

**POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY**

KATEDRA PROCESÓW I URZĄDZEŃ PRZEMYSŁU SPOŻYWCZEGO

PRACA DOKTORSKA

mgr Jolanta Wróblewska-Krepsztul

**Wpływ parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego na właściwości
oraz podatność kompozytów polimerowo-drzewnych na degradację
w środowisku wody morskiej**

*The influence of screw-disk extrusion parameters on the properties and
susceptibility to degradation of polymer-wood composites in the sea water
environment*

Promotor: dr hab. inż. Tomasz Rydzkowski, prof. PK

Praca realizowana w ramach studiów III stopnia na Wydziale Mechanicznym, Politechniki
Koszalińskiej w dyscyplinie Inżynieria Mechaniczna

Koszalin, 2023

SPIS TREŚCI

Streszczenie	5
Abstract	7
Spis ważniejszych symboli i oznaczeń	8
Wstęp	10
I. PRZEGLĄD LITERATURY	12
1. Wytłaczanie tworzyw polimerowych i kompozytów	12
1.1. Geneza wytłaczania	12
1.2. Wytłaczanie ślimakowe, ślimakowo-tarczowe	13
1.3. Porównanie wytłaczarek jednoślindakowych i dwuślindakowych	18
1.4. Parametry wytłaczania ślimakowo-tarczowego i wytłaczarki klasycznej T-32	23
2. Zagospodarowanie odpadów tworzyw polimerowych	28
2.1. Recykling mechaniczny	27
2.2. Recykling chemiczny	29
2.3. Inne metody zagospodarowania odpadów tworzyw polimerowych	30
2.3.1. Odzysk energetyczny i piroliza	30
2.3.2. Biodegradacja	31
2.4. Odpady polimerowo-drzewne w środowisku morskim	34
2.5. Zastosowanie materiałów kompozytowych w przedmiotach używanych w przemyśle morskim	38
3. Kompozyty polimerowo-drzewne	43
3.1. Budowa kompozytów polimerowo-drzewnych	43
3.2. Budowa drewna	43
3.3. Budowa struktury polimerów	45
3.4. Zastosowanie WPC	47
4. Podsumowanie i wnioski z przeglądu literatury	51
II. CZĘŚĆ BADAWCZA	53
5. Teza, cel i zakres pracy	53
5.1. Tezy	53
5.2. Cel i zakres pracy	54
6. Charakterystyka badanych materiałów	55
6.1. Polietylen małej gęstości	56
6.2. Poli(kwas mlekowy)	56

6.3. Frakcja drzewna	57
7. Stanowiska badawcze	59
7.1. Wytłaczarka ślimakowo-tarczowa i wytłaczarka klasyczna T-32	59
7.2. Bioreaktor z komorami degradacyjnymi	59
7.3. Naturalne środowisko morskie – prom pasażerski	60
8. Zastosowane metody badawcze	62
8.1. Badania wytrzymałościowe	62
8.1.1. Próba jednoosiowego rozciągania	62
8.1.2. Badania udarności	62
8.2. Badania strukturalne i mikroskopowe	64
8.3. Badania powierzchni	64
8.3.1. Badania struktury geometrycznej powierzchni	64
8.3.2. Badania swobodnego napięcia powierzchniowego	67
8.4. Badania absorpcji wody	69
9. Eksperymentalne plany badań	71
9.1. Obiekt badań	71
9.2. Rodzaje planów badań	73
9.2.1. Plan statystyczny zdeterminowany dwupoziomowy	73
9.2.2. Plan statystyczny trójpoziomowy kompletny	75
9.3. Plan badań pracy	76
9.4. Elementy optymalizacji wyników badań pracy	79
10. Zestawienie i analiza wyników badań dotyczącej wpływu parametrów wytłaczania na właściwości WPC	82
10.1. Struktura WPC	82
10.2. Wpływ parametrów wytłaczania na gęstość (masę WPC)	85
10.3. Właściwości wytrzymałościowe przy statycznym rozciąganiu i wydłużenie przy zerwaniu	88
10.4. Udarność	93
10.5. Właściwości powierzchni	95
10.5.1. Struktura geometryczna powierzchni	95
10.5.2. Swobodne napięcie powierzchniowe	98
11. Zestawienie i analiza wyników badań dotyczących wpływu parametrów wytłaczania materiału na degradację WPC	103
11.1. Struktura WPC	103

11.2. Wodochłonność i zmiany masy próbek kompozytów	108
11.2.1. Wodochłonność próbek umieszczonych na promie pasażerskim.....	119
11.3. Badania wytrzymałości: wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu próbek kompozytów WPC1 i WPC2	123
11.3.1. Wytrzymałość próbek umieszczonych na promie pasażerskim	147
11.3.2. Wytrzymałość próbek nasświetlanych sztucznym światłem UV.....	149
11.4. Udarność	150
11.5. Struktura geometryczna powierzchni	161
11.6. Swobodne napięcie powierzchniowe	193
12. Optymalizacja parametrów wyłaczania ślimakowo-tarczowego dla wybranych wytworów z kompozytów WPC	216
13. Podsumowanie, wnioski i kierunki dalszych badań	226
13.1. Wnioski naukowe	226
13.2. Wnioski użytkowe	228
13.3. Kierunki dalszych badań.....	229
Literatura	230
Załączniki	243

Streszczenie

Celem powstania tej pracy doktorskiej była ocena wpływu parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego na właściwości i podatność kompozytów polimerowo-drzewnych, zawierających w swoim składzie polietylen, polilaktyd oraz wióry drzewne, na degradację w środowisku wody morskiej.

Do badań wybrane zostały dwa istotnie różniące się kompozyty polimerowo-drzewne. WPC1 zawierał: 70% polietylenu niskiej gęstości stanowiącego osnowę oraz 30% drobnych wiórów drzewnych, pełniących rolę napelnacza. WPC2 zawierał: 30% napelnacza drzewnego oraz 50% osnowy polietylenu niskiej gęstości i dodatek 20% poli(kwas mlekowego). WPC1 i WPC2 poddane zostały badaniom wytrzymałościowym, badaniom struktury oraz badaniom powierzchni. Próbkę do badań degradacji umieszczone zostały na okres sześciu miesięcy w specjalnie do tego celu zbudowanych, komorach degradacyjnych a część próbek umieszczona została w komorze z dodatkowym oświetleniem UV w celu zbadania wpływu światła UVA i UVB na właściwości próbek. Zestaw wybranych próbek umieszczony został na narażonym na oddziaływanie naturalnego światła słonecznego oraz wody morskiej pokładzie promu kursującego po północno-zachodniej części morza bałtyckiego. Podstawowymi badaniami przeprowadzonymi na kompozytach były badania własności wytrzymałościowych (wytrzymałość podczas jednoosiowego rozciągania oraz badania udarności), ich celem było określenie zmian właściwości mechanicznych. Próbkę poddane zostały także badaniom zmiany wewnętrznej struktury i chropowatości powierzchni oraz struktury geometrycznej powierzchni próbek w czasie degradacji. Na podstawie uzyskanych wyników badań przeprowadzono proces optymalizacji, aby określić parametry wytłaczania ślimakowo-tarczowego w celu uzyskania kompozytów o określonych właściwościach. Pomiary realizowano zgodnie z opracowanym planem, w określonych odstępach czasowych. Próbkę poddane zostały również oznaczeniu wodochłonności. Podczas każdego etapu badań wykonywano dokumentację fotograficzną (fotografie oraz zdjęcia mikroskopowe próbek). Po przeprowadzeniu analiz sporządzone zostały podsumowania. Całość zakończono wnioskami użytecznymi i naukowymi. Złożony program badawczy umożliwił poszerzenie stanu wiedzy na temat wpływu parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego na właściwości kompozytów polimerowo-drzewnych i dodatku w ich składzie polilaktydu. Wnioski z analizy badań umożliwiają sterowanie procesem wytłaczania ślimakowo-tarczowego w celu uzyskania kompozytów o określonych

właściwościach, które mogą być wykorzystywane w infrastrukturze morskiej oraz na statkach i w portach.

Abstract

The aim of this doctoral thesis was to assess the influence of the screw-disk extrusion parameters on the properties and susceptibility of polymer-wood composites, containing polyethylene, polylactide and wood shavings, to degradation in the sea water environment.

Two significantly different polymer-wood composites were selected for the study. WPC1 consisted of: 70% low-density polyethylene as the matrix and 30% fine wood shavings as the filler. WPC2 contained: 30% wood filler and 50% low density polyethylene matrix and the addition of 20% poly (lactic acid). WPC1 and WPC2 have undergone strength tests, structure tests and surface tests. The samples for degradation tests were placed for a period of six months in specially designed degradation chambers, and some samples were placed in the chamber with additional UV illumination in order to test the influence of UVA and UVB light on the properties of the samples. The set of selected samples was placed on the deck of a ferry operating in the north-western part of the Baltic Sea, exposed to the influence of natural sunlight and sea water. The basic tests carried out on composites were the tests of strength properties (strength during uniaxial stretching and impact tests), their purpose was to determine changes in mechanical properties. The samples were also tested for changes in the internal structure and roughness of the surface as well as the geometric structure of the surface of the samples during degradation. On the basis of the obtained test results, an optimization process was carried out to determine the parameters of the screw-disk extrusion in order to obtain composites with specific properties. Measurements were carried out in accordance with the developed plan, at specified intervals. The samples were also tested for water absorption. During each stage of the research, photographic documentation was made (photographs and microscopic photos of the samples). After the analyzes were performed, summaries were drawn up. The whole was completed with utilitarian and scientific conclusions. The complex research program made it possible to expand the knowledge on the influence of screw-disk extrusion parameters on the properties of polymer-wood composites and the polylactide additive in their composition.

The conclusions from the research analysis enable the control of the worm-disk extrusion process in order to obtain composites with specific properties that can be used in maritime infrastructure, ships and ports.

Spis ważniejszych symboli i oznaczeń

- 1/0,5/5 Przykładowe kodowe oznaczenie próbki badanych kompozytów: a/b/c gdzie a – rodzaj kompozytu, b – szerokość szczeliny strefy tarczowej, c – prędkość obrotowa ślimaka wyłaczarki; 1 - WPC1, 0,5 - szerokość szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm, 5 – prędkość obrotowa ślimaka 5,0 obr/min; Inny przykład: 2/3/35, 2 – WPC2, 3,0 - szerokość szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm, 35 – prędkość obrotowa ślimaka 35 obr/min,
- R_m* naprężenie rozciągające [MPa],
- A* wydłużenie przy zerwaniu [%],
- D* średnica ślimaka,
- HDPE High Density Polyethylene (polietylen wysokiej gęstości),
- LDPE Low Density Polyethylene (polietylen małej gęstości),
- n* prędkość obrotowa ślimaka [obr/min],
- PE polietylen,
- PLA poli(kwas mlekowy), polilaktyd,
- PP polipropylen,
- PA poliamid,
- PS/DK 2ⁿ - plan statystyczny zdeterminowany, kompletny, typu dwa do n-tej,
- PS/DK 3ⁿ - plan statystyczny, zdeterminowany, kompletny o trzech poziomach zmienności i n czynnikach wejściowych,
- s* szerokość szczeliny strefy tarczowej [mm],
- S_a* średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości powierzchni [μm],
- S_{dr}* współczynnik rozwinięcia powierzchni [%],
- SEM skaningowa mikroskopia elektronowa,
- SEP/SFE swobodna energia powierzchniowa (surface free energy) [mN/m],
- St* całkowita wysokość nierówności powierzchni [μm],
- T* temperatura [C°],
- U* udarność [kJ/m²],
- UVA promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali od 100 ÷ 280 nm, do ziemi dociera 97% tego promieniowania,
- UVB promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali od 280 ÷ 315 nm, część tego promieniowania zostaje w warstwie ozonowej,
- WPC wood-plastic composite (kompozyt polimerowo-drzewny),

- WPC1 kompozyt polimerowo-drzewny z zawartością 30% napelnacza drzewnego oraz 70% polietylenu malej gęstości,
- WPC2 kompozyt polimerowo-drzewny z zawartością 30% napelnacza drzewnego oraz 50% polietylenu malej gęstości oraz dodatek 20% kwasu poli(mlekowego),
- γ_s (γ_L) swobodna energia powierzchniowa,
- γ_{SD} składowa dyspersyjna energii powierzchniowej,
- γ_{SL} swobodna energia powierzchniowa międzyfazowa,
- γ_{SP} składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej,
- Ś-T wytłaczarka/wytłaczanie ślimakowo-tarczowe.

Wstęp

Światowe trendy wskazują rosnące zapotrzebowanie na kompozyty polimerowo-drzewne (WPC) w różnych dziedzinach przemysłu. Podstawowym czynnikiem decydującym o wyborze kompozytów do danej konstrukcji jest możliwość zapewnienia oraz wykorzystania pełnej ich funkcjonalności i odporności na czynniki zewnętrzne oraz obniżenia kosztów inwestycji. Połączenie wiedzy o właściwościach fizyko-mechanicznych kompozytów, kryteriach ich doboru do warunków użytkowych gruntowo-wodnych stwarza możliwość ponownego wykorzystania tworzyw polimerowych i drewnopochodnych pochodzących z recyklingu oraz ich zastosowania na statkach i w portach morskich. Degradacja tworzyw polimerowych oraz kompozytów polimerowo-drzewnych ma wpływ na obecność mikrocząstek tworzyw polimerowych w morzach i oceanach. Ograniczyć to może tworzenie trwałych, odpornych mechanicznie przedmiotów, które mogłyby być używane w środowisku morskim i ograniczyłyby ilość mikrocząstek, w późniejszym czasie przenikających do mórz i oceanów oraz do organizmów morskich. Tworzenie przedmiotów, wykonanych z kompozytów polimerowo-drzewnych z udziałem biopolimerów, sprzyjałoby zmniejszeniu negatywnego wpływu tworzyw sztucznych i kompozytów powstających w tworzyw sztucznych na ekosystem morski.

Degradacji najłatwiej ulegają polimery odznaczające się brakiem bocznych odgałęzień i możliwie jak największą liniowością, co zwiększa podatność makrocząstek na działanie enzymów mikrobiologicznych. Poza tym podatność ta jest tym większa, im więcej w makrocząsteczce jest grup chemicznych wrażliwych na działanie enzymów (np. grupy estrowe, hydroksylowe, karboksylowe, eterowe). Na proces ten wpływają również: stopień krystaliczności, ciężar cząsteczkowy i brak wiązań sieciujących. Proces degradacji zależy także od takich czynników, jak rodzaj czynnych mikroorganizmów, warunki środowiskowe i kształt gotowego przedmiotu. Kompozyty polimerowo-drzewne są materiałami powszechnie występującymi w naszym otoczeniu. Są bardzo dobrym materiałem konstrukcyjnym niezliczonych typów produktów. Tworzywa polimerowe generalnie cechuje duża odporność nawet na niekorzystne warunki zewnętrzne i w związku z tym gdy wykonany z tworzywa polimerowego produkt ulegnie uszkodzeniu lub przestaje być przydatny często staje się uciążliwym odpadem. Część, zwłaszcza jednorodnych i pozbawionych zanieczyszczeń, odpadów tworzyw jest przetwarzana w systemie recyklingu surowcowego. Zagospodarowanie zanieczyszczonych, mieszanin tworzyw stanowi generalnie duży problem. Rozwiązaniem tego problemu, zwłaszcza kompozytów lub mocno zanieczyszczonych i zmieszanych

tworzyw, mogą być procesy degradacji. Głównym składnikiem kompozytów polimerowo-drzewnych są polimery, które mogą ulegać specyficznym procesom degradacji. W przypadku biopolimerów takich jak polilaktyd degradacja ta jest szybsza i bardziej bezpieczna dla środowiska. Zmiany zachodzące w czasie degradacji powodują rozpad materiału czego efektem są pogorszone właściwości tworzyw.

W obecnej sytuacji uzasadnionym staje się wykorzystanie odpadów takich jak wióry drzewne oraz biopolimery, które mogą stanowić dodatek do kompozytów ułatwiający degradację i zapewniający bezpieczeństwo środowiska z jednoczesnym zachowaniem walorów użytkowych danego przedmiotu podczas jego pracy.

Poddając analizie dostępną literaturę zauważono, że wiedza na temat właściwości i podatności na degradację kompozytów wytłoczonych w układzie ślimakowo-tarczowym jest bardzo ograniczona i wymaga przeprowadzenia badań. Analizy problemów technologicznych i wykorzystania określonych parametrów wytłaczania kompozytów polimerowo-drzewnych stanowić mogą źródło wiedzy, które może istotnie przyczynić się do praktycznego zastosowania wytłaczania ślimakowo-tarczowego do tego typu materiałów a także ograniczenia składowania odpadów i ich negatywnego wpływu na środowisko naturalne.

Wobec powyższego stwierdzenia zdecydowano się podjąć ten temat. Celem tej pracy jest określenie wpływu parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego na właściwości mechaniczne kompozytów polimerowo-drzewnych i ich podatności na degradację w środowisku wody morskiej w celu określenia możliwości kontrolowania właściwości tworzonych z nich elementów infrastruktury morskiej.

I. PRZEGLĄD LITERATURY

1. Wytłaczanie tworzyw polimerowych i kompozytów

1.1. Geneza wytłaczania

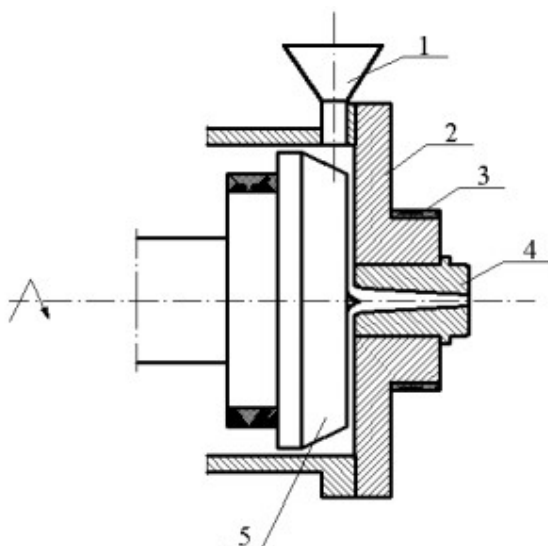
Za początek procesu wytłaczania przyjmuje się umownie rok 1879, w którym M. Gray uzyskał patent brytyjski nr 5056 na wytłaczarkę z zastosowaniem śruby Archimedesesa – ślimaka [1].

Znaczący rozwój przetwórstwa nastąpił w latach czterdziestych ubiegłego wieku przez postęp naukowy i rozwój podstaw technologicznych przetwórstwa. W latach 1940-1943 H. Beck opatentował rozwiązania uplastyczniania wstępnego. W 1948 roku w Wielkiej Brytanii opanowano proces wytwarzania folii oparty na wytłaczaniu z rozdmuchiwaniami. Ulepszone zostały zespoły maszyn odpowiadające za nagrzewanie, narzędzia przetwórcze, sterowanie i regulację temperatury [2].

W połowie lat 50-tych XX wieku pojawiły się opracowania poświęcone przetwórstwu również w Polsce, pierwszymi z nich były książki J. Pochwalskiego i A. Dobraczyńskiego [3]. Na przełomie XIX i XX wieku zaczęto stosować komputery w analizie, syntezie i technologii chemicznej tworzyw wielkocząsteczkowych. Na przestrzeni lat jednym z kryteriów przydatności metod przetwórstwa stało się zużycie energii. Zaczęto zwracać uwagę na to, aby procesy przetwórstwa charakteryzowały się największą wydajnością i jak najmniejszym zużyciem energii przy dobrej jakości wytworów [4]. Oprócz klasycznych jednoslimakowych wytłaczarek zaczęto pracować nad rozwojem innych rozwiązań technicznych. W literaturze światowej pierwsze doniesienia o tarczowych układach uplastyczniających pojawiły się w 1959 roku i zaliczamy do nich naukowe opracowania Maxwella i Scalora. W 1972 i 1990 roku swoje naukowe opracowania opublikował zespół ukraińskich badaczy pod kierownictwem Prokunina, który potwierdził możliwość konstruowania tarczowych układów uplastyczniających wykorzystujących efekt Weinsbergera [5-7]. Wśród japońskich naukowców zajmujących się zagadnieniem tarczowego układu uplastyczniającego znaleźli się Kato i Tomita wraz z opracowaniami z 1976 roku [8-11]. Zgodnie z teorią Prokunina i jego zespołu najprostsza wytłaczarka tarczowa, przedstawiona na rys. 1. charakteryzowała się tym że nieuplastycznione tworzywo z zasobnika (1), dostarczano między obrotową tarczę wytłaczarki (5) oraz nieruchomą przeciwtarczę (2). Za pomocą grzejników (3) tworzywo w szczelnie między tarczami ulegało nagrzewaniu. Na skutek obrotu i tarcia ruchomej względem nieruchomej tarczy tworzywo

ulegało sprężaniu homogenizacji oraz przemieszczało się do środkowej części tarczy aby następnie wypłynąć przez kanał dyszy (4).

W teorii wytłaczania tarczowego Prokunin stosuje cylindryczny układ współrzędnych, w którym opisuje tarczowy układ generujący przepływ w oparciu o efekt Weissenberga. Maxwell i Scalor stworzyli i zbadali taki układ eksperymentalnie [12].



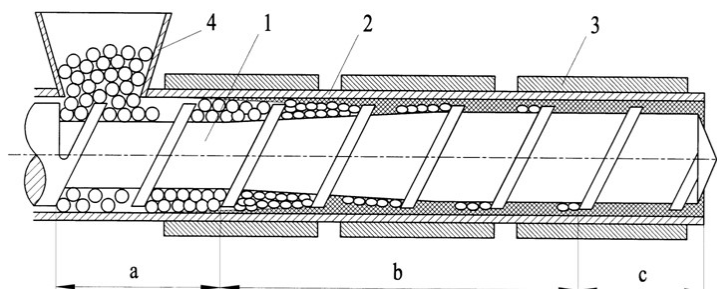
Rys. 1. Schemat wyłaczarki tarczowej według teorii A.N. Prokunina. Tarczowy układ uplastyczniający [7, 13, 14]: 1 – zasobnik, 2 – przeciwtarcza, 3 – grzejnik, 4 – dysza, 5 – tarcza obrotowa

Zgodnie z teorią efekt Weissenberga w strefie tarczowej wyłaczarki wymusza ruch tworzywa, którego przepływ przez szczelinę tarczy w wyniku ścinania powoduje homogenizację tworzywa i jego spływanie z obwodu tarczy do centralnego wylotu. Podstawową wadą układu tarczowego było niskie ciśnienie procesu wytłaczania powodujące za małe natężenie przepływu do wytłoczenia tworzywa przez głowicę wyłaczarską [15, 16].

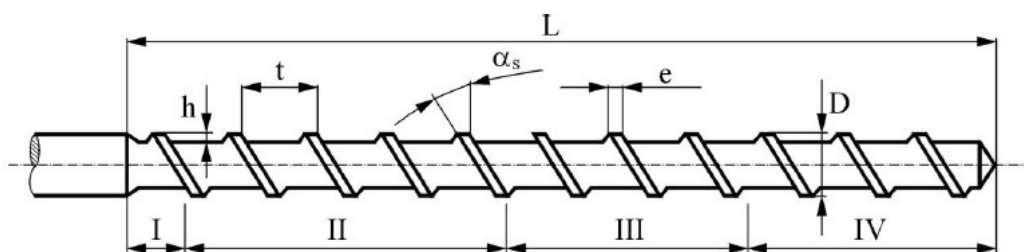
1.2. Wytłaczanie ślimakowe, ślimakowo-tarczowe

Wyróżniamy układy uplastyczniające klasyczne jedno lub dwuślimakowe i niekonwencjonalne: tarczowe, z ruchomym elementem cylindra, ślimakowo-tarczowe [16]. Typowy ślimakowy układ uplastyczniający przedstawiono na rys. 2. Klasyczny ślimakowy układ uplastyczniający wyłaczarki składa się z mechanicznego zespołu który tworzą: cylinder z umieszczonym wewnątrz ślimakiem (jeden lub kilka), zespół grzewczo-chłodzący zbudowany z grzejników i wentylatorów montowanych na cylindrze. Ślimaki

w mechanizmach uplastyczniających dzielimy na: klasyczne, specjalne i niekonwencjonalne. Parametry geometryczne klasycznego ślimaka przedstawiono na rys. 3.



Rys. 2. Typowy ślimakowy układ uplastyczniający [17]: 1 – ślimak, 2 – cylinder, 3 – grzejniki, 4 – zasobnik tworzywa; a – strefa zasilania, b – strefa przemiany, c – strefa homogenizacji



Rys. 3. Parametry geometryczne klasycznego ślimaka [18]: I – sekcja rozpoczynająca zasilanie, II – sekcja zasilająca, III – sekcja topnienia, IV – sekcja pomiarowa, D – średnica zwoju, stosunek długości sekcji roboczej do średnicy zewnętrznej (L / D), h – wysokość ślimaka, t – skok ślimaka, α_s – kąt helisy ruchu, e – szerokość lotu tworzywa

Konstrukcje ślimakowo-tarczowych układów uplastyczniających powstały w wyniku poszukiwania nowych rozwiązań aby ulepszyć warunki wytłaczania przy użyciu wyłaczarek tarczowych przede wszystkim w celu zwiększenia ciśnienia i wzrostu natężenia przepływu w szczelinie tarczy [16]. Strefa wstępnego uplastyczniania tworzywa czyli strefa ślimakowa pozwala wytworzyć odpowiednio wysokie ciśnienie. Całkowite uplastycznienie, homogenizacja i sprężanie tworzywa zachodzi w strefie tarczowej [19].

Początkowo w latach 60-tych XX wieku ukraińscy naukowcy zastosowali wyłaczarkę ślimakowo-tarczową, posiadającą dwa ślimaki oddzielone tarczą, spełniającą funkcję uplastycznienia tworzywa. Pierwszy ślimak transportował tworzywo a drugi znajdujący się za tarczą, tworzył ciśnienie wypychające tworzywo z wyłaczarki [15].

Następnie powstały konstrukcje zaopatrzone w jeden ślimak wstępnie uplastyczniający, wytwarzający ciśnienie i umożliwiający transport tworzywa. Za homogenizację tworzywa odpowiadała tarcza. W układzie takim wyróżnione zostały trzy strefy [20]:

- w części ślimakowej – strefy zasilania i przemiany
- w części tarczy – strefę homogenizacji.

Wyniki badań materiałów uzyskanych w wyniku wytłaczania wytłaczarką ślimakowo-tarczową (liniową i kątową) potwierdziły że połączenie wytłaczarki tarczowej i ślimakowej umożliwia wygenerowanie odpowiedniego i wydajnego procesu a wyłoczyny uzyskane w procesie wytłaczania posiadają lepsze użytkowe właściwości w porównaniu z klasycznym procesem wytłaczania. Badania materiału jakim był poliamid (PA) wskazywały, że wytrzymałość nici wykonanych z tego materiału zwiększyła się o 10,0% a wydłużenie względne przy zerwaniu od 30,0% do 35,0% [20]. Badania porównawcze folii poliamidowej uzyskanej w wyniku wytłaczania wytłaczarką ślimakową i ślimakowo-tarczową wskazywały, że zostały polepszone właściwości mechaniczne folii przez lepszą homogenizację. Podczas procesu wytłaczania ślimakowo-tarczowego uzyskano lepszy efekt ujednorodnienia polimerów niemieszalnych. Prace naukowców wskazywały, że wytłaczarki ślimakowo-tarczowe mogą być stosowane do uzyskiwania materiałów pochodzących z przerobu pierwotnych materiałów oraz dowolnych materiałów polimerowych pochodzących z recyklingu [20- 22].

Opracowania zespołu naukowców Politechniki Koszalińskiej i Politechniki Lubelskiej dotyczące wytłaczania ślimakowo-tarczowego z 1995 roku powstały jako rezultat teoretycznych analiz przeprowadzonych przez J. Diakuna [23].

W swoich pracach J. Diakun przedstawił teorię aktywnej strefy zasilania, która stała się podstawą konstrukcji unikatowej i oryginalnej wytłaczarki ślimakowo-tarczowej. J. Diakun stworzył równania oparte na tym, że prędkość przemieszczania się tworzywa w kierunku zgodnym z osią ślimaka określa wydajność układu ślimakowego. Zastosował on transformację współrzędnych walcowych, orientujących układ ślimakowy, na płaszczyznę. Za podstawę teorii J. Diakun przyjął aktywną strefę zasilania wytłaczarki ślimakowej. Na jej podstawie stwierdził, że odpowiednia konstrukcja strefy zasilania pozwala na wytworzenie odpowiednio wysokiego ciśnienia, które wymusza przepływ przez strefy układu uplastyczniającego oraz głowicę wytłaczarską. Powoduje to, że przepływ tworzywa charakteryzuje się dużą, stałą wydajnością, która jest utrzymana w określonym zmiennym zakresie ciśnienia dławienia wypływu oraz generowania ciepła w tworzywie, w wyniku jego deformacji i dyssypacji energii tarcia wewnętrznego w takiej ilości, która jest potrzebna do stopienia tworzywa. Teoria stała się podstawą dalszych analiz konstrukcyjno-geometrycznych i parametrów technologicznych strefy zasilania. Analizy konstrukcyjne przyczyniły się do zaprojektowania i powstania wytłaczarki charakteryzującej się krótkim

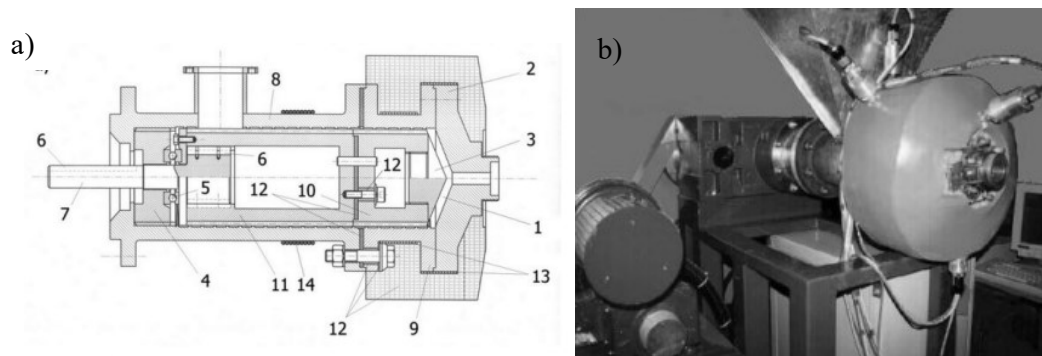
ślimakiem o dużej średnicy. Na podstawie założeń J. Diakuna i R. Sikory T. Rydzkowski zaprojektował konstrukcję wyciarczarki, zbudował ją i przeprowadził szereg badań rozpoznawczych. Prace badawcze T. Rydzkowskiego przyczyniły się do zgłoszenia eksperymentalnej wyciarczarki ślimakowo-tarczowej w Urzędzie Patentowym RP jako wzór użytkowy nr RWU 64229 [24, 25].

Jedynym parametrem sterującym klasycznych wyciarczyk ślimakowych jest prędkość obrotowa ślimaka, która skorelowana jest z wydajnością wyciarczania. Często stosuje się ślimaki których konstrukcja składa się z kilku stref bez możliwości zmiany ich budowy oraz konstrukcje ślimaków i cylindrów modułowych, które mogą podlegać rekonfiguracji [26-29]. Ślimakowo-tarczowy układ uplastyczniający charakteryzują rozwiązania konstrukcyjne, które pozwalają na zmianę prędkości obrotowej ślimaka i szerokości szczeliny czołowej, co wpływa ona na naprężenia styczne (ścinające) powstające w uplastycznionym tworzywie w strefie tarczy wyciarczarki.

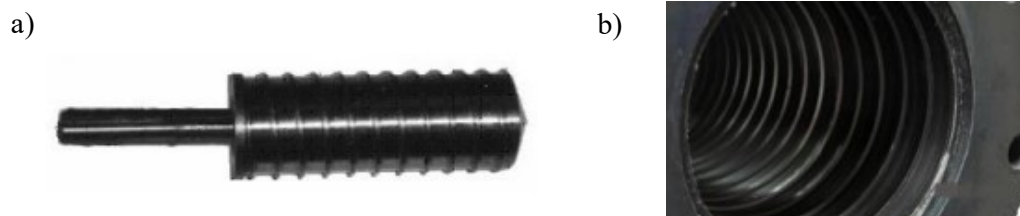
Wyciarczarka ślimakowo-tarczowa charakteryzuje się cechami odmiennymi od klasycznych wyciarczyk [22, 30-33]. Bazą do powstania oryginalnej wyciarczarki ślimakowo-tarczowej były badania optymalizacyjne, które dotyczyły cech konstrukcyjnych. Na podstawie wyników badań określono cechy geometryczne wyciarczarki do przetwórstwa poliolefin. Wyciarczarka łączy w sobie wyciarczanie autotermiczne i tarczowe i może pracować w warunkach autotermiczności, bez dostarczanej z zewnątrz energii w postaci ciepła. Przeprowadzone zostały również badania pozwalające określić temperaturę i ciśnienie panujące w poszczególnych miejscach układu uplastyczniającego [23, 34]. W przypadku klasycznej konstrukcji stwierdzono występowanie dużych różnic temperatury w poszczególnych miejscach układu uplastyczniającego. Koniecznym okazało się wprowadzenie strefy przemiany, w której występuje ujednorodnienie i pełne stopienie tworzywa. Takie warunki temperaturowe pozwoliły na określenie, że możliwe jest konstruowanie układów uplastyczniających z krótszym ślimakiem o większej średnicy niż w przypadku wyciarczyk klasycznych. Na drodze analizy stwierdzono dwojaką możliwość konstruowania autotermicznych wyciarczyk ślimakowych. Jedną z możliwości jest odmienne od klasycznych wyciarczyk konstrukcyjne rozwiązanie czyli konstrukcja krótkiego ślimaka o dużej średnicy i w tym przypadku tworzy się strefę tarczy uformowaną ze stożka, który buduje czoło ślimaka i pokrywę cylindra. W drugim przypadku możliwe jest skrócenie układu uplastyczniającego o strefę przemiany, gdzie w przypadku klasycznych wyciarczyk występuje powolne stapianie tworzywa.

Wytłaczarka ślimakowo-tarczowa posiada w budowie dwie strefy: ślimakową i tarczową. Strefa ślimakowa odpowiada za transport tworzywa, jego uplastycznienie i homogenizację oraz wytwarza ciśnienie i umożliwia przepływ tworzywa. Strefa tarczy odpowiada za homogenizację i oddziaływanie naprężeń stycznych. Między ruchomą stożkową powierzchnią czoła ślimaka a nieruchomą stożkową pokrywą cylindra występuje efekt Weissenberga. Oryginalna wytłaczarka ślimakowo-tarczowa zbudowana na Politechnice Koszalińskiej różni się od standardowych konstrukcji. Średnica ślimaka wynosi $D=130$ mm, natomiast część robocza $L=260$ mm (stosunek $L/D=2$). Skok ślimaka na całej długości jest stały i wynosi $0,03$ m. Stosunek skoku ślimaka do jego średnicy (S/D) wynosi $0,23$. Głębokość zwoju została ustalona na podstawie obliczeń przy uwzględnieniu ściśliwości tworzywa i jest zmienna i wynosi od $5,0$ do $3,5$ mm na końcu ślimaka.

Wytłaczarka ślimakowo-tarczowa posiada cylinder zaopatrzony na całej długości w rowki, których skłonność wynosi $\tan \alpha = 20$ (stały skok $0,03$ m) i głębokości $2,0$ mm [17, 35]. Schemat wytłaczarki ślimakowo-tarczowej przedstawiono na rys. 4. Ślimak i zwoje we wnętrzu cylindra wytłaczarki ślimakowo-tarczowej przedstawiono na rys. 5.



Rys. 4. a) schemat przekroju konstrukcji układu [36]: 1 - szczelina strefy tarczowej, 2 - pokrywa cylindra, 3 - czoło ślimaka, 4 - tuleja, 5 - łożysko, 6 - wpust, 7 - wał napędowy, 8 - zimna strefa cylindra, 9 - gorąca strefa cylindra, 10 - zimna strefa ślimaka, 11 - gorąca strefa ślimaka, 12 - izolacja termiczna, 13 - grzałki, 14 - opaska chłodząca, b) widok układu uplastyczniającego z zespołem napędowym



Rys. 5. Elementy konstrukcyjne wytłaczarki ślimakowo-tarczowej [36]: a) ślimak, b) wnętrze cylindra z widocznym wewnętrznym rowkiem

1.3. Porównanie wyłaczarek jednoślimakowych i dwuślimakowych

Najczęściej stosowane do wytłaczania tworzyw sztucznych są wyłaczarki jednoślimakowe. Pierwsze takie wyłaczarki posiadały krótkie cylindry i ślimaki oraz dużą głębokość kanałów ślimaków jednozwojowych, co miało wpływ na niejednorodność mechaniczną i termiczną tworzywa na końcu układu uplastyczniającego. W latach pięćdziesiątych pojawiły się ślimaki trójstrefowe – posiadające strefę zasilania, sprężania i dozowania charakteryzujące się większą długością i mniejszą głębokością kanałów. Zwiększona długość wpływała na możliwość dłuższego czasu przebywania tworzywa w układzie uplastyczniającym, natomiast zmniejszona głębokość kanału spowodowała poprawę warunków ogrzewania materiału. Przewodzenie ciepła następowało od ścianek cylindra i ślimaka oraz zmianę energii mechanicznej ślimaka na ciepło w wyniku procesów tarcia i ścinania w tworzywie [37].

W procesie wytłaczania znaczące są właściwości tworzywa, do których zaliczamy postać surowca, lepkość w warunkach wytłaczania, zakres temperatury mięknięcia i temperaturę rozkładu. Biorąc pod uwagę to, że proces wytłaczania prowadzony miałby być optymalnie należałoby do każdego materiału dobrać indywidualnie zaprojektowany ślimak. Im wyższa jest temperatura mięknięcia tworzywa tym większa powinna być długość strefy zasilania ślimaka.

Im szerszy jest zakres temperatury mięknięcia tym większa powinna być długość strefy sprężania. Optymalny stopień sprężania ślimaka czyli stosunek wysokości kanału ślimaka w strefie zasilania do jego wysokości w strefie dozowania powinien być większy od stosunku gęstości stałego tworzywa do jego gęstości nasypowej. Ślimaki o większym stopniu sprężania będą odpowiednie dla materiału w postaci proszku dla tego samego materiału w postaci granulatu. Ten parametr zależy też od lepkości materiału i dla tworzyw amorficznych o większym stopniu lepkości najodpowiedniejsze są ślimaki o małym stopniu sprężania.

Zwój ślimaka wywołuje ruch tworzywa w wyłaczarce, w procesie transportu wlezonego. Na natężenie przepływu wpływa kąt pochylenia zwoju oraz prędkość obrotowa ślimaka. Wydajność wyłaczarek ograniczona jest poprawnym całkowitym uplastycznieniem materiału, rozdrobnieniem dodatków i rozprowadzeniem ich w objętości materiału. Proces rozdrabniania wiąże się z mieszaniem ścinającym, za ujednorodnienie składu materiału odpowiada mieszanie rozprowadzające [38].

W celu poprawy rozdrobnienia dodatków i homogenizacji składu stopionego tworzywa opracowano elementy konstrukcyjne ślimaków, do których zaliczamy elementy

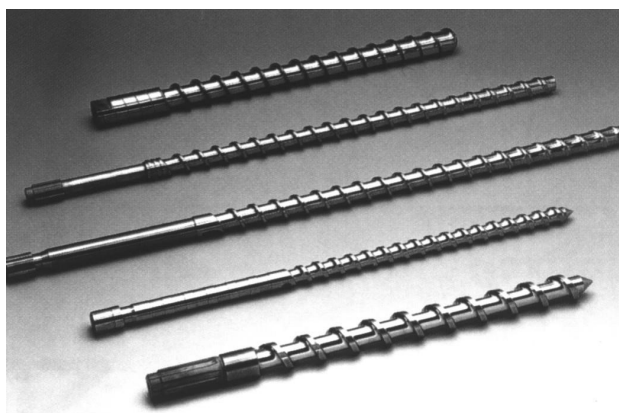
intensyfikujące proces uplastyczniania oraz elementy przedłużające czas przebywania tworzywa w układzie uplastyczniającym. Ślimak Maillefera jest przykładem elementu układu uplastyczniającego, który intensyfikuje proces uplastycznienia. Posiada on w strefie sprężania dodatkowy zwój o większym skoku i mniejszej o około 0,5–1,0 mm wysokości oraz tworzy szczelinę między grzbietem a powierzchnią wewnętrzną ślimaka. W kanale pierwotnym nieuplastycznione tworzywo występuje bez uplastycznionej otoczki stopu, i podlega ścinaniu w całej objętości stopu dzięki czemu szybko ulega uplastycznieniu. Dodatkowo materiał stopiony w warstewce przy cylindrze nie jest nadmiernie ścinany. W praktyce znalazły się podobne w działaniu ślimaki takie jak: ślimak Barra, Draya, Kima i Ingen Housz [39].

Wytłaczarki dwuślimkowe, wieloślimkowe, kaskadowe i inne zostały opracowane aby zwiększyć wydajność procesu wytłaczania, polepszenia jakości wytworów oraz efektywność uplastyczniania tworzyw trudno przetwarzalnych, szczególnie niestabilnych cieplnie [39]. Powstały systemy jednoślimkowe i wieloślimkowe, do których zwykle zaliczamy dwu-, trzy- lub czteroślimkowe oraz systemy planetarne. Wyróżnia się też układy nieślimkowe takie jak układ pis-ton i układy tarczowe, pierścieniowe, teledynamiczne i układy wirników. Wyróżnia się też grupę systemów hybrydowych: ślimakowo-tłokowych i ślimakowo-tarczowych.

W dwuślimkowych układach uplastyczniających ślimaki dzieli się na grupy według kierunku jego obrotu: współobrotowe (obracające się w tym samym kierunku) i przeciwbieżne (obracające się w przeciwnym kierunku). Ze względu na zazębianie się ślimaków wyróżniamy ślimaki w pełni zazębione, częściowo zazębione i oddzielone [39]. Pod względem procesu wytłaczania, wytłaczarki dwuślimkowe różnią się od wytłaczarek jednoślimkowych wymuszonym transportem polimeru a w rezultacie małą generacją energii cieplnej. W porównaniu z przeciwbieżnymi układami uplastyczniającymi, dwuślimkowe współbieżne układy uplastyczniające wyróżniają się znaczną wydajnością mieszania, niższym natężeniem przepływu polimeru i właściwościami samoczyszczącymi elementów ślimakowych. W układzie współobrotowym odcinki kanałów są uformowane poprzecznie, podłużnie i do pewnego stopnia są zamknięte oraz łączą się ze sobą podłużnie. Polimer jest transportowany głównie przy użyciu sił przeciągania polimeru. Proces plastyfikacji prowadzi się przy znacznie wyższych prędkościach obrotowych ślimaka; do 20 s^{-1} lub więcej [40].

Zewnętrzna powierzchnia ślimakowego układu uplastyczniającego – cylinder jest zaopatrzona w rowki na całej lub części długości. Rowki umożliwiają chłodzenie

przetwarzanego polimeru znajdującego się w kanale ślimakowego układu uplastyczniającego. Przy projektowaniu układów uplastyczniających widoczna jest tendencja do tworzenia wyspecjalizowanych systemów, które zdolne będą do przetwarzania określonego rodzaju polimeru i wytwarzania danego produktu. Na pracę układów uplastyczniających wpływa zużywanie się ślimaków spowodowane działaniem sił rozprężających między zazębionymi śrubami oraz przez występowanie wyższych naprężeń w elementach układu, które wynikają ze zwiększonej mocy jednostki napędowej. Zużycie układów uplastyczniających powoduje zmniejszenie prędkości przepływu polimeru, wzrost ilości powstawania wadliwych produktów, większą liczbę przerw eksploatacyjnych, zużycie dwuślimakowych układów uplastyczniających jest bardziej intensywne w porównaniu do układów jednoślimakowych. Jest to skutek działania sił rozprężnych między zazębionymi ślimakami.



Rys. 6. Przykłady klasycznych ślimaków różniących się parametrami geometrycznymi (Arenz, Germany) [40]

Temperatura oraz jej rozkład na całej długości układu uplastyczniającego to jedna z najważniejszych wartości charakteryzujących proces wytłaczania. Głowica wytłaczarska i układ uplastyczniający dzieli się na sekcje grzewcze, co zapewnia prawidłowy przebieg procesu zmiany stanu fizycznego wytłaczanego polimeru. Istotne jest wyposażenie kontrolne oraz regulacyjne układu uplastyczniającego wytłaczarki, które tworzy jednostka grzewczo-chłodząca i elektryczne systemy do pomiaru i regulacji temperatury [41].

Istnieje zauważalna tendencja do zwiększania skuteczności procesu wytłaczania w układzie uplastyczniającym wytłaczarki poprzez: zwiększenie prędkości przepływu polimeru, zwiększenie wydajności wytłaczarki, zmniejszenie jednostkowego zużycia energii i poprawę jakości wytwarzanego produktu. Na zwiększenie wydajności procesu wytłaczania wpływają metody technologiczne, od których zależy wydajność uplastyczniania przez zmianę prędkości

obrotowej ślimaka i zmianę rozkładu temperatury polimeru wzdłuż długości układu uplastyczniającego [41- 44].

Przykład wytłaczarki dwuślimakowej przedstawia rys. 7. Wyróżnia się kilka odmian wytłaczarek dwuślimakowych ze względu na kierunek obrotów ślimaków. W przemyśle największe zastosowanie znalazły wytłaczarki przeciwbieżne oraz współbieżne ze ślimakami o zwojach zazębiających się nieszczelnie tzn. mających określone luzy międzyzwojowe, które spełniają istotną rolę w procesie uplastyczniania. Wytłaczarki współbieżne są także stosowane w procesie recyrkulacji odpadów spienionego polistyrenu, jako urządzenia do jednoczesnego mieszania z dodatkami a następnie wytłaczania do głowicy granulacyjnej [45].

Sprawność transportu w jednoślimakowych układach zależy jest od wartości współczynników tarcia między tworzywem a ślimakiem oraz między tworzywem a cylindrem. Aby zwiększyć efektywność transportu w strefie zasilania stosuje się rowkowanie i intensywnie chłodzone tuleje, czyli układy uplastyczniające z tzw. aktywną strefą zasilania. W układach dwuślimakowych przeciwbieżnych sprawność transportu zależy jest od wartości luzów międzyzwojowych ślimaków. Badania porównawcze efektywności pobierania i transportu tworzyw o różnej postaci, gęstości nasypowej oraz sypkości wskazały, że efektywność transportu układów jednoślimakowych jest znacznie mniejsza niż pozostałych układów uplastyczniających w przypadku wytłaczania tworzyw w postaci proszku. Dobrym pobieraniem i transportem tworzywa o małej sypkości charakteryzują się układy dwuślimakowe przeciwbieżne [38].



Rys. 7. Przykładowa wytłaczarka dwuślimakowa [46]

W porównaniu z przeciwbieżnymi układami uplastyczniającymi, dwuślimakowe współbieżne układy uplastyczniające wyróżniają się znaczną wydajnością mieszania, niższym

natężeniem przepływu polimeru i właściwościami samoczyszczącymi elementów ślimakowych. W układzie współobrotowym odcinki kanałów są uformowane poprzecznie i podłużnie, a do pewnego stopnia są zamknięte i łączą się ze sobą podłużnie. Polimer jest transportowany głównie przy użyciu sił przeciągania [42, 43].

W obu przypadkach ślimaki charakteryzują się podobnymi parametrami geometrycznymi, co ślimaki stosowane w systemie uplastycznienia, z uwzględnieniem szczególnych warunków oraz systemów. Wyróżniamy dwa rodzaje konstrukcji ślimaków stosowanych w dwuślimakowym układzie uplastyczniającym: klasyczne i niekonwencjonalne. Klasyczne ślimaki są zasadniczo zbudowane w taki sam sposób jak ślimaki stosowane w systemach jednoślimakowych, ale różnią się rozwiązaniem konstrukcyjnym dotyczącym zmniejszenia kąta nachylenia i wysokości [47]. Odpady tworzyw, aby mogły stać się ponownie użyteczne w procesie recyklingu muszą przybrać postać granulatu, po uprzedniej obróbce na liniach segregacji, myjkach, separatorach, młynach oraz wielu urządzeniach. Regranulat niezależnie od ostatecznego przeznaczenia i techniki kształtowania musi zostać poddany uplastycznieniu w układach ślimakowych. Podstawowe metody przetwórstwa tworzyw termoplastycznych, takie jak wytłaczanie i wtryskiwanie pozwalają na przetwarzanie około 85% wszystkich polimerów [24]. Uplastycznianie ślimakowe jest na tyle powszechne, że wciąż poszukuje się nowych konstrukcji, które będą efektywne, będą dobrze mieszać materiał przy niskiej jego degradacji oraz zachowując oszczędność energii.

Ślimaki układów uplastyczniających ulegają różnym rodzajom zużycia, które można podzielić w zależności od przyczyny: ścieranie, zmęczenie, erozję, korozję i zużycie kawitacyjne. Zużycie ślimaka następuje przez czynniki, takie jak tarcie polimeru, ciężar głowicy wytłaczającej, rodzaj przetwarzanego polimeru, wilgotność polimeru, ilość materiału wypełniającego, obecność środków pomocniczych, warunki procesu wytłaczania, a także konstrukcja i jakość ślimaka oraz rodzaj materiału, z jakiego został wykonany. W przypadku systemów dwuślimakowych zużycie zależy od obecności odcinków odgazujących oraz kierunku wzajemnego obrotu ślimaka [48]. Proces uplastycznienia można zwiększyć poprzez montowanie na ślimaku elementów mieszających za pomocą, których możliwe jest lepsze mieszanie i homogenizacja. Poprawia to homogenizację przetwarzanego polimeru, powoduje spadek ciśnienia oraz zmniejszenie prędkości przepływu polimeru [47, 49, 50].

1.4. Parametry wytłaczania ślimakowo-tarczowego i wytłaczarki klasycznej T-32

Układ uplastyczniający wytłaczarki ślimakowo-tarczowej zbudowanej w Politechnice Koszalińskiej poprzez swoje oryginalne rozwiązanie konstrukcyjne pozwala na niewielkie poosiowe przemieszczanie ślimaka, co daje możliwość zmiany wymiaru szczeliny między czołem ślimaka a pokrywą cylindra. W tylnej części cylindra zewnętrznie gwintowany pierścień przenosi poosiową siłę ze ślimaka przez łożysko wzdłużne na cylinder. Napęd przenoszony jest przez wpustowe przesuwne połączenia na korpus ślimaka, co umożliwia jego przemieszczanie i zapewnia wytrzymałość ruchomych elementów. Zewnętrzna „gorąca” część cylindra zaopatrzona jest w dwa otokowe grzejniki, które służą do ogrzewania układu. Strefa „gorąca” układu uplastyczniającego posiada możliwość stabilizacji temperatury przez dwa niezależne sterowniki temperatury. Jednym z założeń konstrukcji było ograniczenie przewodzenia ciepła wzdłuż cylindra i ślimaka, w celu wygenerowania oraz utrzymania wysokiej temperatury w odcinku końcowym układu uplastyczniającego. W konstrukcji wyodrębniono część „zimną” stanowiącą 2/3 długości ślimaka oraz część „gorącą”, między tymi dwiema strefami wykonana została warstwa izolacji termicznej. Na części „zimnej” cylindra umieszczono opaskę chłodzącą do której istnieje możliwość podania wody wodociągowej lub sprężonego powietrza. Średnica ślimaka wytłaczarki ślimakowo-tarczowej wynosi 130,0 mm a klasycznej 32,0 mm. Prędkość obrotową wytłaczarki klasycznej wynoszącą od 60,0 do 140,0 obr./min można porównać do prędkości obrotowej ślimaka wytłaczarki ślimakowo-tarczowej wynoszącą 15,0 do 35,0 obr/min. [17].

W ramach pracy doktorskiej prof. T. Rydzkowskiego prowadzone były badania dotyczące identyfikacji parametrów procesu wytłaczania ślimakowo-tarczowego. Analizie podlegała autotermiczność w funkcji prędkości obrotowej ślimaka, szerokości szczeliny czołowej, średnicy kryzy oraz temperatury początku procesu wytłaczania [35].

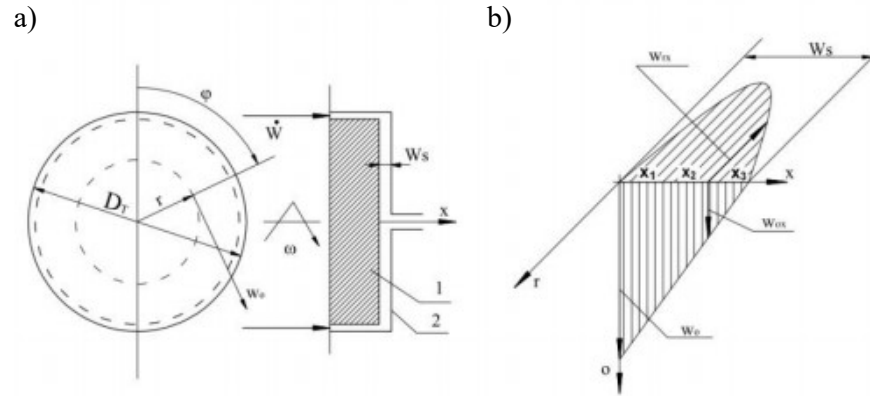
Przebadana została także możliwość użytkowania wytłaczarki ślimakowo-tarczowej do mieszania tworzyw, określono jej właściwości przetwórcze oraz możliwości przetwarzania tworzyw pochodzących z recyklingu [51-59]. Wytłaczarka ślimakowo-tarczowa charakteryzuje się możliwościami przetwórczymi powodującymi porządkowanie struktury cząsteczek tworzyw polimerowych. Oryginalne cechy wytłaczarki pozwalają na uzyskiwanie wycieczyn o właściwościach odmiennych od wycieczyn uzyskiwanych w procesie wytłaczania klasyczną wytłaczarką. Odpowiednia szerokość szczeliny strefy tarczowej oraz odpowiednia prędkość obrotowa ślimaka pozwala na otrzymywanie wycieczyn, które charakteryzują się lepszymi właściwościami użytkowymi w porównaniu do tych

wytłaczanych klasycznie. Cechy konstrukcyjne wytłaczarki ślimakowo-tarczowej umożliwiły również uzyskiwanie poprawnej wycłoczyny z mieszanin polimerowo-drzewnych [17, 60].

Mikroskopowe badania wycłoczyn uzyskanych za pomocą wytłaczarki ślimakowo-tarczowej zbudowanej na Politechnice Koszalińskiej wykazały, że wycłoczyna, która uległa homogenizacji w strefie tarczowej posiada strukturę trójwarstwową. Do badań użyto mieszaniny wtórnego polietylenu małej gęstości (rLDPE) z pierwotnym (LDPE), recyklatem rHDPE, rPP oraz polistyrenem. Warstwa powierzchniowa składa się z dobrze zdyspergowanej i homogenizowanej mieszaniny tworzyw i ma gładką powierzchnię. Środkowa część wycłoczyny to dobrze zhomogenizowana mieszanina składników. Obszar znajdujący się między rdzeniem a warstwą zewnętrzną wycłoczyny okazał się najmniej jednorodny. Najlepszy efekt dyspersji podczas wytłaczania mieszanin różnych tworzyw przy użyciu wytłaczarki ślimakowo-tarczowej uzyskuje się w warunkach intensywnego ścinania, które występują podczas zastosowania małej szerokości szczeliny czołowej (0,3 mm) a najgorszy efekt dyspersji dla wytłaczania z zastosowaniem maksymalnej szerokości szczeliny (3,0 mm). Mniej intensywne oddziaływanie ścinania występuje podczas wytłaczania ślimakowo-tarczowego z dużą szerokością szczeliny tarczowej i powoduje powstanie słabiej zdyspergowanej wycłoczyny. Wytłaczanie z dużą szerokością szczeliny związane jest z łagodnym oddziaływaniem sił ścinających oraz dłuższym przebywaniem w strefie tarczowej. Na zewnętrznej krawędzi tarczy szybkość ścinania w strefie tarczowej jest największa i maleje do wartości zbliżonych do zera wraz z przemieszczaniem się materiału do środka tarczy. Wydatek materiału oraz czas przebywania materiału w strefie tarczowej to czynniki związane z prędkością obrotową ślimaka i szerokością szczeliny strefy tarczowej i mają one wpływ na jednorodność i właściwości wytworów. Duża szerokość szczeliny strefy tarczowej podczas procesu wytłaczania powoduje dłuższe przebywanie tworzywa w strefie oddziaływania sił stycznych natomiast większa prędkość obrotowa ślimaka zwiększa wydajność oraz skraca czas przebywania tworzywa w strefie oddziaływania sił stycznych [17]. Badania jednorodności składników mieszaniny potwierdziły warstwową budowę wycłoczyny, co pozwoliło również zauważyć, że mieszaniny wycłoczone przy małych prędkościach obrotowych ślimaka charakteryzowały się dobrym ujednorodnieniem a w obrazie mikroskopowym widoczne były dobrze zdyspergowane składniki mieszaniny. Badania wskazywały również, że zwiększenie prędkości obrotowej ślimaka od 15,0 do 25,0 obr/min powodowało pogorszenie wymieszania składników wycłoczyny. W przypadku wytłaczania z małą prędkością obrotową ślimaka o rozmieszczeniu i jednorodności decyduje przede wszystkim czas przebywania tworzywa w strefie tarczowej. Mała wydajność

przepływu powoduje, że tworzywo dłużej przebywa w strefie tarczowej, w której ulega ujednorodnieniu. Większa prędkość obrotowa ślimaka powoduje wzrastanie temperatury oraz prędkości przepływu tworzywa, skraca to czas przebywania tworzywa w strefie tarczy oraz ze względu na dużą szerokość szczeliny strefy tarczowej niewielki wzrost naprężeń stycznych. Dla wartości 35,0 obr/min mimo, że czas przebywania w strefie tarczowej jest krótki to ścinanie tworzywa jest duże a wytłoczyna charakteryzuje się dobrym wymieszaniem i jednorodnością. Proces wytłaczania z małą szerokością szczeliny strefy tarczowej przy zwiększonej prędkości obrotowej ślimaka pozwala uzyskać lepszą jednorodność wytłoczyny. Podczas uplastyczniania w strefie tarczy w tworzywie rosną naprężenia styczne, co prowadzi do wzrostu temperatury tworzywa i pozwala uzyskać lepiej zdyspergowane i ujednorodnione wytłoczyny [17]. Badania eksperymentalne dotyczące przemieszczania się cząsteczek tworzywa w strefie tarczowej wytłaczarki ślimakowo-tarczowej umożliwiły wyznaczenie trajektorii ruchu cząsteczek w zależności od parametrów wytłaczania. Badania potwierdziły, że wraz ze zwiększaniem szerokości szczeliny strefy tarczowej trajektoria ruchu cząsteczek wydłuża się i wzrasta jej zakrzywienie. Zmienność zakrzywienia wynika z odległości położenia cząsteczek od ruchomej tarczy ślimaka. Podczas procesu wytłaczania materiał znajduje się w przestrzeni stożka ograniczonego obracającą się powierzchnią czoła ślimaka a nieruchomą pokrywą cylindra. Położenie cząsteczek bliżej czoła ślimaka powoduje szybsze poruszanie się cząsteczek w porównaniu do tych znajdujących się bliżej pokrywy cylindra [61, 62].

Badania wskazały, że ruch tworzywa w strefie tarczowej wytłaczarki ślimakowo-tarczowej wynika z superpozycji strumienia ciśnieniowego oraz strumienia wleczonego. Układ ślimakowy wytłaczarki wytwarza ciśnienie, które wymusza przepływ tworzyw, co powoduje powstanie strumienia ciśnieniowego, który ma charakter paraboliczny a rozkład jego prędkości zależny jest od warunków brzegowych. Wartość prędkości w strefie tarczy wynika z wydajności i jest zmienna wraz z jej promieniem r . Względny ruch obracającej się tarczy odpowiada za powstanie strumienia wleczonego. Cząsteczki tworzywa znajdujące się przy powierzchni ruchomej tarczy mają prędkość tarczy, zmniejsza ona wraz z kierunkiem do tarczy nieruchomej, przy której cząsteczki osiągają wartość zbliżoną do zera. Rozkład prędkości ma charakter liniowy zależny od warunków brzegowych. Spiralny ruch tworzywa w szczelinie strefy tarczowej wytłaczarki ślimakowo-tarczowej powstaje w wyniku działania strumienia ciśnieniowego i wleczonego [60]. Schematycznie strefę tarczową wytłaczarki ślimakowo-tarczowej przedstawiono na rys. 8.

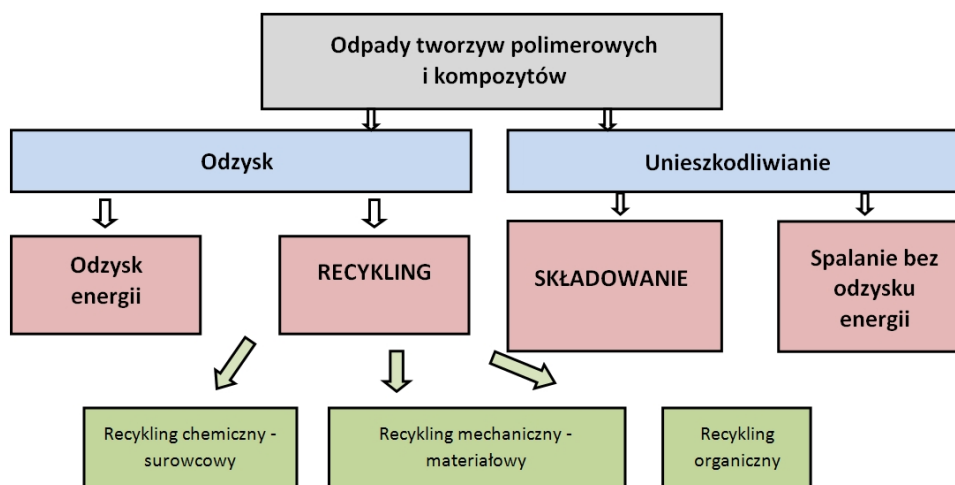


Rys. 8. Strefa tarczowa wylączarki ślimakowo-tarczowej [64]: a) schemat: 1 – tarcza obrotowa, 2 – nieruchoma tarcza pokrywy cylindra, r – kierunek promieniowy, x – odległość od tarczy ruchomej (położenie cząstki w przestrzeni szczeliny tarczowej: $x_1 = 0,2 \cdot W_s$, $x_2 = 0,5 \cdot W_s$, $x_3 = 0,8 \cdot W_s$), D_T – średnica tarczy, ω – prędkość kątowa, W – wydajność, W_s – wymiar szczeliny; b) rozkład prędkości w szczelinie: w_{rx} – prędkość strumienia ciśnieniowego, w_{ox} – prędkość strumienia wlezonego, w_o – prędkość w kierunku obwodowym, o – kierunek obwodowy

Gradient prędkości, który wynika z ruchu tworzywa w szczelinie tarczy ma wpływ na porządkowanie struktury nadcząsteczkowej tworzyw. Jest to spowodowane tym, że podczas przemieszczania w tworzywa w szczelinie tarczy cząsteczki tworzyw znajdują się w różnej odległości od centralnie usytuowanego otworu wylotowego wylączarki, co ma wpływ na ujednorodnienie tworzywa [51, 63].

2. Zagospodarowanie odpadów tworzyw polimerowych

W obliczu globalnych wyzwań i szybko rosnącej populacji, należy szukać skutecznych rozwiązań, które zagwarantują zrównoważony rozwój materiałów z tworzyw sztucznych. Ich wszechstronność i wysoka efektywność wykorzystania zasobów oznacza, że są ważnymi materiałami w wielu sektorach, takich jak np. opakowania. Zastosowanie tworzyw sztucznych pozwala na wprowadzanie wielu innowacji oraz tworzenie nowych rozwiązań i produktów. Trwałość tworzyw sztucznych oznacza, że są one wydajne w użyciu, ale pod koniec okresu przydatności stają się odpadami, co może być nowym zasobem ponownie wprowadzonym do cyklu życia tworzyw sztucznych i może tworzyć pętlę gospodarki o obiegu zamkniętym. Podstawowe metody zagospodarowania odpadów tworzyw sztucznych przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Klasyfikacja metod zagospodarowania odpadów tworzyw polimerowych

Wykorzystanie pełnego potencjału tworzyw sztucznych powinno być wspierane przez recykling i wykorzystanie odzysku energii, ograniczając liczbę składowisk odpadów z tworzyw sztucznych. Dotyczy to zwłaszcza polimerów, materiałów i kompozytów polimerowych często zanieczyszczonych dodatkowymi substancjami. Na świecie w 2018 r. wyprodukowano 359 mln ton tworzyw sztucznych. W tym samym roku w Europie wyprodukowano 61,8 mln ton tworzyw sztucznych [65]. W 2019 roku światowa produkcja tworzyw sztucznych osiągnęła prawie 370 mln ton. W Europie produkcja tworzyw sztucznych osiągnęła prawie 58 mln ton. W roku 2020 światowa produkcja osiągnęła 380 mln ton a europejska 70 mln ton. Prognozy wskazują, że ilość ta może się wciąż zwiększać. Nowa dyrektywa (UE) 2019/852 w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych wyznacza wyższy poziom recyklingu materiałów (50% dla opakowań

z tworzyw sztucznych do 2025 r. i 55% do 2030 r.) wraz z nową metodą obliczania wydajności recyklingu. Ta nowa metoda została wdrożona w 2020 roku [66].

W 2021 roku globalna populacja licząca ponad 7,8 miliarda ludzi wyprodukowała ponad 410 milionów ton tworzyw sztucznych. Każdego roku do oceanów wyrzuca się około 8 milionów fragmentów tworzyw sztucznych a wśród nich najpopularniejsze są: polifereftalan etylenu (PET), polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS) i poli(chlorek winylu) (PVC) [65]. Należy ograniczać i poszukiwać możliwości ponownego użycia tworzyw sztucznych, do ekonomicznego i inteligentnego recyklingu. Stosowanie systemu gospodarki o obiegu zamkniętym (rys. 10), w której produkty z tworzyw sztucznych byłyby używane tak długo, jak to możliwe, minimalizuje w ten sposób składowanie odpadów [67].



Rys. 10. Koncepcja gospodarki o obiegu zamkniętym minimalizująca wpływ wytwarzanych produktów na środowisko przez odpowiedni dobór surowców [68]

2.1. Recykling mechaniczny

Recykling mechaniczny jest najbardziej popularny, prosty i ekonomiczny. Stale rośnie ilość odpadów termoplastycznych, takich jak torby wykonane z tworzyw sztucznych, butelki, pojemniki. Głównym rodzajem pozostałości tworzyw sztucznych są poliolefiny (LDPE, HDPE, PP). Szacuje się, że około 50% produktów wykonanych z poliolefin ma czas trwania (przydatności) - krótszy niż miesiąc, co powoduje powstawanie dużej ilości odpadów [68]. Recykling odpadów technologicznych pozwala uzyskać zwykle wyższej jakości materiały niż wtórne recyklaty uzyskiwane z systemu selektywnej zbiórki odpadów. Zawartość wielokrotnie przetworzonego materiału w technologicznych recyklatkach wpływa na

ostateczne właściwości produktu. Można stwierdzić, że procentowa zawartość recyklatów ma wpływ na termodynamikę i właściwości materiału podczas przetwarzania. Zawartość oryginalnej mieszaniny, np. polietylenu małej gęstości i sposób przetwarzania wpływają na właściwości mieszanin. Bardzo często mieszanki otrzymywane z wielokrotnie przetwarzanych tworzyw sztucznych mają gorsze właściwości mechaniczne i tworzy się z nich mniej wartościowe przedmioty, takie jak: worki na śmieci, przedmioty małej infrastruktury w portach morskich lub trapy w portach jachtowych [69].

Recykling mechaniczny to cykl, który obejmuje zbieranie, sortowanie, rozdrabnianie, mycie i suszenie odpadów oraz produkcję granulek, proszku lub małych płatków tworzyw sztucznych. Granulki są następnie topione i przetwarzane na produkty końcowe za pomocą różnych technik formowania. Stosowane są różne metody: wtrysk, wyłaczanie, odlewanie rotacyjne, rozdmuch [70].

Zazwyczaj recykling mechaniczny zaczyna się od tego, że odpady polimerowe są dostarczane i przechowywane w dużej hali. Proces sortowania rozpoczyna się od tego, że materiał trafia do systemu taśm. Następnie produkty poddaje się pierwotnemu przetworzeniu, redukując produkty do mniejszych rozmiarów. Takie cząstki są transportowane do silosu i do wstępnego oczyszczania. W trakcie mycia materiał jest pozbawiony odpadów organicznych. Większe cząstki docierają do drugiej fragmentacji i są dalej redukowane do wielkości małych płatków 1-2 mm. Coraz bardziej popularny staje się dodatek granulatów pochodzenia naturalnego, które ulegają biodegradacji [71]. Rozdrobnione fragmenty doprowadza się do rozdziału opartego na gęstości. Powstaje unosząca się frakcja mieszanych poliolefin, a także tonąca frakcja, która za pomocą górnego magnesu jest usuwana z resztek żelaza i trafia do suszarki. Jest gotowym surowcem wtórnym - mieszanką tworzyw sztucznych. Frakcja pływająca - zmieszane poliolefiny podlegają suszeniu, a poprzez separację separatora aerodynamicznego następuje separacja na bazie masy cząsteczek i ich gęstości. Przepływ powietrza usuwa miękkie i lekkie cząstki - folie wykonane z LDPE i PP [72 - 77]:

2.2. Recykling chemiczny

Recyklingowi chemicznemu najczęściej poddaje się stosuje się w przypadku surowców takich jak PET i nylon. Ze względu na wysoką zawartość węglowodorów wzrasta wykorzystanie tych materiałów jako surowców. Zarówno recykling monomerów, jak i recykling surowców są uważane za metody, które chronią surowce i wpływają na ochronę środowiska poprzez zmniejszenie ilości odpadów. W przypadku PET znane są różne drogi depolimeryzacji, między innymi: metanoliza, glikoliza, hydroliza, amonoliza, aminoliza,

uwodornienie. Chemiczny recykling PET może odbywać się w procesie depolimeryzacji do oligomerów lub monomerów, takich jak kwas tereftalowy (TPA), tereftalan dimetylu (DMT), glikol etylenowy (EG) [78, 79].

2.3. Inne metody zagospodarowania odpadów tworzyw polimerowych

2.3.1. Odzysk energetyczny i piroliza

Odzysk energetyczny jest niezbędną, w pełni rozwiniętą metodą gospodarowania odpadami z tworzyw sztucznych, uzupełniającą recykling, umożliwiającą wykorzystanie potencjału odpadów do produkcji energii i ciepła. Recykling nie jest ekologicznie i ekonomicznie opłacalną metodą odzysku wszystkich tworzyw sztucznych, ponieważ wiele czynników wpływa na możliwość recyklingu [80]:

- wielkość i jakość (jednorodność, czystość) strumienia odpadów zbieranego w selektywnej zbiórce,
- dostępne technologie sortowania,
- zapotrzebowanie rynku na produkty odzyskane z odpadów z tworzyw sztucznych i wymagania dotyczące ich jakości.

Dlatego w przypadku wysokokalorycznych frakcji odpadów z sortowania i recyklingu, których nie można poddać recyklingowi, najlepszą opcją jest odzysk energii - w porównaniu do składowania lub wymuszonego recyklingu. Nowoczesne instalacje do łącznej produkcji ciepła i energii elektrycznej mogą wykorzystywać odpady z tworzyw sztucznych wraz z innymi wysokokalorycznymi materiałami jako paliwem. Odpady wysokokaloryczne są cennym źródłem energii i ciepła, które mogą zaspokoić do 10% zapotrzebowania na energię w danym kraju UE. Paliwa stałe z odpadów tworzyw sztucznych są cenną frakcją, są coraz częściej wykorzystywane do produkcji energii, a także w energochłonnych gałęziach przemysłu, takich jak cementownie, zastępując surowce kopalne. Wszystkie instalacje do odzyskiwania energii odpadowej powinny spełniać surowe wymagania środowiskowe oraz być wydajne i bezpieczne [64].

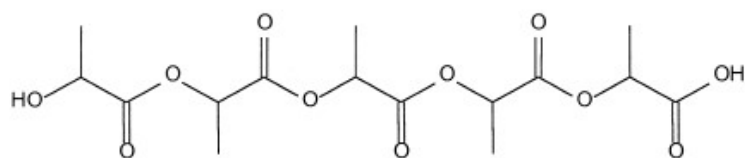
Proces pirolizy odpadów sztucznych budzi duże zainteresowanie w świecie nauki ze względu na możliwość pozyskania paliwa płynnego w obecności wyczerpywalnego ciekłego paliwa kopalnego. Badania wykazały, że 80% wag. wydajności cieczy można osiągnąć w procesie pirolizy. Odzysk energii postrzegany jest jako alternatywa dla zrównoważonego gospodarowania odpadami. Zbadano także ważne parametry procesu pirolizy, takie jak: temperatura, współczynnik plastyczności składników, rodzaj złoża gazu fluidyzacyjnego [81-83]. Piroliza jest procesem termochemicznej konwersji biomasy w środowisku

beztlenowym i jest wykorzystywana do produkcji węgla, biopaliw, gazów stałych i fazy wodnej (woda procesowa). Pirolizę dzielimy na trzy główne typy: wolny, średni i szybki, różniące się temperaturą, prędkością nagrzewania i czasem przebywania pary w układzie [84, 85].

2.3.2. Biodegradacja

Biodegradacja obejmuje procesy działające na materiały polimerowe szczególnie na ich powierzchnię spowodowane działaniem enzymów wydzielanych przez mikroorganizmy – bakterie i grzyby. W środowisku kompostowym i glebowym najważniejszym czynnikiem wpływającym na biodegradowalność jest tlenowa biodegradacja bakterii i grzybów. W standardowych testach kompostowania inokulum jest ogólnie gotowym kompostem z kompostowni [95]. Bardzo ważną rolę odgrywa środowisko degradacji. Przetestowano kilka polimerów ulegających degradacji w testach kompostowania na skalę laboratoryjną, ekspozycję w środowisku termiczno-hydrolitycznym z użyciem wody o temperaturze 60°C i ekspozycję w suchym piecu termoutleniającym w temperaturze 60°C. Stwierdzono, że oprócz transformacji chemicznej i biologicznej efekty fizyczne, takie jak restrukturyzacja lub reorganizacja makrocząsteczek, mogą wystąpić w typowych temperaturach otoczenia kompostu. Zaobserwowano, że folie na bazie PE zachowują się podobnie, ale różnią się od wszystkich innych badanych polimerów. Polimery na bazie PE powinny degradować się w środowisku termoutleniającym, ale po zastosowaniu w testach kompostowych na skalę laboratoryjną z wystarczającą ilością dostępnego tlenu i w wysokiej temperaturze nie zaobserwowano biodegradacji w czasie trwania testu [96]. W celu ustalenia, czy nastąpiła mineralizacja, mierzone są parametry podsumowujące rozpuszczony węgiel organiczny, biologiczne zapotrzebowanie na tlen lub wydzielanie CO₂. W pomiarze rozpuszczonego węgla organicznego stężenie początkowe jest porównywane ze stężeniem końcowym. W przypadku biologicznego zapotrzebowania na tlen lub wydzielania CO₂ wartości uzyskane w trakcie badania są kumulowane i porównywane z odpowiednimi danymi teoretycznymi obliczonymi ze wzoru chemicznego. Pomiar rozpuszczonego węgla organicznego nie ma zastosowania, jeśli mają być badane polimery nierozpuszczalne w wodzie; można zmierzyć tylko biologiczne zapotrzebowanie na tlen i wydzielanie CO₂ [95]. Metodami stosowanymi do oznaczania biodegradacji są techniki biometryczne, polegające na pomiarze konwersji tworzywa sztucznego na CO₂, pomiarze zmiany masy resztkowej po ekstrakcji rozpuszczalnikiem lub żmudnym i mniej skutecznym ręcznym odzyskiwaniu oraz tradycyjnym pomiarze wytrzymałości na rozciąganie. Można określić podatność danego polimeru na biodegradację

przez określenie struktury chemicznej związku, budowy nadcząsteczkowej, określenie stopnia krystaliczności i korozyjności środowiska. W wyniku działania enzymów następuje skracanie łańcuchów polimerowych i zmniejsza się ciężar cząsteczkowy polimeru [97,98]. Często biodegradacja substancji zależy od warunków zastosowanych do inokulum podczas pobierania próbek, przechowywania i przygotowania. Opisano, że biodegradacja polimeru z kompostem przechowywanym dla różnych okresów i w różnych temperaturach daje niezależne wyniki biodegradacji polimerów PCL i PBS, ale takie same wyniki dla celulozy [99]. Przez czynniki biotyczne polimery mogą ulegać rozkładowi, stanowiąc źródło związków organicznych (np. monosacharydy proste, aminokwasy) lub w przypadku mikroorganizmów, bakterii, grzybów lub glonów, przetwarzając polimery na energię potrzebną im do życia. Polimery w procesach chemicznych ulegają utlenianiu, a następnie mineralizacji i ostatecznie są przetwarzane w związki nieorganiczne, najczęściej w dwutlenek węgla. Zmiany zachodzące podczas degradacji powodują pogorszenie właściwości fizykomechanicznych, czego przyczyną jest fragmentacja cząsteczek. Bezpośrednią przyczyną tych zmian jest rozpadanie się długich łańcuchów na wiele krótszych. W kolejnym etapie degradacji fragmenty tworzywa podlegają mineralizacji, w wyniku działalności drobnoustrojów, a jej stopień stanowi podstawę do oceny efektywności biodegradacji. W etapie końcowym stosuje się pomiar ilości wydzielonego dwutlenku węgla. Stworzony układ zamknięty polimeru charakteryzuje się odpowiednim środowiskiem (temperaturą, pH, wilgotnością), co sprzyja prawidłowemu funkcjonowaniu mikroorganizmów. Istnieje wiele drobnoustrojów, które są zdolne do biodegradacji polimerów. Są one aktywne w różnych warunkach, a to z kolei pozwala na ich różnorodne zastosowanie, zależnie od układu enzymatycznego wyspecjalizowanego do rozkładu określonego podłoża [100]. Związki biodegradowalne mogą być podzielone według grup alifatycznych i aromatycznych, a każda z grup może być alternatywnym źródłem energii odnawialnej i nieodnawialnej. Kwas mlekowy jest alifatycznym poliestrem pochodzącym ze źródeł odnawialnych: skrobi i cukru. Wzór chemiczny związku przedstawiono na rys. 11. Wysoka sztywność i przezroczystość tego tworzywa sprawia, że jest ono odpowiednim materiałem do produkcji opakowań takich jak butelki i kubki z tworzyw sztucznych [101-103].



Rys. 11. Budowa chemiczna poli(kwasu mlekowego) (PLA)

Właściwości poli(kwasu mlekowego) są podobne do dwóch form (L lub D), monomerów kwasu mlekowego. Monomery L charakteryzują materiał o wysokiej temperaturze topnienia i dużej krystaliczności. W przeciwieństwie do tego, mieszanina monomerów D i L charakteryzuje amorficzny polimer o niskiej temperaturze zeszklenia. Biodegradowalność i biokompatybilność powoduje, że materiał taki może być stosowany przemysłowo [104, 105].

Pod względem biodegradacji szczególnie ważny jest rodzaj wiązania chemicznego, które mikroby mogą biodegradować w materiale przy określonym czasie. Liczne naturalne polimery ulegają biodegradacji i nadają się do kompostowania, przykładem może być skrobia, celuloza, lignina, które mają naturalne polimery w budowie oparte na węglu. Produkty polimerowe muszą być biodegradowane w kontrolowany sposób: naturalne polimery, takie jak lateks, lignina, humus i polimery syntetyczne, jak poliolefiny oparte są na mechanizmie okso-biodegradacji. W czasie degradacji okso-karboksylowej cząsteczki aldehydów i ketonów z biodegradacji niskiej masy cząsteczkowej są wytwarzane przez peroksydację zainicjowaną przez ciepło lub światło, które są główną przyczyną utraty właściwości mechanicznych polimeru węglowodanowego. Następnie enzymy bakterii i grzybów rozpoczynają bioasymilację. Syntetyczne polimery mogą zawierać przeciwutleniacze i stabilizatory, które dodaje się w celu ochrony polimeru przed utlenianiem podczas obróbki mechanicznej i zapewnieniu wymaganej przydatności do użytku. Z jednej strony, zastosowanie przeciwutleniaczy jest niezbędne do poprawy właściwości materiałów, ale z drugiej strony, w przypadku biodegradacji, antyoksydanty utrudniają przebieg procesów degradacji podczas przetwarzania polimeru [106].

Hydrobiodegradacja jest procesem, podczas którego powstają produkty bioprzyswajalne z celulozy, skrobi, poliestrów. Poliestry alifatyczne takie jak skrobia i celuloza są szybko hydrolizowane i bioprzyswajalne w środowisku wodnym. Degradacja hydrolityczna polimeru może być zdefiniowana jako rozszczepienie wiązań chemicznych w polimerze, poprzez pobieranie wody z wytworzeniem oligomerów i monomerów. W pierwszym etapie cząsteczki wody atakują wiązania wodnoustabilne przez bezpośredni dostęp do powierzchni polimeru lub wchłonięcie w macierz polimeru, w procesie opartym na hydrolizie wiązań. Produkty naturalne, takie jak skrobia, celuloza, polimery hydrofilowe pęcznią w wodzie i dlatego łatwiej ulegają biodegradacji [107].

2.4. Odpady polimerowo-drzewne w środowisku morskim

Obszary morskie i przybrzeżne zanieczyszczane są odpadami tworzyw sztucznych przez turystów odwiedzających plażę a także w skutek działalności człowieka na morzach i oceanach oraz mogą pochodzić z transportu morskiego, platform wiertniczych i firm zajmujących się rybołówstwem [108].

Główne źródła lądowe przyczyniające się do wprowadzania tworzyw sztucznych do oceanu to [109, 110]:

- Nielegalne zrzuty odpadów, brak efektywnych składowisk odpadów. Fragmenty tworzyw sztucznych z otwartych wysypisk odpadów. Niekontrolowane wdmuchiwanie odpadów do rzek lub bezpośrednio do oceanów;
- Działalność przemysłowa powodująca niewłaściwe usuwanie produktów lub straty podczas produkcji lub transportu powodując przedostawanie się fragmentów odpadów do rzek lub oceanów;
- Niewystarczająco przefiltrowane ścieki. Brak możliwości odfiltrowania ścieków zawierających mikrocząsteczki tworzyw sztucznych takie jak włókna ubrań lub mikrocząsteczki tworzyw sztucznych z kosmetyków;
- Zaśmiecanie wybrzeży poprzez pozostawianie śmieci zawierających opakowania żywności i napojów;
- Zrzuty wody deszczowej. Podczas burz spływająca woda zbiera odpady komunalne, odpady ze składowisk i wysypisk śmieci. Odpady te następnie przez sieć drenaży dostają się do rzek i oceanów;
- Klęski żywiołowe. Mimo, że zjawiska takie występują rzadko mogą powodować przedostawanie się dużych ilości odpadów do środowiska morskiego.

Potencjalne zagrożenie dla środowiska morskiego stanowią również łodzie, statki i przybrzeżne platformy przemysłowe

Główne źródła oceaniczne stanowią [111]:

- Kutry rybackie, które celowo lub przypadkowo mogą zrzucić sieci i liny do środowiska morskiego;
- Statki towarowe, które przez przypadek mogą odprowadzać odpady do oceanu;
- Morskie platformy gazowe i naftowe, które przypadkowo mogą odprowadzić odpady do środowiska wodnego.

Ingerencja człowieka w środowisko morskie odpowiada za spadek różnorodności biologicznej. Wpływa na to zanieczyszczenie mórz i oceanów odpadami tworzyw sztucznych

takimi jak sieci rybackie, jednorazowe opakowania produktów. Zagrożenie dla życia morskiego wynika głównie z możliwości połknięcia resztek tworzyw sztucznych przez organizmy morskie, jak również z możliwości zaplątania w resztki taśm pakujących, dryfujących lin i sieci syntetycznych. Zagrożenie stanowi mechaniczne działanie makrotworzyw – głównie folii i taśm, które są zjadane przez duże zwierzęta morskie, powodując mechaniczne uszkodzenia przewodu pokarmowego i fałszywe poczucie wypełnienia żołądka. Według publikacji naukowych zagrożenie takie dotyczy 267 gatunków na całym świecie w tym 86% żółwi morskich, 44% ptaków morskich i 43% wszystkich gatunków ssaków morskich [112- 115]. Tworzywa sztuczne w środowisku morskim stanowią również bezpośrednie zagrożenie dla ekosystemów morskich. Gromadzenie się odpadów tworzyw sztucznych na dnie morskim może hamować wymianę gazową oraz niedotlenienie bentosu [116]. Zagrożenie dla środowiska morskiego (flory i fauny) stanowią dryfujące materiały polimerowe, które w większości nie ulegają rozkładowi. Można do nich zaliczyć m.in. butelki, nakrętki, zabawki, jednorazowe woreczki z supermarketów, porzucone sieci rybackie. Poza odpadami stałymi do wód trafiają zanieczyszczenia w postaci płynnej, np. środki ochrony roślin, nawozy, chemia gospodarcza, które również wpływają negatywnie na życie w akwenach morskich [117, 118]. Odpady z tworzyw sztucznych często nie ulegają rozkładowi, mimo że polilefiny z biodegradowalnymi dodatkami mają większe szanse rozkładu w porównaniu do tworzyw bez modyfikacji. Przykładem jest polietylen bez dodatków którego czas rozkładu szacuje się na 600 lat natomiast polietylen modyfikowany skrobią kilkanaście [119]. Unoszące się na powierzchni mórz i oceanów odpady polimerowe ulegają procesowi fotodegradacji podczas, którego rozpadają się na coraz mniejsze fragmenty pod wpływem światła słonecznego i promieniowania UVA i UVB. Rozpad prowadzi do powstania pyłu odpadów tworzyw polimerowych, które dla organizmów morskich przypomina plankton morski. Mikrotworzywa (mikrogranulki i nici), spożywane przez zwierzęta morskie powodują braki w przyswajaniu pokarmu i zaprzestanie wzrostu zwierząt [120]. Zagrożenie stanowią szczególnie dodatki do tworzyw sztucznych takie jak środki zmiękczające, ftalany, plastyfikatory takie jak alkinofenole, stabilizatory UV. Unoszący się na wodzie pył odpadów tworzyw sztucznych tworzy zawiesinę, która przyciąga inne mikrocząsteczki takie jak pestycydy, polichlorowane bifenole lub bakterie, tworząc w ten sposób coraz większą „chmurę odpadów” [121]. Mikrotworzywa sztuczne wykazują zdolność do chłonięcia zanieczyszczeń pochodzących z wody. Szczególnie sprzyja temu wysoka wartość stosunku powierzchni do objętości tworzyw sztucznych oraz ich skład chemiczny. Metale ciężkie wykazują zdolność do akumulacji w mikrocząsteczkach polietylenu. Podobne

powinowactwo występuje w przypadku cząsteczek toksycznych takich jak poli(tereftalan butylenu) [122]. Przypuszcza się, że mikrotworzywa mogą odgrywać rolę wektora (nośnika) zanieczyszczeń pochodzących ze środowiska wodnego do fauny i flory. W wielu tworzywach wykryto niebezpieczne i słabo biodegradowalne substancje takie jak: nonylofenol (przeciwutleniacz dodawany do olejów, dodatek detergentów do prania i mycia naczyń, emulgator i środek zwiększający rozpuszczalność) oraz bisfenol A (często stosowany jako dodatek do opakowań) [123]. Badania eksperymentalne wykazały przyswajanie związków toksycznych przez ryby narażone na zanieczyszczenia zawarte w mikrocząsteczkach tworzyw sztucznych co powodowało nadmierne wyczerpanie glikogenu i zmiany histopatologiczne organizmów morskich [124]. Mikrotworzywa sztuczne mogą prowadzić do zagrożenia zakażeniem mikroorganizmami, które tworzą biofilm. Zespół drobnoustrojów tzw. plastisfera zawierać może kilka grup bakterii rozkładających węglowodory. Plastisfera może powodować rozkład odpadów tworzyw polimerowych. Tworzywa sztuczne w środowisku morskim mogą okazać się nośnikiem ludzkich patogenów, które pogarszają stan sanitarny wód. Przykładem są zidentyfikowane w mikrocząsteczkach tworzyw sztucznych oportunistyczne przecinkowce z rodzaju *Vibrio* powodujące zakażenia pokarmowe [125- 127]. Odpady tworzyw sztucznych dodatkowo obciążają ekosystemy oceaniczne, które są już obciążone skutkami ludzkiego działania. Te istniejące obciążenia to zakwaszenie i ocieplenie z powodu emisji dwutlenku węgla, przełowienia oraz zanieczyszczenia metalami ciężkimi i trwałymi zanieczyszczeniami pochodzenia organicznego. Odpady z tworzyw sztucznych zagrażają życiu i ekosystemom morskim na kilka głównych sposobów [128-130]:

- Spożywanie tworzyw sztucznych przez organizmy morskie. Powoduje to uszkodzenie lub zablokowanie przewodu pokarmowego organizmów. Połknięte i zanieczyszczone substancjami chemicznymi fragmenty odpadów tworzyw polimerowych mogą powodować trwale koncentrowanie substancji szkodliwych takich jak dichlorodifenylotrichloroetan (DDT, środek owadobójczy), które dalej przemieszczają się w górę łańcucha pokarmowego w procesie zwanym biomagnifikacją;
- Płatanie większych fragmentów tworzyw w porzucone sieci rybackie, co może stanowić śmiertelne niebezpieczeństwo dla organizmów morskich;
- Transport gatunków nierodzimych i inwazyjnych. Pływające odpady mogą stanowić wektor do powolnego transportu gatunków i możliwość powolnego dostosowania się do warunków środowiskowych. Wprowadzenie obcych gatunków może mieć szkodliwy wpływ na różnorodność gatunków morskich.

Szczególnie duże fragmenty odpadów tworzyw sztucznych w środowisku morskim stanowią niebezpieczeństwo dla zdrowia lub życia ludzi. Mogą powodować zagrożenia nawigacyjne poprzez zaplątanie kotwic w opuszczony sprzęt połowowy oraz możliwość zablokowania lub uszkodzenia śruby napędowej statku. Stanowią również zagrożenie dla pływaków oraz nurków poprzez ryzyko zaplątania w opuszczone sieci lub inne zgromadzone i zakumulowane odpady stanowiące zagrożenie życia. Wprowadzenie biodegradowalnych tworzyw sztucznych może zmniejszyć negatywny wpływ na środowisko konwencjonalnych tworzyw sztucznych pochodzących z paliw kopalnych. Nowe tworzywa sztuczne mogłyby zapewnić wyższe wskaźniki: kompostowania, zwiększoną degradację zawartości organicznej na wysypiskach, obniżone wymagania dotyczące energii ich produkcji i zredukowaną ilość emisji gazów (GHG), gdy ulegają biodegradacji [131].

Źródłem biodegradowalnych tworzyw sztucznych może być: kukurydza, ziemniaki, ryż, soja, trzcina cukrowa, pszenica i oleje roślinne. Krótszy czas degradacji zmniejsza ryzyko połknięcia tworzyw sztucznych przez organizmy morskie. Jednak szybsza degradacja powoduje szybsze uwolnienie dodatków chemicznych z tworzyw sztucznych, co może powodować wyższe stężenia chemikaliów. Dlatego tak ważne jest źródło, z którego tworzone są nowe przedmioty z tworzyw sztucznych. Zaletą biotworzyw jest zmniejszona emisja gazów cieplarnianych, w stosunku do petrochemicznych tworzyw sztucznych, jak również ograniczone wymywanie toksycznych składników pod koniec użytkowania. Wadą użytkowania biotworzyw jest wyższy koszt produkcji, w porównaniu do tworzyw sztucznych z ropy naftowej. W przypadku biotworzyw wymagane jest oddzielne sortowanie w celu uniknięcia zanieczyszczenia krzyżowego w strumieniu recyklingu. Zwiększone ilości substancji biodegradowalnych na bazie skrobi w środowisku wodnym mogą powodować zanieczyszczenia przez intensywnie tlenowe procesy rozkładu [132].

Wprowadzane są różne drogi rozwiązywania problemów zanieczyszczenia tworzywami sztucznymi [132]:

- Ulepszone projektowanie produktu uwzględniające etapy ponownego użycia, recyklingu i wycofania z eksploatacji;
- Kampanie promujące czystość mórz oceanów, edukacja publiczna i promowanie gospodarki obiegu zamkniętego;
- Łatwy dostęp do recyklingu i innych alternatywnych metod usuwania odpadów,
- Ulepszona infrastruktura do przechwytywania przedmiotów wykonanych w tworzyw sztucznych;

- Innowacje technologiczne utrzymujące pokonsumpcyjne tworzywa sztuczne, w pętli gospodarki o obiegu zamkniętym;
- Zaangażowanie producentów i dystrybutorów tworzyw sztucznych do praktyki gospodarowania odpadami tworzyw sztucznych po zakończeniu ich eksploatacji,
- Ustalanie możliwych do osiągnięcia celów politycznych związanych z zanieczyszczeniami mórz i oceanów tworzywami sztucznymi.

2.5. Zastosowanie materiałów kompozytowych w przedmiotach używanych w przemyśle morskim

Obecnie z materiałów kompozytowych buduje się pokłady, zaawansowane systemy masztowe, pompy, stery. W ostatnich latach wzrasta zapotrzebowanie na kompozyty w budownictwie morskim, budowane są na przykład konstrukcje szybkich łodzi patrolowych. Rozwój techniki i nauki sprawił, że materiałem, którym zaczęto stosować w szerszym zakresie jest drewno. Postęp techniczny sprawił, że opracowane zostały technologie umożliwiające wytworzenie drewna modyfikowanego. Drewno naturalne może być poddane nasycaniu odpowiednimi monomerami i następnie polimeryzacji, co pozwala uzyskać wzrost właściwości wytrzymałościowych. Sprawia to, że materiał taki może być wykorzystywany do budowy złożonych konstrukcji okrętowych. Drewno przeznaczone do budowy kadłubów okrętów takie jak mahoń lub tik jest drogie ale może być zastąpione drewnem modyfikowanym [135-137].

Ważną właściwością drewna jest jego trwałość zależna od czynników zewnętrznych, do których zaliczamy światło, nasłonecznienie, tlen zawarty w powietrzu. Czynniki te inicjują reakcje wpływające na rozkład i naturalne starzenie się drewna, które zanurzone w wodzie po dłuższym czasie np. kilku lat obniża swoją trwałość, choć w przypadku niektórych gatunków drewna może się ona zwiększać [140]. Przykładem drewna zwiększającego trwałość w wodzie morskiej jest dąb. Umieszczony w wodzie morskiej na okres kilkudziesięciu lat wykazuje wzrost trwałości w wyniku reakcji związków żelaza rozpuszczonych w wodzie i taniny z drewna [141]. Drewniane konstrukcje wykorzystywane w konstrukcjach morskich pracujące na granicy wody i powietrza ulegają niszczeniu przyspieszonemu. Wymagania i charakterystyki materiałów stosowanych w budownictwie morskim określają Okrętowe Towarzystwa Klasyfikacyjne. W Polsce rolę tę pełnią: Polski Rejestr Statków (PRS) i Szefostwa Techniki Morskiej Ministerstwa Obrony Narodowej (STM MON). Instytucje te sprawują nadzór nad jakością materiałów na etapie wytwarzania, przetwórstwa i eksploatacji. Drewno jako materiał w konstrukcjach morskich wykorzystuje się do budowy jachtów, łodzi

rybackich, łodzi ratunkowych, obudowy pokładów głównych i ładowni, odbojnic, nabrzeży portowych, elementów doków [142]. Na odbojnice nabrzeży często stosuje się drewno sosnowe. Zimą nasiąknięte wodą odbojnice przy niskich temperaturach ulegają rozsadzeniu. Mechaniczne zużywanie odbojnic następuje podczas cumowania jednostek pływających i prac przeładunkowych. Do zalet drewna stosowanego na konstrukcje morskie zalicza się: amagnetyczność, dobrą izolację termiczną, mały ciężar właściwy w porównaniu do materiałów metalicznych, tłumienie drgań i dźwięków, odnawialność, łatwość łączenia i obróbki mechanicznej, korzystny wskaźnik masy [140, 143].

Drewno wykazuje odporność na działanie kwasów organicznych i zasad w przedziale pH od 2,0 do 9,0 oraz innych materiałów żrących o małym stężeniu. Do wad przeznaczenia drewna na konstrukcje morskie należy: nieduża wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie w odniesieniu do materiałów metalicznych. Jedną z najważniejszych wad drewna jest porowatość i wynikająca z tego duża tendencja do pochłaniania wody. Przy wzroście ilości pochłoniętej wody następuje spadek jego właściwości wytrzymałościowych. Wytrzymałość drewna, w sytuacji granicznego nasycenia ścian komórkowych, może być kilkakrotnie mniejsza niż wytrzymałość tego samego drewna w stanie suchym. Obniżenie poziomu wilgotności w drewnie powoduje jego kurczenie się oraz wzrost wytrzymałości i sztywności. Poprawę właściwości wytrzymałościowych oraz niezawodności wykonanych z drewna konstrukcji i wyrobów oraz uzyskanie zabezpieczenia przed korozją biologiczną i atmosferyczną można otrzymać przez technologię wytwarzania kompozytów polimerowo-drzewnych [144]. Spadek wytrzymałości drewna związany ze wzrostem wilgotności od stanu suchego do granicznego nawilżenia ścian komórkowych związany jest z rozsuwaniem się mikrofibril i zmniejszeniem sił kohezji. Woda penetruje drewno głównie w kierunku równoległym do przebiegu włókien. W przypadku powierzchni promieniowych i stycznych nasiąkliwość przebiega wolniej. Z przeprowadzonych i dostępnych w literaturze badań wynika, że nasiąkanie drewna naturalnego po 10 dobach przebywania w wodzie morskiej osiąga wartość 112%, podczas gdy modyfikowanego K0.56 (próbka o zawartości polimeru wyrażona w kg na kg drewna suchego) w tym samym czasie wynosiła 15%. Podczas tej fazy występuje duża prędkość nasączenia tkanki drewna naturalnego wodą. Pory drewna modyfikowanego monomerem nie przyjmują wody. Drewno naturalne przyjmuje 5-krotnie więcej wody w porównaniu do modyfikowanego. Jest to spowodowane dużym rozluźnieniem struktury drewna. Po 60 dobach przebywania drewna modyfikowanego K0.56 w wodzie nasiąkliwość wynosiła 25%, natomiast naturalnego 165% [140, 145].

Obniżenie nasiąkliwości kompozytu jest mniejsze w porównaniu do drewna naturalnego, ponieważ polimer zawarty w drewnie wypełnia wolne przestrzenie i redukuje porowatość drewna. Stan granicznego nasycenia ścian komórkowych wodą powoduje spadek wytrzymałości drewna w porównaniu z drewnem suchym. Badania naukowe donoszą, że im większa jest zawartość polimeru w drewnie poddanego nasiąkaniu wodą tym mniejszy obserwuje się spadek wytrzymałości. W przypadku wody morskiej badania naukowe pokazały, że kompozyty z większą zawartością polimeru poddane nasiąkaniu wodą morską wykazują mniejszy spadek wytrzymałości. Drewno modyfikowane polimetakrylanem metylu w stężeniu 56% (oznaczone jako K0.56) poddane nasiąkaniu wodą morską wykazało zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie o 17% w porównaniu z suchym drewnem modyfikowanym K0.56. Po 60 dobach przebywania drewna modyfikowanego K0.56 w wodzie morskiej określono jego wytrzymałość jako większą w porównaniu z suchym drewnem naturalnym. Wzrost zawartości polimeru w drewnie powoduje wzrost jego wytrzymałości i spadek nasiąkania wodą. Ma to istotne znaczenie w przypadku konstrukcji morskich – następuje obniżenie ciężaru konstrukcji. W przypadku rozwiązań konstrukcji morskich ważne jest poddanie ocenie przydatności danego materiału do warunków pracy w niskich temperaturach. Jako jedną z metod pomiaru odporności na pękanie danego materiału przyjmuje się próbę udarności. Dostępne w literaturze badania wykazały, że wzrost zawartości polimeru w drewnie modyfikowanym K0.56 powoduje zwiększenie udarności w stałej temperaturze (243K). Największa udarność przekroczyła wartość 110,0 kJ/m². W przypadku drewna suchego udarność była dwukrotnie mniejsza w porównaniu do drewna modyfikowanego K0.56. Przełom próbek określono jako schodkowy. Zaobserwowano właściwość i tendencję do tego, że przy zwiększeniu nasiąkania drewna modyfikowanego następowało zmniejszenie udarności. Z badań opisanych w literaturze określono, że udarność drewna modyfikowanego zwiększała się z obniżeniem temperatury, zmniejszeniem zawartości wody w procesie nasycania oraz ze zwiększeniem się zawartości polimeru. Badania obejmowały zakres temperatury od 243 K do 293 K czyli średniej temperatury powietrza w obszarze Morza Bałtyckiego w ciągu roku [140].

Środowisko morskie i wpływ soli na drewno

W środowisku wody morskiej zachodzą różne procesy prowadzące do degradacji. Zachodzi hydroliza enzymatyczna i chemiczna objawiająca się erozją powierzchni i ubytkiem masy. Woda morska stanowi unikatowe środowisko naturalne. Dodatkowo jest to złożone środowisko, które charakteryzują różne czynniki takie jak: temperatura, zasolenie,

napromieniowanie. Degradacja w środowisku wody morskiej zachodzi dużo wolniej w porównaniu do degradacji w środowisku lądowym. W środowisku morskim wraz z głębokością wody rośnie ciśnienie i obniża się temperatura oraz stopniowo zanika światło słoneczne [146]. W temperaturze poniżej 80°C wodne roztwory soli obojętnych nie wykazują większego działania na drewno w porównaniu z wodą. W temperaturach wyższych 160-170°C wywołują silną korozję drewna wywołaną hydrolizą. Sole kwaśne lub alkaliczne dające kwaśny lub alkaliczny odczyn wodnych roztworów wpływają na drewno w tych roztworach podobnie do kwasów lub zasad. Sole alkaliczne wpływają na drewno powodując silną delignifikację i w odróżnieniu do soli obojętnych w małym stopniu działają na wielocukrowe składniki drewna. Na stopień degradacji wpływa również rodzaj drewna. Zimna zasolona woda w małym stopniu niszczy drewno sosny, drewno dębu a w większym drewno klonu. Kwaśny siarczyn sodu niszczy drewno dębu i klonu, a gorące roztwory węgla sodu uszkadzają drewno większości gatunków. Drewno wykazuje odporność wobec soli wapniowych, jednak dłuższe działanie tych soli w temperaturze 80-100°C powoduje obniżenie zawartości ligniny w drewnie i pewną degradację celulozy. Sole glinowe siarczan i chlorek nie wykazują większej aktywności wobec drewna. Mało aktywne wobec drewna są sole miedziowe, które stosowane są jako metody zabezpieczenia drewna. Niszczenie drewna mogą wykazywać roztwory soli żelazowych. Duże znaczenie we wnikanii substancji w głąb drewna ma przewodzenie kapilarne. W przypadku zanurzenia drewna w nasyconym roztworze chlorku sodu następuje dyfuzja związków chemicznych w zewnętrzne warstwy drewna. Między warstwami wewnętrznymi wypełnionymi wodą a warstwami zewnętrznymi wypełnionymi roztworem soli następuje różnica ciśnień a spadek tego ciśnienia następuje od warstw wewnętrznych do zewnętrznych. Jest to przyczyną migracji wody z drewna przez zewnętrzne warstwy a trwanie wody prowadzi do wysychania [147].

Głównie wnikanie wody do materiałów kompozytowych odbywać się może poprzez mechanizm główny, którym jest dyfuzja. Cząsteczki wody dyfundują do matrycy oraz w znacznie mniejszym stopniu do włókien. W innym mechanizmie wnikanie wody do materiałów kompozytowych odbywa się przez siły kapilarne oraz transport przez mikropęknięcia [148] Transport wody poprzez mikropęknięcia polega na przepływie wzdłuż granicy faz włókno-matryca i magazynowaniu wody w mikropęknięciach lub mikrouszkodzeniach, które mogą wynikać z oddziaływania środowiska naturalnego lub przyczyn eksploatacyjnych. W materiałach kompozytowych włókna mogą pełnić funkcję kapilar wprowadzając do środka wodę. Wzrost ilości włókien w strukturze kompozytu wiąże się ze wzrostem gęstości. Właściwości wnikanii wody są silnie zależne od rodzaju oraz

objętościowego włókien a także orientacji włókien w osnowie polimerowej. Nietrwale struktury takie jak końce łańcuchów mogą zapoczątkowywać proces degradacji [149]. Zerwanie łańcucha głównego wyzwała proces polimeryzacji makrorodników podczas reakcji łańcuchowej a jej szybkość zależna jest od temperatury i struktury polimeru.

Jednym z ważnych czynników wpływających na proces degradacji zwłaszcza termicznej jest energia wiązań między atomami [150]. Na podstawie wartości energii wiązań można przypuszczać, że w przypadku polimerów z wiązaniem wielokrotnym będą one bardziej odporne na działanie temperatury niż te zbudowane głównie z wiązań pojedynczych. Można więc stwierdzić, że stabilność i trwałość polimerów jest uzależniona od siły wiązań. Rodzaj wiązań i ich energia wpływają na mechanizm procesu degradacji oraz jego szybkość. W przypadku degradacji atmosferycznej oprócz termooksydacji czyli utleniania cieplnego duże znaczenie ma fotooksydacja czyli fotoutlenianie. Aby nastąpił proces energia cieplna musi przekroczyć energię niezbędną do rozerwania wiązania chemicznego. W procesie utleniania następuje sieciowanie i niszczenie cząsteczek. Podczas utleniania tworzą się cząsteczki o małej masie molowej, a wzdłuż łańcucha polimerowego i na jego końcach formują się grupy zawierające atomy tlenu (wodorotlenowe, aldehydowe, nadtlenki), co skutkuje znacznym obniżeniem własności mechanicznych. Szczególnie kompozyty polimerowe stosowane jako elementy jachtów i statków są narażone na działanie promieniowania UV, podwyższonej temperatury, wody morskiej oraz działanie naprężeń mechanicznych [151].

3. Kompozyty polimerowo-drzewne

3.1. Budowa kompozytów polimerowo-drzewnych

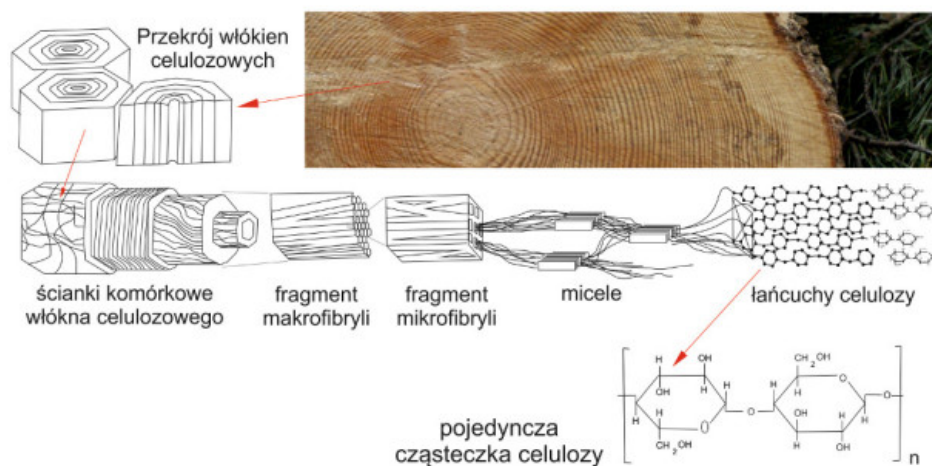
Określenie kompozyty oznacza materiał powstały przez ścisłe zespolenie co najmniej dwóch chemicznie różnych materiałów (faz – zbrojącej i osnowy) w taki sposób, aby mimo wyraźnej granicy rozdziału między nimi nastąpiło dobre i ciągłe połączenie składników oraz możliwie równomierne rozłożenie fazy zbrojącej w osnowie. W przypadku kompozytów polimerowo-drzewnych fazę wypełniającą stanowią włókna drzewne i roślinne a osnowę tworzywa sztuczne.

3.2. Budowa drewna

W całości drewno jest materiałem porowatym, które wykazuje dużą zmienność przepuszczalności w obrębie gatunku i między gatunkami. Drewno pod względem budowy możemy uznać za komórkowy hierarchiczny biokompozyt złożony z celulozy, hemicelulozy, ligniny, ekstraktów i pierwiastków śladowych. Drewno określa się jako materiał lignocelulozowy zbudowany z trzech głównych składników chemicznych: w 45-50% celulozy, 20-25% hemicelulozy, 20-30% ligniny oraz inne drobne składniki takie jak: 0-0,5% popiół, 1-10% substancje ekstrakcyjne. Poszczególne gatunki drewna różnią się między sobą składem substancji chemicznych [152, 153].

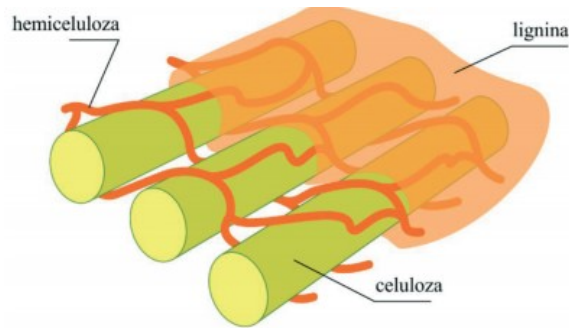
Głównym składnikiem strukturalnym drewna jest celuloza. Na poziomie nanoskali drewno jest złożonym włóknem celulozowym stanowiącym około 30–40% masy celulozy, z czego około połowa to celuloza w postaci nanokrystalicznej, a połowa w postaci amorficznej. Higroskopijność celulozy wynika z obecności grup polarnych w cząsteczce [152]. Absorpcja wody przez celulozę zależy od ilości wolnych grup hydroksylowych. Cząsteczki wody nie mogą dostać się do regionu krystalicznego ale mogą przeniknąć do regionów amorficznych. Trudno jest izolować celulozę z drewna w czystej formie, ponieważ jest ściśle związana z ligniną i hemicelulozami. Na rys. 12. przedstawiono schemat struktury celulozy. Hemicelulozy stanowią około 25% do 35% naturalnego włókna i są heteropolisacharydami, mniej uporządkowanymi niż celuloza. Hemicelulozy charakteryzują krótkie zbudowane z 5 lub 6 węgli łańcuchy o małej regularności. Stopień polimeryzacji wynosi od kilkudziesięciu do stu powtarzalnych jednostek. Taka budowa powoduje, że hemicelulozy są rozpuszczalne w wodzie i łatwiej ulegają rozkładowi. Hemiceluloza różni się od celulozy w kilku aspektach. Hemicelulozy zawierają kilka różnych jednostek cukru takich jak α -piranoza, α -furanaza i kwas α -D-glukuronowy. Celuloza zawiera cukier typu 1,4- β -D-glukopiranozy, jest polimerem liniowym, natomiast hemicelulozy wykazują

w znacznym stopniu rozgałęzienie łańcucha z charakterystycznymi grupami bocznymi, które odpowiadają za niekryształiczny charakter amorficzny. Hemicelulozy spełniają funkcję międzyfazowych środków sprzęgających między wysoce polarną powierzchnią mikrofibryli a znacznie mniej polarną matrycą ligninową [157-159]. Lignina jako składnik wiążący utrzymuje razem włókna celulozy. Dyfuzja ligniny w ściankę z włókien nadaje sztywność komórce drewna i przenosi naprężenia między matrycą w wypełniaczami w WPC. Lignina w porównaniu z celulozą charakteryzuje się mniejszą ilością miejsc hydroksylowych, co powoduje jej mniejszą aktywność [160].



Rys. 12. Schemat struktury celulozy [155]

Celuloza, hemiceluloza, lignina, pektyny, woski, są rozmieszczone w ścianie komórkowej w różnym stopniu w zależności od czynników takich jak: gatunek drewna, różnorodność, rodzaj gleby, części roślin z jakiej pochodzą włókna oraz wiek rośliny. W przypadku degradacji włókno naturalne łatwo się rozkłada zapobiegając zanieczyszczeniom środowiska w porównaniu do konwencjonalnych sztucznych włókien. Wzmocnienie włóknem drzewnym matrycy polimerowej jest atrakcyjne ponieważ drewno, zwłaszcza jego poprodukcyjne odpady są tanie i dostępne. Włókno drzewne umożliwia łatwą modyfikację włókna ze względu na obecność grup reaktywnych (hydroksylowych), a stosowanie ich jako wypełniacze matryc polimerowych stwarza korzystne rozwiązania ekologiczno-ekonomiczne. Rys. 13. przedstawia ułożenie hemicelulozy w strukturze ściany komórkowej biomasy.



Rys. 13. Ułożenie hemicelulozy w komponentach strukturalnych ścian komórkowych biomasy lignocelulozowej [160]

Na świecie w procesie wytwarzania WPC wykorzystuje się wiele różnych gatunków drewna: Klon (*Acer pseudoplatanus*), świerk (*Picea abies*), buk (*Fagus silvatica*), jesion biały (*Fraxinus americana* L), biała jodła (*Abies alba*), lipa (*Tilia*), abachi (*Triplochityna skleroksylon*), niangon (*Heritiera trifoliolata*), mutenye (*Guibourtia regia*), olcha (*Alnus spp.A.cordata*), brzoza (*Betula pendula*), orzech (*Juglans nigra*), gruszka (*Pyrus serotina*), grab (*Acercarpinifolium*), modrzew (*Larix olgensis* Henry), ramin (*Gonystylus spp.*), sekwoja (*Seqyiuu senoervurebs* Endl), czerwony lauan (*Shorea spp.*), palisander afrykański (*Dalbergia melanoxylon* Guill. & Perr.), Palisander brazylijski (*Dalbergia Nigra*) i iroko (*Chorophora excelsa*) [161].

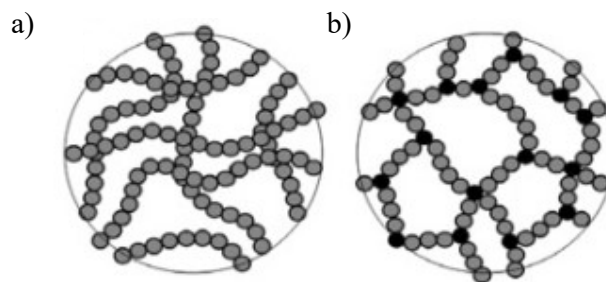
3.3. Budowa struktury polimerów

Słowo „polimer” wywodzi się z języka greckiego i oznacza „wiele części”. Polimery, tworzywa sztuczne są substancjami, których cząsteczki tworzą długie łańcuchy zbudowane z mniejszych części, czyli jednostek, które się powtarzają (rys. 14)



Rys. 14. Schemat przedstawiający łańcuch polimeru

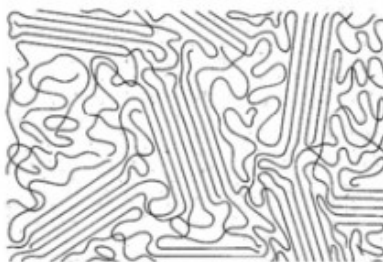
Charakter fizyczny i chemiczny polimerów wynika z powtarzającej się w łańcuchach jednostki. Najważniejszym rodzajem polimerów linowych są polimery winylowe. Łańcuchy polimerowe mogą być krótkie lub długie oraz mogą się rozgałęziać. Rys. 15. przedstawia struktury makrocząstek polimerów. Polimery zawierające jeden rodzaj monomeru to homopolimery a polimery zawierające dwa lub więcej typów monomerów to kopolimery.



Rys. 15. Schemat struktury makrocząsteczek polimerów: a) polimery termoplastyczne charakteryzujące się liniowymi łańcuchami, b) cząsteczka duroplastu z węzłami sieciującymi przedstawionymi jako czarne węzły [164]

Ogólnie polimery można podzielić na syntetyczne, naturalne i modyfikowane. Naturalne polimery (biopolimery) obejmują w swojej grupie takie substancje jak jedwab, keratynę, kolagen, celulozę, skrobię, szelak, wełnę, kauczuk naturalny, a także DNA i RNA. Do syntetycznych polimerów zalicza się: elastomery, gumę, silikon, włókna, żele. Wiele polimerów ważnych z punktu widzenia przemysłu syntetyzuje się poprzez modyfikację chemiczną polimerów naturalnie występujących. Przykładem może być tworzenie wulkanizowanej gumy przez proces ogrzewania naturalnego kauczuku w obecności siarki. Główne sposoby modyfikacji polimerów to utlenianie, sieciowanie, zamykanie. Tworzywa termoplastyczne, które można stopić przez ogrzewanie, zestalić przez chłodzenie, oraz wielokrotnie topić to: PE, PP, PVC, PS. Tworzywa termoutwardzalne w płynnym stanie są cząsteczkami długołańcuchowymi, reaktywnymi i twardniejącymi przez zastosowanie ciepła i następujące sieciowanie. Nie możliwe jest ich ponowne zmiękczenie i doprowadzenie to postaci płynnej. Do tego typu polimerów zaliczamy: bakelit, formaldehyd fenolowy, żywice epoksydowe, poliuretany. Równie popularne są elastomery czyli sieciowane struktury o dużej odkształcalności i pełnej zdolności do odzysku przez posiadanie łańcucha o wysokim stopniu elastyczności. Tworzywa termoplastyczne i termoutwardzalne często nazywane są żywicami syntetycznymi szczególnie w ofertach handlowych. Bardzo rzadko stosowane są czyste polimery [162]. Zwykle łączy się je z innymi materiałami poprzez mechaniczne mieszanie proszków, granulek lub substancje miesza się w stanie stopionym aby uzyskać związek gotowy do użycia przez przetwórcę w postaci granulek, proszku lub płatków. Takie postacie materiałów są używane do produkcji wyrobów z tworzyw sztucznych w procesach wytłaczania, formowania wtryskowego, formowania rotacyjnego lub tłoczonego. Zwykle stosowane są również dodatki takie jak wypełniacze lub wzmocnienia. Często dodatkami są: barwniki, środki zmniejszające palność, stabilizatory, smary. W stanie stopionym polimery składają się z długich splecionych cząsteczek co oznacza, że przemieszczenia molekularne spowodowane ruchem Browna są ograniczone bocznie. Utrudnienia ruchowe mają znaczącą

rolę w wysokiej lepkości stopionych polimerów i ich właściwościach lepkosprężystych. Rozróżniamy dwa stany stałych polimerów: uporządkowany (krystaliczny) lub losowy (amorficzny). Rys. 16. przedstawia dwufazowy układ polimeru o częściowo krystalicznej strukturze. Polimery amorficzne charakteryzuje temperatura zeszklenia (T_g). Poniżej tej temperatury materiał jest twardy i sztywny. Temperatura zeszklenia (T_g) w przypadku polimerów amorficznych jest maskowana przez strukturę krystaliczną. Taki stan powoduje niską mobilność w szkielecie łańcucha. Większość krystalicznych polimerów jest nieprzezroczysta [163].



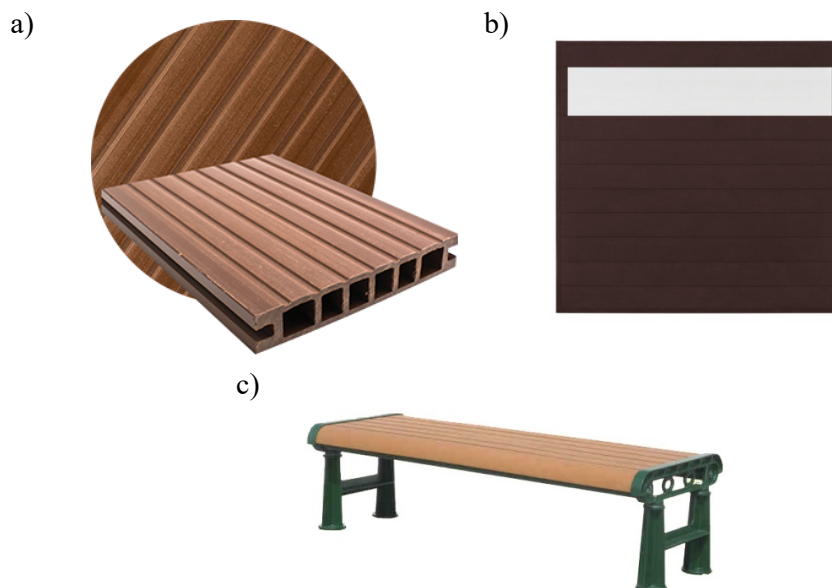
Rys. 16. Dwufazowy układ polimeru o częściowo krystalicznej strukturze. Proste linie oznaczają obszary krystaliczne

Zwiększona krystaliczność w polimerze wiąże się ze zmniejszającą się przezroczystością i ze zwiększoną wytrzymałością. Większość polimerów charakteryzuje się przedziałem krystaliczności od 20% do 90%.

3.4. Zastosowanie WPC

Materiały budowlane składające się z zasobów odnawialnych, takich jak drewno, stają się coraz bardziej interesujące. Powodem tego są globalne wyzwania środowiskowe i potrzeba zrównoważonego rozwoju ekologicznego. W ostatnich latach wzrosło zapotrzebowanie na kompozyty polimerowo-drzewne (WPC) jako materiał budowlany w szczególności deski tarasowe, ogrodzenia, meble ogrodowe, okna i drzwi zewnętrzne [165, 166]. Rys. 17. przedstawia zastosowanie WPC w przedmiotach codziennego użytku.

Kompozyty z włóknami naturalnymi mogą być stosowane w przemyśle samochodowym, ograniczając niekorzystny jego wpływ na środowisko. Zaletą jest dostępność włókien naturalnych, niski ich koszt, łatwy proces recyklingu, oraz mała ilość odpadów powstałych po spalaniu. Analizy potwierdziły, że można zastąpić kompozyt z włóknem szklanym wykorzystywanym do tworzenia okładzin drzwi samochodowych – kompozytem polimerowo-drzewnym zmniejszając tym samym zagrożenie dla środowiska. Pozwala to ograniczyć ilość paliw kopalnych i ekotoksyczność produktów [170].



Rys. 17. Możliwości zastosowania WPC [167- 169] : a) deska tarasowa, b) panel ogrodzeniowy, c) ławka z aluminiowym stelażem

WPC jest atrakcyjną alternatywą dla drewna twardego, ponieważ pozwala tworzyć produkty o bardziej skomplikowanych kształtach w porównaniu do litego drewna. WPC był używany do tworzenia różnego rodzaju powierzchni. Jest również stosowany jako produkty profilowe, bocznicę i ogrodzenia. Kompozyty WPC są często stosowane jako osłona kanałów kablowych i jako palety. Jeśli WPC jest stosowany jako produkt zewnętrzny, należy wziąć pod uwagę narażenie przedmiotu na czynniki zewnętrzne, takie jak wilgotność, temperatura, promieniowanie UV, degradacja i ryzyko ataku drobnoustrojów [171]. Kompozyty są stosowane jako warstwa powierzchniowa chroniąca materiały wewnętrzne. W takich przypadkach kompozyty charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża chronionych materiałów. Mogą mieć również określone kształty. W porównaniu z izotropowymi materiałami remontowymi stosowanymi w budownictwie, takimi jak stal, mają tę zaletę, że zwiększają swoją wytrzymałość bez zwiększania sztywności. Opracowano formy takie jak pręty zbrojeniowe z użyciem poliestru, estru winylowego i żywicy epoksydowej [172, 173]. W inżynierii lądowej, przy użyciu materiałów polimerowych wzmocnionych włóknem (FRP- ang. *Fibre Reinforced Polymers*), stworzono mosty dla pieszych, bariery pochłaniające energię przy drogach, platformy przemysłowe i przybrzeżne, słupy energetyczne, słupy lekkie [174, 175]. Kompozyty polimerowo-drewnne charakteryzują się wysoką wytrzymałością i odpowiednią ciągliwością, a jednocześnie niską masą konstrukcji. Daje to możliwość produkcji większych elementów przy niższych kosztach, na przykład transportu. Włókniste

materiały kompozytowe charakteryzują się również wszechstronnością, a zastosowanie inżynierii materiałowej daje możliwość zaprojektowania lub zmiany rodzaju włókna, żywicy i położenia włókien w celu osiągnięcia określonych cech, takich jak: wytrzymałość, sztywność, zmęczenie [176]. Coraz częściej wybór materiałów koncentruje się na kwestiach środowiskowych. Wykorzystanie nieodnawialnych zasobów naturalnych jest ograniczone. Coraz większy nacisk kładzie się na wykorzystanie materiałów odnawialnych oraz tych, które mogą ulegać biodegradacji. Cechą materiałów kompozytowych jest możliwość łączenia dwóch lub więcej podstawowych składników w celu uzyskania materiału o lepszych właściwościach niż materiały wyjściowe. Można tworzyć materiały konstrukcyjne przez połączenie materiału podstawowego z komponentem przyjaznym dla środowiska. Bio-kompozyty mogą zawierać w swoim składzie materiały wzmacniające, takie jak: len, słoma, bawełna, konopie. Na rys. 18. przedstawiono przykład zastosowania naturalnych włókien w kompozycie. Wciąż podejmowane są badania w celu opracowania naturalnych materiałów, które mogłyby być wykorzystane w budownictwie. Takie badania powinny być związane z opracowaniem konwencjonalnych rozwiązań, które pozwolą na szersze wykorzystanie materiałów naturalnych w budownictwie [176].



Rys. 18. Donica wykonana z kompozytu polimerowego z dodatkiem łuski kawowej [177]

Kompozyty polimerowo-drzewne wykorzystywane są również w przemyśle morskim. Rys. 19. przedstawia fragment nabrzeża portowego wraz z infrastrukturą morską. WPC charakteryzują się dużym potencjałem ponieważ drewno wysokiej jakości staje się coraz mniej dostępne poprzez ograniczenia pozyskiwania rodzimych gatunków drewna oraz tropikalnego drewna liściastego. W przemyśle morskim wykorzystuje się wiele produktów zbudowanych z materiału polimerowego. Na rys. 20. przedstawiono przykład zastosowania WPC jako pomostu. Jednym z głównych elementów nabrzeży portowych są odbijacze –

fendery, czyli elementy pochłaniające energię odbicia jednostki pływającej, co ma na celu ograniczenie uszkodzeń lub otarć burty statków. Rys. 21. przedstawia fragment nabrzeża wraz z odbijaczami wykonanymi z tworzyw sztucznych.



Rys. 19. Widok nabrzeża portowego z infrastrukturą morską



Rys. 20. Pływający pomost wykonany z WPC



Rys. 21. Odbijacze morskie wykonane w tworzyw polimerowych. Nabrzeże promowe portu Visby na Gotlandii (Szwecja) autor T. Rydzkowski

Ze względu na trwałość materiałów polimerowo-drzewnych uzasadnionym wydaje się możliwość tworzenia elementów infrastruktury nabrzeży portowych właśnie z WPC [178].

4. Podsumowanie i wnioski z przeglądu literatury

Część merytoryczna pracy opisuje zagadnienia procesu wytłaczania ślimakowo-tarczowego oraz wytłaczania klasycznego a zwłaszcza parametrów wytłaczania i ich wpływu na powstawanie określonych materiałów kompozytowych. Ważnym poruszonym w pracy aspektem jest problem zagospodarowania odpadów przemysłu drzewnego jak i odpadów tworzyw polimerowych. Znaczna część odpadów podlegać może procesowi recyklingu i ponownego wykorzystania. Część natomiast stanowi uciążliwe odpady, które ulegać mogą np. spalaniu z odzyskiem energii. Kompozyty polimerowe wzbogacane w dodatek polimerów pochodzenia naturalnego stanowią bezpieczniejsze rozwiązanie dla środowiska naturalnego a w późniejszym procesie biodegradacji stanowią odpad, który ulegnie szybszemu i bezpieczniejszemu rozkładowi. W pracy przedstawiono możliwe metody zagospodarowania odpadów tworzyw sztucznych jak również możliwe zagospodarowanie kompozytów polimerowo-drzewnych, których właściwości mechaniczne pozwalają na tworzenie materiałów przeznaczonych zarówno do przedmiotów codziennego użytku jak i części infrastruktury morskiej, części nabrzeży, pomostów, odbijaczy (fenderów). Dotychczasowe badania naukowe wskazują na problem degradacji materiałów tworzyw sztucznych i zalegania ich w środowisku naturalnym, w szczególności w środowisku morskim oraz ich toksyczności i mechanicznym zagrożeniom jakie stwarzają wobec zwierząt środowiska morskiego.

Przegląd literatury wskazuje, że problem zagospodarowania odpadów tworzyw polimerowych i odpadów przemysłu drzewnego jest aktualny oraz stanowią może podstawy tworzenia kompozytów polimerowo-drzewnych. Odpowiednie parametry procesu wytłaczania ślimakowo-tarczowego oraz wytłaczania klasycznego mogą stwarzać warunki do powstania materiału o cechach odpowiednich do zastosowania w środowisku morskim. Dodatek biopolimerów do kompozytów polimerowo-drzewnych może usprawnić i przyspieszyć proces degradacji ograniczając niebezpieczny wpływ odpadów na środowisko naturalne.

Odpady przemysłu drzewnego takie jak wióry drzewne wraz z odpadami tworzyw sztucznych mogą stanowić podstawę tworzenia kompozytów polimerowo-drzewnych, które przy odpowiednich ustawieniach parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego mogą być odpowiednio trwałe. Materiały takie mogą być wykorzystywane do tworzenia elementów architektury krajobrazu, części tworzących nabrzeże i pomosty w portach oraz przedmiotów codziennego użytku. Poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu wytwarzania możliwe jest kontrolowanie wytrzymałości i elastyczności oraz innych cech materiału w celu tworzenia

przedmiotów o określonych właściwościach do użytku również w środowisku morskim. Na podstawie przeglądu literatury zauważono brak szerszych informacji dotyczących zachowania kompozytów WPC w warunkach środowiska morskiego. Infrastrukturze morskiej oraz elementom statków stawia się różne wymagania wytrzymałościowe i ekologiczne. Wytłaczanie ślimakowo-tarczowe daje możliwość projektowania właściwości wytrzymałościowych wytworów. Wytłaczarka ślimakowo-tarczowa posiada możliwość wpływu na warunki wytłaczania poprzez zmiany szerokości szczeliny strefy tarczowej, co pozwala uzyskać materiał o określonych cechach użytkowych. W literaturze brakuje informacji na temat prowadzenia badań pod kątem możliwości kontrolowania właściwości wytrzymałościowych kompozytów polimerowo-drzewnych oraz wpływu warunków ich wytwarzania na zmiany właściwości WPC, następujące podczas eksploatacji (degradacji) w warunkach środowiska morskiego. Wskazuje to, że przeprowadzenie badań jest celowe i zwiększy poziom wiedzy w interesującym, zgodnym ze światowym kierunkiem rozwoju biokompozytów. W pracy podjęto więc badania dotyczące kompozytów z dodatkiem PLA aby zwiększyć wiedzę na temat pozytywnego działania biododatków w przetwórstwie tworzyw.

II. CZĘŚĆ BADAWCZA

5. Teza, cel i zakres pracy

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury stwierdzono brak informacji o materiałach wytworzonych w procesie wytłaczania ślimakowo-tarczowego zwłaszcza z uwzględnieniem parametrów wytłaczania (szerokości szczeliny strefy tarczowej i prędkości obrotowej ślimaka) przeznaczonych do użytkowania w środowisku morskim. Pod uwagę wzięto analizy rynku zapotrzebowania na materiały tworzone z kompozytów polimerowo-drzewnych zwłaszcza do użytku w środowisku wody morskiej. Na tej podstawie sformułowano tezę, cel i zakres niniejszej rozprawy doktorskiej.

5.1. Tezy

W ramach realizowanej rozprawy doktorskiej sformułowano następujące tezy:

- Szerokość szczeliny strefy tarczowej i prędkość obrotowa ślimaka wpływają na właściwości oraz podatność kompozytów polimerowo-drzewnych na degradację w wodzie morskiej.
- Parametry wytłaczania ślimakowo-tarczowego (szerokość szczeliny strefy tarczowej oraz prędkość obrotowa ślimaka) wpływają na morfologię wytłoczyny.
- Struktura wytłoczyny uzyskanej podczas wytłaczania ślimakowo-tarczowego przy określonych nastawach szerokości strefy tarczowej oraz prędkości obrotowej ślimaka wpływa na właściwości wytrzymałościowe.
- Parametry procesu wytłaczania ślimakowo-tarczowego wpływają na przebieg procesu degradacji kompozytów polimerowo-drzewnych w wodzie morskiej.
- Dodatek biopolimeru (polilaktyd) wpływa na właściwości i degradację kompozytów polimerowo-drzewnych w wodzie morskiej.
- Poprzez odpowiedni dobór warunków wytłaczania ślimakowo-tarczowego (szerokość szczeliny strefy tarczowej i prędkości obrotowej ślimaka) można z tych samych składników uzyskiwać kompozyty o właściwościach predestynujących je do zróżnicowanych zastosowań na morzu i lądzie.

5.2. Cel i zakres pracy

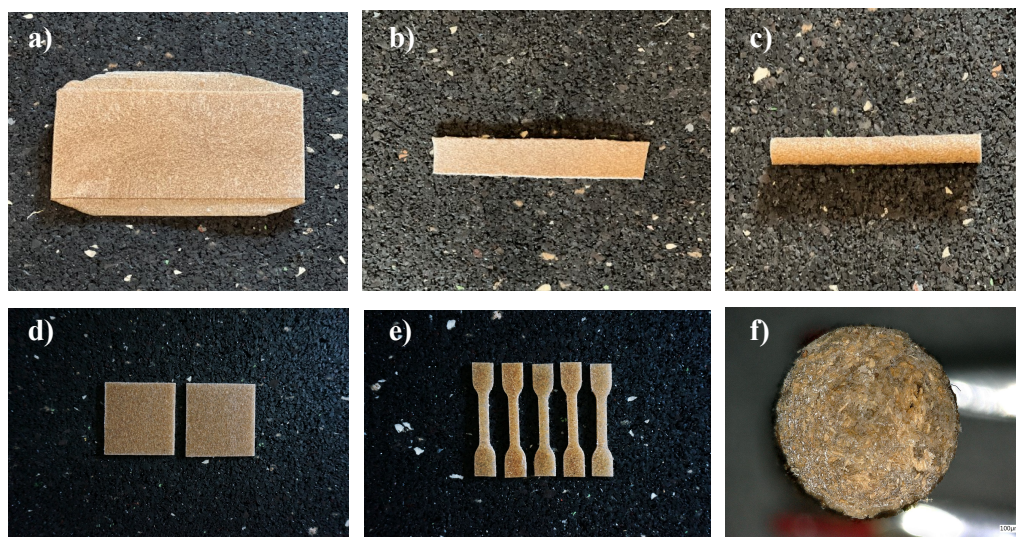
Głównym celem pracy jest określenie wpływu parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego na właściwości oraz podatność kompozytów polimerowo-drzewnych bez polilaktydu (WPC1) oraz z dodatkiem PLA (WPC2) na degradację w środowisku wody morskiej. Zbadanie wpływu parametrów procesu wytłaczania na właściwości takie jak wytrzymałość, udarność oraz określenie struktury ich powierzchni umożliwi stworzenie materiałów o pożądanych cechach na które wpływ ma odpowiedni dobór parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego czyli: szerokość szczeliny strefy tarczowej oraz prędkość obrotowa ślimaka. Materiały kompozytowe o projektowanych cechach będą mogły spełniać określoną funkcję przedmiotów użyteczności szczególnie w środowisku morskim. Znaczny wpływ na analizę możliwości projektowania materiałów o określonych cechach miała druga część pracy dotycząca degradacji w laboratoryjnej i naturalnej wodzie morskiej kompozytów o określonych właściwościach i składzie.

Do badań wybrano dwa rodzaje tworzyw polimerowych: polietylen małej gęstości (LDPE) Malen E FG NX 23-D022 firmy Basell Orlen Polyolefins i polilaktyd (biopolimer) Ingeo 4043D oraz wióry drzewne (włókna drzewne) lignocel HBS 150-500 firmy Rettenmeier and Söhne GmbH CoKG. Z materiałów badawczych po wymieszaniu zostały wytłoczone dwa rodzaje kompozytów polimerowo-drzewnych. Pierwszy (WPC1) rodzaj zawierał: 70% polietylenu małej gęstości i 30% napelnacza drzewnego. Drugi (WPC2) zawierał: 50% polietylenu małej gęstości, 30% napelnacza drzewnego oraz dodatek 20% kwasu poli(mlekowego). Materiały zostały wytłoczone przy użyciu wytłaczarki ślimakowo-tarczowej oraz wytłaczarki klasycznej T-32 i uformowane z nich zostały płytki do wycięcia kwadratów w celu badań wodochłonności, pręty do badań powierzchni przekrojów. Z wytłoczonej wstęgi materiału zostały wycięte wioselka do badań wytrzymałości i udarności. W celu otrzymania płytek kompozytowych, z których następnie wycięto próbki do badań, wytłoczynę w postaci pręta prasowano między dwiema płytami matrycy, zbudowanej z dwóch płyt stalowych zaopatrzonych w grzałki elektryczne z regulacją temperatury w zakresie 120 – 150°C i układem chłodzenia. Wytłoczynę umieszczano między rozgrzаныmi do temperatury 100°C płytkami i przy użyciu prasy hydraulicznej przykładano obciążenie 98 kN, co pozwoliło na uzyskanie płytek kompozytowych o grubości około 2,0 mm. Wytłoczynę w postaci pręta zaraz po opuszczeniu ustnika dyszy umieszczano w walcarce i formowano wstęgę o szerokości około 30,0 mm i grubości 2,0 mm. Ze wstęgi przy użyciu wykrojnika umieszczonego i prasy hydraulicznej wycięto wioselka do badań wytrzymałościowych i udarnościowych. Wioselka przygotowano i wycięto zgodnie z normą

PN-EN ISO 20753:2019-01. Próbki poddane zostały badaniom: właściwości mechanicznych (wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie względne przy rozciąganiu, udarność, nasiąkliwość), powierzchni (struktury geometrycznej powierzchni i napięcia powierzchniowego), budowy strukturalnej wytłoczyny (zdjęcia mikroskopowe i zdjęcia przekrojów).

6. Charakterystyka badanych materiałów

Podstawą badań niniejszej pracy były dwa rodzaje kompozytów polimerowo-drzewnych, wytłoczonych wytłaczarką ślimakowo-tarczową oraz wytłaczarką klasyczną. Pierwszy rodzaj zawierał: 70% polietylenu małej gęstości i 30% napelnacza drzewnego. Rodzaj drugi zawierał: 50% polietylenu małej gęstości, 30% napelnacza drzewnego oraz dodatek 20% poli(kwasu mlekowego). Materiał do badań przedstawiono na rys. 22. Kompozyty zostały wytłoczone przy określonej szerokości szczeliny strefy tarczowej oraz prędkości obrotowej ślimaka. W przypadku wytłaczarki klasycznej przy dwóch prędkościach obrotowych ślimaka. Ustalone parametry wytłaczania materiału wytłaczarką ślimakowo-tarczową przedstawiono w tabeli 1. Wartości prędkości obrotowej wytłaczarki klasycznej przedstawiono w tabeli 2.



Rys. 22. Próbki do badań: a) płytka do wycięcia kwadratów do badania wodochłonności, b) wstęga materiału uformowana walcarką do wycięcia wiosełek, c) materiał wytłoczony w postaci pręta do uzyskania przekrojów próbek d) o kształcie kwadratów o długości boku 50,0 mm do badań wodochłonności, e) wiosełka do badań wytrzymałości i udarności, f) przekrój materiału wytłoczonego w formie pręta. Zdjęcie wykonane przy powiększeniu 25-krotnym mikroskopem optycznym z cyfrowym procesorem obrazowania firmy Keyence VHX-900F

Tabela 1. Przyjęte parametry wytłaczania ślimakowo-tarczowego

Wytłaczarka ślimakowo-tarczowa			
Szerokość szczeliny strefy tarczowej [mm]	0,5	1,0	3,0
Prędkość obrotowa ślimaka [obr/min]	5,0	20,0	35,0

Tabela 2. Przyjęte parametry wytłaczania przy użyciu wytłaczarki klasycznej

Wytłaczarka klasyczna		
Prędkość obrotowa ślimaka [obr/min]	70,0	140,0

6.1 Polietylen małej gęstości

Do wytłoczenia kompozytów polimerowo-drzewnych użyty został polietylen niskiej gęstości – LDPE o nazwie MALEN E FGNX 23-D022 firmy Basell Orlen Polyolefins, który przedstawiono na rys. 23.

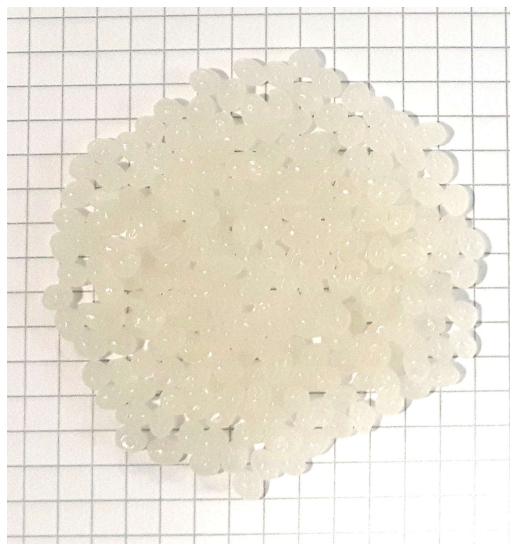


Rys. 23. Granulat polietylenu małej gęstości Malen E FGNX 23-D022 Basell Orlen Polyolefins

Polimer ten charakteryzuje wartość współczynnika szybkości płynięcia – MFR wynosząca 1,97 g/10 min przy temperaturze 190°C/2.16 według normy PN-EN ISO 1133-1:2011. Gęstość przy 23°C wynosi 0,923 g/cm³ według normy PN-EN ISO 1183-1:2019-05.

6.2. Poli(kwas mlekowy)

Jako dodatek biopolimeru do próbek kompozytów WPC2 użyty został kwas poli(mlekowy) Ingeo™ Biopolymer 4043D firmy NatureWorks, który przedstawiono na rys. 24. Polilaktyd 4043D został użyty w postaci granulek, które przed wytłoczeniem zostały wysuszone w temperaturze 80°C przez 4 godziny do uzyskania wilgotności poniżej 1%. Polilaktyd charakteryzuje się gęstością 1,24 g/cm³ i temperaturą topnienia w zakresie 145-160°C.



Rys. 24. Granulat biopolimeru polilaktydu Ingeo 4043D

Często jest wykorzystywany do wytwarzania folii do tworzenia opakowań szczególnie w przemyśle spożywczym. Polilaktyd może również być wykorzystywany w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym.

6.3. Frakcja drzewna

Jako napełniacz do wytłoczenia kompozytów polimerowo-drzewnych użyte zostały włókniste cząstki drewna firmy Rettenmeier and Söhne GmbH CoKG o nazwie Lignocel HBS 150-500. Na rys. 25. przedstawiono zdjęcia włóknistych cząstek drewna.



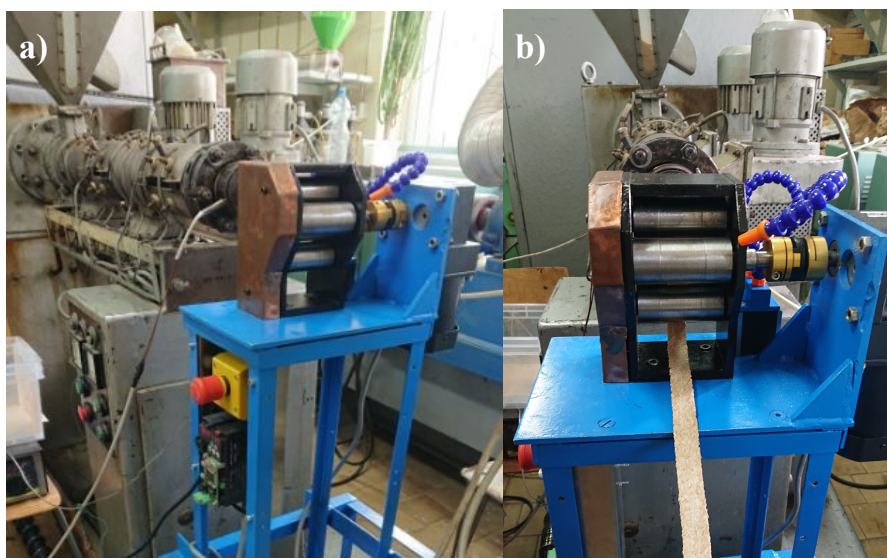
Rys. 25. Włókniste cząstki drewna lignocel HBS 150-500 Rettenmeier and Söhne GmbH CoKG

Włókna charakteryzują się kolorem jasnobrązowym, o zakresie średniej wielkości cząsteczek 300,0 – 500,0 μm . Wartość pH w 10% zawiesinie wynosi od 5.5 do 7.5. Gęstość nasypowa zgodnie z PN-EN ISO 60:2011 wynosi 200 g/l - 270 g/l.

7. Stanowiska badawcze

7.1. Wytłaczarka ślimakowo-tarczowa i wytłaczarka klasyczna T-32

Uzyskanie kompozytów polimerowo-drzewnych było możliwe dzięki zastosowaniu wytłaczania ślimakowo-tarczowego o określonych parametrach wytłaczania czyli: szerokości szczeliny strefy tarczy (s) oraz prędkości obrotowej ślimaka (n) jak również wytłoczeniu materiału wytłaczarką klasyczną przy dwóch prędkościach obrotowych ślimaka (70 obr/min i 140 obr/min). Na rys. 26. przedstawiono klasyczną wytłaczarkę T-32 wraz z walcarką.



Rys. 26. a) klasyczna wytłaczarka T-32 wraz z walcarką, b) walcarka z widoczną uformowaną wstęgą

Walcarka umożliwiła uformowanie materiału we wstęgę, z której wycięto wiósełka do dalszych badań.

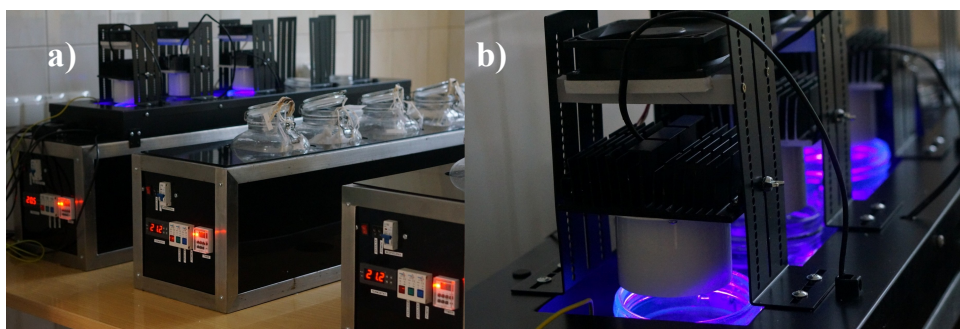
7.2. Bioreaktor z komorami degradacyjnymi

Badanie procesu degradacji przygotowanych wcześniej kompozytów polimerowo-drzewnych zrealizowano przy użyciu specjalnie do tego skonstruowanych bioreaktorów z komorami degradacyjnymi. Stanowisko umożliwiło badanie procesu degradacji w określonej temperaturze. Komory degradacyjne zaopatrzone w pięć pojemników charakteryzujących się pojemnością 3 litrów. Każdy bioreaktor zaopatrzone w sterowane termostatem grzałki elektryczne, sterowaną zegarem pompę obiegową do wymuszania przepływu i mieszania wody. W komorach zostały umieszczone roztwory z wodą o zasoleniu 7‰ i 35‰, aby odwzorować środowisko wody morskiej i oceanicznej. Temperatura ustawiona została na 20°C z cyklicznym czasowym mieszaniem wody.

W pojemnikach umieszczono woreczki wykonane z drobnej siatki wraz z rozłożonymi wewnątrz opisanymi próbkami. W celu zaobserwowania zmian zaistniałych pod wpływem sztucznego promieniowania świetlnego, jeden z bioreaktorów został wzbogacony w pokrywę ze światłem LED (rys. 27) o zakresach:

- UVA - promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali od 100 ÷ 280 nm,
- UVB - promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali od 280 ÷ 315 nm.

Porównując naturalne promieniowanie i sztuczne UV, na podstawie ilości światła UV docierającego ze Słońca stwierdzono, że sztuczna ilość promieniowania w czasie 6 miesięcy umieszczenia próbek w komorach może odpowiadać 36 miesiącom ekspozycji na promieniowanie światła słonecznego.

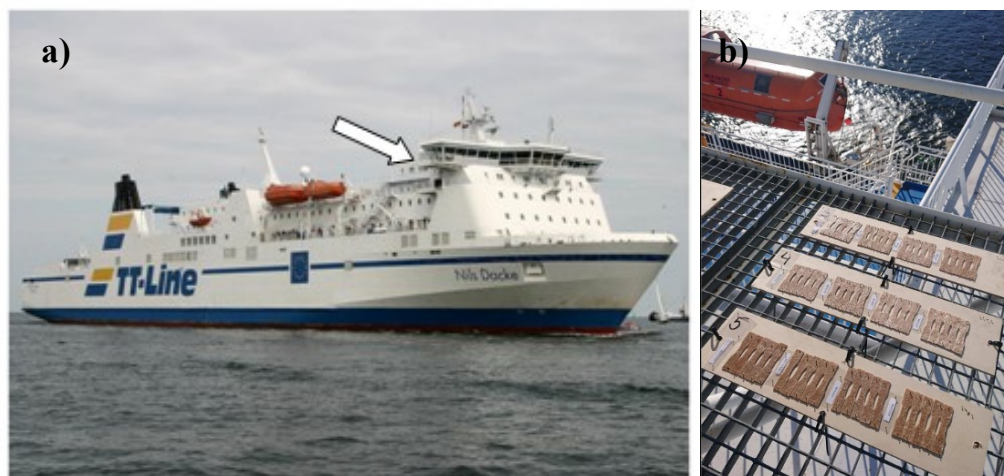


Rys. 27. a) komory wraz z pokrywą z oświetleniem LED, b) pokrywa bioreaktora degradacyjnego ze światłem ledowym o szerokim zakresie długości fal UVA i UVB

Pokrywa zaopatrzona została w sterownik czasowy, aby możliwie odwzorować cykl nasłonecznienia w ciągu dnia.

7.3. Naturalne środowisko morskie – prom pasażerski

Część próbek umieszczona została na jednym z pokładów promu pasażerskiego firmy TT-Line Nils Dacke (rys. 28) kursującego po morzu Bałtyckim. Próbki w postaci wiosełek, przed umieszczeniem na promie zostały opisanie i oznaczone.



Rys. 28. Widok promu pasażerskiego: a) strzałka wskazuje miejsce w którym umieszczone zostały próbki do badań, b) widok próbek zamocowanych na promie pasażerskim

Próbki narażone były na naturalne warunki kontaktu z rozpyloną wodą morską, wiatrem oraz naturalnym nasłonecznieniem.

8. Zastosowane metody badawcze

8.1 Badania wytrzymałościowe

8.1.1. Próba jednoosiowego rozciągania

Próbki poddano badaniu wytrzymałości na rozciąganie, które jest definiowane jako wartość naprężenia, po której próbka materiału ulega uszkodzeniu i w konsekwencji rozerwaniu. Badanie polega na poddaniu odpowiednio ukształtowanej próbki działaniu siły rozciągającej w kierunku osiowym aż do jej zerwania. Na rys. 29. przedstawiono zdjęcie stanowiska badawczego. Podstawową próbę rozciągania nazywa się próbą statyczną, chociaż obciążenie wolno narasta, z określoną prędkością. Do analiz pod uwagę wzięto wytrzymałość na rozciąganie R_m (MPa) oraz wydłużenie przy zerwaniu A (%).



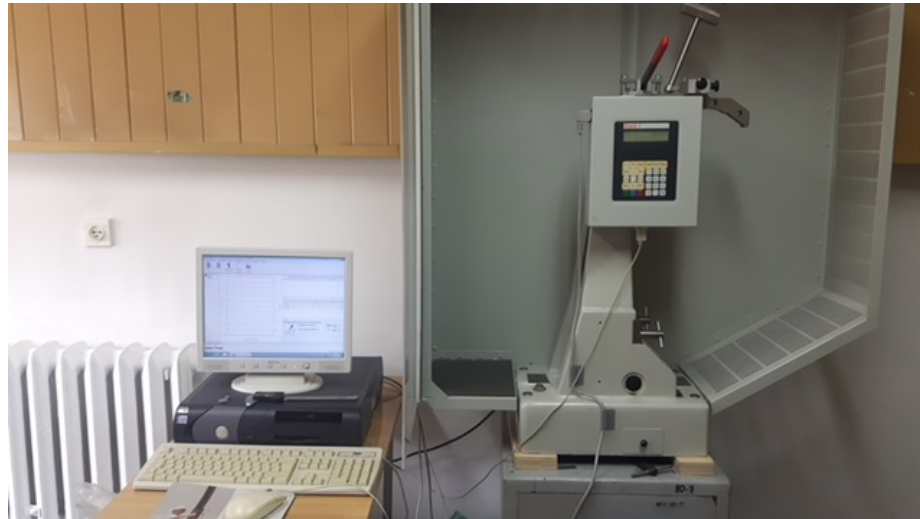
Rys. 29. Widok maszyny wytrzymałościowej Inspekt 20 desk firmy Hegewald & Peschke

Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:2012 w stałej temperaturze wynoszącej około 20°C [179]. Do badań kompozytów polimerowo-drzewnych zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2:2012 użyto próbki typu 1BA [180]. Badania wytrzymałościowe próby jednoosiowego rozciągania wykonane zostały na maszynie wytrzymałościowej Inspekt duo 20 firmy Hegewald und Peschke z oprogramowaniem LabMaster. Maszyna wytrzymałościowa charakteryzuje się maksymalnym obciążeniem 20 kN, z klasą dokładności czujnika 0,1%. Każda seria pomiarowa wynosiła 5 powtórzeń.

8.1.2. Badania udarności

Wytrzymałość na rozciąganie udarowe próbek bez karbu definiuje się jako energię pochłoniętą podczas zerwania kształtki bez karbu w określonych warunkach odniesiona do początkowej powierzchni przekroju poprzecznego kształtki, wyrażona w kJ/m^2 . Metodę tę

stosuje się do badania charakterystyki kształtek przy określonych prędkościach uderzenia oraz do oceny kruchości lub ciągliwości próbek. Pomiary wytrzymałości na rozciąganie udarowe przeprowadzono przy pomocy młota wahadłowego Charpy'ego Zwick/Roell 5113 o energii nominalnej wahadła 15 J, temperatura pomiaru wynosiła 23°C. Liczebność każdej serii pomiarów wynosiła pięć powtórzeń. Stanowisko badawcze przedstawiono na rys. 30.



Rys. 30. Widok stanowiska do badania udarności

Badania przeprowadzono wg PN-EN ISO 8256:2006, *Plastics. Determination of tensile-impact strength (Tworzywa sztuczne. Wyznaczanie udarności na rozciąganie)*. [181]. Do badań stosowano próbki bez karbu w kształcie wiosełek ($h \times b \times l$): grubość: $2 \pm 0,2$ mm; szerokość: $10 \pm 0,2$ mm; długość $80 \pm 0,2$ mm. W próbie udarności zmierzono energię pochłoniętą przy zerwaniu kształtki (E_c wyrażoną w J). Następnie wg wz.1; obliczono wytrzymałość na rozciąganie udarowe próbki bez karbu:

$$a_{cU} = \frac{W_{BU}}{b_t} \times 10^3 \quad [kJ/m^2] \quad (1)$$

gdzie:

W_{BU} – energia [J],

b – szerokość kształtki bez karbu [mm],

h – grubość kształtki do badań [mm],

t – [mm].

8.2. Badania strukturalne i mikroskopowe

Badania mikroskopowe struktury przeprowadzono przy użyciu mikroskopu optycznego z cyfrowym procesorem obrazowania firmy Keyence VHX-900F. Widok stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 31.



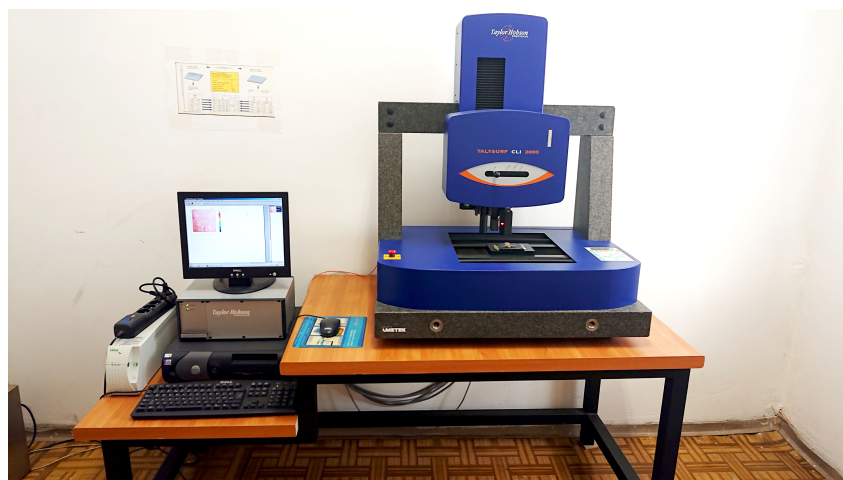
Rys. 31. Widok stanowiska pomiarowego do obserwacji mikroskopowych

Obserwację próbek prowadzono z użyciem światła odbitego obiektywu z powiększeniem 100-1000x. Zastosowano oświetlacz światłowodowy. Do obserwacji użyto przekrojów poprzecznych próbek.

8.3. Badania powierzchni

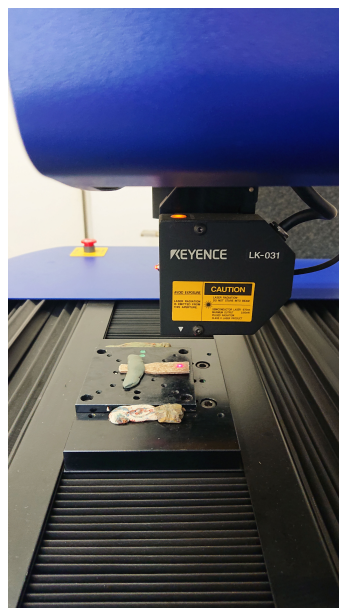
8.3.1. Badania struktury geometrycznej powierzchni

Do pomiaru struktury geometrycznej próbek używano zaawansowany technologicznie multiprofilometr optyczny *Talysurf* typ CLI 2000, którego producentem jest Taylor-Hobson (Leicester, Wielka Brytania). Zakres roboczy tego urządzenia (oś x , y) wynosi 200×200 mm. Za pomocą multiprofilometru optycznego *Talysurf* typ CLI 2000 można badać powierzchnie próbek o wysokości (oś z) do 200 mm, których ciężar nie przekracza 15 kg. Pomiary ukształtowania geometrycznego powierzchni próbek przeprowadzono bezstykową metodą optyczną przy użyciu czujnika optycznego (laserowego) typ: LK-031, którego producentem jest Keyence Corp. (Osaka, Japonia). Stanowisko badawcze przedstawiono na rys. 32.



Rys. 32. Widok stanowiska badawczego do badania chropowatości i struktury geometrycznej powierzchni

Na każdej próbce rejestrowano strukturę geometryczną powierzchni o wymiarach (oś x , y): $4,8 \times 4,8$ mm. Podczas pomiaru rejestrowanych było 321 profili (oś y). Odległość między profilami wynosiła $15 \mu\text{m}$. Na jednym profilu rejestrowano 2401 punktów (oś x). Odległość między punktami profilu wynosiła $2 \mu\text{m}$. Każdy pomiar był realizowany w trybie jednoprzebiegowym. Czas pomiaru jednego obszaru wynosił ponad 67 minut. Analiza pomiaru i obrazu odbyła się w programie TalyMap Platinum. Widok głowicy pomiarowej urządzenia przedstawiono na rys. 33.



Rys. 33. Widok głowicy pomiarowej urządzenia badawczego w trakcie pomiaru.

Struktura geometryczna powierzchni (*SGP*) jest jednym z ważniejszych czynników decydujących o jakości danej powierzchni. Określa zbiór wszystkich nakładających się na siebie nierówności, powstałych w wyniku procesów obróbki i zużycia materiału. Jakość powierzchni danego materiału znacząco wpływa na właściwości eksploatacyjne przedmiotów, które tworzy. Wyraża się to m.in. poprzez: warunki tarcia na powierzchniach stykowych, naprężenia stykowe, wytrzymałość, szczelność połączeń, powierzchniowe promieniowanie cieplne.

Do ilościowej oceny stanu analizowanej powierzchni użyto parametrów struktury geometrycznej powierzchni. Pod uwagę wzięto:

- parametry amplitudowe (*St* i *Sa*),
- parametr hybrydowy (*Sdr*).

Wysokość nierówności *St* (w μm) jest odległością między najwyższym a najniższym punktem powierzchni resztkowej w obszarze próbkowania. Dziesięciopunktowa wysokość nierówności powierzchni *Sz* (w μm) jest średnią wartością bezwzględnych wysokości pięciu najwyższych wierzchołków oraz pięciu najniższych wgłębień w obrębie obszaru próbkowania:

$$S_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |\eta_{pi}| - \sum_{i=1}^5 |\eta_{pi}|}{5} \quad (2)$$

gdzie:

η_{pi} oznaczają pięć najwyższych wierzchołków oraz pięć najniższych wgłębień w obrębie obszaru próbkowania.

Średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości powierzchni *Sa* (w μm) jest wartością średnią arytmetyczną odchylenia chropowatości powierzchni w obrębie obszaru próbkowania, która przedstawiana jest za pomocą równania:

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \eta(x_i, y_j) \quad (3)$$

Rozwinięcie powierzchni (*Sdr*) wyrażone w % oblicza się jako stosunek rozwiniętej powierzchni resztkowej do powierzchni próbkowania. Zależność tą przedstawia się następującym równaniem:

$$Sdr = \frac{\sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{M-1} A_{ij} - (M-1)(N-1) \cdot \Delta x \cdot \Delta y}{(M-1)(N-1) \cdot \Delta x \cdot \Delta y} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdzie:

A_{ij} to obszar najmniejszego czworoboku przy wartościach (x i y).

Parametr *Sdr* zależny jest od poziomu złożoności struktury geometrycznej powierzchni. W przypadku płaskiej powierzchni rzeczywistej $Sdr = 0$ a dla chropowatej powierzchni rzeczywistej $Sdr > 0$.

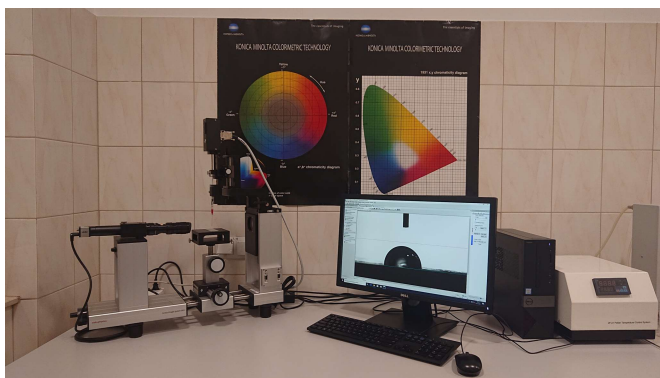
Parametry takie zostały wybrane, ponieważ ocena struktury geometrycznej powierzchni powinna być oparta przede wszystkim na parametrach amplitudowych, przestrzennych i hybrydowych. Charakteryzują one ukształtowanie geometryczne i wysokość nierówności powierzchni. Parametry hybrydowe niezbędne są do charakteryzowania powierzchni współpracujących z oddziaływaniem falowym (fale optyczne, elektromagnetyczne), dlatego w związku z powyższym parametry takie wzięte zostały pod uwagę do oceny materiałów, tworzących przedmiot, których znaczna część funkcji opiera się o przejmowanie i pochłanianie energii drgań np. w przypadku fenderów (odbijaczy) portowych i innych przedmiotów mogących tworzyć strukturę nabrzeży środowiska morskiego [182].

8.3.2. Badania swobodnego napięcia powierzchniowego

Swobodna energia powierzchniowa (*SEP*) z ang. Surface Free Energy (*SFE*) wykorzystywana jest do oceny zjawisk fizycznych, mających zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w: spożywczym, kosmetycznym, maszynowym, elektronicznym itp. Szczególnie istotnym parametrem skorelowanym z *SEP* jest tzw. zwilżalność powierzchni, określana jako kąt zwilżania (CA-, „contact angle”). Wykorzystując pomiary kąta zwilżania określonych powierzchni, można za pomocą stosownych równań matematycznych wyliczyć swobodną energię powierzchniową różnych ciał stałych, w tym powłok polimerowych. Ma to

znaczenie w przypadku materiałów, które tworzyć mogą przedmioty bardziej lub mniej podatne na zwilżalność wodą a także takich, na które nanosić można różnego rodzaju powłoki zewnętrzne takie jak farby lub kleje, lub takich których powierzchnia powinna być mniej lub bardziej gładka. W przypadku materiałów używanych do konstrukcji i infrastruktury morskiej napięcie powierzchniowe stanowić może pomocny wskaźnik oceny materiału i jego użyteczności dlatego parametr ten został wzięty pod uwagę do badań.

Badania napięcia powierzchniowego zostały przeprowadzone na goniometrze optycznym OCA 25 firmy Spectro-Lab. Na rys. 34. przedstawiono zdjęcie goniometru, za pomocą którego wykonano badania. Goniometr optyczny w oparciu o analizę kształtu kropli umożliwia pomiar kąta zwilżania oraz określenie energii powierzchniowej ciał stałych i napięcia powierzchniowego. Goniometr umożliwił pomiar kątów zwilżania w zakresie od 0 do 180°C z dokładnością do $\pm 0,1^\circ$. Zakres pomiaru swobodnej energii powierzchniowej wynosił od 0,01 do 2000 mN/m z dokładnością 0,01 mN/m. Pomiar swobodnej energii powierzchniowej został przeprowadzony w oparciu o składową dyspersyjną i polarną według teorii Owensa-Wendta. Do pomiaru wartości kątów zwilżania oraz energii powierzchniowej użyte zostały ciecze pomiarowe: woda destylowana, glikol etylenowy i diiodometan. Objętość określonego odczynnika i szybkość dozowania określono w tabeli 3. Napięcie powierzchniowe odczynników użytych do badań przedstawiono w tab. 4.



Rys. 34. Widok stanowiska do badania napięcia powierzchniowego – goniometr optyczny OCA 25 firmy Spectro-Lab.

W metodzie Owensa-Wendta przyjmuje się, że swobodna energia powierzchniowa (γ_s) jest sumą dwóch wzajemnie zależnych składowych: polarnej (γ_{SP}) i dyspersyjnej (niepolarniej) (γ_{SD}):

$$\gamma_s = \gamma_{SD} + \gamma_{SP} \quad (5)$$

Składową polarną tworzą oddziaływania międzycząsteczkowe, polarne, wodorowe, indukcyjne, kwasowo-zasadowe. Uwzględniając składową polarną i niepolarną Owens i Wendt stworzyli równanie:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_{SD}\gamma_{LD})^{0.5} - 2(\gamma_{SP}\gamma_{LP})^{0.5} \quad (6)$$

gdzie:

γ_L , γ_{LD} i γ_{LP} - swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej oraz jej składowe; γ_{SL} - swobodna energia powierzchniowa międzyfazowa (ciało stałe/ ciecz).

Tabela 3. Rodzaj odczynnika użytego do badania oraz objętości kropli

Rodzaj odczynnika	Objętość kropli [μ l]	Szybkość dozowania [μ l/s]
woda destylowana	10,0	0,5
glikol etylenowy	5,0	0,5
dijodometan	2,0	0,1

Tabela 4. Swobodne napięcie powierzchniowe odczynników użytych do badań wraz z wartościami ich składowych polarnych i niepolarnych

Napięcie powierzchniowe [mN/m]			
Rodzaj odczynnika	całkowite	składowa niepolarna	składowa polarna
woda destylowana	72,8	21,8	51,0
glikol etylenowy	47,7	26,4	21,3
dijodometan	50,8	50,8	0,0

W celu weryfikacji powtarzalności wyników i sprawdzenia jednorodności powierzchni przeprowadzono po sześć pomiarów kąta zwilżania z każdą cieczą testową.

Swobodną energię powierzchniową obliczono na podstawie średniej wartości kątów zwilżania w programie SCA zgodnie z modelem Owensa i Wendta. Obliczano również współczynnik regresji RQ zgodnie z zaleceniem oprogramowania Dataphysics przy użyciu trzech cieczy pomiarowych w celu założenia czy cieczy pomiarowe dobrze odzwierciedlają rzeczywistość czy cieczy testowe są odpowiednie dla powierzchni stałych (wartość RQ \sim 1). Równanie Younga wraz z modelem OWRK dają równanie, które pozwala na wyznaczenie polarnych i dyspersyjnych składowych energii powierzchniowej metodą regresji liniowej na podstawie wartości kąta zwilżania.

8.4. Badanie absorpcji wody

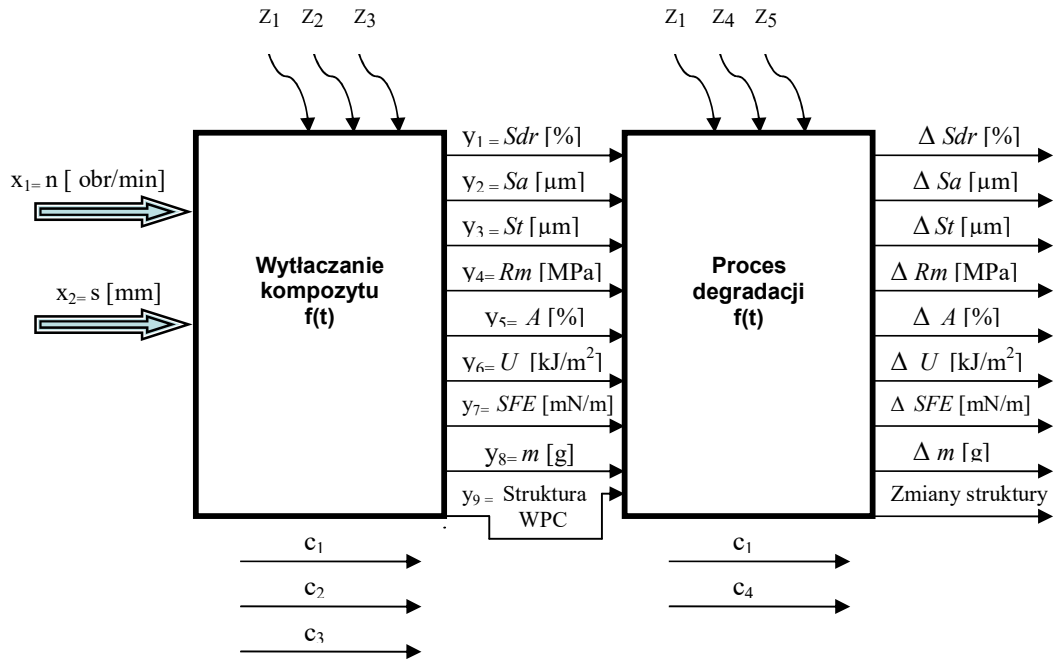
Badanie absorpcji wody przeprowadzono wg normy PN-EN ISO 62:2008 [183]. Próbki kompozytów polimerowo-drzewnych o wymiarach 50 x 50 mm grubości około 2 mm zostały wycięte wykrojnikiem. Przed przystąpieniem pomiarów próbki zostały wysuszone w temperaturze 50°C \pm 3°C. Następnie próbki zważono określając ich masę początkową.

Próbki przetrzymywano całkowicie zanurzone w wodzie przez 180 dni. Badania przeprowadzono w temperaturze otoczenia wynoszącej około 19°C. Pomiaru dokonano za pomocą wagi analitycznej Radwag model: PS 6000.R2. Przed każdym z pomiarów próbki wyjmowano z wody i osuszano przy pomocy bibuły. Pomiaru dokonywano z dokładnością do 0,01 g.

9. Eksperymentalne plany badań

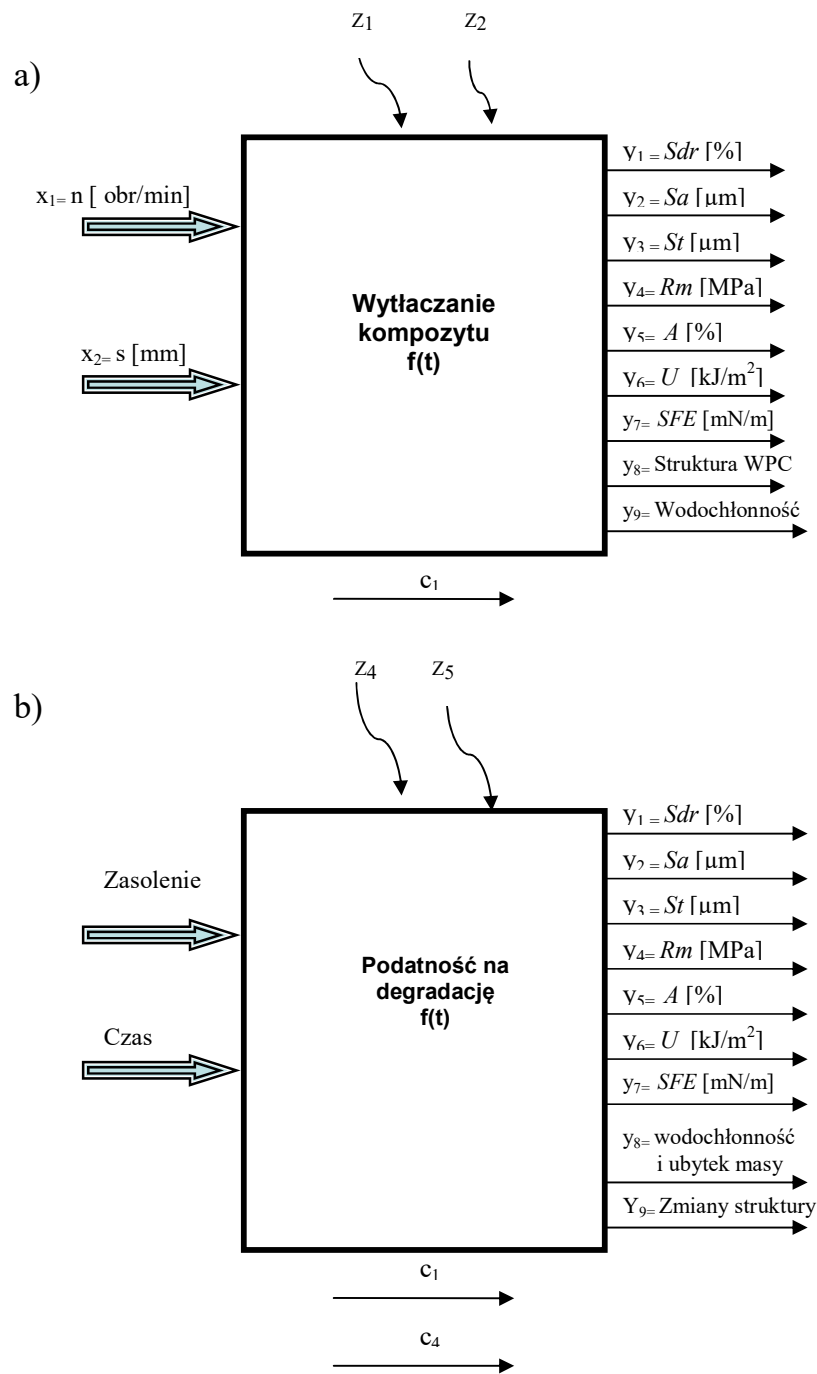
9.1. Obiekt badań

Badania podzielono na dwie części, które schematycznie przedstawiono na rys. 35.



Rys. 35. Schemat wytłaczania kompozytów jako obiekt badań w postaci czarnej skrzynki

I etap badań obejmował badanie właściwości próbek kompozytów WPC1 i WPC2 i został przedstawiony na rys. 36 a). II etap badań obejmował wpływ procesu degradacji z uwzględnieniem zasolenia oraz czasu na właściwości WPC wytłoczone przy określonych parametrach procesu wytłaczania ślimakowo-tarczowego przedstawiono w postaci czarnej skrzynki na rys. 36 b).



Rys. 36. a) schemat wytłaczania kompozytów jako obiekt badań w postaci czarnej skrzynki
 b) schemat podatności na degradację kompozytów jako obiekt badań w postaci czarnej skrzynki

gdzie:

x_1, x_2	czynnik wejściowy
n	prędkość obrotowa ślimaka [obr/min]
s	szerokość szczeliny strefy tarczowej [mm]
$y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7, y_8, y_9$	czynniki wyjściowe
Sdr	współczynnik rozwinięcia powierzchni [%]
Sa	średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości powierzchni [μm]
St	całkowita wysokość nierówności powierzchni [μm]
Rm	wytrzymałość na rozciąganie [MPa]
A	wydłużenie przy zerwaniu [%]
U	udarność [kJ/m^2]
SFE	swobodna energia powierzchniowa [mN/m]
m	masa [g]
c	czynniki stałe
c_1	skład kompozytu
c_2	rodzaj wylączarki ślimakowo-tarczowej
c_3	rodzaj wylączarki klasycznej
c_4	stanowisko prototypowe do badania procesu degradacji
Z	zakłócenia
Z_1	odchylenia temperatury
Z_2	wahania napięcia sieci energetycznej
Z_3	zmienność rozmieszczenia składników w kompozycie
Z_4	zmiany oświetlenia
Z_5	zmiany temperatury otoczenia

9.2. Rodzaje planów badań

9.2.1. Plan statystyczny zdeterminowany dwupoziomowy

Każdy eksperyment naukowy składa się z trzech głównych etapów czyli: zaplanowania eksperymentu, realizacji eksperymentu i opracowania wyników, umożliwiających wyciągnięcie wniosków na temat badanego obiektu. W naukach technicznych badania najczęściej dotyczą procesów wytwarzania, jak również prób eksploatacyjnych gotowych przedmiotów. Zagadnienia spotykane w naukach technicznych a także w dyscyplinie inżynierii mechanicznej wymagające przeprowadzania badań eksperymentalnych dotyczą stwierdzenia stanu faktycznego i zgodności z parametrami technicznymi produkowanych przedmiotów, których nie można określić wprost metodą kontrolno- pomiarową np. badania prototypów, badania eksploatacyjne.

Badania takie dotyczą również doboru najlepszych metod i warunków produkcji w danych warunkach techniczno-organizacyjnych. Przy tworzeniu nowych przedmiotów brane pod uwagę są zarówno kryteria techniczne takie jak trwałość, wytrzymałość jak i kryteria ekonomiczne (koszt, wydajność, pracochłonność).

W procesach technologicznych bada się procesy, którymi można sterować w sposób dyskretny jak np. prędkość obrotowa lub prędkość posuwu obrabiarek. Wartości te można zmieniać skokowo o określone wynikające z konstrukcji wartości, często brak jest możliwości ustawienia parametrów doświadczeń zgodnie z wymaganiami wynikającymi z danego planu. Dlatego zwykle w badaniach technologicznych zastosowanie znajdują plany wymagające ustawień parametrów doświadczeń na niewielu jednakowo odległych od siebie poziomach. Do tego typu najczęściej stosowanych planów, należą plany dwupoziomowe. Plany zdeterminowane charakteryzują się tym, że warunki wejściowe czynników są dobierane w sposób określony i uporządkowany według przyjętych reguł, wykluczających losowość doboru. Plany te opracowuje się pod kątem minimalizacji liczby doświadczeń. Ich zaletą jest prostota i łatwość matematycznego opracowania wyników. Ograniczeniem zastosowania tych planów, jest konieczność wykonywania doświadczeń w określonych warunkach przy określonych parametrach realizacji.

Plan dwupoziomowy bez uwzględnienia skutków interakcji

W planach dwupoziomowych czynniki wejściowe (badane, zmienne) przyjmują wartości na dwóch poziomach zmienności: górnym i dolnym. Poziomy te powinny być dobierane w możliwie dużych odległościach od siebie, ale jednak takich, które zapewniają normalne warunki przebiegu badanego procesu. Plany dwupoziomowe, w których realizuje się wszystkie przewidziane planem doświadczenia, nazywa się kompletnymi i oznacza się symbolem PS/DK 2^n (plany statystyczne zdeterminowane, kompletne, typu dwa do n-tej), w których n oznacza liczbę czynników wejściowych. Całkowita liczba doświadczeń (N) wykonywanych w planach dwupoziomowych kompletnych zależy od liczby czynników wejściowych (n) i wynosi: $N=2^n$

Plan dwupoziomowy z uwzględnieniem skutków interakcji

W wielu zagadnieniach technicznych procesy, które są badane można opisać przebiegiem liniowym. Często zaobserwować można zespolone oddziaływanie czynników wejściowych, które pojedynczo nie mają istotnego wpływu na wynik. Skutki interakcji określa się za pomocą planów dwupoziomowych przez obliczanie odpowiednich współczynników liniowego równania regresji.

Plan dwupoziomowy selekcyjny

Plan dwupoziomowy selekcyjny charakteryzują się szybko rosnącą liczbą doświadczeń wraz ze wzrostem liczby czynników wejściowych. W przypadku takim badania można wykonywać

według planów selekcyjnych (częściowych, ułamkowych) stanowiących część planu dwupoziomowego kompletnego. Plany selekcyjne dwupoziomowe oznaczają się symbolem $PS/DS 2^n$

gdzie:

n- liczba czynników wejściowych,

k- krotność połowienia planu kompletnego $PS/DK 2^n$, z którego utworzono dany plan selekcyjny.

W planie dwupoziomowym selekcyjnym współczynniki regresji stanowią łączną ocenę wpływu danego czynnika oraz wpływu pozostałych czynników, ujętych kontrastem określającym przyjętym dla tego planu. W badaniach, w których interakcja czynników nie występuje lub jest pomijalnie mała, współczynniki równania regresji są wyznaczane dokładnie i nie ujmuje jej wpływu. Wpływ interakcji wyższych rzędów nie jest na ogół istotny i może być pomijalny, dlatego przy tworzeniu planów sekwencyjnych zalecane jest przyjmowanie kontrastów określających jak najwyższego rzędu. W badaniach, w których skutków interakcji nie można pominąć lub co do których nie ma pewności, że brak jest interakcji, należy unikać stosowania planów sekwencyjnych, a raczej stosować plany kompletne.

9.2.2. Plan statystyczny trójpoziomowy kompletny

W planach trójpoziomowych czynniki wejściowe (w liczbie k) przybierają wartości na trzech poziomach zmienności, umożliwiają one uzyskanie modelu matematycznego badanego procesu w postaci wielomianu drugiego stopnia. Model kwadratowy stosuje się do opisu obszaru zawierającego ekstremum badanej funkcji (punkt stacjonarny badanego procesu). W planach trójpoziomowych dokonuje się kodowania czynników zmiennych, budowy macierzy planowania i matematycznej obróbki wyników badań w sposób analogiczny, jak w planach dwupoziomowych z tą różnicą, że czynniki wejściowe występują na trzech poziomach:

- wyższym – oznaczanym +1,
- średnim (podstawowym, zerowym) – oznaczanym 0,
- niższym – oznaczanym - 1.

W planach trójpoziomowych kompletnych podobnie jak w innych planach tego typu, w macierzach planowania i opisie często pomija się jedynek. Plany trójpoziomowe oznaczają się symbolem $PS/DK 3^n$ (statystyczne, zdeterminowane, kompletne o trzech poziomach zmienności i n czynnikach wejściowych), a całkowita liczba doświadczeń (N) równa liczbie

wszystkich możliwych kombinacji czynników wejściowych na trzech poziomach zmienności wynosi 3^n .

9.3. Plan badań pracy

Plan badań eksperymentalnych sformułowano za pomocą programu Experiment Planner 1.01 na poziomie istotności równym $\alpha=0,05$.

Plan badań eksperymentalnych podzielono na dwie części. Pierwsza część dotyczyła badania wpływu parametrów technologicznych procesu wytłaczania na właściwości wytrzymałościowe i udarowości materiału oraz parametry struktury geometrycznej oraz chropowatości powierzchni. Część druga dotyczyła badania wpływu warunków eksploatacji oraz czasu ekspozycji na właściwości użytkowe materiału. W celu identyfikacji (opracowania funkcji regresji) opracowano dla części pierwszej trzypoziomowy plan eksperymentu gdzie czynniki badane to:

- szerokość szczeliny strefy tarczowej (s),
- prędkość obrotowa ślimaka (n),
- czynnik wynikowy (badany parametr).

Dla opracowanego planu eksperymentu dotyczącego wpływu parametrów technologicznych procesu wytłaczania na właściwości materiału macierz planu eksperymentu przedstawiono poniżej w tab. 5. Kodowana macierz eksperymentu została przedstawiona w tab. 6.

Tabela 5. Niekodowana macierz planu eksperymentu dla badania wpływu parametrów technologicznych procesu wytłaczania na właściwości wytrzymałościowe wytworzonego materiału

Niekodowana macierz I części eksperymentu		
	s [mm]	n [obr/min]
Numer próbki	A	B
1	0,5	5,0
2	1,0	5,0
3	3,0	5,0
4	0,5	20,0
5	1,0	20,0
6	3,0	20,0
7	0,5	35,0
8	1,0	35,0
9	3,0	35,0

Tabela 6. Kodowana macierz planu eksperymentu dla badania wpływu parametrów technologicznych procesu wyłaczania na właściwości wytrzymałościowe wytworzonego materiału

Kodowana macierz I części eksperymentu		
	s [mm]	n [obr/min]
Numer próbki	A	B
1	-	-
2	0	-
3	+	-
4	-	0
5	0	0
6	+	0
7	-	+
8	0	+
9	+	+

Druga część planu badań dotyczyła badania wpływu warunków eksploatacji oraz czasu ekspozycji na właściwości użytkowe wyrobu i opracowania modelu matematycznego procesu degradacji różnych tworzyw. Dla tak opracowanego planu eksperymentu niekodowaną macierz planu eksperymentu przedstawiono poniżej w tab. 7. W tab. 8. Przedstawiono kodowaną macierz planu eksperymentu.

Tabela 7. Niekodowana macierz planu eksperymentu dla badania wpływu parametrów procesu wyłaczania i warunków na degradację materiału dla jednego okresu czasowego (w tym przypadku dla próbek przed rozpoczęciem procesu degradacji)

Niekodowana macierz II części eksperymentu				
	s [mm]	n [obr/min]	NaCl [%]	t [miesiąc]
Numer próbki	A	B	C	D
1	0,5	5,0	7	0
2	1,0	5,0	7	0
3	3,0	5,0	7	0
4	0,5	20,0	7	0
5	1,0	20,0	7	0
6	3,0	20,0	7	0
7	0,5	35,0	7	0
8	1,0	35,0	7	0
9	3,0	35,0	7	0
10	0,5	5,0	21	0

cd. tabeli nr 7

11	1,0	5,0	21	0
12	3,0	5,0	21	0
13	0,5	20,0	21	0
14	1,0	20,0	21	0
15	3,0	20,0	21	0
16	0,5	35,0	21	0
17	1,0	35,0	21	0
18	3,0	35,0	21	0
19	0,5	5,0	35	0
20	1,0	5,0	35	0
21	3,0	5,0	35	0
22	0,5	20,0	35	0
23	1,0	20,0	35	0
24	3,0	20,0	35	0
25	0,5	35,0	35	0
26	1,0	35,0	35	0
27	3,0	35,0	35	0

Tabela 8. Kodowana macierz planu eksperymentu dla badania wpływu parametrów procesu wyłaczania i warunków na degradację materiału dla jednego okresu czasowego (w tym przypadku dla próbek przed rozpoczęciem procesu degradacji)

Kodowana macierz II części eksperymentu				
	s [mm]	n [obr/min]	NaCl [‰]	t [miesiąc]
Numer próbki	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	0	-	-	-
3	+	-	-	-
4	-	0	-	-
5	0	0	-	-
6	+	0	-	-
7	-	+	-	-
8	0	+	-	-
9	+	+	-	-
10	-	-	0	-
11	0	-	0	-
12	+	-	0	-
13	-	0	0	-
14	0	0	0	-

cd. tabeli nr 8

15	+	0	0	-
16	-	+	0	-
17	0	+	0	-
18	+	+	0	-
19	-	-	+	-
20	0	-	+	-
21	+	-	+	-
22	-	0	+	-
23	0	0	+	-
24	+	0	+	-
25	-	+	+	-
26	0	+	+	-
27	+	+	+	-

9.4. Elementy optymalizacji wyników badań pracy

Zdefiniowanie potrzeb i funkcjonalności nowych przedmiotów jest początkiem projektowania nowych technicznych produktów. Określenie funkcji ogólnej i funkcji składowych jest podstawą realizacji nowych wytworów technicznych. Opracowanie konstrukcji wymaga określenia zewnętrznych oddziaływań takich jak: siły, ciśnienie, napięcie, czynniki biologiczne. Bardzo ważnym aspektem są analizy konstrukcyjne, wytrzymałościowe, technologie wytwarzania materiałów oraz części urządzeń. Oprócz kształtowania walorów technicznych i użytkowych należy zwrócić uwagę na bezpieczeństwo w dużym stopniu uzależnione od właściwości materiałów zastosowanych w procesie tworzenia konstrukcji. Struktura, technologia tworzenia, kształty elementów, określony materiał i oddziaływania zewnętrzne mają decydujący wpływ na wytrzymałość materiałów, wynikającą z funkcji wewnętrznej budowy. Materiały o niejednorodnej strukturze wewnętrznej takie jak kompozyty stanowiące połączenie składników o różnych właściwościach fizykochemicznych charakteryzują się odmiennymi właściwościami od właściwości tworzących je składników. Taki materiał pozwala na kreowanie właściwości mechanicznych czyli możliwość zaprojektowania materiału o konkretnych właściwościach do zdefiniowanych potrzeb [184]. W procesach technologicznych sprowadza się to do określenia warunków realizacji badanego procesu technologicznego zapewniających najlepszą wydajność, najlepszą jakość lub najmniejszy koszt wytwarzania w zapewnieniu wymagań

jakościowych i wydajności. Optymalizacja jest procesem mającym na celu wyznaczenie najlepszego rozwiązania problemu ze względu na przyjęte kryteria [185].

W zagadnieniach technologicznych stosuje się różne metody optymalizacji [186, 187]:

- Metody gradientowe (Boxa-Wilsona): stosuje się w nich poprawianie iteracyjne na podstawie stanu procesu badanego. Są stosowane gdy nie znamy modelu matematycznego badanego obszaru. W przypadku tej metody wynik zależny jest od miejsca startu. Charakterystyczną wadą jest brak pewności, że znalezione optimum nie jest optimum lokalnym, dlatego w tym przypadku należy optymalizację powtarzać z różnych punktów startowych.
- Analityczne metody badania ekstremum funkcji celu. Są stosowane gdy obszar adekwatny jest opisywalny funkcją mającą ekstremum. Metoda ta nie jest efektywna gdy funkcje opisujące obszar są złożone, nieciągłe, mają wiele ekstremów lokalnych a badane procesy wiele ograniczeń fizycznych.
- Metody iteracyjnego poszukiwania obszaru adekwatnego. Zwykle stosowane dla procesów których model matematyczny jest znany. Polegają na przeszukiwaniu całego obszaru badanego z odpowiednim próbkowaniem poszczególnych czynników wejściowych.

Do optymalizacji obszarów o większych przestrzeniach z dużą ilością ekstremów lokalnych stosuje się [185, 188-189]:

- Metody losowe. Stosuje się w nich losowy wybór i badanie wielu wariantów aby znaleźć rozwiązanie optymalne lub bliskie optymalnemu.
- Wyspecjalizowane metody sztucznej inteligencji – algorytmy genetyczne. Poszukuje się obszar adekwatny w sposób podobny do występującego w naturze czyli stosując prawa doboru naturalnego, dziedziczenia, ewolucji i mutacji.

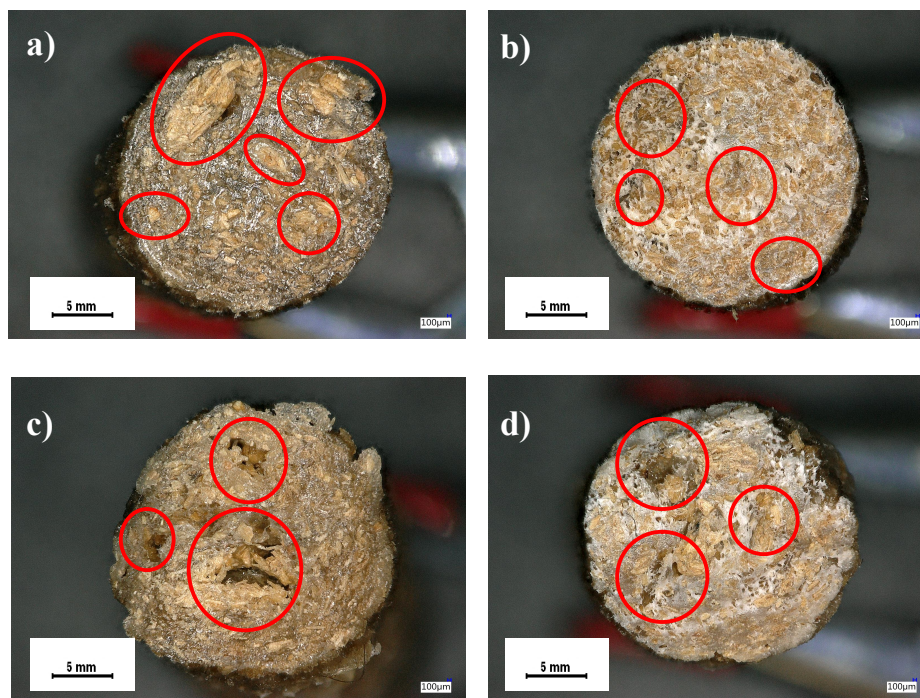
Optymalizacja procesu wytłaczania to złożone zagadnienie ze względu na dużą ilość kryteriów i ze względu na liczbę danych procesowych (geometrycznych, materiałowych, technologicznych). Celem jest tworzenie przestrzeni wielowymiarowej parametrów wyjściowych procesu na podstawie parametrów wejściowych oraz poszukiwaniu w tej przestrzeni wartości ekstremalnych. W przypadku procesu wytłaczania znaczenie mają metody optymalizacji oparte na algorytmach genetycznych [190]. Metody takie zastosowane

zostały do optymalizacji procesy wyłaczania jednoślimakowego bez dozowania, wyłaczania dwuślimakowego współbieżnego i wyłaczania jednoślimakowego z dozowaniem [191-194]. Zwiększanie skali według określonych kryteriów jest istotną metodą projektowania procesów fizycznych. Odbywa się to poprzez przenoszenie wyników badań z urządzeń laboratoryjnych do przemysłowych. Zastosowanie modeli komputerowych umożliwia zwiększenie skali na podstawie charakterystyki całego procesu wyłaczania. Początkowo zwiększanie skali procesów wyłaczania realizowano według kryteriów jednoparametrowych, lecz charakteryzowały one tylko wybrane cechy procesu. Należy stosować takie techniki optymalizacji aby prowadziły do minimalizacji rozbieżności między parametrami procesów skalowanych. Za podstawę zwiększania skali procesów przetwórczych uznać należy rozwiązania modelowe i optymalizacyjne [190]. Wzrasta potrzeba racjonalnych zagadnień projektowych zgodnych z zasadami zrównoważonego rozwoju i dążących do obniżania negatywnego wpływu na środowisko przy otrzymywaniu materiałów specjalistycznych i o określonym przeznaczeniu. Takie podejście może być wykorzystywane przy próbach operacji jednostkowych i procesów otrzymywania produktów z nowych źródeł odnawialnych w postaci np. odpadów poprodukcyjnych przemysłu rolniczego, jak i wielkogabarytowych i przemysłowych instalacjach produkcji różnorodnych materiałów [195-197].

10. Zestawienie i analiza wyników badań dotyczących wpływu parametrów wytłaczania materiału na właściwości WPC

10.1. Struktura WPC

Do badań strukturalnych polegających na analizie przekrojów próbek obejmujących jednorodność, dyspersję oraz obecność aglomeratów a także pęcherzy powietrznych przygotowano przekroje poprzeczne wytłoczonych kompozytowych prętów. Pod uwagę wzięto próbki kompozytu WPC1 i WPC2 wytłoczone przy nastawie małej i dużej szerokości szczeliny strefy tarczowej oraz przy małej i dużej prędkości obrotowej ślimaka, a więc odpowiednio przy dużych i małych naprężeniach ścinających w strefie tarczowej. Rys. 37. przedstawia przekroje próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczone przy średnich obciążeniach ścinających czyli przy niższych wartościach szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 1,0 mm) i przy małej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min). Kolorem czerwonym zaznaczono fragmenty większych aglomeratów drzewnych. Próbki wytłoczone przy małej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) i wysokiej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min) czyli przy dużych obciążeniach ścinających. Intensywnych i krótkotrwałych oddziaływaniach ścinająco-mieszających.

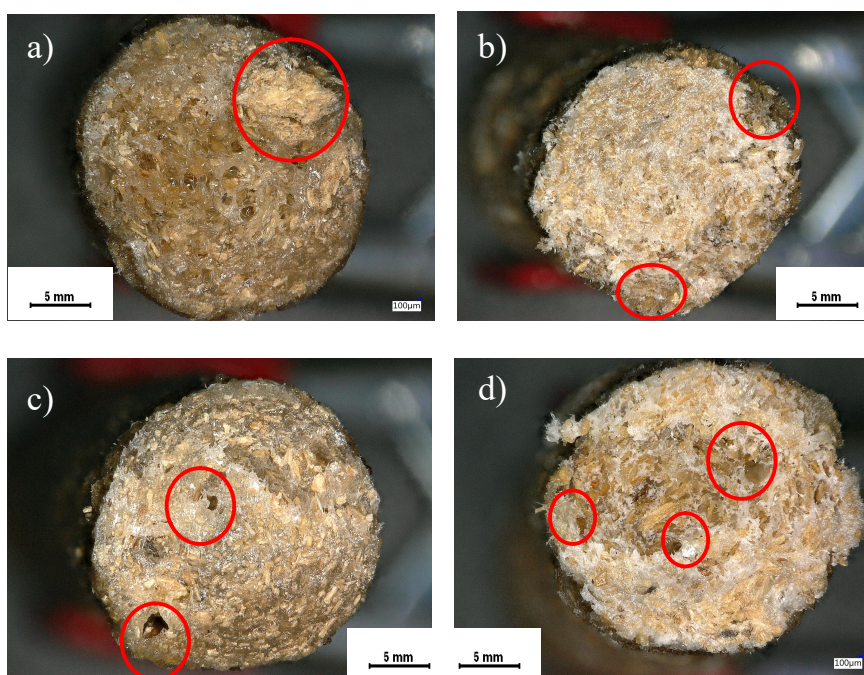


Rys. 37. Przekroje próbek: a) WPC1/0,5/5 b) WPC2/0,5/5 c) WPC1/0,5/35 d) WPC2/0,5/35

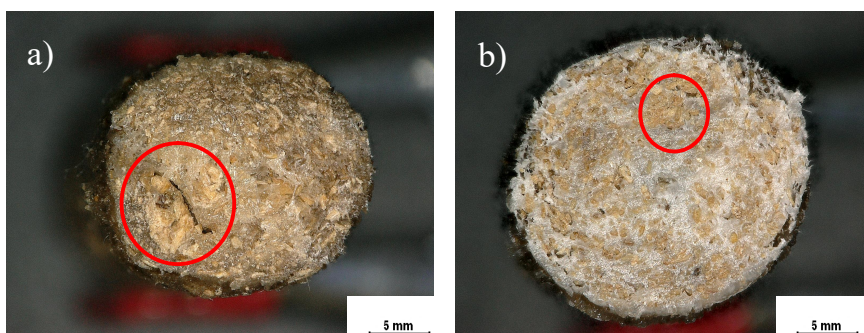
Rys. 37. a) przedstawia przekrój próbki WPC1/0,5/5 z widocznymi licznymi aglomeratami cząstek drewna, co potwierdza, że warunki panujące w strefie tarczowej przy nastawieniu szerokości szczeliny 0,5 mm i najmniejszej wartości prędkości obrotowej ślimaka nie umożliwiają równomiernej dyspersji cząstek drewna w kompozycie i wskutek tego pozostają ich aglomeraty, co jest widoczne na przekrojach. Potwierdza to wyniki analiz wcześniejszych badań, że wytłaczanie z niską prędkością obrotową ślimaka nie prowadzi do dobrego wymieszania składników kompozytów [29].

Analiza obrazu próbki kompozytu WPC2/0,5/5 z dodatkiem PLA widocznej na rys. 37. b) pozwala zauważyć białe obszary o dużej zawartości PLA i mniejszą ilość aglomeratów drzewnych w porównaniu z próbką materiału bez dodatku PLA. Analiza przekrojów próbek wytłoczonych przy najmniejszej szerokości szczeliny (0,5 mm) i największej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min) czyli rys. 37 c) i d) wskazują, że takie ustawienie parametrów powoduje lepsze rozprowadzanie – dyspersję cząstek drewna w masie tworzywa za co odpowiadają warunki wytłaczania (między innymi duże naprężenia ścinające w tworzywie) przy najmniejszej wartości szczeliny strefy tarczowej. Jednak brak dobrej mieszalności LDPE, PLA i włóknistych cząstek drewna może powodować powstawanie pęcherzy gazowych i drobnych szczelin. Warunki powstające podczas procesu wytłaczania powodują w tym przypadku powstanie drobnych aglomeratów włókien drzewnych wraz pęcherzykami gazu szczególnie w środkowej części wytłoczyny. Oddziaływania ścinająco-mieszające panujące w strefie tarczy są w tym przypadku intensywne i krótkotrwałe. W przypadku próbki WPC2/0.5/35 (rys. 37. d) widoczne są drobne aglomeraty wiórów drzewnych zgromadzone w środkowej części wytłoczyny. Podobny wpływ włókien drzewnych oraz ich rozmiarów i rozmieszczenia na strukturę kompozytów polimerowo-drzewnych opisywane były w literaturze [198, 199]. Analizując zdjęcia przekrojów próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i małej prędkości obrotowej ślimaka (małych naprężeń ścinających) stwierdzono, że w przypadku takiego zestawienia parametrów tworzą się niewielkie aglomeraty włókien drzewnych wraz z nielicznymi pęcherzami gazów, co widoczne jest na rys. 38 a) i b). Lepsze wymieszanie składników uzyskuje się przy dużej szerokości szczeliny strefy czołowej i dużej prędkości obrotowej ślimaka rys. 38 c) i d). Większa szerokość szczeliny powoduje dłuższe przebywanie materiału w strefie tarczowej natomiast duża prędkość obrotowa ślimaka powoduje większą intensywność ścinania kompozytu. Zwiększenie prędkości obrotowej powoduje wzrost naprężeń i intensywniejsze mieszanie w strefie tarczowej, co wraz z dłuższym czasem przebywania w strefie tarczowej prowadzi do lepszego ujednorodnienia. Duża prędkość obrotowa ślimaka

wywołuje silne naprężenia styczne podczas przepływu przez strefę tarczową i sprzyja dokładniejszemu wymieszaniu składników mieszanki. Mniejszą ilość aglomeratów można zaobserwować porównując zdjęcie próbek przedstawionych na rys. 38 a) i c) kompozytu WPC1 oraz na rys. 38 b) i d) w przypadku kompozytu WPC2. Na rys. 39 a) i b) przedstawiono próbki kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczone w warunkach średniego obciążenia mechanicznego.



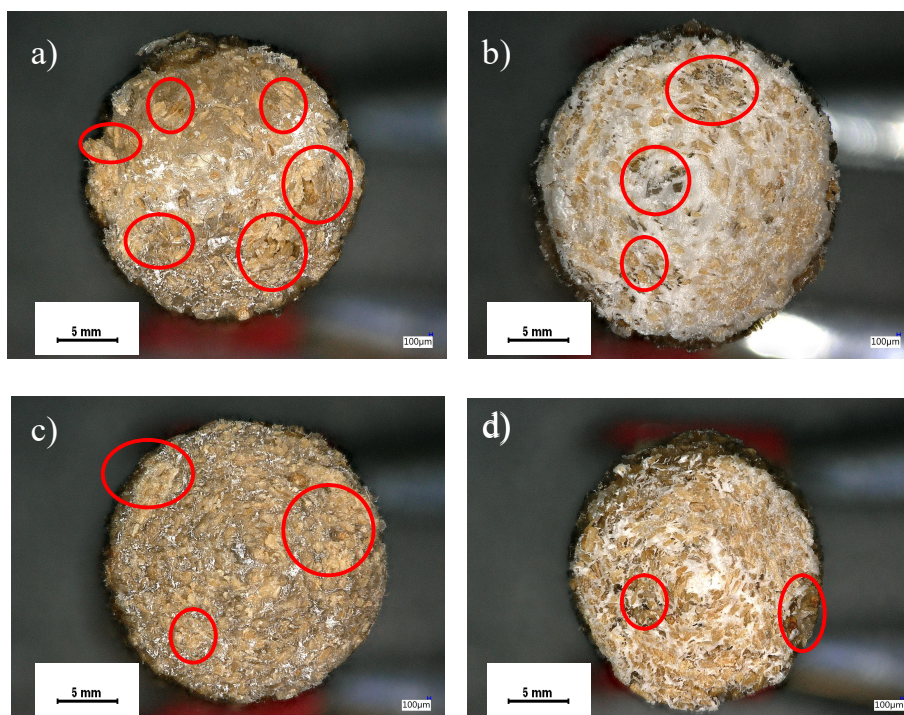
Rys. 38. Przekroje próbek: a) WPC1/3/5 b) WPC2/3/5 c) WPC1/3/35 d) WPC2/3/35, powiększenie 1,25



Rys. 39. Przekroje próbek : a) WPC1/1/20 b) WPC2/1/20 wytłoczonych w warunkach średniego obciążenia mechanicznego

Analiza zdjęć próbek wytłoczonych w warunkach średniego obciążenia mechanicznego pozwoliła zaobserwować, że na przekroju próbki widać niewielkie dość równomierne

rozłożone aglomeraty cząstek włóknistych drewna. Większa prędkość obrotowa ślimaka (20 obr/min) powoduje dość równomierne rozłożenie materiału w strukturze kompozytu. Na rys. 40. przedstawiono zdjęcia mikroskopowe próbek kompozytów wytłoczone przy użyciu wyciarkarki klasycznej T-32 przy niższej i wyższej prędkości obrotowej ślimaka.



Rys. 40. Przekroje próbek: a) WPC1/70 b) WPC2/70 c) WPC1/140 d) WPC2/140

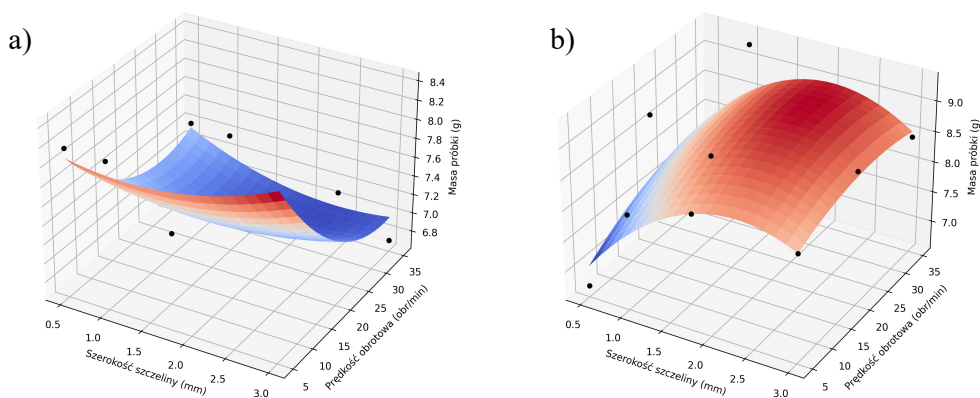
Analiza obrazów przekrojów próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarkarki T-32 pozwala stwierdzić, że większa ilość aglomeratów wiórów drzewnych powstaje przy niższej prędkości obrotowej ślimaka (70,0 obr/min) w porównaniu z przekrojami próbek wytłoczonych przy wyższej prędkości obrotowej ślimaka (140,0 obr/min). Ilość aglomeratów próbki zarówno kompozytu WPC1 rys. 40 c) jak i WPC2 widocznego na rys. 40 d) jest mniejsza i są one bardziej równomiernie rozłożone. W przypadku kompozytu WPC2 w środkowej części przekroju próbki widać większą koncentrację PLA i dość równomierne rozmieszczenie frakcji drzewnej dookoła.

10.2. Wyniki badania wpływu parametrów wytłaczania na gęstość (masę WPC)

Ze względu na porowatość próbek nie badano gęstości zamiast tego wyznaczono masę próbek. Zależność masy próbek kompozytów WPC1 od szerokości strefy tarczowej oraz prędkości obrotowej ślimaka przedstawia rys. 41. Przyjmuje się, że kompozyt wytworzony metodą dającą korzystną orientację molekularną (taką jak wytłaczanie) powoduje powstanie

wolnej objętości różniącej się od polimeru zorientowanego bezładnie. Wolna objętość jest czynnikiem, który może wpływać na prędkość wnikania wody w głąb materiału. Jest to jedna z cech matrycy polimerowej wynikająca z wolnych przestrzeni powstających między splątanymi łańcuchami polimerowymi. Wolne przestrzenie w skali molekularnej można uznać za porowatość o charakterze dynamicznym, której wielkość i objętość szczeliny (poru) zależy od translacji otaczających łańcuchów polimerowych. Każda zmiana położenia łańcucha może otwierać i zamykać pory oraz kanały między porami [200].

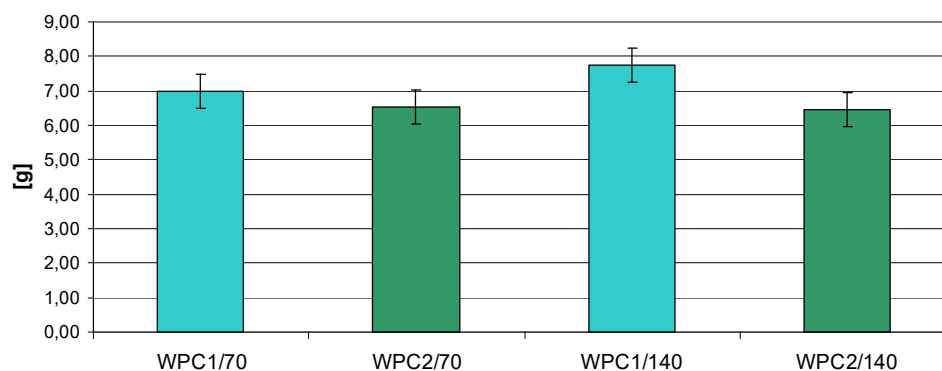
Masa próbek kompozytu WPC1 była najwyższa w przypadku materiału wytłoczonego przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższą masą charakteryzowały się próbki kompozytu WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej 35,0 obr/min.



Rys. 41. Zależność masy próbek kompozytów: a) WPC1 i b) WPC2 od szerokości strefy tarczowej oraz prędkości obrotowej ślimaka

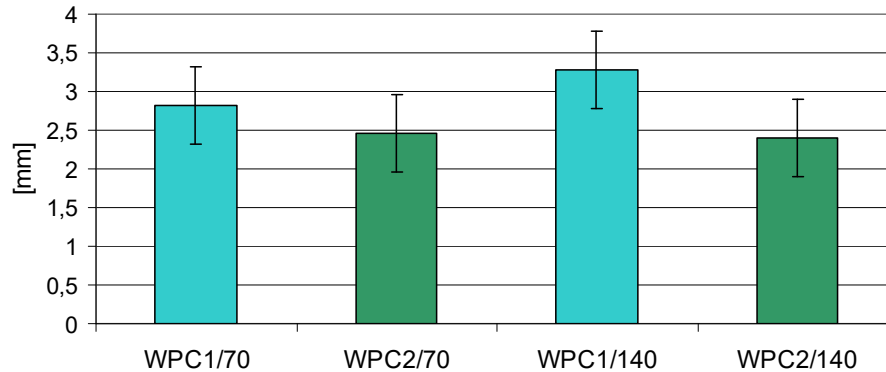
Masa próbek kompozytu WPC2 była najwyższa w przypadku materiału wytłoczonego przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. czyli przy dużych obciążeniach ścinających. W tym przypadku warunki panujące w strefie tarczowej powodowały intensywne i krótkotrwałe oddziaływania ścinająco-mieszające. Materiał taki był lepiej wymieszany i zhomogenizowany, pozbawiony przestrzeni powietrznych co skutkowało większą masą kompozytu. Najniższą masą charakteryzowały się próbki kompozytu WPC2 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej 5,0 obr/min. Przyczyną tego mogło być występowanie aglomeratów drewna i pęcherzy gazowych, co potwierdzają analizy zdjęć mikroskopowych przekrojów próbek wytłoczonych przy takich nastawach parametrów. Analiza wyników pomiaru masy kompozytów WPC1 i WPC2 wskazała, że większą masą a zatem i gęstością charakteryzują się próbki, których materiał podczas procesu wytłaczania

dłużej przebywał w strefie tarczowej i tym samym był mniej narażony na powstanie aglomeratów i pęcherzy powietrznych, tworzących wolną przestrzeń. W przypadku kompozytu WPC1 wyższą masą charakteryzowały się próbki wytłoczone przy niskiej prędkości obrotowej ślimaka. Dla próbek kompozytu WPC2 zauważono, że wytłoczenie materiału przy średniej szerokości szczeliny strefy tarczowej oraz całym badanym zakresie prędkości obrotowej ślimaka skutkuje większą masą materiału. Im większa prędkość obrotowa tym wyższa masa oraz gęstość próbek. Na podstawie kształtu analizowanych wykresów można stwierdzić, że na masę próbek (i ich gęstość) większy wpływ w przypadku kompozytu WPC1 ma prędkość obrotowa ślimaka, dla WPC2 większy wpływ ma szerokość szczeliny strefy tarczowej, co prawdopodobnie ma związek z niemieszalnością LDPE i PLA. Średnie wartości masy próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej przedstawiono na rys. 42.



Rys. 42. Masa próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej T-32 przy dwóch wartościach prędkości obrotowej ślimaka: 70,0 i 140,0 obr/min

Na podstawie wyników oznaczeń zauważono, że próbki kompozytu WPC1 charakteryzowały się większą masą od wykonanych z WPC2. Gęstość właściwa LDPE wynosi około 0,915-0,935 g/cm³ a PLA 1,2-1,4 g/cm³. Różnica masy między WPC1 a WPC2 wytłoczonymi przy prędkości 70 obr/min wyniosła 6% a dla WPC1 i WPC2 wytłoczonymi przy prędkości 140,0 obr/min wyniosła 17%. Podobnie kształtował się rozkład wartości w przypadku wartości określającej grubość próbek, który przedstawiono na rys. 43. Zależność ta może wynikać z lepkości kompozytu.



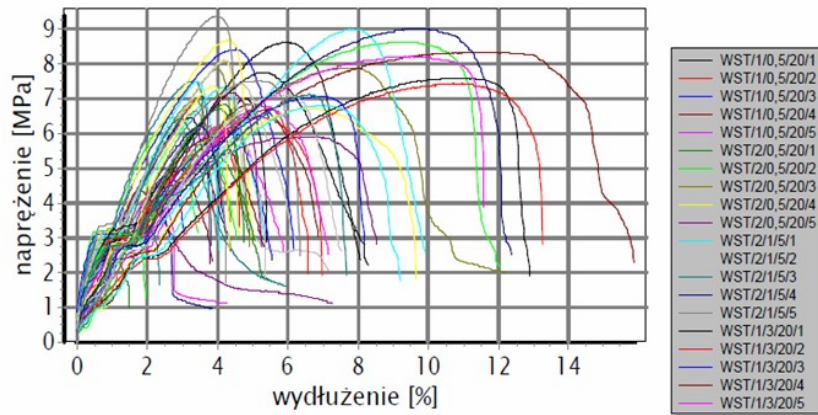
Rys. 43. Grubość próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej T-32 przy dwóch wartościach prędkości obrotowej ślimaka: 70,0 i 140,0 obr/min

Różnica między wartościami określającymi grubość próbek WPC1 a WPC2 wytłoczonymi przy prędkości 70,0 obr/min wyniosła 11% a dla WPC1 i WPC2 wytłoczonymi przy prędkości 140,0 obr/min wyniosła 25%.

10.3. Właściwości wytrzymałościowe przy statycznym rozciąganiu i wydłużenie przy zerwaniu

Wytrzymałość jest podstawowym parametrem oceny materiałów inżynierskich w związku z tym została wzięta pod uwagę do oceny wpływu parametrów wytłaczania na właściwości WPC. Przeprowadzono badania właściwości mechanicznych oznaczonych przy próbie rozciągania. Dotychczasowe publikacje naukowe wskazują, że struktura kompozytu, zawartość oraz orientacja ułożenia włókien może mieć wpływ na różnice w wytrzymałości na rozciąganie [201].

Analizy objęły wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa] oraz wydłużenie przy zerwaniu A [%]. Graficzne przedstawienie przebiegu rozciągania wybranych przedstawiono na rys. 44.

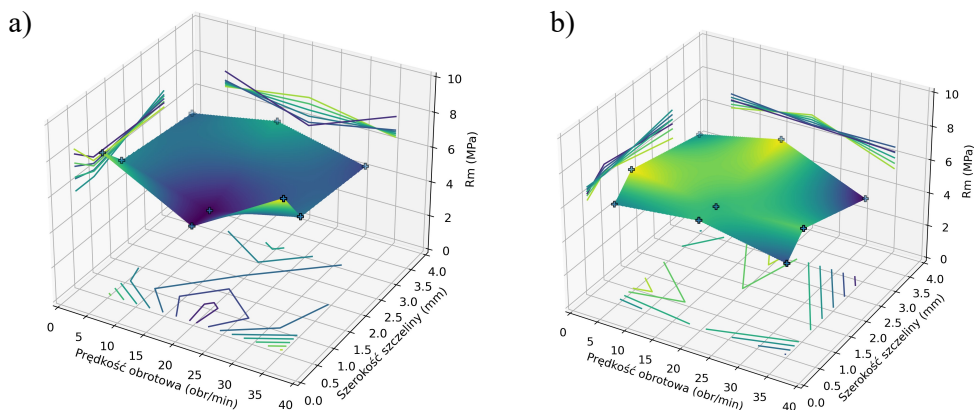


Rys. 44. Wykresy przykładowych krzywych rozciągania próbek wytłoczonych przy różnych parametrach wytłaczania

Próbki wytłoczone przy użyciu wytłaczarki ślimakowo-tarczowej charakteryzują się wartością maksymalnego naprężenia około 9,0 MPa. Kształt krzywych sugeruje, że próbki wykazują granicę plastyczności i przechodzą ze stanu sprężystego do elastyczno-plastycznego od wartości około 3,0 MPa. Większość próbek zerwała się przy wydłużeniu wynoszącym od 2% do 8%. W przypadku próbki WPC1/3/20 przy zerwaniu wyniosło powyżej 14%. Wartości wytrzymałości na rozciąganie (R_m) próbek były najwyższe dla próbek kompozytu WPC1 wytłoczonego przy najniższej wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) i wyższych wartościach prędkości obrotowej ślimaka (20,0 i 35,0 obr/min), czyli przy średnich naprężeniach ścinających. Najwyższe wartości R_m dla próbek kompozytu WPC2 były dla najwyższych badanych wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) i wyższych wartości obrotowych ślimaka (20,0 i 35,0 obr/min). Średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie (R_m) badanych próbek zestawiono w Załączniku 1 w tab. 1.1. Wyższą wytrzymałość wykazują próbki wytłoczone przy małych wartościach szczeliny strefy tarczowej w zakresie małej i dużej prędkości obrotowej ślimaka. Dla średnich prędkości wytrzymałość jest niższa. W zakresie dużej szerokości szczeliny strefy tarczowej sytuacja jest odwrotna. Dla prędkości najniższych oraz wysokich wytrzymałość jest niższa niż dla średniej szerokości strefy tarczowej. Wyjaśnieniem tego efektu jest ujednorodnienie wytłoczyny. Przy mniejszych szerokościach szczeliny strefy tarczowej uzyskuje się kompozyt o lepszym ujednorodnieniu. Przy dużej szerokości szczeliny naprężenia występujące w stopionym tworzywie podczas przebywania w przestrzeni tarczowej są mniejsze i w efekcie uzyskujemy niższy stopień ujednorodnienia. W prowadzonych uprzednio badaniach [17] stwierdzono, że wytłaczanie Ś-T ze średnią szerokością szczeliny strefy tarczowej (około 1,0

mm) pozwala uzyskać wytłoczną o właściwościach zbliżonych do uzyskiwanej w wylączarce klasycznej T-32. Analizowne wyniki potwierdzają ten efekt.

Wpływ parametrów wylączania na wartość wytrzymałości na rozciąganie (R_m) WPC1 i WPC2 przedstawia rys. 45. Najmniejszą wartością R_m kompozytu WPC1 charakteryzowały się próbki wytłoczone przy prędkości obrotowej ślimaka (20,0 obr/min) i najmniejszej wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm).



Rys. 45. Wytrzymałość na rozciąganie (R_m) próbek kompozytów: a) WPC1 i b) WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki ślimakowo-tarczowej

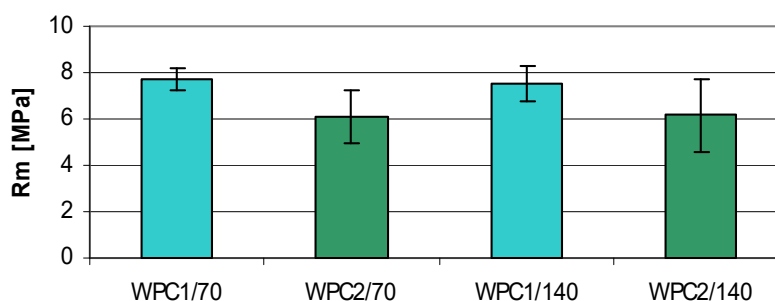
Równania regresji dla R_m :

$$\text{WPC1 } R_m = 9,489 - 3,323s - 0,1186n - 0,006049sn + 0,8814s^2 + 0,003321n^2$$

$$\text{WPC2 } R_m = 5,228 + 3,061s - 0,009592n + 0,004849sn - 0,8682s^2 - 0,001098n^2$$

W przypadku kompozytu WPC1 wyższą wytrzymałością na rozciąganie (R_m) charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 1,0 i 3,0 mm oraz prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min. Najniższe wartości R_m dla próbek kompozytów WPC2 zauważono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej 35,0 obr/min. Porównując wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie kompozytów WPC1 i WPC2 należy zauważyć, że wyższe wartości R_m osiągały próbki kompozytu WPC1. Wartości R_m próbek WPC1 osiągały około 8 MPa podczas gdy wyniki wytrzymałości na rozciąganie próbek kompozytu WPC2 nieco ponad 6 MPa, czyli o 25% mniej w porównaniu do WPC1. Graficznie wartości R_m próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej T-32 przedstawiono załączniku 1 w tab. 1.2 oraz na rys. 46. Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie (R_m) próbek wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej okazały się

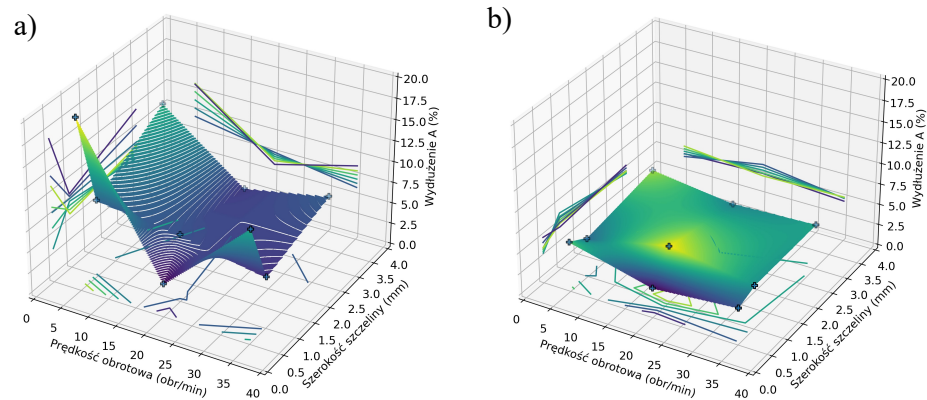
nieco niższe o 9% w porównaniu z wynikami pomiarów R_m próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki ślimakowo-tarczowej.



Rys. 46. Wytrzymałość na rozciąganie dla WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej T-32 przy dwóch prędkościach obrotowych ślimaka: 70 i 140 obr/min

Analiza wyników badań wskazuje, że wyższą wytrzymałością na rozciąganie (R_m) cechują się kompozyty WPC1 (bez PLA). Wartości R_m kompozytu WPC2 z dodatkiem PLA były niższe o około 20,0%. Dostępne publikacje naukowe pozwalają stwierdzić, że wraz ze wzrostem napelnacza w kompozycie ulegały pogorszeniu badane parametry. Mimo to czysty PLA (lub z dodatkiem napelnacza) może być zakwalifikowany do zastosowań niewymagających znacznego obciążenia mechanicznego. Znaczącą jego zaletą jest fakt, że zarówno PLA jak i napelnicze pochodzenia drzewnego pochodzą ze źródeł odnawialnych i nie są uciążliwe dla środowiska [202]. Wartości R_m dla WPC1 dla prędkości 70,0 i 140,0 obr/min były porównywalne podobnie (7,72 i 7,51 MPa) jak w przypadku WPC2 (6,10 i 6,15 MPa). Rozkład wartości R_m dla WPC1 i WPC2 był podobny w przypadku próbek wytłoczonych przy użyciu wylączarki Ś-T jak i klasycznej T-32. Wyższą wytrzymałość stwierdzono dla materiałów wytłoczonych przy wyższych wartościach prędkości obrotowej ślimaka. Podobnie również jak w przypadku próbek wytłoczonych wylączarką Ś-T wyższe wyniki pomiarów R_m były dla WPC1 w porównaniu z WPC2 również w przypadku wytłoczenia wylączarką klasyczną T-32. Wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu (A) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki ślimakowo-tarczowej przed rozpoczęciem badania procesu degradacji przedstawiono w Załączniku 1 w tab. 1.3. Zależność wydłużenia przy zerwaniu (A) od nastaw wylączarki ślimakowo-tarczowej kompozytu WPC1 i WPC2 przedstawiono na rys. 47. Najwyższe wartości wydłużenia przy zerwaniu (A) próbek kompozytów bez dodatku PLA (WPC1) stwierdzono przy szerokości szczeliny 0,5 mm i 3,0 mm oraz prędkości obrotowej 5,0 obr/min. Najniższymi wartościami wydłużenia przy

zerwaniu (*A*) charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 0,5 mm i średniej badanej prędkości obrotowej ślimaka (20,0 obr/min). W przypadku kompozytu WPC2 wyniki pomiarów wydłużenia przy zerwaniu (*A*) były najwyższe dla próbek wytłoczonych przy najniższej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i średniej wartości prędkości obrotowej ślimaka (20,0 obr/min). Wydłużenie przy zerwaniu było najniższe dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i najniższej badanej prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min.



Rys. 47. Wydłużenie przy zerwaniu (*A*) próbek kompozytów: a) WPC1 b) WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylaczkarki ślimakowo-tarczowej

Równania regresji dla *A*:

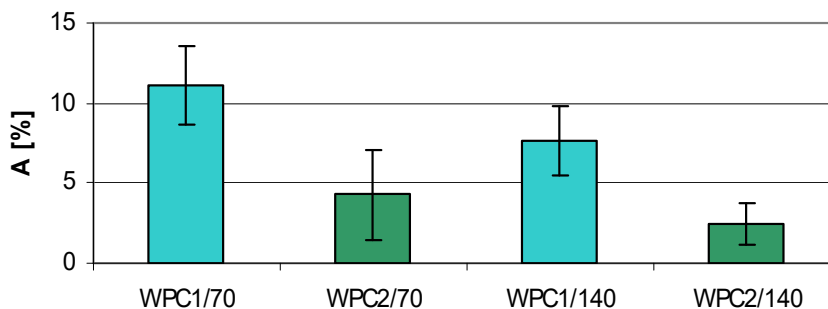
$$\text{WPC1 } A = 34,5 - 23,7s - 1,383n + 0,01626sn + 6,12s^2 + 0,03175n^2$$

$$\text{WPC2 } A = 5,161 + 2,212s - 0,1423n + 0,03216sn - 0,6325s^2 + 0,0009835n^2$$

Porównując wartości wydłużenia przy zerwaniu próbek kompozytu WPC1 i kompozytu WPC2 zauważono, że najwyższym wydłużeniem przy zerwaniu (19%) charakteryzowały się próbki kompozytu WPC1 (bez PLA) w porównaniu z próbkami kompozytu WPC2 z dodatkiem PLA, dla którego najwyższa wartość wydłużenia przy zerwaniu (*A*) wyniosła około 6%.

Wartości wydłużenia przy zerwaniu próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych wylaczkarką klasyczną były niższe w porównaniu z próbkami wytłoczonymi wylaczkarką ślimakowo-tarczową. Najwyższa wartość wydłużenia przy zerwaniu dla kompozytu WPC1 wytłoczonego przy użyciu wylaczkarki ślimakowo-tarczowej wyniosła nieco ponad 19% a dla tego samego materiału wytłoczonego wylaczkarką klasyczną wyniosła 11%. Wartości wydłużenia przy zerwaniu dla WPC2 wytłoczonych wylaczkarką ślimakowo-

tarczową wyniosły 6% a próbek kompozytu WPC2 wytłoczonych wytlaczarką klasyczną 4%. Wyniki wydłużenia przy zerwaniu dla próbek wytłoczonych wytlaczarką klasyczną przedstawiono w na rys. 48 oraz w Załączniku 1 w tab. 1.4



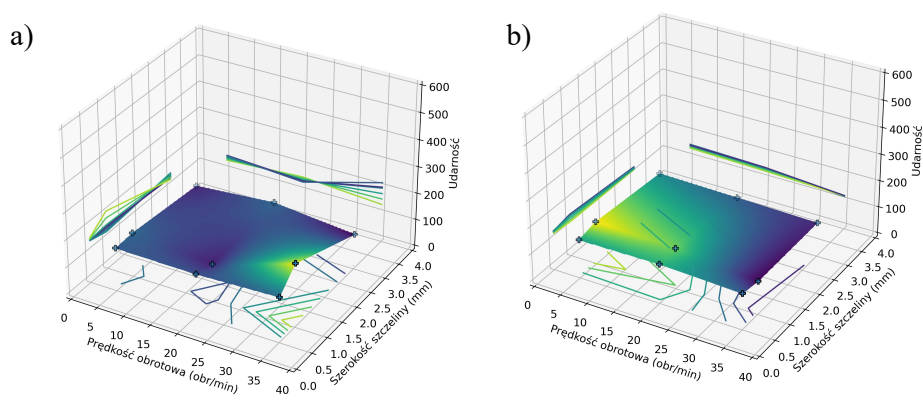
Rys. 48. Wydłużenie przy zerwaniu dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wytlaczarki klasycznej T-32 przy dwóch prędkościach obrotowych ślimaka: 70,0 i 140,0 obr/min

W przypadku próbek wytłoczonych przy użyciu wytlaczarki klasycznej wyższe wartości wydłużenia przy zerwaniu (*A*) były dla kompozytu bez dodatku PLA (WPC1) w porównaniu z kompozytem z dodatkiem biopolimeru (WPC2). Różnice między najniższą a najwyższą wartością wydłużenia przy zerwaniu (*A*) dla WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy określonych prędkościach obrotowych ślimaka wyniosły około 60%. Dla wytlaczarki klasycznej T-32 podobnie jak w przypadku wytlaczarki Ś-T wyższe wartości wydłużenia przy zerwaniu otrzymano w wyniku wytłaczania przy niższych wartościach prędkości obrotowej ślimaka.

10.4. Udarność

Wyniki badań udarności próbek kompozytów WPC1 i WPC2 przedstawiono w załączniku 1 w tab. 1.5 Analizując wyniki pomiarów udarności stwierdzono, że wyższe wartości udarności wystąpiły dla kompozytu WPC1 w porównaniu z udarnością próbek kompozytu WPC2. Wyniki pomiarów udarności próbek kompozytów WPC1 i WPC2 graficznie przedstawiono na rys. 49. Najwyższe wartości udarności dla próbek kompozytu WPC1 były dla szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższymi wartościami udarności charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej 35,0 obr/min. Najwyższe wartości udarności dla próbek kompozytu WPC2 były dla szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości

obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższymi wartościami udarności charakteryzowały się kompozyty wytłoczone przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej 35,0 obr/min.



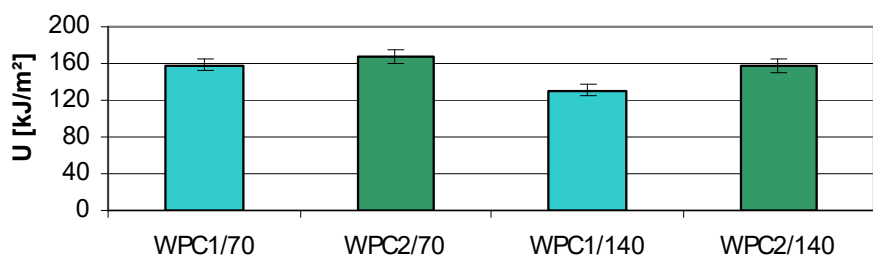
Rys. 49. Udarność próbek kompozytów: a) WPC1 b) WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyłaczarki ślimakowo-tarczowej

Równania regresji dla U:

$$\text{WPC1 } U = 50,25 + 191,6s - 1,825n - 0,5sn - 52,97s^2 + 0,09144n^2$$

$$\text{WPC2 } U = U = 141,3 + 10,01s - 0,3376n + 0,1011sn - 3,336s^2 - 0,01851n^2$$

Próbki kompozytu WPC1 charakteryzowały wyższe wartości udarności w porównaniu z próbkami WPC2. Udarność dla próbek kompozytów WPC1 osiągnęła wartość ponad 220 kJ/m² a w przypadku WPC2 była niemalże 50% mniejsza (wyniosła około 140 kJ/m²). Wpływ na to mogła mieć struktura kompozytu z dodatkiem PLA, który jest niemieszalny z LDPE oraz włóknistymi cząsteczkami drewna. Materiał taki był bardziej kruchy. Wartości udarności próbek wytłoczonych przy użyciu wyłaczarki klasycznej przedstawiono na rys. 50 oraz w Załączniku 1 w tab. 1.6. Najwyższą wartością udarności charakteryzowały się próbki kompozytów WPC2. Dla próbki WPC2/70 wartość wyniosła 167,76 kJ/m².



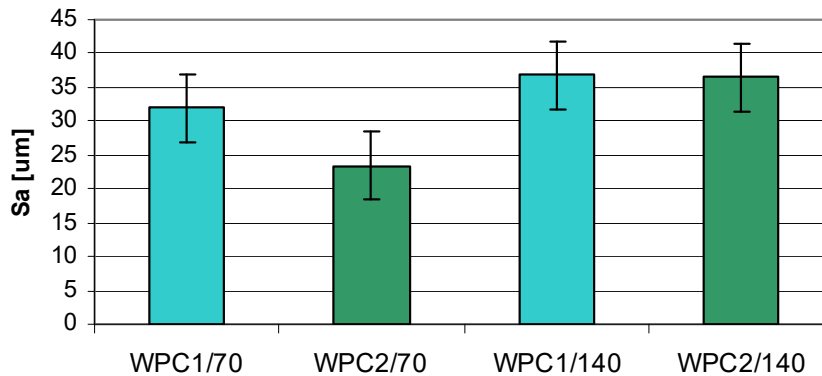
Rys. 50. Udarność dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyłaczarki klasycznej T-32 przy dwóch wartościach prędkości obrotowej ślimaka: 70 i 140 obr/min

W przypadku kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych za pomocą wylączarki klasycznej T-32 wyższymi wartościami udarności charakteryzowały się kompozyty z dodatkiem PLA (WPC2), zarówno w przypadku wytłoczenia przy niższej i wyższej badanej prędkości obrotowej ślimaka (70,0 i 140,0 obr/min). Różnice wyniosły około 6% dla prędkości 70,0 obr/min i około 18% dla prędkości 140,0 obr/min. W przypadku kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki S-T jak i wylączarki klasycznej T-32 wyższe wartości udarności stwierdzono dla średnich i niższych prędkości obrotowych ślimaka.

10.5. Właściwości powierzchni

10.5.1. Struktura geometryczna powierzchni

Parametry struktury geometrycznej powierzchni elementów mają bezpośredni związek z cechami eksploatacyjnymi wielu przedmiotów, w tym zwłaszcza elementów maszyn. Badanie i analiza powierzchni umożliwia określenie charakterystyki powierzchni pod kątem jej użyteczności w konkretnych przedmiotach użytkowych. Wyniki pomiarów średniego arytmetycznego odchylenia chropowatości powierzchni (Sa) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 przedstawiono na rys. 51. Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że wartość parametru Sa kompozytu WPC1 była najwyższa dla szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższą wartością parametru Sa charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Większy wpływ na wartość parametru Sa miała szerokość szczeliny strefy tarczowej. Dla próbek wytłoczonych przy niskich obciążeniach mechanicznych zaobserwowano na przekrojach poprzecznych większą ilość dużych aglomeratów w porównaniu z próbkami wytłoczonymi przy wyższej wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej, szczególnie przy wyższej wartości prędkości obrotowej ślimaka. Najwyższą wartość parametru Sa dla WPC2 stwierdzono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższa wartość parametru Sa była charakterystyczna dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min, czyli w przypadku łagodnych i długotrwałych oddziaływań mieszających panujących w strefie tarczowej wylączarki. Materiał poddany takim warunkom dłużej przebywał w strefie uplastycznijącej oraz był lepiej wymieszany, co potwierdzają zdjęcia przekrojów poprzecznych próbek kompozytów, co było widoczne na rys. 38 b).

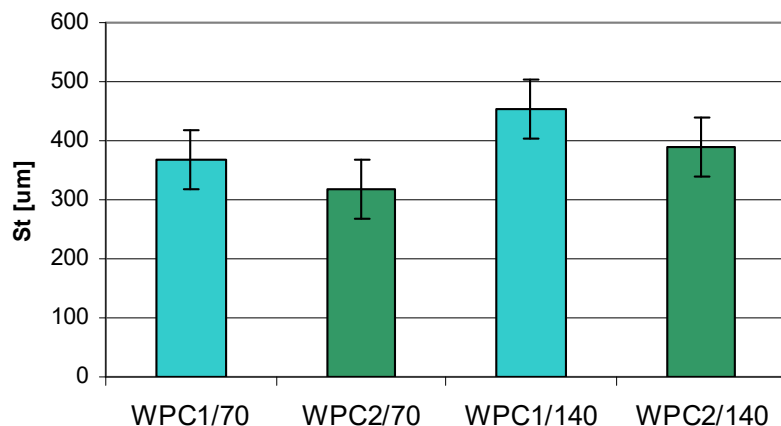


Rys. 51. Wartości parametru S_a dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej T-32 przy dwóch wartościach prędkości obrotowej ślimaka: 70,0 i 140,0 obr/min

Na podstawie wyników badań stwierdzono wyższe wartości parametru S_a dla próbek kompozytów WPC1 w porównaniu z WPC2. Wyższe różnice wynoszące około 27% zauważono pomiędzy WPC1 i WPC2 wytłoczonym przy niższej prędkości obrotowej ślimaka (70,0 obr/min) w porównaniu z WPC1 i WPC2 wytłoczonymi przy wyższej badanej prędkości obrotowej ślimaka (140,0 obr/min) dla których różnica wyniosła mniej niż 1%.

Najwyższą wartość parametru S_t dla próbki kompozytu WPC1 zaobserwowano dla szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Dla szerokości szczeliny 1,0 mm oraz prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min zauważono najniższe wartości S_t . Parametr S_t dla kompozytu WPC2 był najwyższy dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższą wartością parametru S_t charakteryzowały się próbki wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min, czyli w przypadku intensywnych i krótkotrwałych oddziaływań ścinająco-mieszających panujących w strefie tarczowej wylączarki. Materiał podcza takiego nastawu parametrów wytłaczania był intensywniej wymieszany i bardziej zhomogenizowany co mogło wpłynąć na niższą wartość parametru S_t .

Analizę wyników pomiarów parametru S_t dla WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej T-32 przedstawiono na rys. 52.

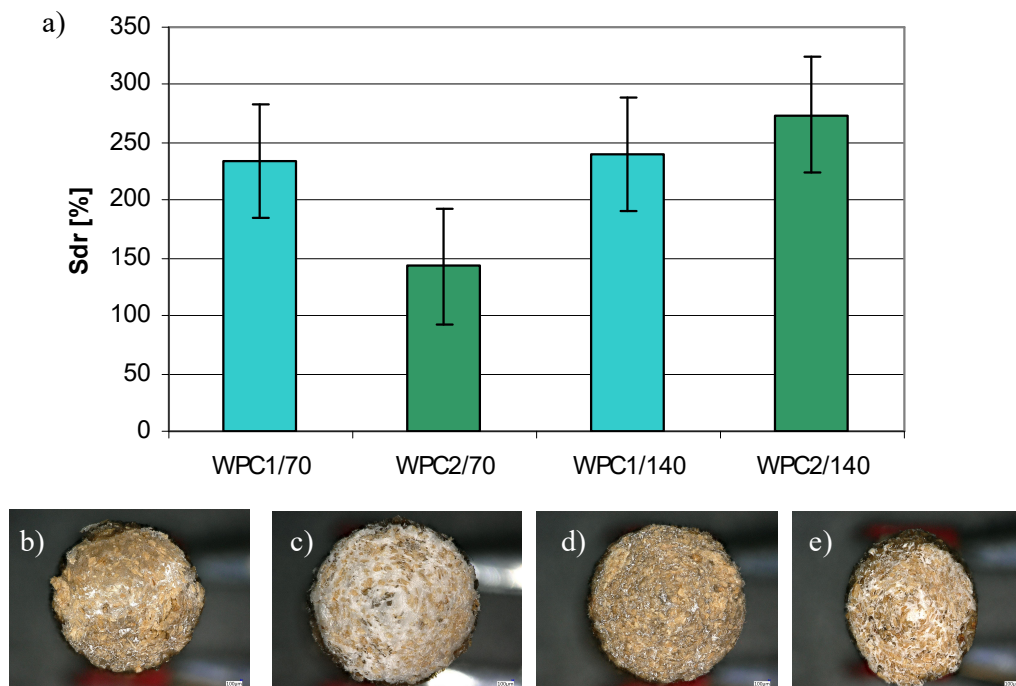


Rys. 52. Wyniki pomiarów parametru St dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyłóczarki klasycznej T-32 przy dwóch wartościach prędkości obrotowej ślimaka: 70,0 i 140,0 obr/min

Porównując wyniki badań pomiarów parametru St dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyłóczarki klasycznej T-32 stwierdzono, że wyższe wartości wystąpiły dla kompozytów bez dodatku PLA (WPC1). Natomiast porównując uzyskane wyniki badań pomiarów parametru St ze względu na prędkość wytłoczenia materiału, wyższe wartości były dla wyższych prędkości obrotowych ślimaka (140,0 obr/min). Różnica między wartościami St dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonymi przy prędkości 70,0 obr/min wyniosła 14% a dla prędkości 140,0 obr/min wyniosła 15%.

Wyniki badań parametru Sdr określającego rozwinięcie powierzchni dla kompozytu WPC1 stwierdzono najwyższe w przypadku wytłaczania materiału przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższą wartość parametru Sdr stwierdzono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Wartość rozwinięcia powierzchni Sdr dla kompozytu WPC2, była najwyższa dla szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min, czyli w przypadku dużych obciążeń mechanicznych. Materiał tym przypadku poddany był intensywnemu i krótkotrwałemu oddziaływaniu ścianająco-mieszającemu. Mogło to spowodować powstanie licznych drobnych nierówności powierzchni i wpłynęło na wyższą wartość rozwinięcia powierzchni. Najniższą wartością parametru Sdr charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min.

Graficznie analizę wyników pomiarów parametru *Sdr* określającego rozwinięcie powierzchni dla WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej przedstawiono na rys. 53.



Rys. 53. a) Wartości parametru *Sdr* kompozytów wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej T-32 dla próbek b) i c) WPC1 wytłoczonych przy prędkości 70 obr/min oraz próbek d) i e) WPC2 wytłoczonych przy prędkości obrotowej ślimaka 140 obr/min

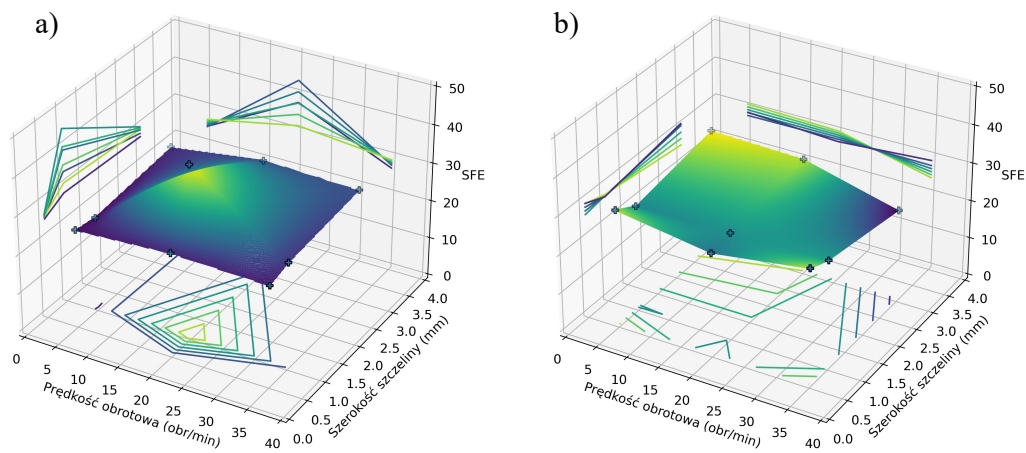
Na podstawie wyników badań stwierdzono, że największa wartość rozwinięcia powierzchni (*Sdr*) wystąpiła w przypadku próbek kompozytów WPC2 wytłoczonych przy wyższej badanej prędkości obrotowej ślimaka (140,0 obr/min). Dla WPC1 wartość rozwinięcia powierzchni była wyższa dla próbek wytłoczonych przy prędkości 70,0 obr/min w porównaniu z WPC2 wytłoczonymi przy tym samym nastawie parametrów. Dla prędkości wyższej (140,0 obr/min) wyższa wartość *Sdr* była dla WPC2 w porównaniu z WPC1. Dla prędkości 70,0 obr/min różnica wartości między WPC1 i WPC2 wyniosła 39,0% a dla prędkości 140,0 obr/min 13,0%. Podobnie jak w przypadku wylączarki ślimakowo-tarczowej wyższą wartość rozwinięcia powierzchni *Sdr* zauważono w przypadku wylączania przy wyższej prędkości obrotowej ślimaka.

10.5.2. Swobodne napięcie powierzchniowe

Na podstawie pomiarów kąta zwilżania oraz obliczeń swobodnej energii powierzchniowej (*SFE*) można ocenić zmiany właściwości wierzchniej warstwy polimerów

na skutek degradacji hydrolitycznej. W przypadku projektowania nowych przedmiotów o określonych właściwościach materiałów, swobodna energia powierzchniowa wpływa na adhezję powierzchni kompozytów z czynnikami zewnętrznymi.

Wyniki badań swobodnego napięcia powierzchniowego (*SFE*) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 przedstawiono w Załączniku 1 w tab. 1.7. Analiza wyników badań swobodnego napięcia powierzchniowego próbek wytłoczonych wytłaczarką ślimakowo-tarczową pozwoliła stwierdzić, że najwyższe *SFE* było dla kompozytu WPC1/1/20 i wyniosło 44,66 mN/m. Najniższą wartością *SFE* wynoszącą 23,85 mN/m charakteryzowała się próbka WPC1/1/5, poddana podczas wytłaczania średnim obciążeniom mechanicznym. W przypadku kompozytu z dodatkiem PLA (WPC2) najwyższą wartością *SFE* wynoszącą 30,82 mN/m charakteryzowały się próbki WPC2/3/5. Graficznie wyniki badań swobodnego napięcia powierzchniowego próbek kompozytów WPC1 i WPC2 przedstawiono na rys. 54. Najwyższe wartości *SFE* dla kompozytu bez dodatku PLA (WPC1) były dla materiału wytłoczonego przy szerokości strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej 20,0 obr/min. Najniższe wartości *SFE* były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najwyższe swobodne napięcie powierzchniowe kompozytu WPC2 zauważono dla szerokości strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej 5,0 obr/min. Najniższe *SFE* było dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Małe i średnie obciążenia mechaniczne mogą skutkować powstaniem mniej równomiernie rozłożonej masy kompozytu z drobnymi pęcherzami gazowymi i drobnymi aglomeratami frakcji drzewnej. Wytłoczyna kompozytu WPC1 uzyskana w warunkach średnich obciążeń mechanicznych charakteryzowała się najwyższymi wartościami *SFE*. W przypadku kompozytu WPC2 próbki wytłoczone przy najwyższych wartościach prędkości obrotowej ślimaka charakteryzowały się najniższymi wartościami *SFE*. Materiał taki dłużej przebywał w strefie uplastyczniającej wytłaczarki, był lepiej wymieszany, jednak ze względu na większą szerokość szczeliny strefy tarczowej mógł charakteryzować się większymi fragmentami włóknistych cząstek drewna, co potwierdziły zdjęcia mikroskopowe przekrojów poprzecznych kompozytów: rys. 37 b) i d), rys. 38 b) i d) oraz rys. 39 b).



Rys. 54. Swobodne napięcie powierzchniowe (*SFE*) dla próbek kompozytów: a) WPC1 i b) WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyłaczarki ślimakowo-tarczowej

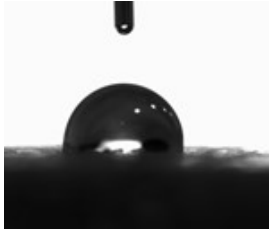
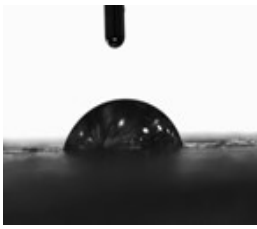
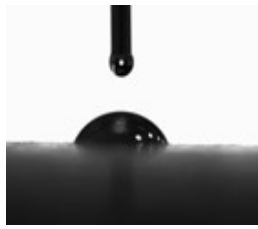
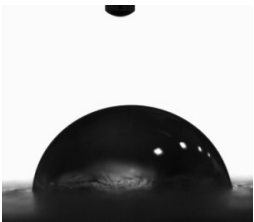
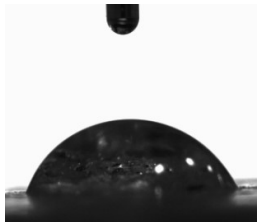
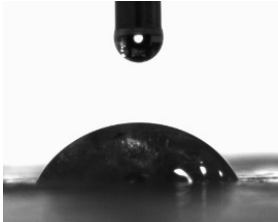
Równania regresji *SFE*:

$$\text{WPC1 } SFE = 7,251 + 20,78s + 1,368n + 0,01267sn - 5,696s^2 - 0,03289n^2$$

$$\text{WPC2 } SFE = 29,64 - 3,035s + 0,03141n - 0,1067sn + 1,401s^2 + 0,001393n^2$$

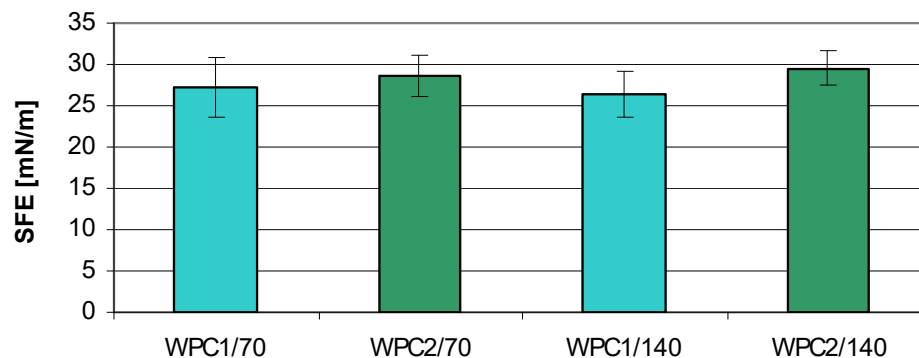
Tabela 9. przedstawia wartości kątów zwilżania dla wybranych próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyłaczarki ślimakowo-tarczowej przy najniższych i najwyższych szerokościach szczeliny strefy tarczowej i prędkościach obrotowych ślimaka. Wartości kątów określono jako wysokie szczególnie w przypadku wody jako odczynnika a najmniejsze kąty uzyskano w pomiarach z użyciem diiodometanu jako odczynnika. Można również stwierdzić że większe wartości kątów uzyskano dla kompozytu WPC2 wzbogaconego o dodatek PLA. Podobnie ukształtowała się wartość kątów dla pozostałych dwóch odczynników: glikolu etylenowego i diiodometanu.

Tabela 9. Wartości kątów zwilżania uzyskane w celu wyliczenia wartości napięcia powierzchniowego metodą Owensa-Wendta dla materiałów wytłoczonych przy użyciu wylączarki ślimakowo-tarczowej i wylączarki klasycznej T-32

Wartości kątów zwilżania			
Odczynnik/ fotografia	Woda	Glikol	dijodometan
			
Rodzaj próbki	WPC1/0,5/5		
Kąt zwilżania	82,65 ± 4,89	71,55 ± 3,69	68,02 ± 2,97
Odczynnik			
Rodzaj próbki	WPC1/70		
Kąt zwilżania	86,84±4,93	63,60±2,77	62,80±4,45

Analiza wyników badań pozwoliła stwierdzić, że większe wartości kątów uzyskano dla kompozytu WPC2 wzbogaconego o dodatek PLA. Podobnie ukształtowała się wartość kątów dla pozostałych dwóch odczynników: glikolu etylenowego i diiodometanu.

Wyższe wartości *SFE* dla próbek wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej zauważono dla kompozytu WPC2 w porównaniu z kompozytem WPC1. Najwyższe wartości *SFE* wynoszące 29,58 mN/m były dla próbki WPC2/140 a najniższe wynoszące 26,51 mN/m dla próbki WPC1/140. Wartości *SFE* próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej przedstawiono w Załączniku 1 w tab. 1.8 oraz na rys. 55.



Rys. 55. Wartości swobodnego napięcia powierzchniowego (*SFE*) kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych wylączarką klasyczną T-32

Na podstawie wyników badań stwierdzono, wyższe wartości *SFE* dla próbek kompozytów WPC2 w porównaniu z WPC1. Różnice wartości *SFE* pomiędzy WPC1 a WPC2 wytłoczonymi przy niższej prędkości obrotowej ślimaka (70,0 obr/min) wyniosły 6% a pomiędzy WPC1 a WPC2 wytłoczonymi przy wyższej wartości prędkości obrotowej ślimaka (140,0 obr/min) wyniosły 12%.

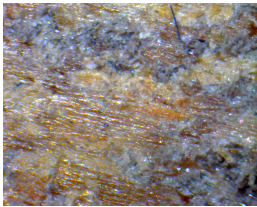
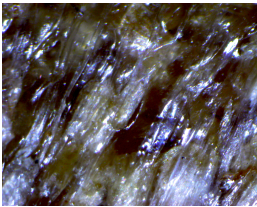
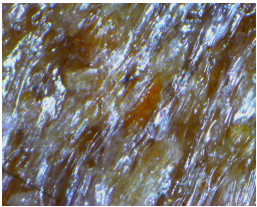
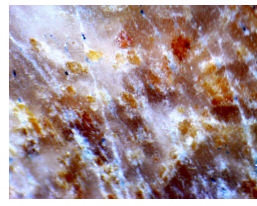
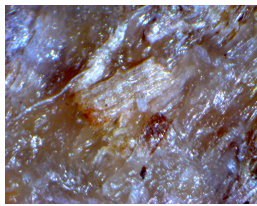
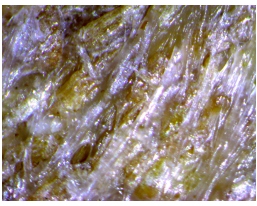
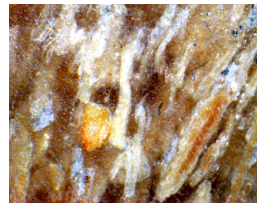
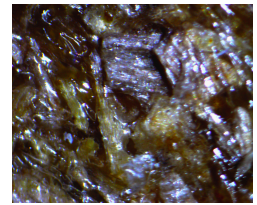
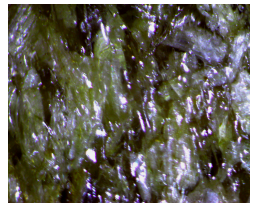
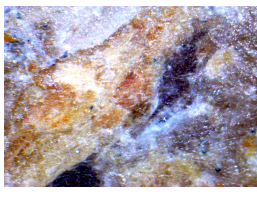
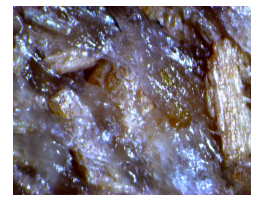
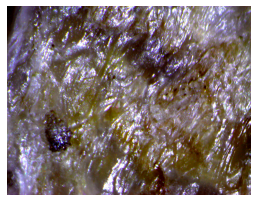
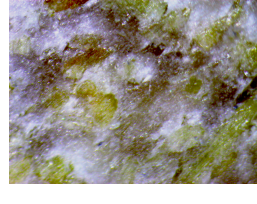
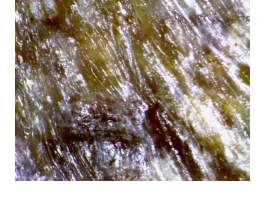
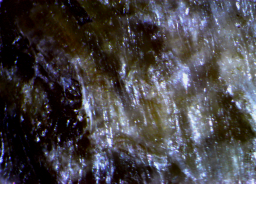
11. Zestawienie i analiza wyników badań dotyczących wpływu parametrów wytłaczania na degradację WPC

Ta część badań obejmowała badania wpływu parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego na zmiany właściwości kompozytów polimerowo-drzewnych wywołane zanurzeniem w wodzie morskiej i oceanicznej. Badania prowadzono na próbkach zanurzonych w odtworzonej z wody wodociągowej roztworze, z odpowiednim dodatkiem soli akwarysrycznej Aquaforest Sea Salt do akwariów morskich, oraz próbkach umieszczonych na okres sześciu miesięcy na pokładzie promu kursującego po Bałtyku południowo-zachodnim. Badania obejmowały pomiary wytrzymałościowe (wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu oraz udarność), badania mikroskopowe i struktury geometrycznej powierzchni (zmiany wartości parametrów S_a , S_t , S_{dr}), zmiany wodochłonności, oraz badania swobodnego napięcia powierzchniowego. Badania prowadzono na próbkach laboratoryjnych umieszczonych w roztworach o zasoleniu 7‰ i 35‰ – odpowiadających stężeniu soli wody morskiej (Bałtyk) i oceanicznej, na próbkach dodatkowo naświetlanych światłem UV, oraz na próbkach umieszczonych na promie pasażerskim. Pomiary wykonywano przed umieszczeniem w wodzie, po trzech i sześciu miesiącach. W przypadku badań wodochłonności pomiary oraz dokumentację fotograficzną wykonywano przez pierwsze siedem dni codziennie, następnie co dwa dni, dwa razy w tygodniu i raz w tygodniu do zakończenia przewidzianego czasu badań czyli 24 tygodnie.

11.1. Struktura WPC

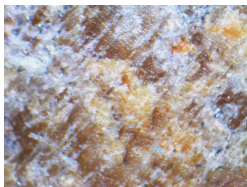
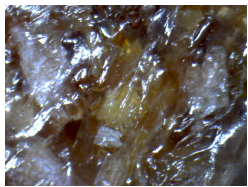
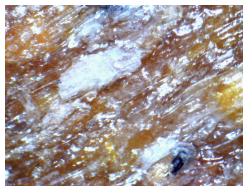
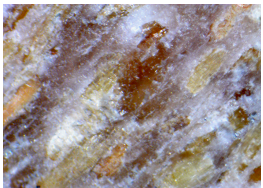

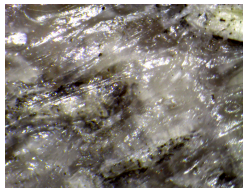
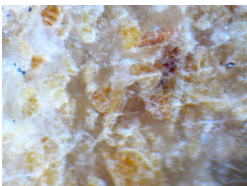
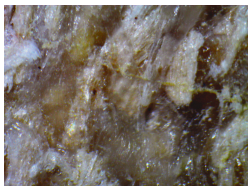
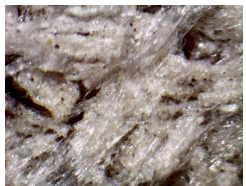
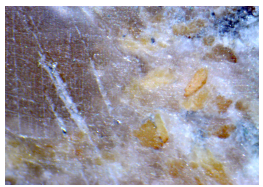
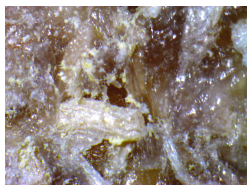
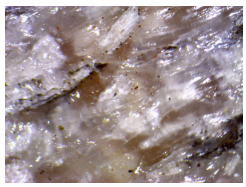
Zmiany strukturalne w polimerach mogą wynikać z przemian chemicznych lub fizycznych podczas eksploatacji. Doprowadza to do utraty pierwotnych własności i objawia się zmianami barwy np. żółknięciem, zmatowieniem powierzchni polimerów i kompozytów. Jednoczesne działanie światła, tlenu i innych czynników atmosferycznych oraz sił mechanicznych wpływa na pogorszenie właściwości fizykochemicznych. W przypadku polimerów i kompozytów polimerowo-drzewnych z dodatkiem biopolimerów takich jak PLA degradacja powoduje pogorszenie funkcjonalności materiałów polimerowych i WPC. W tabeli 10. na zdjęciach próbek, które podlegały działaniu słonej wody w szóstym miesiącu zaobserwować można zmianę barwy lekkie żółknięcie i zmatowienie materiału. Zmianie uległa również część frakcji drzewnej, która zmieniła barwę z brązowej na wyraźnie ciemniejszą [203].

Tabela 10. Zestawienie i porównanie próbek kompozytów WPC1 oraz WPC2 wytłoczonych za pomocą wyciarki klasycznej T-32, przed rozpoczęciem procesu degradacji oraz po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w roztworach laboratoryjnych o niższym i wyższym zasoleniu, powiększenie 2:1

Rodzaj próbki	Fotografie przekrojów próbek		
	Próbki kompozytów przed rozpoczęciem badania właściwości fizykochemicznych	Próbki kompozytów po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 7‰	Próbki kompozytów po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰
WPC1/0,5/5			
WPC2/0,5/5			
WPC1/3/35			
WPC2/3/35			
WPC2/70			

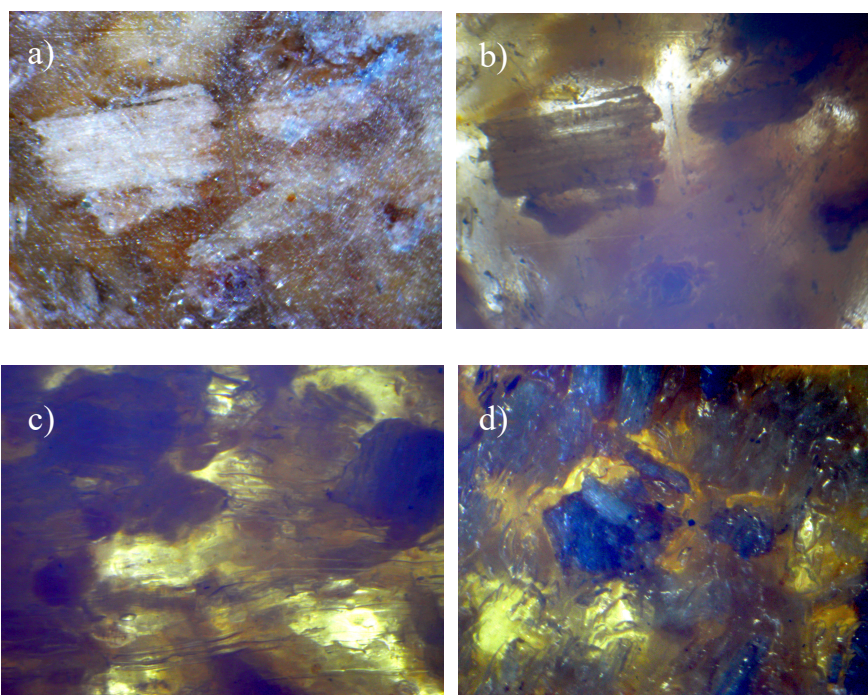
Nastąpiła zmiana barwy próbek z brązowej na dużo ciemniejszą oraz widać wyraźne żółknięcie. Ciemniejsze pola mogą również być miejscem powstania kolonii glonów. W przypadku próbek terenowych i poddanych działaniu światła UV materiał poddany był ciepłu wpływającemu na wiązania łańcucha głównego (wiązania atomów węgla), atomy podstawnikowe, łańcuchy boczne. Rozrywanie łańcucha głównego powoduje wyzwolenie wolnych rodników losowo w łańcuchu szczególnie w miejscu słabych wiązań. Może to wynikać ze struktury i często zdarza się w przypadku polietylenu [204]. W tabeli 11. przedstawiono zdjęcia próbek po sześciu miesiącach obserwacji zmian fizyko-chemicznych wywołanych procesem degradacji w wodzie oraz pod wpływem światła UV a także próbek ulokowanych w naturalnym środowisku morskim, narażonych na działanie czynników atmosferycznych. Na zdjęciach próbek po sześciu miesiącach widać wyraźną zmianę barwy, wyblaknięcie, zażółcenia, ciemne plamy, które mogły być następstwem działania glonów z naturalnego środowiska. Fotoutlenianie jest procesem zachodzącym głównie na powierzchni naświetlanego polimeru lub kompozytu polimerowo-drzewnego. Jest to skutek działania promieni UV w obecności tlenu. Cząsteczki które uległy napromieniowaniu ulegają degradacji gdy energia zaabsorbowanego kwantu promieniowania przekracza energię dysocjacji wiązania chemicznego [205]. Defekty strukturalne w polimerze wzmagają działanie promieniowania UV powodujące rozpad łańcucha na wolne rodniki, które następnie biorą udział w kolejnych reakcjach propagacji. Skutkiem tego są liczne drobne spękania widoczne na powierzchni materiału. Skutki takiej degradacji widoczne są na zdjęciach próbek w tabeli 11. zarówno w przypadku próbek laboratoryjnych naświetlanych UV jak i próbek terenowych. Pod wpływem światła dochodzi do degradacji fotochemicznej czyli do zmian zachodzących pod wpływem nadfioletu i światła widzialnego. Inicjacja takiej reakcji zależna jest od obecności w kompozycie grup chromoforowych absorbujących promieniowanie nadfioletowe poniżej 400 nm. Ma to znaczenie szczególnie w przypadku przedmiotów wykonanych z tworzyw lub kompozytów polimerowych i polimerowo-drzewnych spełniających funkcję użytkową, przedmiotów narażonych na działanie światła słonecznego. Podczas oddziaływania promieniowania w kompozytach zachodzą reakcje w łańcuchu głównym i grupach bocznych, takie jak rozrywanie łańcucha, sieciowanie lub depolimeryzacja.

Tabela 11. Zestawienie i porównanie próbek kompozytów WPC1 oraz WPC2 przed rozpoczęciem badania właściwości fizykochemicznych oraz po sześciu miesiącach obserwacji próbek poddanych działaniu światła UV i naturalnego promieniowania słonecznego, powiększenie 2:1

Rodzaj próbki	Fotografie przekrojów próbek		
	Próbki materiałów przed rozpoczęciem badania właściwości fizykochemicznych	Próbki materiałów po sześciu miesiącach poddane działaniu UV	Próbki materiałów po sześciu miesiącach umieszczone na promie pasażerskim
WPC1/0,5/5			
WPC2/0,5/5			
WPC2/3/5			
WPC2/3/35			

Ważnym czynnikiem wpływającym na degradację materiałów polimerowych jest wilgoć. Uznaje się, że tworzywa polimerowe jak również kompozyty polimerowo-drzewne za pomocą dwóch mechanizmów reagują z wodą. W przypadku pierwszym za pomocą mechanicznego przyjmowania i oddawania wody oraz w przypadku drugim w wyniku reakcji chemicznych takich jak hydroliza lub powstawanie rodników $\cdot\text{OH}$ i $\text{HO}_2\cdot$ w obecności

promieniowania [203]. Pobieranie i oddawanie wody przyspiesza proces niszczenia kompozytów polimerowo-drzewnych. Podczas wysychania materiału zwiększa się podatność na pękanie przez naprężenia rozciągające. Dodatkowo promieniowanie słoneczne wzmacnia intensywność procesu przez reakcje fotochemiczne prowadzące do utraty elastyczności warstwy zewnętrznej materiału. Na rysunku 59 przedstawiono porównanie zdjęcia mikroskopowego próbki WPC1/0,5/5 materiału wejściowego ze zdjęciem próbki tego samego materiału po sześciu miesiącach degradacji w środowisku wody laboratoryjnej o niższym zasoleniu. Materiał wytłoczony przy najniższej szerokości szczeliny strefy tarczowej i najniższej badanej prędkości obrotowej ślimaka charakteryzuje się występowaniem aglomeratów włókien drzewnych, co pokazano na rys 56 a) i b).



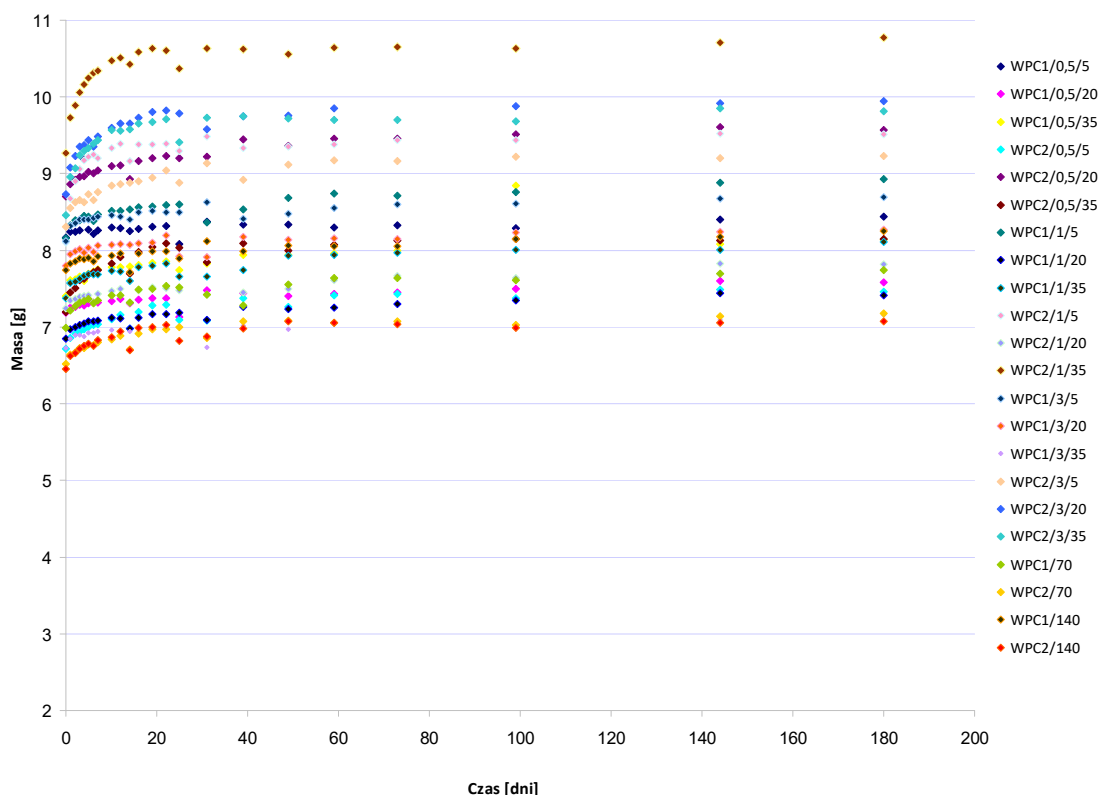
Rys. 56. Zdjęcia mikroskopowe próbki materiału WPC1/0,5/5 przed rozpoczęciem badania procesu degradacji w świetle: a) odbitym i b) przechodzącym oraz c) próbki materiału po sześciu miesiącach zanurzenia próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ oraz d) próbka materiału WPC1/3/35 po sześciu miesiącach umieszczenia w roztworze o zasoleniu 35‰, powiększenie x 10

Próbka tego samego kompozytu po sześciu miesiącach badania procesu degradacji w przechodzącym świetle wskazuje na zmętnienie i żółknięcie materiału. Próbka jest dużo mniej przejrzysta a frakcja drzewna jest wyraźnie bardziej zaciemniona. Podobne zmiany zaobserwowano w przypadku innych próbek po sześciu miesiącach degradacji w roztworze

35% co przedstawiono na rys. 59 d). Jest to skutek działania wody i zachodzących pod jej wpływem zmian.

11.2. Wodochłonność i zmiany masy próbek kompozytów

Pochłanianie wody przez polimery i kompozyty polimerowo-drzewne jest wskaźnikiem ich hydrofilności i na tej podstawie można wnioskować o podatności na degradację hydrolityczną. Najbardziej dynamiczny był wzrost w pierwszych dniach immersji, następnie, do około 40 dnia zaobserwowano względny dynamiczny przyrost masy próbek. Po tym okresie próbki wysyciły się wodą i względny przyrost masy próbek był nieznaczny i charakteryzował się mniejszymi spadkami z niewielką tendencją wzrostową. Jest to zgodne z wynikami uzyskanymi przez innych naukowców [206]. Kompozyty WPC chłoną wodę do około 30-40 dnia po tym okresie zwykle następuje stabilizacja. Zmienność masy wszystkich badanych próbek w ciągu 6 miesięcy degradacji przedstawiono na rys. 57. Absorpcja wody i dyfuzja zależy od dostępnej wolnej objętości w polimerze i kompozycie oraz od makro- i mikrostruktury materiału oraz od powierzchni wewnętrznej próbki. Wpływ na proces wodochłonności miała również hydratacja czyli wiązanie makrocząsteczek z wodą i tworzenie oraz stabilizacja uporządkowanych struktur molekularnych [206].



Rys. 57. Zmiana masy próbek w czasie 180 dni

Zależność procentowej zmiany masy próbek w czasie 180 dniowej immersji w wodzie wyliczono za pomocą wzoru. Wartość procentowej zmiany masy próbek dla tworzyw degradujących wg normy ISO 62:2008 wyznaczono z zależności:

$$c = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \cdot 100\% \quad (7)$$

gdzie:

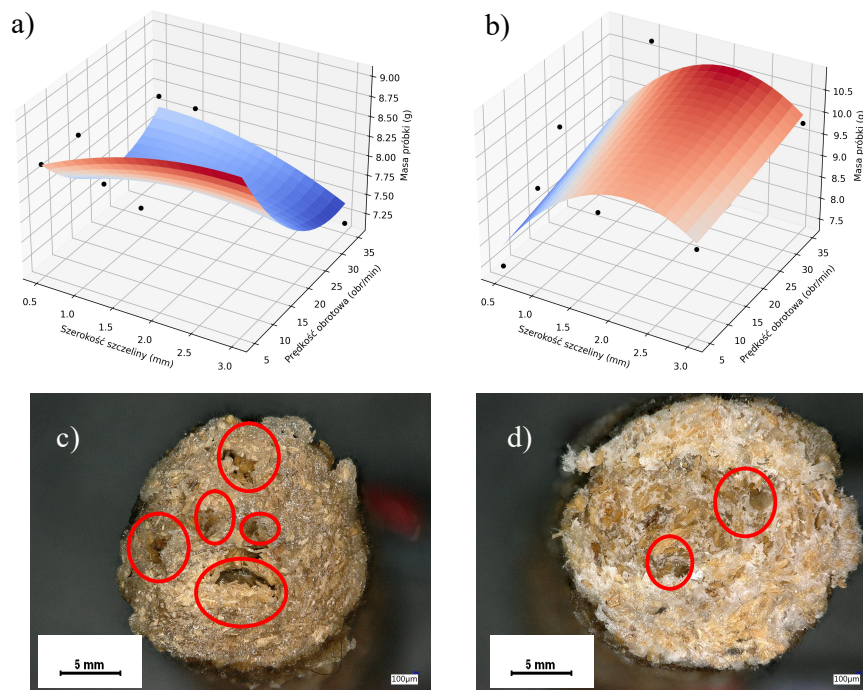
m_1 – masa po suszeniu wstępnym przed rozpoczęciem procesu degradacji, (g)

m_2 – masa próbki po badaniu w czasie t, (g)

m_3 – masa próbki po badaniu i suszeniu końcowym, (g)

Zwiększenie masy próbek nastąpiło już w pierwszym dniu badania. Nastąpił wzrost wartości od 2% dla próbek WPC1: WPC1/0,5/5, WPC1/0,5/20, WPC1/140 do 8% dla próbek WPC2/1/35, WPC2/3/35 aż do 11% dla próbki WPC2/1/5. Większe wzrosty nastąpiły dla próbek WPC2 w porównaniu z próbkami WPC1. Po czternastym dniu badania procesu degradacji analiza pomiarów masy próbek wskazała, że w przypadku próbek WPC1/0,5/5 i WPC1/140 masa była porównywalna z masą z początku badań. Wzrost nastąpił od 3% dla próbek WPC1/1/35 i WPC2/70 do 12% dla próbek WPC2/1/5, WPC2/1/35, WPC2/3/35. Również i w tym przedziale czasu zaobserwowano dla próbek kompozytów WPC2 większy przyrost masy próbek w porównaniu z próbkami WPC1 o około 50%. Po 99 dniach badania starzenia analiza wyników pomiarów masy pozwoliła zauważyć, że nastąpiły wzrosty masy próbek kompozytów WPC1 i WPC2 od 2% dla próbek WPC1/0,5/5 do około 12% dla próbek WPC2/0,5/35, WPC2/1/35, WPC2/3/35 i 17% dla próbki WPC1/0,5/35 w porównaniu z początkową masą próbek. Największy przyrost zaobserwowano dla próbki z dodatkiem PLA wytłoczonej w warunkach intensywnych i krótkotrwałych oddziaływań ścinająco-mieszających w strefie tarczowej. Rys. 61 c) przedstawia zdjęcie mikroskopowe próbki WPC1/0,5/35, na którym zaobserwować można drobne spękania materiału i szczeliny. Wolne przestrzenie, umożliwiały większą penetrację wody w głąb materiału. Analiza wyników badania wodochłonności wskazała, że największe wzrosty masy próbek po 99 dniach badania procesu wodochłonności były dla próbek wytłoczonych dużej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min). Po 180 dniach badania wodochłonności zauważono na podstawie analizy wyników pomiarów masy zmiany polegające na wzroście masy od około 4% dla próbek: WPC1/0,5/5, WPC2/1/5 do około 14% dla próbek: WPC2/0,5/35, WPC2/1/35 i WPC2/3/35 w porównaniu z początkową masą próbek. Pozostałe próbki charakteryzowały się wzrostem

masy o około 10%. Po 180 dniach badania wodochłonności większym wzrostem masy charakteryzowały się próbki kompozytów wytłoczone przy najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min) oraz próbek kompozytów WPC2 w porównaniu z próbkami WPC1 o około 30%. Rys. 61 d) przedstawia zdjęcie mikroskopowe próbki kompozytu WPC2/3/35, dla której masa po 6 miesiącach była najwyższa. Większa prędkość obrotowa powoduje lepsze i intensywniejsze mieszanie materiału i większą jego jednorodność. Taki kompozyt charakteryzuje się większą ilością bardziej rozdrobionych cząstek włóknistych drewna które równomiernie mogą absorbować wodę w głąb kompozytu. Graficznie zmiany masy próbek po sześciu miesiącach badania wodochłonności próbek WPC1 i WPC2 przedstawiono na rys. 58. Największy przyrost masy próbek kompozytów WPC2 był dla próbki WPC2/1/35. Zmiany wyniosły około 15% czyli od 9,0 g początkowej masy próbki do około 10,5 g.

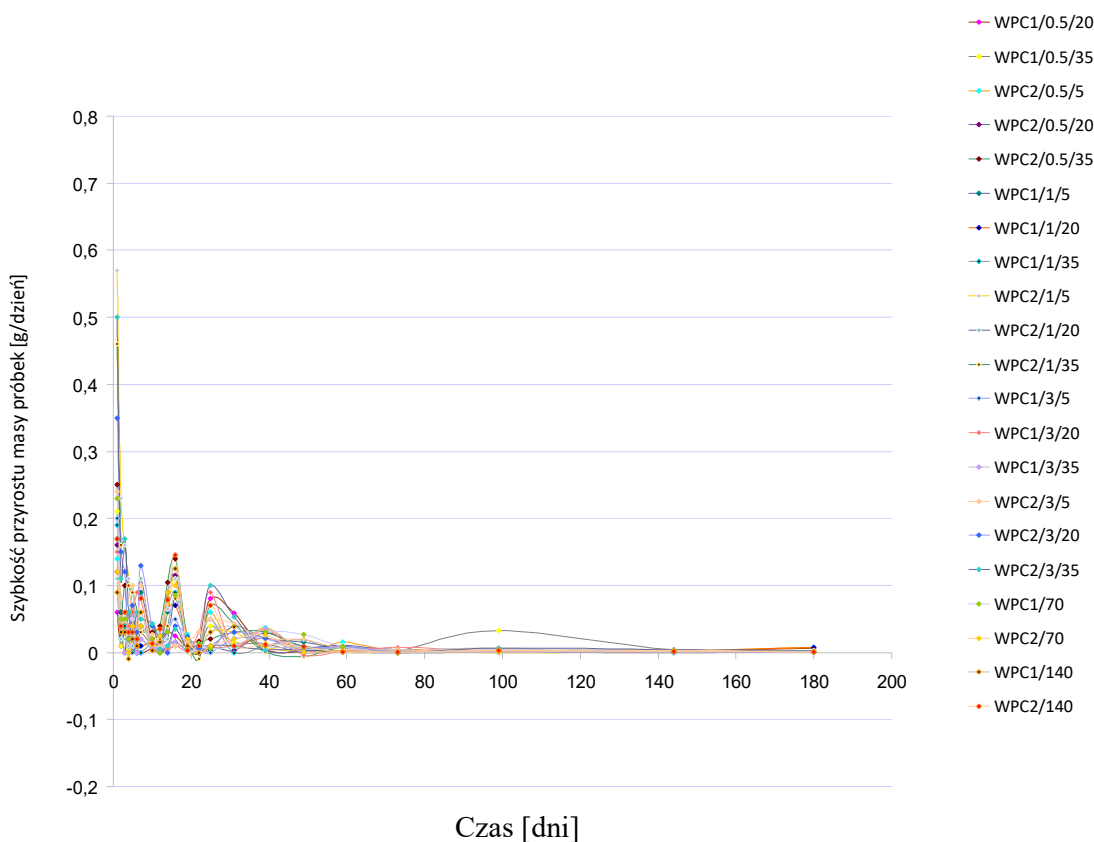


Rys. 58. Zmiany masy próbek: a) WPC1 i b) WPC2 po 180 dniach badania wodochłonności c) zdjęcie mikroskopowe próbki WPC1/0/35, dla której masa wśród kompozytów materiału WPC1 była najwyższa po 6 miesiącach d) zdjęcie mikroskopowe próbki WPC2/3/35, dla której masa wśród kompozytów materiału WPC2 była najwyższa po 6 miesiącach

Największy i najbardziej dynamiczny względny przyrost masy próbek (%) zaobserwowano w ciągu pięciu pierwszych dni inkubacji. Większość próbek charakteryzowała się dynamicznym przyrostem masy próbek do czwartego dnia immersji po czym około 5 dnia następował łagodny spadek następnie wzrost względnego przyrostu masy. Po tym okresie następował dalszy łagodny wzrost względnego przyrostu masy próbek aż do

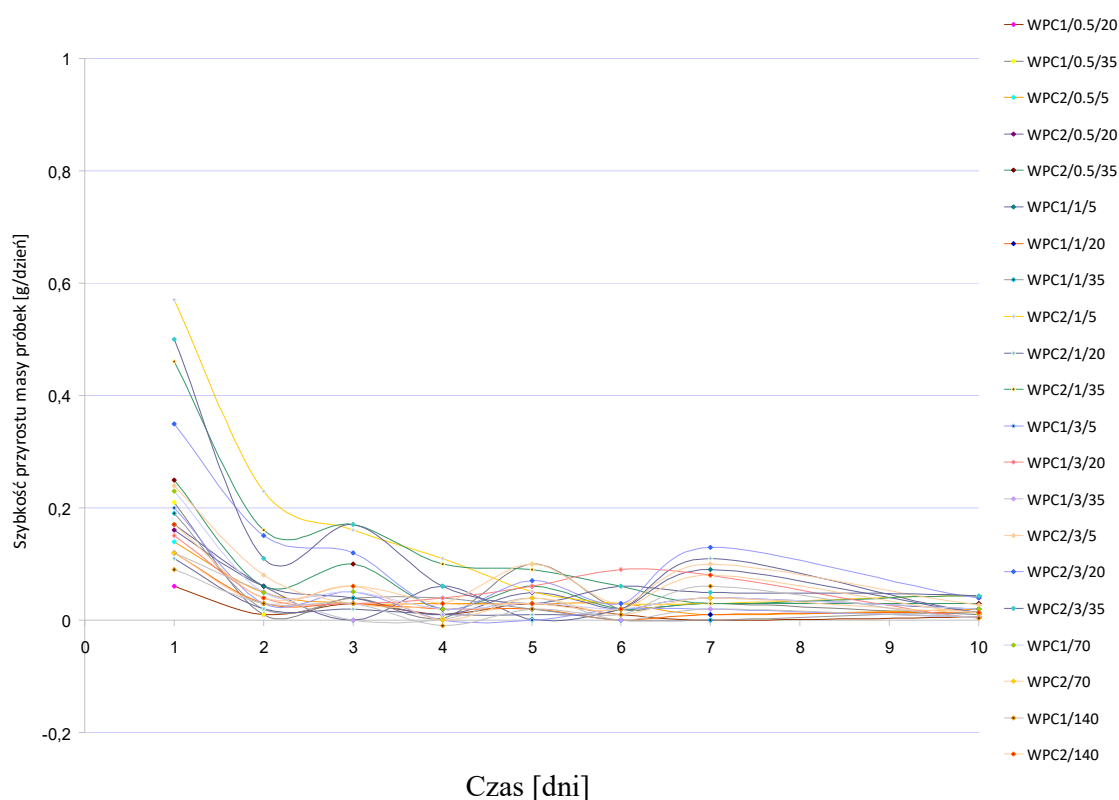
dnia czternastego, w którym większość próbek wykazała spadek względnego przyrostu masy trwający do dnia piętnastego co może być związane z odpadaniem drobnych cząstek drewna powierzchni kompozytów. Brak spadków w tym okresie czasowym wykazały próbki kompozytu WPC2 z zawartością polilaktydu wtłoczone przy najwyższej wartości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) przy wszystkich trzech wartościach prędkości obrotowej ślimaka (5,0 20,0 i 35,0 obr/min) oraz kompozytu WPC1 również przy największej wartości szerokości szczeliny strefy tarczy przy badanych trzech wartościach prędkości obrotowej ślimaka (5,0, 20,0, 35,0 obr/min). Kompozyt WPC2 z dodatkiem polilaktydu ze względu na zawartość biopolimeru charakteryzuje się większą chłonnością wody w porównaniu do próbek kompozytów WPC1. Natomiast brak znacznych spadków wartości w przypadku kompozytów WPC1 i WPC2 w piętnastym dniu badań chłonności wynikać może z parametrów wytłaczania materiału. Największa wartość szczeliny strefy tarczowej powoduje powstawanie najmniejszych naprężeń ścinających w układzie uplastyczniającym szczególnie w przypadku ustawień procesu wytłaczania z najmniejszą prędkością obrotową ślimaka (5,0 obr/min). Warunki w strefie tarczowej wywołane przez największą szerokość szczeliny strefy tarczy powoduje dłuższe przebywanie materiału w układzie uplastyczniającym lepsze wymieszanie materiału a także powstawanie grubszych warstw materiału w które penetruje woda, co powoduje, że wysycanie wodą jest dłuższe a większe fragmenty włókien drzewnych absorbować mogą większą ilość wody. Od piętnastego dnia do około dwudziestego trzeciego dnia badania procesu degradacji próbki charakteryzowały się wyrównanym łagodnym wzrostem i następnie od około dwudziestego czwartego do dwudziestego siódmego dnia degradacji następował spadek względnego przyrostu masy próbek. Wyraźny spadek w tym okresie czasu nastąpił w przypadku próbek kompozytu WPC2 z zawartością polilaktydu, które wytłoczone zostały przy środkowej wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej (1,0 mm) i wszystkich wartościach prędkości obrotowej ślimaka. Spadek zauważono również w przypadku próbek materiału WPC1 przy najmniejszej wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) i wszystkich badanych wartościach prędkości obrotowej ślimaka (5,0, 20,0, 35,0 obr/min). Prawdopodobnie było to związane z kolejnym etapem erozji powierzchni i ubytkiem cząstek drewna lub ich hydrolizą. Kompozyt WPC2 z zawartością polilaktydu charakteryzuje się większą absorpcją wody. Co najprawdopodobniej związane z jest z niemieszalnością tworzyw i powstawaniem mikroszczelin sprzyjających penetracji wody w głąb kompozytu. Najmniejsza szerokość szczeliny strefy tarczowej szczególnie wraz z ustawieniem największej wartości prędkości obrotowej ślimaka powoduje powstawanie największych naprężeń ścinających wpływających

na większe rozdrobnienie i lepsze wymieszanie materiału. Rozprowadzenie włóknistych cząstek drewna jest większe i powstały kompozyt polimerowo-drzewny charakteryzuje się mniejszą ilością aglomeratów włókien drzewnych i bardziej równomiernym rozmieszczeniem w masie kompozytu. Absorpcja wody na etapie kilkudziesięciu dni może powodować zwiększanie objętości cząstek drewna, co może powodować pęknięcie warstwy tworzywa i uwalnianie cząstek drewna z kompozytu polimerowo-drzewnego co objawia się w spadku względnego przyrostu masy. W polarnych matrycach polimerowych współczynnik dyfuzji polarnych cząsteczek organicznych może wzrastać wraz z zaabsorbowanym stężeniem cząsteczek, ze względu na silne oddziaływania między cząsteczkami a łańcuchami polimerowymi wywołując przemiany strukturalne takie jak: pęcznienie, pęknięcie lub częściowe rozpuszczanie matrycy polimerowej. Prędkość przyrostu masy próbek badanych w ciągu sześciu miesięcy degradacji była zmienna szczególnie w pierwszych kilkudziesięciu dniach pomiarów (rys. 59)



Rys. 59. Szybkość przyrostu masy badanych próbek w ciągu 180 dni badania wodochłonności. Początkowo do drugiego dnia badania wodochłonności szybkość przyrostu masy była niewielka i wzrosła około trzeciego dnia następnie łagodnie zmalała i wzrosła piątego dnia.

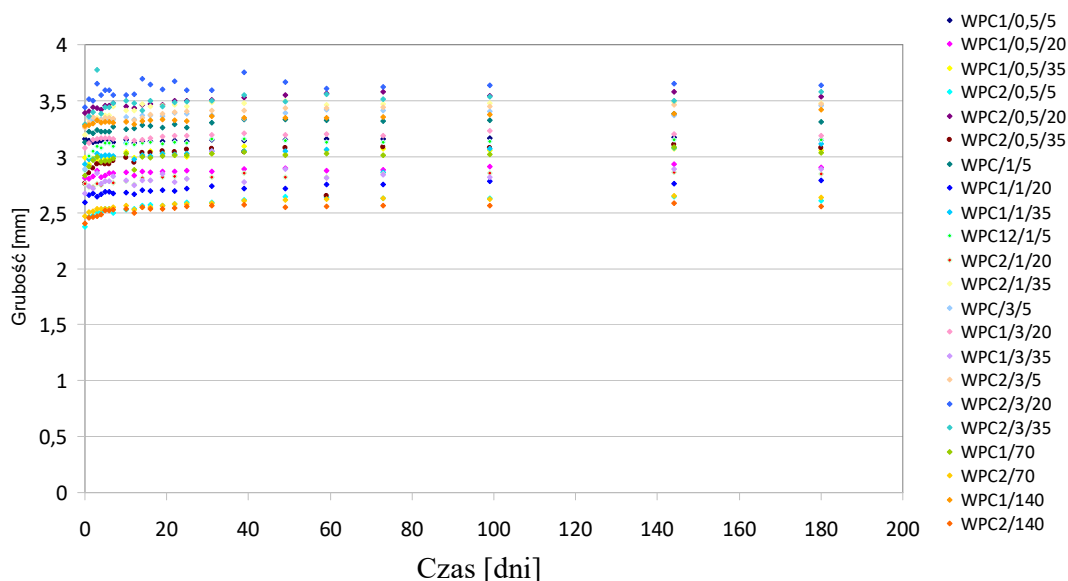
Jedynie próbka kompozytu WPC1 wytłoczona przy środkowej badanej wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej (1,0 mm) i najniższej wartości prędkości obrotowej ślimaka wzrosła w czwartym dniu. Między piątym a szóstym dniem szybkość przyrostu masy zmalała i wzrosła wyraźnie siódmego dnia jedynie w przypadku próbki kompozytu WPC2 wytłoczonej przy średniej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej (1,0 mm) i najniższej badanej wartości prędkości obrotowej ślimaka zauważono spadek. Od siódmego dnia szybkość łagodnie zmalała i ustabilizowała się do około dziesiątego dnia badania wodochłonności. Szybkość przyrostu masy próbek kompozytów WPC1 i WPC2 w ciągu pierwszych 10 dni badania wodochłonności wody przedstawiono na rys. 60.



Rys. 60. Szybkość przyrostu masy próbek WPC1 i WPC2 w ciągu pierwszych dziesięciu dni badania wodochłonności

Około dwudziestego piątego dnia zauważono spadek szybkości przyrostu masy badanych próbek. Nastąpiło zróżnicowanie pod względem szybkości przyrostu masy próbek kompozytów. Zaobserwowano łagodny spadek szybkości przyrostu masy dla próbek wytoczonych wyłaczarką klasyczną przy niskiej i wysokiej prędkości obrotowej ślimaka (70,0 i 140,0 obr/min) dla próbek WPC1 i WPC2. Bardziej dynamiczne obniżenie wartości

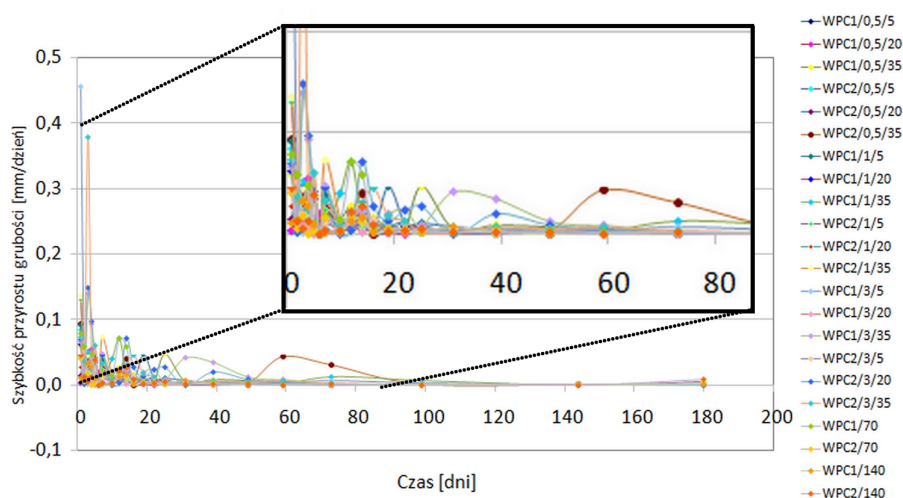
szybkości przyrostu masy próbek było dla próbek głównie kompozytu WPC2 zwłaszcza wytłoczonych przy najwyższej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) oraz wyższych wartościach obrotowych ślimaka (20,0 i 35,0 obr/min) również dla kompozytu WPC2 wytłoczonego wytłaczarką klasyczną przy wyższej wartości prędkości obrotowej ślimaka (140,0 obr/min). Przyrost masy próbek był mierzony równoległe ze zmianami grubości próbek. Pozwoliło to na zbadanie procesu pęcznienia badanych kompozytów w środowisku wodnym. Zmiany wartości grubości badanych próbek w ciągu sześciu miesięcy przedstawia rys. 61.



Rys. 61. Zmiany wartości grubości badanych próbek w 180 dni badania wodochłonności

W ciągu pierwszych dziesięciu dni badania wodochłonności następował najbardziej dynamiczny wzrost grubości próbek. Największy wzrost był w przypadku próbek WPC2 wytłoczonych przy środkowych i najwyższych wartościach szerokości szczeliny strefy tarczowej (1,0 i 3,0 mm) oraz środkowych i najwyższych wartościach prędkości obrotowej ślimaka (20,0 i 35,0 obr/min) (rys. 62). Spadek grubości próbek był charakterystyczny dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy najniższej oraz środkowej wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 1,0 mm) oraz środkowej i najwyższej wartości prędkości obrotowej ślimaka (20,0 i 35,0 obr/min). Ustawienie niższej szerokości szczeliny strefy tarczy szczególnie przy prędkościach obrotowych do 25,0 obr/min wpływają na pogorszenie dyspersji składników, mniej jednorodne rozmieszczenie ponieważ tworzywo krócej przebywa w układzie uplastyczniającym. Woda potrzebuje więc więcej czasu na

przeniknięcie do głębszych warstw kompozytu, więc względny przyrost grubości jest mniejszy i może następować jego spadek. Zewnętrzne warstwy kompozytu chłoną wodę i degradacja włókien drzewnych znajdujących się na zewnętrznych częściach kompozytów następuje szybciej. Woda wciąż jednak wnika w głębsze warstwy materiału. W przypadku próbek wytłoczonych przy prędkości od 35,0 obr/min gradient prędkości ścinania jest na tyle duży, że mimo krótkiego czasu przebywania materiału w układzie uplastyczniającym dyspersja i jednorodność jest lepsza, występuje mniej aglomeratów włókien drzewnych. Wzrost grubości próbek jest więc w przypadku tej prędkości bardziej dynamiczny. Względny przyrost grubości próbek wytłoczonych przy niższej wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 1,0 mm) i wyższych wartościach prędkości obrotowej ślimaka był mniej dynamiczny.



Rys. 62. Szybkość przyrostu grubości badanych próbek w ciągu 180 dni badania wodochłonności

Analiza wyników badań względnego przyrostu grubości próbek wskazuje na ich wzrost w przypadku dużej szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) i dużej prędkości obrotowej (20,0 i 35,0 obr/min) oraz najmniejszej wartości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) oraz średniej i dużej wartości prędkości obrotowej (20,0 i 35,0 obr/min) a spadek w przypadku małej wartości szczeliny strefy tarczy (0,5 mm) i małej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min). Względny przyrost grubości próbek ustabilizował się dopiero od około 73 dnia badania. Szybkość przyrostu grubości próbek (mm/dzień) wykazała podobieństwo i podobną tendencję wzrostową i spadkową do szybkości przyrostu masy próbek. Początkowo do trzeciego dnia pomiarów większą dynamiką wzrostu prędkości charakteryzowały się próbki wytłoczone przy dużej wartości szczeliny (3,0 mm) i dużej wartości prędkości

obrotowej (20,0 i 35,0 obr/min) oraz próbki wytłoczone przy niskiej wartości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) i niskiej wartości prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min). Spadek szybkości przyrostu grubości w trzecim dniu pomiarowym był charakterystyczny dla próbek wytłoczonych przy niskich wartościach szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 1,0 mm) oraz wysokich wartościach prędkości obrotowej ślimaka (20,0 i 35,0 obr/min). Próbki wytłoczone przy niskiej wartości szerokości szczeliny a wysokiej wartości prędkości obrotowej ślimaka powstały w warunkach największych naprężeń ścinających podczas procesu wytłaczania. Frakcja drzewna takiego materiału jest lepiej rozmieszczona a w przypadku próbek z zawartością polilaktydu mogą tworzyć się cienkie pasma i warstwy PLA. Materiał krócej przebywa w układzie uplastyczniającym. Próbki wytłoczone przy takich parametrach wolniej absorbują wodę i wolniej nabierają masy, grubość takich próbek wzrasta wolniej. W trakcie badania wodochłonności wody na próbkach pojawiły się rdzawe plamy będące śladami po kontakcie z korodującymi w słonej wodzie uchwytami mocującymi próbki. Zmiany wyglądu próbek WPC1 i WPC2 w czasie przedstawiono odpowiednio w tab. 12. i tab. 13. Zmiany wyglądu próbek wytłoczonych wytłaczarką klasyczną T-32 po sześciu miesiącach przedstawiono w tab. 14.

Tabela 12. Próbki kompozytów polimerowo-drzewnych WPC1 wytłoczone przy najniższych i najwyższych nastawach szerokości szczeliny strefy tarczy oraz przy najniższej i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka na początku badań oraz po 180 dniach badania immersji w słonej wodzie, powiększenie 1:1

		RODZAJ PRÓBKI (MATERIAŁ 1 – WYTŁACZARKA ŚLIMAKOWO-TARCZOWA)			
		WPC1/0,5/5	WPC1/3/5	WPC1/0,5/35	WPC1/3/35
Czas [dni]					
0					

cd. tabeli nr 12





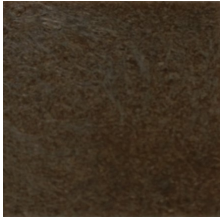





		RODZAJ PRÓBKI (MATERIAŁ 1 – WYTŁACZARKA ŚLIMAKOWO-TARCZOWA)			
		WPC1/0,5/5	WPC1/3/5	WPC1/0,5/35	WPC1/3/35
Czas [dni]					
180					

Tabela 13. Próbki kompozytów polimerowo-drzewnych WPC2 wytłoczone przy najniższych i najwyższych nastawach szerokości szczeliny strefy tarczy oraz przy najniższej i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka na początku badań oraz po: 49, 99, 144 i 180 dniach badania immersji w słonej wodzie, powiększenie 1:1


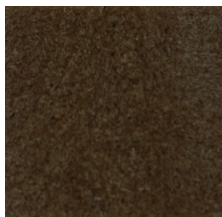


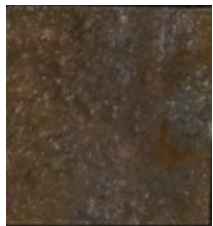
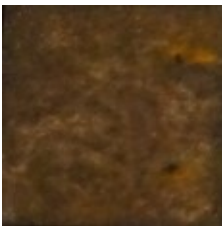


		RODZAJ PRÓBKI (MATERIAŁ 2 – WYTŁACZARKA ŚLIMAKOWO-TARCZOWA)			
		WPC2/0,5/5	WPC2/3/5	WPC2/0,5/35	WPC2/3/35
Czas [dni]					
0					
180					

Degradacja hydrolytyczna polimeru powoduje rozszczępienie wiązań chemicznych w polimerze, poprzez pobieranie wody z wytworzeniem oligomerów i monomerów.

Woda w strukturze polimerów wpływa na zmiany fizyczne i chemiczne, przykładem mogą być takie zjawiska jak hydratacja – wiązanie makrocząsteczki z wodą; tworzenie i stabilizacja uporządkowanych struktur molekularnych oraz tworzenie i niszczenie wiązań wodorowych.

Hydrodegradacja przyczyniła się do zmiany barwy powierzchni próbek zarówno kompozytu WPC1 jak i WPC2. Kompozyty polimerowo-drzewne z zawartością PLA są bardziej podatne na zmianę koloru i zmiany te są wyraźniejsze. Podobne wyniki uzyskano dla próbek kompozytów polimerowo-drzewnych z zawartością PLA w badaniach dotyczących fotodegradacji i hydrodegradacji WPC [207].

Tabela 14. Próbki kompozytów polimerowo-drzewnych WPC1 i WPC2 wytłoczone przy najniższej i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka wytłaczarki klasycznej T-32 na początku badań oraz po 180 dniach badania immersji w słonej wodzie, powiększenie 1:1

Czas [dni]	RODZAJ PRÓBKII (WYTŁACZARKA KLASYCZNA)			
	WPC1/70	WPC1/140	WPC2/70	WPC2/140
0				
180				

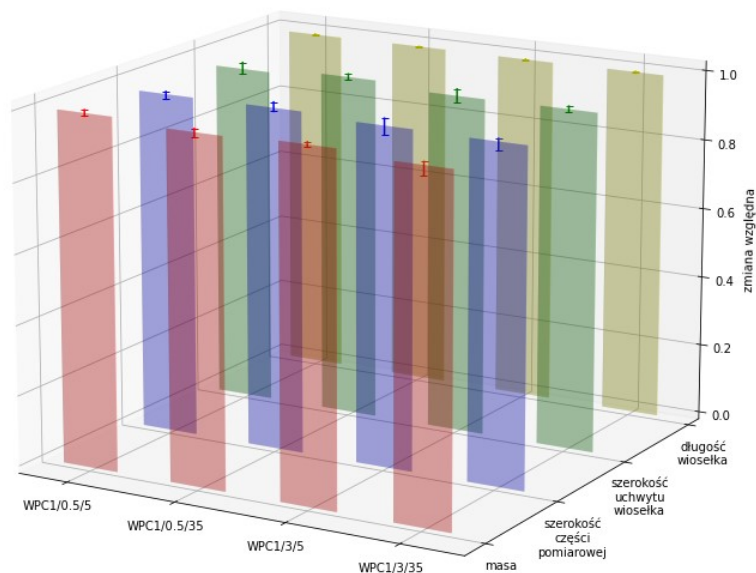
11.2.1. Wodochłonność próbek umieszczonych na promie pasażerskim

Po sześciu miesiącach obserwacji próbek kompozytów WPC1 i WPC2 w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego stwierdzono spadek masy próbek. Rys. 63 przedstawia fotografię próbek po sześciu miesiącach badania. Zmiany masy wyniosły od 0,57% (dla próbki WPC1/0,5/5) do 4,27% (dla próbki WPC2/3/35). Próbka WPC1/0,5/5 o najniższym spadku masy charakteryzowała się najwyższą masą początkową oraz najwyższymi wartościami parametrów struktury geometrycznej: S_a , S_t oraz S_{dr} oraz najwyższą wartością wydłużenia przy zerwaniu (A). Próbka, której masa zmalała najwięcej charakteryzowała się najniższą wyjściową wartością swobodnego napięcia powierzchniowego. Większe spadki wartości masy wykazywały próbki kompozytu WPC2. Spadki długości wiosełek wynosiły od 0,69% (dla próbki WPC1/3/35) do 0,95% dla próbki (WPC1/0,5/5). Zmniejszyły się również wymiary wiosełek w części szerokiej. Spadki wartości wyniosły od 2,07% dla próbki WPC1/0,5/35, (czyli próbki wytłoczonej przy dużym obciążeniu mechanicznym) do 3,60% dla próbki WPC1/0,5/5. Nastąpiły zmiany w części wąskiej wiosełek i zaobserwowano zmniejszenie wymiarów w tej części wiosełek od 1,51% dla próbki WPC2/3/5 do 4,42% dla próbek WPC2/0,5/35 (dużych obciążeń mechanicznych) i WPC2/3/35. Rys. 66. przedstawia widok próbek umieszczonych na promie pasażerskim po 180 dniach badania. Zauważono również zmiany w wyglądzie próbek kompozytów WPC2, które były wyraźnie jaśniejsze w porównaniu z próbkami WPC1. Hydroliza chemiczna i enzymatyczna oraz erozja powierzchni prowadzą do ubytku masy próbek co potwierdziły badania przeprowadzone w ramach w ramach pracy Rutkowskiej i Heimowskiej [208].

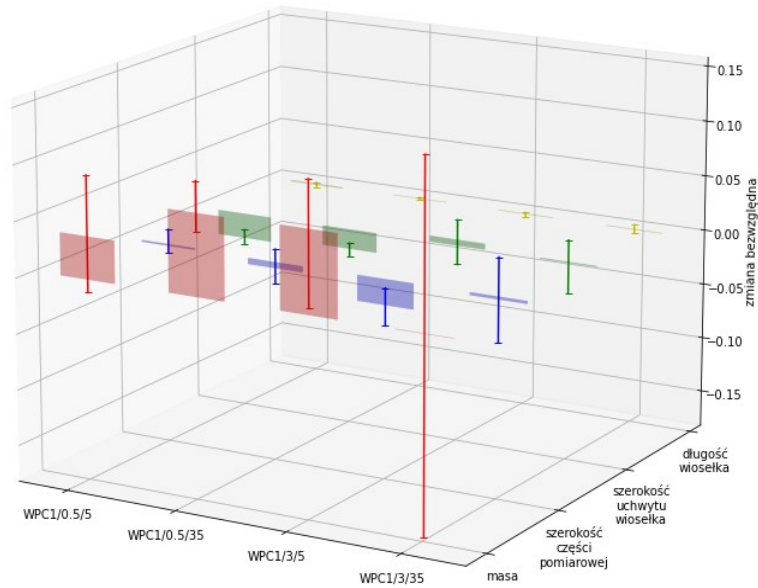


Rys. 63. Widok próbek umieszczonych na promie pasażerskim po 180 dniach oddziaływania warunków panujących na Bałtyku

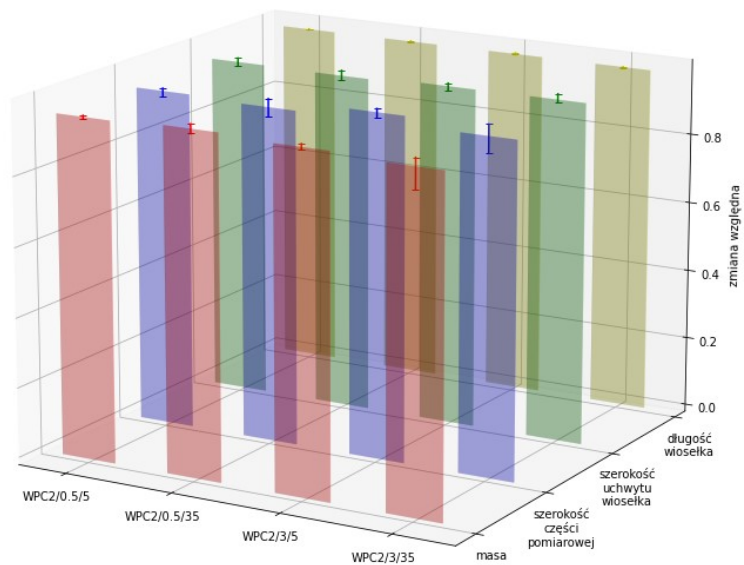
Na rys. 64 przedstawiono zmiany względne (oraz na rys. 65. zmiany bezwzględne) masy oraz wymiarów próbek kompozytów WPC1 (oraz odpowiednio na rys. 66. oraz rys. 67. zmiany kompozytów WPC2) po sześciu miesiącach badania w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego. Wszystkie próbki kompozytu WPC2 charakteryzowały większe spadki wartości masy w porównaniu z próbkami kompozytu WPC1. Wykres zmian bezwzględnych pokazuje, że największym spadkiem masy charakteryzowały się próbki kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczone przy najniższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (WPC1/0,5/5, WPC1/0,5/35 oraz WPC2/0,5/5 i WPC2/0,5/35). Najwyższe spadki masy były dla próbek wytłoczonych przy najwyższej wartości szczeliny strefy tarczowej i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (WPC1/3/35, WPC2/3/35). Na rys. 68. oraz rys. 69. przedstawiono zmiany względne wymiarów wiosełek z próbek kompozytów WPC1 i WPC2. Wymiary wiosełek w części wąskiej zmniejszyły się najbardziej dla próbki WPC1/3/5 próbek kompozytów WPC1 oraz w granicach około 4% dla próbek kompozytu WPC2. Część szeroka wiosełek zmniejszyła się od 2% do ponad 3%, porównywalnie dla próbek kompozytu WPC1 i WPC2. Również długość wiosełek zmniejszyła się od około 0,7% do około 0,9% dla próbek kompozytów zarówno WPC1 jak i WPC2.



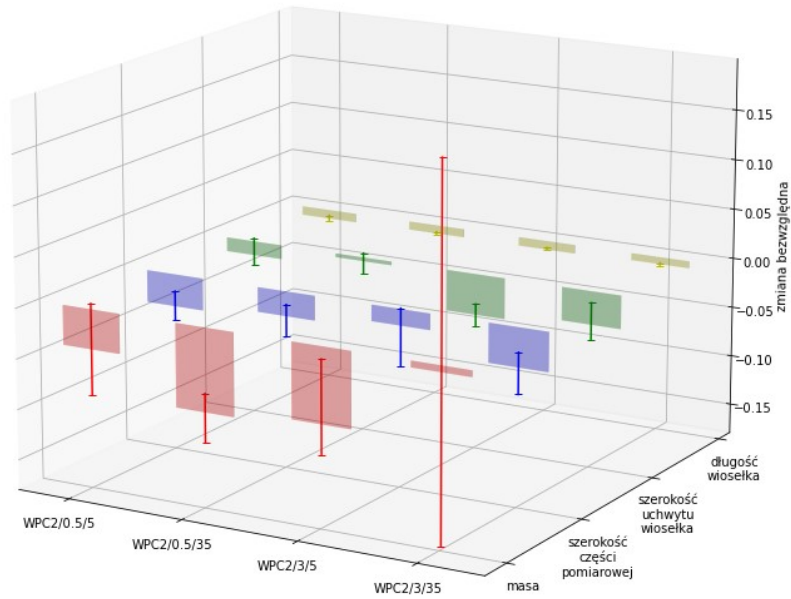
Rys. 64. Zmiany względne masy oraz wymiarów próbek kompozytów WPC1 po 180 dniach przebywania w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego



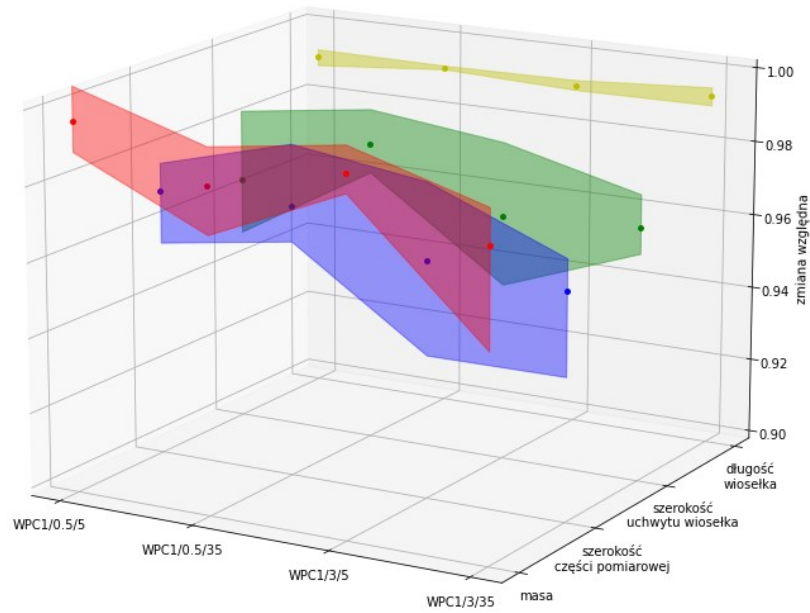
Rys. 65. Zmiany bezwzględne masy oraz wymiarów próbek kompozytu WPC1 po 180 dniach przebywania w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego



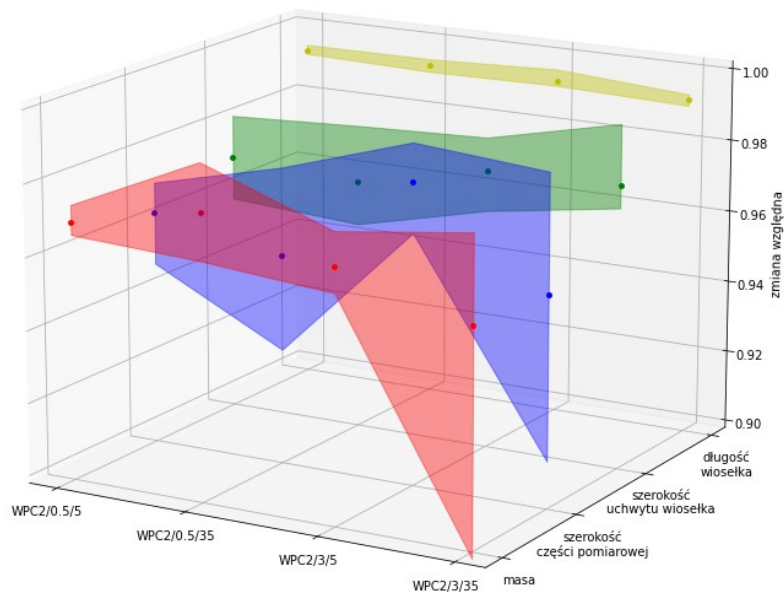
Rys. 66. Zmiany względne masy oraz wymiarów próbek kompozytu WPC2 po 180 dniach przebywania w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego



Rys. 67. Zmiany bezwzględne wymiarów próbek kompozytu WPC2 po 180 dniach przebywania w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego



Rys. 68. Zmiany względne wymiarów kompozytu WPC1 po 180 dniach degradacji w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego



Rys. 69. Zmiany względne wymiarów kompozytu WPC2 po 180 dniach degradacji w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego

Porównując wyniki badań próbek umieszczonych w laboratorium oraz na promie podczas badania wodochłonności należy zauważyć, że próbki kompozytów WPC1 i WPC2 umieszczone w laboratorium przez ciągłe zanurzenie w wodzie i puchnięcie charakteryzował wzrost masy. Próbki nie wysychały a ich masa przyrastała, ponieważ woda dostawała się do coraz głębszych warstw kompozytów. Próbki umieszczone na promie narażone były na rozpryski słonej wody oraz rozpyloną przez fale słoną wodę, wiatr i promieniowanie słoneczne. Poprzez działanie czynników atmosferycznych traciły masę oraz wymiary, ponieważ wiatr, sól oraz woda doprowadziły do degradacji materiału. Podobne efekty oddziaływania naturalnego środowiska morskiego na WPC opisane zostały w dostępnych publikacjach naukowych [209].

11.3. Badania wytrzymałości: wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu próbek kompozytów WPC1 i WPC2

Na podstawie analizy wyników badania wytrzymałości na rozciąganie (R_m) próbek WPC1 po trzech miesiącach badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 7,0‰ zauważono wzrost R_m . Badane kompozyty charakteryzował wzrost wartości wytrzymałości od 0,15% dla próbki WPC1/3/5 do 49,27% dla próbki WPC1/1/20. Stwierdzono, że dla wszystkich analizowanych próbek kompozytów WPC2 wytrzymałość na rozciąganie obniżyła się. Najmniejsze zmiany wyniosły 0,13% dla próbki WPC1/3/20 a największe (14,91%) dla

próbki WPC2/3/20. Dla próbek wytłoczonych przy średniej prędkości obrotowej ślimaka zaobserwowano większy wzrost właściwości wytrzymałościowych niż pozostałe próbki WPC1. W tab. 2.1 w Załączniku 2 przedstawiono wyniki badań próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach badania procesu degradacji w roztworze o niższym zasoleniu.

Najwyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie (Rm) po trzech miesiącach badania degradacji w roztworze 7,0‰ były dla próbek kompozytów WPC1 wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. czyli w przypadku próbek poddanych wytłaczaniu przy intensywnym i krótkotrwałym oddziaływaniom ścinająco-mieszającym. Próbki takie charakteryzowały się lepszym rozproszaniem materiału w matrycy polimerowej oraz lepszą homogenizacją materiału, co było widoczne na wykonanych zdjęciach mikroskopowych oraz wpłynęło na wartości wytrzymałości na rozciąganie. Najniższymi wartościami Rm charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej 5,0 i 35,0 obr/min., czyli również próbek charakteryzujących się najniższą masą i najniższą wyjściową wartością udarności. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla kompozytu WPC2 po trzech miesiącach badania w roztworze o zasoleniu 7,0‰ były najwyższe dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej 5,0 obr/min. Próbki te charakteryzowały również: najwyższą wyjściową wartość udarności oraz parametru struktury geometrycznej powierzchni Sa oraz najniższą wyjściową masę. Najniższe wartości Rm były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 i 3,0 mm oraz prędkości 5,0 obr/min. Próbka ta charakteryzowała się również najniższymi wyjściowymi wartościami: masy, rozwinięcia powierzchni (Sdr) i średnim arytmetycznym odchyleniem chropowatości (Sa). Najniższa masa może świadczyć o gorszym wymieszaniu materiału, o obecności pęcherzy powietrznych i przestrzeni między cząsteczkami włókien oraz tworzywa polimerowego, co wpływa na niższą wartość wytrzymałości na rozciąganie (Rm).

Wyniki wskazują, że najwyższą wytrzymałością na rozciąganie (Rm) po trzech miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ cechowały się kompozyty bez dodatku PLA (WPC1). Dla kompozytu WPC1 wartości Rm osiągały nieco ponad 8,0 MPa a dla próbek kompozytu WPC2 nieco ponad 6,0 MPa. Wartości próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych wytłaczarką klasyczną (Tab. 15) były porównywalne z wartościami próbek WPC1 wytłoczonych przy użyciu wytłaczarki ślimakowo-tarczowej.

Tabela 15. Wytrzymałość na rozciąganie próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7‰

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	R_m [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	3	8,15	0,55
	140,0		8,09	1,12
WPC2	70,0		7,11	1,11
	140,0		6,68	0,30

Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie (R_m) próbek WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ przedstawiono w Załączniku 2 w tab.2.2. Analiza wyników badań wytrzymałości na rozciąganie (R_m) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach zanurzenia w roztworze o zasoleniu 35,0‰ pozwoliła zauważyć wzrost wartości R_m od 3% dla próbki WPC1/0,5/5 do 46% dla próbki WPC1/0,5/20. Wystąpił również spadek wartości wytrzymałości na rozciąganie (R_m) w porównaniu z wartościami próbek przed rozpoczęciem badania procesu degradacji od 0,35% dla próbki WPC1/0,5/35 do 24% dla próbki WPC2/3/20.

Porównując wartości (R_m) po trzech miesiącach zanurzenia w roztworze 35‰ próbki kompozytu WPC1 charakteryzowały wyższe wartości R_m , osiągając nawet nieco ponad 8,0 MPa w porównaniu z próbkami kompozytu WPC2 osiągającymi nieco ponad 7,0 MPa. Wartości R_m próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej po trzech miesiącach degradacji w roztworze 35‰ (Tab. 16.) były podobne w porównaniu z próbkami na początku badań.

Tabela 16. Wytrzymałość na rozciąganie WPC1 i WPC2 wytłoczonych w klasycznej wyciarence T-32 po trzech miesiącach zanurzenia w roztworze o zasoleniu 35‰

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	R_m [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	3	8,01	0,36
	140,0		6,57	0,63
WPC2	70,0		6,60	1,25
	140,0		6,77	0,74

Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że wartości wydłużenia przy zerwaniu (A) dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ wzrosły od 4,62% (dla próbki WPC1/3/5) do 226,% (dla próbki WPC1/0,5/20) w porównaniu do próbek przed rozpoczęciem badania procesu degradacji.

Zauważono również kilka przypadków spadku wartości wydłużenia przy zerwaniu od 9,55% dla próbki WPC1/0,5/5 (próbki charakteryzującej się najwyższą masą wejściową oraz najwyższymi wejściowymi wartościami Sa oraz St) do 21,52% (dla próbki WPC2/1/20). Wartości A dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach immersji przedstawiono w załączniku 2 w tab. 2.3. Wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu (A) próbek WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki ślimakowo-tarczowej po trzech miesiącach badania przedstawiono na rys. 75. Wartości wydłużenia przy zerwaniu dla próbek kompozytu WPC1 po trzech miesiącach zanurzenia w roztworze 7‰ okazały się najwyższe dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej 5,0 obr/min., czyli w warunkach niskich naprężeń ścinających. Najniższe wartości A były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min., czyli w przypadku średnich naprężeń ścinających. Próbkę kompozytu WPC2 wytłoczone przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej 5,0 obr/min osiągnęły najwyższe wartości wydłużenia po trzech miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7‰. Najniższe wartości wydłużenia przy zerwaniu zauważono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min. Wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu (A) po trzech miesiącach badania próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej przedstawiono w tab. 17. Próbkę kompozytu WPC1 charakteryzowały się wyższym wydłużeniem po trzech miesiącach zanurzenia w roztworze 7‰ w porównaniu z próbkami kompozytu WPC2. Wydłużenie dla próbek kompozytu WPC1 osiągnęło wartości nieznacznie powyżej 18% a w przypadku kompozytu WPC2 ponad 8%. Większym wzrostem wydłużenia przy charakteryzowały się próbki wytłoczone przy większej prędkości obrotowej ślimaka, co sprzyja dobrej homogenizacji składników.

Tabela 17. Wydłużenie przy zerwaniu WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 7‰

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	A [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	3	18,45	2,87
	140,0		19,16	10,13
WPC2	70,0		8,44	2,81
	140,0		7,21	1,49

Analiza wyników pomiarów A dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ przedstawiono w Załączniku 2 w tab. 2.4. Analiza badań wydłużenia przy zerwaniu dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach badania w roztworze o zasoleniu 35‰ pozwoliła zauważyć wzrosty wartości od 14,49% dla próbki WPC2/1/35 do 203% dla próbki WPC1/0,5/20 w porównaniu do próbek przed rozpoczęciem badania procesu degradacji. Zauważono również spadki wartości wydłużenia przy zerwaniu od 11,27% dla próbki WPC1/3/5 do 12,13% dla próbki WPC1/0,5/20.

Próbki kompozytu WPC1 charakteryzowały wyższe wartości wydłużenia po trzech miesiącach zanurzenia próbek w roztworze 35‰ w porównaniu z próbkami kompozytu WPC2. Wydłużenie przy zerwaniu (A) dla próbek kompozytu WPC1 osiągnęło wartości nieznacznie około 17% a w przypadku kompozytu WPC2 około 12%.

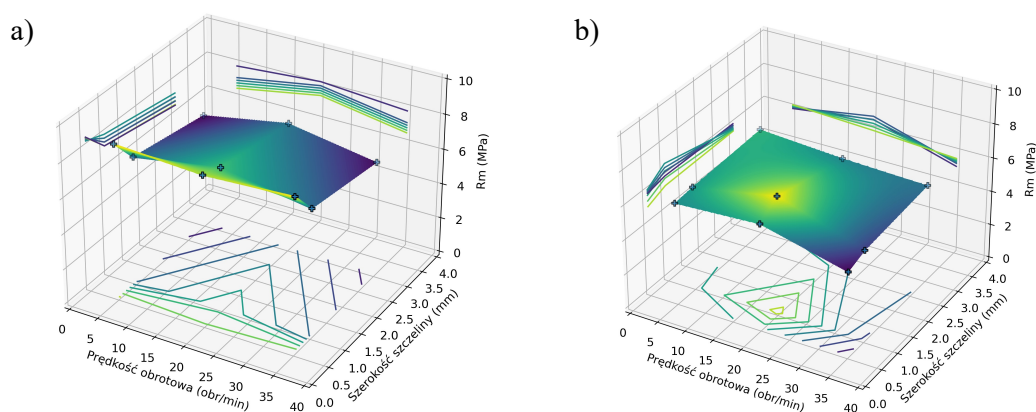
Wyniki badania wydłużenia przy zerwaniu po trzech miesiącach badania próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej-T32 przedstawiono w tab. 18. Wartości wydłużenia dla próbek klasycznych zarówno dla kompozytów WPC1 jak i WPC2 po trzech miesiącach immersji w roztworze 35‰ wzrosły o 14,% dla próbki WPC1/140 i 250% dla próbki WPC2/140. Większe wzrosty były dla próbek kompozytów WPC2.

Tabela 18. Wydłużenie przy zerwaniu WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej po trzech miesiącach zanurzenia próbek w roztworze o zasoleniu 35‰

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	A [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	3	16,57	4,77
	140,0		8,64	1,41
WPC2	70,0		7,64	2,21
	140,0		7,07	0,72

Wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie (R_m) dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach badania zestawiono w tab. 2.5 w Załączniku 2. Wartości wytrzymałości na rozciąganie próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ wykazały zróżnicowane zachowanie, stwierdzono wzrost wartości R_m od 2,6% (dla próbki WPC1/0,5/35) do 53% dla próbki (WPC1/0,5/20) w porównaniu do próbek przed rozpoczęciem badania procesu degradacji. Graficznie wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie próbek kompozytu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach badania w roztworze o zasoleniu 7‰ przedstawiono na rys. 70. Najwyższe

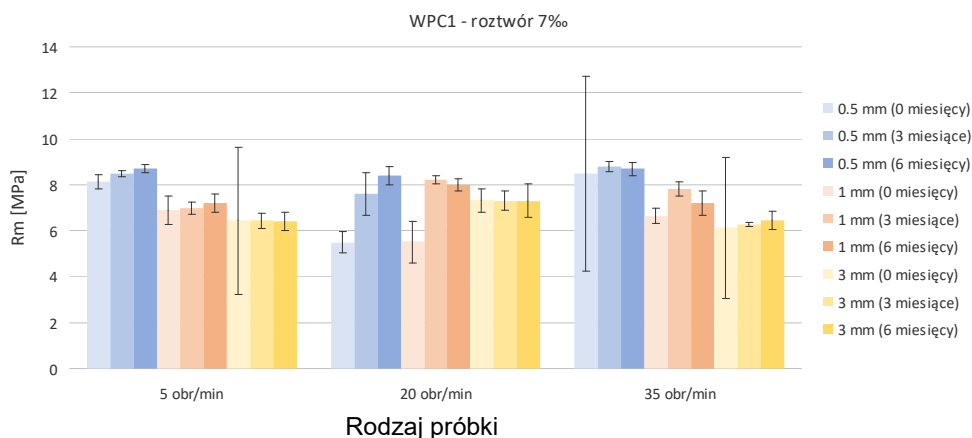
wartości R_m dla próbek kompozytu WPC1 po sześciu miesiącach zanurzenia w roztworze o zasoleniu 7‰ były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższą wytrzymałością na rozciąganie charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej 5,0 obr/min. Najwyższe wartości R_m dla próbek kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach zanurzenia próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ stwierdzono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min. Najniższe wartości R_m odnotowano dla szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej 35,0 obr/min.



Rys. 70. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytu: a) WPC1 i b) WPC2 po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 7‰

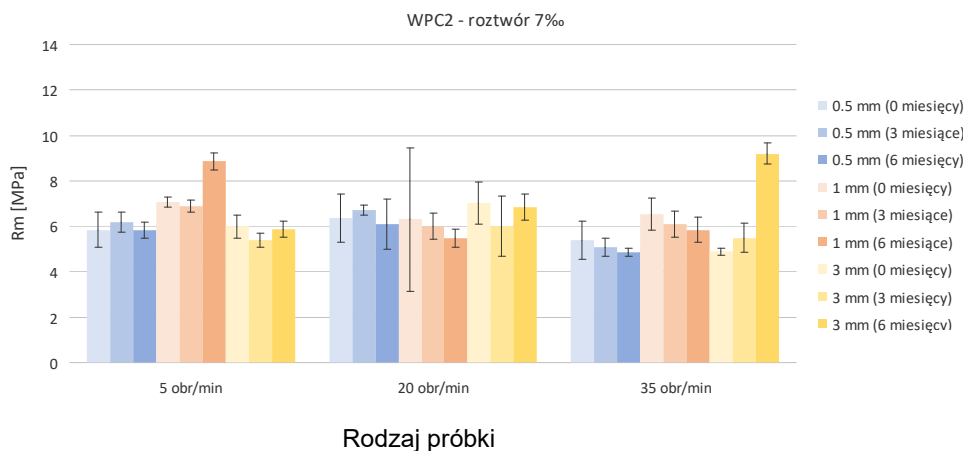
Próbki kompozytu WPC1 charakteryzowały wyższe wartości wydłużenia przy zerwaniu po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze 7‰ w porównaniu z próbkami kompozytu WPC2. Wydłużenie przy zerwaniu dla próbek kompozytu WPC1 osiągnęło wartości około 8% a w przypadku kompozytu WPC2 około 6%. Analizując kształt wykresów wytrzymałości na rozciąganie WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach badania zauważyć można, że większy wpływ na uzyskane wartości miała prędkość obrotowa ślimaka i szczególnie przy środkowych wartościach badanych oraz średnich obciążeniach mechanicznych wartości R_m były najwyższe. Wykonane zdjęcia mikroskopowe potwierdziły, że kompozyt wytłoczony przy średnich obciążeniach mechanicznych charakteryzuje się lepszą jednorodnością masy kompozytu, lepszym rozproszaniem frakcji drzewnej. Graficznie wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie (R_m) próbek kompozytu WPC1 przedstawiono na rys. 71. Porównując wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie próbek kompozytu WPC1 w ciągu sześciu miesięcy badania w roztworze o zasoleniu 7‰

stwierdzono, że najwyższe wzrosty jego wartości wystąpiły dla próbek wytłoczonych przy środkowej badanej prędkości obrotowej ślimaka (20,0 obr/min) i najniższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm).



Rys. 71. Wytrzymałość na rozciąganie próbek kompozytu WPC1 podczas sześciu miesięcy immersji w roztworze 7%

Graficznie wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie dla próbek kompozytu WPC2 podczas sześciu miesięcy badania w roztworze o zasoleniu 7% przedstawiono na rys. 72. W przypadku kompozytu WPC2 największy wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie nastąpił dla próbek wytłoczonych przy najwyższej badanej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min) i najwyższej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm). Przy czym należy zauważyć że dla badanych próbek wytłoczonych przy pozostałych szerokościach szczeliny strefy tarczowej w ciągu sześciu miesięcy badań wytrzymałość na rozciąganie zmalała.



Rys. 72. Wytrzymałość na rozciąganie próbek kompozytu WPC2 podczas sześciu miesięcy zanurzenia w roztworze 7%

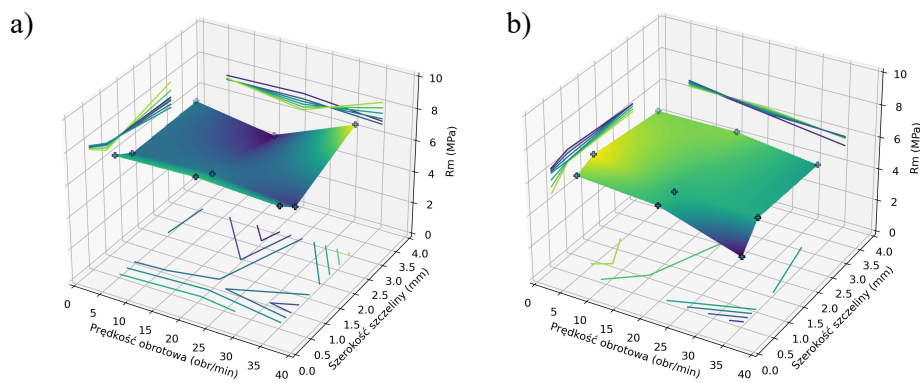
Wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie (R_m) po sześciu miesiącach immersji próbek WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej w roztworze o zasoleniu 7‰ zestawiono w tab. 19. Analiza wyników badań wytrzymałości na rozciąganie zarówno dla kompozytu WPC1 jak i WPC2 po sześciu miesiącach immersji roztworze 7‰ pozwoliła stwierdzić wzrosty i spadki wartości R_m . Nastąpił wzrost wartości R_m o 22,4% dla próbki WPC2/70 i 15,2% dla próbki WPC2/140. Większe wzrosty były dla próbek kompozytu WPC2. Stwierdzono spadek o 7,85% próbki WPC1/140 w porównaniu z wartościami próbek przed rozpoczęciem procesu degradacji.

Tabela 19. Wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie dla próbek kompozytu WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej po sześciu miesiącach zanurzenia próbek w roztworze o zasoleniu 7‰

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	R_m [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	6	8,23	0,32
	140,0		6,92	0,43
WPC2	70,0		7,87	1,23
	140,0		7,08	0,94

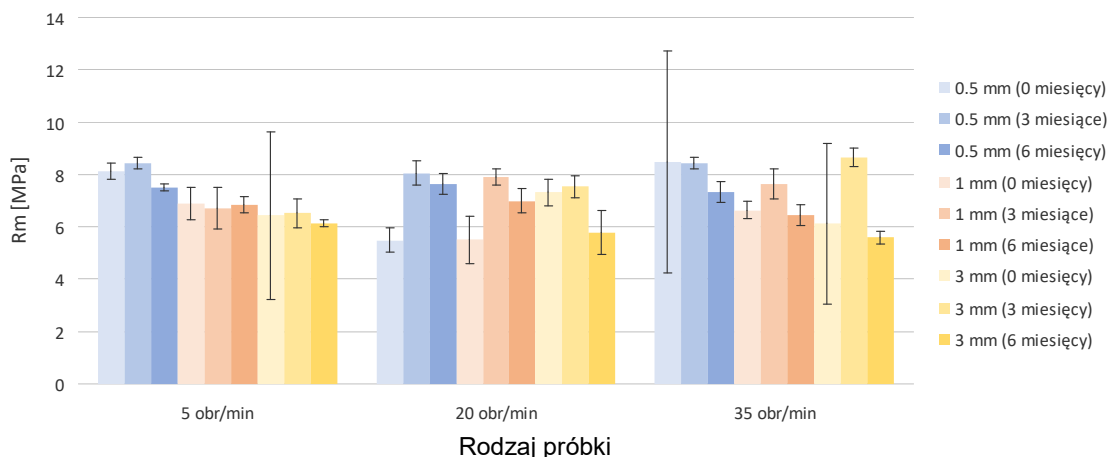
Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ przedstawiono w tab. 2.6. w Załączniku 2. Analiza wyników badań wytrzymałości na rozciąganie (R_m) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach zanurzenia próbek w roztworze o zasoleniu 35‰ wykazała że dla niektórych próbek R_m wzrosło a dla niektórych jego wartość spadła. Nastąpił wzrost od 4,28% dla próbki WPC2/0,5/5 do 38,25% dla próbki WPC1/0,5/20. Zauważono również spadki wartości R_m od 0,58% dla próbki WPC1/1/5 do 16,27% dla próbki WPC1/3/20. Graficznie wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie (R_m) próbek kompozytu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 35‰ przedstawiono na rys. 73. Analiza wyników badań pozwoliła stwierdzić, że wytrzymałość na rozciąganie (R_m) dla próbek kompozytu WPC1 po sześciu miesiącach moczenia próbek w roztworze o zasoleniu 35‰ wzrosła dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej 20,0 obr/min wartości wytrzymałości na rozciąganie R_m zmniejszyły się. Najwyższe wartości R_m dla próbek kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach badania w roztworze o zasoleniu 35‰ stwierdzono dla próbek

wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższe wartości wytrzymałości na rozciąganie R_m były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej 35,0 obr/min czyli w przypadku intensywnych i krótkotrwałych oddziaływań ścinająco-mieszających.



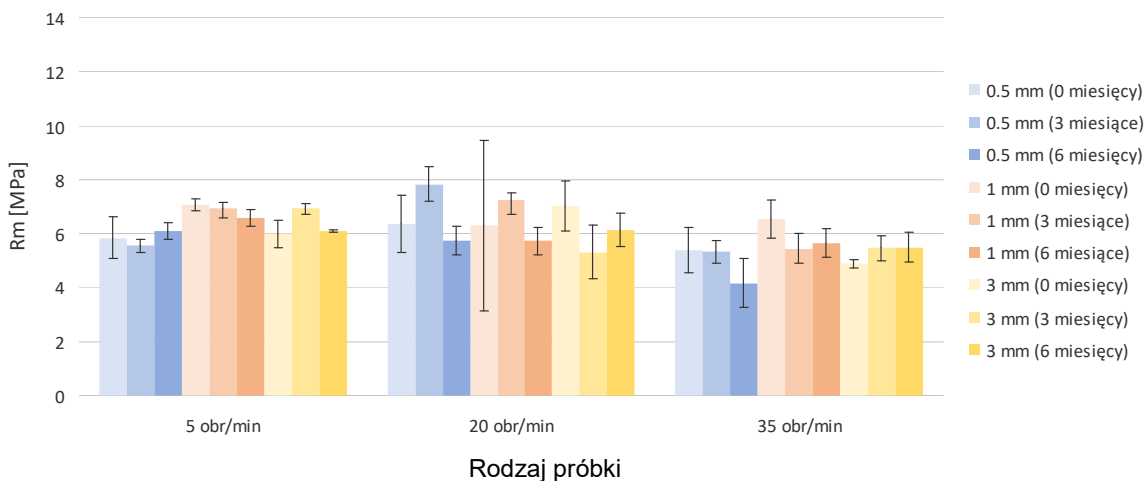
Rys. 73. Wytrzymałość na rozciąganie próbek kompozytu: a) WPC1 i b) WPC2 po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 35‰

Graficznie zestawienie zmian wartości R_m dla próbek kompozytu WPC1 przedstawia rys. 74. Próbki kompozytu WPC1 charakteryzowały wyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie po sześciu miesiącach badania w roztworze 35‰ w porównaniu z próbkami kompozytu WPC2. R_m dla próbek WPC1 osiągnęło wartości około 7,0 MPa a w przypadku próbek WPC2 nieznacznie ponad 6,0 MPa. Porównując wartości R_m próbek kompozytu WPC1 w ciągu sześciu miesięcy badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 35‰ zauważono, że najwyższe wzrosty jego wartości wystąpiły dla próbek wytłoczonych przy środkowej i najwyższej badanej prędkości obrotowej ślimaka (20,0 i 35,0 obr/min) od początku badań do trzeciego miesiąca badania procesu degradacji. W szóstym miesiącu badania procesu degradacji wartości R_m dla tych parametrów zmalały.



Rys. 74. Wytrzymałość na rozciąganie próbek kompozytu WPC1 podczas sześciu miesięcy immersji w roztworze 35‰

Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie dla próbek kompozytu WPC2 podczas sześciu miesięcy badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 35‰ przedstawiono na rys. 75. W przypadku kompozytu WPC2 największe wzrosty wartości R_m w czasie sześciu miesięcy badań w roztworze 35‰ zaobserwowano dla próbek wytłoczonych przy środkowej badanej prędkości obrotowej ślimaka (20,0 obr/min) przy najniższej i środkowej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 1,0 mm).



Rys. 75. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytu WPC2 podczas sześciu miesięcy immersji w roztworze 35‰

Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie po sześciu miesiącach badań procesu degradacji próbek zanurzonych w roztworze o zasoleniu 35‰ wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej przedstawiono w tab. 20. Na podstawie analizy badań wytrzymałości

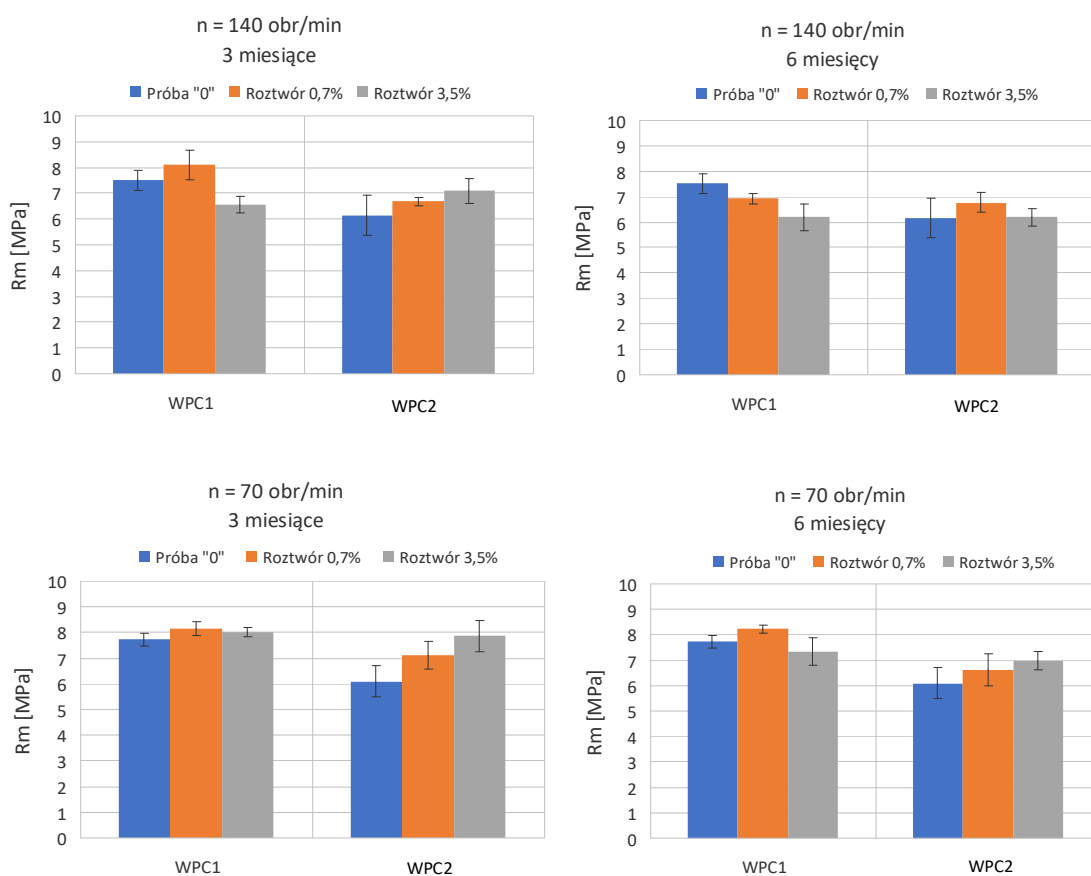
na rozciąganie próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej zarówno kompozytu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji w roztworze 35‰ stwierdzono wzrosty i spadki. Nastąpił wzrost o 0,65% dla próbki WPC2/140 i 14,09% dla próbki WPC2/170. Spadki nastąpiły w przypadku próbek kompozytu WPC1. Zauważono spadek wartości o 4,92% dla próbki WPC1/70 w porównaniu z wartościami próbek przed rozpoczęciem procesu degradacji i spadek wartości R_m o 17,57% dla próbki WPC1/140. Graficznie zestawienie wyników badań wytrzymałości na rozciąganie dotyczące próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych za pomocą wyciarki klasycznej przedstawiono na rys. 76.

Tabela 20. Wytrzymałość na rozciąganie dla kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach zanurzenia próbek w roztworze o zasoleniu 35‰

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	R_m [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	6	7,34	0,74
	140,0		6,19	1,04
WPC2	70,0		6,96	0,90
	140,0		6,19	0,71

W przypadku próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej po trzech miesiącach badania procesu degradacji najwyższe wartości R_m były dla próbek poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ w porównaniu z wartościami próbek przed rozpoczęciem procesu degradacji oraz degradowanych w roztworze o zasoleniu 35‰. Wyniki te dotyczą próbek wytłoczonych przy niższej (70,0 obr/min) i wyższej (140,0 obr/min) prędkości obrotowej ślimaka. Kompozyt WPC2 po trzech miesiącach badań zachowywał się podobnie w przypadku wytłoczenia zarówno przy niższej jak i wyższej prędkości obrotowej ślimaka. Najwyższe wartości R_m dla próbek kompozytu WPC2 były dla środowiska degradacyjnego o wyższym poziomie zasolenia 35‰. Po sześciu miesiącach badania procesu degradacji najniższą wytrzymałość na rozciąganie próbek kompozytu WPC1 wytłoczonych przy wyższej prędkości obrotowej ślimaka (140,0 obr/min) były dla środowiska degradacyjnego o wyższym zasoleniu 35‰. Dla próbek kompozytu WPC1 wytłoczonych przy niższej prędkości obrotowej ślimaka (70,0 obr/min) najwyższe wartości R_m były dla próbek poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 7‰. Próbki kompozytu WPC2 charakteryzowały się najwyższą wartością R_m po degradacji w roztworze o zasoleniu 7‰ w przypadku próbek wytłoczonych przy wyższej prędkości obrotowej ślimaka (140,0 obr/min) a w przypadku próbek materiału wytłoczonego przy niższej prędkości

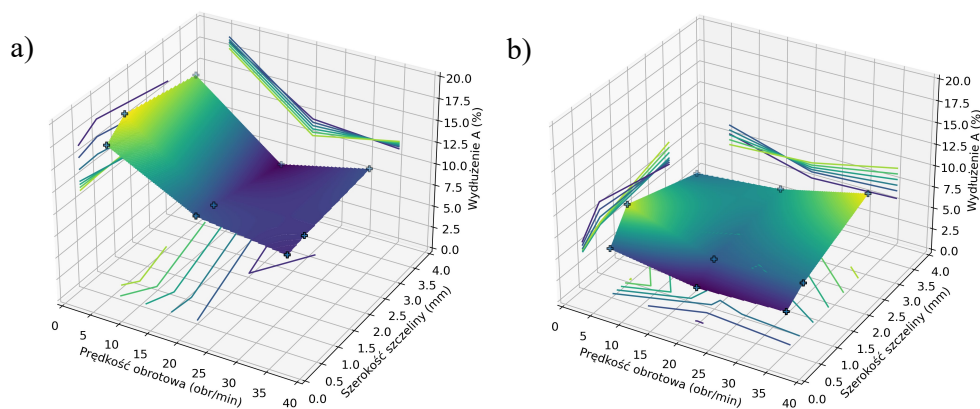
obrotowej ślimaka najwyższa wartość R_m wystąpiła dla próbek zanurzonych w roztworze o zasoleniu 35%.



Rys. 76. Wytrzymałość na rozciąganie próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyłaczarki klasycznej po trzech i sześciu miesiącach zanurzenia próbek w środowiskach wodnych o różnym zasoleniu

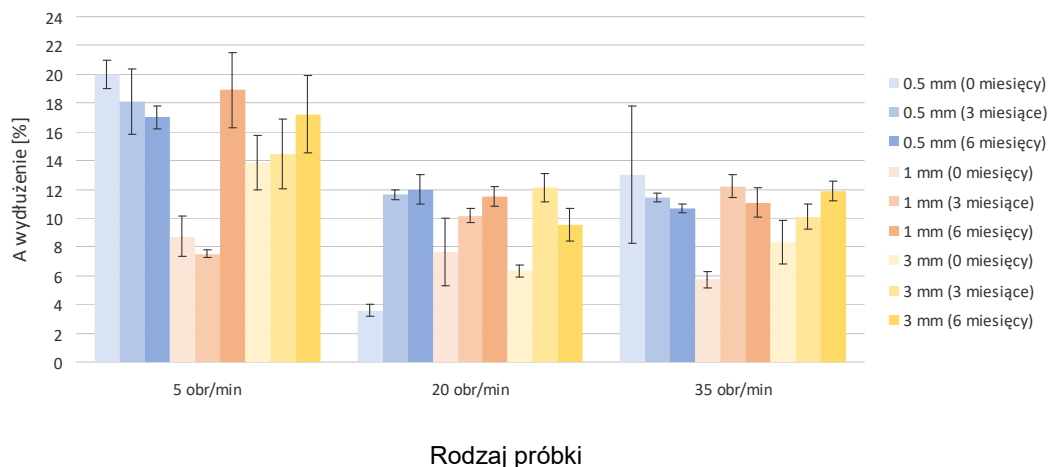
Wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu dla próbek kompozytu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach badań przedstawiono w tab. 2.7 w załączniku 2. Wartości wydłużenia przy zerwaniu (A) dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 7‰ wykazały wzrosty i spadki. Zauważono wzrost od 9,72% (dla próbki WPC2/0,5/35) do 235% (dla próbki WPC1/0,5/20). Analiza badań pozwoliła stwierdzić również spadki wartości A od 1,51% dla próbki WPC2/3/5 do 18,03% dla próbki WPC1/0,5/35. Graficznie wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu (A) próbek kompozytu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ przedstawiono na rys. 77. Najwyższe wartości wydłużenia (A) dla próbek kompozytu WPC1 po sześciu miesiącach zanurzenia w roztworze o zasoleniu 7‰ były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min.

Najniższa wytrzymałość na rozciąganie była dla szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej 20,0 obr/min. Najwyższym wydłużeniem przy zerwaniu (A) po sześciu miesiącach badań charakteryzowały się próbki kompozytu WPC2 poddane immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższe wartości A były dla szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej 20,0 obr/min.



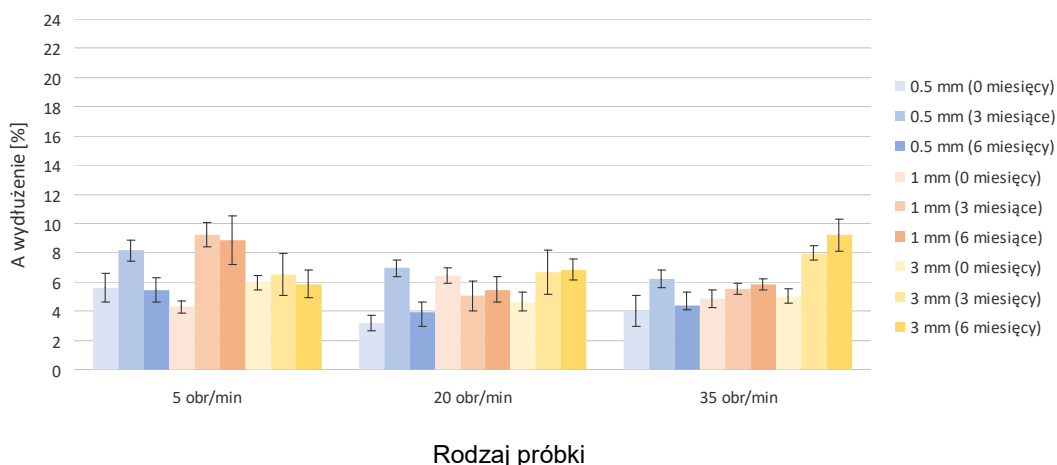
Rys. 77 . Wydłużenie przy zerwaniu kompozytu: a) WPC1 i b) WPC2 po sześciu miesiącach zanurzenia próbek w roztworze o zasoleniu 7‰

Graficznie zestawienie wyników badań wydłużenia przy zerwaniu dla próbek kompozytu WPC1 podczas sześciu miesięcy immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ przedstawiono na rys. 78. Próbki kompozytu WPC1 charakteryzowały się wyższym wydłużeniem przy zerwaniu po sześciu miesiącach badania procesu degradacji w roztworze 7‰ w porównaniu z próbkami kompozytu WPC2. Wydłużenie dla próbek kompozytu WPC1 osiągnęło wartości ponad 18% a w przypadku kompozytu WPC2 ponad 9%. W przypadku kompozytu WPC1 największe wzrosty wartości wydłużenia przy zerwaniu w czasie sześciu miesięcy immersji w roztworze 7‰ zaobserwowano dla próbek wytłoczonych przy środkowej badanej szerokości szczeliny czołowej (1,0 mm) dla wszystkich badanych prędkości obrotowych ślimaka. Zauważono również znaczne wzrosty wartości A dla próbek wytłoczonych przy środkowej badanej prędkości obrotowej ślimaka dla wszystkich badanych szerokości szczeliny strefy czołowej od początku badań do trzeciego miesiąca badań procesu degradacji.



Rys. 78. Graficznie przedstawione wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu próbek kompozytu WPC1 podczas sześciu miesięcy immersji próbek w roztworze 7‰

Graficzne przedstawienie wyników badań wydłużenia przy zerwaniu dla próbek kompozytu WPC1 podczas sześciu miesięcy zanurzenia w roztworze o zasoleniu 7‰ umieszczono na rys. 79. Dla próbek kompozytu WPC2 największe wzrosty wartości wydłużenia przy zerwaniu dla próbek umieszczonych w roztworze 7‰ zaobserwowano pomiędzy początkowym czasem badania a trzecim miesiącem badania procesu degradacji, dla wszystkich badanych szerokości szczeliny strefy tarczowej i prędkości obrotowej ślimaka. Największy wzrost A był dla próbek wytłoczonych przy najniższej badanej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min) i szerokości szczeliny 1,0 mm.



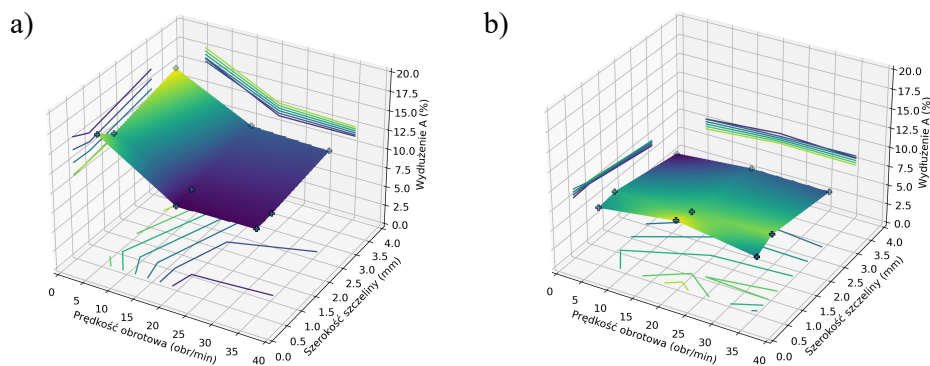
Rys. 79. Wydłużenie przy zerwaniu próbek kompozytu WPC2 podczas sześciu miesięcy immersji próbek w roztworze 7‰

Wyniki pomiarów wydłużenia przy zerwaniu po sześciu miesiącach badań próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej przedstawiono w tab. 21. Analiza wyników badań wydłużenia przy zerwaniu dla próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej T-32 zarówno dla kompozytu WPC1 jak i WPC2 po sześciu miesiącach immersji w roztworze 7‰ pozwoliła zauważyć wzrosty od 33,78% (dla próbki WPC1/70) do 162,80% (dla próbki WPC2/140). Wzrost A był większy dla próbek kompozytu WPC2.

Tabela 21. Wydłużenie przy zerwaniu dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej po sześciu miesiącach zanurzenia próbek w roztworze o zasoleniu 7‰

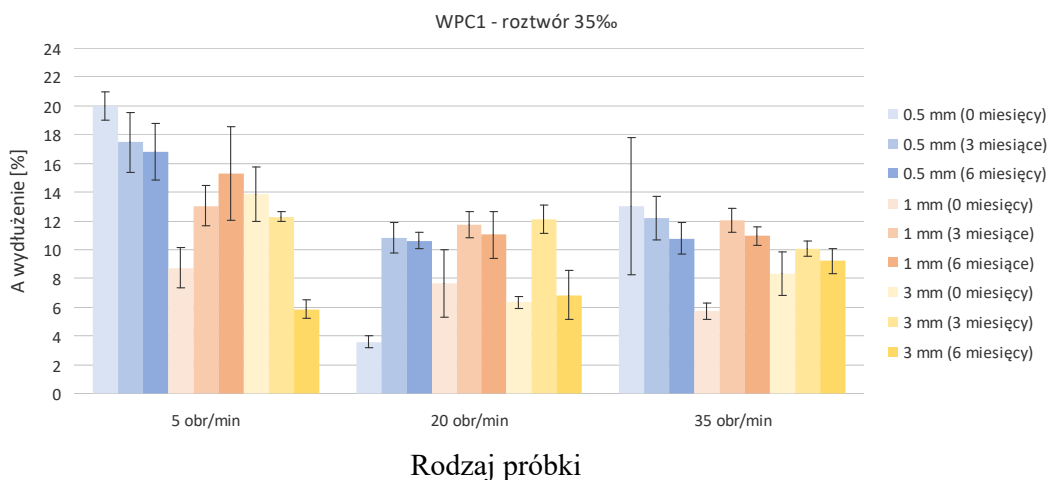
Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	A [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	6	14,89	3,48
	140,0		10,90	3,40
WPC2	70,0		6,35	3,06
	140,0		6,36	0,55

Analiza wyników badań wydłużenia przy zerwaniu po sześciu miesiącach i dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 przedstawiono w Załączniku 2 w tab. 2.8. Wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ wykazały wzrosty i spadki. Zauważono wzrost od 24,18% (dla próbki WPC2/1/20) do 196,91% (dla próbki WPC1/0,5/20) w porównaniu do próbek przed rozpoczęciem badania procesu degradacji. Stwierdzono również spadki wydłużenia przy zerwaniu od 0,33% (dla próbki WPC2/3/5) do 17,34% (dla próbki WPC1/0,5/35). Graficznie wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu próbek kompozytu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 35‰ przedstawiono na rys. 80. Najwyższe wartości A dla próbek kompozytu WPC1 po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min., czyli dla próbek wytłoczonych przy niskich naprężeniach ścinających. Najniższe wartości wydłużenia przy zerwaniu były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej 20,0 obr/min. Najwyższą wartością wydłużenia przy zerwaniu po sześciu miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 35‰ charakteryzowały się próbki kompozytu WPC2 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min. Najniższe wydłużenie przy zerwaniu było dla kompozytu wytłoczonego przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej 5,0 obr/min.



Rys. 80. Wydłużenie przy zerwaniu kompozytu: a) WPC1 i b) WPC2 po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 35‰

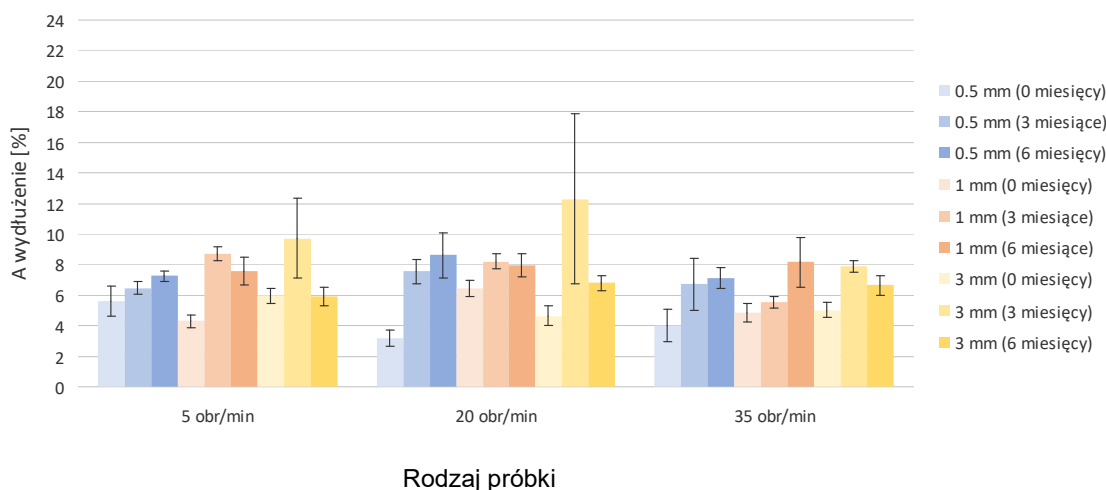
Graficznie wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu (A) dla próbek kompozytu WPC1 podczas sześciu miesięcy immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ przedstawiono na rys. 81. Próbki kompozytu WPC1 charakteryzowały wyższe wartości A po sześciu miesiącach badania procesu degradacji w roztworze 7‰ w porównaniu z próbkami kompozytu WPC2. Wydłużenie przy zerwaniu dla próbek kompozytu WPC1 osiągnęło wartości nieco ponad 17% a w przypadku kompozytu WPC2 nieznacznie ponad 8%. W przypadku kompozytu WPC1 największe wzrosty wydłużenia przy zerwaniu w czasie sześciu miesięcy immersji w roztworze 35‰ zaobserwowano dla próbek wytłoczonych przy środkowej badanej prędkości obrotowej ślimaka (20,0 obr/min) dla wszystkich badanych szerokości szczeliny strefy tarczowej.



Rys. 81. Wydłużenie przy zerwaniu próbek kompozytu WPC1 podczas sześciu miesięcy immersji próbek w roztworze 35‰.

Stwierdzono również, że najwięcej spadków wartości wydłużenia przy zerwaniu w czasie degradacji do trzech miesięcy wystąpiło dla próbek wytłoczonych przy najwyższej badanej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min) dla wszystkich badanych szerokości szczeliny strefy czołowej.

Wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu kompozytu WPC2 podczas sześciu miesięcy immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ w formie graficznej przedstawiono na rys. 82. W przypadku kompozytu WPC2 umieszczonego w roztworze 35‰ największe wzrosty wartości wydłużenia przy zerwaniu zaobserwowano do trzeciego miesiąca badania procesu degradacji dla próbek wytłoczonych przy wszystkich badanych szerokościach strefy tarczowej i wszystkich badanych prędkościach obrotowych ślimaka. Stwierdzono również, że najwięcej spadków wartości wydłużenia przy zerwaniu wystąpiło dla próbek wytłoczonych przy najwyższej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) dla wszystkich trzech badanych prędkości obrotowych ślimaka (5,0, 20,0 i 35,0 obr/min).



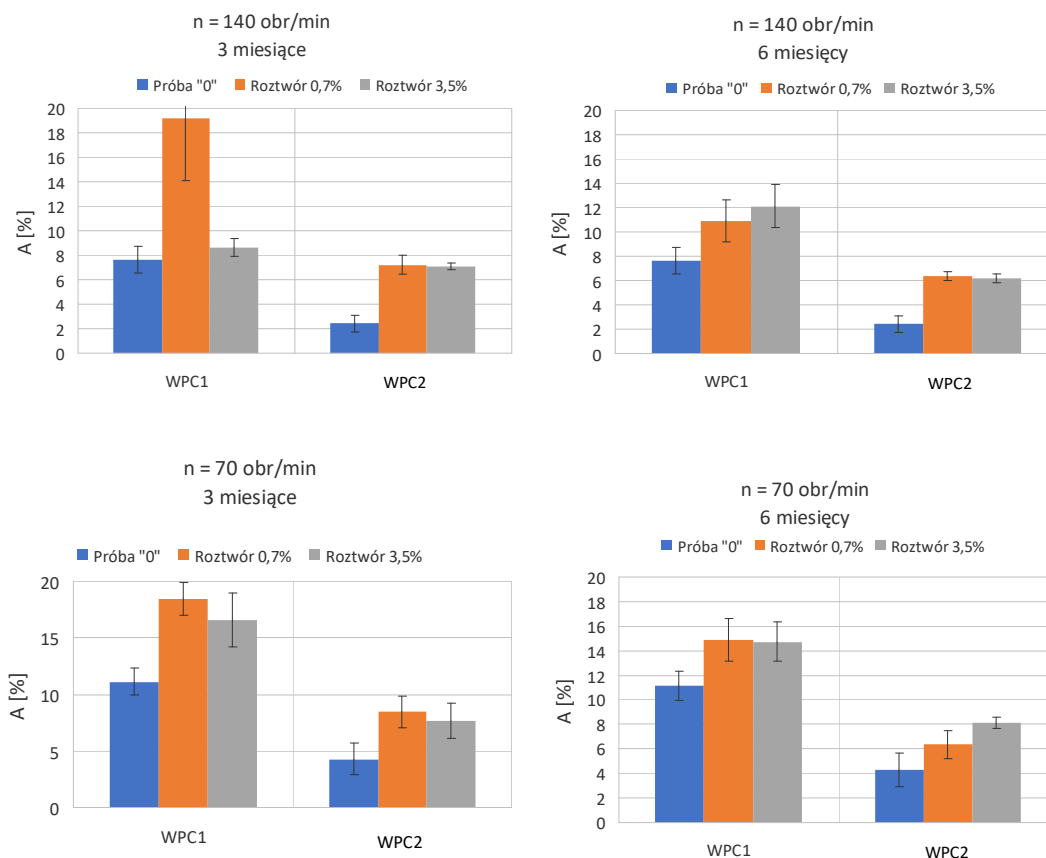
Rys. 82. Wydłużenie przy zerwaniu próbek kompozytu WPC2 podczas sześciu miesięcy zanurzenia próbek w roztworze 35‰.

Analiza wyników wydłużenia przy zerwaniu po sześciu miesiącach badań próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej przedstawiono w tab. 22. Wartości wydłużenia przy zerwaniu dla próbek WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej T-32 po sześciu miesiącach immersji w roztworze 35‰ wzrosły od 33,4% (dla próbki WPC1/70) do 154,95% (dla próbki WPC2/140). Większe wzrosty zauważono dla próbek kompozytu WPC2.

Tabela 22. Wydłużenie przy zerwaniu dla WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej po sześciu miesiącach zanurzenia próbek w roztworze o zasoleniu 35,0‰

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	A [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	6	14,74	3,22
	140,0		12,10	3,53
WPC2	70,0		8,08	0,91
	140,0		6,17	0,70

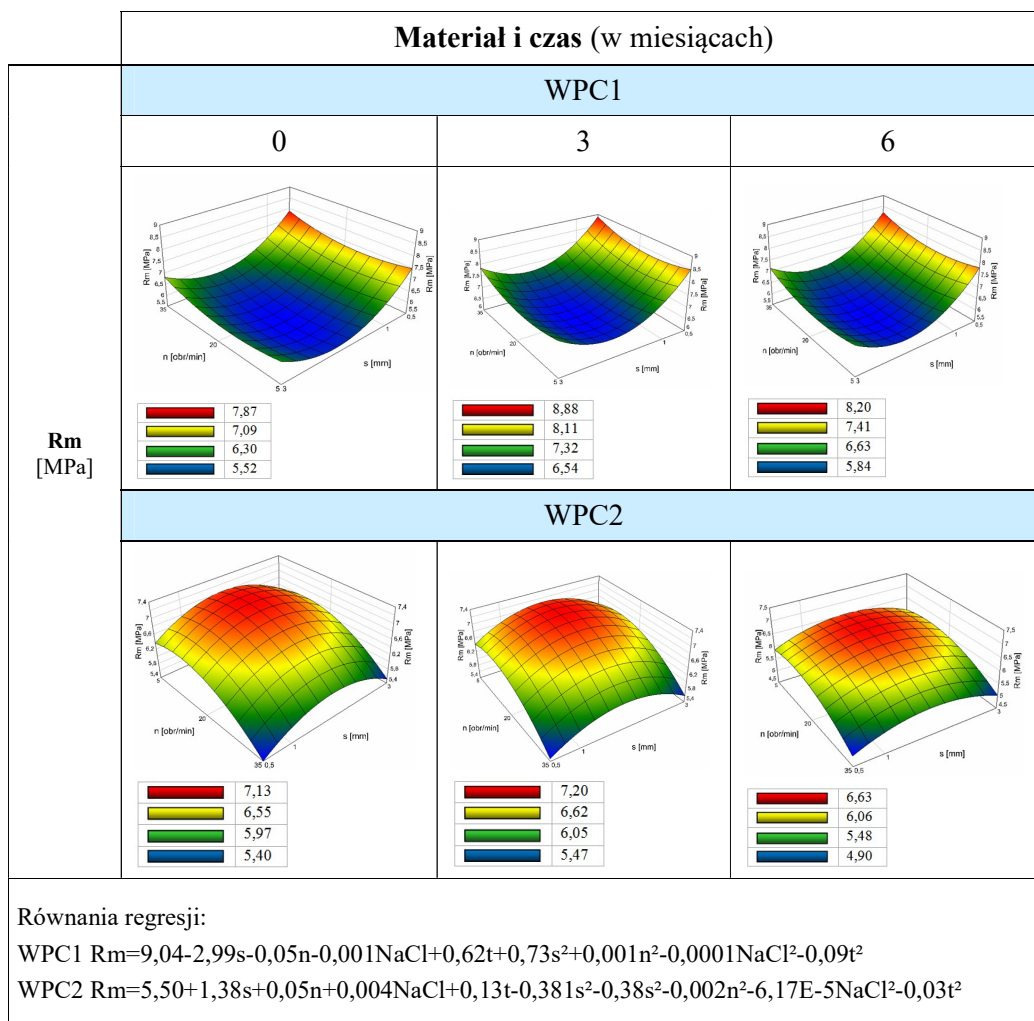
Graficznie analizę wyników badań wydłużenia przy zerwaniu dla próbek WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej przedstawiono na rys. 83. Na podstawie analizy wyników badań wydłużenia przy zerwaniu dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 stwierdzono, że najwyższe wartości A wystąpiły dla próbek poddanych immersji w środowiska o zasoleniu 7‰ wytłoczonych przy niższej i wyższej prędkości obrotowej ślimaka. Najniższe wartości A zauważono na początku badań. Następnie wartości wzrosły dla próbek poddanych moczeniu w roztworze 7‰ i spadły dla próbek umieszczonych w roztworze 35‰. Najwyższa wartość wydłużenia przy zerwaniu wystąpiła dla próbek kompozytów WPC1 wytłoczonych przy niższej i wyższej prędkości obrotowej ślimaka, w trzecim miesiącu badań dla roztworu o zasoleniu 7‰. Dla próbek kompozytu WPC2 wartości wydłużenia przy zerwaniu w trzecim miesiącu badań były porównywalne dla dwóch stężeń roztworów degradacyjnych (7‰ i 35‰) oraz dwóch prędkości obrotowych ślimaka podczas procesu wytłoczenia. Nieco wyższe wartości zauważono dla próbek poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 7‰. W szóstym miesiącu badania procesu degradacji wartości wydłużenia przy zerwaniu dla próbek poddanych działaniu dwóch roztworów degradacyjnych o niższym i wyższym stężeniu soli były bardziej wyrównane. Nieco wyższe wartości wydłużenia przy zerwaniu wystąpiły w przypadku kompozytu WPC1 dla roztworu degradacyjnego o niższym stężeniu dla próbek wytłoczonych przy niższej prędkości obrotowej ślimaka (70,0 obr/min). W przypadku kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach badań wartości wydłużenia przy zerwaniu były porównywalne dla próbek wytłoczonych przy wyższej prędkości obrotowej ślimaka (140,0 obr/min) w porównaniu z wartościami A po sześciu miesiącach badań dla próbek wytłoczonych przy niższej prędkości obrotowej ślimaka (70,0 obr/min), dla których najwyższa wartość wydłużenia przy zerwaniu wystąpiła dla próbek umieszczonych w roztworze o zasoleniu 35‰.



Rys. 83. Wydłużenie przy zerwaniu próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytloczonych przy użyciu wytlaczarki klasycznej T-32 po trzech i sześciu miesiącach immersji próbek w środowiskach wodnych o różnym zasoleniu.

Wyniki analizy badań wytrzymałości na rozciąganie (R_m) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 uwzględniających parametry wytłoczenia próbek, czas i stężenie roztworu, w którym próbki poddane zostały immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ przedstawiono w tab. 23. Analiza wyników badań wytrzymałości na rozciąganie próbek kompozytów WPC1 poddanych immersji w roztworze 7‰ pozwoliła stwierdzić, że najwyższe wartości R_m były w przypadku kompozytów uzyskanych podczas procesu wytłoczenia przy najniższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) oraz najniższej i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 i 35,0 obr/min) dla wszystkich trzech badanych czasów degradacji: na początku badań, w trzecim i szóstym miesiącu badań. Najwyższa wartość R_m wzrosła o 11,38% od początku badań do trzeciego miesiąca badań i następnie zmalała o 7,66% w szóstym miesiącu badań. Najniższymi wartościami R_m kompozytów WPC1 charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm i całym badanym zakresie prędkości obrotowej ślimaka.

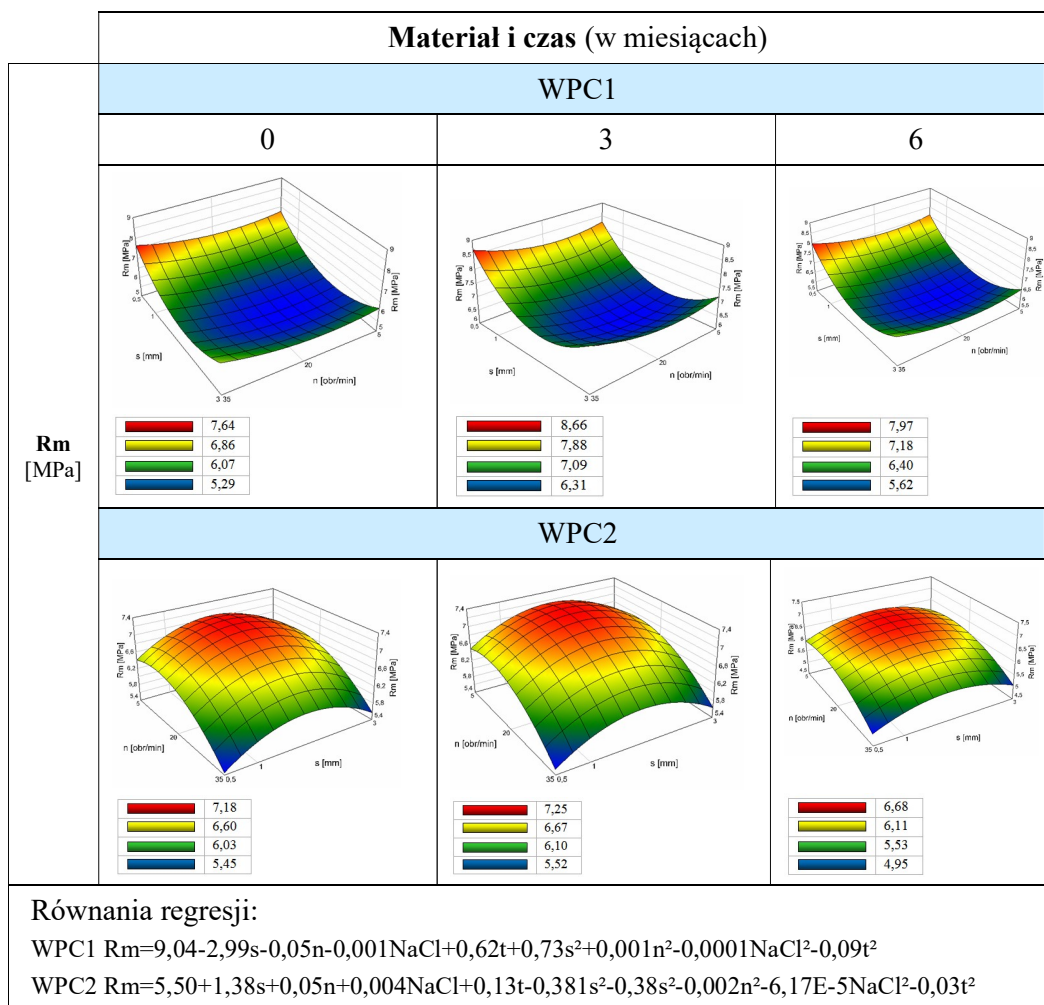
Tabela 23. Wytrzymałość na rozciąganie próbek WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i stężenia roztworu degradacyjnego 7‰



Najniższe wartości próbek kompozytów WPC1 wzrosły o 15,40 % do trzeciego miesiąca badań w porównaniu z początkiem badań a następnie spadły o 10,71% w szóstym miesiącu badań. Analiza wyników badań próbek kompozytów WPC2 pozwoliła zauważyć, że najwyższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie charakteryzowały się próbki wytłoczone w zakresie szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm i prędkości obrotowej od 5,0 do 20,0 obr/min we wszystkich badanych czasach procesu degradacji. Najwyższa wartość R_m wzrosła o 1% od początku badań do trzeciego miesiąca badań i następnie spadła o 8% w szóstym miesiącu badań. Najniższą wytrzymałością na rozciąganie (R_m) charakteryzowały się próbki kompozytów WPC2 wytłoczone przy najniższej i najwyższej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 3,0 mm) oraz najwyższej

prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższe wartości R_m wzrosły o 1,28% w trzecim miesiącu badań w porównaniu z początkiem badań i następnie spadły o 10,43% w szóstym miesiącu badań. Wyniki analizy badań wytrzymałości na rozciąganie (R_m) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 uwzględniających parametry wytłoczenia próbek, czas i stężenie roztworu, w którym próbki poddane zostały immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ przedstawiono w tab. 24.

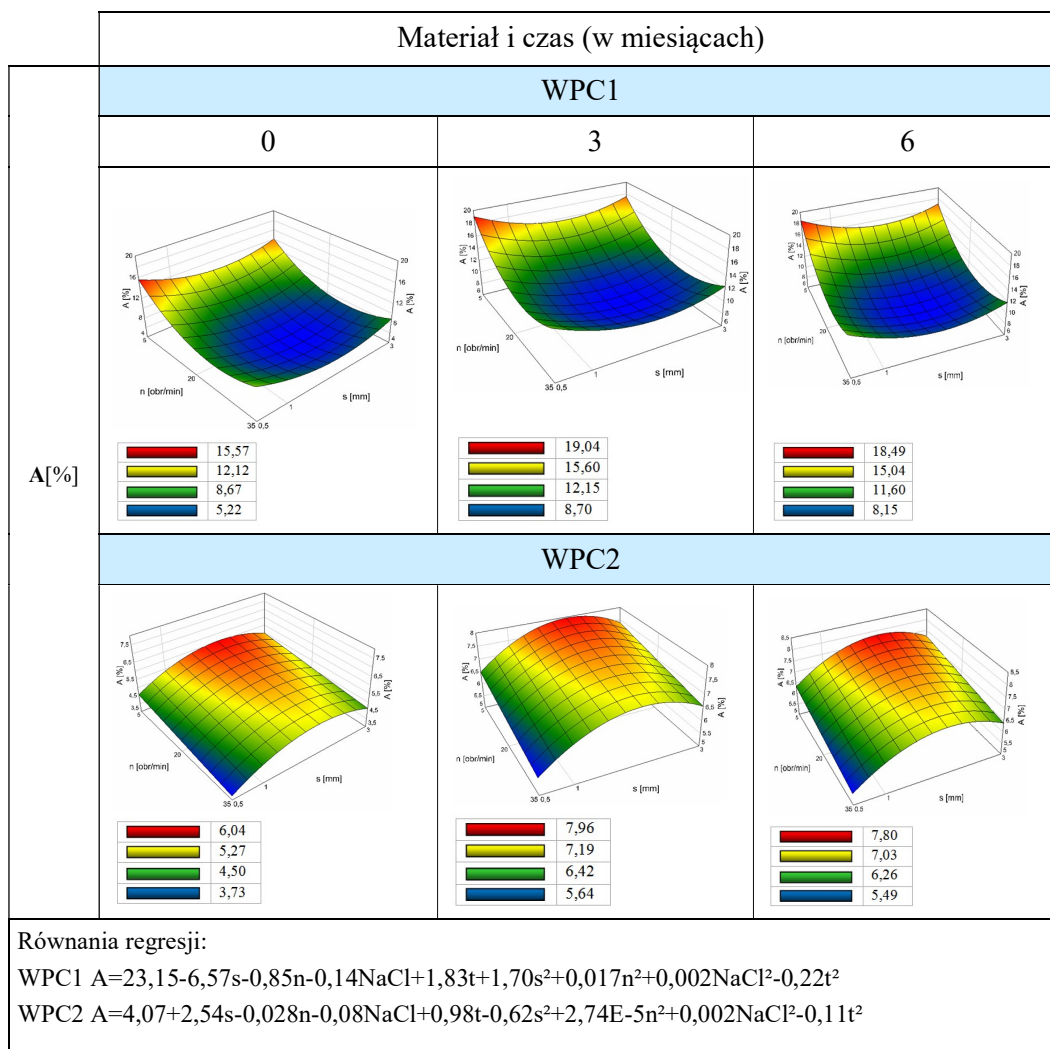
Tabela 24. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie próbek WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 35‰ roztworu degradacyjnego



Analiza wyników badań wytrzymałości na rozciąganie próbek kompozytów WPC1 poddanych immersji w roztworze 35‰ pozwoliła stwierdzić, że najwyższe wartości R_m były w przypadku kompozytów uzyskanych podczas procesu wytłoczenia przy najniższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) oraz najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min) czyli przy dużym obciążeniu mechanicznym i dużych naprężeniach

ścinających, dla wszystkich trzech badanych czasów degradacji: początku badań, trzech i sześciu miesięcy badań. Najwyższa wartość R_m wzrosła o 12% od początku badań do trzeciego miesiąca badań i następnie zmalała o 8% w szóstym miesiącu badań. Najniższymi wartościami R_m kompozytów WPC1 we wszystkich badanych czasach charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm i całym badanym zakresie prędkości obrotowej ślimaka. Najniższe wartości próbek kompozytów WPC1 wzrosły o 17% do trzeciego miesiąca badań w porównaniu z początkiem badań a następnie spadły o 11% w szóstym miesiącu badań. Analiza wyników badań próbek kompozytów WPC2 pozwoliła zauważyć, że najwyższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie charakteryzowały się próbki wytłoczone w zakresie szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm i prędkości obrotowej od 5,0 do 20,0 obr/min we wszystkich badanych czasach procesu degradacji. Najwyższa wartość R_m wzrosła o 1% od początku badań do trzeciego miesiąca badań i następnie spadła o 8% w szóstym miesiącu badań. Najniższą wytrzymałością na rozciąganie (R_m) charakteryzowały się próbki kompozytów WPC2 wytłoczone przy najniższej i najwyższej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 3,0 mm) oraz najwyższej prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższe wartości R_m próbek kompozytów WPC2 wzrosły o 2% w trzecim miesiącu badań w porównaniu z początkiem badań i następnie spadły o 11% w szóstym miesiącu badań. Podsumowanie wyników analizy badań wydłużenia przy zerwaniu (A) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 uwzględniających parametry wytłoczenia próbek, czas i stężenie roztworu, w którym próbki poddane zostały immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ przedstawiono w tab. 25. Wyniki badań wytrzymałości na zerwanie próbek kompozytów WPC1 poddanych immersji w roztworze 7,0‰ wskazały, że najwyższym wydłużeniem przy zerwaniu charakteryzowały się próbki wytłoczone przy najniższej i najwyższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 3,0 mm) oraz najniższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min).

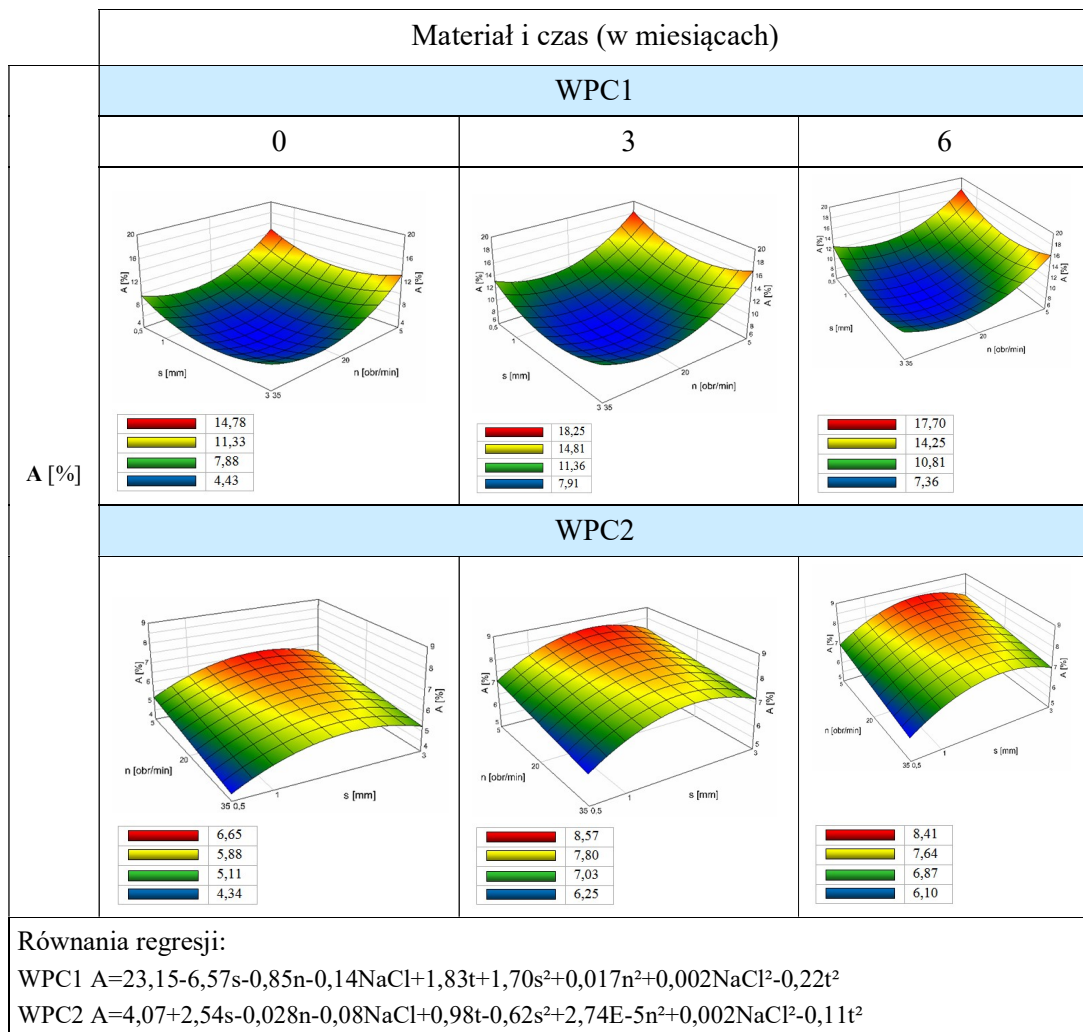
Tabela 25. Zmiany wydłużenia przy zerwaniu próbek WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego



Najwyższa wartość A wzrosła o 19% w trzecim miesiącu badań w porównaniu do początku badań i następnie spadła o 3% w szóstym miesiącu badań. Po trzech miesiącach badań nastąpił wzrost wydłużenia przy zerwaniu o 40% w porównaniu z początkiem badań i w szóstym miesiącu badań spadek o 7%. Najniższe wartości wydłużenia przy zerwaniu wzrosły o 34% w trzecim miesiącu w porównaniu do początku badań i spadły o 3% w szóstym miesiącu badań. Analiza wyników badań pozwoliła określić, że zarówno najniższe jak i najwyższe wartości A wzrosły w trzecim miesiącu badań od 19% do 40% dla próbek kompozytów WPC1 a w szóstym miesiącu spadły od 3% do 7%. Zarówno wzrosty jak i spadki wartości były większe o około 50% dla próbek kompozytów WPC1 w porównaniu z próbkami kompozytów WPC2. Podsumowanie wyników analizy badań wydłużenia przy

zerwaniu próbek kompozytów WPC1 i WPC2 uwzględniających parametry wytłoczenia próbek, czas i stężenie roztworu, w którym próbki poddane zostały immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ przedstawiono w tab. 26. Najniższe wartości wydłużenia przy zerwaniu były dla próbek kompozytów WPC1 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0-35,0 obr/min. Po trzech miesiącach badań nastąpił wzrost wydłużenia przy zerwaniu o 44% w porównaniu z początkiem badań i w szóstym miesiącu badań spadek o 7%. Analiza wyników badań próbek kompozytów WPC2 poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ wykazała, że wysokimi wartościami wydłużenia przy zerwaniu charakteryzowały się próbki kompozytów WPC2 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0-20,0 obr/min.

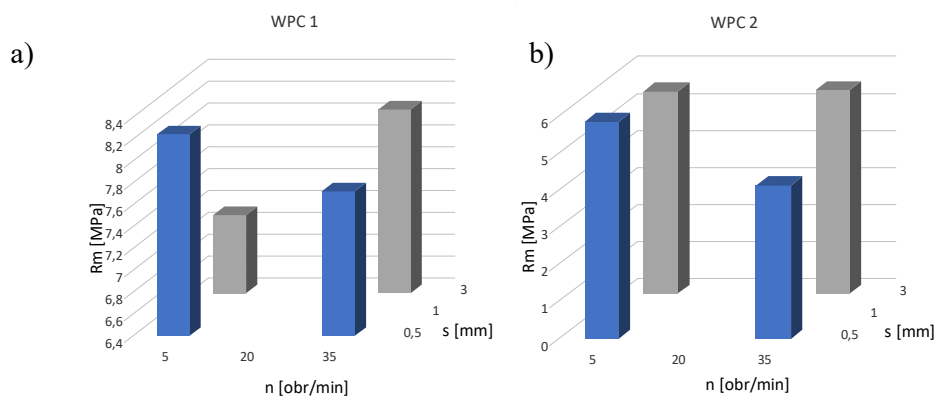
Tabela 26. Zmiany wydłużenia przy zerwaniu próbek WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 35‰ stężenia roztworu degradacyjnego



Najwyższe wartości A wzrosły o 23% w trzecim miesiącu badań w porównaniu do początku badań i spadły o 2% w szóstym miesiącu badań. Najniższe wartości wydłużenia przy zerwaniu wzrosły o 31% w trzecim miesiącu w porównaniu do początku badań i spadły o 3% w szóstym miesiącu badań. Analiza wyników badań pozwoliła określić, że zarówno najniższe jak i najwyższe wartości A wzrosły w trzecim miesiącu badań od 20% do 44% dla próbek kompozytów WPC1 a w szóstym miesiącu spadły od 2% do 7%. Zarówno wzrosty jak i spadki wartości były porównywalne dla próbek kompozytów WPC1 w porównaniu z próbkami kompozytów WPC2.

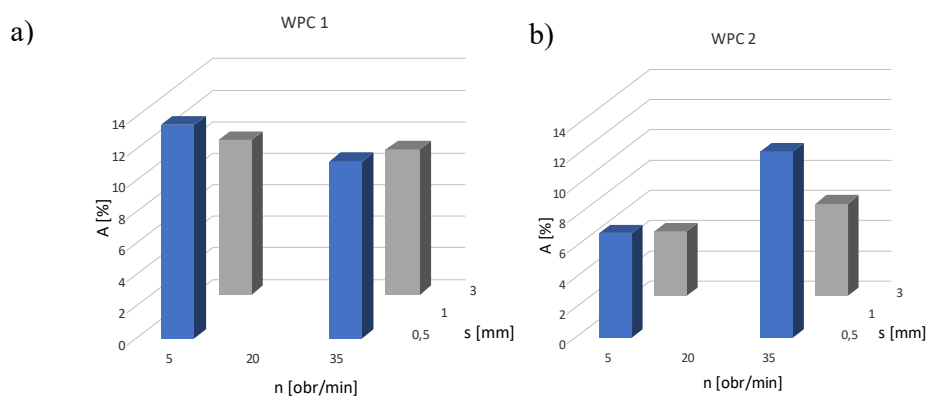
11.3.1. Wytrzymałość próbek umieszczonych na promie pasażerskim

Wyniki wytrzymałości na rozciąganie (R_m) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach badań w warunkach naturalnego środowiska morskiego próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej przedstawiono w tab. 2.9 w Załączniku 2. Wartości wytrzymałości na rozciąganie dla próbek kompozytów WPC1 oraz WPC2 po sześciu miesiącach badań, w warunkach naturalnego środowiska morskiego wykazały wzrosty o wartości: od 0,17% (dla próbki WPC2/0,5/5) do 32,07% (dla próbki WPC1/3/35). Większe wzrosty zauważono dla próbek kompozytu WPC1. Spadki o wartości od 8,69% zauważono (dla próbki WPC2/3/5) do 23,23% (dla próbki WPC2/0,5/35). Największy spadek wytrzymałości na rozciąganie zauważono w przypadku próbki z dodatkiem PLA wytłoczonej przy intensywnych i krótkotrwałych oddziaływaniach ścinająco-mieszających. Próbka ta charakteryzowała wejściowa najwyższa masa i najwyższe rozwinięcie powierzchni (S_{dr}). Graficznie przedstawiono wyniki wytrzymałości na rozciąganie (R_m) po sześciu miesiącach badania procesu degradacji w środowisku naturalnym na rys. 84. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek umieszczonych w naturalnych warunkach morskich okazały się wyższe dla kompozytu WPC1 w porównaniu z kompozytem z dodatkiem PLA (WPC2). Najwyższe wartości dla WPC1 wyniosły około 8,0 MPa a dla WPC2 nieco powyżej 5,0 MPa. W dwóch przypadkach wysokie wartości otrzymano dla próbek wytłoczonych przy najwyższej wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min).



Rys. 84. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytu: a) WPC1 i b) WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego

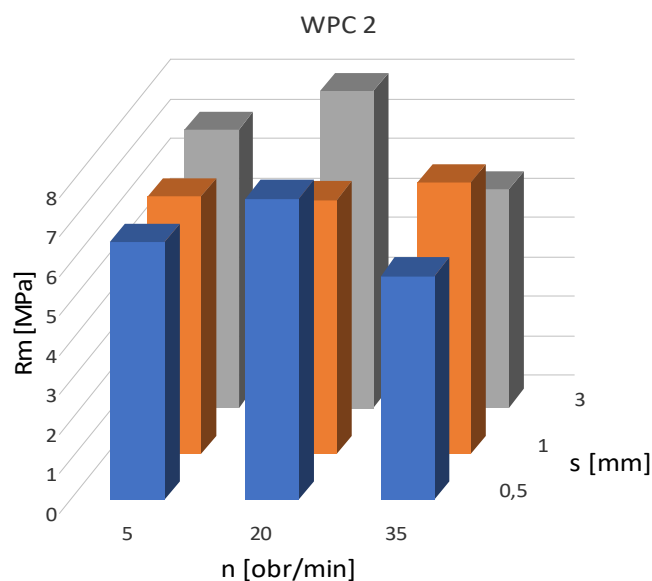
Wyniki wydłużenia przy zerwaniu po sześciu miesiącach badań w warunkach naturalnego środowiska morskiego próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki ślimakowo-tarczowej przedstawiono w tab. 2.10 w Załączniku 2. Wartości wydłużenia przy zerwaniu dla próbek kompozytu WPC1 jak i WPC2 po sześciu miesiącach immersji próbek w warunkach naturalnego środowiska morskiego wykazały wzrosty o wartości: od 10,34% (dla próbki WPC1/3/35) do 206,98% (dla próbki WPC2/0,5/35). Większe wzrosty były dla próbek kompozytu WPC1. Graficznie wyniki wydłużenia przy zerwaniu po sześciu miesiącach badań w środowisku naturalnym przedstawiono na rys. 85. Wydłużenie przy zerwaniu po sześciu miesiącach badania procesu degradacji było wyższe dla kompozytu WPC1 w porównaniu z kompozytem WPC2. Najwyższe wartości dla WPC1 wyniosły około 13% a dla WPC2 około 12%. Większe wydłużenie przy zerwaniu było dla próbek WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm.



Rys. 85. Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów: a) WPC1 i b) WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego

11.3.2. Wytrzymałość próbek naświetlanych sztucznym światłem UV

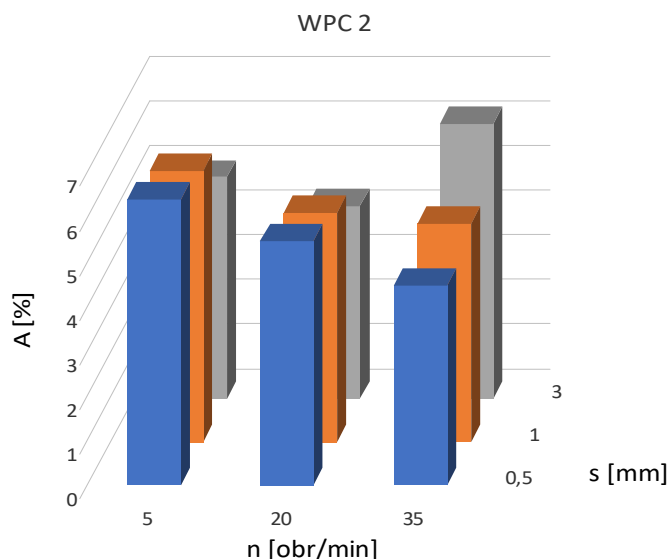
Wyniki wytrzymałości na rozciąganie (R_m) po sześciu miesiącach badań w warunkach laboratoryjnego naświetlania UV próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej przedstawiono w tab. 2.11. w załączniku 2. Wytrzymałość na rozciąganie dla próbek kompozytów WPC1 jak i WPC2 po sześciu miesiącach badań w warunkach laboratoryjnego naświetlania UV wzrosła od 0,1% (dla próbki WPC2/1/20) do 2,01% (dla próbki WPC1/1/20). Spadek o 0,56% był dla próbki WPC2/1/5. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach badań w laboratoryjnej wodzie morskiej naświetlane UV przedstawiono na rys. 86. Najwyższe wartości R_m dla próbek poddanych sześciomiesięcznej obserwacji procesu degradacji w laboratoryjnej wodzie morskiej naświetlanej UV zauważono dla wartości średniego obciążenia mechanicznego. Najniższe wartości R_m stwierdzono dla próbek wytłoczonych przy najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min).



Rys. 86. Wytrzymałość na rozciąganie dla kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach zanurzenia próbek w roztworze o zasoleniu 35% dodatkowo naświetlonych sztucznym światłem UVA i UVB

Wyniki wydłużenia przy zerwaniu (A) po sześciu miesiącach badań w warunkach laboratoryjnego naświetlania UV próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej przedstawiono w tab. 2.1 w Załączniku 2. Wartości wydłużenia przy zerwaniu dla kompozytu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji w roztworze soli o stężeniu

35% z dodatkowym naświetlaniem sztucznym UVA i UVB wzrosły od 1,24% (dla próbki WPC2/1/35) do 72,87% (dla próbki WPC2/0,5/20). Spadki wyniosły od 6,47% (dla próbki WPC2/3/20) do 19,68% (dla próbki WPC2/1/20). Wyniki wydłużenia przy zerwaniu próbek kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach badań z udziałem światła UV przedstawiono na rys. 87.



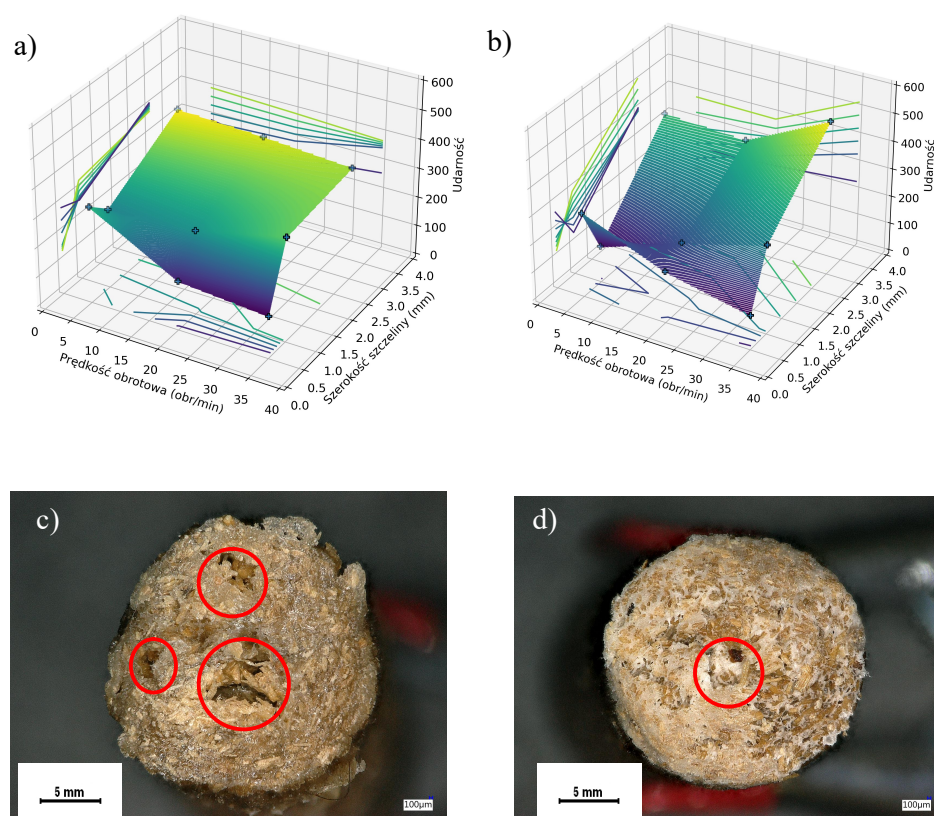
Rys. 87. Wydłużenie przy zerwaniu dla kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w warunkach laboratoryjnego naświetlania UV

Największe wydłużenie przy zerwaniu było dla próbek wytłoczonych przy najwyższej wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) i najwyższej badanej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min) oraz dla kompozytu WPC2 w przypadku wytłoczenia materiału przy najniższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min) oraz przy wszystkich badanych wartościach szerokości szczeliny strefy tarczowej. Uzyskane wyniki badań są podobne do wyników próbek umieszczonych w środowisku naturalnym na promie pasażerskim.

11.4. Udarność

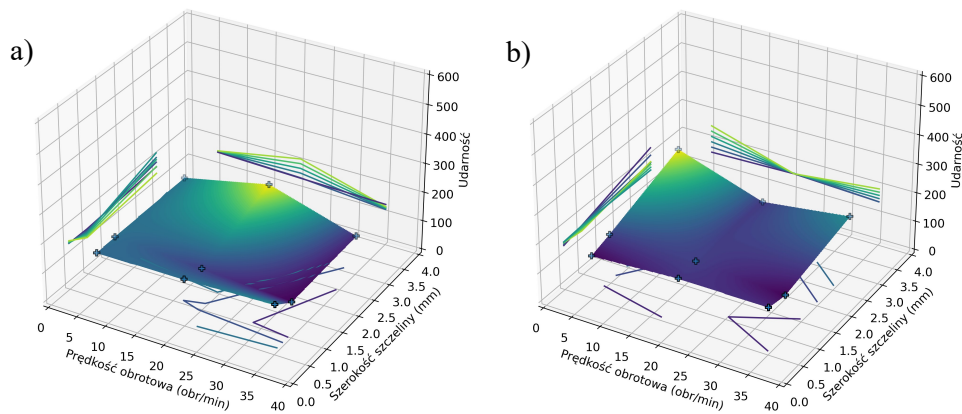
Wyniki pomiarów udarności dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech i sześciu miesiącach zanurzenia w roztworze o zasoleniu 7‰ przedstawiono w tab. 2.13 w Załączniku 2. Graficznie wyniki badań udarności próbek WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach badań przedstawiono na rys. 88. Najwyższa udarność próbek kompozytu WPC1 po trzech miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 7‰ była dla materiału wytłoczonego przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min.

Taki nastaw parametrów wytłaczania charakteryzował próbki, których struktura kompozytu posiadała większe nieliczne aglomeraty drzewne, co widoczne było na zdjęciach mikroskopowych przekrojów próbek. Najniższą udarnością charakteryzowały się próbki wytłoczone przy dla szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej 35,0 obr/min., czyli w warunkach intensywne i krótkotrwałych oddziaływań ścinająco-mieszających podczas procesu wytłaczania. Próbki wytłoczone w takich warunkach prawdopodobnie ze względu na brak mieszalności LDPE, PLA i włóknistych cząstek drewna charakteryzowały się obecnością pęcherzy gazowych i powstałych na ich podstawie szczelin, przez co materiał mógł być mniej odporny na uderzenia mechaniczne. Rys. 88 c) przedstawia zdjęcie mikroskopowe próbki WPC1/0,5/35 wraz zaznaczonymi pęcherzami gazowymi. Najwyższą udarnością po trzech miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ charakteryzowały się próbki kompozytu WPC2 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższa udarność była dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej 5,0 obr/min.



Rys. 88. Udarność po trzech miesiącach immersji próbek: a) WPC1 i b) WPC2 w roztworze o zasoleniu 7‰ c) próbka kompozytu WPC1/0,5/35 oraz d) próbka kompozytu WPC2/1/5, dla których wartość udarności była najniższa

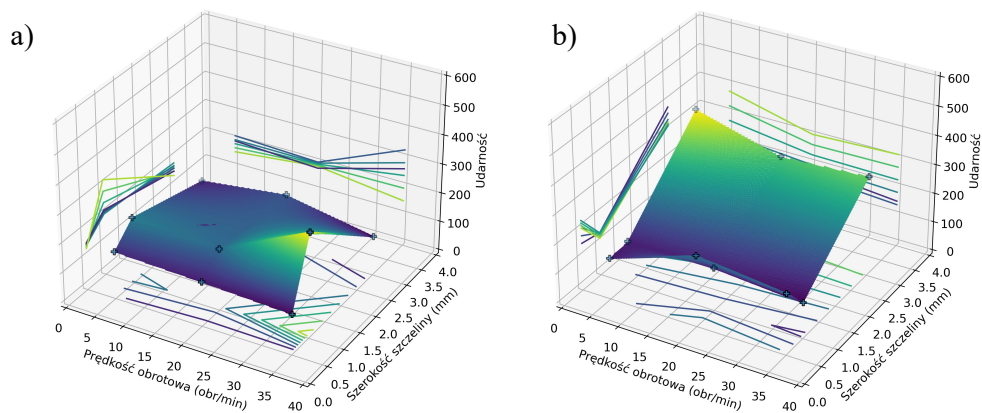
Próbki kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ charakteryzowały wyższe wartości udarności w porównaniu z próbkami kompozytu WPC1. Udarność dla próbek materiału WPC2 osiągnęła wartość 540 kJ/m² a w przypadku kompozytu WPC1 411 kJ/m². Po trzech miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ udarność wzrosła o 7,47% (dla próbki WPC1/0,5/20) do 366% (dla próbki WPC2/3/35). Zauważono również spadki wartości udarności od 5,92% (dla próbki WPC2/1/5) do 15,29% (dla próbki WPC1/0,5/35). Wyższe wzrosty udarności były dla próbek kompozytu WPC2. Po sześciu miesiącach zanurzenia w roztworze o zasoleniu 7‰ udarność wzrosła od 1,75% (dla próbki WPC1/0,5/35) do 97,93% (dla próbki WPC2/3/5). Graficznie wyniki badań udarności próbek kompozytu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji w roztworze o stężeniu 7‰ przedstawiono na rys. 89. Najwyższa udarność próbek kompozytu WPC1 po sześciu miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 7‰ była próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min. Najniższe wartości udarności były dla szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej 35,0 obr/min. Najwyższe wartości udarności próbek kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach zanurzenia próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ zauważono dla szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższe wartości udarności zauważono dla szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej 35,0 obr/min.



Rys. 89. Udarność próbek kompozytu: a) WPC1 i b) WPC2 po sześciu miesiącach moczenia próbek w roztworze o zasoleniu 7‰

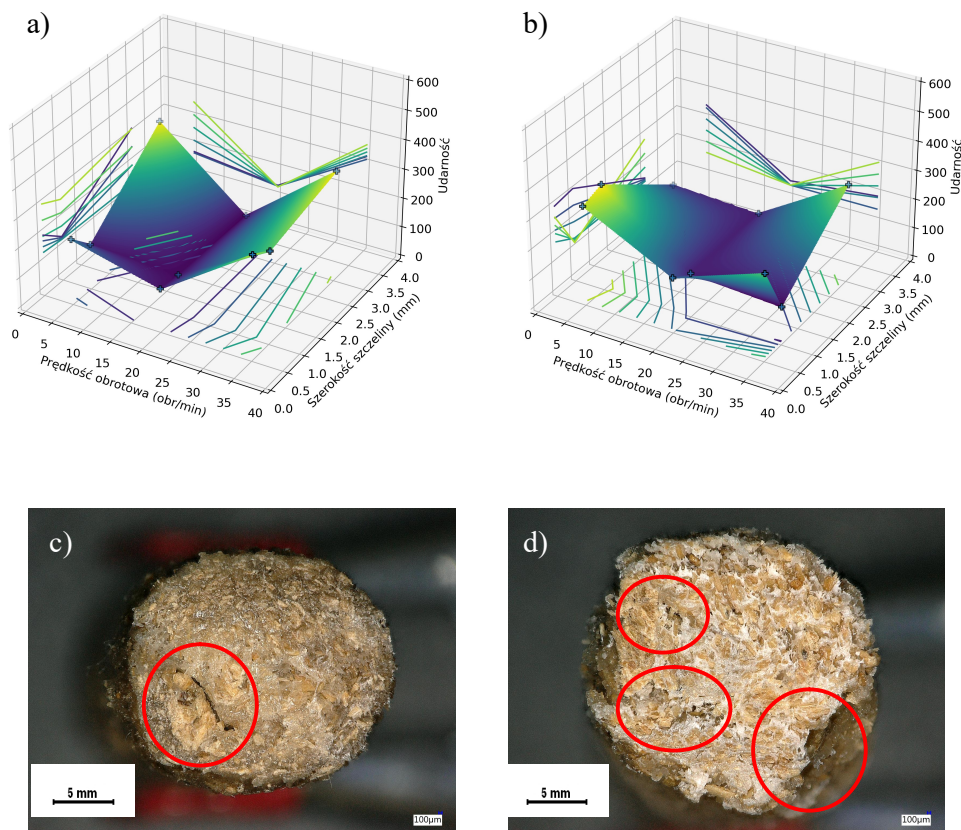
Próbki kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach moczenia próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ charakteryzowały wyższe wartości udarności w porównaniu z próbkami

kompozytu WPC1 przed rozpoczęciem procesu degradacji. Udarność dla próbek kompozytu WPC2 osiągnęła wartość ponad 250 kJ/m² a w przypadku kompozytu WPC1 ponad 215 kJ/m². Wyniki badań udarności po trzech i sześciu miesiącach dla próbek wytłoczonych wytlaczarką klasyczną przedstawiono w tab. 2.14. w Załączniku 2. Udarność dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 7% wytłoczonych przy użyciu wytlaczarki klasycznej wzrosła od 20,17% (dla próbki WPC1/70) do 162,72% (dla próbki WPC2/140). Po sześciu miesiącach badań udarność wzrosła od 6,33% (dla próbki WPC2/140) do 26,15% (dla próbki WPC1/70). Zauważono również spadek wartości udarności wynoszący 7,45% dla próbki WPC2/70. Wyniki badań udarności dla kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech i sześciu miesiącach badań przedstawiono w tab. 2.15. w Załączniku 2. Po trzech miesiącach badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 35% udarność wzrosła od 1,55% (dla próbki WPC1/0,5/5) do 71,73% (dla próbki WPC2/0,5/20). Zdjęcia mikroskopowe próbki WPC2/0,5/20 potwierdziły obecność nielicznych pęcherzy gazowych, którymi penetrować mogła woda do wnętrza próbki przez co stawała się ona bardziej elastyczna. Udarność spadła od 0,11% (dla próbki WPC2/1/35) do 18,92% (dla próbki WPC2/0,5/35). Zdjęcia mikroskopowe pokazały rozwarstwienia i małą ilość drobnych szczelin, którymi mogłaby penetrować woda w głąb próbki. Wzrost udarności był wyższy dla próbek kompozytów WPC2. Po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35% udarność wzrosła od 1,86% (dla próbki WPC1/1/20) do 208,28% (dla próbki WPC2/3/35). Zauważono również spadki wartości udarności od 0,46% (dla próbki WPC2/1/20) do 16,39% (dla próbki WPC1/3/20). Graficznie wyniki badań udarności kompozytu WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach immersji w roztworze 35% przedstawiono na rys. 90. Największą udarnością po trzech miesiącach badania w roztworze o zasoleniu 35% charakteryzowały się próbki kompozytu WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższą udarnością charakteryzowały się próbki kompozytu WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej 35,0 obr/min. Najwyższa udarność próbek kompozytu WPC2 po trzech miesiącach badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 35% była materiału wytłoczonego przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min., czyli dla próbki wytłoczonej w warunkach łagodnych i długotrwałych oddziaływań ścinająco-mieszających. Najniższa udarność była w przypadku wytłoczenia materiału przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej 35,0 obr/min.



Rys. 90. Udarność kompozytów: a) WPC1 i b) WPC2 po trzech miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 35‰

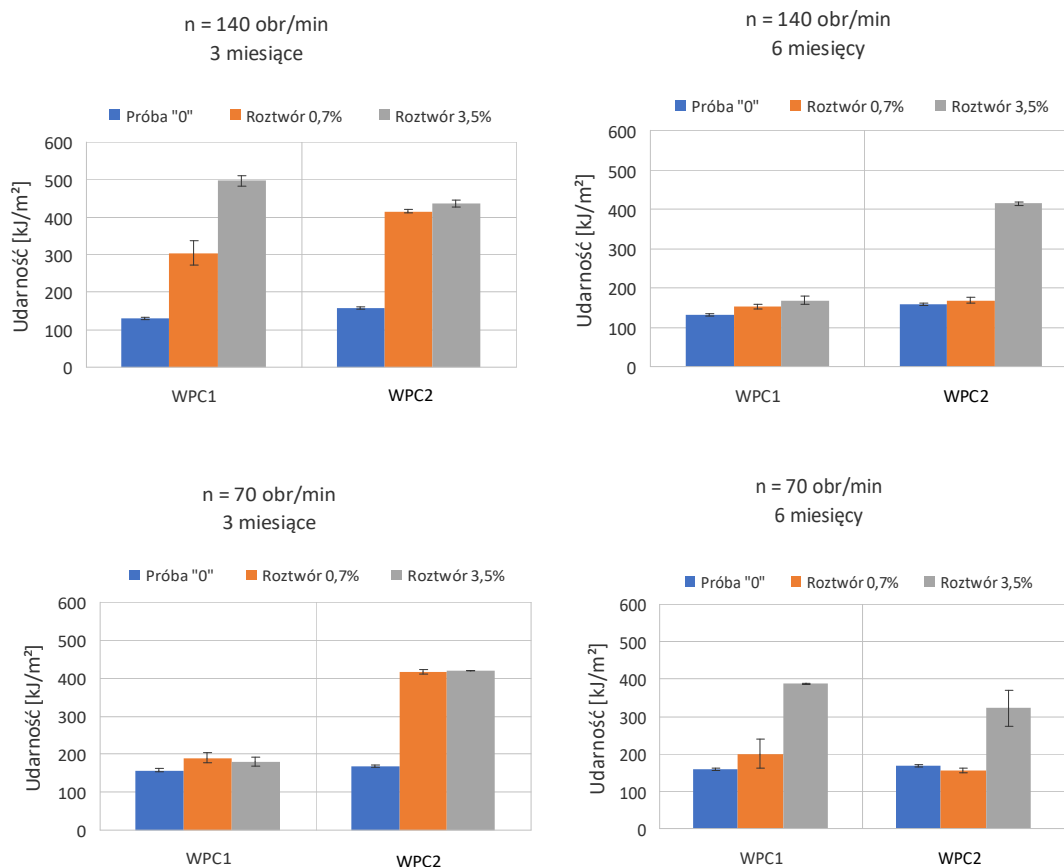
Graficznie wyniki badań udarności kompozytu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji udarności w roztworze 35‰ przedstawiono na rys. 91. Najwyższą udarnością po sześciu miesiącach badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 35‰ charakteryzowały się próbki kompozytu WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższą udarnością charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej 20,0 obr/min. Rys. 98 c) przedstawia zdjęcie mikroskopowe przekroju próbki z zaznaczonym większym aglomeratem drzewnym oraz pęknięciem struktury. W przypadku próbek kompozytu WPC2 największa udarność po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 35‰ była dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższą udarnością charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej 35,0 obr/min. Rys. 91 d) przedstawia zdjęcie mikroskopowe przekroju próbki z zaznaczonymi rozwarstwieniami, pęknięciami oraz ubytkami materiału, co mogło wpłynąć na niższą udarność materiału.



Rys. 91. Udarność kompozytu: a) WPC1 i b) WPC2 po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 35‰ c) próbka kompozytu WPC1/1/20 oraz d) WPC2/1/35, dla których wartości udarności po sześciu miesiącach były najniższe

Wyniki badań udarności próbek wytłoczonych wyłęczarką klasyczną po trzech i sześciu miesiącach badania przedstawiono w tab. 2.16. w Załączniku 2. Udarność dla kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 35‰ wytłoczonych przy użyciu wyłęczarki klasycznej wzrosła od 22,83% (dla próbki WPC1/70) do 366,99% (dla próbki WPC1/140). Po sześciu miesiącach badań wartości udarności wzrosły od 28,88% (dla próbki WPC1/140) do 161,51% (dla próbki WPC2/140). Graficznie wyniki badań udarności próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyłęczarki klasycznej przedstawiono na rys. 92. Udarność próbek kompozytu WPC1 w trzecim miesiącu degradacji była największa dla próbek poddanych badaniu procesu degradacji w roztworze o wyższym zasoleniu (35‰). W przypadku próbek kompozytu WPC1 wytłoczonych przy niższej prędkości obrotowej ślimaka udarność była najwyższa. W szóstym miesiącu badania procesu degradacji próbki kompozytu WPC1 charakteryzowały się najwyższą udarnością w przypadku immersji w roztworze o najwyższym zasoleniu. Dla próbek kompozytu WPC2 zarówno w trzecim jak i szóstym

miesiącu badań udarność była najwyższa. Zmiany te były bardziej widoczne w szóstym miesiącu badań. Jedynie w przypadku próbek kompozytu WPC2 wytłoczonych przy niższej wartości prędkości obrotowej ślimaka (70,0 obr/min) stwierdzono niewielki spadek udarności w porównaniu z udarnością próbek przed rozpoczęciem procesu degradacji.

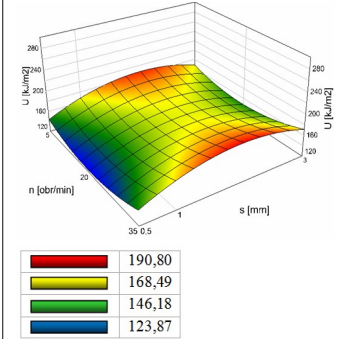
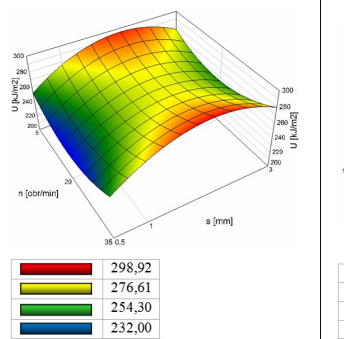
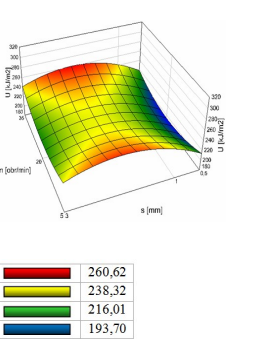
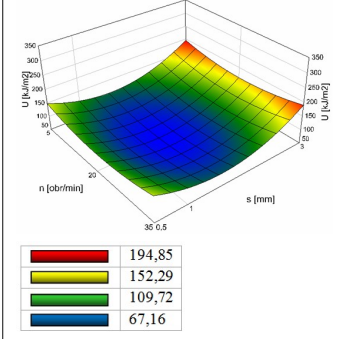
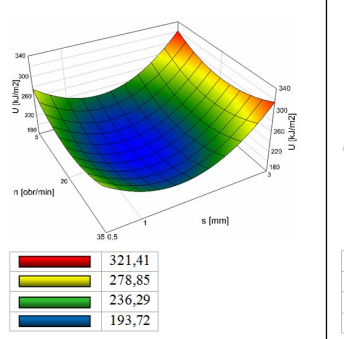
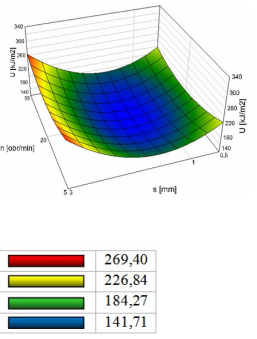


Rys. 92. Udarność kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wytlaczarki klasycznej po trzech i sześciu miesiącach degradacji próbek

Podsumowanie wyników analizy badań udarności (U) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 uwzględniających parametry wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czas i 7‰ stężenie roztworu, w którym próbki poddane zostały immersji przedstawiono w tab. 27. Analiza wyników badań udarności (U) próbek kompozytów WPC1 poddanych inkubacji w roztworze o zasoleniu 7‰ pozwoliła zauważyć, że najwyższą udarnością charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm oraz najniższej i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 i 35 obr/min). Po trzech miesiącach badania nastąpił wzrost udarności próbek kompozytów WPC1 o 37% w porównaniu do początku badań. Następnie w szóstym miesiącu badań najwyższe wartości udarności próbek WPC1

spadły o 13%. Najniższymi wartościami udarności charakteryzowały się próbki kompozytów WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej od 5,0 do 20,0 obr/min dla wszystkich badanych etapów procesu degradacji.

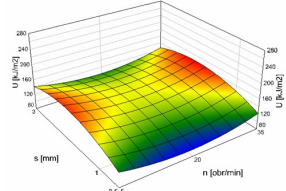
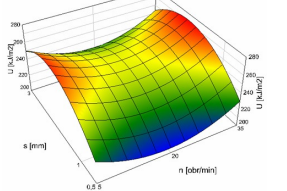
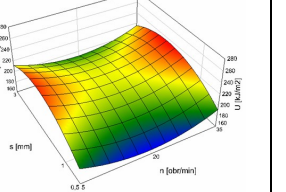
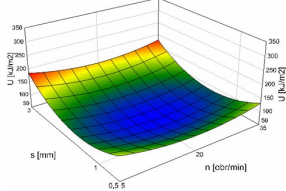
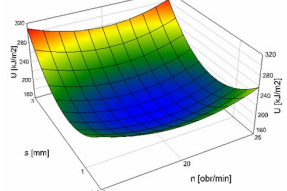
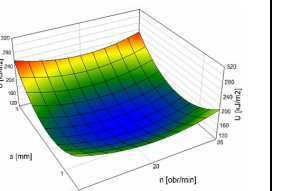
Tabela 27. Zmiany udarności (U) próbek WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego

		Materiał i czas (w miesiącach)		
U [kJ/m ²]	WPC1			
	0	3	6	
				
WPC2				
				
<p>Równania regresji:</p> <p>WPC1 $U = 278,00 + 41,88s - 8,54n - 6,77n \cdot Cl + 38,88t + 1,77sn + 0,47s \cdot NaCl + 7,08st + 0,11n \cdot NaCl + 0,43nt - 0,13n \cdot Clt - 19,26s^2 + 0,097n^2 + 0,066n \cdot Cl^2 - 8,13t^2 - 0,05sn \cdot NaCl - 0,30snt + 0,14s \cdot n \cdot Clt + 0,02n \cdot n \cdot Clt$</p> <p>WPC2 $U = 241,9 - 136,9s - 5,549n - 1,937n \cdot Cl + 71,95t + 44,42s^2 + 0,1338n^2 + 0,03603n \cdot Cl^2 - 9,921t^2$</p>				

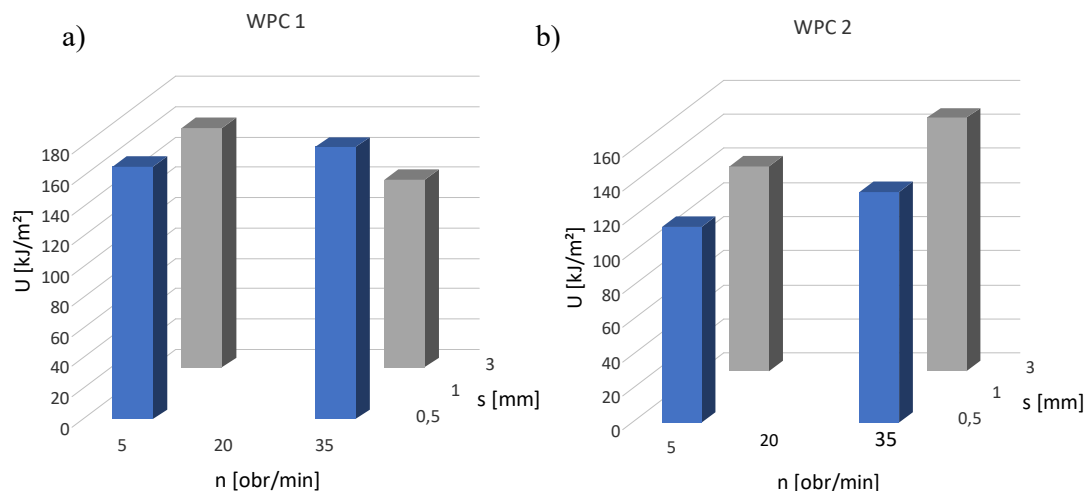
Po trzech miesiącach badań najniższe wartości udarności wzrosły o 47% w porównaniu z początkiem badań. Na podstawie analizy badań udarności próbek kompozytów WPC2 stwierdzono, że najwyższymi wartościami charakteryzowały się kompozyty wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm oraz najniższej i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 i 35,0 obr/min). Najwyższe wartości udarności wzrosły o 40% po

trzech miesiącach a pomiędzy 3 a 6 miesiącem badań spadły o 17%. Najniższą udarnością charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm i całego badanego zakresu prędkości obrotowej ślimaka. Wartości te po trzech miesiącach badania wzrosły o 66% w porównaniu do początku badań i w szóstym miesiącu spadły o 27%. W przypadku kompozytów WPC2 charakteryzowały się one wyższym wzrostem udarności o 4% w trzecim miesiącu w porównaniu do próbek kompozytów WPC1 oraz wyższym spadkiem udarności od 3% do 10% również w porównaniu do próbek kompozytów WPC1. Wyniki udarności (U) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 uwzględniających parametry wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 35% stężenie roztworu, w którym próbki poddane zostały immersji przedstawiono w tab. 28.

Tabela 28. Zmiany udarności próbek WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 35% stężenia roztworu degradacyjnego

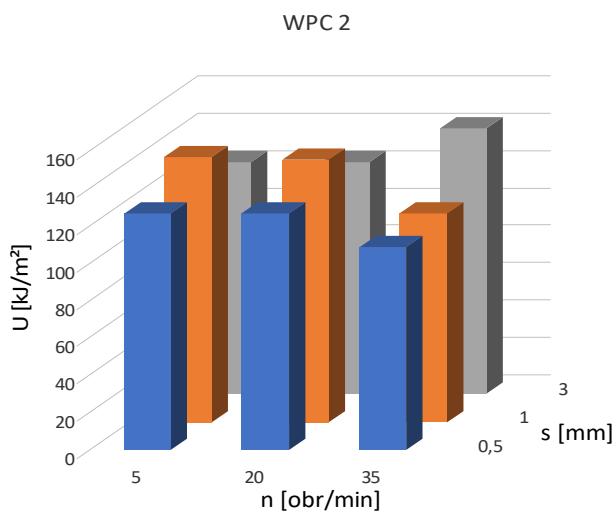
		Material i czas (w miesiącach)												
U [kJ/m ²]	WPC1													
	0	3	6											
	 <table border="1" data-bbox="446 1239 600 1333"> <tr><td>164,64</td></tr> <tr><td>142,33</td></tr> <tr><td>120,02</td></tr> <tr><td>97,72</td></tr> </table>	164,64	142,33	120,02	97,72	 <table border="1" data-bbox="787 1239 941 1333"> <tr><td>272,76</td></tr> <tr><td>250,45</td></tr> <tr><td>228,15</td></tr> <tr><td>205,85</td></tr> </table>	272,76	250,45	228,15	205,85	 <table border="1" data-bbox="1112 1239 1266 1333"> <tr><td>234,47</td></tr> <tr><td>212,16</td></tr> <tr><td>189,85</td></tr> <tr><td>167,55</td></tr> </table>	234,47	212,16	189,85
164,64														
142,33														
120,02														
97,72														
272,76														
250,45														
228,15														
205,85														
234,47														
212,16														
189,85														
167,55														
WPC2														
 <table border="1" data-bbox="446 1669 600 1764"> <tr><td>182,99</td></tr> <tr><td>140,43</td></tr> <tr><td>97,87</td></tr> <tr><td>55,30</td></tr> </table>	182,99	140,43	97,87	55,30	 <table border="1" data-bbox="787 1669 941 1764"> <tr><td>309,55</td></tr> <tr><td>266,99</td></tr> <tr><td>224,43</td></tr> <tr><td>181,86</td></tr> </table>	309,55	266,99	224,43	181,86	 <table border="1" data-bbox="1112 1669 1266 1764"> <tr><td>257,54</td></tr> <tr><td>214,98</td></tr> <tr><td>172,42</td></tr> <tr><td>129,85</td></tr> </table>	257,54	214,98	172,42	129,85
182,99														
140,43														
97,87														
55,30														
309,55														
266,99														
224,43														
181,86														
257,54														
214,98														
172,42														
129,85														
<p>Równania regresji:</p> <p>WPC1 $U=278,00+41,88s-8,54n-6,77NaCl+38,88t+1,77sn+0,47sNaCl+7,08st+0,11nNaCl+0,43nt-0,13NaClt-19,26s^2+0,097n^2+0,066NaCl^2-8,13t^2-0,05snNaCl-0,30snt+0,14sNaClt+0,02nNaClt$</p> <p>WPC2 $U=241,9-136,9s-5,549n-1,937NaCl+71,95t+44,42s^2+0,1338n^2+0,03603NaCl^2-9,921t^2$</p>														

Analiza wyników badań udarności próbek kompozytów WPC1 poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ pozwoliła zauważyć, że po trzech miesiącach badania nastąpił wzrost udarności próbek kompozytów WPC1 o 40% w porównaniu do początku badań. Po trzech miesiącach badań najniższe wartości udarności wzrosły o 53% w porównaniu z początkiem badań i po sześciu miesiącach nastąpił spadek wartości o 19% w porównaniu z wynikami badania udarności po trzech miesiącach. Najwyższe wartości udarności (dla próbek WPC2/3/5 oraz WPC2/3/35) wzrosły o 41% po trzech miesiącach a pomiędzy 3 a 6 miesiącem badań spadły o 17%. Najniższą udarnością charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm w całym zakresie prędkości obrotowej ślimaka. Wartości te po trzech miesiącach badania wzrosły o 70% w porównaniu do początku badań a pomiędzy 3 a 6 miesiącem badań spadły o 29%. Próbki kompozytów WPC2 charakteryzowały się wyższymi procentowymi zmianami wartości zarówno wzrostów jak i spadków udarności w porównaniu z próbkami kompozytów WPC1. Udarność dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach badania procesu degradacji w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego przedstawiono w tab. 2.17. w Załączniku 2. Po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego wartości udarności wzrosły od o 3,35% (dla próbki WPC1/3/35) do 27,89% (dla próbki WPC2/3/35). Zauważono również spadki wartości udarności od 7,29% (dla próbki WPC2/3/5) do 13,98% (dla próbki WPC2/0,5/5). Wyniki badań udarności po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w środowisku naturalnym przedstawiono na rys. 93. Dla próbek umieszczonych w środowisku naturalnym najwyższa wartość udarności wystąpiła w przypadku próbki wytłoczonej przy najniższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) i najwyższej wartości prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min) dla materiału WPC1. Podobnie jak w przypadku próbek poddanych immersji w laboratorium w przypadku intensywnych i krótkotrwałych oddziaływań ścinająco-mieszających. Wartość udarności tej próbki wyniosła około 179,0 kJ/m². Udarność próbek WPC1 była większa w porównaniu z próbkami wzbogaconymi dodatkiem biopolimeru (WPC2). Najwyższą udarnością (około 148,0 kJ/m²) wśród próbek kompozytu WPC2 charakteryzowała się próbka WPC2/3/35. Zarówno w przypadku kompozytu WPC1 jak i WPC2 największa udarność była dla materiału wytłoczonego przy najwyższej prędkości obrotowej ślimaka.



Rys. 93. Udarność dla próbek kompozytu: a) WPC1 i b) WPC2 po sześciu miesiącach przebywania próbek w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego

Wyniki badań udarności po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego dla kompozytów WPC1 i WPC2 przedstawiono w tab. 2.18. w Załączniku 2. Po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w laboratoryjnej wodzie morskiej naświetlanej sztucznym światłem UV udarność wzrosła od 0,05% (dla próbki WPC2/1/35) do 22,84% (dla próbki WPC2/3/35). Nastąpił również spadek udarności wynoszący od 3,85% (dla próbki WPC2/3/5) do 11,21% (dla próbki WPC2/0,5/35). Graficznie wyniki badań udarności próbek umieszczonych w laboratoryjnej wodzie morskiej naświetlanej UV po sześciu miesiącach przedstawiono na rys. 94.



Rys. 94. Udarność kompozytów WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w warunkach laboratoryjnego naświetlania UV

Najwyższą udarność dla kompozytów poddanych sześciomiesięcznemu badaniu procesu degradacji w laboratoryjnej wodzie morskiej naświetlanej UV stwierdzono dla próbki wytłoczonej przy największej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) i największej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min), podobnie jak w przypadku próbek poddanych badaniu degradacji w środowisku naturalnym. Wartości udarności próbek muieszczonych na promie pasażerskim i próbek poddanych naświetlaniu UVA i UVB w laboratorium były podobne. W niektórych przypadkach wartości udarności próbek umieszczonych w środowisku naturalnym były wyższe w porównaniu z próbkami laboratoryjnymi (dla próbek WPC1/0,5/5 i WPC1/0,5/35 udarność była wyższa odpowiednio o 25% i 40%).

11.5. Struktura geometryczna powierzchni

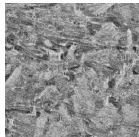
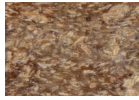
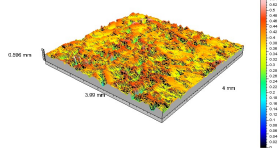
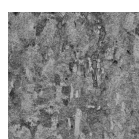
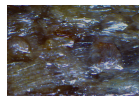
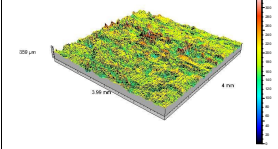
Analiza struktury geometrycznej powierzchni może posłużyć do oceny związanych z czasem, zmian powierzchni wynikających z degradacji wierzchniej warstwy materiału, zwłaszcza kompozytów. Proces degradacji elementów początkowo ma miejsce tylko na powierzchni a następnie postępuje w głąb materiału. Badając wpływ parametrów wytłaczania kompozytów WPC na proces ich degradacji w środowisku wody morskiej przeprowadzono analizę zmian wybranych parametrów struktury geometrycznej w czasie degradowania kompozytów. Umożliwiła ona określenie jaki jest wpływ parametrów wytłaczania kompozytów WPC na proces degradacji w środowisku słonej wody o stężeniu soli morskiej odpowiadającej Morzu Bałtyckiemu i Wszechoceanowi (odpowiednio 7‰ i 35‰). Dla porównania partie próbek przechowywano w laboratorium w wodzie destylowanej oraz umieszczono na pokładzie promu pływającego po Morzu Bałtyckim. Zmiany wartości parametru Sa opisujące średnią arytmetyczną chropowatość powierzchni po sześciu miesiącach badania procesu degradacji w wodzie destylowanej wskazują, że parametr ten zmniejsza się dla kompozytów wytłaczanych w układzie ślimakowo-tarczowym przy dużej szerokości szczeliny strefy tarczowej i dużych prędkościach obrotowych ślimaka. Analizy wskazują, że w ciągu sześciu miesięcy nastąpił spadek wartości średniego arytmetycznego odchylenia chropowatości powierzchni (Sa), co może oznaczać wygładzenie powierzchni i może świadczyć o zmianach wywołanych procesem degradacji. Wysokość nierówności powierzchni określona przez parametr St wykazała wzrost wartości w przypadku próbek WPC1/0,5/5 oraz WPC2/3/35 czyli przy najniższej i najwyższej badanej szerokości strefy tarczowej oraz przy najniższej i najwyższej badanej prędkości obrotowej ślimaka zarówno w przypadku materiału WPC1 jak i WPC2. Większość próbek wytłoczonych wytłaczarką

ślimakowo-tarczową wykazała spadki wartości od 8 do 50%. Spadek dla próbki wytłoczonej przy użyciu wylączarki klasycznej wyniósł 57% w przypadku próbki WPC1/140. Wskazuje to na zmniejszenie nierówności i odległości między najwyższym i najniższym wierzchołkiem powierzchni obszaru próbkowania. Hybrydowy parametr struktury geometrycznej powierzchni *Sdr* po sześciu miesiącach degradacji wykazał w większości procentowe spadki od 24% do 80%. Największy spadek wartości wynoszący 87% zauważono dla próbki wytłoczonej wylączarką klasyczną (WPC2/140). Wyniki wskazują, że stosunek rozwiniętej powierzchni resztkowej do powierzchni próbkowania zmniejszył się, co świadczy o ogólnym wygładzeniu powierzchni. Świadczy to o tym, że proces degradacji spowodował zmiany polegające na rozkładzie cząstek drewna bezpośrednio na powierzchni próbki, która w efekcie stawała się bardziej płaska.

Dla próbek, które poddane zostały degradacji w roztworze o zasoleniu 7‰ parametr *Sa* wykazał spadki wartości w przypadku większości próbek wynoszące od 3% do 40%. Największy spadek wartości był dla próbki WPC1/0,5/5 wynoszący 48%. Wartości spadków były podobne jak w przypadku próbek degradowanych w wodzie. Większość próbek wykazała wzrost wartości parametru *St* od 1% do 35% (dla próbki WPC2/3/35). Duże wzrosty procentowe dotyczyły materiału WPC2. Roztwór soli w tym przypadku spowodował zwiększenie odległości między najwyższym a najniższym punktem powierzchni resztkowej w obszarze próbkowania. Wartości procentowe spadków *St* były porównywalne ze spadkami próbek poddanych degradacji w wodzie destylowanej. Pomiary wykazały zmniejszenie wartości maksymalnej wysokości nierówności (*St*) prawdopodobnie z powodu degradacji hydrolitycznej wierzchołków nierówności, co skutkowało zmniejszeniem wysokości tych nierówności. Zwykle zmiany wartości parametrów *Sa* oraz *St* są ze sobą skorelowane jednak w przypadku kompozytów WPC o niejednorodnej strukturze oraz powierzchni pomiary wykazały, szczególnie w przypadku maksymalnej wysokości nierówności (*St*), zarówno spadki jak i wzrosty wartości. Wzrosty wartości widoczne były w przypadku kompozytów z dodatkiem PLA. Postępujący proces degradacji spowodował spadek rozwinięcia powierzchni (wyrażonego parametrem *Sdr*). Chłonięcie wody przez wióry drzewne spowodowało zwiększenie wysokości wierzchołków, co związane jest ze wzrostem wartości parametrów *Sa* oraz *St*. Dla parametru *Sdr* zauważono spadki wartości wynoszące od 35% dla próbki WPC2/70 do 71% dla próbki WPC2/140. Stosunek rozwiniętej powierzchni resztkowej do powierzchni próbkowania zmniejszył się i to znacznie, co wskazuje na wyrównanie powierzchni i zmniejszenie nierówności, co sugeruje działanie procesu degradacji na powierzchni próbek. Nastąpiły zmiany takie jak wypłaszczenie, wyrównanie

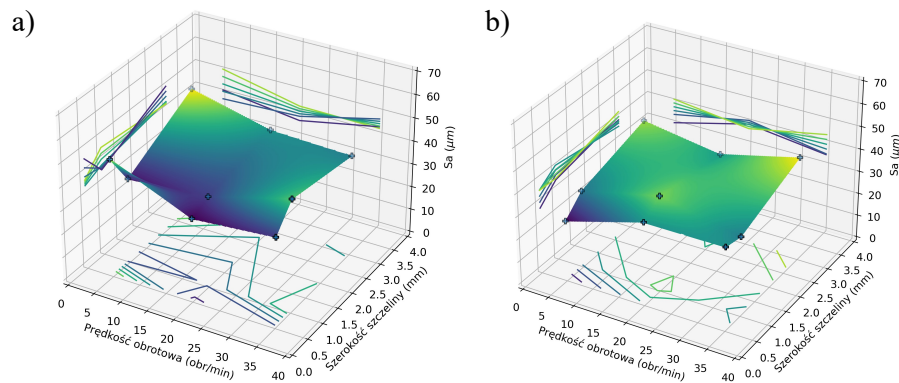
i zmniejszenie dużych nierówności powierzchni. Procentowe wartości spadków parametru *Sdr* były porównywalne dla próbek degradowanych w wodzie i roztworze o niższym zasoleniu. Porównanie wartości parametrów struktury geometrycznej powierzchni próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej po sześciu miesiącach starzenia w roztworach 7‰ i 35‰ przedstawiono w tabeli 29. Wyniki pomiarów parametru *Sa* próbek WPC1 po trzech i sześciu miesiącach badań przedstawiono na rys. 102. Wyniki analizy pomiarów parametru *Sa* dla próbek materiału WPC1 po trzech miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ pozwoliły zauważyć, że najwyższe *Sa* było dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższą wartość parametru *Sa* był dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Na podstawie analizy pomiarów struktury geometrycznej powierzchni parametru *Sa* dla kompozytu WPC1 po sześciu miesiącach moczenia w roztworze o zasoleniu 7‰ okazała się najwyższa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższą wartość parametru *Sa* była dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Wartości parametru *St* dla próbek kompozytu WPC1 po trzech miesiącach umieszczenia w roztworze o zasoleniu 7‰ okazały się najwyższe dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min.

Tabela 29. Porównanie zmian struktury geometrycznej powierzchni przed rozpoczęciem procesu degradacji próbek kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ i 35‰

		Czas (w miesiącach)	
Rodzaj próbki		0	6
WPC1/0,5/5			7‰
	 	 $Sa = 50,8 \mu\text{m}$ $St = 595,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 488,0 \%$	   $Sa = 25,6 \mu\text{m}$ $St = 359,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 149,0 \%$

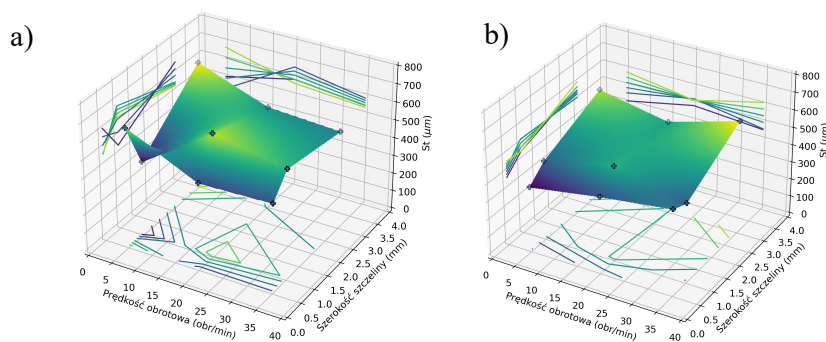
cd. tabeli nr 29

		Czas (w miesiącach)			
Rodzaj próbki	0		6		
			35%		
WPC1/0,5/5		 $Sa = 50,8 \mu\text{m}$ $St = 595,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 488,0 \%$		 $Sa = 57,7 \mu\text{m}$ $St = 679,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 842,0 \%$	
WPC2/0,5/5	0		7%		
		 $Sa = 27,3 \mu\text{m}$ $St = 273,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 172,0 \%$		 $Sa = 26,0 \mu\text{m}$ $St = 331,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 108,0 \%$	
			35%		
				 $Sa = 18,4 \mu\text{m}$ $St = 231,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 60,3 \%$	



Rys. 95. Wartości parametru Sa materiału WPC1: a) po trzech i b) po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w roztworze 7‰

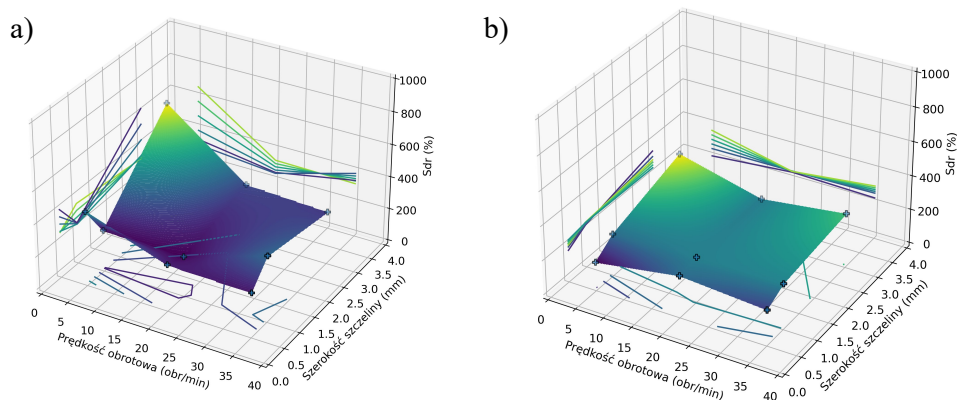
Niskie wartości parametru St zauważono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ wartość parametru St dla kompozytu WPC1 okazała się najwyższa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższą wartość parametru St zauważono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min, czyli przy niskich naprężeniach ścinających.



Rys. 96. Wykres wyników pomiaru parametru St kompozytu WPC1: a) po trzech i b) po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w roztworze 7‰

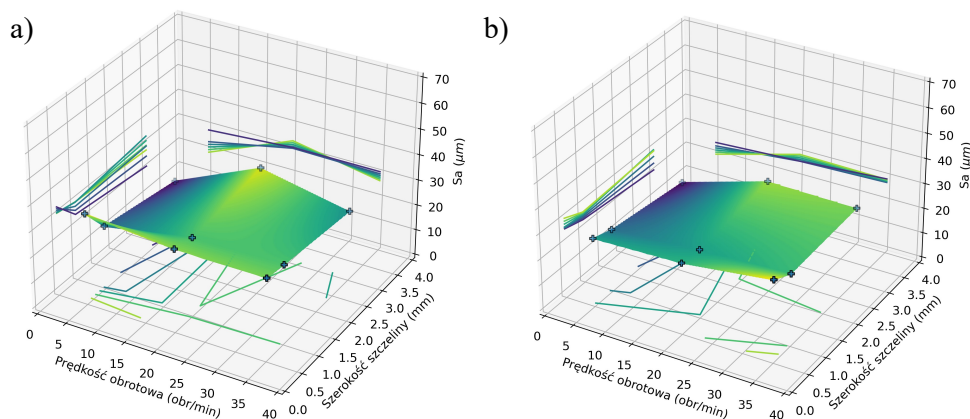
Graficznie wyniki pomiarów rozwinięcia powierzchni wyrażone parametrem Sdr kompozytu WPC1 po trzech i sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze 7‰ przedstawiono na rys. 97. Rozwinięcie powierzchni dla kompozytu WPC1 po trzech miesiącach zanurzenia w roztworze o zasoleniu 7‰ okazała się najwyższa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min., czyli w przypadku próbek poddanych łagodnym długotrwałym oddziaływaniom mieszającym podczas procesu

wytłaczania. Najniższe Sdr było dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Po sześciu miesiącach degradacji w roztworze o zasoleniu 7‰ wartość rozwinięcia powierzchni dla WPC1 była najwyższa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min – podobnie jak w trzecim miesiącu badań.



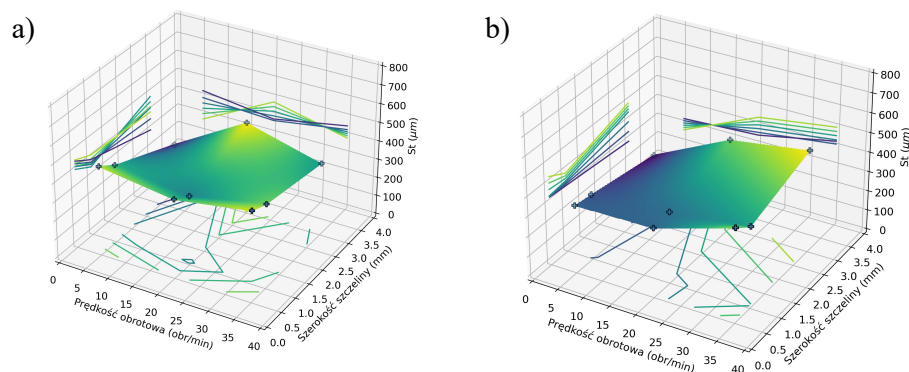
Rys. 97. Wartości parametru Sdr kompozytu WPC1: a) po trzech i b) po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w roztworze 7‰

Wyniki pomiarów parametru Sa dla kompozytów WPC2 po trzech i sześciu miesiącach przedstawiono na rys. 98. Wartość parametr Sa dla próbek kompozytu WPC2 po trzech miesiącach inkubacji w roztworze o zasoleniu 7‰ była najwyższa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższą wartość parametru Sa zauważono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Po sześciu miesiącach badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 7‰ wartość parametru Sa dla kompozytu WPC2 była najwyższa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min czyli dla próbek wytłoczonych w warunkach łagodnych i długotrwałych oddziaływań mieszających. Najniższą wartością parametru Sa charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min.



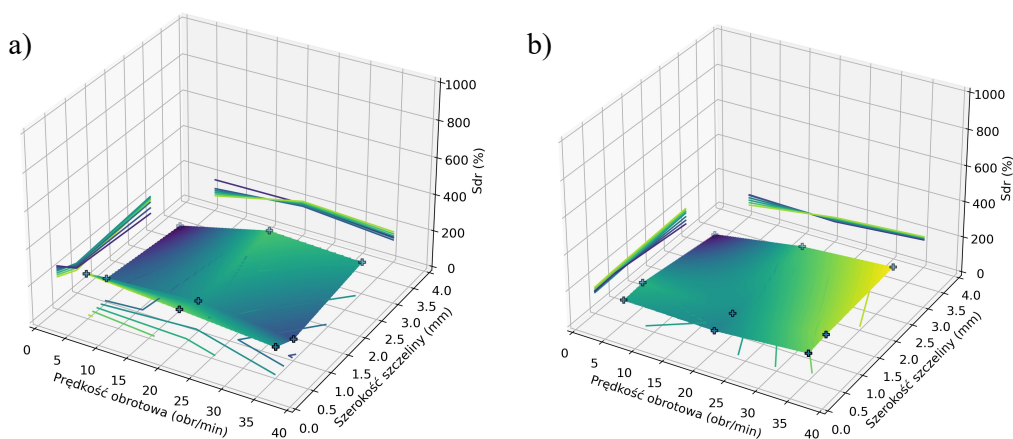
Rys. 98. Wartości parametru Sa kompozytu WPC2: a) po trzech i b) po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze 7‰

Wartości St kompozytów WPC2 po trzech i sześciu miesiącach badania procesu degradacji przedstawiono na rys. 99. Na podstawie analizy pomiarów parametru St kompozytów WPC2 po trzech miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ stwierdzono, że najwyższą wartością St charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min. Najniższą wartość parametru St zauważono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Po sześciu miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 7‰ wartość parametru St dla kompozytu WPC2 była najwyższa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższą wartość parametru St zauważono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min.



Rys. 99. Graficzne przedstawienie wyników pomiaru parametru St kompozytu WPC2: a) po trzech i b) po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w roztworze 7‰

Graficznie wyniki pomiarów parametru Sdr kompozytu WPC2 po trzech i sześciu miesiącach immersji w roztworze 7‰ przedstawiono na rys. 100. Rozwinięcie powierzchni WPC2 po trzech miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ było najwyższe dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższa wartość parametru Sdr była dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Po sześciu miesiącach badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 7‰ wartość parametru Sdr dla kompozytu WPC2 była najwyższa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższą wartością parametru Sdr charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min.

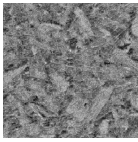
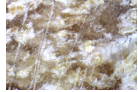
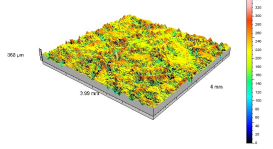
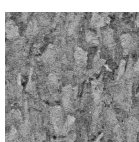
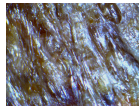
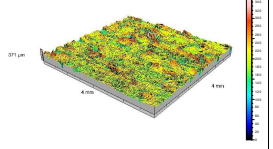
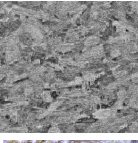

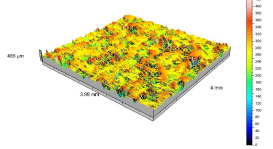
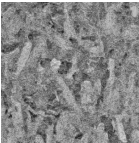
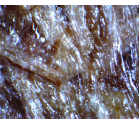
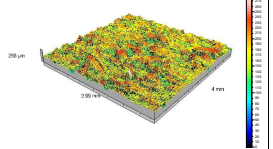
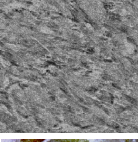
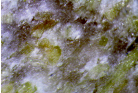
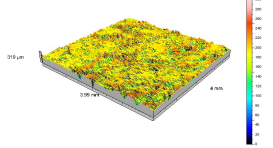
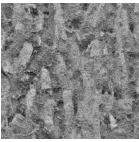
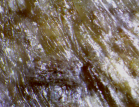
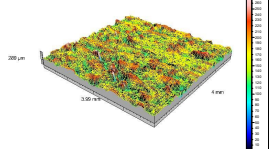
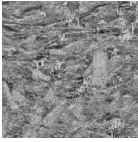

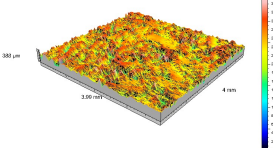
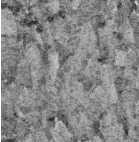
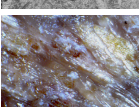
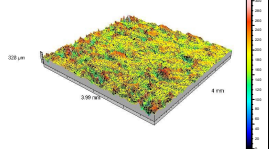


Rys. 100. Graficzne przedstawienie wyników pomiarów parametru Sdr kompozytu WPC2: a) po trzech i b) po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze 7‰

Zmiany struktury geometrycznej próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej T-32 po sześciu miesiącach immersji w roztworze i zasoleniu 7‰ przedstawiono w tab. 30.

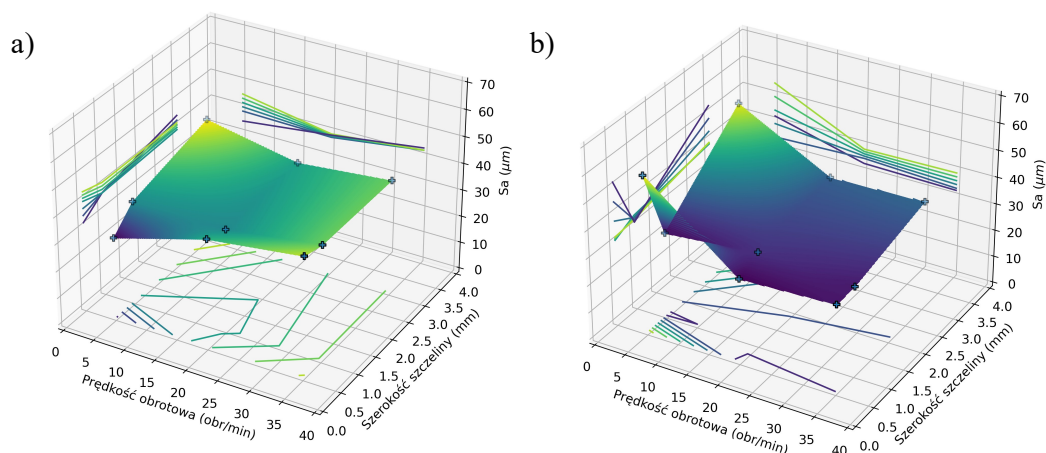
Na podstawie analizy wyników pomiarów parametru Sa dla próbek poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ stwierdzono spadki wynoszące od 14% dla próbki WPC2/3/35 do 33% dla próbki WPC2/0,5/5. Na podstawie wyników pomiarów parametru $S\ell$ stwierdzono spadki od 3% dla próbki WPC1/0,5/35 do 27% dla próbki WPC2/140. Zmiany wartości tych dwóch parametrów były procentowo niższe w porównaniu z próbkami umieszczonymi z wodzie i roztworze 7‰.

Tabela 30. Porównanie zmian struktury geometrycznej powierzchni kompozytów przed rozpoczęciem procesu degradacji próbek WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej T-32 i po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze 7%

Czas (w miesiącach)				
Rodzaj próbki	0		6	
WPC1/170	 	 $Sa = 32,0 \mu\text{m}$ $St = 368,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 234,0 \%$	 	 $Sa = 26,8 \mu\text{m}$ $St = 371,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 114,0 \%$
WPC1/140	 	 $Sa = 36,8 \mu\text{m}$ $St = 455,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 240,0 \%$	 	 $Sa = 23,5 \mu\text{m}$ $St = 298,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 78,8 \%$
WPC2/70	 	 $Sa = 23,4 \mu\text{m}$ $St = 319,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 143,0 \%$	 	 $Sa = 25,6 \mu\text{m}$ $St = 289,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 93,5 \%$
WPC2/140	 	 $Sa = 36,5 \mu\text{m}$ $St = 388,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 274,0 \%$	 	 $Sa = 23,6 \mu\text{m}$ $St = 328,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 81,2 \%$

Graficznie wyniki pomiarów parametru Sa kompozytu WPC1 po trzech i sześciu miesiącach badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 35% przedstawiono na

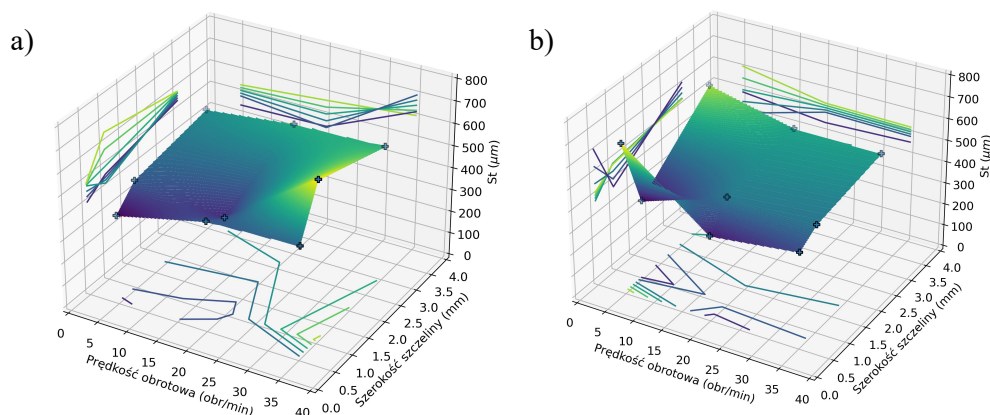
rys. 101. Na podstawie analizy wyników pomiarów parametru Sa dla próbek kompozytu WPC1 po trzech miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ stwierdzono, że najwyższą wartością Sa charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższą wartość zaś wykazywały próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Na podstawie analizy wyników badań po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ stwierdzono, że wartości parametru Sa dla kompozytu WPC1 były najwyższe dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższą wartością parametru Sa charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min.



Rys. 101. Graficzne przedstawienie wyników pomiarów parametru Sa kompozytu WPC1: a) po trzech i b) po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze 35‰

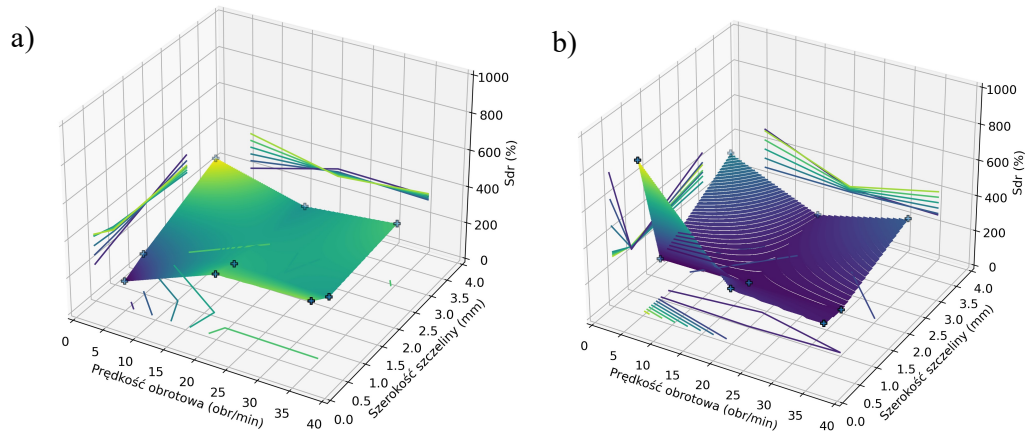
Graficzne przedstawienie wyników pomiarów parametru S_t kompozytu WPC1 po trzech i sześciu miesiącach moczenia próbek w roztworze 35‰ przedstawiono na rys. 102. Najwyższymi wartościami parametru S_t dla kompozytu WPC1 po trzech miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższą wartość parametru S_t stwierdzono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Wartości parametru S_t dla kompozytu WPC1 po sześciu miesiącach zanurzenia w roztworze o zasoleniu 35‰ były najwyższe dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min, próbki te charakteryzowały się łagodnymi, długotrwałymi oddziaływaniami mieszająco-

ścinającymi. Najniższą wartością parametru St charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min.



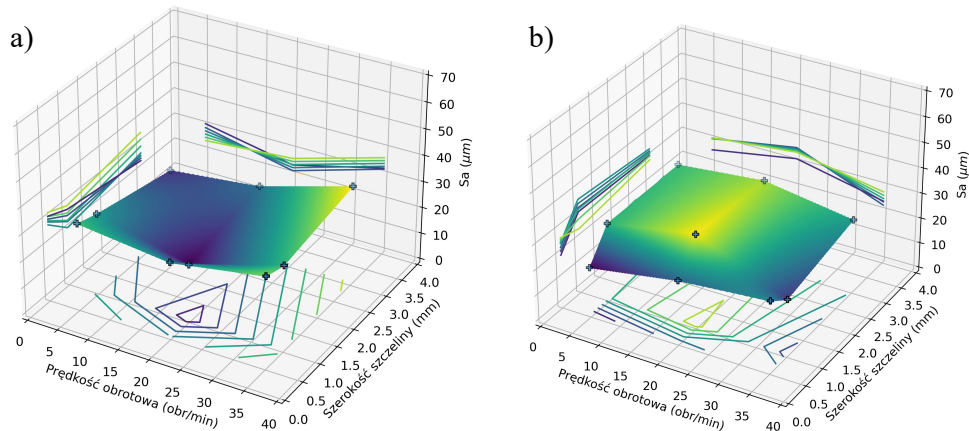
Rys. 102. Wykres wyników pomiarów parametru St próbek kompozytów WPC1: a) po trzech i b) po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze 35‰

Graficznie wyniki pomiarów rozwinięcia powierzchni (Sdr) kompozytu WPC1 po trzech i sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze 35‰ przedstawiono na rys. 103. Wartość parametru Sdr określającego rozwinięcie powierzchni dla kompozytu WPC1 po trzech miesiącach moczenia próbek w roztworze o zasoleniu 35‰ była najwyższa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższą wartością parametru Sdr charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ parametr Sdr dla kompozytu WPC1 był najwyższy dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższy parametr Sdr określający rozwinięcie powierzchni stwierdzono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Próbką wytłoczona przy takich parametrach po sześciu miesiącach badań charakteryzowała się najniższą wartością parametru Sdr co świadczy o tym, że rozwinięcie powierzchni materiału dla takiego układu parametrów wytłoczenia zmalało najbardziej. Próbką wytłoczona przy takich parametrach uległa największemu wygładzeniu.



Rys. 103. Wartości parametru *Sdr* próbek kompozytu WPC1: a) po trzech i b) po sześciu miesiącach immersji w roztworze 35‰

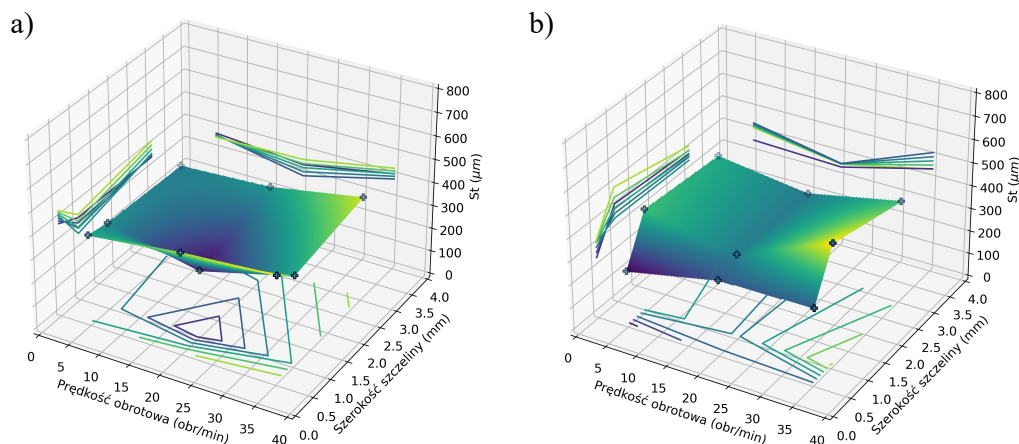
Graficznie wyniki pomiarów parametru *Sa* kompozytu WPC2 po trzech i sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ przedstawiono na rys. 104. Na podstawie analizy wyników pomiarów parametru *Sa* dla próbek kompozytu z dodatkiem PLA po trzech miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ stwierdzono, że najwyższą wartością parametru *Sa* charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższą wartością parametru *Sa* charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min., czyli wytłoczone w warunkach łagodnych długotrwałych oddziaływań mieszających w strefie tarczy podczas wytłaczania. Po sześciu miesiącach badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 35‰ stwierdzono, że wartości parametru *Sa* dla próbek materiału WPC2 były najwyższe dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min. Parametry wytłoczenia charakterystyczne dla średniego obciążenia mechanicznego wpłynęły na charakter materiału, dla którego wartość *Sa* okazała się najwyższa. Najniższą wartością parametru *Sa* charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min.



Rys. 104. Wartości parametru Sa kompozytu WPC2: a) po trzech i b) po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w roztworze 35‰

Graficzną analizę wyników pomiarów parametru S_t próbek kompozytów WPC2 po trzech i sześciu miesiącach immersji w roztworze 35‰ przedstawiono na rys. 105.

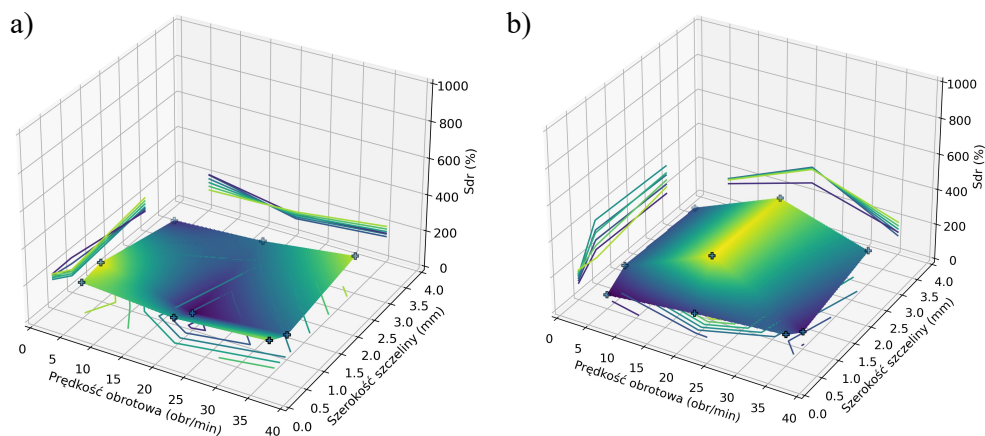
Po trzech miesiącach moczenia próbek kompozytów w roztworze o zasoleniu 35‰ wartość parametru S_t dla kompozytu WPC2 była najwyższa w przypadku próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min, przy intensywnych i krótkotrwałych oddziaływaniach ścinająco-mieszających w strefie tarczy. Materiał wytłoczony przy takich parametrach charakteryzuje się dobrym rozdrobnieniem materiału, lepszym ujednorodnieniem i bardziej równomiernym rozmieszczeniem cząsteczek w kompozycie. Najniższą wartością parametru S_t charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min. Na podstawie analizy wyników badań po sześciu miesiącach immersji próbek kompozytów w roztworze o zasoleniu 35‰ stwierdzono, że wartości parametru S_t kompozytów WPC2 były najwyższe dla materiałów wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższą wartością parametru S_t charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Materiał wytłoczony przy takich parametrach może charakteryzować się obecnością większych cząsteczek w strukturze kompozytu, obecnością mniej rozdrobnionej frakcji drzewnej co może wpłynąć na występowanie wzniesień i zagłębień w strukturze kompozytu, które mogą pogłębiać się w postępującym procesie degradacji.



Rys. 105. Wyniki pomiarów parametru St próbek kompozytu WPC2: a) po trzech miesiącach b) po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze 35‰

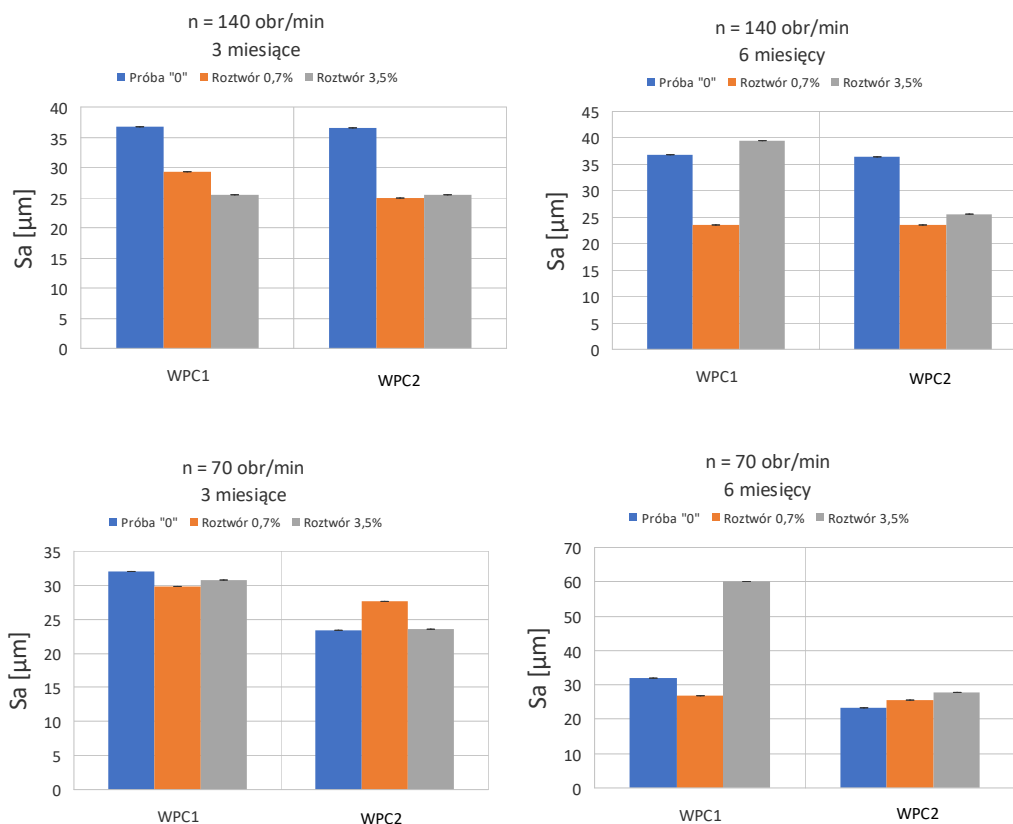
Wykres wyników pomiarów parametru Sdr próbek kompozytów WPC2 po trzech i sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ przedstawiono na rys. 106.

Na podstawie analizy pomiarów parametru Sdr po trzech miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 35‰ stwierdzono, że rozwinięcie powierzchni Sdr kompozytu WPC2 było najwyższe dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najmniejsze rozwinięcie powierzchni było dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min. Parametry wytłoczenia charakterystyczne dla średniego obciążenia mechanicznego wpłynęły na zmiany degradacyjne polegające na wygładzeniu powierzchni kompozytu. Wartość parametru Sdr dla kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach degradacji w roztworze o zasoleniu 35‰ okazała się najwyższa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min. Najniższą wartość parametru Sdr zauważono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min.



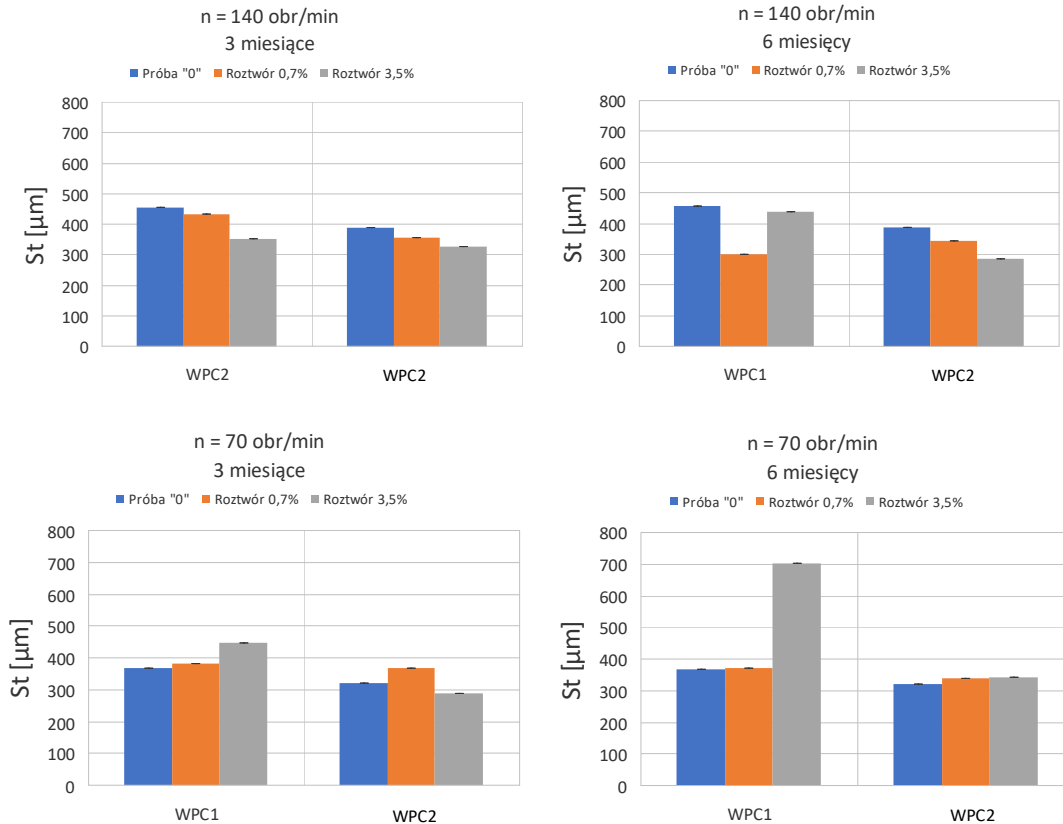
Rys. 106. Wartości parametru *Sdr* kompozytu WPC2: a) po trzech i b) po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze 35‰

Wyniki pomiarów parametru *Sa* dla próbek wytłoczonych przy użyciu wyłóczarki klasycznej T-32 przedstawiono na rys. 107. Po trzech miesiącach badania próbek wytłoczonych przy użyciu wyłóczarki klasycznej wartość parametru *Sa* była najwyższa przed rozpoczęciem badania procesu degradacji i w raz z upływem czasu jego wartość spadała. W przypadku próbek kompozytu z dodatkiem PLA wytłoczonych przy niższej prędkości obrotowej ślimaka wartość parametru *Sa* była wyższa dla próbek poddanych moczeniu w roztworze o zasoleniu 7‰ w porównaniu z wartościami parametrów próbek przed rozpoczęciem procesu degradacji oraz poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 35‰. Po sześciu miesiącach badań porównując wartości parametru *Sa* okazało się, że były one najwyższe dla próbek przed rozpoczęciem procesu degradacji, niższe dla próbek degradowanych w roztworze o zasoleniu 7‰ i wyższe dla 35‰. W przypadku próbek kompozytu WPC2 wytłoczonego przy niższej prędkości obrotowej ślimaka wartości parametru *Sa* były najwyższe w porównaniu z początkiem badania procesu degradacji i próbek umieszczonych w roztworze o zasoleniu 7‰.



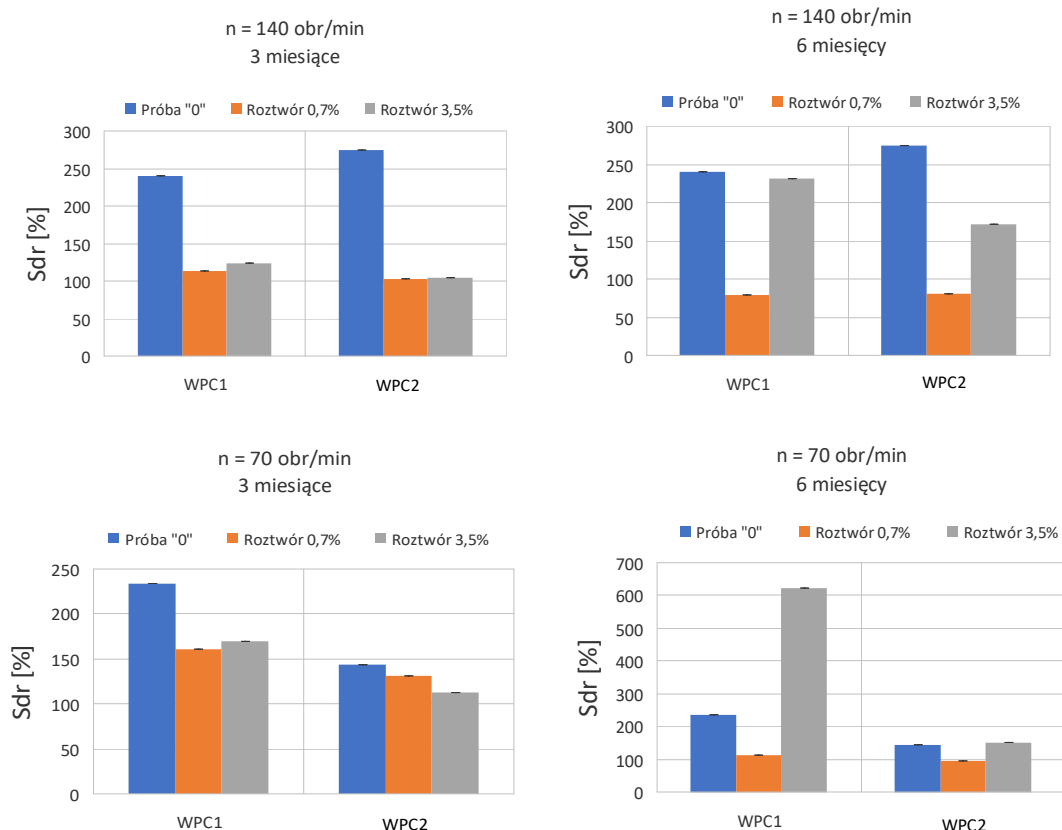
Rys. 107. Wyniki pomiarów parametru Sa kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej po trzech i sześciu miesiącach umieszczenia próbek w środowiskach degradacyjnych

Graficznie wyniki pomiarów parametru Sa dla próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej przedstawiono na rys. 108. Na podstawie analizy wyników badań po trzech miesiącach wartość parametru Sa spadła w porównaniu z wartościami parametru Sa kompozytów WPC1 i WPC2 przed rozpoczęciem procesu degradacji wytłoczonych przy wyższej prędkości obrotowej ślimaka. Po sześciu miesiącach badania wartości parametru Sa spadły dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy wyższej prędkości obrotowej ślimaka ($140,0$ obr/min) w porównaniu z wartościami parametru Sa próbek początkowych. W przypadku próbek wytłoczonych przy niższej prędkości obrotowej ślimaka wartości parametru Sa wzrosły dla próbek umieszczonych w roztworach o zasoleniu 7% i 35% w porównaniu z wartościami próbek przed rozpoczęciem procesu degradacji i wzrost ten był znaczny dla próbek kompozytu WPC1 poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 35% .



Rys. 108. Wyniki pomiarów parametru St kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wytlaczarki klasycznej po trzecim i szóstym miesiącu immersji w środowiskach degradacyjnych

Graficznie zmiany rozwinięcia powierzchni w ciągu sześciu miesięcy badania procesu degradacji próbek wytłoczonych przy użyciu wytlaczarki klasycznej przedstawiono na rys. 109. Wartości parametru Sdr okazały się najwyższe przed rozpoczęciem badania procesu degradacji dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wytlaczarki klasycznej w trzecim miesiącu dla dwóch badanych prędkości obrotowych ślimaka (70,0 i 140,0 obr/min) i w szóstym miesiącu dla próbek wytłoczonych przy wyższej wartości prędkości obrotowej ślimaka. Dla próbek wytłoczonych przy niższej prędkości obrotowej ślimaka parametr Sdr kompozytów WPC1 i WPC2 okazał się najwyższy dla próbek zanurzonych w roztworze o zasoleniu 35%.



Rys. 109. Zmiany wartości parametru *Sdr* kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyłóczarki klasycznej po trzecim i szóstym miesiącu umieszczenia próbek w środowiskach degradacyjnych

Podsumowanie wyników badań parametru struktury geometrycznej powierzchni *Sdr* próbek kompozytów WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wyłóczania, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego przedstawiono w tab. 31. Wyniki badań parametru struktury geometrycznej powierzchni opisującego rozwinięcie powierzchni (*Sdr*) próbek kompozytów WPC1 pozwoliły określić, że najwyższe wartości parametru *Sdr* wykazywały próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm dla najniższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min). Najniższe wartości parametru *Sdr* próbek kompozytów WPC1 były charakterystyczne dla próbek wytłoczonych przy najniższej i najwyższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 3,0 mm) i prędkości obrotowej ślimaka między 20,0 a 35,0 obr/min.

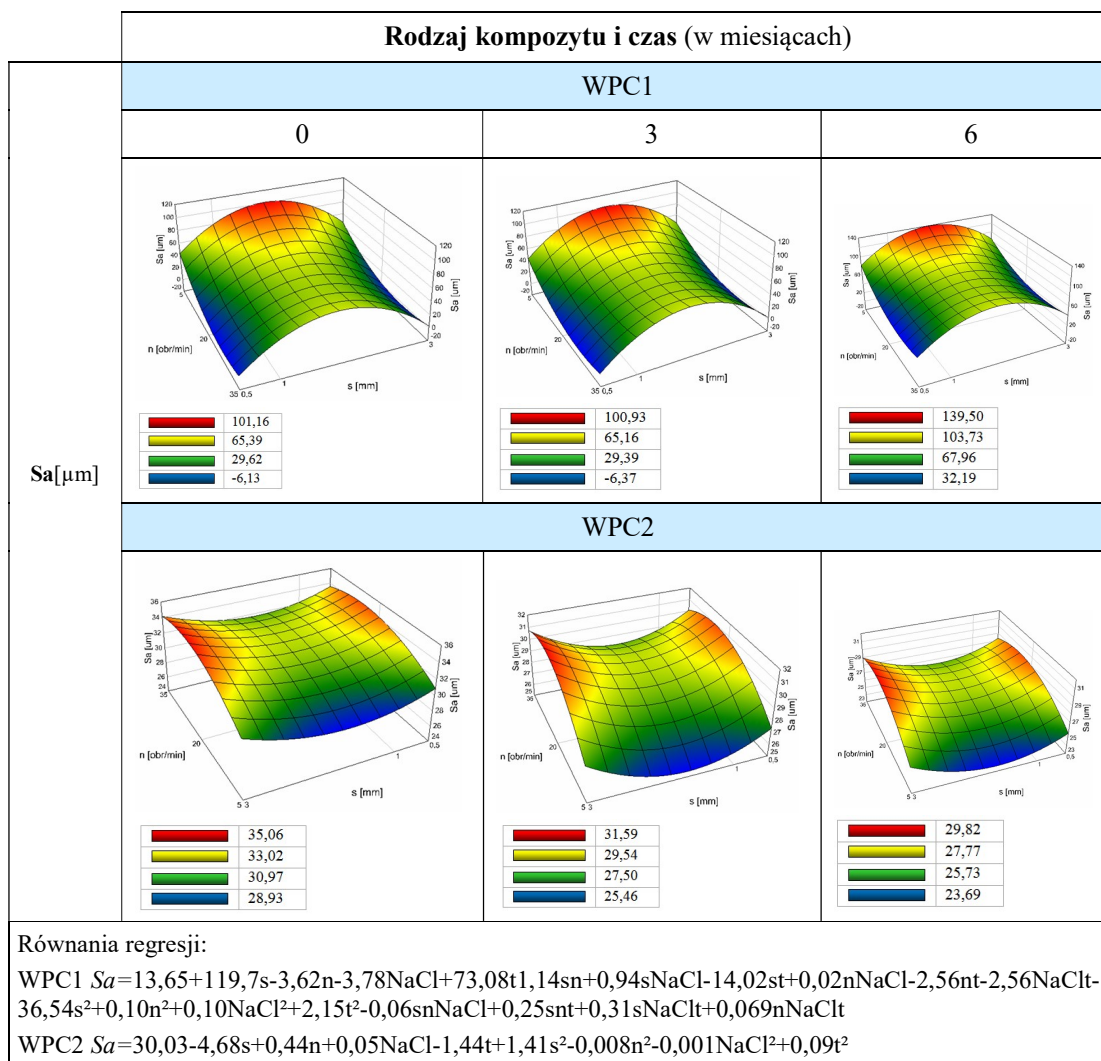
Tabela 31. Parametr struktury geometrycznej powierzchni Sa z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego

Rodzaj kompozytu i czas (w miesiącach)			
Sa [μm]	WPC1		
	0	3	6
<ul style="list-style-type: none"> 141,93 106,16 70,39 34,62 	<ul style="list-style-type: none"> 141,70 105,93 70,16 34,39 	<ul style="list-style-type: none"> 180,26 144,29 108,72 72,96 	
WPC2			
<ul style="list-style-type: none"> 34,65 32,60 30,56 28,52 	<ul style="list-style-type: none"> 31,18 29,13 27,09 25,05 	<ul style="list-style-type: none"> 29,41 27,36 25,32 23,28 	
<p>Równania regresji:</p> <p>WPC1 $Sa = 13,65 + 119,7s - 3,62n - 3,78NaCl + 73,08t + 1,14sn + 0,94sNaCl - 14,02st + 0,02nNaCl - 2,56nt - 2,56NaClt - 36,54s^2 + 0,10n^2 + 0,10NaCl^2 + 2,15t^2 - 0,06snNaCl + 0,25snt + 0,31sNaClt + 0,069nNaClt$</p> <p>WPC2 $Sa = 30,03 - 4,68s + 0,44n + 0,05NaCl - 1,44t + 1,41s^2 - 0,008n^2 - 0,001NaCl^2 + 0,09t^2$</p>			

Próbki kompozytu WPC2 charakteryzowały najwyższe wartości Sa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 3,0 mm) i prędkości obrotowej ślimaka 20-35 obr/min. Po trzech miesiącach badania nastąpił spadek najwyższych wartości parametru Sa o 11% i po kolejnych trzech miesiącach dalszy spadek o 6%. Świadczy to o wygładzaniu się powierzchni kompozytów.

Wyniki analizy badań parametru struktury geometrycznej powierzchni Sa próbek kompozytów WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania, czasu i 35‰ stężenia roztworu degradacyjnego przedstawiono w tab. 32.

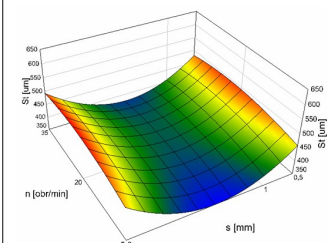
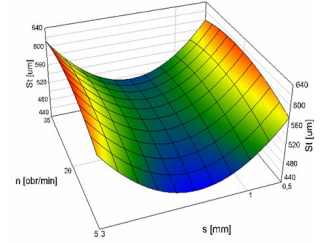
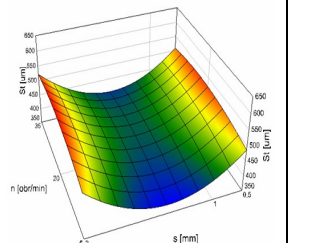
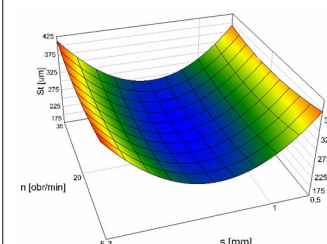
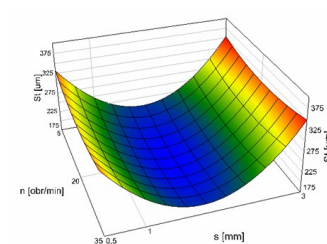
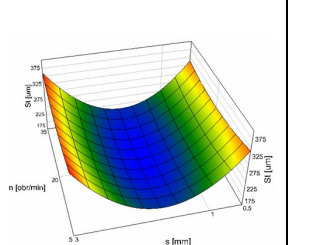
Tabela 32. Wyniki badań parametru struktury geometrycznej powierzchni Sa z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 7% stężenia roztworu degradacyjnego



Wyniki oznaczeń parametru Sa opisujące średnią arytmetyczną chropowatość powierzchni próbek kompozytów WPC1 pozwoliły określić, że najwyższe wartości tego parametru uzyskały próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm dla najniższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min), czyli próbek wytłoczonych przy małych naprężeniach ścinających. Najniższe wartości parametru Sa próbek kompozytów WPC1 były charakterystyczne dla próbek wytłoczonych przy najniższej i najwyższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 3,0 mm) i prędkości obrotowej ślimaka między 20,0 a 35,0 obr/min. Próbki kompozytu WPC2 charakteryzowały najwyższe wartości Sa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 3,0 mm) i prędkości obrotowej ślimaka 20,0-35,0 obr/min. W trakcie trzech miesięcy badania nastąpił spadek

najwyższych wartości parametru Sa o 10% i po kolejnych trzech miesiącach dalszy spadek o 6%. Najniższym Sa charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 do 3,0 mm i najniższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min). Najniższe wartości parametru Sa zmalały o 12% w trzecim miesiącu badań i następnie w szóstym miesiącu badań nastąpił dalszy spadek o 7%. Wyniki analizy badań parametru struktury geometrycznej powierzchni St kompozytów WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego przedstawiono w tab. 33.

Tabela 33. Wyniki badań parametru struktury geometrycznej powierzchni St z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego

Rodzaj kompozytu i czas (w miesiącach)			
St [μm]	WPC1		
	0	3	6
			
	<ul style="list-style-type: none"> 506,07 454,07 402,06 350,05 	<ul style="list-style-type: none"> 625,79 573,78 521,71 469,79 	<ul style="list-style-type: none"> 535,48 483,47 431,47 379,46
	WPC2		
			
<ul style="list-style-type: none"> 418,48 360,55 302,62 244,69 	<ul style="list-style-type: none"> 353,55 295,62 237,70 179,77 	<ul style="list-style-type: none"> 364,51 306,59 248,66 190,73 	
<p>Równania regresji:</p> <p>WPC1 $St = 554,30 - 243,40s + 4,65n - 3,21nCl + 70,86t + 0,74sn - 1,74sNaCl + 6,24st + 0,017nNaCl - 0,33nt + 0,07NaCl t + 71,85s^2 - 0,10n^2 + 0,16NaCl^2 - 11,67t^2$</p> <p>WPC2 $St = 611,10 - 319,00s - 4,09n - 4,03nCl - 67,02t - 0,11sn - 0,01sNaCl + 11,27st + 0,17nNaCl - 0,02nt + 2,89NaCl t + 89,47s^2 + 0,09n^2 - 0,07NaCl^2 + 4,21t^2 + 0,04snNaCl - 0,09snt - 0,45sNaCl t$</p>			

Analiza wyników pomiarów wysokości nierówności powierzchni określona przez parametr struktury geometrycznej S_t pozwoliła stwierdzić, że najwyższe wartości parametru S_t były charakterystyczne dla próbek kompozytów WPC1 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 3,0 mm) i całego badanego zakresu prędkości obrotowej ślimaka we wszystkich badanych czasach procesu degradacji.

Po 6 miesiącach badania procesu degradacji wartości parametru S_t zmalały o 15%. Najniższe wartości parametru S_t próbek kompozytów WPC1 były w przypadku próbek wytłoczonych w zakresie szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 do 3,0 mm i całym badanym zakresie prędkości obrotowej ślimaka. Po trzech miesiącach badania procesu degradacji wartość parametru S_t wzrosła o 26% i po kolejnych trzech miesiącach badania zmalała o 20%. Próbki kompozytu WPC2 charakteryzowały najwyższe wartości S_t dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 i 3,0 mm i całym badanym zakresie prędkości obrotowej ślimaka. Po trzech miesiącach badania nastąpił spadek wartości S_t o 16% i po kolejnych trzech miesiącach badania wzrost o 4%. Najniższe wartości parametru S_t były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej między 1,0 a 3,0 mm i całym badanym zakresie prędkości obrotowej ślimaka. Wyniki analizy badań parametru struktury geometrycznej powierzchni S_t próbek kompozytów WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania, czasu i 35‰ stężenia roztworu degradacyjnego przedstawiono w tab. 34.

Analiza wyników pomiarów wysokości nierówności powierzchni określona przez parametr struktury geometrycznej S_t pozwoliła stwierdzić, że najwyższe wartości parametru S_t zauważono dla kompozytów WPC1 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 i 3,0 mm) w całym badanym zakresie prędkości obrotowej ślimaka, we wszystkich badanych punktach procesu degradacji. Po trzech miesiącach badania procesu degradacji najwyższe wartości parametru S_t próbek kompozytów WPC1 wzrosły o 18%. Po kolejnych trzech miesiącach badania procesu degradacji wartości parametru S_t zmalały o 14%. Najniższe wartości parametru S_t próbek kompozytów WPC1 były w przypadku próbek wytłoczonych w zakresie szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 do 3,0 mm i całym badanym zakresie prędkości obrotowej ślimaka. Po trzech miesiącach badania procesu degradacji najniższa wartość parametru S_t próbek kompozytów WPC1 wzrosła o 24% i po kolejnych trzech miesiącach badania zmalała o 18%.

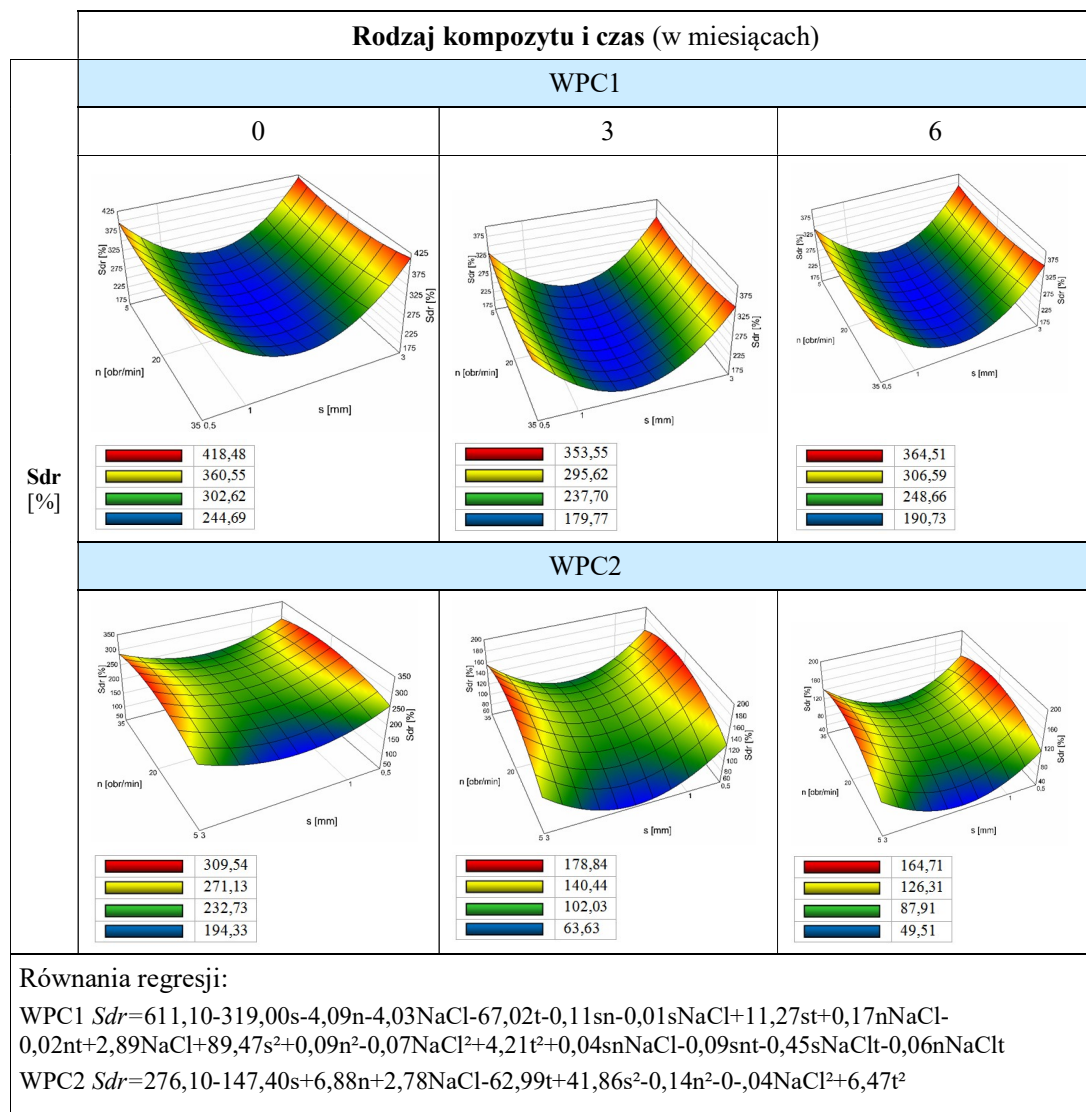
Tabela 34. Wyniki badań parametru struktury geometrycznej powierzchni St z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 35% stężenia roztworu degradacyjnego

		Rodzaj kompozytu i czas (w miesiącach)				
		WPC1				
St [μm]				0	3	6
				WPC2		
				Równania regresji:		
				WPC1 $St = 554,30 - 243,40s + 4,65n - 3,21NaCl + 70,86t + 0,74sn - 1,74sNaCl + 6,24st + 0,017nNaCl - 0,33nt + 0,07NaCl + 71,85s^2 - 0,10n^2 + 0,16NaCl^2 - 11,67t^2$ WPC2 $St = 611,10 - 319,00s - 4,09n - 4,03NaCl - 67,02t - 0,11sn - 0,01sNaCl + 11,27st + 0,17nNaCl - 0,02nt + 2,89NaCl + 89,47s^2 + 0,09n^2 - 0,07NaCl^2 + 4,21t^2 + 0,04snNaCl - 0,09snt - 0,45sNaCl$		

Próbki kompozytu WPC2 charakteryzowały najwyższe wartości St dla próbek wytłoczonych podobnie jak w przypadku próbek WPC1 dla materiału wytłoczonego przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 i 3,0 mm i całym badanym zakresie prędkości obrotowej ślimaka. Po trzech miesiącach badania nastąpił spadek najwyższych wartości St o 16% i po kolejnych trzech miesiącach badania wzrost o 3%. Najniższe wartości parametru St były dla próbek WPC2 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej między 1,0 a 3,0 mm i całym badanym zakresie prędkości obrotowej ślimaka. Po trzech miesiącach badania najniższe wartości parametru St zmalały o 26%. W przypadku próbek kompozytów poddanych badaniu zauważono po trzech miesiącach wzrosty wartości w przypadku próbek

WPC1 od 18% do 24% a w przypadku próbek WPC2 spadki wartości od 16% do 26%. Wyniki analizy badań parametru struktury geometrycznej powierzchni *Sdr* próbek kompozytów WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytlaczania, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego przedstawiono w tab. 35. Wyniki pomiarów rozwinięcia powierzchni wyrażone parametrem *Sdr* dla próbek kompozytów WPC1 poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ wskazały, że najwyższym rozwinięciem powierzchni charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm w całym zakresie badanych prędkości obrotowych ślimaka.

Tabela 35. Wyniki badań parametru struktury geometrycznej powierzchni *Sdr* z uwzględnieniem parametrów wytlaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego



Wartości te po trzech miesiącach badania zmalały o 16% i po kolejnych sześciu miesiącach zmalały o 4%. Najniższym rozwinięciem powierzchni charakteryzowały się próbki kompozytów WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm i wszystkich badanych prędkości obrotowych ślimaka. Wartości te po trzech miesiącach badania zmalały o 27%. Najwyższe rozwinięcie powierzchni (*Sdr*) wystąpiło w przypadku kompozytów WPC2 dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 i 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka od 20,0 do 35,0 obr/min. Po trzech miesiącach badania procesu degradacji nastąpił spadek o 43% w porównaniu z początkiem badań i po trzech następnych miesiącach spadek o 8%. Próbki kompozytów WPC2 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min charakteryzowały się najniższym rozwinięciem powierzchni (*Sdr*). Wartości tych próbek po trzech miesiącach zmalały o 68% porównując z początkiem badań i również w szóstym miesiącu o 23%. Większe spadki wartości były w przypadku próbek kompozytów WPC2 w porównaniu z próbkami WPC1. *Sdr* powierzchni kompozytów WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania, czasu i 35‰ stężenia roztworu degradacyjnego przedstawiono w tab. 36.

Wyniki pomiarów rozwinięcia powierzchni wyrażone parametrem *Sdr* dla próbek kompozytów WPC1 poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ wskazały, że najwyższym rozwinięciem powierzchni charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i całym zakresie badanych prędkości obrotowych ślimaka. Wartości te po trzech miesiącach badania zmalały o 16% i po kolejnych sześciu miesiącach zmalały o kolejne 3%. Najniższym rozwinięciem powierzchni charakteryzowały się próbki kompozytów WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm i wszystkich badanych prędkości obrotowych ślimaka. Wartości te po trzech miesiącach badania zmalały o 24%. Najwyższe rozwinięcie powierzchni wystąpiło w przypadku kompozytów WPC2 dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 i 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka od 20,0 do 35,0 obr/min. Po trzech miesiącach badania procesu degradacji nastąpił spadek o 40% w porównaniu z początkiem badań i po trzech następnych miesiącach spadek o 7%. Próbki kompozytów WPC2 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min charakteryzowały się najniższym rozwinięciem powierzchni.

Tabela 36. Wyniki badań parametru struktury geometrycznej powierzchni *Sdr* z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 35% stężenia roztworu degradacyjnego

Rodzaj kompozytu i czas (w miesiącach)	
Sdr [%]	WPC1
	0
	3
	6
	WPC2
	0
3	
6	
<p>Równania regresji:</p> <p>WPC1 $Sdr = 611,10 - 319,00s - 4,09n - 4,03NaCl - 67,02t - 0,11sn - 0,01sNaCl + 11,27st + 0,17nNaCl - 0,02nt + 2,89NaCl + 89,47s^2 + 0,09n^2 - 0,079NaCl^2 + 4,21t^2 + 0,042snNaCl - 0,09snt - 0,45sNaCl - 0,06nNaCl$</p> <p>WPC2 $Sdr = 276,10 - 147,40s + 6,88n + 2,78NaCl - 62,99t + 41,86s^2 - 0,14n^2 - 0,04NaCl^2 + 6,47t^2$</p>	

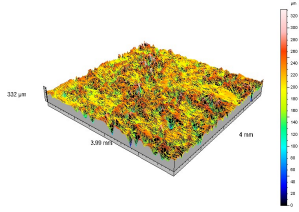
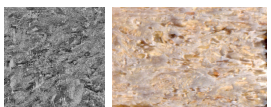
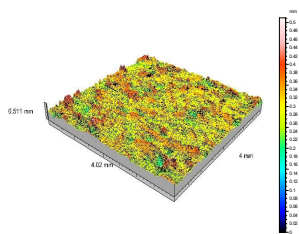
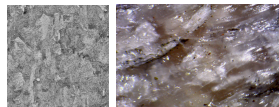
Wartości *Sdr* tych próbek po trzech miesiącach zmalały o 60% porównując z początkiem badań. Większe spadki wartości o nawet ponad 50% były w przypadku próbek kompozytów WPC2 w porównaniu z próbkami WPC1. Próbki umieszczone na promie pasażerskim i próbki poddane naświetlaniu UV narażone były na degradację atmosferyczną, ciepłą i fotodegradację. W przeciwieństwie do działania czynników chemicznych takich jak: oddziaływanie podwyższonej temperatury, substancje chemiczne, to w szczególności promieniowanie UV, wpływa na zmianę struktury chemicznej polimeru [210].

Porównanie zmian struktury geometrycznej powierzchni próbek przed rozpoczęciem badań procesu starzenia kompozytu WPC2 i po sześciu miesiącach umieszczenia próbek

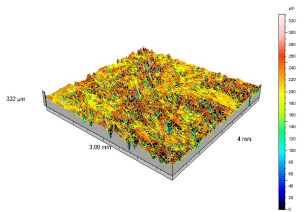
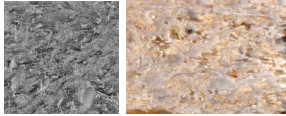
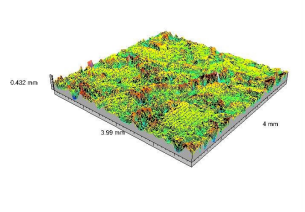
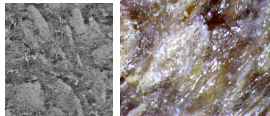
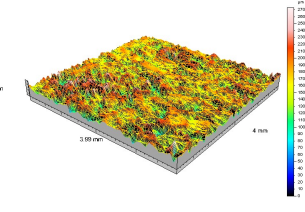
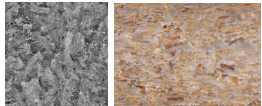

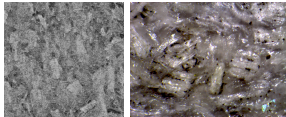
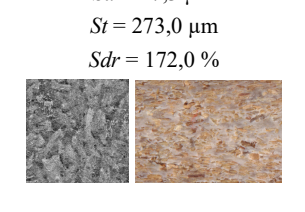
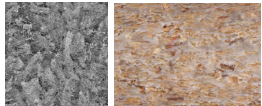
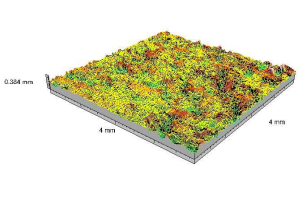
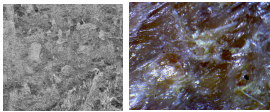
w laboratoryjnym roztworze degradacyjnym o stężeniu i 35% poddanych działaniu UV oraz próbek umieszczonych na promie pasażerskim przedstawiono w tab. 37.

Zarówno w przypadku próbek naświetlanych UV jak i umieszczonych na promie pasażerskim wartości parametru Sa spadły. Wzrosty wartości St nastąpiły szczególnie dla próbek materiału WPC2. Może być to związane z chłonięciem wody i dużą wilgocią środowiska, w którym próbki były umieszczone. Polilaktyd ma duże powinowactwo do wody, dlatego wchłanianie wody mogło być większe w przypadku próbek kompozytów WPC2, co zwiększało odległość między najniższym a najwyższym punktem powierzchni resztkowej w obszarze próbkowania. W większości przypadków Sdr wykazywał spadek wartości. Największy dla próbek naświetlanych UV (wyniósł 84% dla próbki WPC2/0,5/35). Próbka umieszczona na promie pasażerskim tego samego kompozytu wykazała spadek o 66%. Dla tego środowiska spadek wartości Sdr (dla próbki WPC2/3/5) wynosił 70% podczas gdy dla środowiska naświetlanego UV spadek dla tej samej próbki wyniósł 68%. Dla próbki kompozytu WPC2 wytłoczonego przy najwyższej szerokości szczeliny strefy tarczowej i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (WPC2/3/35) spadek wartości wyniósł 26% dla środowiska ze światłem UV a 49% dla naturalnego środowiska morskiego.

Tabela 37. Porównanie zmian struktury geometrycznej powierzchni próbek przed rozpoczęciem badań procesu starzenia kompozytu WPC2 i po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w laboratoryjnym roztworze degradacyjnym o stężeniu i 35% poddanych działaniu UV oraz próbek umieszczonych na promie pasażerskim

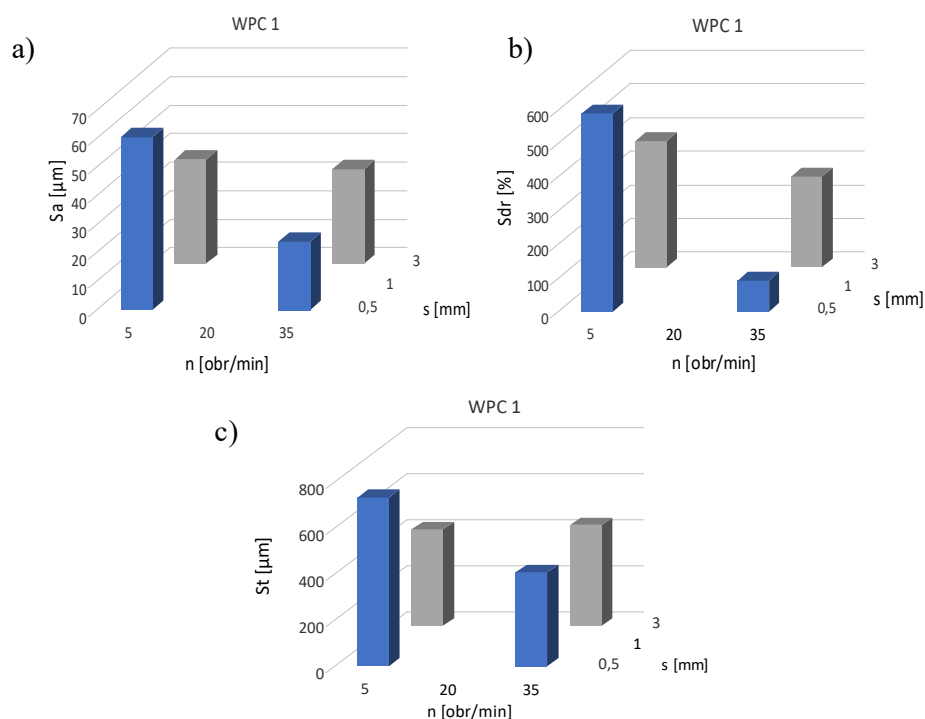
		Czas (w miesiącach)	
Rodzaj próbki	środowisko	0	6
WPC2/3/35	prom pasażerski	 <p> $Sa = 32,3 \mu\text{m}$ $St = 332,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 312,0 \%$ </p> 	 <p> $Sa = 31,5 \mu\text{m}$ $St = 511,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 161,0 \%$ </p> 

cd. tabeli 37

		Czas (w miesiącach)	
Rodzaj próbki	środowisko	0	6
WPC2/3/35	UV	 <p> $Sa = 32,3 \mu\text{m}$ $St = 332,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 312,0 \%$ </p> 	 <p> $Sa = 35,8 \mu\text{m}$ $St = 432,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 231,0 \%$ </p> 
	prom pasażerski	 <p> $Sa = 27,3 \mu\text{m}$ $St = 273,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 172,0 \%$ </p> 	 <p> $Sa = 22,6 \mu\text{m}$ $St = 321,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 104,0 \%$ </p> 
WPC2/0,5/5	UV	 <p> $Sa = 27,3 \mu\text{m}$ $St = 273,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 172,0 \%$ </p> 	 <p> $Sa = 27,8 \mu\text{m}$ $St = 384,0 \mu\text{m}$ $Sdr = 167,0 \%$ </p> 

Graficzne przedstawienie wyników pomiarów parametru Sa po sześciu miesiącach badań w środowisku naturalnym przedstawiono na rys. 110.

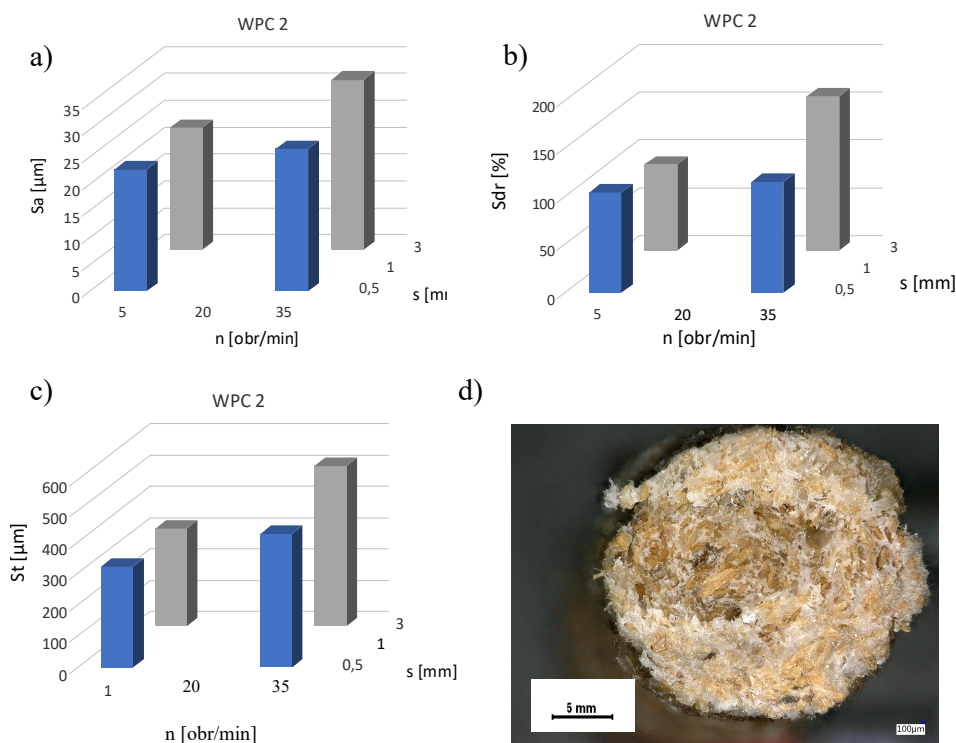
Najwyższe wartości parametru Sa dla próbek umieszczonych w naturalnym środowisku morskim były dla próbki wytłoczonej przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min, czyli w przypadku próbek wytłoczonych przy niskich naprężeniach ścinających. Najniższą wartość otrzymano dla próbki wytłoczonej przy najniższej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i najwyższej badanej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min), czyli w przypadku próbek wytłoczonych przy intensywnych i krótkotrwałych oddziaływaniach ścinająco-mieszających panujących w strefie tarczowej wylączarki.



Rys. 110. Parametr: a) Sa , b) Sdr , c) St dla próbek kompozytu WPC1 po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego

Podobny rozkład wartości otrzymano również dla parametru St . Najwyższą jego wartość otrzymano dla próbki wytłoczonej przy najniższej wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) i najniższej wartości prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min), przy niskich naprężeniach ścinających panujących w strefie tarczowej podczas wylączania. Najniższa wartość parametru St po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w środowisku naturalnym morskim była dla próbki wytłoczonej przy najniższej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) i najwyższej wartości prędkości obrotowej ślimaka

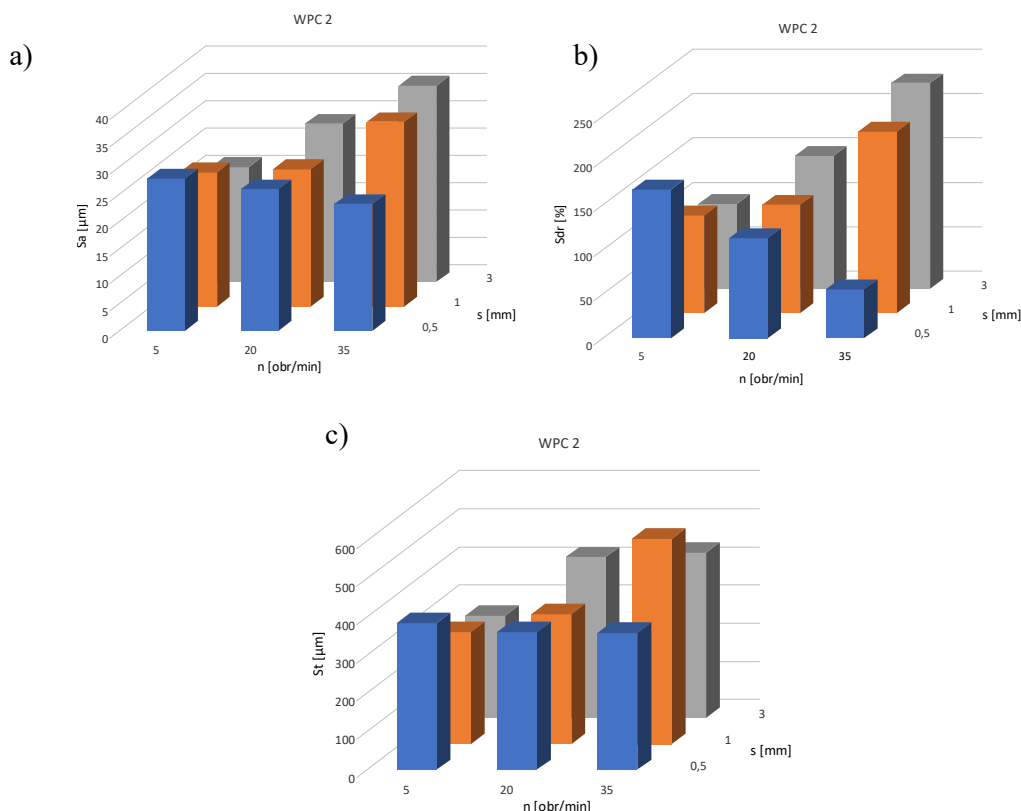
(35,0 obr/min), czyli w przypadku intensywnych i krótkotrwałych oddziaływań ścinająco-mieszających. Najwyższe wartości parametru określającego rozwinięcie powierzchni (*Sdr*) po sześciu miesiącach badań w środowisku naturalnym były dla próbek wytłoczonych przy najniższej wartości prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min) a najniższe dla najwyższych wartości prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min), czyli w przypadku intensywnych i krótkotrwałych oddziaływań ścinająco-mieszających. Najwyższa wartość prędkości obrotowej ślimaka powoduje wytłoczenie materiału dobrze rozdrobnionego o bardziej równomiernie rozłożonych cząstkach materiału w kompozycie. Powierzchnia takiego materiału jest bardziej jednorodna i mniej zróżnicowana. Dla takich materiałów spadki wartości parametru *Sdr* były duże a otrzymane po procesie badania degradacji wartości niskie w porównaniu z materiałami wytłoczonymi przy innych parametrach. Wyników pomiarów parametru *Sa* dla kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w warunkach naturalnej wody morskiej przedstawiono na rys. 111. W przypadku kompozytu WPC2 wartości parametru *Sa* po sześciu miesiącach badań w środowisku naturalnym okazały się najwyższe dla wyższej badanej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min). Jednak wartości te były niższe porównaniu z najwyższymi otrzymanymi wartościami kompozytu WPC1 po sześciu miesiącach umieszczenia w środowisku naturalnym.



Rys. 111. Wyniki pomiarów parametru: a) *Sa*, b) *Sdr*, c) *St* dla kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach przebywania próbek w warunkach północno-zachodniej części Morza

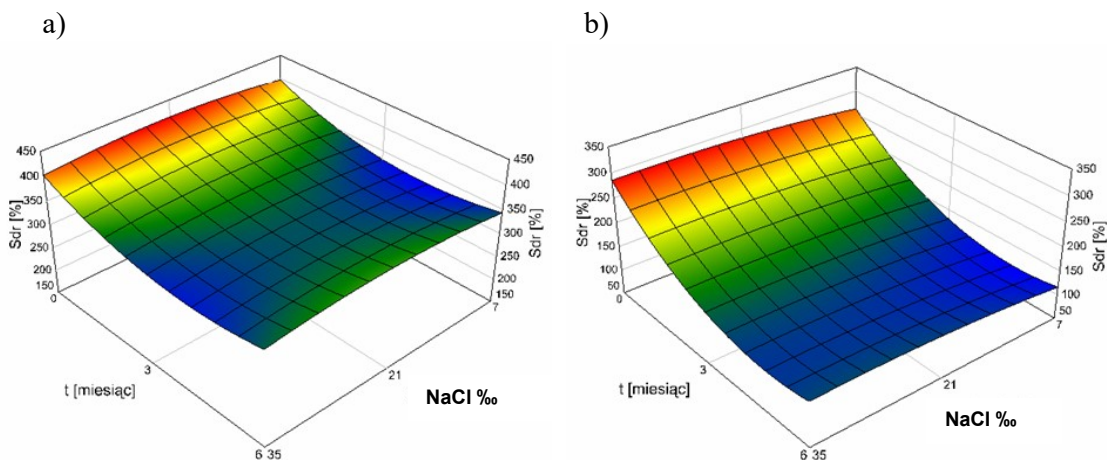
Bałtyckiego, d) struktura próbki kompozytu WPC2/3/35, który po 6 miesiącach badania procesu degradacji osiągnął najwyższe wartości parametru: Sa , St i Sdr

Wyniki pomiarów parametru St dla WPC2 po sześciu miesiącach badań w środowisku naturalnym przedstawiono na rys. 112. Na podstawie analizy wyników pomiarów stwierdzono, że wartości parametru St dla kompozytu WPC2 były najwyższe podobnie jak dla parametru Sa dla próbek wytłoczonych przy najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min). Na podstawie wyników pomiarów, stwierdzono, że największym rozwinięciem powierzchni charakteryzowały się próbki wytłoczone przy wyższej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min). Wytłoczenie materiału z dodatkiem PLA przy wyższej prędkości obrotowej ślimaka może powodować powstanie mniej jednorodnej powierzchni. Na podstawie analizy wyników badań powierzchni próbek poddanych badaniu degradacji w laboratorium z naświetlaniem UV wysokość parametru Sa była największa dla próbek wytłoczonych przy najwyższej szerokości szczeliny strefy tarczowej i prędkości obrotowej ślimaka.



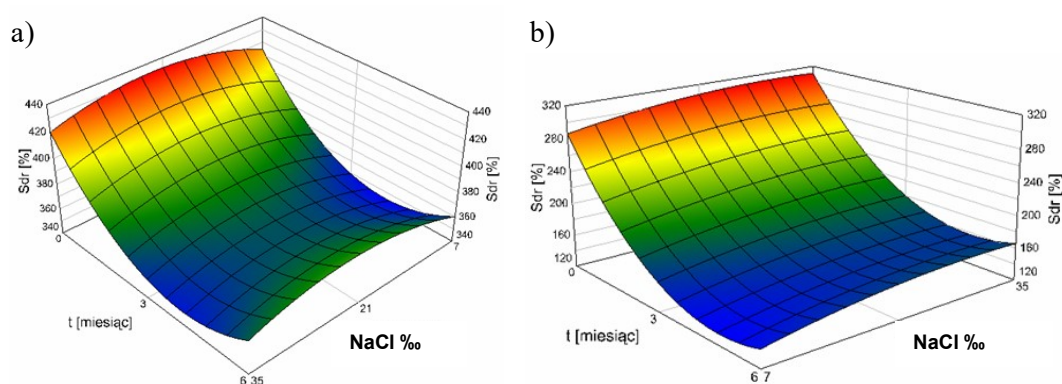
Rys. 112. Parametr: a) Sa , b) Sdr , c) St dla kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach laboratoryjnego naświetlania UV

Również w przypadku parametru St najwyższe wartości były dla kompozytów wytłoczonych przy wyższych wartościach prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min) i średniej szerokości szczeliny strefy tarczowej (1,0 mm). Najniższe wartości parametru rozwinięcia powierzchni (Sdr) były dla próbek WPC2 wytłoczonych przy najniższej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) i najwyższej wartości prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min), czyli w przypadku intensywnych i krótkotrwałych oddziaływań ścinająco-mieszających. Materiał wytłoczony przy takim układzie parametrów charakteryzuje się dobrym rozdrobnieniem cząsteczek, bardziej równomiernym rozmieszczeniem materiału w kompozycie. Po sześciu miesiącach badania procesu degradacji wartości parametru Sdr spadły a (dla próbki WPC2/0,5/35) były najniższe. Może to świadczyć o postępującym procesie degradacji powierzchni materiału. Najwyższe wartości Sdr były dla próbek wytłoczonych przy najwyższej badanej szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) i najwyższej wartości prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min). Parametr Sdr określający rozwinięcie powierzchni może świadczyć o zmianach, które mogą być spowodowane postępującym procesem degradacji próbek kompozytów WPC1 i WPC2. Graficznie analizę wyników wpływu czasu i zasolenia na wielkość parametru Sdr dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy najniższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) i najniższej prędkości obrotowej ślimka (5,0 obr/min) podczas sześciu miesięcy badania procesu degradacji przedstawiono na rys. 113. Wykres przedstawia materiał wytłoczony w warunkach niskich naprężeń ścinających.



Rys. 113. Parametr Sdr i jego zależności od czasu i poziomu zasolenia dla: a) dla kompozytu WPC1 i b) dla kompozytu WPC2 wytłoczonych przy najniższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) i przy najniższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min)

Analiza wyników badań wskazuje, że zasolenie ma niewielki wpływ na zmiany parametru *Sdr* w czasie degradacji. Stwierdzono, że największa wysokość parametru *Sdr* była zauważalna na początku badań, przed rozpoczęciem procesu degradacji i spadała w trakcie procesu degradacji, określono ją jako najniższą w szóstym miesiącu badań. Spadek wartości parametru *Sdr* wskazuje na zmniejszenie rozwinięcia powierzchni, co oznacza postępujący proces degradacji oraz wyrównanie powierzchni spowodowane działalnością czynników degradacyjnych. Graficznie przedstawiono na rys. 114 wyniki pomiarów parametru *Sdr* próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy najwyższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min).



Rys. 114. Wykres Parametr *Sdr* i jego zależności od czasu i poziomu zasolenia dla: a) dla kompozytu WPC1 i b) dla kompozytu WPC2 wytłoczonych przy najwyższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) i przy najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min)

Analiza wyników badań pomiarów parametru *Sdr* wskazuje, że zasolenie również w przypadku próbek kompozytów wytłoczonych w warunkach obciążenia mechanicznego miało niewielki wpływ na proces degradacji kompozytów. Najwyższe rozwinięcie powierzchni zarówno dla próbek WPC1 jak i WPC2 było na początku badań i zmalało wraz z upływem czasu procesu degradacji. W przypadku próbek kompozytów WPC1 wartość parametru *Sdr* po sześciu miesiącach badań nieco wzrosła w porównaniu z próbkami kompozytów WPC2.

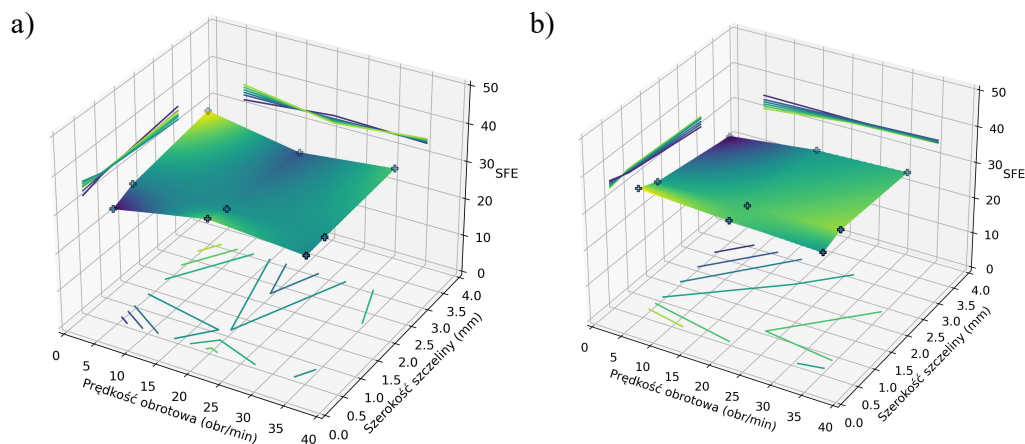
11.6. Swobodne napięcie powierzchniowe

Zmiany kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej mogą posłużyć do oceny wpływu środowiska wodnego na zmiany właściwości warstwy wierzchniej materiału oraz postępu procesu degradacji [211].

Swobodne napięcie powierzchniowe (*SFE*) oraz związane z nim charakterystyczne cechy materiału, do których zaliczamy zwilżalność oraz współczynnik zwilżania a także adhezja odgrywają dużą rolę w technologii tworzyw sztucznych, zwłaszcza w procesach lakierowania, klejenia [212, 213]. Swobodne napięcie powierzchniowe wpływa na siłę absorpcji cząsteczek i oddziałuje na pokonywanie bariery energetycznej i mobilność cząsteczek rozpuszczonych w matrycy polimerowej oraz cząsteczek środowiska zewnętrznego oddziałującego z powierzchnią matrycy polimerowej. Wyniki badań swobodnego napięcia powierzchniowego po trzecim i szóstym miesiącu badań w wodzie przedstawiono w tab. 2.19. w Załączniku 2. Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że wartości *SFE* po trzecim i szóstym miesiącu inkubacji próbek w wodzie destylowanej wzrosły oprócz próbki WPC1/1/20. W przypadku kompozytu WPC2 wzrost nastąpił od 13,33% (dla próbki WPC2/0,5/5) do 57,02% (dla próbki WPC2/0,5/20) w porównaniu z wartościami *SFE* próbek przed rozpoczęciem badań. Spadek wartości *SFE* o 0,29% wystąpił dla próbki WPC1/1/20. Na podstawie analizy wyników badań *SFE* stwierdzono, że po szóstym miesiącu zanurzenia w wodzie wartości swobodnego napięcia powierzchniowego wzrosły od 9,49% (dla próbki WPC2/0,5/20) do 54,43% (dla próbki WPC2/3/35). Spadek *SFE* o 10,18% zanotowano dla próbki WPC1/1/20. Wyniki badań swobodnego napięcia powierzchniowego po trzech i sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ przedstawiono w tab. 2.20. w Załączniku 2. Wartości *SFE* po trzech miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ wzrosły w przypadku materiału bez dodatku PLA (WPC1) a wzrost ten nastąpił od 1,07% (dla próbki WPC2/3/5) do 42,71% (dla próbki WPC2/1/35) w porównaniu z wartościami *SFE* próbek przed rozpoczęciem badania procesu degradacji. Spadek wartości *SFE* o 27,13% w porównaniu z wartością początkową był dla próbki WPC1/1/20. Wartości *SFE* po 6 miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ wzrosły od 5,86% (dla próbki WPC1/3/20) do 41,02% (dla próbki WPC2/3/35). Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono również spadki wartości *SFE* od 3,95% (dla próbki WPC2/3/5) do 26,42% (dla próbki WPC1/1/20) w porównaniu z wartościami początkowymi. Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że najwyższe wartości *SFE* dla próbek kompozytu WPC1 po trzech miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min, czyli w warunkach łagodnych długotrwałych oddziaływań ścianająco-mieszających. Najniższe wartości *SFE* były dla próbek kompozytu WPC1 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. W tym przypadku najniższe *SFE* było charakterystyczne dla próbek wytłoczonych

w warunkach intensywnych i krótkotrwałych oddziaływań ścinająco-mieszających. Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że najwyższe wartości *SFE* dla kompozytu WPC2 po trzech miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 7‰ były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższe wartości *SFE* były dla kompozytów WPC2 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min.

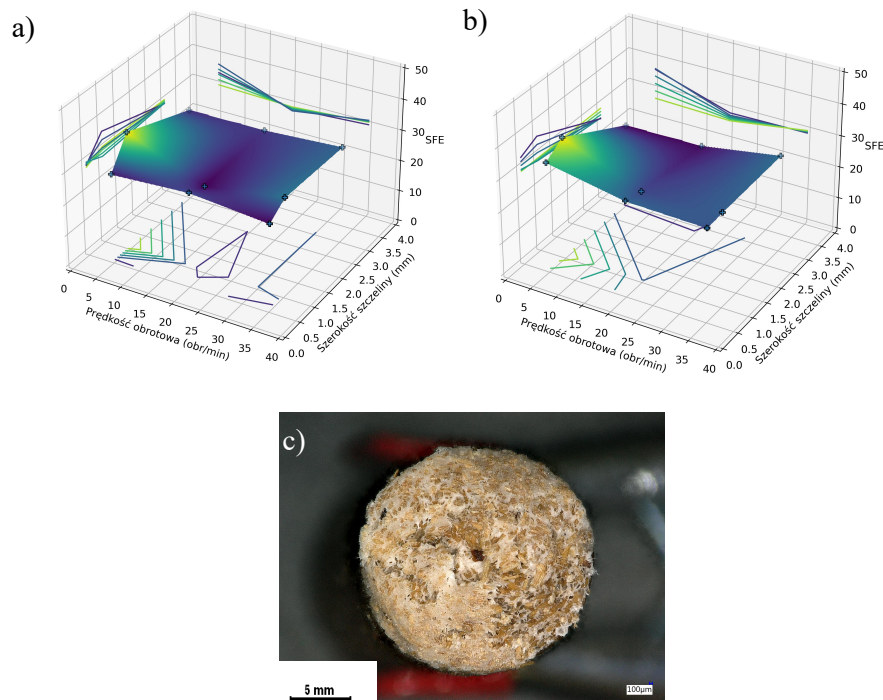
Wyników pomiarów swobodnego napięcia powierzchniowego dla próbek kompozytu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 7‰ przedstawiono na rys. 115. Porównując wartości swobodnego napięcia powierzchniowego (*SFE*) próbek kompozytu WPC1 i kompozytu WPC2 po trzecim miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7‰ stwierdzono, że próbki kompozytu WPC2 osiągnęły wyższe wartości *SFE* (około 39 mN/m) w porównaniu z próbkami kompozytu WPC1, które osiągnęły najwyższe wartości nieco powyżej 35 mN/m. Najwyższe wartości *SFE* dla próbek kompozytu WPC1 po sześciu miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 7‰ były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Podobnie jak po trzech miesiącach immersji *SFE* zauważono najniższe dla próbek wytłoczonych w warunkach łagodnych długotrwałych oddziaływań ścinająco-mieszających. Najniższymi wartościami *SFE* charakteryzowały się próbki kompozytu WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najwyższymi wartościami *SFE* dla kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 7‰ charakteryzowały się próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższe wartości *SFE* były dla próbek kompozytu WPC2 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min.



Rys. 115. Swobodne napięcie powierzchniowe kompozytu: a) WPC1 i b) WPC2 po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7‰

Wyniki pomiarów swobodnego napięcia powierzchniowego po trzech i sześciu miesiącach badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 35‰ przedstawiono w tab. 2.21. w Załączniku 2. Wartości *SFE* próbek kompozytu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach moczenia w roztworze o zasoleniu 7‰ były porównywalne a najwyższe wartości osiągnęły około 35 mN/m. Wartości *SFE* po trzech miesiącach degradacji w roztworze o zasoleniu 35‰ wzrosły od 7,51% (dla próbki WPC2/0,5/5) do 50,7% (dla próbki WPC2/1/35) w porównaniu z wartościami *SFE* próbek przed rozpoczęciem badań. Spadek wartości *SFE* o 30,22% w porównaniu z wartością początkową zauważono dla próbki WPC1/1/20. Wartości *SFE* po sześciu miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 35‰ wzrosły od 1,08% (dla próbki 1/3/20) do 56,98% (dla próbki WPC1/1/5). Nastąpiły również spadki wartości *SFE* od 4,86% (dla próbki WPC2/0,5/35) do 38,78% (dla próbki WPC1/1/20) w porównaniu z wartościami wejściowymi. Najwyższe wartości *SFE* dla próbek kompozytu WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach zanurzenia w roztworze o zasoleniu 35‰ były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższe wartości *SFE* były dla próbek kompozytu WPC1 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najwyższe wartości *SFE* dla próbek kompozytu WPC2 po trzech miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 35‰ zauważono dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 35,0 obr/min. Najniższe wartości *SFE* były dla próbek kompozytu WPC1 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min.


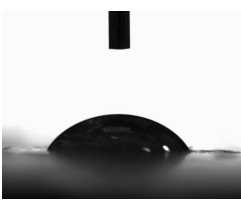

Porównując wartości (*SFE*) próbek WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ stwierdzono wyższe wartości *SFE* dla próbek kompozytu WPC2 osiągające około 41,0 mN/m w porównaniu do próbek kompozytu WPC1, które osiągnęły około 34,0 mN/m. Graficzne przedstawienie wyników badań swobodnego napięcia powierzchniowego (*SFE*) dla próbek materiału WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach zanurzenia w roztworze o zasoleniu 35‰ umieszczono na rys. 116. Najwyższe wartości *SFE* dla próbek kompozytu WPC1 po sześciu miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 35‰ były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższymi wartościami swobodnego napięcia powierzchniowego (*SFE*) charakteryzowały się próbki kompozytu WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 20,0 obr/min. Najwyższe wartości *SFE* dla próbek kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ były dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min. Najniższe wartości *SFE* były dla próbek kompozytu WPC2 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 obr/min, czyli w warunkach łagodnych i długotrwałych oddziaływań ścinająco-mieszających.



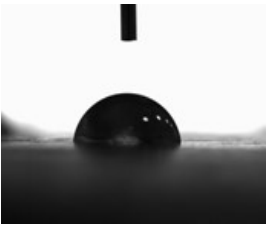
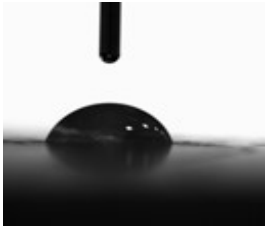
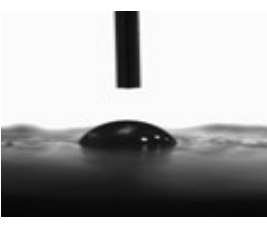
Rys. 116. Swobodne napięcie powierzchniowe dla kompozytu: a) WPC1 i b) WPC2 po sześciu miesiącach moczenia próbek w roztworze o zasoleniu 35‰, c) struktura próbki kompozytu WPC2/1/5 charakteryzującej się najwyższą wartością *SFE* po 6 miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35‰

W tabeli 38 przedstawiono wartości kątów zwilżania uzyskane podczas badań swobodnego napięcia powierzchniowego dla próbek poddanych immersji w wodzie i roztworze o zasoleniu 35‰. Na podstawie analizy wyników badań swobodnego napięcia powierzchniowego kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji w roztworze o zasoleniu 35,0‰ były porównywalne a najwyższe wartości osiągnęły około 37,0 mN/m. Wartości kątów zwilżania zmierzone po sześciu miesiącach badań wykazywały niższe od początkowych próbek poddanych degradacji w wodzie oraz w roztworze o zasoleniu 7‰ i 35‰. Próbki umieszczone na promie pasażerskim również charakteryzowały spadki wartości kątów zwilżania po 6 miesiącach w naturalnym środowisku morskim. Spadki wartości kątów zwilżania dotyczyły wszystkich trzech cieczy pomiarowych. Siła adhezji biofilmu powstającego na powierzchni próbek kompozytów wynikająca ze swobodnego napięcia powierzchniowego podczas kilkumiesięcznej immersji w wodzie morskiej wpływa na możliwości oczyszczania przedmiotów używanych w środowisku morskim z glonów i mikroorganizmów, co wywiera bardzo duży wpływ na dalszą eksploatację danego przedmiotu z zwłaszcza jej koszt [214].

Tabela 38. Wartości kątów zwilżania wyznaczone podczas badań swobodnego napięcia powierzchniowego (*SFE*) z zastosowaniem trzech cieczy pomiarowych: wody, glikolu etylenowego i diiodometanu dla próbek kompozytu bez dodatku PLA (WPC1) przy najniższej wartości szerokości szczeliny stref tarczy i najniższej wartości prędkości obrotowej ślimaka w poszczególnych środowiskach degradacyjnych, po sześciu miesiącach

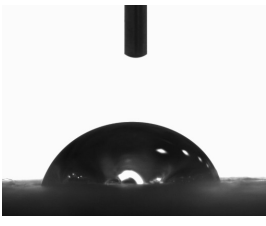

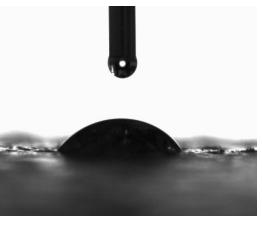
Wartości kątów zwilżania			
Odczynnik/ fotografia	Woda	Glikol	Dijodometan
			
Rodzaj próbki	WPC1/0,5/5 6 miesięcy degradacji w wodzie		
Kąt zwilżania	84,97±274	59,06±1,65	61,34±2,85

cd. tabeli nr 38

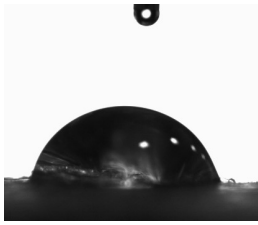
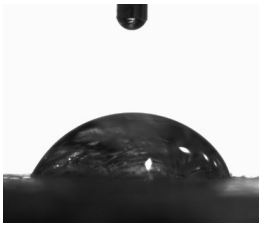

Wartości kątów zwilżania			
	Woda	Glikol	Dijodometan
Odczynnik/ fotografia			
Rodzaj próbki	WPC1/0,5/5 6 miesięcy degradacji w roztworze z zasoleniu 35		
Kąt zwilżania	83,16 ± 2,83	70,61±3,89	63,02 ± 1,90

Zmierzone kąty kompozytów WPC2 z zawartością PLA również wykazały po sześciu miesiącach spadek wartości co przedstawiono w tabeli 39. Wartości kątów zwilżania zmierzone po sześciu miesiącach immersji w poszczególnych środowiskach charakteryzowały spadki wartości. Największe szczególnie dla kompozytu WPC2 wytłoczonego przy najmniejszej szerokości szczeliny strefy tarczowej oraz prędkości obrotowej ślimaka stwierdzono dla środowiska o zasoleniu 35‰ i dla próbek terenowych narażonych na bezpośrednie naświetlanie naturalnym światłem słonecznym.

Tabela 39. Wartości kątów zwilżania wyznaczone podczas badań swobodnego napięcia powierzchniowego (*SFE*) z zastosowaniem trzech cieczy pomiarowych: wody, glikolu etylenowego i dijdometanu dla próbek kompozytu WPC2/0,5/5 i WPC1/70 w poszczególnych środowiskach degradacyjnych, po sześciu miesiącach

Wartości kątów zwilżania			
	Woda	Glikol	Dijodometan
Odczynnik/ fotografia			
Rodzaj próbki	WPC2/0,5/5 po 6 miesiącach degradacji w wodzie		
Kąt zwilżania	73,59±2,26	54,13±3,18	56,08±3,97

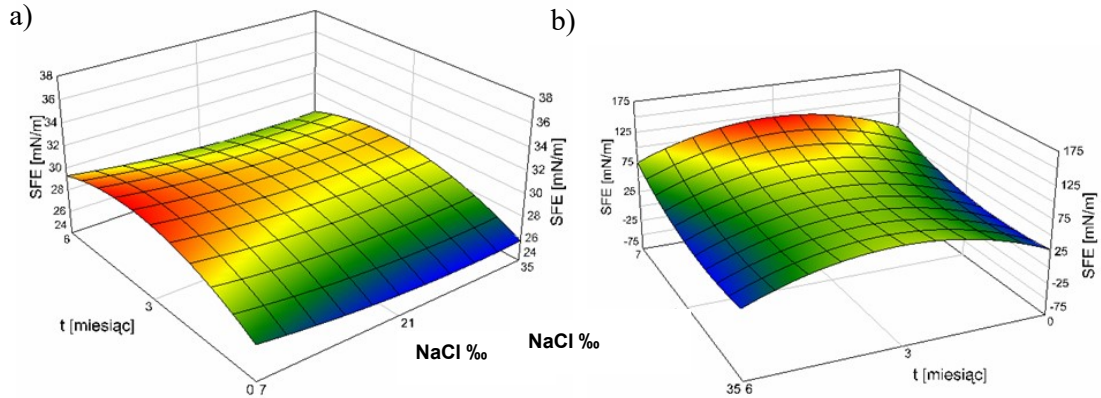
cd. tabeli nr 39

Wartości kątów zwilżania				
		Woda	Glikol	Dijodometan
Odczynnik/ fotografia				
Rodzaj próbki	WPC1/70po 6 miesiącach degradacji w roztworze z zasoleniu 7‰			
Kąt zwilżania	71,85±2,60	58,57±2,03	45,64±2,80	

Podobne wyniki uzyskali inni naukowcy podczas badania zmian wartości kątów zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej w wodzie destylowanej kompozytów zawierających PLA. Inkubacja polimerów w wodzie destylowanej spowodowała zmniejszenie wartości kątów zwilżania po 27 miesiącach o 7,6% [215]. Potwierdza to, że dodatek PLA wpływa na szybszą degradację kompozytów polimerowo-drzewnych, natomiast znaczenie ma również środowisko degradacji. Większe zasolenie może przyspieszać degradację, podobnie jak wpływ naturalnego światła słonecznego, które może przyspieszać degradację kompozytów wzbogaconych o naturalne biopolimery takie jak PLA, o czym świadczy zmniejszenie wartości kątów zwilżania sugerujące zużycie materiału i pogorszenie jego właściwości. Próbki kompozytu WPC1 wytłoczone przy najwyższej szerokości szczeliny strefy tarczowej i prędkości obrotowej ślimaka po sześciu miesiącach badania procesu degradacji charakteryzowały spadki wartości kątów zwilżania. W tym przypadku największe spadki dotyczyły próbki po sześciu miesiącach badania degradacji w środowisku o zasoleniu 7,0‰ i naturalnym środowisku wody morskiej dodatkowo narażone na bezpośrednie promieniowanie światła słonecznego. Spadki wartości kątów zwilżania nastąpiły w przypadku wszystkich trzech cieczy pomiarowych. Próbki kompozytu WPC2 wytłoczone przy najwyższych wartościach szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) i prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min) wykazały, po sześciu miesiącach inkubacji we wszystkich środowiskach degradacyjnych, spadek wartości kątów zwilżania. Największe spadki zaobserwowano w przypadku próbek degradowanych w naturalnym środowisku morskim narażonych bezpośrednio na działanie naturalnego światła słonecznego. Potwierdza to, że promieniowanie słoneczne wpływa na degradację kompozytów polimerowo-drzewnych oraz

wpływa na ich strukturę. W strukturze polimerów i kompozytów polimerowo-drzewnych następuje zrywanie wiązań kowalencyjnych w łańcuchu głównym cząsteczek. Mikrobudowa tworzyw i kompozytów polimerowych czyli skomplikowane struktury, łańcuchy i sieci a także ich kombinacje krystaliczne, amorficzne oraz mieszane czynią polimery i kompozyty wrażliwymi na oddziaływanie temperatury, światła słonecznego, wody (szczególnie morskiej, zanieczyszczeń atmosferycznych i chemicznych. Na podstawie analizy przeprowadzonych badań swobodnego napięcia powierzchniowego po trzech miesiącach degradacji w wodzie destylowanej stwierdzono wzrost wartości *SFE* od 21,87% (dla próbki WPC2/70) do 35,42% (dla próbki WPC1/140). Wyższe wartości *SFE* dla próbek początkowych wytłoczonych przy użyciu wycłaczarki klasycznej były dla kompozytu WPC1 w porównaniu z kompozycem WPC2. Po sześciu miesiącach immersji w wodzie destylowanej nastąpił wzrost wartości *SFE* od 24,59% (dla próbki WPC2/70) do 34,43% (dla próbki WPC1/70). Wyniki pomiarów swobodnego napięcia powierzchniowego (*SFE*) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wycłaczarki klasycznej przedstawiono w tab. 2.22. w Załączniku 2. Analiza wyników badań pozwoliła stwierdzić, że po trzech miesiącach badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 7‰ był wzrost wartości swobodnego napięcia powierzchniowego od 19,77% (dla próbki WPC2/70) do 35,97% (dla próbki WPC1/70). Wyższe wartości *SFE* dla próbek początkowych wytłoczonych przy użyciu wycłaczarki klasycznej były dla kompozytu WPC1 w porównaniu z kompozycem WPC2. Po sześciu miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 7‰ zanotowano wzrost wartości *SFE* od 7,02% (dla próbki WPC2/70) do 33,60% (dla próbki WPC1/140). Wartości *SFE* próbek kompozytu WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wycłaczarki klasycznej po trzech i sześciu miesiącach degradacji w roztworach o zasoleniu 7‰ i 35‰ przedstawiono w tab. 2.23 w Załączniku 2 i tab. 2.24.

Podobne wyniki badań również uzyskano badając wartości kątów zwilżania i swobodną energię powierzchniową kompozytów zawierających PLA. Po 6 i 9 miesiącach inkubacji zaobserwowano zwiększenie wartości kątów zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej a następnie jej zmniejszenie [211]. Zależność wysokości swobodnego napięcia powierzchniowego od czasu i zasolenia próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy najniższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) i najniższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min) przedstawiono na rys. 117. Wykres przedstawia próbki wytłoczone w warunkach niskich naprężeń ścinających.



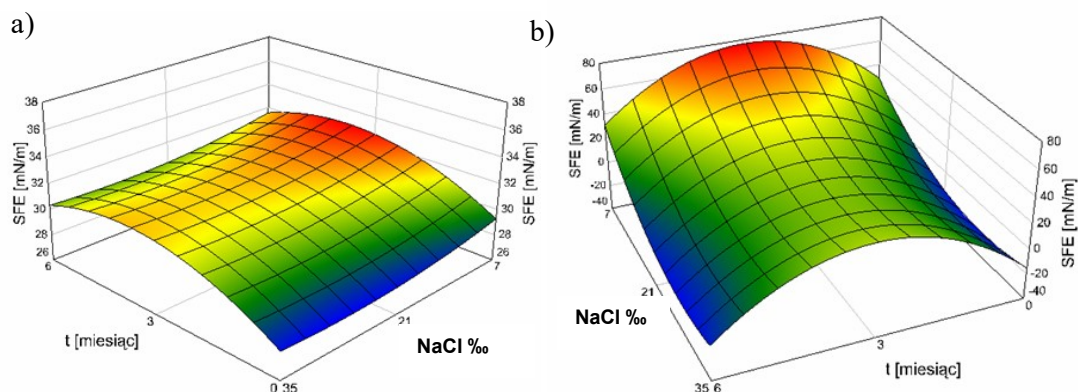
Rys. 117. Zależność wysokości wartości swobodnego napięcia powierzchniowego od czasu i zasolenia dla: a) próbek kompozytu WPC1 i b) kompozytu WPC2 wytłoczone przy najniższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (0,5 mm) i najniższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 obr/min)

Równania regresji:

a) $SFE = 22,30 + 9,73s + 0,34n - 0,17NaCl + 1,89t - 2,59s^2 - 0,008n^2 + 0,003NaCl^2 - 0,25t^2$

b) $SFE = 137,00 - 135,20s + 7,37n - 6,21NaCl + 32,02t + 33,61s^2 - 0,18n^2 + 0,11NaCl^2 - 5,27t^2$

Analiza wyników badań wskazuje, że najwyższe wartości napięcia powierzchniowego wystąpiły w trzecim miesiącu badań i dłużej utrzymywały się w przypadku kompozytu WPC1. Dla próbek pozbawionych dodatku PLA spadek po trzecim miesiącu był łagodniejszy co wskazuje na wolniejszy proces degradacji i zmian zachodzących podczas procesu degradacji. Dla próbek kompozytu WPC2 spadek *SFE* był szybszy i bardziej intensywny i wartości *SFE* po szóstym miesiącu badań spadły dużo bardziej w porównaniu z próbkami WPC1. Zarówno dla materiału pozbawionego PLA jak i z dodatkiem biopolimeru najwyższe wartości *SFE* zauważono dla roztworów o niższym poziomie zasolenia. Zmiany wysokości swobodnego napięcia powierzchniowego (*SFE*) dla próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy najwyższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min) po sześciu miesiącach badań przedstawiono na rys. 118.



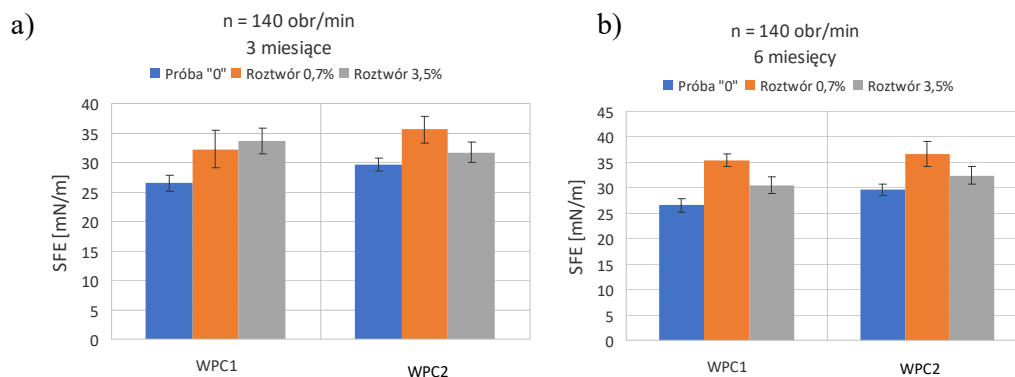
Rys. 118. Zależność wysokości wartości swobodnego napięcia powierzchniowego (*SFE*) od czasu i zasolenia dla: a) próbek kompozytu WPC1 i b) kompozytu WPC2 wytłoczone przy najwyższej szerokości szczeliny strefy tarczowej (3,0 mm) i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (35,0 obr/min)

Analiza wyników badań swobodnego napięcia powierzchniowego po trzech miesiącach badania procesu degradacji w roztworze o zasoleniu 35‰ pozwoliła stwierdzić wzrost wartości *SFE* od 1,25% (dla próbki WPC2/70) do 26,70% (dla próbki WPC1/140). Wyższe wartości *SFE* dla próbek początkowych wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej były dla kompozytu WPC1 w porównaniu z materiałem WPC2. Po sześciu miesiącach badań w roztworze o zasoleniu 35‰ nastąpił wzrost wartości *SFE* od 9,56% (dla próbki WPC2/140) do 15,01% (dla próbki WPC1/140). Stwierdzono również spadki wartości *SFE* od 0,76% (dla próbki WPC2/70) do 6,05% (dla próbki WPC1/70).

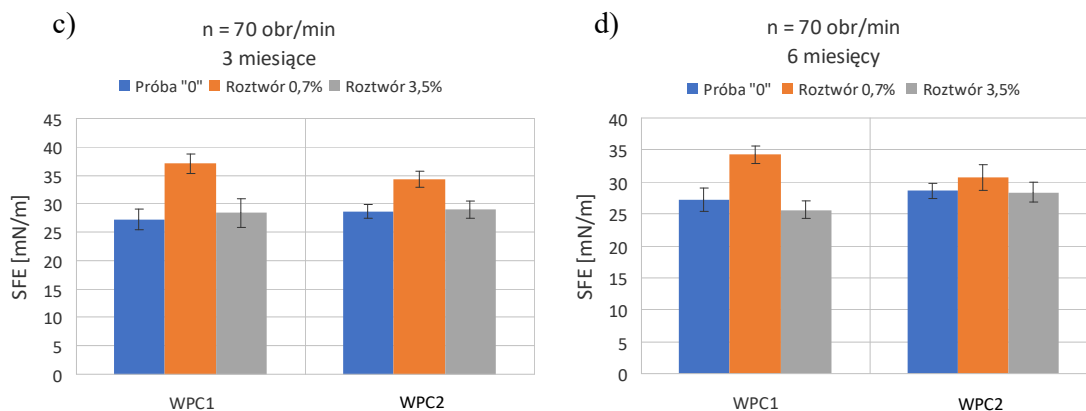
Wartości *SFE* próbek wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej były niższe dla wodnego środowiska laboratoryjnego o zasoleniu 35‰ w porównaniu do zasolenia 7‰. Większe stężenie soli wpływa więc na kompozyty polimerowo-drzewne w sposób nieco bardziej degradacyjny. Niższe *SFE* świadczy o degradacji powierzchni próbek. Można stwierdzić na podstawie badań napięcia powierzchniowego próbek, że wartości kątów spadły. Wzrosły jedynie kąty w przypadku próbki WPC1/0,5/5 dla odczynnika wody w środowisku degradacyjnym wody destylowanej i stężeniu (35‰). W przypadku środowiska wody destylowanej wzrost nastąpił o 3% a w przypadku środowiska roztworu soli o wyższym o zasoleniu 35‰ wzrost wyniósł 0,7%. W przypadku odczynnika – wody destylowanej spadki wyniosły dla wszystkich środowisk degradacyjnych od 4% do 37% (dla próbki WPC2/3/35). W przypadku pomiarów z użyciem glikolu etylenowego spadki dla wszystkich środowisk degradacyjnych wyniosły od 2% (dla próbki WPC1/0,5/5) do 45% (dla próbki WPC2/3/35). Wzrost wartości kątów z pomiarów z użyciem diiodometanu uzyskano dla

próbek WPC1/3/35 i WPC2/0,5/5 (2%) w środowisku degradacyjnym wyższym zasoleniu (35‰). Pozostałe wartości kątów spadły od 8% (dla próbki WPC1/0,5/5) w środowisku degradacyjnym o wyższym zasoleniu do 28% (dla próbki WPC2/3/35) ze środowiska degradacyjnego o niższym zasoleniu (7‰).

Wyniki oznaczeń swobodnego napięcia powierzchniowego na podstawie wyników badań w ciągu trzech i sześciu miesięcy dla próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej T-32 przedstawiono odpowiednio na rys. 119 a, b, c i d. Wartość swobodnej energii powierzchniowej dla wszystkich próbek wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej była najniższa dla próbek przed rozpoczęciem badania procesu degradacji. Najwyższe wartości *SFE* były dla próbek wytłoczonych przy niższej i wyższej prędkości obrotowej ślimaka w trzecim i szóstym miesiącu degradacji w roztworze o zasoleniu 7‰. Jedynie w przypadku próbek wytłoczonych przy wyższej prędkości obrotowej ślimaka (140,0 obr/min) i poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ wartość *SFE* była wyższa w porównaniu z wartościami *SFE* próbek przed rozpoczęciem badania procesu degradacji i poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 7‰.



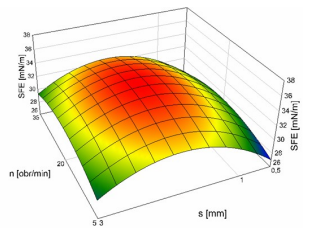
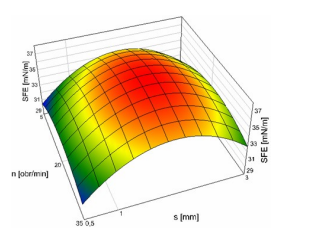
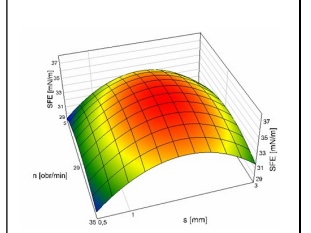
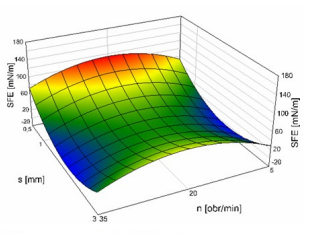
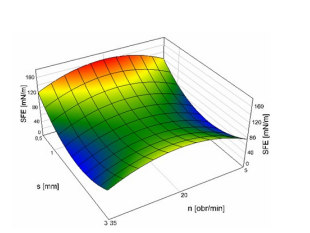
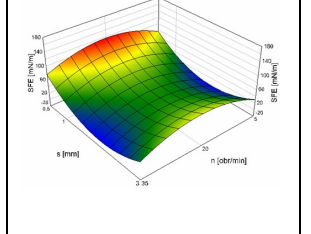
Rys. 119. Swobodne napięcie powierzchniowe próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej przy wyższej prędkości obrotowej ślimaka (140 obr/min) po a) trzecim i b) szóstym miesiącu umieszczenia próbek w poszczególnych środowiskach degradacyjnych



Rys. 119. Swobodne napięcie powierzchniowe próbek kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki klasycznej przy niższej prędkości obrotowej ślimaka (70 obr/min) po c) trzecim i d) szóstym miesiącu umieszczenia próbek w poszczególnych środowiskach degradacyjnych

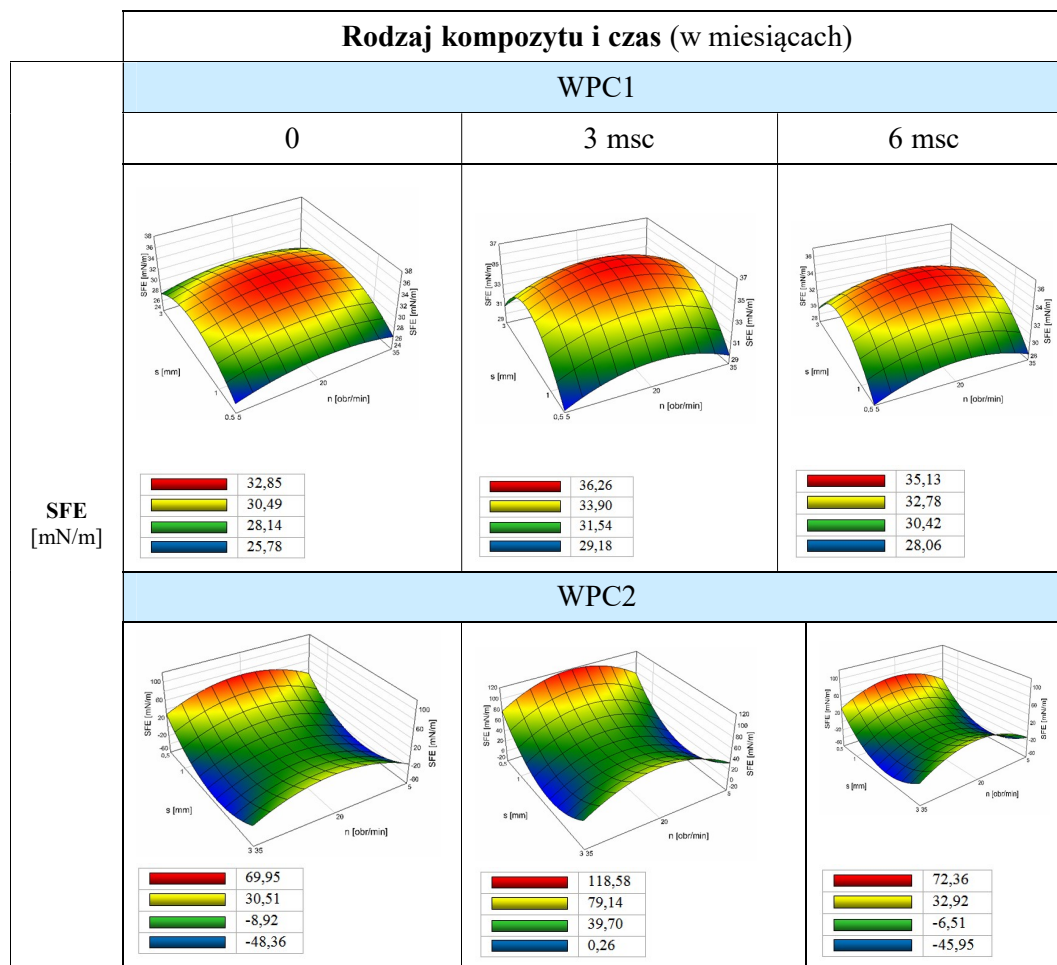
Wyników badań swobodnego napięcia powierzchniowego próbek kompozytów WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego przedstawiono w tab. 40. Analiza wyników badań swobodnego napięcia powierzchniowego pozwoliła stwierdzić, że dla kompozytów WPC1 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 do 3,0 mm *SFE* było najwyższe dla wszystkich czasów procesu degradacji. Po trzech miesiącach *SFE* wzrosło o 9% w porównaniu z wynikami początkowymi a w szóstym miesiącu zmalało o 3%. Próbki kompozytów WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i dwóch prędkościach obrotowych ślimaka (5,0 i 35,0 obr/min) charakteryzowały się najniższym swobodnym napięciem powierzchniowym zarówno na początku jak i w trzecim i szóstym miesiącu badań. Próbki te podczas wytłaczania poddane zostały intensywnym i krótkotrwałym oddziaływaniom ścinająco-mieszającym.

Tabela 40. Swobodne napięcie powierzchniowe z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 7% stężenia roztworu degradacyjnego

		Rodzaj kompozytu i czas (w miesiącach)															
		WPC1															
SFE [mN/m]			0	3	6												
																	
			<table border="1"> <tr><td>34,08</td></tr> <tr><td>31,72</td></tr> <tr><td>29,36</td></tr> <tr><td>27,00</td></tr> </table>	34,08	31,72	29,36	27,00	<table border="1"> <tr><td>37,48</td></tr> <tr><td>35,13</td></tr> <tr><td>32,77</td></tr> <tr><td>30,41</td></tr> </table>	37,48	35,13	32,77	30,41	<table border="1"> <tr><td>36,36</td></tr> <tr><td>34,00</td></tr> <tr><td>31,64</td></tr> <tr><td>29,29</td></tr> </table>	36,36	34,00	31,64	29,29
	34,08																
	31,72																
	29,36																
27,00																	
37,48																	
35,13																	
32,77																	
30,41																	
36,36																	
34,00																	
31,64																	
29,29																	
		WPC2															
																	
		<table border="1"> <tr><td>113,53</td></tr> <tr><td>74,09</td></tr> <tr><td>34,65</td></tr> <tr><td>-4,78</td></tr> </table>	113,53	74,09	34,65	-4,78	<table border="1"> <tr><td>162,16</td></tr> <tr><td>122,72</td></tr> <tr><td>83,28</td></tr> <tr><td>43,84</td></tr> </table>	162,16	122,72	83,28	43,84	<table border="1"> <tr><td>4,69</td></tr> <tr><td>3,70</td></tr> <tr><td>2,70</td></tr> <tr><td>1,71</td></tr> </table>	4,69	3,70	2,70	1,71	
113,53																	
74,09																	
34,65																	
-4,78																	
162,16																	
122,72																	
83,28																	
43,84																	
4,69																	
3,70																	
2,70																	
1,71																	

Wartości te w trzecim miesiącu badań wzrosły o 12% a następnie pomiędzy 3 a 6 miesiącem badań zmalały o 4%. Na podstawie wyników badań stwierdzono również, że najwyższe *SFE* dla próbek kompozytów WPC2 było dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka około 20,0 obr/min. W trzecim miesiącu badań *SFE* wzrosło o 30% w porównaniu do wyników początkowych i w szóstym miesiącu badań zmalało z wartości około 160,0 mN/m do około 4,0 mN/m. Dla próbek kompozytów WPC2 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0-3,0 mm i prędkości obrotowej 5,0 oraz 35,0 obr/min *SFE* było najniższe. W porównaniu z początkiem badań wartości te wzrosły i następnie zmalały w szóstym miesiącu badania. Wyniki badań swobodnego napięcia powierzchniowego próbek kompozytów WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania, czasu i 35% stężenia roztworu degradacyjnego przedstawiono w tab. 41.

Tabela 41. Swobodne napięcie powierzchniowe z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 35% stężenia roztworu degradacyjnego



Analiza wyników badań swobodnego napięcia powierzchniowego pozwoliła stwierdzić, że dla próbek kompozytów WPC1 wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 do 3,0 mm i prędkości obrotowej około 20,0 obr/min *SFE* było najwyższe na początku badań, po trzech i sześciu miesiącach badania procesu degradacji. Po trzech miesiącach najwyższe wartości *SFE* wzrosły o 10% w porównaniu z wynikami początkowymi a w szóstym miesiącu zmalało o 4%. Próbki kompozytów WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 mm i dwóch prędkościach obrotowych ślimaka (5,0 i 35,0 obr/min) charakteryzowały się najniższym swobodnym napięciem powierzchniowym zarówno na początku badań jak i w trzecim oraz szóstym miesiącu badań. Wartości te w trzecim miesiącu badań wzrosły o 12% i po szóstym miesiącu badań zmalały o 4%. Na podstawie wyników badań stwierdzono również, że najwyższe *SFE* dla kompozytów WPC2 było dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej

0,5 mm i prędkości obrotowej ślimaka około 20,0 obr/min. W trzecim miesiącu badań *SFE* wzrosło o 39%. Większe zmiany wartości *SFE* wystąpiły w przypadku próbek kompozytów WPC2 w porównaniu z probkami WPC1. Wyników oznaczeń składowej niepolarnego swobodnego napięcia powierzchniowego próbek kompozytów WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego przedstawiono w tab. 42.

Tabela 42. Porównanie analizy wyników badań składowej niepolarnego swobodnego napięcia powierzchniowego z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego

		Rodzaj kompozytu i czas (w miesiącach)		
		WPC1		
SFE niepolarna [mN/m]	0		3	6
	WPC2			
	Równania regresji: WPC1 $SFE=25,75-5,27s-0,048n-0,38NaCl+2,29t+0,01sn+0,01sNaCl-0,42st-0,001nNaCl-0,01nt-0,03NaClt+2,02s^2+0,003n^2+0,008NaCl^2-0,85t^2$ WPC2 $SFE=24,40+8,21s-0,021n-0,24NaCl-0,07t-0,12sn-0,01sNaCl-0,88st-0,0003nNaCl-0,04nt-0,02NaClt-1,40s^2+0,003n^2+0,006NaCl^2+0,28t^2+0,0006snNaCl+0,03snt+0,001sNaClt+7,90E-5nNaClt-0,0001snNaClt$			

Analiza wyników badań swobodnego napięcia powierzchniowego pozwoliła określić zmiany składowej niepolarnego *SFE*. Dla próbek kompozytów WPC1 była ona najwyższa w przypadku kompozytów wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm dla całego

badanego zakresu prędkości obrotowej ślimaka. Wartości te zarówno w trzecim jak i szóstym miesiącu badań wzrosły o około 5% w porównaniu do wyników początkowych. Składowa niepolarna dla kompozytów WPC1 była najniższa dla próbek wytłoczonych w zakresie szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 do 3,0 mm i całego badanego zakresu prędkości obrotowej ślimaka. W trzecim i szóstym miesiącu badań wartość składowej niepolarniej zmniejszyła się o około 6%. Nieco inaczej ukształtowały się wyniki badań dotyczące składowej niepolarniej próbek kompozytów WPC2. Była ona najwyższa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 do 3,0 mm oraz najniższej i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 i 35,0 obr/min). W trzecim miesiącu badań jej wartość zmalała o 9% i następnie po kolejnych trzech miesiącach wzrosła o 8%. Podobnie jak w przypadku wartości najniższych, które w trzecim miesiącu badań zmaleły o 11% i wzrosły o 9%.

Wartości najniższe składowej niepolarniej były charakterystyczne dla próbek wytłoczonych przy najniższej i najwyższej szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 i 3,0 mm i całego zakresu prędkości obrotowej ślimaka. Próbki kompozytów WPC2 w trzecim miesiącu badań charakteryzował spadek wartości w przeciwieństwie do próbek kompozytów WPC1 które w trzecim miesiącu badań nieco wzrosły. Wyników badań składowej niepolarniej swobodnego napięcia powierzchniowego próbek kompozytów WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania, czasu i 35‰ stężenia roztworu degradacyjnego przedstawiono w tab. 43.

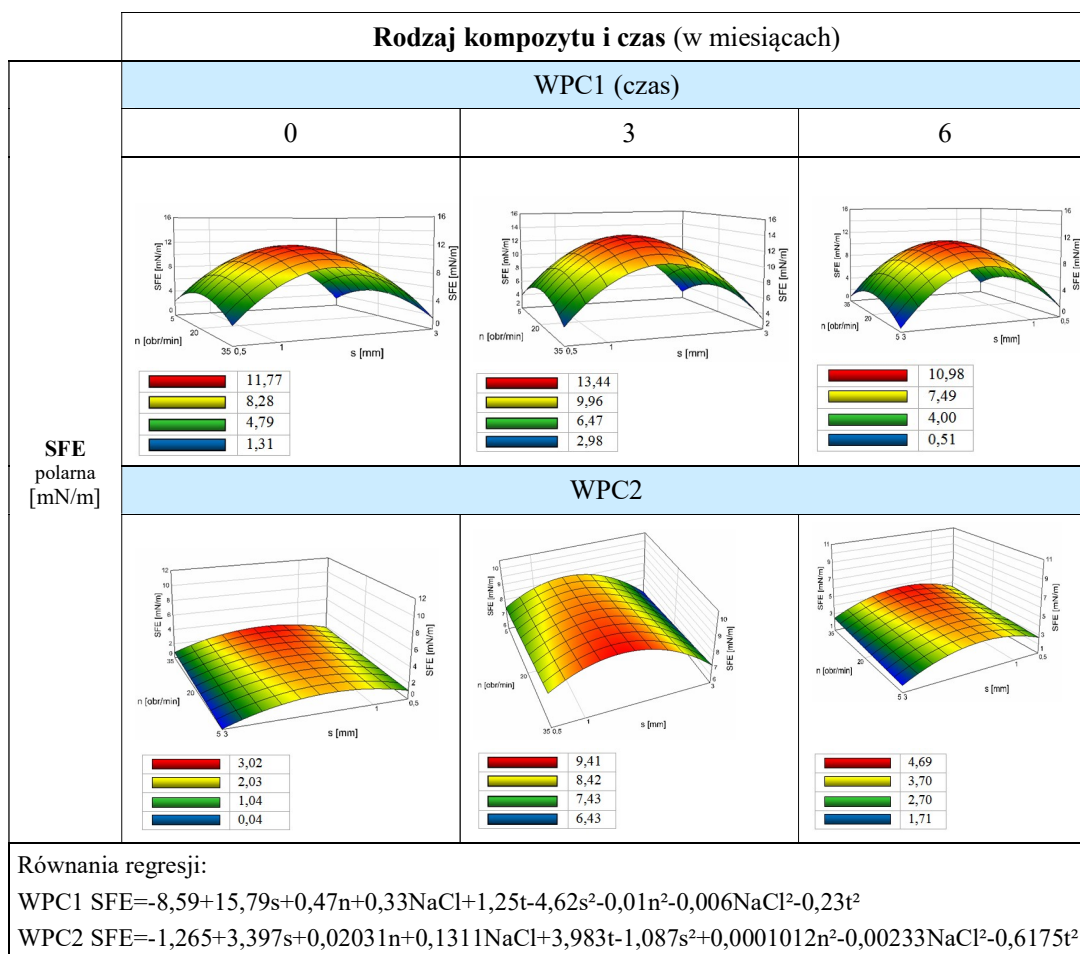
Analiza wyników badań swobodnego napięcia powierzchniowego próbek poddanych immersji w roztworze o zasoleniu 35‰ pozwoliła określić również zmiany składowej niepolarniej *SFE*. Dla próbek kompozytów WPC1 była ona najwyższa w przypadku kompozytów wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm dla całego badanego zakresu prędkości obrotowej ślimaka. Wartości te, zarówno w trzecim jak i szóstym miesiącu badań, wzrosły o około 7% w porównaniu do wyników początkowych. Składowa niepolarna dla kompozytów WPC1 była najniższa dla próbek wytłoczonych w zakresie szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 do 3,0 mm i całego badanego zakresu prędkości obrotowej ślimaka. Nieco inaczej ukształtowały się wyniki badań dotyczące składowej niepolarniej próbek kompozytów WPC2. Była ona najwyższa dla próbek wytłoczonych przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 do 3,0 mm oraz najniższej i najwyższej prędkości obrotowej ślimaka (5,0 i 35,0 obr/min).

Tabela 43. Porównanie analizy wyników badań składowej niepolarniej swobodnego napięcia powierzchniowego z uwzględnieniem parametrów wyłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 35% stężenia roztworu degradacyjnego

Rodzaj kompozytu i czas (w miesiącach)																											
SFE niepolarna [mN/m]	WPC1																										
	0	3	6																								
	<table border="1"> <tr><td style="background-color: red;"> </td><td>24,02</td></tr> <tr><td style="background-color: yellow;"> </td><td>22,19</td></tr> <tr><td style="background-color: green;"> </td><td>20,37</td></tr> <tr><td style="background-color: blue;"> </td><td>18,54</td></tr> </table>		24,02		22,19		20,37		18,54	<table border="1"> <tr><td style="background-color: red;"> </td><td>25,74</td></tr> <tr><td style="background-color: yellow;"> </td><td>23,92</td></tr> <tr><td style="background-color: green;"> </td><td>22,09</td></tr> <tr><td style="background-color: blue;"> </td><td>20,27</td></tr> </table>		25,74		23,92		22,09		20,27	<table border="1"> <tr><td style="background-color: red;"> </td><td>27,14</td></tr> <tr><td style="background-color: yellow;"> </td><td>25,31</td></tr> <tr><td style="background-color: green;"> </td><td>23,49</td></tr> <tr><td style="background-color: blue;"> </td><td>21,66</td></tr> </table>		27,14		25,31		23,49		21,66
		24,02																									
		22,19																									
	20,37																										
	18,54																										
	25,74																										
	23,92																										
	22,09																										
	20,27																										
	27,14																										
	25,31																										
	23,49																										
	21,66																										
WPC2																											
<table border="1"> <tr><td style="background-color: red;"> </td><td>29,26</td></tr> <tr><td style="background-color: yellow;"> </td><td>28,06</td></tr> <tr><td style="background-color: green;"> </td><td>26,87</td></tr> <tr><td style="background-color: blue;"> </td><td>25,68</td></tr> </table>		29,26		28,06		26,87		25,68	<table border="1"> <tr><td style="background-color: red;"> </td><td>26,46</td></tr> <tr><td style="background-color: yellow;"> </td><td>25,27</td></tr> <tr><td style="background-color: green;"> </td><td>24,08</td></tr> <tr><td style="background-color: blue;"> </td><td>22,89</td></tr> </table>		26,46		25,27		24,08		22,89	<table border="1"> <tr><td style="background-color: red;"> </td><td>28,72</td></tr> <tr><td style="background-color: yellow;"> </td><td>27,53</td></tr> <tr><td style="background-color: green;"> </td><td>26,33</td></tr> <tr><td style="background-color: blue;"> </td><td>25,14</td></tr> </table>		28,72		27,53		26,33		25,14	
	29,26																										
	28,06																										
	26,87																										
	25,68																										
	26,46																										
	25,27																										
	24,08																										
	22,89																										
	28,72																										
	27,53																										
	26,33																										
	25,14																										
<p>Równania regresji:</p> <p>WPC1 $SFE=25,75-5,27s-0,048n-0,38NaCl+2,29t+0,01sn+0,01sNaCl-0,42st-0,001nNaCl-0,01nt-0,03NaCl t+2,02s^2+0,003n^2+0,008NaCl^2-0,85t^2$</p> <p>WPC2 $SFE=24,40+8,21s-0,021n-0,24NaCl-0,07t-0,12sn-0,01sNaCl-0,88st-0,0003nNaCl-0,04nt-0,02NaCl t-1,40s^2+0,003n^2+0,006NaCl^2+0,28t^2+0,0006snNaCl+0,03snt+0,001sNaCl t+7,90E-5nNaCl t-0,0001snNaCl$</p>																											

W trzecim miesiącu badań jej wartość zmalała o 10% i następnie po kolejnych trzech miesiącach wzrosła o 8%. Próbkę kompozytów WPC2 w trzecim miesiącu badań charakteryzował spadek wartości w przeciwieństwie do próbek kompozytów WPC1, które w trzecim miesiącu badań nieco wzrosły. Wyniki badań składowej polarnej swobodnego napięcia powierzchniowego próbek kompozytów WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wyłaczania, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego przedstawiono w tab. 44.

Tabela 44. Porównanie analizy wyników badań składowej polarnej swobodnego napięcia powierzchniowego z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 7‰ stężenia roztworu degradacyjnego



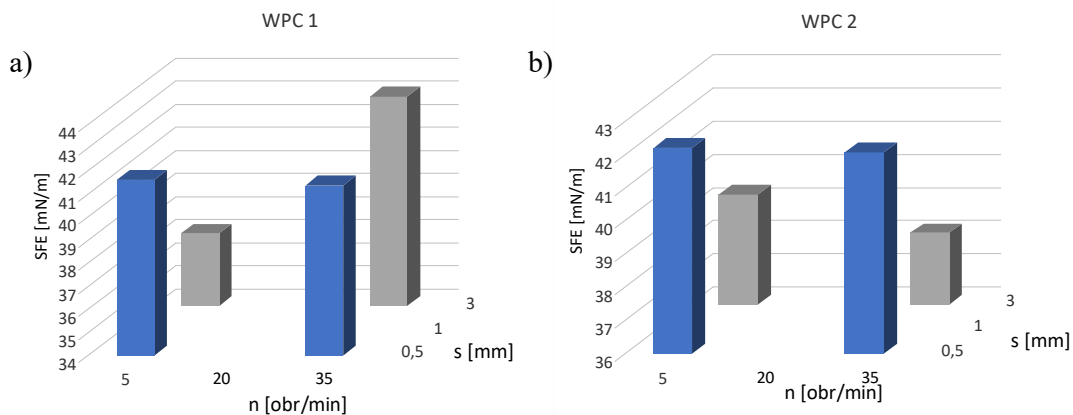
Analizie wyników badań poddano również zmiany dotyczące składowej polarnej swobodnego napięcia powierzchniowego. Dla próbek kompozytów WPC1 była ona najwyższa dla próbek wytłoczonych w zakresie szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 mm do 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka około 20,0 obr/min. Najniższymi wartościami składowej polarnej charakteryzowały się próbki WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 i 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 i 35,0 obr/min. W trzecim miesiącu badań wartości te wzrosły o 57% i następnie w szóstym miesiącu badań zmalały o 83%. W przypadku próbek kompozytów WPC2 najwyższymi wartościami składowej polarnej charakteryzowały się podobnie jak w przypadku kompozytów WPC1 próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 do 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka w zakresie 20,0 do 25,0 obr/min. W trzecim miesiącu badań wartość składowej polarnej wzrosła

o 68% i po kolejnych trzech miesiącach zmalała o 51%. Próbki kompozytów WPC2 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i całym badanym zakresie prędkości obrotowej ślimaka charakteryzowała najniższa wartość składowej polarnej *SFE*. Dodatkowo zgodnie z doniesieniami naukowymi można stwierdzić, że wpływ chropowatości powierzchni na wartości swobodnego napięcia powierzchniowego jest względnie niewielki – zmniejszającej się chropowatości towarzyszy zmiana kąta zstępującego i na gładkich powierzchniach wartości kątów wstępujących i zstępujących są zbliżone [215, 216]. Wyniki badań składowej polarnej swobodnego napięcia powierzchniowego (*SFE*) próbek kompozytów WPC1 i WPC2 z uwzględnieniem parametrów wytłaczania, czasu i 35% stężenia roztworu degradacyjnego przedstawiono w tab. 45.

Tabela 45. Porównanie analizy wyników badań składowej polarnej swobodnego napięcia powierzchniowego z uwzględnieniem parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego, czasu i 35% stężenia roztworu degradacyjnego

		Rodzaj kompozytu i czas (w miesiącach)							
		WPC1							
SFE polarna [mN/m]	0			3			6		
	<ul style="list-style-type: none"> 14,13 10,65 7,16 3,67 			<ul style="list-style-type: none"> 15,81 12,32 8,84 6,53 			<ul style="list-style-type: none"> 13,34 9,85 6,37 2,88 		
	WPC2			WPC2			WPC2		
	<ul style="list-style-type: none"> 3,94 2,95 1,96 0,97 			<ul style="list-style-type: none"> 10,34 9,34 8,35 7,36 			<ul style="list-style-type: none"> 5,61 4,62 3,63 2,64 		
Równania regresji:				$\text{WPC1 SFE} = -8,59 + 15,79s + 0,47n + 0,33\text{NaCl} + 1,25t - 4,62s^2 - 0,01n^2 - 0,006\text{NaCl}^2 - 0,23t^2$					
				$\text{WPC2 SFE} = -1,265 + 3,397s + 0,02031n + 0,1311\text{NaCl} + 3,983t - 1,087s^2 + 0,0001012n^2 - 0,00233\text{NaCl}^2 - 0,6175t^2$					

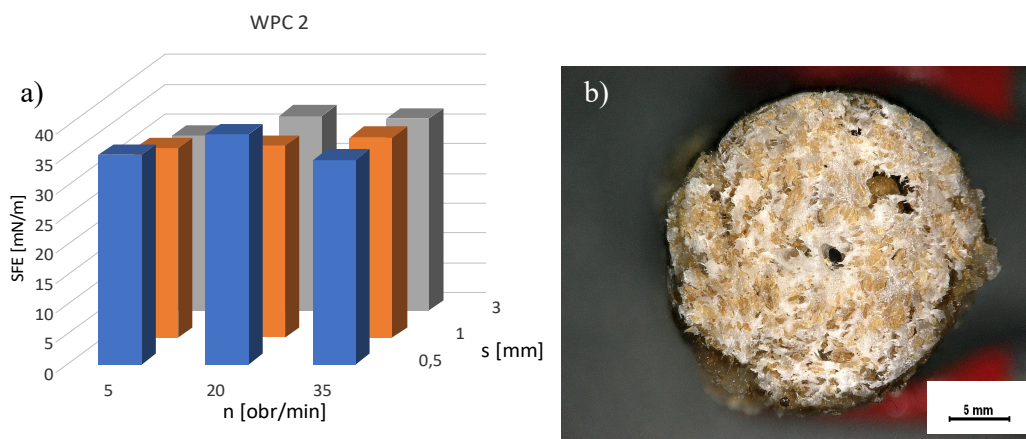
Analizie wyników badań poddano również zmiany dotyczące składowej polarnej swobodnego napięcia powierzchniowego próbek poddanych degradacji w roztworze o zasoleniu 35%. Dla próbek kompozytów WPC1 była ona najwyższa dla próbek wytłoczonych w zakresie szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 do 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka około 20,0 obr/min. W trzecim miesiącu badań wartość składowej polarnej wzrosła o 11% w porównaniu z wynikami początkowymi i następnie w szóstym miesiącu badań zmalała o 16%. Najniższymi wartościami składowej polarnej charakteryzowały się próbki WPC1 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 0,5 i 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka 5,0 i 35,0 obr/min. W trzecim miesiącu badań wartości te wzrosły o 44% i następnie w szóstym miesiącu badań zmalały o 56%. W przypadku próbek kompozytów WPC2 najwyższymi wartościami składowej polarnej charakteryzowały się podobnie jak w przypadku kompozytów WPC1 próbki wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 1,0 do 3,0 mm i prędkości obrotowej ślimaka w zakresie 20,0 do 25,0 obr/min. W trzecim miesiącu badań wartość składowej polarnej wzrosła o 62% i po kolejnych trzech miesiącach zmalała o 46%. Próbki kompozytów WPC2 wytłoczone przy szerokości szczeliny strefy tarczowej 3,0 mm i całym badanym zakresie prędkości obrotowej ślimaka charakteryzowała najniższa wartość składowej polarnej SFE. Do trzeciego miesiąca badań wartość wzrosła o 87% i zmalała w szóstym miesiącu badań o 65%. Większe wzrosty wartości składowej polarnej w trzecim miesiącu wystąpiły dla próbek kompozytów WPC2 w porównaniu z próbkami WPC1. Różnice te wyniosły około 50%. Załącznik 2 tab. 2.25 przedstawia wartości swobodnego napięcia powierzchniowego po sześciu miesiącach wyliczone na podstawie wartości kątów zwilżania dla próbek umieszczonych w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego. Wartości SFE po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego wzrosły od 27,57% dla próbki WPC2/3/5 do 67,09% dla próbki WPC1/0,5/5 w porównaniu z wartościami próbek przed rozpoczęciem badania procesu degradacji. Próbki umieszczone w naturalnym środowisku morskim narażone były na wszystkich wyżej wymienione czynniki co znalazło odzwierciedlenie w wynikach badań napięcia powierzchniowego (spadku wartości kątów zwilżania). Graficzną analizę pomiarów swobodnego napięcia powierzchniowego dla próbek kompozytów umieszczonych na promie pasażerskim przedstawiono na rys. 120.



Rys. 120. Analiza pomiarów (*SFE*) dla próbek kompozytu: a) WPC1 i b) WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego

Swobodne napięcie powierzchniowe próbek po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego wystawionych na działanie światła słonecznego było nieznacznie wyższe lub porównywalne z próbkami bez bezpośredniego dostępu do światła słonecznego. Najwyższe wartości *SFE* spośród wszystkich środowisk degradacyjnych dla próbek o najniższych i najwyższych wartościach szerokości szczeliny i prędkości obrotowej ślimaka stwierdzono w przypadku próbek umieszczonych na promie pasażerskim z dostępem do promieniowania słonecznego. Najniższe wartości stwierdzono dla próbek umieszczonych w laboratoryjnym roztworze degradacyjnym o zasoleniu 35%. Biorąc pod uwagę wszystkie środowiska degradacyjne zauważono wyższe wartości *SFE* dla próbek kompozytu WPC2 w porównaniu z wartościami *SFE* dla próbek kompozytu WPC1. W przypadku kompozytów polimerowo-drzewnych niewystarczająca adhezja pomiędzy włóknom drzewnym a polimerową matrycą sprzyjać może tworzeniu się mikrotunelów mogących pojawiać się na powierzchni i sprzyjać szorstkości co potwierdzić mogą początkowe wyższe wartości kątów zwilżania. W miarę upływu czasu proces degradacji spowodował wygładzenie i degradację powierzchni próbek o czym świadczy spadek wartości kątów zwilżania zarówno w przypadku próbek kompozytu WPC1 jak i WPC2 (z dodatkiem PLA). Zjawisko to wystąpiło zarówno w przypadku próbek wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej jak i wylączarki ślimakowo-tarczowej. Podobne wyniki znaleźć można w literaturze opisującej badania degradacji kompozytów polimerowo-drzewnych z dodatkiem PLA [211]. Wartości swobodnego napięcia powierzchniowego próbek po sześciu miesiącach badań w laboratoryjnej wodzie morskiej naświetlanej sztucznym światłem UV wykazały wzrost wartości od 9,32% (dla próbki

WPC2/3/20) do 46,88% (dla próbki WPC2/0,5/20). Spadki wartości były w dwóch przypadkach: 4,31% (dla próbki WPC2/3/5) i 23,73% (dla próbki WPC1/1/20). Wartości *SFE* po sześciu miesiącach badań w laboratoryjnej wodzie morskiej naświetlanej sztucznym światłem UV przedstawiono w tab. 2.26. w Załączniku 2. Analizę graficzną wyników badań przedstawiono na rys. 121.



Rys. 121. a) Swobodna energia powierzchniowej kompozytu WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w warunkach laboratoryjnego naświetlania UV b) struktura próbki kompozytu WPC2/0,5/20, dla której wzrost *SFE* był najwyższy

Porównując wartości kątów zwilżania próbek naświetlanych UV i próbek umieszczonych na promie pasażerskim można stwierdzić, że większymi spadkami kątów charakteryzowały się próbki umieszczone na promie pasażerskim. Największe spadki kątów zwilżania wystąpiły w przypadku pomiarów z odczynnikiem diiodometanu dla próbki terenowej WPC2/0,5/5 (46%). Największy spadek wystąpił w przypadku próbek: WPC1/0,5/5, WPC2/0,5/5 i WPC1/3/35 dla kątów mierzonych przy użyciu diiodometanu (46%). Dla tych samych próbek umieszczonych w zaciemnieniu spadki wartości kątów wyniosły: 34%, 45% i 30%. Rozpatrując zmiany kątów ze względu na ich powinowactwo do wody, można stwierdzić, że duża ilość próbek przed rozpoczęciem badania procesu degradacji wykazywała właściwości hydrofobowe: (WPC1/3/35, WPC2/0,5/5, WPC2/3/35, WPC2/140, WPC2/70, WPC1/140, WPC2/3/5, WPC1/3/35, WPC1/0,5/35, WPC1/3/5), a wartości ich kątów zwilżania wyniosły od 90° do ponad 100°. Po degradacji we wszystkich badanych środowiskach wartości kątów spadły od 4% do ponad 30% biorąc pod uwagę wodę jako odczynnik oraz od 2% do nawet 46% biorąc pod uwagę diiodometan jako ciecz pomiarową.

12. Optymalizacja parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego dla wybranych wytworów z kompozytów WPC

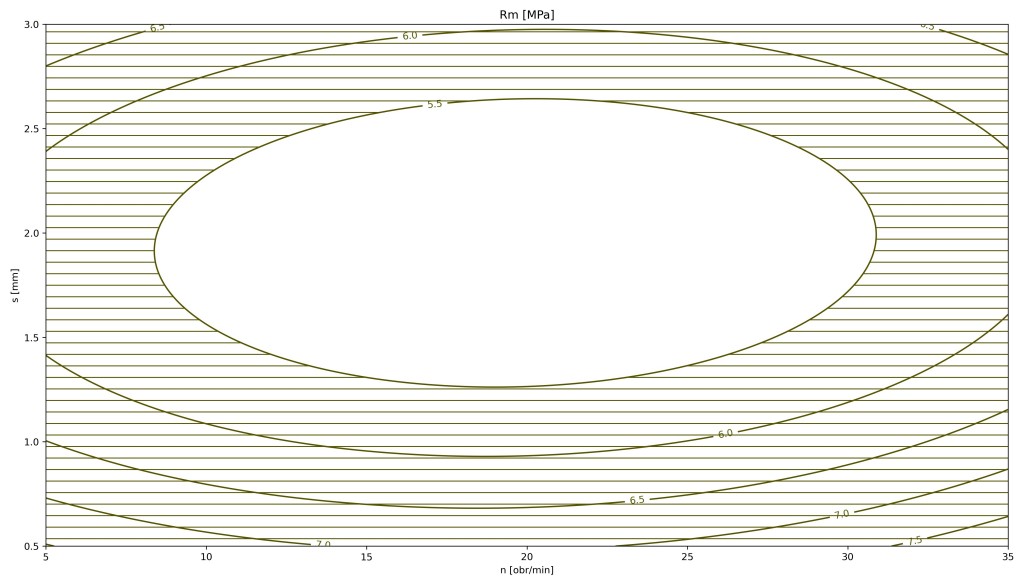
Optymalizacja graficzna

Przeprowadzono optymalizację wyników badań w odniesieniu do możliwości tworzenia przedmiotów użytkowych o określonych cechach. Jednym z nich były odbijacze morskie. Inaczej odbijacze zabezpieczające nabrzeże przed cumującym statkiem, pochłaniające energię odbicia statku. Charakteryzować powinny się dobrą udarnością, wytrzymałością. Charakteryzować powinny się gładką powierzchnią aby zminimalizować tarcie pomiędzy statkiem a nabrzeżem.

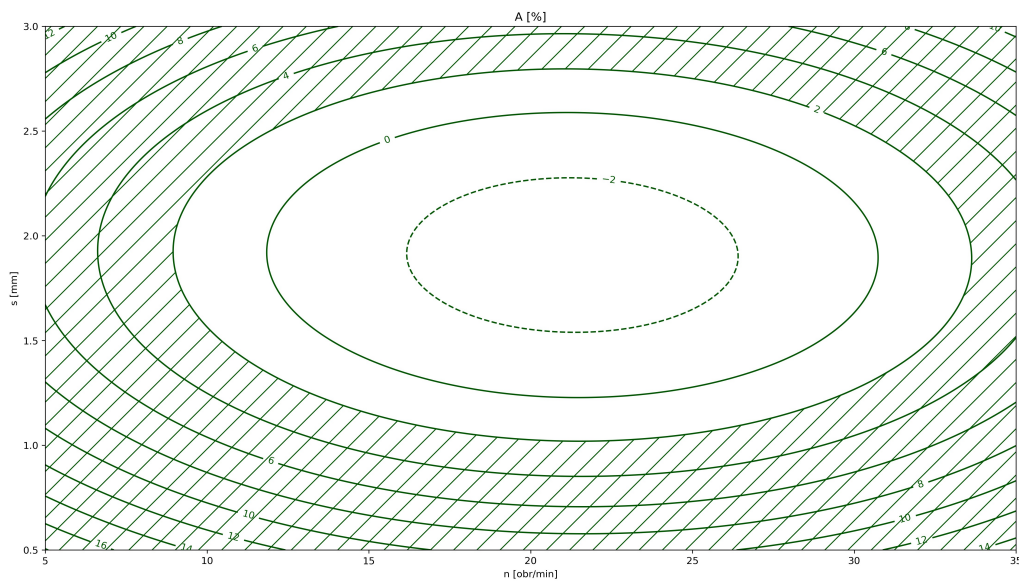
Zadanie optymalizacji dla przedmiotu nr 1 czyli odbijacze morskie (fendery) z próbki kompozytu WPC1 sformułowano następująco:

- wytrzymałość na rozciąganie (Rm) → powyżej 5,5 MPa
- wydłużenie przy zerwaniu (A) → powyżej 2%
- udarność materiału (U) → powyżej 180 kJ/m²
- śr. arytm. odchylenie chropowatości powierzchni (Sa) → mniej niż 32 μm
- $0,5 \leq s \leq 3$ [mm] - ograniczenie technologiczne dla szerokości szczeliny (s)
- $5 \leq n \leq 35$ [obr/min] - ograniczenie technologiczne dla prędkości obrotowej (n)

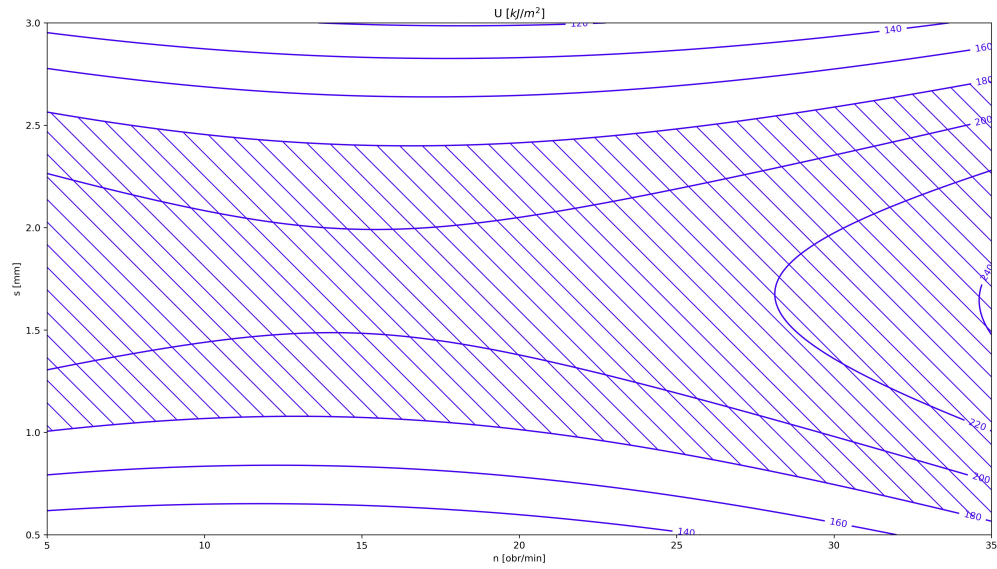
Graficznie obszary rozwiązań spełniających zadane kryteria dla: wytrzymałości na rozciąganie (Rm), wydłużenia przy zerwaniu (A), udarności (U), średniego arytmetycznego odchylenia chropowatości powierzchni (Sa) przedstawiają odpowiednio: rys. 122., 123., 124., 125. Obszar rozwiązań wspólnych spełniających zakładane kryteria dla przedmiotu odbijacze morskie z kompozytu WPC1 przedstawiono na rys. 126.



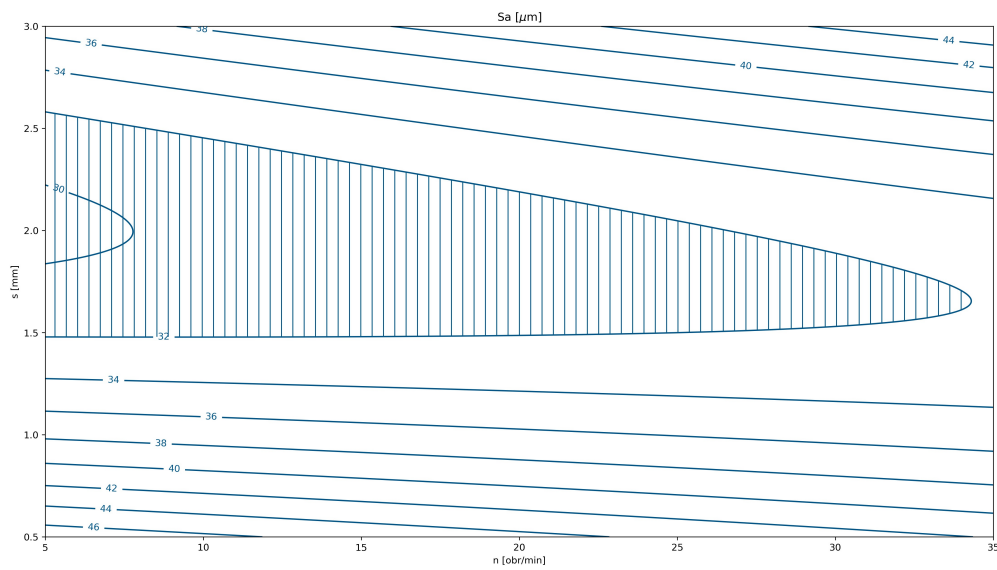
Rys. 122. Obszar rozwiązań spełniających zakładane kryteria wytrzymałości na rozciąganie (R_m) dla kompozytu WPC1



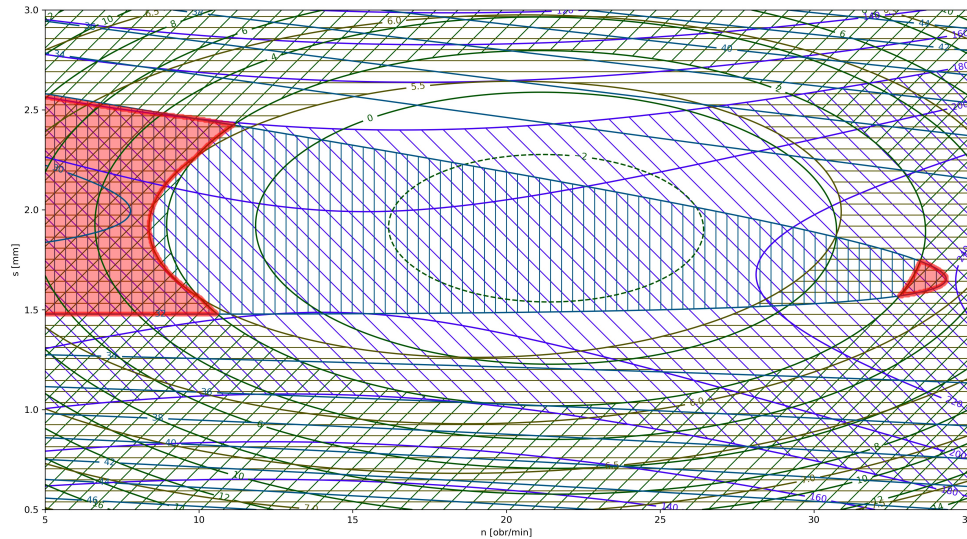
Rys. 123. Obszar rozwiązań spełniających zakładane kryteria wydłużenia przy zerwaniu (A) dla kompozytu WPC1



Rys. 124. Obszar rozwiązań spełniających zakładane kryteria udarności (U) dla kompozytu WPC1



Rys. 125. Obszar rozwiązań spełniających zakładane kryteria średniego arytmetycznego odchylenia chropowatości powierzchni (Sa) dla kompozytu WPC1



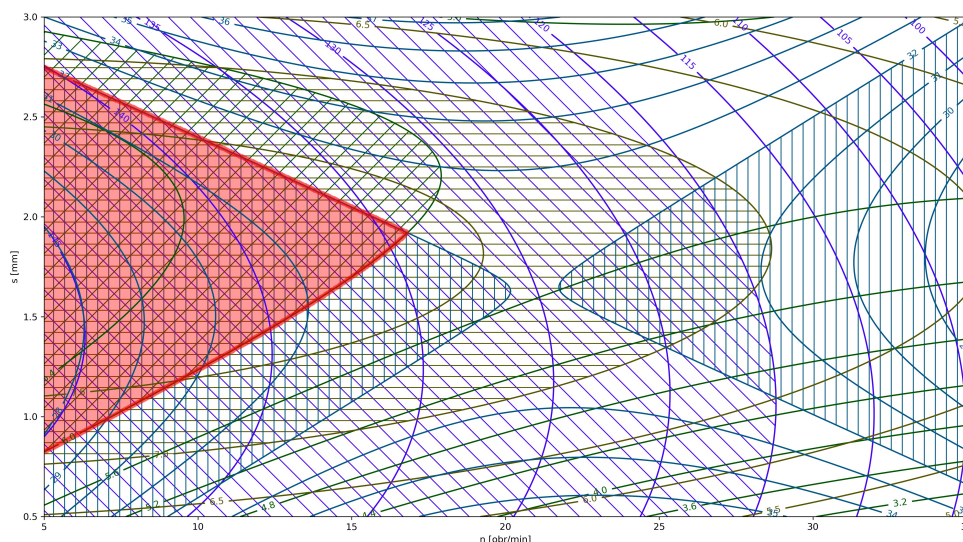
Rys. 126. Obszar rozwiązań wspólnych spełniających zakładane kryteria przedmiotu odbijacze morskie dla kompozytu WPC1

Aby uzyskać optymalny kompozytowy materiał na odbijacze morskie należy wytłaczać kompozyt WPC1 w zakresie szerokości szczeliny strefy tarczowej od 1,5 do 2,0 mm i prędkości obrotowej od 5,0 do 10,0 obr/min. W tym przypadku kompozyt charakteryzować będą lepsze właściwości takie jak chropowatość powierzchni lecz wydajność procesu wytłaczania będzie niższa. Możliwe jest również uzyskanie optymalnego materiału kompozytowego podczas wytłaczania przy szerokości szczeliny strefy tarczowej od 1,5 do 2,0 mm i prędkości obrotowej od 32,0 do 35,0 obr/min. Taki kompozyt będzie charakteryzował się słabszymi właściwościami (chropowatość powierzchni) lecz wydajność procesu wytłaczania będzie wyższa.

Zadanie optymalizacji dla przedmiotu nr 1 czyli odbijacze morskie (fendery) kompozytu WPC2 sformułowano następująco:

- wytrzymałość na rozciąganie (R_m) → powyżej 7 MPa
- wydłużenie przy zerwaniu (A) → powyżej 6%
- udarność materiału (U) → powyżej 120 kJ/m²
- śr. arytm. odchylenie chropowatości powierzchni (S_a) → mniej niż 32 μm
- $0,5 \leq s \leq 3$ [mm] - ograniczenie technologiczne dla szerokości szczeliny (s)
- $5 \leq n \leq 35$ [obr/min] - ograniczenie technologiczne dla prędkości obrotowej (n)

Na rys. 127. przedstawiono obszar rozwiązań wspólnych spełniających zakładane kryteria przedmiotu odbijacze morskie dla kompozytu WPC2.



Rys. 127. Obszar rozwiązań wspólnych spełniających zakładane kryteria przedmiotu odbijacze morskie dla kompozytu WPC2

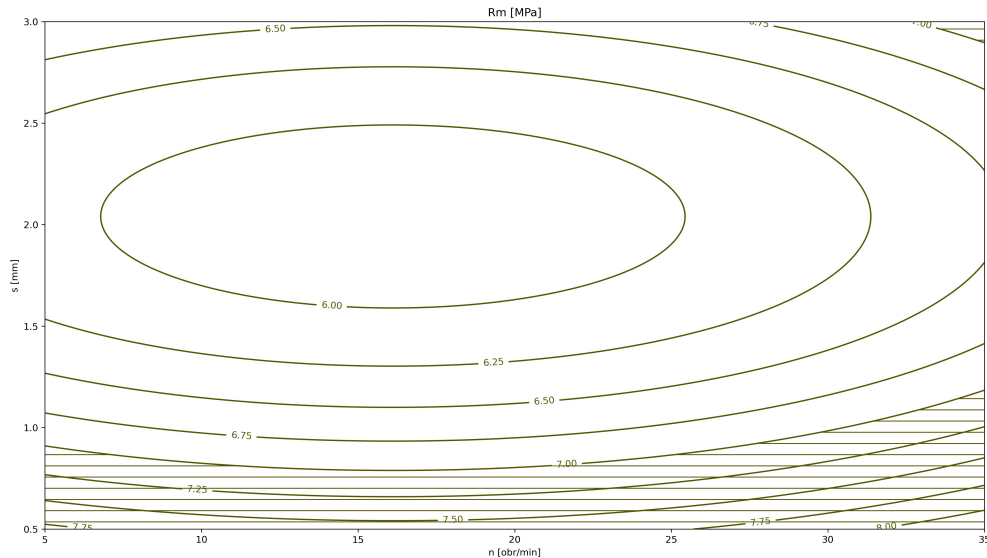
Aby uzyskać optymalny kompozytowy materiał na odbijacze morskie należy wytłaczać kompozyt WPC2 w zakresie szerokości szczeliny strefy tarczowej od 0,8 mm do 2,7 mm i prędkości obrotowej od 5,0 do 15,0 obr/min, czyli przy średnich wartościach szerokości szczeliny strefy tarczowej i niższych nastawach prędkości obrotowej ślimaka. Takie nastawy generują w układzie średnie naprężenia ścinające.

Przeprowadzono również optymalizację wyników badań w odniesieniu do możliwości tworzenia okładzin pokładowych (gretingów) z zastosowaniem do przemieszczania się po nich osób, małych sprzętów i przedmiotów w celu zabezpieczenia przed poślizgiem. Ich powierzchnia powinna charakteryzować się wysoką chropowatością powierzchni (Sa), a także wysokim napięciem powierzchniowym (SFE). Materiał do nich przeznaczony powinien być w miarę elastyczny, rozciągliwy i niełamliwy czyli powinien charakteryzować się wysoką wartością wytrzymałości na rozciąganie (Rm) i wydłużenia przy zerwaniu (A) oraz wysoką wartością udarności (U).

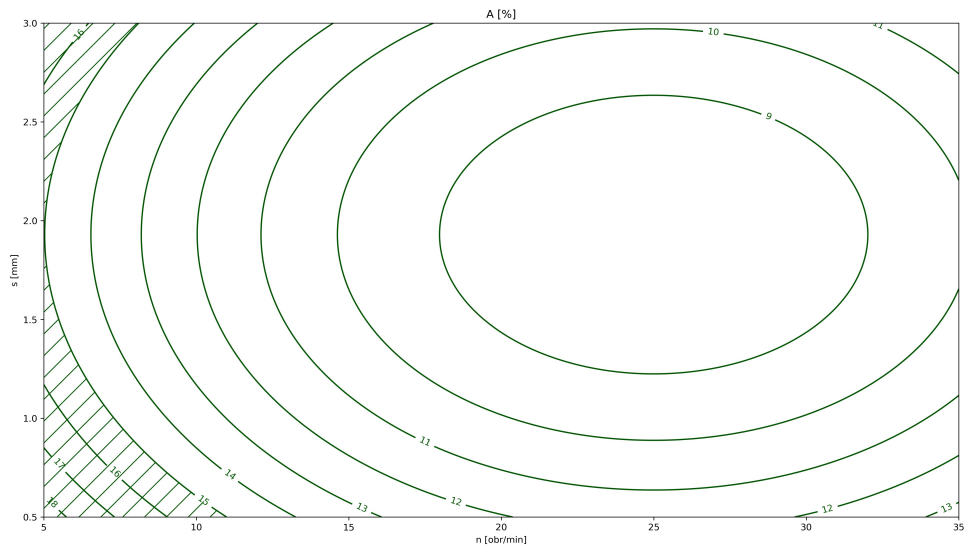
Zadanie optymalizacji dla przedmiotu nr 2 czyli okładziny pokładowe/listwy do gretingów dla kompozytów WPC1 sformułowano następująco:

- wytrzymałość na rozciąganie (Rm) → powyżej 7 MPa
- wydłużenie przy zerwaniu (A) → powyżej 15%
- udarność materiału (U) → powyżej 170 kJ/m²
- śr. arytm. odchylenie chropowatości powierzchni (Sa) → powyżej 100 μm
- swobodne napięcie powierzchniowe (SFE) → powyżej 30 mN/m
- $0,5 \leq s \leq 3$ [mm] - ograniczenie technologiczne dla szerokości szczeliny (s)
- $5 \leq n \leq 35$ [obr/min] - ograniczenie technologiczne dla prędkości obrotowej (n)

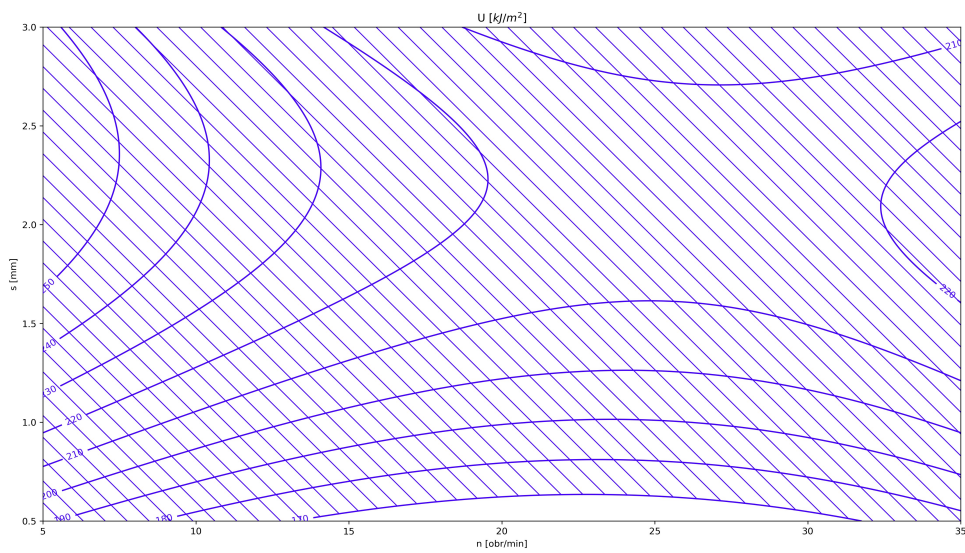
Graficznie obszary rozwiązań spełniających zadane kryteria dla: udarności (Rm), wydłużenia przy zerwaniu (A), wytrzymałości na rozciąganie (U), średniego arytmetycznego odchylenia chropowatości powierzchni (Sa) i swobodnego napięcia powierzchniowego (SFE) przedstawiają odpowiednio: rys. 128., 129., 130., 131, 132. Obszar rozwiązań wspólnych spełniających zakładane kryteria dla przedmiotu odbijacze morskie z kompozytu WPC1 przedstawiono na rys. 133.



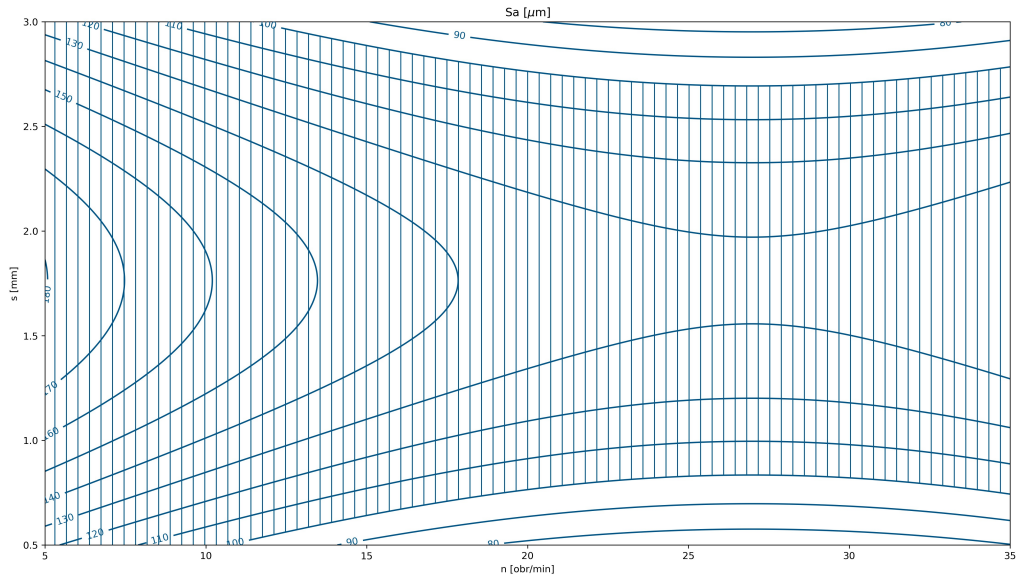
Rys. 128. Obszar rozwiązań spełniających zakładane kryteria przedmiotu gretingi wytrzymałości na rozciąganie (Rm) kompozytu WPC1



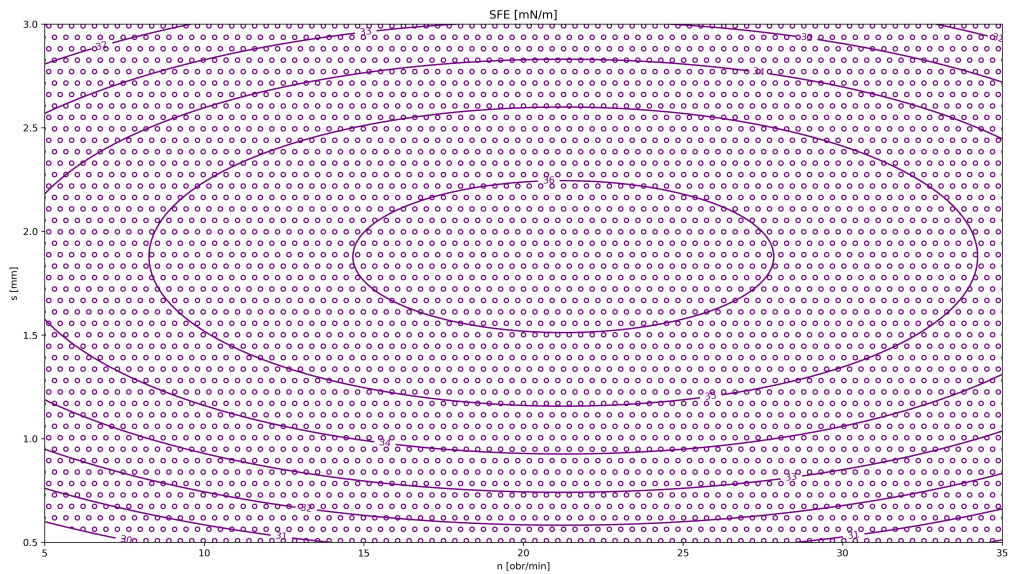
Rys. 129. Obszar rozwiązań spełniających zakładane kryteria przedmiotu gretingi wydłużenia przy zerwaniu (A) kompozytu WPC1



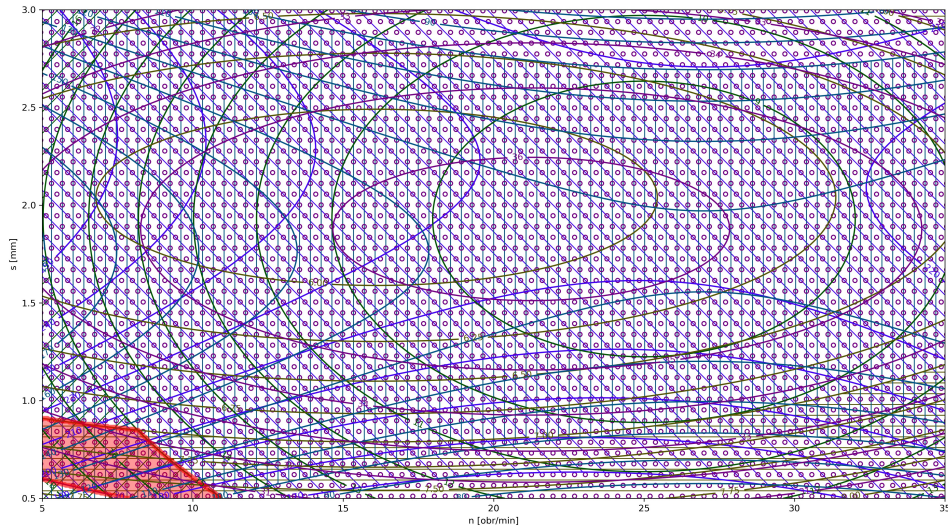
Rys. 130. Obszar rozwiązań spełniających zakładane kryteria przedmiotu gretingi uderności (U) kompozytu WPC1



Rys. 131. Obszar rozwiązań spełniających zakładane kryteria przedmiotu gretingi średniego arytmetycznego odchylenia chropowatości powierzchni (Sa) kompozytu WPC1



Rys. 132. Obszar rozwiązań spełniających zakładane kryteria przedmiotu gretingi swobodnego napięcia powierzchniowego (SFE) kompozytu WPC1



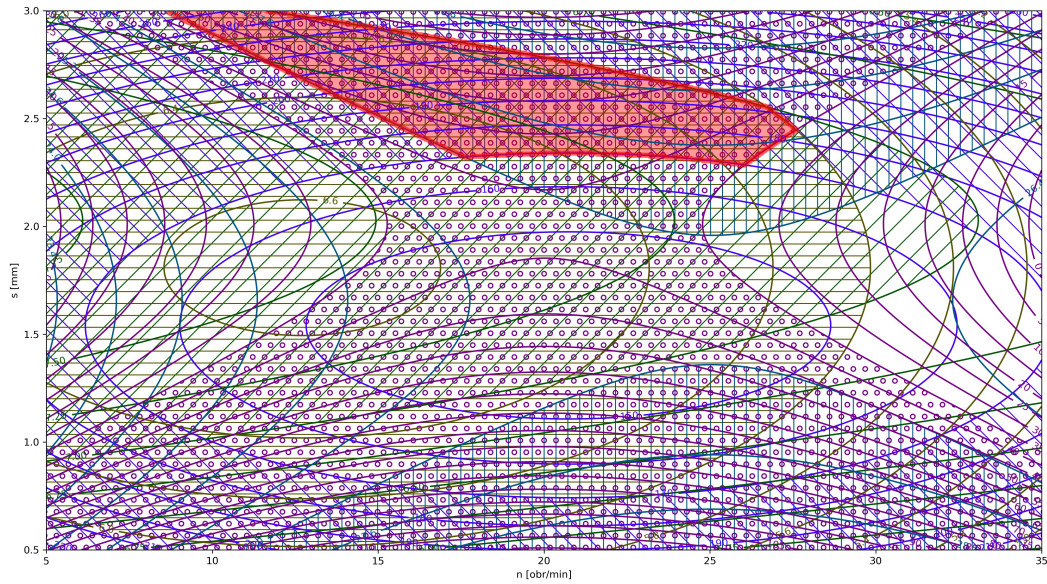
Rys. 133. Obszar rozwiązań wspólnych spełniających zakładane kryteria przedmiotu gretingi dla kompozytu WPC1

Aby uzyskać optymalny kompozytowy materiał na gretingi należy wytłaczać kompozyt WPC1 w zakresie szerokości szczeliny strefy tarczowej od 0,6 do 0,9 mm i prędkości obrotowej od 5,0 do 11,0 obr/min. Taki zakres parametrów wytłaczania jest charakterystyczny dla niskich obciążeń mechanicznych. Kompozyt wytłoczony przy takim nastawie szerokości szczeliny strefy tarczowej i prędkości obrotowej ślimaka charakteryzować będą lepsze właściwości wytrzymałościowe natomiast wydajność procesu będzie niższa.

Zadanie optymalizacji dla przedmiotu nr 2 czyli okładziny pokładowe/listwy do gretingów dla kompozytów WPC2 sformułowano następująco:

- wytrzymałość na rozciąganie (R_m) → powyżej 6 MPa
- wydłużenie przy zerwaniu (A) → powyżej 7%
- udarność materiału (U) → powyżej 170 kJ/m²
- śr. arytm. odchylenie chropowatości powierzchni (S_a) → powyżej 27 μm
- swobodne napięcie powierzchniowe (SFE) → powyżej 35 mN/m
- $0,5 \leq s \leq 3$ [mm] - ograniczenie technologiczne dla szerokości szczeliny (s)
- $5 \leq n \leq 35$ [obr/min] - ograniczenie technologiczne dla prędkości obrotowej (n)

Na rys. 134. przedstawiono obszar rozwiązań wspólnych spełniających zakładane kryteria przedmiotu gretingi dla kompozytu WPC2.



Rys. 134. Obszar rozwiązań wspólnych spełniających zakładane kryteria przedmiotu gretingi dla kompozytu WPC2

Aby uzyskać optymalny kompozytowy materiał na gretingi należy wytłaczać kompozyt WPC2 w zakresie szerokości szczeliny strefy tarczowej od 2,3 do 3,0 mm i prędkości obrotowej od 8,0 do 27,0 obr/min. Materiał wytłaczany przy takim nastawie szerokości szczeliny strefy tarczowej i prędkości obrotowej ślimaka jest poddany niskim i średnim obciążeniom mechanicznym. Kompozyt uzyskany podczas wytłaczania przy takim nastawie parametrów charakteryzować będzie się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi i średnią wydajnością procesu.

13. Podsumowanie, wnioski i kierunki dalszych badań

Celem niniejszej pracy było uzyskanie wiedzy na temat wpływu parametrów procesu wytłaczania ślimakowo-tarczowego na właściwości i podatność na degradację (w wodzie morskiej i oceanicznej) kompozytów WPC. Badanym materiałem były kompozyty na osnowie polietylenu małej gęstości LDPE i drobnych wiórów drzewnych. Celem zbadania wpływu biopolimeru na badane efekty do części kompozytów (WPC2) zastosowano dodatek polilaktydu PLA. Opracowano statystyczny plan badań. Zrealizowano etapy obejmujące wytłaczanie kompozytów (dla porównania badane kompozyty wytłoczono również w klasycznej wytlaczarce ślimakowej T-32), przygotowanie stosownych próbek a także poddanie ich oddziaływaniu odtworzonych w laboratorium warunków morskich (woda o zasoleniu Bałtyku i Wszechocanu). Wybrane próbki kompozytów umieszczono w rzeczywistych warunkach morskich - na pokładzie promu kursującego po Bałtyku. W trakcie inkubacji próbek, zgodnie z opracowanym planem, pobierano próbki i poddawano je szeregowi badań i oznaczeń. Uzyskane wyniki podano analizie. Aby potwierdzić możliwość dostosowania właściwości uzyskiwanej wycłoczyny (poprzez nastawy szerokości szczeliny strefy tarczowej i prędkości obrotowej ślimaka) do przedmiotów o odmiennych właściwościach użytkowych wybrano dwa typowe przedmioty stosowane w technice morskiej: odbijacze i gretingi. Określono cechy jakie powinien posiadać materiał z którego mogłyby być one wykonane. Przeprowadzono graficzną optymalizację wyników, która wskazała zakresy nastaw wytłaczania ślimakowo-tarczowego przy których uzyskiwana kompozytowa wycłoczyna spełnia zakładane kryteria.

13.1. Wnioski naukowe

Analiza wyników uzyskanych podczas realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej umożliwiła sformułowanie poniższych wniosków:

1. Kompozyty uzyskane w warunkach większych obciążeń ścinających, czyli w przypadku kompozytów wytłoczonych przy małej szerokości szczeliny strefy tarczowej i średniej prędkości obrotowej ślimaka, wykazywały korzystniejsze właściwości wytrzymałościowe, co wynika z ich lepszego ujednorodnienia.
2. Kompozyty WPC wytłoczone w wytlaczarce ślimakowo-tarczowej wykazywały, w zależności od nastaw, lepsze lub zbliżone właściwości wytrzymałościowe do wytłoczonych w klasycznej wytlaczarce ślimakowej T-32.

3. Badania właściwości kompozytów z dodatkiem polilaktydu potwierdziły dobre właściwości homogenizujące strefy tarczowej ślimakowo-tarczowego układu uplastyczniającego. Pomimo braku mieszalności LDPE i PLA uzyskiwano wytłoczyny o dobrej dyspersji. Brak adhezji powodował rozwarstwianie i łuszczenie się kompozytów.
4. Parametry wytrzymałościowe oraz struktura wewnętrzna kompozytów WPC uplastycznianych w układzie ślimakowo-tarczowym wylączarki, zarówno bez jak i z dodatkiem PLA, są zależne od nastaw szerokości szczeliny strefy tarczowej oraz od prędkości obrotowej ślimaka. A zatem poprzez ich zmianę można z tych samych surowców uzyskiwać materiał o odmiennych właściwościach.
5. Kompozyty zwłaszcza WPC2, wytłaczane przy dużej szerokości strefy tarczowej i niskiej prędkości obrotowej ślimaka charakteryzowała obecność aglomeratów wiórów drzewnych oraz pęcherzy powietrznych, co negatywnie wpłynęło na właściwości wytrzymałościowe. Zatem długotrwałe oddziaływanie niskich naprężeń ścinająco-mieszających nie umożliwia uzyskania jednorodnej struktury kompozytów WPC.
6. Największe obniżenie właściwości wytrzymałościowych (intensywniejsza degradacja) wykazywały kompozyty wytłoczone przy największych naprężeniach ścinających - najmniejszej wartości szerokości szczeliny strefy tarczowej i najwyższa prędkość obrotowa ślimaka, co zapewne było spowodowane intensywnym mieszaniem i bardzo słabą adhezją osnowy i drzewnego napełniacza (a właściwie jej brakiem), co sprzyja dyfuzji wody w głąb kompozytów.
7. Na proces degradacji kompozytów dużo większy wpływ ma rodzaj kompozytu i warunki jego wytłoczenia niż zasolenie środowiska degradującego. Efekty degradacji uzyskiwane w rozworze o stężeniu soli 7‰ były nieznacznie niższe niż w roztworze o zawartości soli 35‰. Na mechanizmy degradacji nakłada się bakteriostatyczne działanie soli.
8. Próbkki kompozytów poddane naświetlaniu promieniowaniem UVA i UVB w laboratorium wykazywały mniejsze zmniejszenie rozwinięcia powierzchni niż próbki poddane naturalnemu starzeniu w warunkach Bałtyku. Promieniowanie UV działa biobójczo, co zapewne miało wpływ na efekt biodegradacji kompozytów. Na zamocowane na pokładzie promu próbki, oprócz czynników mikrobiologicznych oraz

słonej wody i UV, oddziaływały również inne czynniki, w tym temperatura i wiatr, co niewątpliwie sprzyja szybszej degradacji powierzchni kompozytów WPC.

9. Na właściwości oraz podatność na degradację kompozytów WPC, w warunkach słonej wody, oprócz składu surowcowego, mają wpływ nastawy parametrów procesu wytłaczania (prędkość obrotowa ślimaka oraz, w przypadku wytłaczarki ślimakowo-tarczowej, szerokość szczeliny strefy tarczowej).
10. Zmiany wartości parametrów struktury geometrycznej powierzchni, wraz z czasem immersji w słonej wodzie, świadczy o postępującej degradacji powierzchni materiału, objawiającej się najpierw zwiększaniem objętości cząstek drewna, a następnie ich hydrolitycznym rozkładem lub wypadaniem (w komorach degradacyjnych obserwowano osad na dnie), co również znalazło odzwierciedlenie w ubytku masy materiałów w procesie degradacji.
11. Poprzez odpowiedni dobór nastaw wytłaczarki ślimakowo-tarczowej można uzyskiwać kompozyty WPC o zróżnicowanych właściwościach.

13.2. Wnioski utylitarne

1. Materiały, bez jak i z dodatkiem PLA (WPC2) wykazywały większą elastyczność, co świadczy o tym, że dodatek określonych biopolimerów może utrzymać wysokie walory odporności na użytkowanie mechaniczne natomiast jako biopolimer jest bezpieczniejszy dla mikrofauny i mikroflory morskiej, zatem mikrocząsteczki, które podczas eksploatacji by się uwalniały do środowiska morskiego nie stanowiłyby zagrożenia również dla ludzi.
2. Hydrofilowość powierzchni kompozytów, zarówno bez jak i z dodatkiem PLA (WPC2), która pojawia się w miarę upływu procesu degradacji w każdym z badanych środowisk, świadczy o tym, że poprzez odpowiednie nastawy procesu wytłaczania możliwe jest stworzenie materiału o kontrolowanym (w pewnym zakresie) czasie obecności filmu wodnego na powierzchni. Dobór parametrów wytłaczania ułatwiać zatem może szybsze wysychanie wody, co np. utrudnia porastanie powierzchni grzybami, glonami lub pleśnią.
3. Właściwości kompozytów uplastycznianych w układzie ślimakowo-tarczowym wytłaczarki, zarówno bez jak i z dodatkiem PLA, oraz ich zmiany podczas oddziaływania wody morskiej są zależne od nastaw szerokości szczeliny strefy

tarczowej oraz od prędkości obrotowej ślimaka. A zatem poprzez ich zmianę można z tych samych surowców uzyskiwać materiał o odmiennych właściwościach.

4. Wyniki optymalizacji graficznej tych samych surowców wskazują że, poprzez odpowiedni dobór nastaw wyciarki ślimakowo-tarczowej, możliwe jest wytwarzanie materiału na zróżnicowane przedmioty, np. użytkowane w technice morskiej odbijacze i gretingi.
5. Powyższe wnioski potwierdzają słuszność tez przyjętych w trakcie realizacji niniejszej pracy.

13.3. Kierunki dalszych badań

1. Celowym jest szersze zbadanie wpływu zawartości napelniacza drzewnego na właściwości i podatność na degradację kompozytów WPC, zwłaszcza na osnowie lub z dodatkiem tworzyw biodegradowalnych.
2. Przebieg, a zwłaszcza tempo, procesów degradacyjnych jest zależne od temperatury. Niewątpliwie interesujące byłoby sprawdzenie wpływu temperatury na zaobserwowane podczas analizy wyników efekty.
3. Wobec słabej adhezji cząstek drewna do polimerowej osnowy, co ma wpływ na właściwości i podatność na degradację, istotnym byłoby poznanie wpływu środków sprzęgających – kompatybilizatorów na uzyskiwane właściwości i obserwowane efekty.
4. W aspekcie ekologicznym proces degradacji kompozytów WPC nie jest jeszcze dobrze poznany. Niewątpliwie ciekawym i ważnym byłoby uzupełnienie badań w zakresie analizy oddziaływania środowiskowego, poprzez zbadanie substancji migrujących z WPC do środowiska wodnego oraz zbadania emisji mikrocząstek tworzywa („mikroplastiku”) do środowiska.

Literatura

1. Sikora R.: The History of Extrusion. *Plastics* 1953, nr 18 Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych., Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992
2. Łączyński B.: *Metody przetwórstwa tworzyw sztucznych.*, Warszawa: WNT 1973
3. Dobraczyński A., Pochwalski J.: *Technologia przetwórstwa tłoczyw termoutwardzalnych. PWT*, Warszawa 1954
4. Prochaska K., Wypych J.: Zastosowanie komputerów w syntezie, analizie i technologii tworzyw sztucznych. *Polimery* nr 10, 1974
5. Leonov A.I., Lipina E.kh., Paskhin E.D., Prokunin A.N.: Theoretical and experimental investigation of the flow of a viscoelastic fluid in the gap between two rotating disks. *Fluid Dynamics*, 11(2), p.196-201, 1976
6. Maxwell B.B., Scalor A.J.: The elastic melt extruder – works without screw. *Modern Plastics*, 37(2), p.107-114, 1959
7. Prokunin A.N.: The theory of the disc extrusion of polymers. *Fluid Dynamics*, 7, 1, p. 153-159, 1972
8. Kato H.: A study on to elastodynamic pump, 2nd Report: Pump performance. *Bulletin JSME*, 10, p.39, 1976
9. Tomita Y., Kato H.: A study on to elastodynamic pump, 1st Report: Normal stress effect. *Bulletin JSME*, 10, 39, 1976
10. Hudson R.: *Developments in the European Extrusion Industry.* Smithers Rapra Publishing, Rapra Technology Ltd, p. 18 1995
11. Tadmor Z., Gogos G.C.: *Principles of Polymer Processing*, 2rd Edition. John Wiley and Sons, Inc., Publication, New Jersey 2006
12. Maxwell B.B., Scalor A.J.: The elastic melt extruder – works without screw. *Modern Plastics*, 37(2), p.107-114, 1959
13. Sikora R.: Wytłaczanie-wytłaczarki. *Zarys historyczny, stan aktualny, perspektywy.* *Polimery*, nr 8, 1982
14. Sikora R.: *Leksykon naukowo-techniczny. Wprowadzenie do przetwórstwa tworzyw sztucznych.* Wydawca Wadim Plast Sp. J, Lublin 2002
15. Sikora R.: *Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych.* Wydawnictwo Edukacyjne ŻAK, Warszawa 1993
16. Sikora R.: *Przetwórstwo tworzyw sztucznych.* PWN, Warszawa 1982
17. Rydzkowski T.: *Teoretyczne i doświadczalne podstawy efektywnego wytłaczania ślimakowo-tarczowego w recyklingu materiałów i kompozytów polimerowych.* Monografia, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2012
18. Stasiek J., *Polimery*, 42, 14, 1997
19. Jeziórska R.: Wytwarzanie kompozytów polimerowo-drzewnych oraz polimerowych z napełniaczami naturalnymi (NFC) – na podstawie poliolefin w: *Biokompozyty z surowców odnawialnych.*, red. S. Kuciel i H. Rydarowski, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, s. 38-46., 2012

20. Kocherov V.L., Lukach J.E., Sporyagin E.A., Vinogradov G.V.: Flow of polymer melts In a disk – type extruder and in rotation devices of the “cone-plate” and “plate-plate” type. *Polymer Engineering Science*, 13, p. 194-201, 1973
21. Kocherov V.L.: Formowanie polimerów przez wytłaczanie ślimakowo-tarczowe I perspektywy rozwoju tego procesu. *Materiały V seminarium Naukowo-Technologicznego nt. Postępy w technologii tworzyw sztucznych*, Warszawa, s. 19-30. 2002
22. Lebedeva E.D., Melyaneikova I.A., Akutin M.S., Muraveva E.V., Kocherov V.L., Olukhovskii V.S.: Plenka na psnove PEND s povyshennymi prochnostnymi kharakteristikami. *Plastmassy*, 9, p. 26-30, 1989
23. Diakun J.: Podstawy uaktywnienia strefy zasilania w konstrukcji strefy ślimakowej. *Monografia, Wydział Mechaniczny nr 30. Wydawnictwo Uczelniane Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie*, Koszalin 1991
24. Diakun J.: Eksperymentalna, autotermiczna wytłaczarka ślimakowo-tarczowa jako wynik obliczeń optymalizacyjnych i symulacyjnych. *ZN Politechniki Krakowskiej – VIII Seminarium pt.: Tworzywa sztuczne w budowie maszyn*. Kraków, s. 75-81, 1997
25. Diakun J., Sikora R.: Wytłaczarka do tworzyw polimerowych. *Wzór użytkowy nr RWU 64229*, 2009
26. Zawistowski H., i inni.: *Wytłaczanie tworzyw sztucznych*. Wydawnictwo Poradników i Książek Technicznych Plastech, Warszawa 1999
27. Sikora R., Sasimowski E., Sikora J.W.: Wytłaczanie dihelikoidalne. *Polimery*, nr 7-8, s. 591, 2011
28. Sikora J.W.: *Selected problem of polymer extrusion*. Wydawnictwo Naukowe WNGB, Lublin 2008
29. Sikora R.: *Przetwórstwo tworzyw polimerowych, podstawy logiczne, formalne i terminologiczne*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006
30. Stasiak J.: *Wytłaczanie tworzyw polimerowych. Zagadnienia wybrane*. Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy, Bydgoszcz 2007
31. Diakun J.: Ewolucja i nowa koncepcja konstrukcji układu uplastyczniającego wytłaczarki ślimakowej. *Materiały VII Seminarium Tworzywa sztuczne w budowie maszyn*, Kraków 1994
32. Rydzkowski T., Diakun J.: Authothermal screw – disc extruder for virgin and recycled polymers. *Globar Symposium on Recykling Waste Treatment and Clean Technology REWAS*, Madrid, Spain, 2004
33. Rydzkowski T.: Screw – disc extruder research structure with possibility of authothermal operation. *International Summer School on Materials Recykling*, Karpacz 2005
34. Diakun J., Bil T., Kiczowski T.: *Simulationsberechnungen fur Erwarmungsverlauf*. *Kunststoffberater*, 7-8, s.45-47, 1995
35. Schenkel G.: *Autogene und konventionelle Einschnepressen fur die Kunststoff-Veraibeinung*. *Teil II, Kunststoffe*, nr 12, s. 567, 1985

36. Rydzkowski T.: Identyfikacja zakresu parametrów procesu wytłaczania autotermicznego wytłaczarką ślimakowo-tarczową. Praca doktorska, Politechnika Koszalińska, Koszalin 2001
37. Iwko J.: Wybrane problemy procesu wytłaczania tworzyw polimerowych cz.3. Wytłaczarki jednoślিমakowe – charakterystyka układu uplastyczniającego. *PlastNews* 12, s. 51-55, 2008
38. Misterek B.: Wytłaczarki jednoślímakowe, układ cylinder– ślimak. *Plastech* Wydawnictwo Poradników i Książek Technicznych, Warszawa 1999
39. Wilczyński K.: Przetwórstwo tworzyw sztucznych. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000
40. Sikora J.W.: Wybrane zagadnienia wytłaczania tworzyw polimerowych. Lublin 2008.
41. White J. L.: *Twin Screw Extrusion*. Hanser Publishers. Munich. Vienna, New York 1991
42. White J. L., Potente H.: *Screw Extrusion*. Carl Hanser Verlag, Munich 2003
43. Stasiak J.: Wytłaczanie tworzyw polimerowych. Zagadnienia wybrane. Wydawnictwo Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego, Bydgoszcz 2008
44. Sikora J. W.: Studium autotermiczności procesu wytłaczania i strefy rowkowanej wytłaczarki. Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 2000
45. Stasiak J.: Wpływ parametrów konstrukcyjnych ślimaka oraz czynników technologicznych procesu wytłaczania na wydajność i jakość uplastyczniania. Doctoral dis-sertation. Politechnika Śląska, Toruń - Gliwice 1983
46. <https://docplayer.pl/24754807-The-latest-extrusion-lines-for-rigid-and-foam-pet-film-foliowa-konferencja-7-kwietnia-2016-sound-garden-hotel.html> (dostęp 05.2022)
47. *Der Doppelschneckenextruder im Extrusionsprozess*. VDI Verlag GmbH. Dusseldorf, 1991
48. Sikora R.: Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992
49. Bociąga E.: Podstawowe problemy trybologiczne układów uplastyczniających maszyn przetwórczych. *Polimery*, 2, 107, 2001
50. Stasiak J. W.: Wpływ elementów konstrukcyjnych ślimaka oraz parametrów technologicznych na jakość uplastyczniania w procesie wytłaczania. *Polimery*, 1, 23, 1983
51. Radomski G.: Porównanie ujednorodnienia przy wytłaczaniu w wytłaczarce ślimakowej i ślimakowo-tarczowej. *Polimery*, 50 (5), s.374-378, 2005
52. Radomski G.: Mechanizm ujednorodnienia tworzywa w strefie tarczowej wytłaczarki. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 42(3s), s. 132-133, 2003
53. Michalska-Požoga I.: Wpływ procesu starzenia na właściwości mechaniczne PE-LD poddanego wielokrotnej recykulacji w układzie ślimakowym i ślimakowo-tarczowym. *Przetwórstwo Tworzyw*, 158(2), s. 145-153, 2014
54. Michalska-Požoga I., Rydzkowski T.: Właściwości przetwórcze i fizykochemiczne PP pierwotnego przetwarzanego w wytłaczarce ślimakowo-tarczowej. *Przetwórstwo Tworzyw*, 3, s. 100-104, 2010

55. Rydzkowski T., Michalska-Požoga I.: Wyłaczarka ślimakowo-tarczowa. Wpływ szczeliny tarczowej na stopień ujednorodnienia i wybrane właściwości mechaniczne LDPE. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 5, s. 99-100, 2010
56. Rydzkowski T., Michalska-Požoga I.: Zmiana barwy tworzywa podczas wielokrotnego wyłaczania LDPE. *Przetwórstwo Tworzyw*, 150(6), s. 637-641, 2012
57. Rydzkowski T., Michalska-Požoga I.: Wpływ wielokrotnego wyłaczania na właściwości konstrukcyjne PE, w: *Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych*. red. J. Koszul, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, s. 259-264, 2004
58. Rydzkowski T., Michalska-Požoga I.: Effective screw-disc extrusion In processing of recycled polymers and its composites. Rozdział 4 w książce pt.: *Recycled Polymers: Chemistry and Processing*. Volume 1, p. 115-160, Smithers RAPRA, 2015
59. Rydzkowski T., Michalska-Požoga I., Karasiewicz T.: Ocena jednorodności mieszanin recyklatów otrzymanych w procesie wyłaczania ślimakowo-tarczowego. *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej*, pt.: *Budowa Maszyn i Zarządzenie Produkcją*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 4, s. 225-230, 2007
60. Michalska-Požoga I.: Studium efektywnego wyłaczania kompozytów polimerowo-drzewnych z wykorzystaniem ślimakowo-tarczowego układu uplastyczniającego. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2017
61. Diakun J., Michalska-Požoga I.: Symulacja przemieszczania się cząstek PE w strefie tarczowej wyłaczarki. *Polimery – Tworzywa Wielkocząsteczkowe*, XLIX (49), s.42-48, 2004
62. Diakun J., Michalska-Požoga I.: Symulacja obliczeniowa ekstremalnych warunków miejsc degradacji PE w strefie tarczowej wyłaczarki. *Materiały X Seminarium Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2003
63. Radomski G.: Ujednorodnienie tworzyw w wyłaczarce ślimakowo-tarczowej. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 5, s. 48-50, 2005
64. Diakun J., Michalska-Požoga I.: Symulacja przemieszczania się cząstek PE w strefie tarczowej wyłaczarki, *Polimery*, 49, s. 42-48, 2004
65. *Nature Communications*, 9:2157, 2018, DOI: 10.1038/s41467-018-04565-2 www.nature.com/naturecommunications (dostęp maj 2021)
66. https://www.plasticseurope.org/application/files/8016/1125/2189/AF_Plastics_the_facts-WEB-2020-ING_FINAL.pdf (dostęp maj 2021)
67. Lebreton, L. C. M. et al.: River plastic emissions to the world's oceans. *Nat. Commun.* 8, 15611, 2017
68. Michalska-Požoga I., Rydzkowski T., Mazur P., Sadowska O., Kumar-Thakur V.: A study on the thermodynamic changes in the mixture of polypropylene (PP) with varying contents of technological and post-user recyclates for sustainable nanocomposites. *Vacuum*, 146, s. 641 - 648, DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.05.027, 2017
69. Rydzkowski T., Radomski G.: Mixing ratios obtained using screw-disk-type and screw extruders; selected properties of regranulate and the original material mixtures. *Plastic*,

- Rubber and Composites: Macromolecular Engineering. November, . 37(8), pp. 376 – 380, 2008
70. Premalal, H. G. B., Ismail, H., & Baharin, A.: Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites. *Polymer Testing*, 21(7), p. 833-839, 2002 [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00018-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00018-1)
 71. Akyüz KC, Nemli G, Baharoğlu M, Zekoviç E.: Effects of acidity of the particles and amount of hardener on the physical and mechanical properties of particleboard composite bonded with urea formaldehyde. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 30, p. 166-169, 2010
 72. Wang, C.Q., Wang, H., Fu, J.G., Liu, Y.N.: Flotation separation of waste plastics for recycling-A review. *Waste Management* 41, p. 28-38, 2015
 73. Ragaert K., Delva L., Van Geem K.: *Mechanical and Chemical Recycling of Solid Plastic Waste*. 2017
 74. Reinsch, E., Frey, A., Albrecht, V., Simon, F., Peuker, U.A.: Continuous Electric Sorting in the Recycling Process of Plastics. *Chemie Ingenieur Technik* 86, p. 784-796, 2014
 75. Al-Salem S., Lettieri, P., Baeyens, J.: Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste management* 29, p. 2625-2643, 2009
 76. Censori, M., La Marca, F., Carvalho, M.T.: Separation of plastics: The importance of kinetics knowledge in the evaluation of froth flotation. *Waste Management* 54, p. 39-43, 2016
 77. Rem, P., Di Maio, F., Hu, B., Houzeaux, G., Baltes, L., Tierean, M.: Magnetic fluid equipment for sorting secondary polyolefins from waste. *Environmental Engineering and Management Journal* 12, p. 951-958, 2013
 78. Kuram, E., Sahin, Z.M., Ozcelik, B., Yilmaz, F., Medar, M.M.: Recyclability of Polyethylene/Polypropylene Binary Blends and Enhancement of Their Mechanical Properties by Reinforcement with Glass Fiber. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 53, p. 1035-1046, 2014
 79. Ragaert K., Delva L., Van Geem K.: *Mechanical and Chemical Recycling of Solid Plastic Waste*. 2017
 80. Geyer, R., Jambeck, J. R. & Law, K. L.: Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782, 2017
 81. Abnisa F., Daud W., Sahu J.: Pyrolysis of mixtures of palm shell and polystyrene: an optional method to produce a high-grade of pyrolysis oil. *Environ Prog Sustain Energy*, 33(3), p. 1026–33, 2014
 82. Pinto F., Costa P., Gulyurtlu I., Cabrita I.: Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield. *J Anal Appl Pyrolysis*, 51, p. 39–55, 1998
 83. Matsumoto S, Grause G, Kameda T, Yoshioka T.: Pyrolysis of mixed plastics in the fluidized bed using hard burnt lime as bed material. *The 5th ISFR, Chengdu, China; 2009*
 84. Kirby M., et al.: The role of thermo-catalytic reforming for energy recovery from food and drink supply chain wastes. *Energy Procedia* 123, p. 15–21, 2017

85. Neumann, J., et al.: The conversion of anaerobic digestion waste into biofuels via a novel Thermo-Catalytic Reforming process. *Waste Manage*, 47, p. 141-148, 2016
86. Bridgwater A., et al.: An overview of fast pyrolysis of biomass, *Organic Geochemistry*. 30, p. 1479-1493, 1999
87. Bridgwater A.: Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science*, 8, p. 21-50, 2004
88. Mohan D., Pittman C., Steele P.: Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*, 20, p. 848-889, 2006
89. Bridgwater A.: Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy*. 38, p. 68-94, 2012
90. Rymys M., et al.: Pyrolysis process of whole waste tires as a biomass energy recycling. *Ecol Chem Eng S*. 20(1), p. 93-107, 2013
91. Pilawski M, Grzybek A, Rogulska M.: *Ecol and Technol.*, 8(2), p. 48-53, 2000
92. Rymys M., et al.: Pyrolysis process of whole waste tires as a biomass energy recycling. *Ecol Chem Eng S*. 20(1), p. 93-107, 2013
93. Walendziewski J.:. Continuous flow cracking of waste plastics. *Fuel Processing Technology* 86, p. 1265– 1278, 2005
94. Brems A., et al.: Polymeric Cracking of Waste Polyethylene-Terephthalate to Chemicals and Energy. *International Journal of Sustainable Engineering*, 3, 4, p. 232-245, 2010
95. Pagga U.:. Compostable packaging materials: test methods and limit values for biodegradation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 51(2), p. 125-133, 1999
96. Day M., Shaw K., Cooney D., Watts J. & Harrigan B., : Degradable polymers: The role of the degradation environment. *Journal of Polymers and the Environment* 5(3), p. 137-151, 1997
97. Janecki J.: Zużycie części samochodowych wykonanych z tworzyw sztucznych. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności. Warszawa 1982
98. Seachtling: Tworzywa sztuczne. Poradnik. WNT. Warszawa 2000
99. Yang H.S., Yoon J.S. & Kim M.N.: Effects of storage of a mature compost on its potential for biodegradation of plastics. *Polymer Degradation and Stability* 84(3), p. 411-417, 2004
100. Rhim, J.: Mechanical and water barrier properties of biopolyester films prepared by thermo-compression. *Food Science and Biotechnology*, vol. 16 , 1, p. 62–66, 2007.
101. Sin L., Rahmat A., Rahman W., A.: Overview of poly(lactic Acid). In S. Ebnesajjad (Ed.), *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics*. Boston: William Andrew Publishing, p. 11–54, 2013
102. Lim L., Auras R., Rubino M.: Processing technologies for poly(lactic acid) . *Progress in Polymer Science*, vol. 33, 8, p. 820–852, 2008
103. Marcos B., Sa´rraga C., Castellari M., Kappen F., Schennink G., Arnau J.: Development of biodegradable films with antioxidant properties based on polyesters containing a-tocopherol and olive leaf extract for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, p. 140–150, 2014
104. Van der Walle G., Buisman G., Weshuis R., Eggink G.: Development of environmentally friendly coatings and paints using medium-chainlength

- poly(3-hydroxy-alkanoates) as the polymer binder. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 25, p. 123–128, 2000
105. Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V.: Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, vol. 18, p. 84–95, 2007
 106. Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Dalla Rosa M.: Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, vol. 19, p. 634–643, 2008
 107. Scott G., Wiles D.: Reviews e programmed–life plastics from polyolefins: a new look at sustainability. *Biomacromolecules*, vol. 2, 3, p. 615–622, 2001
 108. Auta H., Emenike C., Fauziah S.: Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects and potential solutions. *Envt Int'l* p.102:165–176, 2017
 109. UNEP | Greenpeace. Plastic Debris in the World's Oceans. Available from: http://www.unep.org/regionalseas/marinelitter/publications/docs/plastic_ocean_report.pdf (dostęp 07.2022)
 110. European Commission – DG Environment. Plastic waste in the environment – Final report. 2011
 111. Lebreton M., Borrero J.: Modeling the transport and accumulation floating debris generated by the 11 March 2011 Tohoku tsunami. *Marine Pollution Bulletin*, 66 (1-2), p. 53-58, 2013
 112. Robards, M.D., Piatt, J.F., Wohl, K.D.: Increasing frequency of plastic particles ingested by seabirds in the subarctic North Pacific *Marine Pollution Bulletin* 30, p. 151–157, 1995
 113. Blight, L.K., Burger, A.E.: Occurrence of plastic particles in seabirds from the eastern North Pacific. *Marine Pollution Bulletin* 34, p. 323–325, 1997
 114. Laist, D.W.: Impacts of marine debris: entanglement of marine life in marine debris including a comprehensive list of species with entanglement and ingestion records. In: Coe, J.M., Rogers, D.B. (Eds.), *Marine Debris—Sources, Impacts and Solutions*. Springer- Verlag, New York, p. 99–139, 1997
 115. Wolf, N., Feldman, E.: *Plastics—America's packaging dilemma*. Environmental Action Coalition. Island Press, Washington DC, 1991.
 116. Hess, N.A., Ribic, C.A., Vining, I.: Benthic marine debris, with an emphasis on fishery-related items, surrounding Kodiak Island, Alaska, 1994–1996. *Marine Pollution Bulletin* 38, p. 885–890, 1999
 117. Galland A.: The Great Pacific Garbage Patch. In: *Waste and Opportunity: U.S. Beverage Container Recycling Scorecard and Report*, p. 17, 2008
 118. Galland A., The Great Pacific Garbage Patch, [in:] *Waste and Opportunity: U.S. Beverage Container Recycling Scorecard and Report*, p. 17., 2008
 119. Rutkowska M., Heimowska A., Krasowska K., Janik H.: Biodegradability of polyethylene starch blends in sea water. *Polish Journal of Environmental Studies*, No. 11(3), p. 267–274, 2002

120. Carson H.S., Nerheim M.S., Carroll K.A., Eriksen M.: The plastic associated microorganisms of the North Pacific Gyre. *Marine Pollution Bulletin*, No. 75 (1–2), p. 126–132, 2013
121. Okraszewski M.: Wyspa śmietnik na Pacyfiku „Punkt”, nr 4, 2013
122. Ashton K., Holmes L., Turner A.: Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 60 (11): 2050–2055, 2010
123. Hirai H., Takada H., Ogata Y., Yamashita R. et al.: Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches. *Marine Pollution Bulletin*, 62 (8): 1683–1692, 2011
124. Rochman C.M., Hoh E., Kurobe T., Teh S.J.: Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Scientific Reports* 3: 3263, 2013
125. Andersson Y., Ekdahl K.: Wound infections due to *Vibrio cholerae* in Sweden after swimming in the Baltic Sea, summer 2006. *Eurosurveillance Weekly Release* 11 (31), Article 2, 3 August 2006
126. Vezzulli L., Colwell R.R., Pruzzo C.: Ocean warming and spread of pathogenic vibrios in the aquatic environment. *Microbial Ecology* 65: 817–825, 2013
127. Le Roux F., Wegner K.M. et al.: The emergence of *Vibrio* pathogens in Europe: ecology, evolution, and pathogenesis. (Paris, 11–12th March 2015). *Frontiers in Microbiology* 6: 830, 2015, doi: 10.3389/fmicb.2015.00830
128. Wright, S.L., Thompson R.C., Galloway T.S.: The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution*. 178, p. 483–492, 2013
129. Wilcox, C., Hardesty B.D. et al.: Ghostnet impacts on globally threatened turtles, a spatial risk analysis for northern Australia. *Conservation Letters*, 6 (4), p. 247–254, 2013
130. McKinney, R.L.: On predicting biotic homogenization species area patterns in marine biota. *Global Ecology and Biogeography Letters*, 7, p. 297–301, 1998
131. Dornburg, V., Lewandowski I. and Patel M.: Comparing the Land Requirements, Energy Savings, and Greenhouse Gas Emissions Reduction of Biobased Polymers and Bioenergy. *Journal of Industrial Ecology*, 7 (3–4), p. 93–116, 2004
132. Sebillé E., Spathi Ch., Gilbert A.: The ocean plastic pollution challenge: towards solutions in the UK. Imperial College London, Grantham Institute Briefing paper No 19, 2016
133. Krzysik F.: Non-magnetic materials – the basic criteria on the design of MCMVs. *Maritime Defence*, May, Vol. 9, 1984
134. Zaczek Z.: *Materiały w drewnie*. Wydanie II, PWN, Warszawa, 1978
135. Schütz H.: Fochs G., : Konstrukcje do budowy okrętów przeciwminowych. *Przegląd Morski* nr 10, p. 23–38, 1987
136. Kyzioł L.: Możliwości wykorzystania tworzyw kompozytowych do wałów okrętowych. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni*, Nr 93, pp. 71–85, 2016
137. Lankford B. W., Angerer J. F.: Glass reinforced plastic developments for application to minesweeper construction. *Naval Engineers Journal*, October 1971
138. Krawczenko W. S., Klestow L. A., Charin A. A.: *Wałoprowody plastmassowych sudow*. Izdatielstwo „Sudostrojenije, Lenin-grad, 1973

139. Kyzioł L.: Analiza możliwości zastosowania materiałów kompozytowych na konstrukcje okrętów specjalnych. *Autobusy* 6/2017
140. Kyzioł L.: *Drewno modyfikowane na konstrukcje morskie*. Akademia Marynarki Wojennej, Gdynia 2010
141. Krzysik F.: *Nauka o drewnie*, wydanie II. PWN, Warszawa, 1978
142. Zaczek Z.: Materiały konstrukcyjne do budowy okrętów przeciwminowych. *Przegląd Morski* nr 10, p. 23-38, 1987
143. Ławniczak M., Walentynowicz T., *Lignomer – właściwości i zastosowanie*. PWN Rolnicze i Leśne Poznań, 1979
144. Kyzioł L.: Analiza właściwości drewna konstrukcyjnego nasyconego powierzchniowo polimerem MM. Akademia Marynarki Wojennej w Gdyni, Nr 156 A, 2004
145. Ławniczak M., Walentynowicz T.: *Lignomer – właściwości i zastosowanie.*, PWN Rolnicze i Leśne Poznań, 1979
146. Rutkowska M., Heinowska A., Degradacja materiałów polimerowych pochodzenia naturalnego w środowisku wody morskiej. *Polimery*, 53, nr 11—12, 2008
147. Posiński S.: *Chemia drewna*. Państwowe Wydawnictwo rolnicze i Leśne, 1984
148. Chmielnicki B.: Wybrane aspekty starzenia wzmocnionych poliamidów. Cz. 1. Podatność poliamidów na procesy starzenia. *Przetwórstwo Tworzyw.* Nr 3 (2009).
149. Patrice A., Véronique L., et all.: An Apparatus for The Characterization of The Static and Dynamic Wettability of Complex Interfaces. *Review of Scientific Instruments* Vol.68 (No.4), p. 1801-1808, 1997
150. Stubičar N., Šmit I., et all.: An XRay Diffraction Study of the Crystalline to Amorphous Phase Change in Cellulose During High-Energy Dry Ball Milling. *Holzforschung* Vol.52 (No.5): 455-458, 1998
151. Hon D.: *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. In: CRC Press, 1-370, ISBN: 0824794729, 1996
152. Jiang H, Kamdem D.: Development of Poly (vinyl chloride)/wood composites: aliterature review. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 10(2), 2004
153. Kininmonth J., Whitehouse L.: *Properties and Uses of New Zealand Radiata Pine*: Forest Research Institute. Rotorua, 1991
154. Stokke D., Gardner D.: Fundamental aspects of wood as a component of thermoplastic composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 9:96-104, 2003
155. <https://czarujemyopakowaniami.wordpress.com/> (dostęp 06.2022)
156. Błędzki A., Gassan J.: Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress In Polymer Science* 1999; 24:221-274. DOI: 10.1016/S0079-6700(98)00018-5
157. De-Bruijn J.: Natural fibre mat thermoplastic products from a processor's point of view. *Applied Composite Materials* 7:415–420, 2000. DOI:10.1023/A:1026554610834
158. Franco P., González A.: A study of the mechanical properties of short natural fiberreinforced composites. *Composites: Part B.* 36:597-608, 2005. DOI: 10.1016/j.compositesb.2005.04.001
159. Ren J., Sun R., et all.: Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane

- bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, 2006; 91:2579-2587. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2006.05.008
160. Wróbel M.: Zagęszczalność i kompaktowalność biomasy lignocelulozowej. Inżynieria Rolnicza, Monografie i Rozprawy, Kraków 2019
 161. Schaudy R., Proksch, E.: Wood-Plastic Combinations with High Dimensional Stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research and Development* Vol.21 (No.3): p. 369-375, 1982
 162. Rabek J.: Polimery: Otrzymywanie metody badawcze zastosowanie. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013
 163. Rabek J.: Współczesna wiedza o polimerach. Wydawnictwo PWN, Warszawa 2008.
 164. Duda A., Szymański R.: Konformacja i konfiguracja makrocząsteczek, w *Fizyka materiałów polimerowych. Makrocząsteczki ich układy*, (red. H.Galina), WNT, Warszawa 2008
 165. Optimat Ltd. and MERL Ltd. Wood plastic composites study - technology and UK market opportunities The Waste and Resources Action Programme. 2003.
 166. Carus M., Gahle C.: Injection moulding with natural fibres. *Reinforced Plastics*, 52(4), 18-22, 24-25, 2008
 167. <http://www.winfloor.pl/pl/strona-glowna/> (dostęp 2021)
 168. <https://woodplast.pl/?product=panel-ogrodzeniowy-z-poliweglanem-1710x435x1730> (dostęp czerwiec 2021)
 169. <https://www.wpckompozyt.pl/lawka-wpc-rcb-kompozyt-drewna-stal-lub-aluminium-p-98.html> (dostęp czerwiec 2021)
 170. Oksman - Niska K., Sain M.: Wood-polymer composites, Woodhead Publishing Limited Cambridge England, 2008.
 171. Clemons C.M.: Wood plastic composites in the United States – the interfacing of two industries. *Forest Products Journal*, 52(6), 10-18, 2002.
 172. Gowripalan N.: Fibre reinforced Polymer (FRP) Applications for Prestressed Concrete Bridges, *Proceedings of ACUN 1 Conference Composites: Innovations and Structural Applications*, UNSW, Australia, 1999.
 173. Gowripalan N.: Design Considerations for Prestressed Concrete Beams with Fibre Reinforced Polymer (FRP) Tendons. *Fibre Composites: Who Needs Them?*, A Workshop for Civil and Structural Engineers, University of Southern Queensland, Australia, 2000
 174. Weaver A.: Composites: Worldwide Markets and Opportunities. *Materials Today*, Available March 2003: <http://www.materialstoday.com> (dostęp 07.2022)
 175. Bank L., Gentry T.: Composite Materials for Roadside Safety Structures. *Proceedings of ACUN-II International Composites Conference*, University of New South Wales, Australia, 2000
 176. Humphreys M.: The use of polymer composites in construction. Queensland University Of Technology, Australia.
 177. <https://gig.eu/pl/newsy/nowy-kompozyt-polimerowy-z-dodatkiem-luski-kawowej> (dostęp lipiec 2022)
 178. Ochelski S.: Metody doświadczalne mechaniki kompozytów konstrukcyjnych. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2004.

179. Norma PN-EN ISO 527-1:2012 - wersja polska, zastąpiona PN-EN ISO 527-1:2020-01 - wersją angielską, Tworzywa sztuczne -Oznaczenie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu - Część 1: Zasady ogólne
180. Norma PN-EN ISO 527-2:2012 - wersja polska, Tworzywa sztuczne -- Oznaczenie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu -- Część 2: Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do różnych technik formowania
181. Norma PN-EN ISO 8256:2006, Plastics. Determination of tensile-impact strength (Tworzywa sztuczne. Wyznaczanie udarowości na rozciąganie).
182. Oczóś K., Liubimov V., Struktura geometryczna powierzchni., Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 2003
183. Norma PN-EN ISO 62:2008 - wersja angielska, Tworzywa sztuczne - Oznaczenie absorpcji wody
184. Królikowski W., : Polimerowe kompozyty konstrukcyjne., PWN, 2012
185. Korzyński M., : Metodyka eksperyment. Planowanie, realizacja i statystyczne opracowanie wyników eksperymentów technologicznych., PWN, 2017
186. Box G. E. P., : Evolutionary operation. A method for increasing industrial productivity. *Applied statistics*, 2/1957
187. Nalimow W., W., Czernowa N.A., : Statystyczne metody planowania doświadczeń ekstremalnych. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1967
188. Sobol I. M., Statnikov R.B., : Vybor optymalnych parametrov v zadacach s mnogimi kriterijami. Nauka, Moskva 1981
189. Michalewicz Z., : Algorytmy genetyczne + struktury danych = programy ewolucyjne. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996
190. Nastaj A., : Zwiększanie skali procesu jednoślismakowego wytłaczania tworzyw polimerowych., *Polimery* Nr 6 (329–380), 2021
191. Nastaj A., Wilczyński K., : *Polimery* 2018, 63(4),297. <https://doi.org/10.14314/polimery.2018.4.7>
192. Gaspar-Cunha A., Covas J.A., : *International Polymer Processing* 16 (3), 229, 2001.
193. Gaspar-Cunha A., Covas J.A., Vergnes B.: An Optimisation Methodology for Setting the Operating Conditions in Twin-Screw Extrusion, *Materiały konferencyjne The Polymer Processing Society Eighteenth Annual Meeting (PPS-18)*, Guimaraes, Portugalia, 2002
194. Gaspar-Cunha A., Covas J.A., Vergnes B., : *Polymer Engineering and Science*, 45 (8), 1159. <https://doi.org/10.1002/pen.20391>, 2005
195. Balicki S., Optymalizacja procesów jednostkowych w technologii organicznej., *Przemysł chemiczny*, 100/5, DOI: 10.15199/62.2021.5.10, 2021.
196. Balicki S., Pawlaczyk-Graja I., Gancarz R., Capek P., Wilk K., ACS, *Omega* 5, 20854, 2020
197. Pawlaczyk-Graja I., Balicki S., Ziewiecki R., Capek P., Matulova M., Wilk K., *Biochem. Eng. J.* 161, 107639, 2020.
198. Noor Azammi, A.M.; Ilyas, R.A.; Sapuan, S.M.; Ibrahim, R.; Atikah, M.S.N.; Asrofi, M.; Atiqah, A. : Characterization studies of biopolymeric matrix and cellulose fibres based composites related to functionalized fibre-matrix interface. In *Interfaces in*

- Particle and Fibre Reinforced Composites; Woodhead Publishing: Sawston, UK, pp. 29–93, 2020
199. Koohestani, B.; Darban, A.K.; Mokhtari, P.; Yilmaz, E.; Darezereshki, E.: Comparison of different natural fiber treatments: A literature review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 629–642, 2019
 200. Duncan B., and Broughton W., : Measurement Good Practice Guide No. 102 Absorption and Diffusion of Moisture In Polymeric Materials, *Meas. Good Pract. Guid.*, no. 102, 2007
 201. Sathees Kumar S., and Kanagaraj G., : Investigation on Mechanical and Tribological Behaviors of PA6 and Graphite-Reinforced PA6 Polymer Composites, *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 41, no. 11, pp. 4347–4357, doi: 10.1007/s13369-016-2126-2, 2016
 202. Fabijański M.: Właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie polilaktydu napełnionych mączką drzewną., *Przemysł chemiczny*, 98/8, 2019
 203. Rojek M., : Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej., *Scientific International Journal of the World Academy of Materials and Manufacturing Engineering*, 2011
 204. Błędzki A.K., Spychaj S., Kwasek A.: Mikrosfery jako napełniacze kompozycji polimerowych. *Polimery*. Nr. 3-4, 1985
 205. Kumari A., Roy R.S., Jha H.K.: Study of photoradical ageing of polymers. *Acta Ciencia Indica, Pphysics*. Vol. 23 No. 1, pp. 195-200, 2001
 206. Zajchowski S., Ryszkowska J.; Kompozyty polimerowo-drzewne - charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych; *Polimery* nr 10 T 54; 2009
 207. Mazur K., Bazan P., Liber-Kneć A., Stępień J., Puckowski A., Mirowski A., Kuciel S.: Analysis of the Effect of Photo and Hydrodegradation on the Surface Morphology and Mechanical Properties of Composites on PLA and PHI Modified with Natural Particles., *Materials*, 15, 878. <https://doi.org/10.3390/ma15030878>, 2022
 208. Rutkowska M., Heimowska A., : Degradacja materiałów polimerowych pochodzenia naturalnego w środowisku wody morskiej., *Polimery*, 53, nr 11-12, 2008
 209. Kumar A., Anjana A., et all., : Review on plastic wastes in marine environment – Biodegradation and biotechnological solutions., *Marine Pollution Bulletin*, 2019
 210. Broniewski T., Iwasiewicz A., Kapko J., and Płaczek W., : Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1970
 211. Liber-Kneć A., Łagan S., : Zastosowanie pomiarów kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej do charakterystyki powierzchni polimerów wykorzystywanych w medycynie., *Polim. Med.*, 44, 1, s. 29-37, 2014
 212. Kopczyńska A., Ehrenstein G.: Napięcie powierzchniowe tworzyw polimerowych., *Polimery*, 52, nr 9, 2007
 213. Żenkiewicz M.: Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych., *Polimery*, 52, 10, 760–767, 2007
 214. Ginter-Kramarczyk D., Kruszelnicka I., et all., : Biofilm on the polymer composites – qualitative and quantitative microbiological analysis., *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2021

215. Kuczyńska H., Langer E., Kamińska-Tarnawska E., Łukaszczyk J.,: Wielofunkcyjne powłoki organiczne otrzymywane z samorozwarstwiających się kompozycji polimerowych., 54, nr 2., Polimery 2009
216. Do Amaral Montanheiro, T.L.; Montagna, L.S.; Patrulea, V.; Jordan, O.; Borchard, G.; Ribas, R.G.; Campos, T.M.B.; Thim, G.P.; Lemes, A.P. Enhanced water uptake of PHBV scaffolds with functionalized cellulose nanocrystals. Polym. Test. 79, 106079, 2019

Załączniki

Załącznik nr 1

Wpływ parametrów wytłaczania ślimakowo-tarczowego strukturę i właściwości kompozytów

Tabela 1.1. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów WPC1 i WPC2

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	R_m [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	8,11	0,61
		20,0	5,49	0,93
		35,0	8,46	8,46
	1,0	5,0	6,88	1,23
		20,0	5,50	1,83
		35,0	6,63	0,65
	3,0	5,0	6,42	6,42
		20,0	7,31	1,01
		35,0	6,11	6,11
WPC2	0,5	5,0	5,84	1,56
		20,0	6,36	2,10
		35,0	5,38	1,64
	1,0	5,0	7,05	0,43
		20,0	6,31	6,31
		35,0	6,52	1,42
	3,0	5,0	5,98	1,83
		20,0	7,04	1,85
		35,0	4,89	0,30

Tabela 1.2. Wytrzymałość na rozciąganie WPC1 i WPC2 dla różnych prędkości wytłoczone przy użyciu wytłaczarki klasycznej T-32

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	R_m [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	7,72	0,47
	140,0	7,51	0,77
WPC2	70,0	6,10	1,18
	140,0	6,15	1,57

Tabela 1.3. Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki ślimakowo-tarczowej

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	A [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	19,99	1,96
		20,0	3,57	0,81
		35,0	13,03	9,57
	1,0	5,0	8,74	2,84
		20,0	7,64	4,65
		35,0	5,73	1,13
	3,0	5,0	13,84	3,75
		20,0	6,33	0,84
		35,0	8,31	3,02
WPC2	0,5	5,0	5,61	1,95
		20,0	3,17	1,09
		35,0	4,01	2,07
	1,0	5,0	4,28	0,81
		20,0	6,41	1,07
		35,0	4,83	1,20
	3,0	5,0	5,95	1,01
		20,0	4,63	1,31
		35,0	5,03	0,97

Tabela 1.4. Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów WPC1 i WPC2 dla dwóch prędkości obrotowych ślimaka próbek wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej T-32

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	A [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	11,13	2,42
	140,0	7,64	2,19
WPC2	70,0	4,28	2,80
	140,0	2,42	1,33

Tabela 1.5. Udarność kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki ślimakowo-tarczowej

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	U [kJ/m ²]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	148,95	9,77
		20,0	145,43	8,66
		35,0	156,00	51,42

cd. tabeli 1.5

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	U [kJ/m ²]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	1,0	5,0	153,34	5,88
		20,0	128,19	11,10
		35,0	224,79	197,68
	3,0	5,0	129,72	8,86
		20,0	152,93	11,87
		35,0	119,87	13,20
WPC2	0,5	5,0	132,85	11,13
		20,0	134,82	6,714
		35,0	122,64	12,89
	1,0	5,0	147,96	6,28
		20,0	139,93	6,54
		35,0	111,78	10,80
	3,0	5,0	129,07	24,24
		20,0	122,54	7,98
		35,0	115,87	20,85

Tabela 1.6. Udarność kompozytów WPC1 i WPC2 dla różnych wartości prędkości wytłoczone przy użyciu wyciarki klasycznej T-32

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	U [kJ/m ²]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	157,92	6,52
	140,0	130,54	5,73
WPC2	70,0	167,76	7,39
	140,0	158,13	7,60

Tabela 1.7. Swobodne napięcie powierzchniowe kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wyciarki ślimakowo-tarczowej

Kompozyt	Szerokość szczeliny	Prędkość obrotowa [obr/min]	SFE [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	24,89	2,86
		20,0	26,32	1,61
		35,0	25,65	2,72
	1,0	5,0	23,85	2,96
		20,0	44,66	3,08
		35,0	27,08	2,02

cd. tabeli 1.7

Kompozyt	Szerokość szczeliny	Prędkość obrotowa [obr/min]	<i>SFE</i> [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	3,0	5,0	26,47	3,59
		20,0	29,66	2,09
		35,0	28,94	2,5
WPC2	0,5	5,0	30,06	2,65
		20,0	26,32	3,4
		35,0	30,02	2,66
	1,0	5,0	26,92	2,28
		20,0	27,23	1,24
		35,0	27,65	3,2
	3,0	5,0	30,82	2,24
		20,0	30,03	2,27
		35,0	23,57	2,76

Tabela 1.8. Swobodne napięcie powierzchniowe uzyskane podczas badań kompozytów polimerowo-drzewnych wytłoczonych przy użyciu klasycznej wytłaczarki T-32 dla dwóch wartości prędkości obrotowej

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	<i>SFE</i> [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70	27,27	3,63
	140	26,51	2,77
WPC2	70	28,62	2,43
	140	29,58	2,16

Załącznik nr 2

Wpływ parametrów wytłaczania na proces degradacji kompozytów WPC1 i WPC2

Tabela 2.1. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7‰

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>Rm</i> [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	3	8,46	0,25
		20,0		7,59	1,86
		35,0		8,79	0,47
	1,0	5,0		6,98	0,55
		20,0		8,21	0,37
		35,0		7,82	0,60
	3,0	5,0		6,43	0,63

cd. tabeli 2.1.

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	R_m [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	3,0	20,0	3	7,30	0,83
		35,0		6,25	0,16
WPC2	0,5	5,0		6,19	0,90
		20,0		6,71	0,46
		35,0		5,06	0,80
	1,0	5,0		6,88	0,53
		20,0		6,01	1,15
		35,0		6,09	1,15
	3,0	5,0		5,39	0,62
		20,0		5,99	2,63
		35,0		5,49	1,32

Tabela 2.2. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 35,0‰

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	R_m [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	3	8,42	0,44
		20,0		8,05	0,92
		35,0		8,43	0,40
	1,0	5,0		6,70	1,59
		20,0		7,92	0,61
		35,0		7,63	1,16
	3,0	5,0		6,51	1,10
		20,0		7,53	0,83
		35,0		8,65	0,71
WPC2	0,5	5,0		5,54	0,47
		20,0		7,82	1,30
		35,0		5,33	0,83
	1,0	5,0	6,91	0,49	
		20,0	7,23	0,55	
		35,0	5,41	1,15	
	3,0	5,0	6,92	0,39	
		20,0	5,31	1,98	
		35,0	5,46	0,92	

Tabela 2.3. Wydłużenie przy zerwaniu WPC1 i WPC2 po trzech miesiącach znrurzenia próbek w roztworze o zasoleniu 7,0‰

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	A [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	3	18,08	4,56
		20,0		11,65	0,67
		35,0		11,41	0,65
	1,0	5,0		7,52	0,55
		20,0		10,17	0,96
		35,0		12,20	1,57
	3,0	5,0		14,48	4,83
		20,0		12,10	1,95
		35,0		10,10	1,73
WPC2	0,5	5,0	8,14	1,46	
		20,0	6,94	1,16	
		35,0	6,21	1,22	
	1,0	5,0	9,26	1,67	
		20,0	5,03	2,09	
		35,0	5,53	0,72	
	3,0	5,0	6,49	2,91	
		20,0	6,67	3,00	
		35,0	7,97	0,94	

Tabela 2.4. Wydłużenie przy zerwaniu WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wytłaczarki ślimakowo-tarczowej po trzech miesiącach moczenia próbek w roztworze o zasoleniu 35,0 ‰

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	A [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	3	17,46	4,14
		20,0		10,84	2,11
		35,0		12,16	3,01
	1,0	5,0		13,05	2,74
		20,0		11,73	1,81
		35,0		12,04	1,65
	3,0	5,0		12,28	0,72
		20,0		12,10	1,95
		35,0		10,09	1,07
WPC2	0,5	5,0	6,46	0,88	
		20,0	7,53	1,61	
		35,0	6,72	3,42	
	1,0	5,0	8,69	0,93	

cd. tabeli 2.4.

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>A</i> [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC2	1,0	20,0		8,20	0,95
		35,0		5,53	0,72
	3,0	5,0		9,71	5,18
		20,0		12,30	11,17
		35,0		7,89	0,73

Tabela 2.5. Wytrzymałość na rozciąganie WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7,0 ‰

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>Rm</i> [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	6	8,70	0,36
		20,0		8,40	0,79
		35,0		8,68	0,56
	1,0	5,0		7,19	0,77
		20,0		8,00	0,54
		35,0		7,19	1,05
	3,0	5,0		6,40	0,78
		20,0		7,29	1,44
		35,0		6,46	0,79
WPC2	0,5	5,0		5,81	0,70
		20,0		6,08	2,19
		35,0		4,85	0,33
	1,0	5,0		5,92	0,75
		20,0		6,83	0,80
		35,0		5,21	1,10
	3,0	5,0		6,14	0,72
		20,0		5,77	1,14
		35,0		5,58	0,96

Tabela 2.6. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 35,0‰

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>Rm</i> [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	6	7,51	0,25
		20,0		7,63	0,81

cd. tabeli 2.6.

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>Rm</i> [MPa]	Średnie odchylenie standardowe	
WPC1	0,5	35,0		7,35	0,79	
		1,0		5,0	6,84	0,58
				20,0	6,98	0,93
	35,0			6,44	0,77	
	3,0			5,0	6,95	0,25
				20,0	6,12	1,67
				35,0	8,17	0,46
	WPC2	0,5		5,0	6,09	0,60
				20,0	5,74	1,03
35,0				4,16	1,84	
1,0		5,0		6,57	0,63	
		20,0		5,72	1,02	
		35,0		5,64	1,05	
3,0		5,0		6,09	0,08	
		20,0		6,13	1,27	
		35,0		5,49	1,12	

Tabela 2.7. Wydłużenie przy zerwaniu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 7,0‰

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>A</i> [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	6	17,00	1,62
		20,0		11,99	2,02
		35,0		10,68	0,61
	1,0	5,0		18,89	5,17
		20,0		11,50	1,41
		35,0		11,07	2,07
	3,0	5,0		17,21	5,35
		20,0		9,54	2,22
		35,0		11,87	1,37
WPC2	0,5	5,0		5,42	1,69
		20,0		3,96	1,24
		35,0		4,40	1,77
	1,0	5,0		8,85	3,25
		20,0		5,48	1,76
		35,0		5,84	0,78
	3,0	5,0		5,86	1,84
		20,0		6,84	1,44
		35,0		9,20	2,15

Tabela 2.8. Wydłużenie przy zerwaniu WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach immersji próbek w roztworze o zasoleniu 35,0‰

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	A [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	6	16,77	3,92
		20,0		10,60	1,12
		35,0		10,77	2,21
	1,0	5,0		15,30	6,46
		20,0		11,02	3,24
		35,0		10,94	1,32
	3,0	5,0		17,54	1,34
		20,0		12,69	3,36
		35,0		12,21	1,72
WPC2	0,5	5,0	6	7,23	0,73
		20,0		8,62	2,94
		35,0		7,10	1,41
	1,0	5,0		7,57	1,78
		20,0		7,96	1,55
		35,0		8,16	3,24
	3,0	5,0		5,93	1,19
		20,0		6,79	0,97
		35,0		6,64	1,27

Tabela 2.9. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	R_m [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	6	8,24	0,54
		35,0		7,72	0,35
	3,0	5,0		7,11	0,60
		35,0		8,07	1,18
WPC2	0,5	5,0	6	5,85	0,40
		35,0		4,13	1,18
	3,0	5,0		5,46	0,62
		35,0		5,511	1,08

Tabela 2.10. Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach degradacji w po sześciu umieszczenia próbek w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	A [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	6	13,56	2,58
		35,0		11,22	4,93
	3,0	5,0		9,78	1,07
		35,0		9,17	2,47
WPC2	0,5	5,0		6,91	1,99
		35,0		12,31	9,94
	3,0	5,0		4,250	1,09
		35,0		6,09	1,15

Tabela 2.11. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w laboratoryjnej wodzie morskiej dodatkowo naświetlanej sztucznym światłem UV

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	Rm [MPa]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	1,0	20,0	6	7,51	1,07
WPC2	0,5	5,0		6,51	2,97
		20,0		7,61	1,21
		35,0		5,65	1,97
	1,0	5,0		6,49	0,97
		20,0		6,41	1,20
		35,0		6,84	1,08
3,0	5,0	7,03		0,73	
	20,0	7,99		1,82	
	35,0	5,51		0,64	

Tabela 2.12. Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w laboratoryjnej wodzie morskiej naświetlanej sztucznym światłem UV

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	A [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	1,0	20,0	6	8,36	1,03
WPC2	0,5	5,0		6,42	1,89
		20,0		5,48	1,07
		35,0		4,49	1,69
	1,0	5,0		6,09	1,41
		20,0		5,15	1,29
		35,0		4,89	1,61

cd. tabeli 2.12.

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	A [%]	Średnie odchylenie standardowe
WPC2	3,0	5,0	6	4,97	1,45
		20,0		4,33	2,18
		35,0		6,16	1,57

Tabela 2.13. Udamność kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech i sześciu miesiącach immersji w roztworze 7,0%.

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	U [kJ/m ²]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	3	318,47	52,63
		20,0		159,03	6,09
		35,0		132,30	7,89
	1,0	5,0		158,09	5,09
		20,0		256,98	10,65
		35,0		343,81	18,50
	3,0	5,0		411,85	13,42
		20,0		321,93	15,98
		35,0		307,41	12,03
WPC2	0,5	5,0	3	291,03	28,75
		20,0		173,14	85,47
		35,0		209,29	15,94
	1,0	5,0		119,20	12,34
		20,0		197,51	12,03
		35,0		306,75	2,30
	3,0	5,0		407,93	13,78
		20,0		392,82	27,91
		35,0		540,39	181,00
WPC1	0,5	5,0	6	145,99	3,45
		20,0		148,62	12,64
		35,0		158,73	33,33
	1,0	5,0		148,73	2,69
		20,0		131,27	3,35
		35,0		111,76	14,42
	3,0	5,0		152,43	4,285
		20,0		215,07	63,02
		35,0		123,54	5,65
WPC2	0,5	5,0	6	137,18	3,93
		20,0		153,09	4,65

cd. tabeli 2.13.

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	U [kJ/m ²]	Średnie odchylenie standardowe	
WPC2	0,5	35,0	6	150,14	41,25	
		1,0		5,0	158,52	21,12
				20,0	158,05	9,47
	35,0			136,19	31,52	
	3,0			5,0	255,34	137,27
		20,0		155,98	18,13	
		35,0		193,46	77,97	

Tabela 2.14. Udarność kompozytów WPC1 i WPC2 w trzecim i szóstym miesiącu umieszczenia próbek w roztworze o zasoleniu 7,0‰

Kompozyt	Prędkość [obr/min]	Czas [miesiąc]	U [kJ/m ²]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	3	189,78	27,33
	140,0		304,07	64,48
WPC2	70,0		417,51	11,32
	140,0		415,44	8,74
WPC1	70,0	6	199,23	77,72
	140,0		152,08	12,86
WPC2	70,0		155,21	2,65
	140,0		168,14	16,74

Tabela 2.15. Udarność WPC1 i WPC2 w czasie trzech i sześciu miesięcy immersji w roztworze 35,0‰.

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	U [kJ/m ²]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	3	151,27	4,21
		20,0		140,57	4,67
		35,0		126,48	4,081
	1,0	5,0		216,87	21,13
		20,0		199,40	43,95
		35,0		346,96	8,42
	3,0	5,0		144,10	5,05
		20,0		181,13	29,23
		35,0		123,15	7,13
WPC2	0,5	5,0	129,91	8,52	
		20,0	231,53	86,87	
		35,0	197,76	48,12	
	1,0	5,0	136,17	9,55	

cd. tabeli 2.15.

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	U [kJ/m ²]	Średnie odchylenie standardowe	
WPC2	1,0	20,0	3	135,66	5,62	
		35,0		111,65	5,84	
	3,0	5,0		397,90	33,94	
		20,0		316,34	23,83	
		35,0		331,91	11,66	
WPC1	0,5	5,0	6	212,35	8,19	
		20,0		137,10	9,07	
		35,0		343,81	67,09	
	1,0	5,0		142,69	3,83	
		20,0		130,62	10,51	
		35,0		302,86	69,68	
	3,0	5,0		370,27	6,26	
		20,0		127,03	4,55	
		35,0		366,32	6,211	
WPC2	0,5	5,0	6	328,20	10,26	
		20,0		177,05	28,60	
		35,0		285,05	33,03	
	1,0	5,0		351,83	12,80	
		20,0		138,29	0,54	
		35,0		118,61	3,42	
	3,0	5,0		151,78	5,03	
		20,0		138,06	28,79	
		35,0		324,15	13,04	

Tabela 2.16. Udarność WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki klasycznej w czasie trzech i sześciu miesięcy immersji w roztworze 35,0%.

Kompozyt	Prędkość	Czas [miesiąc]	U [kJ/m ²]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	3	180,75	13,05
	140,0		497,53	28,33
WPC2	70,0		419,69	14,28
	140,0		436,44	16,74
WPC1	70,0	6	387,51	2,95
	140,0		168,35	19,82
WPC2	70,0		322,75	96,13
	140,0		413,53	10,11

Tabela 2.17. Udarność kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego

Kompozyt	Szerokość szczeliny	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	U [kJ/m ²]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	6	166,37	6,56
		35,0		179,31	6,42
	3,0	5,0		157,65	6,30
		35,0		123,89	6,16
WPC2	0,5	5,0		114,27	6,51
		35,0		134,86	8,50
	3,0	5,0		119,66	7,18
		35,0		148,19	10,47

Tabela 2.18. Udarność kompozytów WPC1 i WPC2 po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w laboratoryjnej wodzie morskiej naświetlanej sztucznym światłem UV

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	U [kJ/m ²]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	1,0	20,0	6	130,77	10,909
WPC2	0,5	5,0		126,80	7,584
		20,0		126,93	12,08
		35,0		108,88	4,89
	1,0	5,0		142,11	6,50
		20,0		140,84	13,65
		35,0		111,84	3,49
3,0	5,0	124,29		9,21	
	20,0	124,14		16,47	
	35,0	142,34		1,77	

Tabela 2.19. Swobodne napięcie powierzchniowe WPC1 i WPC2 po trzecim i szóstym miesiącu immersji próbek w wodzie destylowanej

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa	Czas [miesiąc]	SFE [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	3	31,65	2,74
		20,0		31,78	2,80
		35,0		38,33	3,37
	1,0	5,0		34,67	3,75
		20,0		44,53	3,42
		35,0		36,33	5,56
	3,0	5,0		40,18	3,88
		20,0		36,00	4,21

cd. tabeli 2.19.

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa	Czas [miesiąc]	<i>SFE</i> [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe	
WPC1	3,0	35,0	3	32,8	3,76	
WPC2	0,5	5,0		34,07	3,68	
		20,0		41,33	4,32	
		35,0		42,36	3,71	
	1,0	5,0		36,93	4,97	
		20,0		33,5	3,62	
		35,0		37,1	6,72	
	3,0	5,0		37,99	3,75	
		20,0		42,58	4,43	
		35,0		36,89	3,94	
WPC1	0,5	5,0		6	29,17	2,36
		20,0			31,76	3,03
		35,0	36,36		3,7	
	1,0	5,0	32,54		4,29	
		20,0	40,11		3,69	
		35,0	34,59		4,77	
	3,0	5,0	40,87		5,22	
		20,0	33,46		3,70	
		35,0	36,92		2,68	
WPC2	0,5	5,0	33,3		3,00	
		20,0	28,82		3,70	
		35,0	42,12		3,41	
	1,0	5,0	39,87		6,44	
		20,0	37,74		4,57	
		35,0	36,77		4,36	
	3,0	5,0	36,25		3,59	
		20,0	45,82		5,50	
		35,0	36,40		3,13	

Tabela 2.20. Swobodne napięcie powierzchniowe WPC1 i WPC2 po trzecim i szóstym miesiącu immersji próbek w roztworze 7‰

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>SFE</i> [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	3	31,25	2,43
		20,0		32,61	3,16
		35,0		30,21	2,74
	1,0	5,0		31,87	4,27
		20,0		32,54	3,15

cd. tabeli 2.20.

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>SFE</i> [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe		
WPC1	1,0	35,0	3	33,36	2,6		
		5,0		35,26	3,5		
	3,0	20,0		31,68	2,92		
		35,0		32,27	4,37		
WPC2	0,5	5,0		34,92	4,08		
		20,0		34,78	2,32		
		35,0		34,03	6,51		
	1,0	5,0		33,36	3,27		
		20,0		32,79	2,88		
		35,0		39,46	4,6		
	3,0	5,0		31,15	2,96		
		20,0		34,61	3,4		
		35,0	29,43	4,42			
	WPC1	0,5	5,0	6	29,86	3,65	
			20,0		34,58	4,17	
			35,0		32,57	4,08	
1,0		5,0	32,26		2,97		
		20,0	32,86		4,78		
		35,0	32,94		3,36		
3,0		5,0	35,81		4,04		
		20,0	31,4		6,06		
		35,0	34,11		5,59		
WPC2		0,5	5,0		6	35,1	4,64
			20,0			33,59	2,71
			35,0			32,51	4,89
	1,0	5,0	32,85	3,22			
		20,0	33,44	3,74			
		35,0	34,27	4,78			
	3,0	5,0	29,6	4,14			
		20,0	32,46	5,07			
		35,0	33,24	4,24			

Tabela 2.21. Swobodne napięcie powierzchniowe WPC1 i WPC2 po trzech i sześciu miesiącach umieszczenia próbek w roztworze o zasoleniu 35‰

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>SFE</i> [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	3	31,39	3,39
		20,0		31,79	5,47
		35,0		32,68	5,63
	1,0	5,0		31,04	3,63
		20,0		31,16	3,92
		35,0		31,4	3,06
	3,0	5,0		31,64	3,74
		20,0		31,33	2,82
		35,0		34,03	5,79
WPC2	0,5	5,0	3	32,32	6,46
		20,0		31,73	4,53
		35,0		38,78	4,69
	1,0	5,0		32,03	3,56
		20,0		32,36	5,2
		35,0		41,67	6,36
	3,0	5,0		34,18	4,28
		20,0		34,16	4,24
		35,0		32,88	4,93
WPC1	0,5	5,0	6	28,12	1,98
		20,0		29,58	2,75
		35,0		27,37	2,68
	1,0	5,0		37,44	3,72
		20,0		27,34	2,45
		35,0		31,25	3,25
	3,0	5,0		28,74	2,48
		20,0		28,97	1,97
		35,0		30,45	3,14
WPC2	0,5	5,0	6	33,85	3,18
		20,0		29,31	4,17
		35,0		28,56	2,00
	1,0	5,0		37,57	3,65
		20,0		27,97	2,05
		35,0		28,94	3,28
	3,0	5,0		25,41	4,24
		20,0		25,73	1,68
		35,0		29,68	5,67

Tabela 2.22. Swobodne napięcie powierzchniowe kompozytów WPC1 i WPC2 po trzech i sześciu miesiącach immersji próbek w wodzie destylowanej

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>SFE</i> [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	3	36,18	3,27
	140,0		35,9	3,58
WPC2	70,0		34,88	3,30
	140,0		36,81	4,20
WPC1	70,0	6	36,66	4,75
	140,0		35,33	3,69
WPC2	70,0		35,66	2,77
	140,0		38,72	3,85

Tabela 2.23. Swobodne napięcie powierzchniowe kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu klasycznej wyciarki dla dwóch wartości prędkości obrotowej po trzech i sześciu miesiącach umieszczenia próbek w roztworze 7,0‰

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>SFE</i> [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	3	37,08	3,48
	140,0		32,21	6,34
WPC2	70,0		34,28	2,82
	140,0		35,61	4,51
WPC1	70,0	6	34,27	2,84
	140,0		35,42	2,54
WPC2	70,0		30,63	3,00
	140,0		36,61	3,41

Tabela 2.24. Swobodne napięcie powierzchniowe kompozytów WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu klasycznej wyciarki dla dwóch wartości prędkości obrotowej po trzech i sześciu miesiącach umieszczenia próbek w roztworze 35,0‰

Kompozyt	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>SFE</i> [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	70,0	3	28,36	5,2
	140,0		33,59	4,42
WPC2	70,0		28,98	3,98
	140,0		31,66	4,74
WPC1	70,0	6	25,62	2,72
	140,0		30,49	3,28
WPC2	70,0		28,4	3,15
	140,0		32,41	3,52

Tabela 2.25. Swobodne napięcie powierzchniowe WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy różnych parametrach wylączarki ślimakowo-tarczowej po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w warunkach północno-zachodniej części Morza Bałtyckiego (strona próbek naświetlana naturalnym światłem słonecznym)

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>SFE</i> [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	0,5	5,0	6	41,59	3,28
		35,0		41,36	2,97
	3,0	5,0		37,15	4,72
		35,0		43,07	2,31
WPC2	0,5	5,0		42,22	3,02
		35,0		42,07	4
	3,0	5,0		39,32	3,79
		35,0		38,15	5,22

Tabela 2.26. Swobodne napięcie powierzchniowe WPC1 i WPC2 wytłoczonych przy użyciu wylączarki ślimakowo-tarczowej po sześciu miesiącach umieszczenia próbek w laboratoryjnej wodzie morskiej naświetlanej sztucznym światłem UV

Kompozyt	Szerokość szczeliny [mm]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Czas [miesiąc]	<i>SFE</i> [mN/m]	Średnie odchylenie standardowe
WPC1	1,0	20,0	6	34,05	3,85
WPC2	0,5	5,0		35,22	3,14
		20,0		38,66	5,10
		35,0		34,36	5,05
		5,0		31,9	3,8
	1,0	20,0		32,22	2,64
		35,0		33,67	5,23
		5,0		29,49	3,00
	3,0	20,0		32,83	4,79
35,0		32,28		3,99	