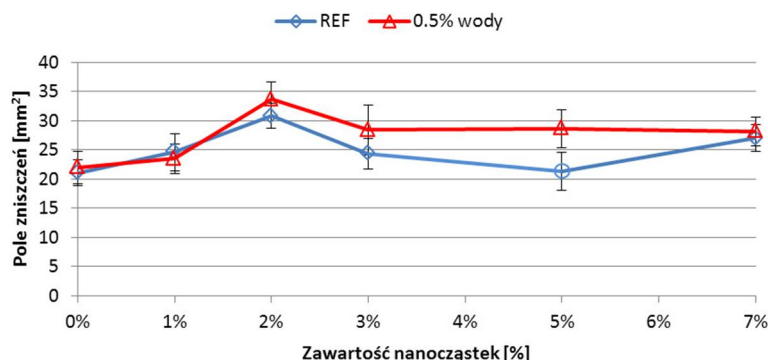
Na Rys. 88b dla energii uderzenia 2J przedstawiona została energia przy sile maksymalnej w funkcji ilości nanocząstek dla próbek referencyjnych i starzonych z zawartością 0.5% pochłoniętej wody. Odnotowano spadek energii przy sile szczytowej dla próbek nie poddanych starzeniu modyfikowanych nanocząstkami. Dla próbek starzonych odnotowano wzrost energii przy sile szczytowej dla zawartości 1% nanocząstek, następnie spadek przy 2% i dalsza tendencja rosnąca.

Na Rys. 90 przedstawiono wpływ zawartości nanocząstek na pole zniszczeń w laminacie referencyjnym i z 0.5% pochłoniętej wody dla energii uderzenia 2J. Pomiar pola zniszczeń dla niskoenergetycznego udaru wykazał niekorzystny wpływ nanocząstek w osnowie na wielkość pola zniszczeń przy uderzeniach o energii 2J, przy 2% nanocząstek w osnowie odnotowano największe pola zniszczeń zarówno dla próbek referencyjnych jak i starzonych. Na Rys. 89 przedstawiono przykładowe obrazy pola zniszczeń dla energii uderzenia 2J.



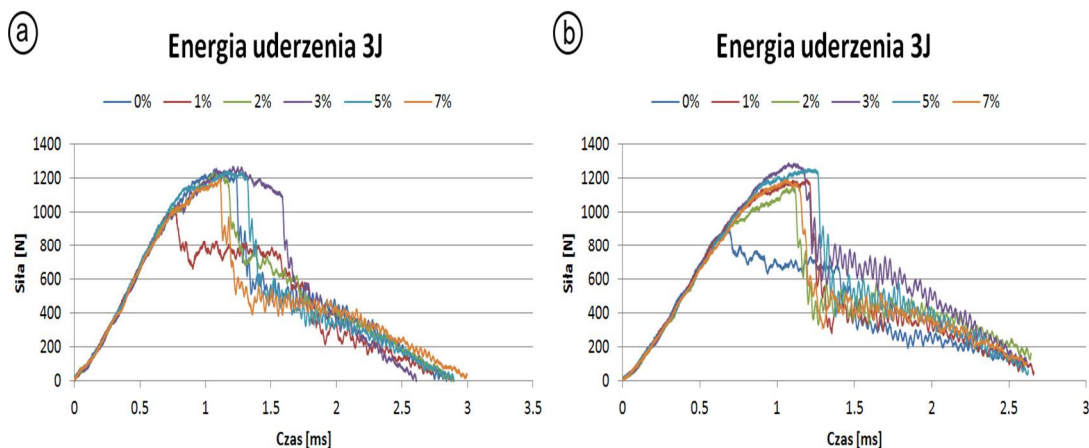
**Rys. 89. Przykładowe pola zniszczeń przy uderzeniu z energią 2J dla próbek z 0% - 7% nanocząstek w osnowie referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody**

### Pole zniszczeń energia uderzenia 2J



**Rys. 90.** Wykres pola zniszczeń zarejestrowanego podczas uderzenia z energią 2J dla próbek referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody w funkcji zawartości nanocząstek

Na Rys. 91a przedstawiono przykładowe charakterystyki siły w funkcji czasu dla próbek referencyjnych z laminatów epoksydowo-szklanych modyfikowanych nanocząstkami SiO<sub>2</sub> dla energii uderzenia 3J. Z wykresu wynika, że charakterystyki się pokrywają, jednak energia uderzenia 3J jest zbyt duża dla badanego laminatu i następuje zerwanie włókien, co w znacznym stopniu utrudnia ocenę wpływu nanocząstek w osnowie.

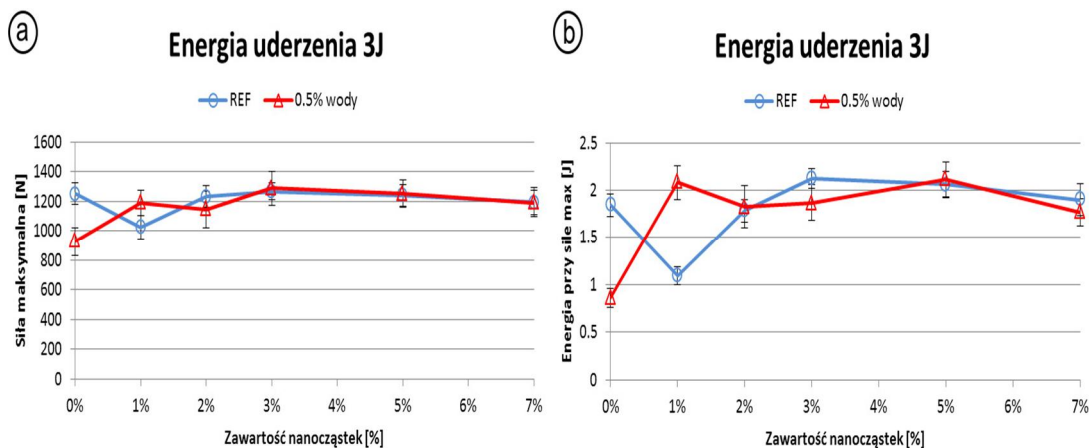


**Rys. 91.** Przykładowe charakterystyki dynamiczne zarejestrowane podczas uderzenia z energią 3J laminatów referencyjnych o różnej zawartości nanocząstek: a) próbki suche, b) próbki z 0.5% pochłoniętej wody

Na Rys. 91b przedstawiono przykładowe charakterystyki siły w funkcji czasu dla próbek z laminatów epoksydowo-szklanych modyfikowanych nanocząstkami SiO<sub>2</sub> z zawartością około 0.5% pochłoniętej wody dla energii uderzenia 3J. Z wykresu wynika, że charakterystyki się pokrywają, jednak energia uderzenia 3J jest zbyt duża dla badanego laminatu i następuje zerwanie włókien, co w znacznym stopniu utrudnia ocenę wpływu nanocząstek w osnowie.

Wpływ dodatku nanocząstek na siłę szczytową przy energii uderzenia 3J przedstawiono na Rys. 92a. Z wykresu wynika, że wraz ze wzrostem ilości nanocząstek do 3% dla próbek starszych rośnie siła szczytowa, największy wzrost zaobserwowano przy wielkości 3% powyżej tej

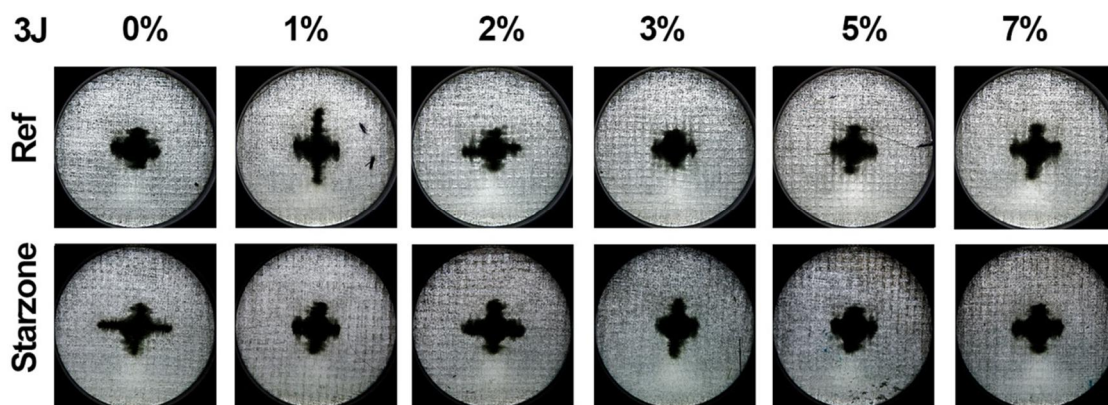
ilości wartość siły szczytowej nieznacznie maleje. Dla próbek referencyjnych dla 1% nanocząstek siła maksymalna spada, następnie rośnie do wartości 3% i nieznacznie maleje powyżej 3%.



**Rys. 92. Wykres siły maksymalnej i energii przy sile maksymalnej zarejestrowanej podczas uderzenia z energią 3J dla próbek referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody w funkcji zawartości nanocząstek**

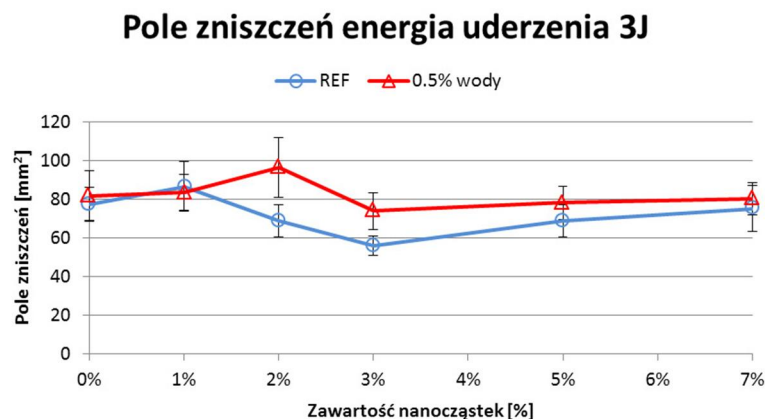
Na Rys. 92b dla energii uderzenia 3J przedstawiona została energia przy sile maksymalnej w funkcji ilości nanocząstek dla próbek referencyjnych i z zawartością 0.5% pochłoniętej wody. Największy wpływ na energię przy sile szczytowej dla próbek modyfikowanych nanocząstkami poddanym starzeniu odnotowano dla zawartości 1% nanocząstek, natomiast dla próbek nie starzonych uzyskano zwiększenie energii przy sile szczytowej dla 3% zawartości nanocząstek.

Na Rys. 94 przedstawiono wpływ zawartości nanocząstek na pole zniszczeń w laminacie referencyjnym i z 0.5% pochłoniętej wody dla energii uderzenia 3J. Pomiar pola zniszczeń dla niskoenergetycznego udaru wykazał, że dodatek nanocząstek w osnowie w ilości 3% ma największy wpływ na zmniejszenie wielkości pola zniszczeń przy uderzeniach o energii 3J w przypadku laminatów starzonych i referencyjnych. Dodatek 2% w przypadku próbek starzonych spowodował wzrost pola zniszczeń. Przykładowe obrazy pola zniszczeń przedstawiono na Rys. 93.



**Rys. 93. Przykładowe pola zniszczeń przy uderzeniu z energią 3J dla próbek z 0% - 7% nanocząstek w osnowie referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody**



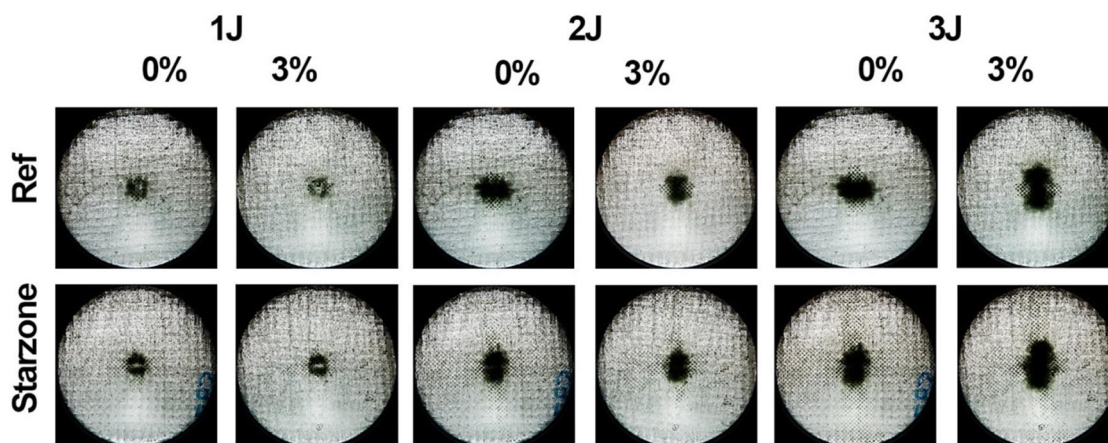


**Rys. 94. Wykres pola zniszczeń zarejestrowanej podczas uderzenia z energią 3J dla próbek referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody w funkcji zawartości nanocząstek**

Na Rys. 95 przedstawiono przykładowe obrazy próbek ze zniszczeniami wywołanymi uderzeniami o energii 1, 2, 3J dla materiałów bez nanocząstek i z 3% nano SiO<sub>2</sub>.

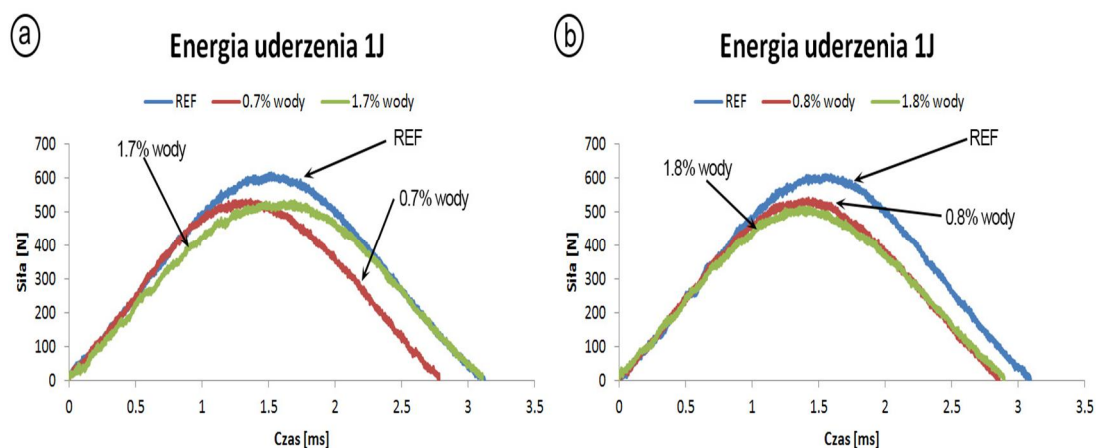
W przypadku energii 1J próbki z nanocząstkami wykazały nieco mniejsze pole delaminacji i mniejszą intensywność zaciemnienia tego pola, co świadczy o mniejszej gęstości uszkodzeń. Wykresy na Rys. 98 podsumowują pomiary pola delaminacji dla badanych próbek w funkcji ilości pochłoniętej wody. Widoczny jest początkowy niewielki wzrost, a następnie wyraźny spadek pola uszkodzeń powyżej zawartości około 1.8% wody. Zjawisko to jest widoczne w obu materiałach i prawdopodobnie ma związek ze zwiększeniem gęstości uszkodzeń w punkcie uderzenia w materiale o strukturze osłabionej przez wnioskującą wodę. W przypadku materiału z nanocząstkami potrzebna jest większa ilość pochłoniętej wody, aby wywołać to zjawisko. Być może z powodu opóźnień we wnikananiu wody w głębsze warstwy laminatu spowodowanych przez przeszkodę w postaci nanocząstek.

Na Rys. 95 przedstawiono przykładowy obraz zniszczeń wywołany niskoenergetycznym uderzeniem laminatów z 0% i 3% nanocząstek w osnowie referencyjnych i starzonych. Na zdjęciach podświetlenia pola zniszczeń różnice w obrazie zniszczeń wyraźnie widoczne są jedynie dla uderzenia z energią 1J, w przypadku próbek nie poddanych starzeniu zarys wielkości jest podobny, natomiast intensywność zaciemnienia jest mniejsza w stosunku do próbek po ekspozycji w wodzie. Świadczyć to może o zniszczeniach wewnątrz materiału w mniejszej ilości płaszczyzn niż w przypadku próbek starzonych.



Rys. 95. Przykładowe pola zniszczeń dla próbek z 0% i 3% nanocząstek referencyjnych i starzonych w wodzie o temperaturze 40°C

Na Rys. 96a przedstawiono przykładowe przebiegi charakterystyk dynamicznych zarejestrowanych przy próbie udarności metodą spadającej masy z energią 1J dla próbek bez nanocząstek. Z wykresów wynika, że pod wpływem pochłaniania wody (0.7% i 1.7%) obniżyła się wartość siły maksymalnej względem próbek referencyjnych.

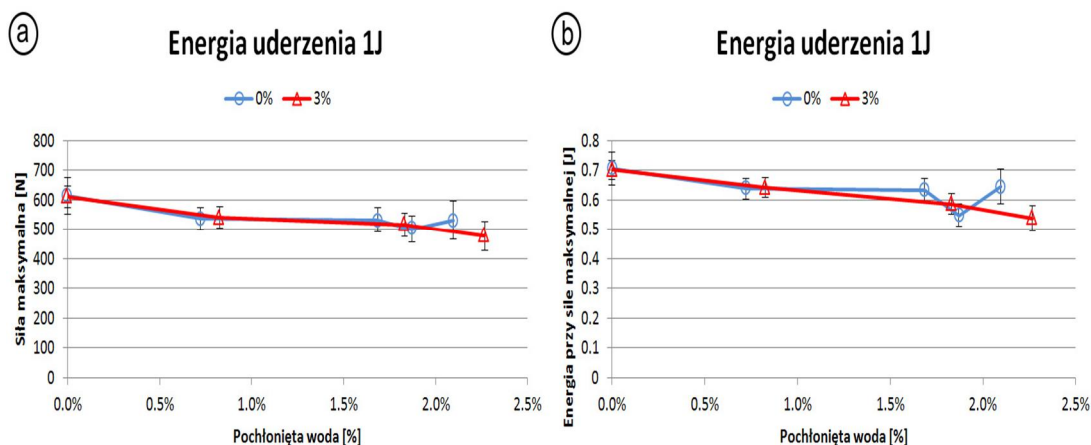


Rys. 96. Przykładowe charakterystyki dynamiczne zarejestrowane podczas uderzenia z energią 1J laminatu z różną ilością pochłoniętej wody: a) bez nanocząstek w osnowie, b) z 3% nanocząstek w osnowie

Na Rys. 96b przedstawiono przykładowe przebiegi charakterystyk dynamicznych zarejestrowanych przy próbie udarności metodą spadającej masy z energią 1J dla próbek zawierających 3% nanocząstek w osnowie. Z wykresów wynika, że pod wpływem pochłaniania wody (0.8% i 1.8%) obniżyła się wartość siły maksymalnej względem próbek referencyjnych.

Na Rys. 97a przedstawiono wykres wpływu ilości pochłoniętej wody na siłę maksymalną przy uderzeniu o energii 1J. Z wykresu wynika, że wraz ze wzrostem ilości pochłoniętej wody siła maksymalna maleje dla materiału z 0% i 3% nanocząstek w jednakowym stopniu. Badanie

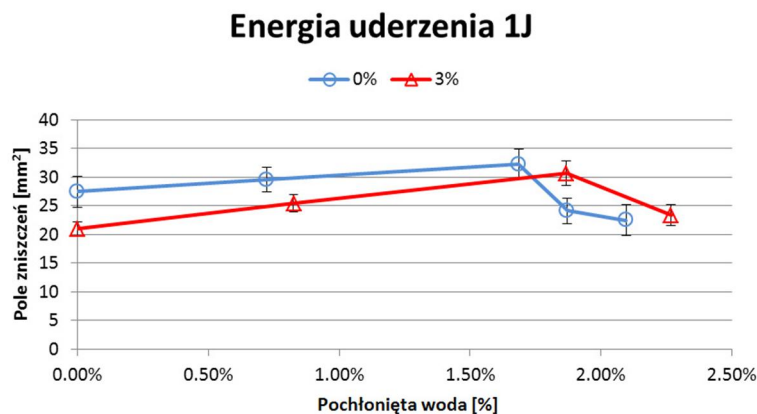
wpływu dodatku nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody na zachowanie się laminatu pod wpływem niskoenergetycznego udaru nie wykazało wpływu nanocząstek na zmianę siły maksymalnej.



**Rys. 97. Wykres siły maksymalnej i energii przy sile maksymalnej zarejestrowanej podczas uderzenia z energią 1J dla próbek 0% i 3% zawartości nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody**

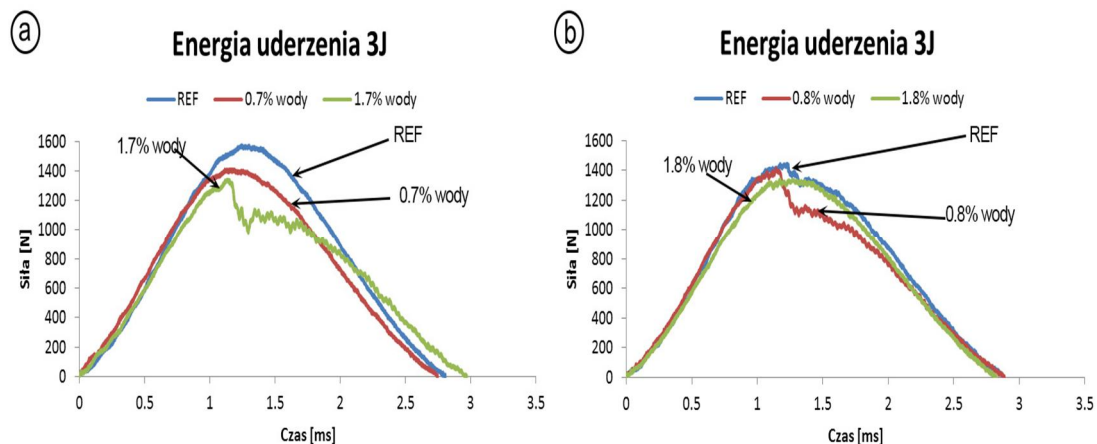
Na Rys. 97b przedstawiono wykres wpływu ilości pochłoniętej wody na energię przy sile maksymalnej przy uderzeniu o energię 1J. Z wykresu wynika, że wraz ze wzrostem ilości pochłoniętej wody energia przy sile maksymalnej maleje dla materiału z 3% nanocząstek w sposób liniowy, natomiast dla laminatu bez nanocząstek maleje dla wartości 0.7% pochłoniętej wody natępnie wzrasta przy wartości 1.7% wody w laminacie.

Rys. 98 obrazuje jak zmienia się pole zniszczeń w funkcji pochłoniętej wody dla laminatów z 0% i 3% nanocząstek energii uderzenia 1J. Z wykresu pola zniszczeń wynika że dodatek nanocząstek w ilości 3% korzystnie wpływa na zmniejszenie pola zniszczeń przy niewielkiej ilości pochłoniętej wody do około 1.5%. Powyżej zawartości 2% pochłoniętej wody brak korzystnego wpływu na zmniejszenie pola zniszczeń.



**Rys. 98. Wykres pola zniszczeń podczas uderzenia z energią 1J dla próbek 0% i 3% zawartości nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody**

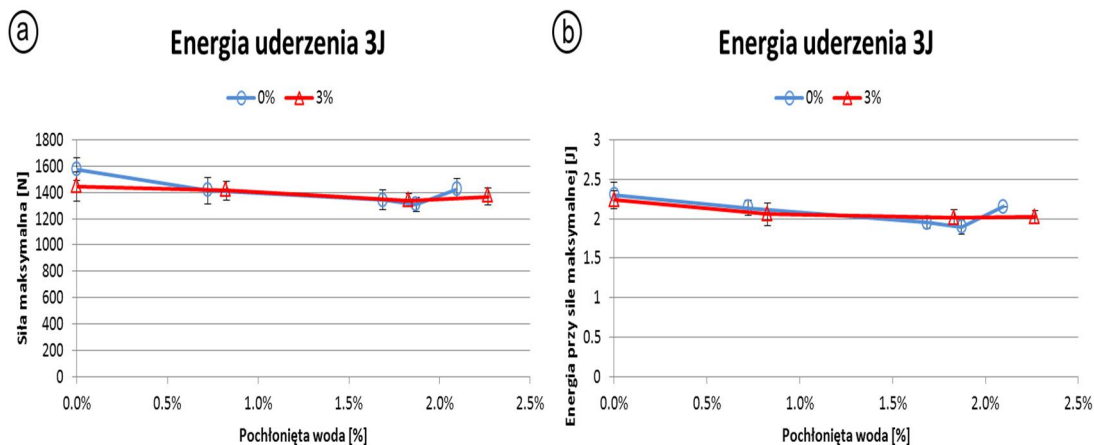
Rys. 99a przedstawia przykładowe przebiegi charakterystyk dynamicznych zarejestrowanych przy próbie udarności metodą spadającej masy z energią 3J dla próbek bez nanocząstek. Z wykresów wynika, że pod wpływem pochłaniania wody (0.7% i 1.7%) wartość siły maksymalnej obniżyła się względem próbek referencyjnych, dla 1.7% pochłoniętej wody nastąpiło zerwanie włókien w laminacie widoczne jako charakterystyczne załamanie przebiegu siły.



**Rys. 99. Przykładowe charakterystyki dynamiczne zarejestrowane podczas uderzenia z energią 3J laminatu z różną ilością pochłoniętej wody: a) bez nanocząstek w osnowie, b) z 3% nanocząstek w osnowie**

Na Rys. 99b przedstawiono przykładowe przebiegi charakterystyk dynamicznych zarejestrowanych przy próbie udarności metodą spadającej masy z energią 3J dla próbek zawierających 3% nanocząstek w osnowie. Z wykresów wynika, że pod wpływem pochłaniania wody (0.8% i 1.8%) wartość siły maksymalnej obniżyła się w niewielkim stopniu względem próbek referencyjnych. Na wykresie widoczne charakterystyczne załamanie przebiegu siły co świadczy o zerwaniu włókien w laminacie.

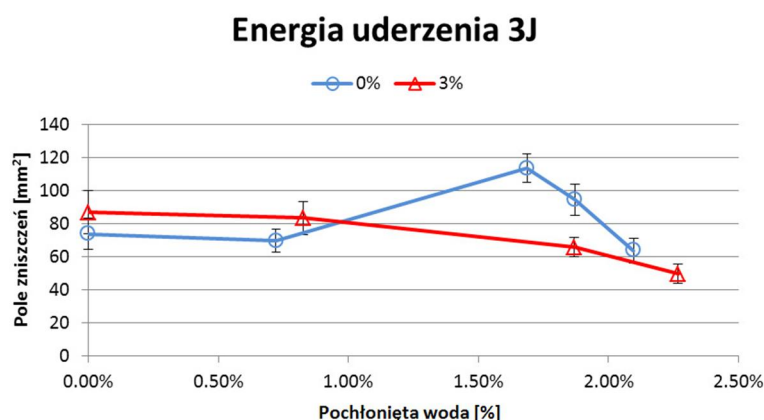
Na Rys. 100a przedstawiono wykres wpływu ilości pochłoniętej wody na siłę maksymalną przy uderzeniu o energię 3J. Z wykresu wynika, że wraz ze wzrostem ilości pochłoniętej wody siła maksymalna maleje dla materiału z 0% i 3% nanocząstek w jednakowym stopniu. Badanie wpływu dodatku nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody na zachowanie się laminatu pod wpływem niskoenergetycznego udaru nie wykazało wpływu nanocząstek na zmianę siły maksymalnej dla energii uderzenia 3J. W przypadku próbek bez nanocząstek przy niewielkiej ilości pochłoniętej wody do 0.5% spadek siły maksymalnej jest większy niż w przypadku próbek z nanocząstkami.



**Rys. 100. Wykres siły maksymalnej zarejestrowanej podczas uderzenia z energią 3J dla próbek 0% i 3% zawartości nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody**

Na Rys. 100b przedstawiono wykres wpływu ilości pochłoniętej wody na energię przy sile maksymalnej przy uderzeniu o energii 3J. Z wykresu wynika, że wraz ze wzrostem ilości pochłoniętej wody do około 1.8% energia przy sile maksymalnej dla materiału z 0% i 3% nanocząstek maleje do około 1% pochłoniętej wody, natomiast powyżej 1% pochłoniętej wody kształtuje się na stałym poziomie.

Na Rys. 101 pokazano jak zmienia się wielkość pola zniszczeń w funkcji pochłoniętej wody dla laminatów z 0% i 3% nanocząstek energii uderzenia 3J. Z wykresu wynika, że dodatek nanocząstek w ilości 3% korzystnie wpływa na zmniejszenie pola zniszczeń przy niewielkiej ilości pochłoniętej wody do około 2.3%. Powyżej zawartości 2.3% pochłoniętej wody brak widocznego korzystnego wpływu na zmniejszenie pola zniszczeń. Dla laminatu niemodyfikowanego nanocząstkami wielkość pola zniszczeń wraz z ilością pochłoniętej wody (do ok 1.7%) rośnie, a następnie maleje powyżej zawartości 1.7% wody.



**Rys. 101. Wykres pola zniszczeń podczas uderzenia z energią 3J dla próbek 0% i 3% zawartości nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody**

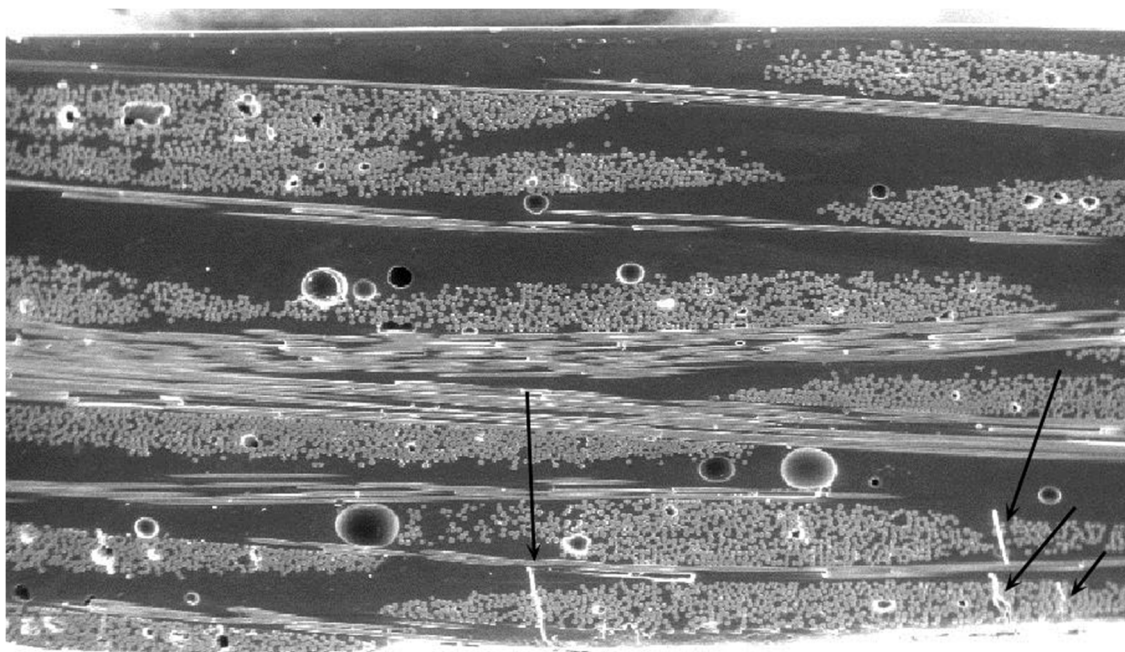
### Wyniki mikrostrukturalnych badań poudarowych

Na Rys. 102 przedstawiono obraz makroskopowy zglądu poprzecznego próbek z Materiałów 6 w miejscu uderzenia (próbki z różną ilością nanocząstek, odpowiednio od góry 0%, 3%, 5% oraz 10%). Widać wyraźną strefę zabielenia w centralnej części próbek, świadczącej o obszarze zniszczeń w materiale powstałym w wyniku uderzenia.



*Rys. 102. Zdjęcie makroskopowe przekroju w miejscu udaru dla próbek 0%, 3%, 5% i 10% nanocząstek w osnowie*

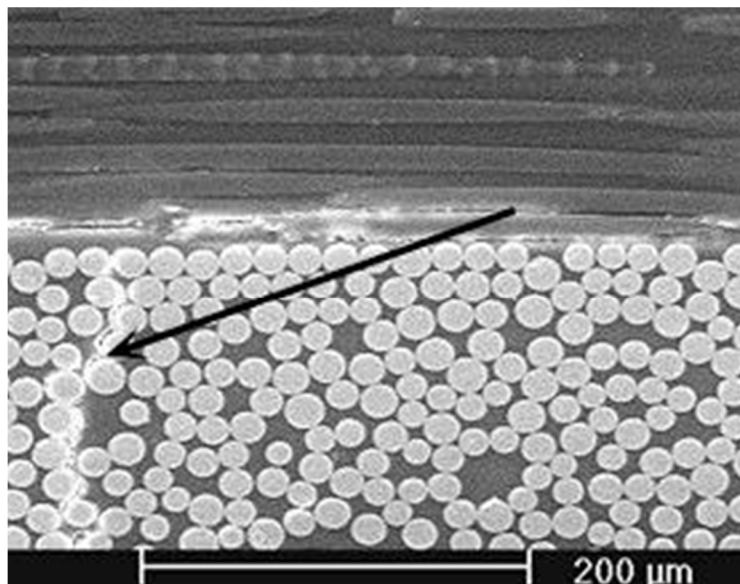
Analiza obrazów mikroskopowych wykazała różne typy zniszczeń udarowych w badanych próbkach. Na Rys. 103 widoczne są poprzeczne pęknięcia przechodzące przez całą warstwę laminatu, które były zapoczątkowane pęknięciem w obszarze czystej osnowy i następnie propagowało poprzez warstwę włókien meandrując na granicy włókno/osnowa.



*Rys. 103. Pęknięcia poprzeczne w laminacie pod wpływem niskoenergetycznego udaru*

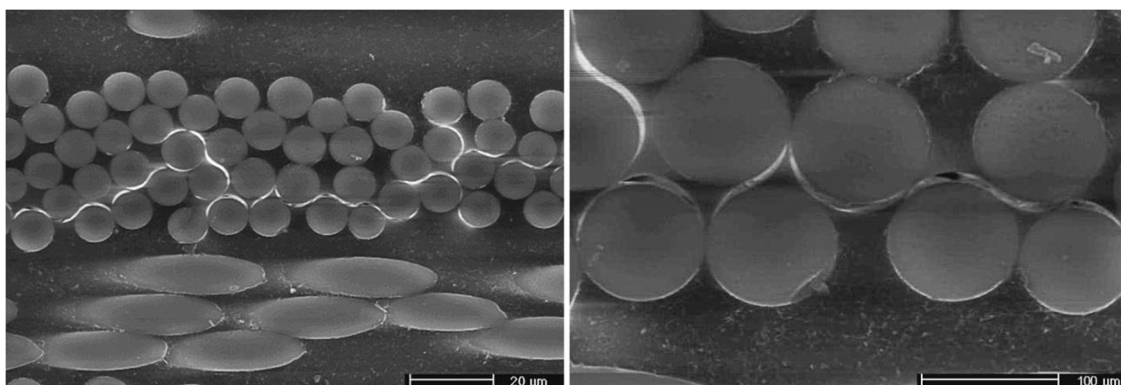
Ilustrację poprzecznych pęknięć meandrujących pomiędzy włóknami przedstawiono na Rys. 104, widoczny jest mechanizm zaginania pęknięcia przez wzmocnienie włókniste.





***Rys. 104. Obraz poprzecznych pęknięć meandrujących pomiędzy włóknami***

Na Rys. 105 przedstawiono pęknięcia na granicy fazy wzmacniającej i osnowy w większych powiększeniach.



***Rys. 105. Pęknięcia na granicy fazy wzmacniającej i osnowy***

W przypadku próbek suchych i po ekspozycji w wodzie nie stwierdzono wyraźnych różnic w obrazie zniszczeń laminatów pod wpływem uderzenia. Ilość pochłoniętej wody była na tyle mała, że nie zaszły w materiale duże zmiany strukturalne.

## 7. Dyskusja Wyników

Celem pracy była charakterystyka porównawcza materiałów powłokowych proponowanych przez przemysł i nanokompozytów według własnego projektu, dlatego w dyskusji wyników nacisk zostanie położony na ranking badanych materiałów według ocenianych własności oraz możliwe przyczyny zaobserwowanych różnic.

Analizę podzielono według badanych własności. Uzyskane w pracy wyniki dotyczące chłonności wody, połysku, koloru oraz odporności udarowej nie pozwoliły na ilościowe porównanie zachowania badanych materiałów stąd zamieszczono jedynie opis słowny zaobserwowanych różnic. W przypadku najważniejszej właściwości: skłonności do pęcherzykowania osmotycznego zaobserwowano wyraźne różnice ilościowe w czasie inkubacji pierwszych pęcherzyków stąd wyniki te zostały przedstawione w postaci tabeli.

### Chłonność wody

Dla Materiałów 1 z żelkotem modyfikowanym 0, 5, 10% nanocząstek i bez żadnej dodatkowej warstwy po 1000 godzinach zanurzenia w wodzie o temperaturze 50°C uzyskano początkowo większą szybkość pochłaniania wody w materiale bez nanocząstek (0%N) (Rys. 43a). Obecność 5 i 10% nanocząstek najwidoczniej opóźniła procesy pochłaniania wody przez pierwsze 200 godzin, co mogło być spowodowane występującymi trudnościami w dyfuzji cząsteczek wody obecnością gęstszej sieci nanowypełniacza. Jednak w okolicach 1000 godzin ekspozycji z powodu stopniowego zbliżania się do stanu nasycenia wszystkich materiałów, niewielkie różnice w budowie samej tylko warstwy żelkotu stały się nieistotne. Widać, że zamiana czystego żelkotu na żelkot napełniany 5% i 10% nanocząstkami nie prowadzi do zmniejszenia całkowitej ilości pochłoniętej wody.

Drugą grupę materiałów stanowiły laminaty z warstwą zaporową (BC, HBC, BBC, NBC, NBCN). Z wyjątkiem Materiałów 2 zaobserwowano w nich ponad dwukrotny wzrost chłonności wody (Rys. 44) w próbkach HBC (\*1.9%), BBC (\*1.75%) (Materiały 3 i 4) spowodowany pochłanianiem wody przez porowatą warstwę zaporową w stosunku do próbek bez warstwy zaporowej. Odmiennie było w przypadku Materiału 2, gdzie krzywe dla próbki bez warstwy zaporowej OBC i z warstwą BC (\*1.3%) pokrywały się (Rys. 43b). Może to wynikać z różnicy budowy warstwy zaporowej (producent nie podaje szczegółów). Analiza porównawcza zachowania porównywanych materiałów w kontekście chłonności wody jest niecelowa, ze względu na odmienną zastosowanych systemów. Poza tym sama własność ilości pochłoniętej wody nie stanowi ważnego wskaźnika trwałości danego systemu i była rejestrowana pomocniczo przy okazji badań skłonności do pęcherzykowania.

Łączny efekt modyfikacji nanocząstek i obecności warstwy zaporowej badanych próbek Materiałów 5 według własnego projektu był korzystny dla nowego materiału. W kontekście ilości pochłoniętej wody 22% spadek ilości pochłoniętej wody próbek NBCN (\*0.95%) w stosunku do

---

\* ilość pochłoniętej wody po 1000 godzinach ekspozycji



próbek bez nanocząstek, ale z warstwą zaporową, po 2800 godzinach ekspozycji może świadczyć w pewnym stopniu o skuteczności zastosowania ochrony. Zaobserwowano też stan nasycenia po około 1800 godzinach, podczas gdy w materiał NBC (\*1.15%) bez nanocząstek wciąż wykazywał wzrost ilości pochłanianej wody. Nasycenie spowodowane było najprawdopodobniej zmniejszeniem ilości wolnych przestrzeni w strukturze warstwy powłokowej, spowodowanej obecnością gęstszej sieci nanocząstek.

### Pęcherzykowanie osmotyczne

Korzystny wpływ modyfikacji żelkotu nanocząstkami objawił się głównie znacznym wydłużeniem okresu inkubacji pęcherzyków. Porównanie okresu inkubacji pęcherzyków w pięciu badanych materiałach przedstawiono w Tabeli 9. W próbkach Materiałów 1 widać, że najkorzystniejszy okazał się skład 10% nanocząstek (około pięciokrotny wzrost w stosunku do próbek bez nanocząstek i około dwukrotny w stosunku do próbek z 5% nanocząstek) ze względu na gęstość przeszkód opóźniających pękanie żelkotu. Można też zauważyć, że obecność warstwy zaporowej spowodowała wydłużenie czasu potrzebnego do inkubacji pęcherzyków. W przypadku materiału 2 z warstwą zaporową (BC) czas inkubacji zwiększył się 1.3 razy w stosunku do materiału bez warstwy zaporowej, natomiast dla Materiałów 3 i 4 przez odpowiednio 2.3 i 3 razy. Połączenie warstwy zaporowej i nanocząstek w żelkocie w Materiałach 5 (NBCN) skutkowało 5 krotnie dłuższym czasem inkubacji pęcherzyków w stosunku do próbek referencyjnych (NBC).

**Tabela 9. Czas inkubacji pęcherzyków podczas ekspozycji w wodzie**

Inkubacja pęcherzyków [dni]	Materiał 1			Materiał 2		Materiał 3			Materiał 4			Materiał 5	
	0%N	5%N	10%N	OBC	BC	H	HSC	HBC	B	BSC	BBC	NBC	NBCN
	0% nanocząstek	5% nanocząstek	10% nanocząstek	Brak warstwy zaporowej	Z warstwą zaporową	Brak warstwy zaporowej	Brak warstwy zaporowej	Z warstwą zaporową	Brak warstwy zaporowej	Brak warstwy zaporowej	Z warstwą zaporową	Z warstwą zaporową	Z warstwą zaporową i 10% nanocząstek
	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>16</b>	<b>10</b>	<b>13</b>	<b>22</b>	<b>3</b>	<b>&gt; 50</b>	<b>16</b>	<b>&gt; 50</b>	<b>&gt; 50</b>	<b>28</b>	<b>&gt;125</b>

Materiały 2, 3, 4 porównywano pod kątem skuteczności warstw barierowych w odniesieniu do procesu pęcherzykowania. Warstwy barierowe okazały się najskuteczniejsze w przypadku Materiałów 3 i 4 gdyż po 1200 godzinach badania nie zaobserwowano początków pęcherzykowania. Obrazy zniszczeń w materiałach z warstwą zaporową i bez zilustrowane na mikrofotografiach SEM (Rys. 70 - Rys. 75) wykazują, że warstwa zaporowa stanowi barierę dla rozprzestrzeniania się pęknięć, które są odpowiedzialne za powierzchniowe pęcherzyki. W próbkach bez warstwy zaporowej, w których żelkot przylega bezpośrednio do warstwy włóknistej, szybciej dochodzi do łączenia się pęknięć powstałych w żelkocie z pęknięciami międzyfazowymi po-

\* ilość pochłoniętej wody po 1000 godzinach ekspozycji

między włóknami i osnową (Rys. 67, Rys. 68) obecnymi na skutek niszczącego działania zaabsorbowanej wody, co znacznie przyspiesza proces dekompozycji materiału.

### **Kolor i połysk**

Zaproponowana struktura materiału miała też wpływ na inne własności materiałów takie jak kolor i połysk. Dodatek 5 lub 10% nanocząstek do żelkotu (Materiały 1 i 5) spowodował niewielkie obniżenie skłonności do przebarwień w stosunku do próbek referencyjnych po 1000 godzinach zanurzenia w wodzie o temperaturze 50°C. Z kolei charakterystyki zmiany barwy w Materiałach 3 i 4 z warstwą zaporową wskazują na występowanie różnic w szybkości zmiany koloru (Rys. 77) w zależności od zastosowanego żelkotu. Brak jest wpływu zastosowanych dodatkowych warstw zaporowych na zmianę koloru. W przypadku materiałów z warstwami zaporowymi o różnej budowie nie można było identyfikować wyraźnych różnic w skłonności do przebarwień. Otrzymane w wyniku moczenia zmiany koloru spowodowane są degradacją struktury cząsteczkowej samego żelkotu (np. zmniejszenie wielkości makrocząstek). Zastosowanie różnego rodzaju pigmentów wpływa na szybkość degradacji koloru pod wpływem czynników środowiskowych, jak woda czy promieniowanie UV. Zmniejszenie ilości pochłanianej wody widoczne na Rys. 43a dla laminatów z 10% nanocząstek w stosunku do żelkotu niemodyfikowanego mogło przyczynić się do opóźnienia szybkości degradacji barwy żelkotu o około 10-20%, które zaobserwowano na Rys. 76. Również w przypadku materiałów 5 zaobserwowano obniżenie chłonności wody (Rys. 45) i odpowiadające temu nieznaczne obniżenie degradacji koloru po 1000 godzinach ekspozycji próbek z żelkotem modyfikowanym nanocząstkami w stosunku do niemodyfikowanych o około 10%.

W przypadku badań połysku Materiały 3 i 4 bez nanocząstek (niezależnie od ich budowy H, HSC, HBC, B, BSC, BBC) po ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C wykazały minimalną (rzędu 10% dla Mat. 3 lub żadną) zmianę połysku. Świadczy to o braku uszkodzeń powierzchni spowodowanych przez oddziaływanie wody, które rozpraszałyby światło. Natomiast obecność 10% nanocząstek w żelkocie spowodowała obniżenie połysku w stanie suchym (30% niższy połysk niż próbki bez nanocząstek). Jednak po 2000 godzinach zanurzenia w wodzie o temperaturze 50°C połysk powierzchni próbek NBCN i NBC po ekspozycji kształtował się na podobnym poziomie. Przyczyną mogło być wymywanie nanocząstek z powierzchni próbek z żelkotem, co stwarzało analogiczne warunki dla odbicia światła w obu typach Materiałów. Widać więc, że dodatek nanocząstek ma swoje konsekwencje ujemne – szybsza zmiana połysku spowodowana rozpraszaniem światła przez cząstki znajdujące się tuż pod powierzchnią.

### **Charakterystyka mechaniczna nanokompozytów o zróżnicowanym składzie**

Odrębne zagadnienie stanowiła ocena potencjału, jaki stanowią laminaty o osnowie modyfikowanej nanocząstkami, pod kątem ich własności mechanicznych. W oparciu o badania prowadzone obecnie na świecie trudno jest jednoznacznie określić optymalną dla poszczególnych własności mechanicznych ilość nanocząstek w osnowie. Producent nanokomponentów Evonic sugeruje 1-5% nanocząstek jako najefektywniejszą ilość dodatku poprawiająca własności mechaniczne i odporność na pękanie [13]. Liczne źródła literaturowe sugerują zakres 1.5 - 7.5% dodatku jako optymalny [50], [58], [59], [60], [64]. Jednakże Su Zhao w swoich pracach [61],

[62] wykazał, że w przypadku nanocząstek montmorylonitu wynosi ona 10-15%. Niejednoznaczność wyników prowadzonych do tej pory badań skłania do ciągłego poszukiwania optymalnej ilości i sposobu wytwarzania nanokompozytów w celu poprawy ich własności.

Z niektórych badań wynika, że potencjał nanocząstek jest ogromny [50], [58], [59], [60], [64]. W pracy [64] niewielka ilość 1.5% nanocząstek SiC spowodowała wzrost wskaźników wytrzymałościowych o 20-30%. Xu i Hoa w pracy [58] uzyskali 85% zwiększenie odporności na kruche pękanie przy dodatku 4% MMT w osnowie epoksydowej. Tak zachęcające wyniki skłoniły do podjęcia w niniejszej pracy badań wstępnych nad określeniem optymalnej ilości nanocząstek w odniesieniu do modułu Younga, wytrzymałości na zginanie i ścinanie międzywarstwowe. Jednak badania materiałów o zróżnicowanej ilości nanocząstek 0-7% nie dały spodziewanych efektów. Dodatek nanocząstek SiO<sub>2</sub> spowodował spadek wytrzymałości na zginanie oraz modułu Younga. Niewielka ilość dodatku - 1% nanocząstek spowodowała najmniejszy spadek modułu Younga oraz nie wpłynęła na pogorszenie wytrzymałości na zginanie. Także dzięki dodatkowi 1% nanocząstek SiO<sub>2</sub> uzyskano niewielki wzrost wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe. Sugeruje to korzystny wpływ bardzo małej ilości nanocząstek (rzędu 1%), co jest zgodne z niektórymi wynikami uzyskanymi w literaturze [64]. Konieczne są jednak dalsze badania w tym zakresie. Brak korzystnych wyników wpływu nanocząstek ma związek z mikrostrukturą badanych materiałów. Z fotografii na Rys. 103 - Rys. 105 widać, że ogromny wpływ na procesy pękania mogły mieć liczne defekty obecne w materiale na skutek ręcznego formowania laminatów, liczne pęcherze i duże obszary czystej żywicy, gdzie łatwo dochodzi do tworzenia się rozległych pęknięć poprzecznych, które zdominowały procesy pękania redukując tym samym wpływ nanocząstek w skali całego materiału. Uzyskane wyniki świadczą o tym, że podstawą tego typu analizy mogą być jedynie dane eksperymentalne uzyskane na próbkach odpowiedniej jakości, co wiąże się z wykorzystaniem bardziej nowoczesnych niż metoda worka próżniowego, technik formowania laminatu.

#### Odporność udarowa

W celu określenia odporności udarowej laminatów z osnową wzmocnioną nanocząstkami SiO<sub>2</sub> próbki z materiałów 6 poddane zostały niskoenergetycznemu udarowi. Rejestrowane przebiegi charakterystyk dynamicznych oraz ocena pola zniszczeń w uderzonych próbkach pozwoliły na ocenę wpływu nanocząstek oraz pochłoniętej wody na zachowanie kompozytu. Uzyskane niewielkie różnice w polu zniszczeń pod wpływem udaru 1J, 2J, 3J w przypadku próbek suchych i z 0.5% pochłoniętej wody wskazują na korzystny wpływ nanocząstek.

Ciekawe wyniki uzyskano dla wybranych próbek o zawartości 3% nanocząstek zbadanych pod kątem wpływu zróżnicowanej ilości pochłoniętej wody na pole zniszczeń udarowych (Rys. 98). Poniżej pewnej wartości progowej (1.7% wody dla próbek bez nanocząstek i 1.8% wody dla próbek z 3% nanocząstek) pole zniszczeń gwałtownie spada wraz ze wzrostem zaabsorbowanej wody. Zjawisko to zaobserwowano wcześniej w laminatach aramidowo-szklanych [2], gdzie próbki nasycone wodą i poddane uderzeniu lepiej zaabsorbowały energię uderzenia wykazując mniej rozległe zniszczenia niż próbki suche. Wyjaśnia to obecność mechanizmu propagacji pęknięć w materiale moczonym i suchym. Różnica wynika z gęstej, ale mniej rozległej sieci

pęknięć na granicy włókno-osnowa i lokalnych debondingów wokół nanocząstek w przypadku nanoosnowy w materiałach moczonych, w których już wcześniej doszło do międzyfazowych debondingów, a ich gęstość jedynie wzrosła, koncentrując się wokół miejsca uderzenia. W materiałach suchych proces pęknięcia rozpoczyna się od pęknięć poprzecznych czystej osnowy gdyż są one miejscem najsłabszym. Łączenie tych pęknięć z pęknięciami międzyfazowymi daje ostateczne zniszczenie. Proces wymaga pochłonięcia mniejszej energii przy tej samej energii uderzenia próbek mokrych i suchych, te ostatnie wykazały bardziej rozległe zniszczenia.

Podsumowując zatem brak lub niewielki korzystny wpływ nanocząstek na własności mechaniczne podczas prób statycznych i dynamicznych przeprowadzonych w tej pracy spowodowany jest niedostatecznie zaawansowaną technologią formowania laminatów, która nie zapewniła właściwej jakości mikrostrukturalnej materiału (pęcherze i pustki). Zaobserwowana ilość wad technologicznych na poziomie ponad 5%, jest typowa dla konstrukcji okrętowych, wytwarzanych w podobny sposób. Widać więc, że korzystny wpływ nanododatków może być uzyskany jedynie przez producentów konstrukcji kompozytowych wykorzystujących zaawansowane technologie wytwarzania (preimpregnaty, metoda autoklawowa) np. stosowane w lotnictwie.

## **8. WNIOSKI**

W pracy zaproponowano i porównano 5 różnych systemów powłokowych na laminatach poliestrowo szklanych przeznaczonych do budowy małych jednostek pływających – system z żelkotem modyfikowanym 5% i 10% nanocząstkami SiO<sub>2</sub>, 3 różne systemy z warstwami zaporowymi oraz system z żelkotem modyfikowanym 10% nanocząstkami i warstwą zaporową.

Oceniono zachowanie tych materiałów po długotrwałej lub przyspieszonej ekspozycji w wodzie (do 3 lat). Zbadano m.in. chłonność wody, czas inkubacji pęcherzyków osmotycznych i zmiany barwy i połysku.

Dla materiałów bez powłoki, lecz z osnową modyfikowaną nanocząstkami (0%, 1%, 2%, 3%, 5% i 7%) oceniono odporność na uderzenia przed i po ekspozycji w wodzie oraz własności mechaniczne: wytrzymałość na zginanie, moduł Younga i wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowe.

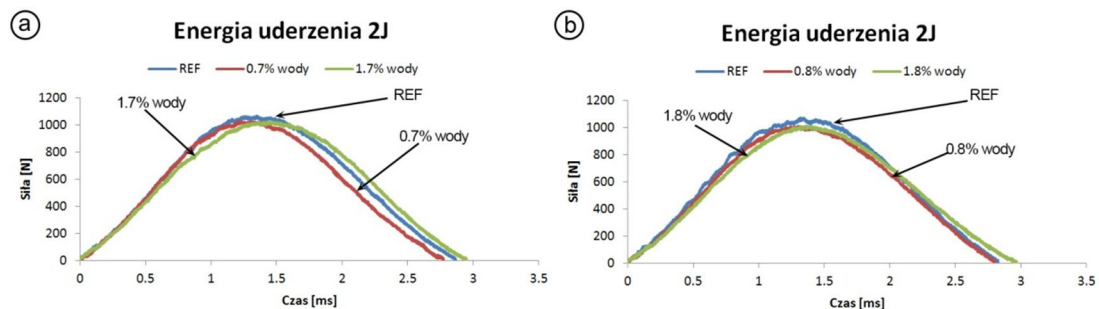
Najważniejsze wnioski, dotyczące właściwości, które mają wpływ na trwałość eksploatacyjną obiektów pływających pokrytych badanymi powłokami są następujące:

1. Modyfikacja żelkotu nanocząstkami w ilości 5% i 10% wydłużyła okres inkubacji pęcherzyków osmotycznych odpowiednio 2-krotnie i 5-krotnie w stosunku do materiałów niemodyfikowanych.
2. Obniżenie chłonności wody dzięki zastosowaniu nanocząstek w żelkocie spowodowało zmniejszenie degradacji koloru po ekspozycji w stosunku do materiałów niemodyfikowanych od 10 do 20%.

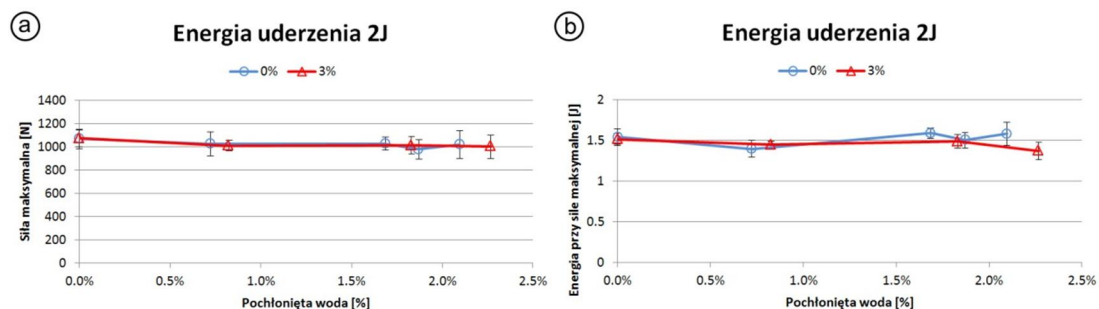
3. Jednocześnie w długim okresie ekspozycji (2000 godzin) w wodzie nie uległ pogorszeniu połysk próbek modyfikowanych nanocząstkami, chociaż zjawisko to powszechnie obserwuje się w przypadku żelkotów po ekspozycji w wodzie.
4. Warstwy zaporowe wprowadzone pod żelkot nieznacznie (od 1 do 3 krotnie) opóźniły proces pęcherzykowania dzięki pochłanianiu cząsteczek wody dyfundującej od powierzchni, dzięki czemu woda nie była magazynowana w żelkocie.
5. Połączenie modyfikacji nanocząstkami (10%) z wprowadzeniem warstwy zaporowej spowodowało 5-krotną poprawę odporności na pęcherzykowanie osmotyczne w dwukrotnie dłuższym okresie czasu ekspozycji niż dla próbek z samymi nanocząstkami.
6. Modyfikacja osnowy laminatu różną ilością nanocząstek (0%, 1%, 2%, 3%, 5%, 7%) wpłynęła ujemnie na wskaźniki mechaniczne badanego materiału oraz miała niewielki wpływ na odporność na uderzenie spadającą masą materiałów przed ekspozycją.
7. Obecność nanocząstek wpływa na zmniejszenie pola zniszczeń udarowych w próbkach poddanych ekspozycji w wodzie przy bardzo małej energii uderzenia.
8. Brak lub niewielki korzystny wpływ nanocząstek na własności mechaniczne podczas prób statycznych i dynamicznych spowodowany był niedostatecznie zaawansowaną technologią formowania laminatów, która nie zapewniła właściwej jakości mikrostrukturalnej materiału (pęcherze i pustki).

## 9. ZAŁĄCZNIKI

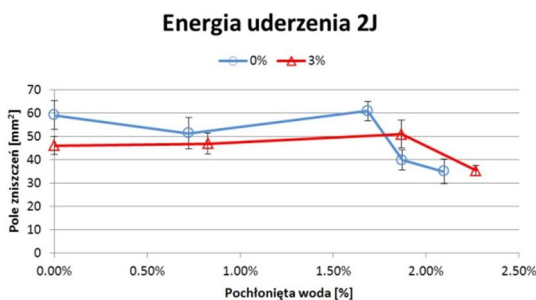
### Załącznik 1. Rysunki



Rys. 106. Przykładowe charakterystyki dynamiczne zarejestrowane podczas uderzenia z energią 2J laminatu z różną ilością pochłoniętej wody: a) bez nanocząstek w osnowie, b) z 3% nanocząstek w osnowie



Rys. 107. Wykres siły maksymalnej zarejestrowanej podczas uderzenia z energią 2J dla próbek 0% i 3% zawartości nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody



Rys. 108. Wykres pola zniszczeń podczas uderzenia z energią 2J dla próbek 0% i 3% zawartości nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody

### Załącznik 2. Pliki źródłowe

#### MainWindow.xaml.cs

```
using Microsoft.Win32;
using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;
```

```

using System.Windows;
using System.Windows.Controls;
using System.Windows.Data;
using System.Windows.Documents;
using System.Windows.Input;
using System.Windows.Media;
using System.Windows.Media.Imaging;
using System.Windows.Navigation;
using System.Windows.Shapes;
using MSExcel = Microsoft.Office.Interop.Excel;

namespace RoznicaKolorow
{
    /// <summary>
    /// Interaction logic for MainWindow.xaml
    /// </summary>
    public partial class MainWindow : Window
    {
        private string nazwaPliku;
        public List<Danewejsciowe> listaDanych;
        Danewejsciowe[] listaDanych2 = { new Danewejsciowe() };
        string[] naglowekXls = { string.Empty, string.Empty, string.Empty,
string.Empty, string.Empty, string.Empty };
        double[] komorki = { 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0 };
        string[] naglowekwynikiXls = { "ΔE76", "ΔE94", "ΔE00" };

        double L1, a1, b1, L2, a2, b2;

        public MainWindow()
        {
            InitializeComponent();

            danewejscioweDataGrid.DataContext = new Danewejsciowe();
        }

        private void wczytaj_Click(object sender, RoutedEventArgs e)
        {
            OpenFileDialog okienko = new OpenFileDialog();
            okienko.Filter = "Pliki excel (xls)|*.xls";
            okienko.ShowDialog();

            if (!okienko.FileName.Equals(string.Empty))
            {
                wczytanyPlik.Content = okienko.FileName;
                nazwaPliku = okienko.FileName;
                PobierzZExcela(nazwaPliku);
            }
        }

        private void PobierzZExcela(string plik)
        {
            listaDanych = new List<Danewejsciowe>();

            MSExcel.Application app;
            MSExcel.Range zakres;
            MSExcel.Workbook skoroszyt;
            MSExcel.Worksheet arkusz;
            System.Object misValue = System.Type.Missing;
            app = new MSExcel.Application();
            app.DisplayAlerts = false;
            skoroszyt = app.Workbooks.Open(plik, misValue, misValue, misValue, misValue,
misValue, misValue, misValue, misValue, misValue, misValue, misValue,
misValue, misValue);
            arkusz = (MSExcel.Worksheet)skoroszyt.Worksheets[1];
            zakres = arkusz.UsedRange;
            try
            {
                for (int wiersz = 1; wiersz <= zakres.Rows.Count; wiersz++)
                {
                    Danewejsciowe pojedynczyWynik;

                    for (int kolumna = 1; kolumna <= zakres.Columns.Count; kolumna++)
                    {
                        //pobieramy nazwy nagłówek
                        if (wiersz.Equals(1))
                            naglowekXls[kolumna - 1] = zakres.Cells[wiersz, kolumna].Value2.ToString();
                        else
                        {
                            double dana = double.Parse(((zakres.Cells[wiersz, kolumna].Value2).ToString()));
                            komorki[kolumna - 1] = dana;
                        }
                    }
                }
            }
            catch { }
        }
    }
}

```

```

        }
        if (!wiersz.Equals(1))
        {
            pojedynczywynik = new Danewejsciowe(komorki[0], komorki[1],
komorki[2], komorki[3], komorki[4], komorki[5]);
            listaDanych.Add(pojedynczywynik);
        }
    }

    danewejscioweDataGrid.ItemsSource = listaDanych;
    przelicz.IsEnabled = true;
}

catch (Exception e)
{
    MessageBox.Show("wystąpił błąd podczas czytania pliku: " + e.Message,
"Błąd danych");
}

finally
{
    app.Quit();
}
}

private void przelicz_Click(object sender, RoutedEventArgs e)
{
    List<Danewyjsciowe> wyniki = new List<Danewyjsciowe>();
    Danewyjsciowe[] wyniki2 = { new Danewyjsciowe() };
    Rownania r = new Rownania();

    foreach (Danewejsciowe wejście in listaDanych)
    {
        Danewyjsciowe wyjście = new Danewyjsciowe();
        wyjście.E1976 = r.DeltaE1976(wejście.L1, wejście.a1, wejście.b1, wej-
ście.L2, wejście.a2, wejście.b2);
        wyjście.E1994 = r.DeltaE1994(wejście.L1, wejście.a1, wejście.b1, wej-
ście.L2, wejście.a2, wejście.b2);
        wyjście.E2000 = r.DeltaE2000(wejście.L1, wejście.a1, wejście.b1, wej-
ście.L2, wejście.a2, wejście.b2);

        wyniki.Add(wyjście);
    }

    ZapiszDoExcela(wyniki);
}

private void ZapiszDoExcela(Danewyjsciowe[] wyniki)
{
    object misValue = System.Type.Missing;
    MExcel._Workbook skoroszyt;
    MExcel._Worksheet arkusz;
    MExcel.Application app = new MExcel.Application();
    skoroszyt = (MExcel-
cel._Workbook)app.Workbooks.Add(System.Reflection.Missing.Value);
    arkusz = (MExcel._Worksheet)skoroszyt.ActiveSheet;

    //wiersz nagłówka
    int y = 0;
    for (; y < naglowekXls.Count<string>(); y++)
        arkusz.Cells[1, y + 1] = naglowekXls[y];
    for (int i = 1; i <= 3; i++)
        arkusz.Cells[1, y + i] = naglowekwynikXls[i - 1];

    //Teraz dodamy dane wejściowe oraz wyniki
    for (int wiersz = 0; wiersz < listaDanych2.Count<Danewejsciowe>();
wiersz++)
    {
        arkusz.Cells[wiersz + 1, 1] = listaDanych2[wiersz].L1;
        arkusz.Cells[wiersz + 1, 2] = listaDanych2[wiersz].a1;
        arkusz.Cells[wiersz + 1, 3] = listaDanych2[wiersz].b1;
        arkusz.Cells[wiersz + 1, 4] = listaDanych2[wiersz].L2;
        arkusz.Cells[wiersz + 1, 5] = listaDanych2[wiersz].a2;
        arkusz.Cells[wiersz + 1, 6] = listaDanych2[wiersz].b2;
        arkusz.Cells[wiersz + 1, 7] = wyniki[wiersz].E1976;
        arkusz.Cells[wiersz + 1, 8] = wyniki[wiersz].E1994;
        arkusz.Cells[wiersz + 1, 9] = wyniki[wiersz].E2000;
    }

    int kropka = wczytanyPlik.Content.ToString().IndexOf(".");
}

```



```

        string sciezkaNowegoPliku = wczytanyPlik.Content.ToString().Substring(0,
kropka) + "_wynik_" +
            DateTime.Today.ToShortDateString().Replace("-", "") +
            wczytanyPlik.Content.ToString().Substring(kropka);

        skoroszyt.SaveAs(sciezkaNowegoPliku, MExcel.XlFileFormat.xlWorkbookNormal,
misValue, misValue, misValue, misValue, MExcel.XlSaveAsAccessMode.xlExclusive, misVal-
ue, misValue, misValue, misValue, misValue);
        skoroszyt.Close(true, misValue, misValue);
        app.Quit();
    }

    private void ZapiszDoExcela(List<Danewyjsciowe> wyniki)
    {
        object misValue = System.Type.Missing;
        MExcel._Workbook skoroszyt;
        MExcel._Worksheet arkusz;
        MExcel.Application app = new MExcel.Application();
        skoroszyt = (MEX-
cel._Workbook)app.Workbooks.Add(System.Reflection.Missing.Value);
        arkusz = (MExcel._Worksheet)skoroszyt.ActiveSheet;

        //wiersz nagłówek
        int y = 0;
        for (; y < naglowekXls.Count<string>(); y++)
            arkusz.Cells[1, y + 1] = naglowekXls[y];
        for (int i = 1; i <= 3; i++)
            arkusz.Cells[1, y + i] = naglowekwynikiXls[i - 1];

        int wiersz = 2;
        int kolumna;
        foreach (Danewyjsciowe dane in listaDanych)
        {
            kolumna = 1;

            arkusz.Cells[wiersz, kolumna] = dane.L1; kolumna++;
            arkusz.Cells[wiersz, kolumna] = dane.a1; kolumna++;
            arkusz.Cells[wiersz, kolumna] = dane.b1; kolumna++;
            arkusz.Cells[wiersz, kolumna] = dane.L2; kolumna++;
            arkusz.Cells[wiersz, kolumna] = dane.a2; kolumna++;
            arkusz.Cells[wiersz, kolumna] = dane.b2; kolumna++;
            wiersz++;
        }
        //i wyniki odpowiednio
        wiersz = 2;
        foreach (Danewyjsciowe wynik in wyniki)
        {
            kolumna = 7;
            arkusz.Cells[wiersz, kolumna] = wynik.E1976; kolumna++;
            arkusz.Cells[wiersz, kolumna] = wynik.E1994; kolumna++;
            arkusz.Cells[wiersz, kolumna] = wynik.E2000; kolumna++;
            wiersz++;
        }

        int kropka = wczytanyPlik.Content.ToString().IndexOf(".");
        string sciezkaNowegoPliku = wczytanyPlik.Content.ToString().Substring(0,
kropka) + "_wynik_" +
            DateTime.Today.ToShortDateString().Replace("-", "") +
            wczytanyPlik.Content.ToString().Substring(kropka);

        skoroszyt.SaveAs(sciezkaNowegoPliku, MExcel.XlFileFormat.xlWorkbookNormal,
misValue, misValue, misValue, misValue, MExcel.XlSaveAsAccessMode.xlExclusive, misVal-
ue, misValue, misValue, misValue, misValue);
        skoroszyt.Close(true, misValue, misValue);
        app.Quit();

        plikwyjsciowy.Content = sciezkaNowegoPliku;
    }

    public void pojedynczePrzeliczenie_Click(object sender, RoutedEventArgs e)
    {
        double deltaE1976, deltaE1994, deltaE2000;
        Rownania r = new Rownania();

        L1 = double.Parse(tb_L1.Text);
        a1 = double.Parse(tb_a1.Text);
        b1 = double.Parse(tb_b1.Text);
        L2 = double.Parse(tb_L2.Text);
        a2 = double.Parse(tb_a2.Text);
        b2 = double.Parse(tb_b2.Text);

        try

```

```
{
    deltaE1976 = r.DeltaE1976(L1, a1, b1, L2, a2, b2);
    deltaE1994 = r.DeltaE1994(L1, a1, b1, L2, a2, b2);
    deltaE2000 = r.DeltaE2000(L1, a1, b1, L2, a2, b2);

    //przepisanie w odpowiednie pola
    E1976.Text = deltaE1976.ToString();
    E1994.Text = deltaE1994.ToString();
    E2000.Text = deltaE2000.ToString();
}
catch (Exception ex)
{
    MessageBox.Show("Wystąpił błąd podczas przeliczania: " + ex.Message,
"Błąd");
}
}

private void pomalujNaNowo(object sender, TextChangedEventArgs e)
{
    TextBox tb = (TextBox)sender;
    double wartosc;
    try
    {
        switch (tb.Name)
        {
            case "tb_L1":
                L1 = double.TryParse(tb.Text, out wartosc) ? wartosc : 0;
                break;
            case "tb_a1":
                a1 = double.TryParse(tb.Text, out wartosc) ? wartosc : 0;
                break;
            case "tb_b1":
                b1 = double.TryParse(tb.Text, out wartosc) ? wartosc : 0;
                break;
            case "tb_L2":
                L2 = double.TryParse(tb.Text, out wartosc) ? wartosc : 0;
                break;
            case "tb_a2":
                a2 = double.TryParse(tb.Text, out wartosc) ? wartosc : 0;
                break;
            case "tb_b2":
                b2 = double.TryParse(tb.Text, out wartosc) ? wartosc : 0;
                break;
        }

        //jeśli wypełnione wszystkie, to można pokolorować
        if (!string.IsNullOrEmpty(L1.ToString()) &&
!string.IsNullOrEmpty(a1.ToString()) && !string.IsNullOrEmpty(b1.ToString()))
        {
            SolidColorBrush wartoscKoloruOryginalnego = new SolidColorBrush();
            RGB rgbOryginalny = Konwersje.LabtoRGB(L1, a1, b1);
            wartoscKoloruOryginalnego.Color = Color-
or.FromRgb(byte.Parse(rgbOryginalny.Red.ToString()),
byte.Parse(rgbOryginalny.Green.ToString()), byte.Parse(rgbOryginalny.Blue.ToString()));
            kolorOryginalny.Fill = wartoscKoloruOryginalnego;
        }

        if (!string.IsNullOrEmpty(L2.ToString()) &&
!string.IsNullOrEmpty(a2.ToString()) && !string.IsNullOrEmpty(b2.ToString()))
        {
            SolidColorBrush wartoscKoloruMoczonego = new SolidColorBrush();
            RGB rgbMoczony = Konwersje.LabtoRGB(L2, a2, b2);
            wartoscKoloruMoczonego.Color = Color-
or.FromRgb(byte.Parse(rgbMoczony.Red.ToString()),
byte.Parse(rgbMoczony.Green.ToString()), byte.Parse(rgbMoczony.Blue.ToString()));
            kolorPoMoczeniu.Fill = wartoscKoloruMoczonego;
        }
    }
    catch (Exception ex)
    {
        MessageBox.Show("Wystąpił błąd podczas działania programu: " +
ex.Message);
    }
}
}
}
```

---

**Rownania.cs**


---

```

using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;

namespace RownicaKolorow
{
    public class Rownania
    {
        double E1976;
        double E1994;
        double E2000;
        double ECMC;

        public Rownania() {}

        public double DeltaE1976(double L1, double a1, double b1, double L2, double a2,
double b2)
        {
            double posredniwynik = 0;
            posredniwynik = Math.Pow(L1 - L2, 2) + Math.Pow(a1 - a2, 2) + Math.Pow(b1 -
b2, 2);
            E1976 = Math.Sqrt(posredniwynik);
            return Math.Round(E1976, 2);
        }

        public double DeltaE1994(double L1, double a1, double b1, double L2, double a2,
double b2)
        {
            double posredniwynik = 0;
            double C1;
            double C2;
            double deltaH;

            C1 = Math.Sqrt(Math.Pow(a1, 2) + Math.Pow(b1, 2));
            C2 = Math.Sqrt(Math.Pow(a2, 2) + Math.Pow(b2, 2));
            //deltaH jest zawsze >= 0, stąd w obliczeniach pobieramy wartość bezwzględ-
ną
            deltaH = Math.Abs(Math.Pow(a1 - a2, 2) + Math.Pow(b1 - b2, 2) - Math.Pow(C1
- C2, 2));
            deltaH = Math.Sqrt(deltaH);

            posredniwynik = Math.Pow((L1 - L2) / (1.0 * 1.0), 2) +
//(deltaL/k1S1)^2
            Math.Pow(((C1 - C2) / (1.0 * (1.0 + (0.045 * C1)))), 2) +
//(deltaC/kcSc)^2
            Math.Pow(deltaH / (1.0 * (1.0 + (0.015 * C1))), 2);
            //deltaH/khSh

            E1994 = Math.Sqrt(posredniwynik);
            return Math.Round(E1994, 2);
        }

        public double DeltaE2000(double L1, double a1, double b1, double L2, double a2,
double b2)
        {
            double posredniwynik = 0;
            double C1;
            double C2;
            double C1Prim;
            double C2Prim;
            double G;
            double a1Prim;
            double a2Prim;
            double SL;
            double SC;

```

```

double SH;
double deltaCPrim;
double deltaHPrim;
double h1Prim;
double h2Prim;
double deltahPrim;
double HBarPrim;
double T;
double deltaTheta;
double RC;
double RT;

//SL
SL = (1.0 + (
    (0.015 * Math.Pow((L1 + L2) / 2.0 - 50.0, 2)) /
    (Math.Sqrt(20.0 + Math.Pow((L1 + L2) / 2.0 - 50.0, 2)))
));

//do deltaCPrim
C1 = Math.Sqrt(Math.Pow(a1, 2) + Math.Pow(b1, 2));
C2 = Math.Sqrt(Math.Pow(a2, 2) + Math.Pow(b2, 2));
G = (1.0 - (Math.Pow((C1 + C2) / 2.0, 7) / (Math.Pow((C1 + C2) / 2.0, 7) +
Math.Pow(25.0, 7)))) / 2.0;
a1Prim = a1 * (1.0 + G);
a2Prim = a2 * (1.0 + G);
C1Prim = Math.Sqrt(Math.Pow(a1Prim, 2) + Math.Pow(b1, 2));
C2Prim = Math.Sqrt(Math.Pow(a2Prim, 2) + Math.Pow(b2, 2));
deltaCPrim = C2Prim - C1Prim;
//SC
SC = 1.0 + 0.045 * ((
    Math.Sqrt(Math.Pow(a1Prim, 2) + Math.Pow(b1, 2)) +
    Math.Sqrt(Math.Pow(a2Prim, 2) + Math.Pow(b2, 2))) / 2.0);
//do deltaHPrim
h1Prim = Math.Atan(b1 / a1Prim) >= 0.0 ? Math.Atan(b1 / a1Prim) :
Math.Atan(b1 / a1Prim) + 360.0;
h2Prim = Math.Atan(b2 / a2Prim) >= 0.0 ? Math.Atan(b2 / a2Prim) :
Math.Atan(b2 / a2Prim) + 360.0;

if (Math.Abs(h2Prim - h1Prim) <= 180.0)
    deltahPrim = h2Prim - h1Prim;
else if (Math.Abs(h2Prim - h1Prim) > 180.0 && h2Prim <= h1Prim)
    deltahPrim = h2Prim - h1Prim + 360.0;
else
    deltahPrim = h2Prim - h1Prim - 360.0;

deltaHPrim = 2.0 * Math.Sqrt(C1Prim * C2Prim) * Math.Sin(deltahPrim / 2.0);
//do SH
HBarPrim = Math.Abs(h1Prim - h2Prim) > 180.0 ? (h1Prim + h2Prim + 360.0) /
2.0 : (h1Prim + h2Prim) / 2.0;
T = 1.0 - 0.17 * Math.Cos(HBarPrim - 30.0) +
0.24 * Math.Cos(2.0 * HBarPrim) +
0.32 * Math.Cos(3.0 * HBarPrim + 6.0) -
0.20 * Math.Cos(4.0 * HBarPrim - 63.0);

SH = 1.0 + 0.015 * ((
    Math.Sqrt(Math.Pow(a1Prim, 2) + Math.Pow(b1, 2)) +
    Math.Sqrt(Math.Pow(a2Prim, 2) + Math.Pow(b2, 2))) / 2.0) * T;
//do RT
deltaTheta = 30.0 * Math.Exp(-Math.Pow((HBarPrim - 275.0 / 25.0), 2));
RC = 2.0 * Math.Sqrt(
    Math.Pow((C1Prim + C2Prim) / 2, 7) /
    (Math.Pow((C1Prim + C2Prim) / 2, 7) + Math.Pow(25.0, 7)));
RT = -RC * Math.Sin(2.0 * deltaTheta);

posredniwynik = Math.Pow((L2 - L1) / (1.0 * SL), 2) + // (del-
taLPrim / KL * SL) ^2
    Math.Pow(deltaCPrim / (1 * SC), 2) + // (del-
taCPrim / KC * SC) ^2
    Math.Pow(deltaHPrim / (1.0 * SH), 2) + // (del-
taHPrim / KH * SH) ^2
    RT * (deltaCPrim / (1 * SC)) * (deltaHPrim / (1.0 * SH)); // RT *
(deltaCPrim / KC * SC) * (deltaHPrim / KH * SH)

E2000 = Math.Sqrt(posredniwynik);
return Math.Round(E2000, 2);
}

public double DeltaECMC(double L1, double a1, double b1, double L2, double a2,
double b2)
{
    double posredniwynik = 0;
    double deltaC;
    double deltaH;

```

```

double SC;
double F;
double T;
double SH;
double H;
double SL;
double C1;
double C2;
const double l = 1.0;
const double c = 1.0;

C1 = Math.Sqrt((a1 * a1) + (b1 * b1));
C2 = Math.Sqrt((a2 * a2) + (b2 * b2));
deltaC = C1 - C2;
deltaH = Math.Sqrt(Math.Pow(a1 - a2, 2) + Math.Pow(b1 - b2, 2) -
Math.Pow(deltaC, 2));
SC = ((0.0638 * C1) / (1 + (0.0131 * C1))) + 0.638;
F = Math.Sqrt(Math.Pow(C1, 4) / (Math.Pow(C1, 4) + 1900.0));
H = Math.Atan(b1 / a1);
H = Math.Tan(b1 / a1);
H = Math.Pow(H, -1);
H = 62.49;

if (H >= 164 && H <= 345)
    T = 0.56 + Math.Abs(0.2 * Math.Cos(H + 168.0));
else
    T = 0.36 + Math.Abs(0.4 * Math.Cos(H + 35.0));

SH = SC * (F * T + 1 - F);

if (L1 < 16.0)
    SL = 0.511;
else
    SL = (0.040975 * L1) / (1 + (0.01765 * L1));

posredniwynik = Math.Pow((L1 - L2) / l * SL, 2) + // (deltaL/l SL)^2
    Math.Pow(deltaC / c * SC, 2) + // (deltaC/c SC)^2
    Math.Pow(deltaH / SH, 2); // (deltaH/l SH)^2

ECMC = Math.Sqrt(posredniwynik);

return Math.Round(ECMC, 2);
}
}
}

```

### Konwersje.cs

```

using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;

namespace RoznicaKolorow
{
    public class Konwersje
    {
        /// <summary>
        /// Converts CIEXYZ to RGB structure.
        /// </summary>
        public static RGB XYZtoRGB(double x, double y, double z)
        {
            double[] clinear = new double[3];
            Clinear[0] = x * 3.2410 - y * 1.5374 - z * 0.4986; // red
            Clinear[1] = -x * 0.9692 + y * 1.8760 - z * 0.0416; // green
            Clinear[2] = x * 0.0556 - y * 0.2040 + z * 1.0570; // blue

            for (int i = 0; i < 3; i++)
            {
                clinear[i] = (Clinear[i] <= 0.0031308) ? 12.92 * Clinear[i] : (
                    1 + 0.055) * Math.Pow(Clinear[i], (1.0 / 2.4)) - 0.055;
            }
        }
    }
}

```

```
        return new RGB(
            Convert.ToInt32(Double.Parse(String.Format("{0:0.00}",
                Clinear[0] * 255.0))),
            Convert.ToInt32(Double.Parse(String.Format("{0:0.00}",
                Clinear[1] * 255.0))),
            Convert.ToInt32(Double.Parse(String.Format("{0:0.00}",
                Clinear[2] * 255.0)))
        );
    }

    /// <summary>
    /// Converts CIELab to CIEXYZ.
    /// </summary>
    public static CIEXYZ LabtoXYZ(double l, double a, double b)
    {
        double delta = 6.0 / 29.0;

        double fy = (l + 16) / 116.0;
        double fx = fy + (a / 500.0);
        double fz = fy - (b / 200.0);

        return new CIEXYZ(
            (fx > delta) ? CIEXYZ.D65.X * (fx * fx * fx) : (fx - 16.0 / 116.0) * 3
            * (
                delta * delta) * CIEXYZ.D65.X,
            (fy > delta) ? CIEXYZ.D65.Y * (fy * fy * fy) : (fy - 16.0 / 116.0) * 3
            * (
                delta * delta) * CIEXYZ.D65.Y,
            (fz > delta) ? CIEXYZ.D65.Z * (fz * fz * fz) : (fz - 16.0 / 116.0) * 3
            * (
                delta * delta) * CIEXYZ.D65.Z
        );
    }

    /// <summary>
    /// Converts CIELab to RGB.
    /// </summary>
    public static RGB LabtoRGB(double l, double a, double b)
    {
        CIEXYZ labToXyz = LabtoXYZ(l, a, b);

        return XYZtoRGB(labToXyz.X, labToXyz.Y, labToXyz.Z);
    }
}
}
```

---

## Kolory.cs

---

```
using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;

namespace RoznicaKolorow
{
    public class Kolory
    {
    }

    /// <summary>
    /// Structure to define CIE XYZ.
    /// </summary>
    public struct CIEXYZ
    {
        /// <summary>
        /// Gets an empty CIEXYZ structure.
        /// </summary>
        public static readonly CIEXYZ Empty = new CIEXYZ();
        /// <summary>
        /// Gets the CIE D65 (white) structure.
        /// </summary>
        public static readonly CIEXYZ D65 = new CIEXYZ(0.9505, 1.0, 1.0890);
    }
}
```

```

private double x;
private double y;
private double z;

public static bool operator ==(CIEXYZ item1, CIEXYZ item2)
{
    return (
        item1.X == item2.X
        && item1.Y == item2.Y
        && item1.Z == item2.Z
    );
}

public static bool operator !=(CIEXYZ item1, CIEXYZ item2)
{
    return (
        item1.X != item2.X
        || item1.Y != item2.Y
        || item1.Z != item2.Z
    );
}

/// <summary>
/// Gets or sets X component.
/// </summary>
public double X
{
    get
    {
        return this.x;
    }
    set
    {
        this.x = (value > 0.9505) ? 0.9505 : ((value < 0) ? 0 : value);
    }
}

/// <summary>
/// Gets or sets Y component.
/// </summary>
public double Y
{
    get
    {
        return this.y;
    }
    set
    {
        this.y = (value > 1.0) ? 1.0 : ((value < 0) ? 0 : value);
    }
}

/// <summary>
/// Gets or sets Z component.
/// </summary>
public double Z
{
    get
    {
        return this.z;
    }
    set
    {
        this.z = (value > 1.089) ? 1.089 : ((value < 0) ? 0 : value);
    }
}

public CIEXYZ(double x, double y, double z)
{
    this.x = (x > 0.9505) ? 0.9505 : ((x < 0) ? 0 : x);
    this.y = (y > 1.0) ? 1.0 : ((y < 0) ? 0 : y);
    this.z = (z > 1.089) ? 1.089 : ((z < 0) ? 0 : z);
}

public override bool Equals(Object obj)
{
    if (obj == null || GetType() != obj.GetType()) return false;
    return (this == (CIEXYZ)obj);
}

public override int GetHashCode()
{

```

```
        return x.GetHashCode() ^ Y.GetHashCode() ^ Z.GetHashCode();
    }
}

/// <summary>
/// RGB structure.
/// </summary>
public struct RGB
{
    /// <summary>
    /// Gets an empty RGB structure;
    /// </summary>
    public static readonly RGB Empty = new RGB();

    private int red;
    private int green;
    private int blue;

    public static bool operator ==(RGB item1, RGB item2)
    {
        return (
            item1.Red == item2.Red
            && item1.Green == item2.Green
            && item1.Blue == item2.Blue
        );
    }

    public static bool operator !=(RGB item1, RGB item2)
    {
        return (
            item1.Red != item2.Red
            || item1.Green != item2.Green
            || item1.Blue != item2.Blue
        );
    }

    /// <summary>
    /// Gets or sets red value.
    /// </summary>
    public int Red
    {
        get
        {
            return red;
        }
        set
        {
            red = (value > 255) ? 255 : ((value < 0) ? 0 : value);
        }
    }

    /// <summary>
    /// Gets or sets red value.
    /// </summary>
    public int Green
    {
        get
        {
            return green;
        }
        set
        {
            green = (value > 255) ? 255 : ((value < 0) ? 0 : value);
        }
    }

    /// <summary>
    /// Gets or sets red value.
    /// </summary>
    public int Blue
    {
        get
        {
            return blue;
        }
        set
        {
            blue = (value > 255) ? 255 : ((value < 0) ? 0 : value);
        }
    }
}

public RGB(int R, int G, int B)
```



```

    {
        this.red = (R > 255) ? 255 : ((R < 0) ? 0 : R);
        this.green = (G > 255) ? 255 : ((G < 0) ? 0 : G);
        this.blue = (B > 255) ? 255 : ((B < 0) ? 0 : B);
    }

    public override bool Equals(Object obj)
    {
        if (obj == null || GetType() != obj.GetType()) return false;

        return (this == (RGB)obj);
    }

    public override int GetHashCode()
    {
        return Red.GetHashCode() ^ Green.GetHashCode() ^ Blue.GetHashCode();
    }
}

```

---

### ***DaneWyjsciove.cs***

---

```

using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;

namespace RoznicaKolorow
{
    public class Danewyjsciowe
    {
        public double E1976 { get; set; }
        public double E1994 { get; set; }
        public double E2000 { get; set; }
        public double ECMC { get; set; }

        public Danewyjsciowe() { }

        //public Danewyjsciowe(decimal jedyny)
        //{
        //    this.wynik = jedyny;
        //}
    }
}

```

---

### ***DaneWejsciowe.cs***

---

```

using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;

namespace RoznicaKolorow
{
    public class Danewejsciove
    {
        public double L1 { get; set; }
        public double a1 { get; set; }
        public double b1 { get; set; }
        public double L2 { get; set; }
        public double a2 { get; set; }
        public double b2 { get; set; }

        public Danewejsciove() { }

        public Danewejsciove(double jeden, double dwa, double trzy, double cztery, double piec, double szesc)
        {
            this.L1 = jeden;

```

---

```
        this.a1 = dwa;  
        this.b1 = trzy;  
        this.l2 = cztery;  
        this.a2 = piec;  
        this.b2 = szesc;  
    }  
}
```

---

## SPIS RYSUNKÓW, WYKRESÓW I ILUSTRACJI

Rys. 1. Jacht motorowy Galeon 400 Fly produkowany przez jednego z polskich producentów łodzi luksusowych Galeon.....	5
Rys. 2. Statystyka mechanizmów awarii elementów z kompozytów polimerowych, termoplastów i elastomerów [3] .....	6
Rys. 3. Statystyka bezpośrednich przyczyn awarii elementów konstrukcji wykonanych z kompozytów polimerowych lub tworzyw niewzmocnionych [3].....	6
Rys. 4. Schemat budowy złożonego systemu laminatu ścianki kadłuba jachtu .....	8
Rys. 5. Typowy schemat budowy żywicy poliestrowej [18].....	9
Rys. 6. Typowy schemat budowy żywicy epoksydowej [18].....	12
Rys. 7. Typowy układ żywicy winyloestrowej [18] .....	13
Rys. 8. Wpływ napełniaczy na chłonność wody w temperaturze 40°C (krzywa 1- żywica bez napełniacza, krzywa 2 – 30% CaO, krzywa 3 – 30% CaCO <sub>3</sub> , krzywa 4 – 50% microsilu, krzywa 5 – 64% Zr(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) [23] .....	15
Rys. 9. Schemat działania mechanizmów umocnienia modyfikowanych epoksydów [41] .....	17
Rys. 10. Proces modyfikacji montmorylonitu [57].....	19
Rys. 11. Mechanizm rozproszenia energii pęknięcia w kompozycie z nano i mikro napełniaczem [66].....	20
Rys. 12. Wpływ ilości nanododatku (Nanopox®) na odporność udarową kompozytu [13].....	22
Rys. 13. Wpływ zawartości nanonapełniacza (Nanopox®) na wytrzymałość na zginanie. [13]	22
Rys. 14. Porównanie długości drogi dyfuzji w polimerze konwencjonalnym z napełniaczem w skali mikro i nano [70] .....	22
Rys. 15. Typowy układ tkanin zszywanych wielokierunkowych (multiaxialnych) [76] .....	25
Rys. 16. Budowa nowoczesnego wzmocnienia włóknistego – matotkanina zszywana [77].....	25

Rys. 17. Powierzchnia podwodnej części kadłuba jachtu pokryta pęcherzykami (a), powierzchnia po zeszlifowaniu pęcherzyków (b), ujawnione są głębsze zniszczenia wchodzące w laminat (c) [8], [81].....	27
Rys. 18. Mechanizm tworzenia i rozprzestrzeniania się zniszczeń osmotycznych z żelkotu do laminatu [83] .....	28
Rys. 19. Pęcherzykowanie w stadium początkowym i zaawansowanym. Przekroje laminatu pokrytego grubą warstwą żelkotu i poddanego ekspozycji w gorącej wodzie (70°C – badanie przyspieszone) a) z mikroskopu optycznego, b) mikrofotografia SEM [9] .....	28
Rys. 20. Wpływ temperatury na szybkość pęcherzykowania dla próbek zanurzonych i w środowisku o 100% wilgotności: Typ 1 – bez pęcherzy, zabielenie włókien, Typ 2 – uwydatnienie włókien lub bardzo małe występy na powierzchni, Typ 3 – pęcherze 1-2mm średnicy, Typ 4 – pęcherze 3-4mm średnicy, Typ 5 – pęcherze 4-5mm średnic, Typ 6 – pęcherze 5-6mm średnicy, Typ 7 – pęcherze 6-10mm średnicy, Typ 8 – pęcherze większe niż 10mm średnicy. [84], [85].....	29
Rys. 21. Oznaczenia wymiarów próbki i wykres chłonności w funkcji pierwiastka czasu [87] 31	
Rys. 22. Wykresy naprężenie-ugięcie badane w stanie suchym i po nasyceniu wodą dla laminatu epoksydowo-szklanego (1.5%) [2] .....	34
Rys. 23. Wpływ zanurzenia w wodzie i rodzaju włókien na wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowych laminatów epoksydowych (A - aramidowe, G - szklane,A-G - Hybrydowe) [98] .....	35
Rys. 24. Schematycznie zmiany wytrzymałości na rozciąganie w funkcji czasu eksploatacji pod stałym obciążeniem w środowisku suchym i w laminacie nasyconym wodą (np. zanurzony w wodzie) [5] .....	35
Rys. 25. Schemat budowy warstwowej materiałów 1: 0%N, 5%N, 10%N. ....	39
Rys. 26. Schemat budowy warstwowej materiałów 2 ( BC i 0BC) .....	39
Rys. 27. Schemat systemu materiałów 3 (H, HSC, HBC).....	40
Rys. 28. Schemat budowy materiałów 4 (B, BSC, BBC). ....	41
Rys. 29. Schemat budowy materiałów 5 (NBCN, NBC). ....	41
Rys. 30. Wizualizacja zbiornika z wklejonym dnem z badanego laminatu (a), schemat zasilania stanowiska (b).....	42
Rys. 31. Stanowisko „akwaria” do badania laminatów w środowisku wody.....	43

Rys. 32. Stanowisko „sitowe” do starzenia laminatów .....	44
Rys. 33. Idea pomiaru połysku Glosymetrem ETB-0833 [104] .....	45
Rys. 34. Schemat ideowy systemu rejestracji pęcherzyków na powierzchni laminatu.....	46
Rys. 35. Fotografia próbki przy użyciu: a) standardowego oświetlenia, b) przy użyciu specjalnej metody oświetlenia. ....	46
Rys. 36. Schemat ideowy systemu rejestracji barwy żelkotu. ....	47
Rys. 37. Poziom szumu wg kanałów RGB dla różnej czułości ISO Nikon D7000 [105].....	48
Rys. 38. Rozdzielczość obrazu przy różnym otwarciu przysłony dla ogniskowych 17mm, 30mm i 50mm - obiektyw Tamron 17-50mm f/2.8 [105] .....	48
Rys. 39. Aberracja chromatyczna przy różnym otwarciu przysłony dla ogniskowych 17mm, 30mm i 50mm - obiektyw Tamron 17-50mm f/2.8 [105] .....	48
Rys. 40. Okno programu „Kalkulator Równań” .....	50
Rys. 41. Młot spadowy Instron CEAST 9130 (po lewej), bijak przed uderzeniem w próbkę (po prawej) .....	51
Rys. 42. Zdjęcie podświetlonego laminatu po uderzeniu zaimportowane do programu Multiscan® z zaznaczonym polem zniszczeń. ....	51
Rys. 43. Chłonność wody w temperaturze 50°C a) Materiałów 1 (0%N, 5%N i 10%N), b) Materiałów 2 (0BC i BC) (maksymalny błąd dla a – 8%, b – 6.5%).....	52
Rys. 44. Chłonność wody w temperaturze 50°C a) Materiałów 3 (H, HSC i HBC), b) Materiałów 4 (B, BSC i BBC) (maksymalny błąd dla a – 7.5%, b – 6%) .....	52
Rys. 45. Chłonność wody w temperaturze 50°C Materiałów 5 (NBC i NBCN) – własny projekt (maksymalny błąd 7%) .....	53
Rys. 46. Pęcherzykowanie powierzchni żelkotu w zależności od ilości nanocząstek w funkcji czasu ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C (materiały 1) (maksymalny błąd 8.5%).....	53
Rys. 47. Powierzchnia żelkotu z 0%, 5% i 10% nanocząstek po 312 i 1000 godzinach ekspozycji w wodzie o temperaturze 50 °C (materiały 1).....	54
Rys. 48. Powierzchnia żelkotu dla laminatów z żelkotem 0BC oraz z żelkotem i warstwą zaporową BC po 3 latach ekspozycji w wodzie w temperaturze 23°C (materiały 2) .....	54

---

Rys. 49. Pęcherzykowanie powierzchni żelkotu „materiały 2” w zależności od obecności warstwy zaporowej w funkcji czasu ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C (materiały 2) (maksymalny błąd 8.5%).....	55
Rys. 50. Powierzchnia próbek „materiały 2” po 312 i 1000 godzinach ekspozycji w wodzie w temperaturze 50 °C (materiały 2).....	55
Rys. 51. Powierzchnia żelkotu „materiały 2” BC i 0BC po 7, 19 i 31 dniach ekspozycji w wodzie o temperaturze 70°C (materiały 2).....	56
Rys. 52. Powierzchnia zajęta przez pęcherzyki w funkcji czasu ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C a) Materiałów 3 (H, HSC i HBC), b) Materiałów 4 (B, BSC i BBC) (maksymalny błąd dla a – 9%, b – 8%).....	56
Rys. 53. Powierzchnia zajęta przez pęcherzyki w funkcji czasu ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C laminatów NBCN i NBC (materiały 5) – własny projekt (maksymalny błąd 9%).....	57
Rys. 54. Obrazy zniszczeń powierzchni żelkotu: a) pierwszy pęcherzyk, b) uwydatnienie wzoru włókien ”inprint”, c) połączone pęcherzyki, d) pęknięcia pęcherzyków .....	57
Rys. 55. Pierwsze pęknięcia (pęcherzyki) żelkotu próbki 0%N „materiały 1” .....	58
Rys. 56. Rozwój inprintu w pęcherzyk na granicy żelkotu i laminatu konstrukcyjnego próbki 0%N „materiały 1”.....	58
Rys. 57. Rozwój pęknięcia przez propagację elementarnych pęknięć międzyfazowych włókno/osnowa (debondingów) w pękach włókien próbki 0%N „materiały 1” .....	59
Rys. 58. Mikro rozwarstwienia żelkotu próbki 0%N „materiały 1” .....	59
Rys. 59. Zaawansowane stadium degradacji mikrostruktury próbki 0%N „materiały 1” .....	60
Rys. 60. Nanocząstki widoczne są jako sieć drobnutkich cząstek w ciemnej osnowie (żywicy) na ciemnym tle żelkotu 10%N „materiały 1” .....	60
Rys. 61. Mikropęknięcia w początkowym stadium degradacji mikrostruktury próbki 10%N „materiały 1” .....	61
Rys. 62. Pęknięcia i mikropęknięcia na przekroju próbki 10%N „materiały 1” .....	61
Rys. 63. Wpływ wady technologicznej na rozwój pęcherzyków próbka 10%N „materiały 1”..	62
Rys. 64. Mikrostruktura próbki referencyjnej 0BC „materiały 2”.....	62

---

Rys. 65. Początkowe stadium degradacji – widoczne pierwsze pęknięcie żelkotu próbka 0BC „materiały 2” .....	63
Rys. 66. Powierzchnia i przekrój próbki w początkowym stadium, widoczne dwa pęcherze(u góry) i odpowiadające im pęknięcia w żelkocie (poniżej) próbka 0BC „materiały 2” .....	63
Rys. 67. Łańcuszek pęknięć propagujący przez warstwę skincoat 0BC „materiały 2” .....	64
Rys. 68. Pęknięcie meandrujące pomiędzy włóknami (debondingi) próbka 0BC „materiały 2”	64
Rys. 69. Zaawansowany stan degradacji żelkotu, otwarte pęknięcie próbki 0BC „materiały 2”	65
Rys. 70. Mikrostruktura próbki referencyjnej BC „materiały 2” .....	65
Rys. 71. Początkowe stadium degradacji, pierwszy pęcherzyk próbka BC „materiały 2” .....	65
Rys. 72. Front pęknięcia i blokowanie przez wadę technologiczną próbki BC „materiały 2” .....	66
Rys. 73. Przekrój pojedynczego pęcherza i odpowiadające mu pęknięcia próbka BC „materiały 2” .....	66
Rys. 74. Złożone łańcuszki pęknięć próbki BC „materiały 2” .....	67
Rys. 75. Pęknięcie otwarte we wczesnym stadium degradacji próbki BC „materiały 2” .....	67
Rys. 76. Wpływ dodatku nanocząstek do żelkotu izoftalowego na różnicę koloru ekspozycja w wodzie o temperaturze 50°C (materiały 1) wg. metod: a) ΔE76, b) ΔE94, c) ΔE00 .....	68
Rys. 77. Różnica koloru ΔE76 w funkcji czasu ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C a) Materiałów 3 (H, HSC i HBC), b) Materiałów 4 (B, BSC i BBC) .....	68
Rys. 78. Różnica koloru w funkcji czasu ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C wg. metod: a) ΔE76, b) ΔE94, c) ΔE00 Materiałów 5 (NBCN i NBC) – własny projekt .....	69
Rys. 79. Połysk powierzchni żelkotu Materiałów 3 i 4 przed i po 1000 godzinach ekspozycji w wodzie o temperaturze 50°C (kąąt 60°) .....	69
Rys. 80. Połysk Matetiałów 5 (NBC i NBCN) po 2000 godzinach ekspozycji w wodzie o temperaturze 20°C i 50°C – własny projekt .....	70
Rys. 81. Wpływ zawartości nanocząstek na wytrzymałość na zginanie i moduł Younga laminatów szklanych o osnowie epoksydowej .....	70
Rys. 82. Wpływ dodatku nanocząstek na wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowe laminatów szklanych o osnowie epoksydowej .....	71

---

Rys. 83. Przykładowe charakterystyki dynamiczne zarejestrowane podczas uderzenia z energią 1J laminatów referencyjnych o różnej zawartości nanocząstek: a) próbki suche, b) próbki z 0.5% pochłoniętej wody.....	71
Rys. 84. Przykładowe charakterystyki dynamiczne ugięcia próbki zarejestrowane podczas uderzenia z energią 1J laminatów referencyjnych o różnej zawartości nanocząstek: a) próbki suche, b) próbki z 0.5% pochłoniętej wody.....	72
Rys. 85. Przykładowe pola zniszczeń przy uderzeniu z energią 1J dla próbek z 0% - 7% nanocząstek w osnowie referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody .....	72
Rys. 86. Wykres pola zniszczeń zarejestrowanego podczas uderzenia z energią 1J dla próbek referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody w funkcji zawartości nanocząstek.....	73
Rys. 87. Przykładowe charakterystyki dynamiczne zarejestrowane podczas uderzenia z energią 2J laminatów referencyjnych o różnej zawartości nanocząstek: a) próbki suche, b) próbki z 0.5% pochłoniętej wody.....	73
Rys. 88. Wykres siły maksymalnej i energii przy sile maksymalnej zarejestrowanej podczas uderzenia z energią 2J dla próbek referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody w funkcji zawartości nanocząstek.....	74
Rys. 89. Przykładowe pola zniszczeń przy uderzeniu z energią 2J dla próbek z 0% - 7% nanocząstek w osnowie referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody .....	74
Rys. 90. Wykres pola zniszczeń zarejestrowanego podczas uderzenia z energią 2J dla próbek referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody w funkcji zawartości nanocząstek.....	75
Rys. 91. Przykładowe charakterystyki dynamiczne zarejestrowane podczas uderzenia z energią 3J laminatów referencyjnych o różnej zawartości nanocząstek: a) próbki suche, b) próbki z 0.5% pochłoniętej wody.....	75
Rys. 92. Wykres siły maksymalnej i energii przy sile maksymalnej zarejestrowanej podczas uderzenia z energią 3J dla próbek referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody w funkcji zawartości nanocząstek.....	76
Rys. 93. Przykładowe pola zniszczeń przy uderzeniu z energią 3J dla próbek z 0% - 7% nanocząstek w osnowie referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody .....	76
Rys. 94. Wykres pola zniszczeń zarejestrowanej podczas uderzenia z energią 3J dla próbek referencyjnych i z 0.5% pochłoniętej wody w funkcji zawartości nanocząstek.....	77

Rys. 95. Przykładowe pola zniszczeń dla próbek z 0% i 3% nanocząstek referencyjnych i starzonych w wodzie o temperaturze 40°C .....	78
Rys. 96. Przykładowe charakterystyki dynamiczne zarejestrowane podczas uderzenia z energią 1J laminatu z różną ilością pochłoniętej wody: a) bez nanocząstek w osnowie, b) z 3% nanocząstek w osnowie .....	78
Rys. 97. Wykres siły maksymalnej i energii przy sile maksymalnej zarejestrowanej podczas uderzenia z energią 1J dla próbek 0% i 3% zawartości nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody.....	79
Rys. 98. Wykres pola zniszczeń podczas uderzenia z energią 1J dla próbek 0% i 3% zawartości nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody.....	79
Rys. 99. Przykładowe charakterystyki dynamiczne zarejestrowane podczas uderzenia z energią 3J laminatu z różną ilością pochłoniętej wody: a) bez nanocząstek w osnowie, b) z 3% nanocząstek w osnowie .....	80
Rys. 100. Wykres siły maksymalnej zarejestrowanej podczas uderzenia z energią 3J dla próbek 0% i 3% zawartości nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody .....	81
Rys. 101. Wykres pola zniszczeń podczas uderzenia z energią 3J dla próbek 0% i 3% zawartości nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody .....	81
Rys. 102. Zdjęcie makroskopowe przekroju w miejscu udaru dla próbek 0%, 3%, 5% i 10% nanocząstek w osnowie .....	82
Rys. 103. Pęknięcia poprzeczne w laminacie pod wpływem niskoenergetycznego udaru .....	82
Rys. 104. Obraz poprzecznych pęknięć meandrujących pomiędzy włóknami.....	83
Rys. 105. Pęknięcia na granicy fazy wzmacniającej i osnowy.....	83
Rys. 106. Przykładowe charakterystyki dynamiczne zarejestrowane podczas uderzenia z energią 2J laminatu z różną ilością pochłoniętej wody: a) bez nanocząstek w osnowie, b) z 3% nanocząstek w osnowie .....	90
Rys. 107. Wykres siły maksymalnej zarejestrowanej podczas uderzenia z energią 2J dla próbek 0% i 3% zawartości nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody .....	90
Rys. 108. Wykres pola zniszczeń podczas uderzenia z energią 2J dla próbek 0% i 3% zawartości nanocząstek w funkcji pochłoniętej wody .....	90



## SPIS TABEL

Tabela 1. Gatunki i własności żywic poliestrowych stosowanych w produkcji jednostek pływających w latach osiemdziesiątych XX wieku i obecnie [16], [19], [12], [20].....	10
Tabela 2. Gatunki i własności wybranych żywic epoksydowych stosowanych w produkcji jednostek pływających w latach osiemdziesiątych XX wieku i obecnie [18], [23], [24], [25], [26] .....	12
Tabela 3. Własności żywic winyloestrowych stosowanych w latach osiemdziesiątych XX wieku i obecnie [16].....	13
Tabela 4. Przegląd producentów nanododatków [72].....	23
Tabela 5. Porównanie gatunków i właściwości włókien węglowych i aramidowych stosowanych w przemyśle okrętowym [74], [75].....	24
Tabela 6. Zastosowanie kątów pomiaru glosymetru [103].....	44
Tabela 7. Winiutowanie przy różnym otwarciu przysłony dla ogniskowych 17mm, 30mm i 50mm - obiektyw Tamron 17-50mm f/2.8 [105].....	49
Tabela 8. Czas inkubacji pęcherzyków podczas ekspozycji w wodzie (materiały 2).....	54
Tabela 9. Czas inkubacji pęcherzyków podczas ekspozycji w wodzie.....	85

## 10. BIBLIOGRAFIA

1. **Imielińska K., i inni.** Air-coupled ultrasonic C-scan technique in impact response testing of carbon fibre and hybrid: glass, carbon and Kevlar/epoxy composites. *Imielińska, K., Castaings, M., Wojtyra, R., Haras, J., Clezio, E. L., & Hosten, B. (2004). Air-coupled ultrasonic C-scan technique in impact response* *Journal of Materials Processing Technology*. 2004, 157.
2. **Imielińska K.** *Degradation and damage of advanced laminate polymer composites due to environmental effects and low velocity impact*. Gdańsk : Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2005.
3. *Analyse de défaillance de pièces en composites*. **Lemasçon A.** Plastiques et composites, 2000, Techniques de l'ingénieur Caractérisation et propriétés d'usage des composites.
4. **CETIM (red.)**. Guide pratique de l'analyse de défaillance des pièces plastiques, composites et élastomères. CETIM, 1999.

5. **Bełzowski A.** *Degradacja mechaniczna kompozytów polimerowych - metody oceny wytrzymałości długotrwałej i stopnia uszkodzenia.* Wrocław : Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2002.
6. **Kelly P.** Epoxy vinyl ester and other resins in chemical process equipment. [aut. książki] Pritchard G. *Reinforced plastics durability.* Cambridge : Woodhead Publ. Ltd., 1999.
7. **Rockett T. i Rose V.** Causes of Boat hull blistering. *US. Coast Guard Grant Report 1501.83.* 1987.
8. **Landowski M.** Zjawisko osmozy w systemach laminatów jednostek pływających - stanowisko badawcze. [aut. książki] Przybylski (red.) W. *Współczesne Technologie i Konwersja Energii.* Gdańsk : Wydział Mechaniczny PG, 2010.
9. **Landowski M., Budzik M. i Imielińska K.** Degradation of Gel-Coat Layer in Glass/Polyester Laminate in Seawater Environment. *Solid State Phenomena.* 2012, Tom 183.
10. **Landowski M., Budzik M. i Imielińska K.** Water absorption and blistering of glass fibre-reinforced polymer marine laminates with nanoparticle-modified coatings. *Journal of Composite Materials.* 2013, ONLINE FIRST.
11. **Landowski M.** Pęcherzykowanie laminatów poliestrowo-szklanych z żelkotem i warstwą zaporową. [aut. książki] Szantyr (red.) J. *Współczesne Technologie i Konwersja Energii.* Gdańsk : Wydział Mechaniczny PG, 2012.
12. DSM Resins. [Online] DSM. [Zacytowano: 11 01 2014.] <http://www.dsm.com/>.
13. Evonik Industries - Specialty Chemicals. [Online] Evonik. [Zacytowano: 20 01 2014.] <http://corporate.evonik.com/>.
14. **Greene E.** *Marine composites.* Annapolis : Eric Greene Associates, 1999.
15. **Singha M. i Singha K.** Applications of Textiles in Marine Products. *Marine Science.* 2012, Tom 2, 6.
16. **Kozłowski J., Wilczopolski M. i Wituszyński K.** *Konstrukcje okrętowe z kompozytów polimerowych.* Gdańsk : Wydawnictwo Morskie Gdańsk, 1982.
17. **Nicholson J.** *The Chemistry of Polymers.* Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2006.
18. Gurit Composites. [Online] Gurit. [Zacytowano: 18 01 2014.] <http://www.gurit.com/>.
19. Scott Bader. [Online] Scott Bader. [Zacytowano: 11 01 2014.] <http://www.scottbader.com/>.
20. Ashland. [Online] Ashland. [Zacytowano: 11 01 2014.] <http://www.ashland.com/>.
21. **Jacob A.(red.).** Material trends for FRP boats. *Reinforced Plastics.* 2003, Tom 47, 9.

- 
22. **Tilley R. J. D.** *Understanding Solids The Science of Materials*. Chichester : JohnWiley & Sons Ltd, 2013.
23. **Brojer Z., Hertz Z. i Penczek P.** *Żywice epoksydowe*. Warszawa : WNT, 1972.
24. Organika Sarzyna. [Online] Organika Sarzyna. [Zacytowano: 15 01 2014.] <http://www.zch.sarzyna.pl/>.
25. Wessex Resins. [Online] Wessex Resins. [Zacytowano: 15 01 2014.] <http://www.wessex-resins.com/>.
26. Huntsman Corporation. [Online] Huntsman International LLC. [Zacytowano: 15 01 2014.] <http://www.huntsman.com/>.
27. **Hyla I.** *Tworzywa sztuczne własności przetwórstwo zastosowanie*. Gliwice : Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2000.
28. **Klyosov A.** *Wood-plastic composites*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2007.
29. **Żuchowska D.** *Polimery konstrukcyjne*. Warszawa : WNT, 2000.
30. **Seachtling H.** *Tworzywa sztuczne - Poradnik*. Warszawa : Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1999.
31. **Papanicolaou G. C., Giannis S. P. i Imielińska K.** The effect of low energy impact on the tensile strenght of coated and uncoated glass particulate composites. *Journal of Materials Science*. 2003, Tom 38, 3.
32. **Pearson R. A. i Yee A. F.** Influence of particle size and distribution on toughening mechanisms in rubber modified epoxies. *Journal of Materials Science*. 1991, Tom 26, 14.
33. **Huang Y. i Kinloch A.J.** Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polumers. *Journal of Materials Science*. 1992, Tom 27, 10.
34. **Papanicolaou G. C., Bakos D. i Imielińska K.** Effect of Interfacial Phenomena on the Thermal Expansion Behaviour of Rubber Toughned PMMA Composites. *Journal of Macromoleculat Science*. 1998, Tom 37, 2.
35. **Xian G. J., Walter R. i Hauptert F.** Friction and wear of epoxy/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: influence of additional short carbon fibers, Aramid and PTFE particles. *Composites science and technology*. 2006, Tom 66, 16.
36. **Vasconcelos P. V., i inni.** Impact fracture study of epoxy-based composites with aluminium particles and milled fibres. *Journal of materials processing technology*. 2005, Tom 170, 1.
37. **Zhou Y., i inni.** Fabrication and characterization of montmorillonite clay-filled SC-15 epoxy. *Materials letters*. 2006, Tom 60, 7.

38. **Imanaka M., i inni.** Fracture toughness of rubber-modified epoxy adhesives: effect of plastic deformability of the matrix phase. *Composites Science and technology*. 2003, Tom 63, 1.
39. **Chikhi N., Fellahi S. i Bakar M.** Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. *European Polymer Journal*. 2002, Tom 38, 2.
40. **Kinloch A. J. i Young R. J.** *Fracture behaviour of polymers*. Londyn : Elsevier Applied Science, 1983.
41. **Pearson R.A. i Yee A.F.** Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly (phenylene oxide). *Polymer*, 34(17). 1993, Tom 34, 17.
42. **Zhao Q. i Hoa S. V.** Toughening mechanisms of epoxy resins with micro/nano particles. *Journal of composite materials*. 2007, Tom 41, 2.
43. **Nakamura Y., i inni.** Effects of particle size on mechanical and impact properties of epoxy resin filled with spherical silica. *Journal of applied polymer science*. 1992, Tom 45, 7.
44. **Wang W. X., i inni.** Improvement of the interlaminar fracture toughness of composite laminates by whisker reinforced interlamination. *Composites science and technology*. 2002, Tom 62, 6.
45. **Sherman D., Lemaitre J. i Leckie F.** The mechanical behavior of an alumina carbon/epoxy laminate. *Acta metallurgica et materialia*. 1995, Tom 43, 12.
46. **Gojny F. H., i inni.** Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites—a comparative study. *Composites Science and Technology*. 2005, Tom 65, 15.
47. **Gojny F. H., i inni.** Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005, Tom 36, 11.
48. **Łopacka J.** Nanocząstki wykorzystywane w celu poprawy właściwości fizycznych kompozytów polimerowych stosowanych jako materiały opakowaniowe do żywności. *Polimery*. 2013, Tom 58, 11-12.
49. **Hosokawa M., i inni.** *Nanoparticle technology handbook*. Oxford : Elsevier, 2007.
50. **Tsai J. L. i Wu M. D.** Organoclay effect on the mechanical responses of glass/epoxy nanocomposites. *Journal of Composite materials* 2008, Tom 42, 6.
51. **Wang M.S. i Pinnavaia T.J.** Clay-polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin. *Chemistry of Materials*. 1994, Tom 6, 4.
52. **Kojima Y., i inni.** Sorption of water in nylon 6-clay hybrid. *Journal of applied polymer science*. 1993, Tom 49, 7.

- 
53. **Lan T. i Pinnavaia T.J.** Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Chemistry of Materials*. 1994, Tom 6, 12.
54. **Wang Z., Massam J. i Pinnavaia T.J.** Epoxy-clay nanocomposites. [aut. książki] Pinnavaia T.J. i Beall G.W. *Polymer-clay nanocomposites*. New York : Wiley, 2001.
55. **Chen C. i Tolle T.B.** Fully exfoliated layered silicate epoxy nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2004, Tom 42, 21.
56. **Liu W., Hoa S. V. i Pugh M.** Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2005, Tom 65, 2.
57. *Nanotechnology Handbook, Control of nanostructure of material*. **Hosokawa M., i inni.** Elsevier , 2007.
58. **Xu Y. i Hoa S.V.** . Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2008, Tom 68, 3-4.
59. **Pilawka R., Jesionowski T. i Gorący K.** Kompozycje epoksydowe z krzemionką sieciowane imidazolami. *Kompozyty*. 2011, Tom 11.
60. **Budzik M. K., i inni.** Fracture of aluminium joints bonded with epoxy adhesive reinforced by MMT nanoparticles. *Advances in Materials Sciences* 2009, Tom 9, 2.
61. **Zhao S., i inni.** Improvements and mechanisms of fracture and fatigue properties of well dispersed alumina /epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2008, Tom 68, 14.
62. **Zhao S., i inni.** Mechanisms leading to improved mechanical performance in nanoscale alumina filled epoxy. *Composites Science and Technology*. 2008, Tom 68, 14.
63. **Uddin M.F. i Sun C.T.** Strength of unidirectional glass/epoxy composite with silica nanoparticle – enhanced matrix. *Composites Science and Technology*. 2008, Tom 68, 7-8.
64. **N.Chisholm H. Mahfuz, V.K. Rangari, A. Ashfaq, S.Jeelani.** Fabrication and mechanical characterization of carbon/SiC-epoxy nanocomposites. *Composites Structures*. 2005, Tom 67.
65. **S. Zhao L.S. Schadler, R. Duncan, H. Hillborg, T. Auletta.** Mechanisms leading to improved mechanical performance in nanoscale alumina filled epoxy. *Composites Science and Technology*. 2008, Tom 68.
66. **Han J.T. i Cho K.** Nanoparticle-induced enhancement in fracture toughness of highly loaded epoxy composites over a wide temperature range. *Journal of materials science*. 2006, Tom 41, 13.
67. *Impact resistance and toughness of composite laminates with nanoparticle – enhanced matrix. In: Proceedings of International.* **Uddin M.F. i Sun C.T.** . Long Beach : Proceedings international SAMPEL symposium and expo, 2008.
-

68. **Paul D.R. i Robeson L.M.** Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. 2008, Tom 49, 15.
69. **Leng J. i Lau A.K.T. (Red).** *Multifunctional polymer nanocomposites*. Boca Raton : Taylor and Francis Group, 2011.
70. **Gao F.(Red).** *Advances in polymer nanocomposites*. Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2012.
71. **da Silva L.F.M (red.).** *Handbook of adhesion technology: with 97 tables*. Heidelberg : Springer, 2011. Tom 55.
72. **Fernando R.H.** Nanocomposite and Nanostructured Coatings: Recent advancements. *Nanotechnology Applications in Coatings (Acs Symposium Series)*. 2009, Tom 1008.
73. **Wang X. , i inni.** Low velocity impact properties of 3D woven basalt/aramid hybrid composites. *Composites Science and Technology*. 2008, Tom 68, 2.
74. **Morgan P.** *Carbon fibers and their composites*. Boca Raton : Taylor & Francis Group, 2006.
75. **Hearle J.W.S.** *High-performance fibres*. Cambridge : Woodhead Publishing Ltd, 2001.
76. **SGL KÜMPERS.** <http://www.sglgroup.com/>. *Multiaxial Fabrics and Braidings Made from Glass, Carbon and Aramid Fibers*. [Online] [Zacytowano: 22 02 2014.] <http://www.sglgroup.com/>.
77. **Devold AMT AS.** Technology - Devold AMT. [Online] [Zacytowano: 15 03 2014.] <http://www.hexagondevold.com/>.
78. **Imielińska K. i Wojtyra R.** Wpływ absorpcji wody na własności laminatów winyloestrowych wzmocnionych włóknem aramidowym i szklanym. *3 Kompozyty (Composites)*. 2003. Tom 3, 7.
79. **Pavlidou S. i Papaspyrides C.D.** The effect of hygrothermal history on water sorption and interlaminar shear strength of glass/polyester composites with different interfacial strength. *Composites Part A: applied science and manufacturing*. 2003, Tom 34, 11.
80. **Newman R.H.** Auto-accelerative water damage in an epoxy composite reinforced with plain-weave flax fabric. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009, Tom 40, 10.
81. Forum żeglarskie SailForum.pl. [Online] [Zacytowano: 16 02 2010.] [www.sailforum.pl](http://www.sailforum.pl).
82. **Buehler F.U. i Seferis J.C.** Effects of reinforcement and solvent content on moisture absorption in epoxy composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2000, Tom 31, 7.

- 
83. **Marczyk K.** Praca magisterska. *Wpływ grubości warstwy żelkotu oraz naprężeń na degradację kompozytów polimerowo-szklanych w środowisku wody morskiej*. Gdańsk : brak nazwiska, 2007.
84. **Norwood L. i Holton E.C.** The effect of poor interlaminar adhesion on blister formation in GRP in contact with water. *Materials & Design*. 1991, Tom 12, 2.
85. *Blister performance of GRP systems in aqueous environments*. **Norwood L.S., Edgell D.W. i Hankin A.G.** 36th Annual Conference, SPI Reinforced, 1980.
86. *Impact Damage Growth in Fiberglass/Epoxy Laminates Subjected to Moisture and Low Temperature Thermal Cycling*. **Okeson M.A.** ISOPE -2006, 2006.
87. **Springer G.S.** *Environmental effects on composite materials (Vol. 2)*. Pennsylvania : Technomic, 1981.
88. **Carter H.G. i Kibler K.G.** Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins. *Journal of Composite Materials*. 1978, Tom 12, 2.
89. **Gurtin M.E. i Yatomi C.** On a model for two phase diffusion in composite materials. *Journal of Composite materials*. 1979, Tom 13, 2.
90. **Roy S., i inni.** Anomalous moisture diffusion in viscoelastic polymers: modeling and testing. *Journal of applied mechanics*. 2000, Tom 67, 2.
91. **Cai L.W. i Weitsman Y.** Non-Fickian moisture diffusion in polymeric composites. *Journal of composite materials*. 1994, Tom 28, 2.
92. **Shen C.H. i Springer G.S.** Moisture absorption and desorption of composite materials. *Journal of Composite Materials*. 1976, Tom 10, 1.
93. **Dewimille B. i Bunsell A.R.** The modelling of hydrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1982, Tom 15, 10.
94. **Nielsen L.E.** Models for the permeability of filled polymer systems. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*. 1967, Tom 1, 5.
95. **Pinnavaia T.J. i Beall G.W.** *Nanocomposites, Polymer-Clay*. Chichester : John Willey & Sons, 2000.
96. **Tsotsis T.K. i Weitsman Y.** A simple graphical method for determining diffusion parameters for two-stage sorption in composites. *Journal of Materials Science Letters* . 1994, Tom 13, 22.
97. **Clark G., i inni.** Moisture absorption in graphite/epoxy laminates. *Composites science and technology*. 1990, Tom 39, 4.

98. **Imielińska K.** Environmental degradation of advanced fibre hybrid composites. *Advances in Materials Science*. 2007, Tom 7, 12.
99. **Liu W., Hoa S.V. i Pugh M.** Fracture toughness and water uptake of high-performance epoxy/nanoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2005, Tom 65, 15.
100. **Alamri H. i Low I.M.** Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-clay filled recycled fibre reinforced epoxy hybrid nanocomposites. *Composites: Part A*. 2013, Tom 44.
101. **Alamri H. i Low I.M.** Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites. *Materials & Design*. 2012, Tom 42.
102. **Prolongo S.G., Gude M.R. i Urena A.** Water uptake of epoxy composites reinforced with carbon nanofillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012, Tom 43, 12.
103. **Nadal M.E., Early E.A. i Thompson A.** *Specular gloss*. brak miejsca : US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Physics Laboratory, Optical Technology Division., 2006.
104. [www.Eurotom.pl](http://www.Eurotom.pl). [Online] [Zacytowano: 16 10 2013.] [www.Eurotom.pl](http://www.Eurotom.pl).
105. [Optyczne.pl](http://Optyczne.pl). [Online] [Zacytowano: 21 03 2014.] [www.optyczne.pl](http://www.optyczne.pl).
106. **Sun L., i inni.** Energy absorption capability of nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*. 2009, Tom 69, 14.