

AKADEMIA MORSKA w SZCZECINIE



**WYDZIAŁ
MECHANICZNY**

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Mieczysław Scheibe

**ANALIZA ZASTOSOWANIA
POLIMEROWYCH KOMPOZYTÓW
WZMACNIANYCH WŁÓKNAMI
NATURALNYMI DO BUDOWY
WYBRANYCH JEDNOSTEK
PŁYWAJĄCYCH**

Promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Grabian
Promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Bryll

SZCZECIN 2022

Podziękowania

W pierwszej kolejności najserdeczniejsze wyrazy wdzięczności i podziękowania składam na ręce mojego Promotora w przewodzie doktorskim, **Pana Prof. zw. dr hab. inż. Janusza Grabiana** z Wydziału Mechanicznego Akademii Morskiej w Szczecinie za Jego życzliwą, przyjazną i nieocenioną pomoc, wszelkie rady i cenne sugestie oraz troskę o zachowanie poprawnej formy mojej Rozprawy doktorskiej.

Wyrazy wdzięczności i podziękowania składam również na ręce mojego Promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim, **Pani dr inż. Katarzynie Bryll** za serdeczną atmosferę oraz Jej cenne wskazówki i okazaną pomoc w realizacji badań do niniejszej dysertacji.

Z wyrazami należnego szacunku dziękuję mojemu Mentorowi **Panu Prof. zw. dr hab. inż. Andrzejowi K. Błędzkiemu (dr h.c.)** za właściwie wyważoną surowość, ustawiczne motywowanie oraz wspieranie mnie w kontynuowaniu pasji pozyskiwania wiedzy z zakresu istotnych tematów poruszanych w tej dysertacji.

Najserdeczniejsze podziękowania składam na ręce Lidera Zespołu Technologów **Pana mgr inż. Andrzeja Skrzypka** i **Kierownictwu Firmy Technologie Tworzyw Sztucznych Sp. z o.o. w Łozienicy / k. Goleniowa** za okazaną pomoc umożliwiającą mi przygotowanie i wykonanie w warunkach przemysłowych płyt kontrolnych przeznaczonych do badań.

Jestem również ogromnie wdzięczny **mojej Rodzinie**, szczególnie bardzo dziękuję **mojej Małżonce, Iwonie Scheibe**, za cierpliwość oraz wyrozumiałość w czasie realizacji przewodu doktorskiego.

Dysertację dedykuję moim **Śp. Rodzicom, Franciszkowi i Joannie Scheibe**, którym zawdzięczam umiejętność konsekwentnego realizowania stawianych sobie wyzwań oraz osiągnięcia wyznaczonych celów.

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	6
ABSTRACT	8
WYKAZ STOSOWANYCH AKONIMÓW I OZNACZEŃ	10
WPROWADZENIE	13
1. PRODUKCJA KOMPOZYTOWYCH JEDNOSTEK PŁYWAJĄCYCH	16
1.1. Rys historyczny oraz stan obecny w Polsce i na świecie	16
1.2. Stosowane materiały i metody technologiczne wytwarzania kadłubów statków wodnych wykonywanych z FRP	19
1.3. Przepisy morskich towarzystw klasyfikacyjnych w UE dotyczące budowy jednostek pływających GFRP	24
2. RECYKLING JEDNOSTEK PŁYWAJĄCYCH WYKONANYCH Z FRP W ASPEKTCIE ZAGROŻENIA ŚRODOWISKOWEGO	26
2.1. Stan wiedzy w obszarze działań organizacyjno-prawnych na świecie w aspekcie zagrożenia środowiskowego	26
2.2. Ustawodawstwo UE i krajowe w zakresie recyklingu kompozytowych jednostek pływających	31
2.3. Metody utylizacji i / lub recyklingu jednostek pływających GFRP oraz elementów nadbudowy GFRP innych statków wodnych	37
2.3.1. Składowanie na wysypisku / kotwiczowisku	40
2.3.2. Recykling mechaniczny [materiałowy]	42
2.3.3. Recykling energetyczny [spalanie]	44
2.3.4. Współprzetwarzanie	45
2.3.5. Recykling chemiczny [surowcowy]	46
2.4. Koszty utylizacji jednostek pływających wykonanych z GFRP	49
2.5. Podsumowanie	50
3. ZASTOSOWANIE WŁÓKIEN NATURALNYCH ROŚLINNYCH (NPF) JAKO WZMOCNIENIA POLIMEROWEGO KOMPOZYTU KONSTRUKCYJNEGO	54
3.1. Włókna naturalne roślinne (NPF) - podział, regiony występowania i produkcja na świecie	54
3.2. Ceny włókien naturalnych roślinnych (NPF) na świecie	60
3.3. Ogólny przekrojowy przegląd prowadzonych na świecie i w Polsce badań włókien naturalnych roślinnych (NPF)	61
3.4. Metody modyfikacji naturalnych włókien roślinnych (NPF) oraz badania kompozytów polimerowych wzmocnionych tymi włóknami	66
3.5. Charakterystyka właściwości chemicznych, fizycznych, mechanicznych i użytkowych włókien naturalnych roślinnych (NPF)	69

4.	PREFERENCYJNY WYBÓR KONOPI WŁÓKNISTYCH DO ZASTOSOWANIA W PRZEMYSŁE STOCZNIOWYM	75
4.1.	Wybór konopi włóknistych do zastosowania w kompozytach polimerowych z włóknami naturalnymi (NFPC) w budowie wybranych jednostek pływających	75
5.	CEL PRACY	80
5.1.	Cel, zakres i teza naukowa pracy	80
5.2.	Schemat blokowy realizowanych zadań i badań	81
5.3.	Warunki realizacji zadań badawczych	83
5.4.	Zakres i plan zadań badawczych	84
5.5.	Oznaczenia badanych serii próbek kompozytów	85
6.	METODOLOGIA PRZEPROWADZENIA EKSPERYMENTU W PRACY BADAWCZEJ	86
6.1.	Dobór materiałów podstawowych do wytworzenia płyt kontrolnych laminatu poszycia kadłuba z kompozytu GFRP (S1) oraz HFRP (K1÷K6 i Km1÷Km6)	86
6.2.	Modyfikacja chemiczna formatek tkanin 100% konopnych	88
6.3.	Wytworzenie płyt kontrolnych z kompozytu GFRP (S1) oraz HFR (K1÷K6 i Km1÷Km6) i wykonanie próbek do badań	91
6.3.1.	Przygotowanie płyt podstawowych i formatek z GF oraz HF do wytworzenia płyt kontrolnych	92
6.3.2.	Wytworzenie płyt kontrolnych z GFRP oraz HFRP	93
6.3.3.	Wykonanie próbek do badań	94
6.3.4.	Oznaczenie przyjętych do badań właściwości fizycznych mechanicznych i środowiskowych serii próbek kompozytowych GFRP oraz HFRP	95
6.4.	Sprawdzenie procentowego masowego i objętościowego udziału wzmocnienia i matrycy w GFRP oraz w HFRP	97
6.5.	Badania fizyczne próbek GFRP oraz HFRP	98
6.5.1.	Badanie gęstości (masy właściwej) materiałów metodą hydrostatyczną	98
6.5.2.	Badanie nasiąkliwości (absorpcji wody) materiałów metodą wagową	100
6.5.3.	Badanie reakcji próbek GFRP oraz HFRP na ogień i badanie środowiskowe w zakresie utylizacji kompozytów metodą recyklingu energetycznego	103
6.6.	Badania mechaniczne (wytrzymałościowe) próbki bazowej GFRP oraz wybranych próbek HFRP	106
6.6.1.	Badanie twardości materiałów metodą durometrową wg Shore'a	106
6.6.2.	Badanie wytrzymałości materiałów na rozciąganie	108
6.6.3.	Badanie wytrzymałości materiałów na zginanie statyczne	111
6.6.4.	Badanie udarowości materiałów metodą wg Charpy'ego	112
6.7.	Badania fraktograficzne morfologii próbki bazowej GFRP oraz wybranych próbek HFRP	116
6.7.1.	Badanie makroskopowe	116
6.7.2.	Badanie optycznym mikroskopem stereoskopowym	117
6.7.3.	Badanie SEM (skaningowa mikroskopia elektronowa)	118

7.	ANALIZA PORÓWNAWCZA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH, MECHANICZNYCH I ŚRODOWISKOWYCH BADANYCH MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH	120
7.1.	Właściwości fizyczne konstrukcyjnych kompozytów HFRP vs. GFRP	121
7.1.1.	Gęstość (masa właściwa) kompozytów HFRP vs. GFRP	121
7.1.2.	Nasiąkliwość (absorbpcja wody) kompozytów HFRP vs. GFRP	122
7.1.3.	Reakcja na ogień kompozytu HFRP vs. GFRP oraz zdolność ich utylizacji metodą recyklingu energetycznego	125
7.2.	Właściwości mechaniczne konstrukcyjnych kompozytów HFRP vs. GFRP	132
7.2.1.	Twardość wg Shore'a kompozytów HFRP vs. GFRP	132
7.2.2.	Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów HFRP vs. GFRP	134
7.2.3.	Wytrzymałość na zginanie statyczne kompozytów HFRP vs. GFRP	137
7.2.4.	Udarność wg Charpy'ego kompozytów HFRP vs. GFRP	140
7.3.	Właściwości morfologiczne konstrukcyjnych kompozytów HFRP vs. GFRP	148
7.4.	Wyznaczenie ogólnego konstrukcyjnego współczynnika korelacji W_K dla HFRP vs. GFRP	159
8.	WNIOSKI KOŃCOWE	161
8.1.	Wnioski poznawcze wynikające z przeprowadzonych badań	161
8.2.	Wnioski dotyczące tezy naukowej pracy	164
8.3.	Wnioski uylitarne	165
9.	KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ	167
	SPIS RYSUNKÓW	170
	SPIS TABEL	177
	BIBLIOGRAFIA	179
	WYKAZ ŹRÓDEŁ INTERNETOWYCH	195

STRESZCZENIE

Przedstawiona Rozprawa doktorska dotyczy analizy zastosowania polimerowych kompozytów wzmocnianych włóknami naturalnymi do budowy wybranych jednostek pływających. Praca została podzielona na Rozdziały, każdorazowo sekwencyjnie zawierające kompendium wiedzy z zakresu istotnych dla tej Pracy poruszanych tematów. W Rozdziale pierwszym przedstawiono skrótowy rys historyczny oraz obecny stan produkcji kompozytowych jednostek pływających w Polsce i na świecie. W uzupełnieniu tej Części zawarto opis aktualnie stosowanych materiałów i metod wytwarzania tych jednostek kompozytowych w świetle obowiązujących Przepisów Morskich Towarzystw Klasyfikacyjnych. W Rozdziale drugim przedstawiono zagadnienia utylizacji i / lub recyklingu jednostek pływających (kadłubów, pokładów oraz elementów ich nadbudowy), wykonanych z polimerowych kompozytów konstrukcyjnych w aspekcie zagrożenia środowiskowego oraz obowiązującego ustawodawstwa krajowego i Unii Europejskiej. Rozdział trzeci zawiera wiedzę literaturową z obszaru prowadzonych w świecie od końca lat 80-tych XX wieku doświadczalnych badań naukowych z zastosowaniem jako wzmocnienia kompozytów, niemodyfikowanych i modyfikowanych chemicznie włókien naturalnych roślinnych (NPF), w aspekcie przeprowadzonej analizy porównawczej składów chemicznych i właściwości morfologicznych wybranych włókien naturalnych roślinnych (NPF) oraz analizy porównawczej ich właściwości fizycznych i mechanicznych. W Rozdziale czwartym przedstawiono preferencyjny wybór konopi włóknistych jako wzmocnienia polimerowych kompozytów konstrukcyjnych, przewidzianych do alternatywnego, w miejsce dotychczas powszechnie stosowanych włókien szklanych i włókien węglowych, wykorzystywania w różnych gałęziach przemysłu, ze szczególnym uwzględnieniem do zastosowania w przemyśle stoczniowym. W Rozdziale piątym przedstawiono cel, zakres i tezę naukową pracy oraz warunki, zakres i plan realizowanych zadań i badań. W Rozdziale szóstym przedstawiono metodologię przeprowadzenia eksperymentu w pracy badawczej, zawierającą dobór materiałów podstawowych do wytworzenia płyt kontrolnych i wykonania próbek do badań oraz przeprowadzenie badań fizycznych, mechanicznych (wytrzymałościowych), a także fraktograficznych nowego materiału kompozytowego. Na bazie przeprowadzonych badań eksperymentalnych w podstawowym procesie badawczym, dotyczących zastosowania wzmocnienia w postaci tkaniny 100% konopi włóknistych (*Cannabis sativa L.*) oraz

uzyskanych wyników badań, poddano analizie porównawczej właściwości fizyczne, mechaniczne, morfologiczne i środowiskowe badanego materiału konstrukcyjnego. Uzyskane wyniki badań umożliwiły wyznaczenie i przedstawienie ogólnego konstrukcyjnego współczynnika korelacji, który umożliwia alternatywne zastąpienie wzmocnienia ze szkła typu E wzmocnieniem ze 100% konopi włóknistych. Rozprawę doktorską zakończono przedstawieniem wniosków końcowych oraz kierunki dalszych badań jako badań aplikacyjnych w obszarze „zielonych” i hybrydowych polimerowych kompozytów konstrukcyjnych wzmocnionych tkaninami konopnymi o różnej gramaturze, które umożliwią ich zastosowanie w szeroko rozumianym przemyśle materiałów konstrukcyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem sektora okrętowego i skutniczego przemysłu stocznioowego.

Słowa kluczowe: polimerowe kompozyty konstrukcyjne **HFRP/HRP/HFK**, włókna naturalne roślinne (NPF), konopie włókniste (*Cannabis sativa L.*), włókna konopne (HF), badania fizyczne - mechaniczne - środowiskowe NPFC, utylizacja NPFC, recykling NPFC.

ABSTRACT

The presented doctoral dissertation concerns the analysis of the use of polymer composites reinforced with natural fibers for the construction of selected vessels. The work has been divided into Chapters, each time sequentially containing a compendium of knowledge on the topics relevant to this Work. The first chapter presents a brief historical overview and the current state of production of composite watercraft in Poland and in the world. In addition to this Part, there is a description of the currently used materials and methods of manufacturing these composite units in the light of the applicable Rules of Maritime Classification Societies. The second chapter presents the issues of disposal and / or recycling of vessels (hulls, decks and their superstructures) made of polymer structural composites in terms of environmental risk and the applicable national and European Union legislation. The third chapter contains literature knowledge in the field of experimental research conducted in the world since the end of the 1980s with the use of unmodified and chemically modified natural plant fibers (NPF) as a reinforcement, in the aspect of a comparative analysis of chemical compositions and morphological properties of selected natural fibers plants (NPF) and a comparative analysis of their physical and mechanical properties. Chapter four presents the preferential choice of fiber hemp as a reinforcement of polymeric structural composites intended for an alternative, in place of the previously commonly used glass and carbon fibers, used in various industries, with particular emphasis on the use in the shipbuilding industry. Chapter five presents the aim, scope and scientific thesis of the work as well as the conditions, scope and plan of the tasks and research carried out. The sixth chapter presents the methodology of conducting the experiment in the research work, including the selection of basic materials for production of control panels and preparation of test samples as well as physical, mechanical (strength) and fractographic tests of the new composite material. On the basis of the experimental studies carried out in the basic research process, concerning the use of reinforcement in the form of 100% fibrous hemp (*Cannabis sativa L.*) fabric and the obtained test results, the physical, mechanical, morphological and environmental properties of the tested construction material were subjected to comparative analysis. The obtained test results made it possible to determine and to provide an overall design correlation coefficient that allows for an alternative replacement of the E-glass reinforcement with a 100% hemp fiber reinforcement. The doctoral dissertation ends with the presentation of the final conclusions

and the directions of further research as applied research in the area of "green" and hybrid polymer structural composites reinforced with hemp fabrics of various grammages, which will enable their use in the broadly understood construction materials industry, with particular emphasis on the ship- and boat-building industry.

Keywords: HFRP / HRP / HFK structural polymer composites, natural plant fibers (NPF), industrial hemp (*Cannabis sativa L.*), hemp fibers (HF), research of physical - mechanical - environmental NPFC, NPFC utilization, NPFC recycling

WYKAZ STOSOWANYCH AKRONIMÓW I OZNACZEŃ

BV	- Bureau Veritas (francuskie towarzystwo klasyfikacyjne)
CFRP	- stosowany w okrętownictwie i szkutnictwie kompozyt polimerowy wzmocniony włóknami węglowymi [(ang. <i>Carbon Fibre Reinforced Polymer</i>) / CRP (ang. <i>Carbon Reinforced Plastic</i>) / CFK (niem. <i>Carbonfaserverstärkter Kunststoff</i>)]
CRTM	- klasyczne formowanie metodą transferu żywicy (ang. <i>Clasic Resin Transfer Moulding</i>)
DCPD	- (DiCykloPentaDien) surowiec zastosowany do syntezy żywicy UPR (NŻP) w celu zmniejszenia jej inhibicji tlenowej, zwiększenia twardości i udamności
DNV	- Det Norske Veritas (norweskie towarzystwo klasyfikacyjne)
E	- Moduł Younga (moduł sprężystości podłużnej)
EOL	- wycofanie produktu technicznego z eksploatacji / zakończenie cyklu życia wyrobu (ang. <i>End of Life</i>)
ER	- żywice epoksydowe (ŻE) (ang. <i>Epoxy Resins</i>)
FEM	- metoda elementów skończonych (MES) (ang. <i>Finite Element Method</i>)
FG	- gramatura tkaniny (ang. <i>Fabric Grammage</i>)
FMF	- masowy udział wzmocnienia (ang. <i>Fiber Mass Fraction</i>)
FRP	- materiał kompozytowy wykonany z polimerowej matrycy wzmocnionej włóknami ciągłymi (ang. <i>Fiber Reinforced Polymer</i>)
FVF	- objętościowy udział wzmocnienia (ang. <i>Fiber Volume Fraction</i>)
GFRP	- stosowany w okrętownictwie i szkutnictwie kompozyt polimerowy wzmocniony włóknami szklanymi [(ang. <i>Glass Fibre Reinforced Polymer</i>) / GRP (ang. <i>Glassfiber Reinforced Plastics</i>) / GFK (niem. <i>Glasfaserverstärkter Kunststoff</i>)]
GPML	- globalne partnerstwo w zakresie odpadów morskich (ang. <i>Global Partnership on Marine Litter</i>)

HFRP	- proponowany przez autora Rozprawy doktorskiej do zastosowania w okrętownictwie i szkutnictwie kompozyt polimerowy wzmocniony włóknami konopi włóknistych [ang. <i>Hemp Fibers Reinforced Polymer</i>] / HRP (ang. <i>Hemp Reinforced Plastic</i>) / HFK (niem. <i>Hanffaserverstärkter Kunststoff</i>)
HLU	- metoda laminowania ręcznego/kontaktowego (ang. <i>Hand Lay-Up / CM - Contact Moulding</i>)
LBP	- długość płyty podstawowej (ang. <i>Length of the Base Plate</i>)
LCP	- długość płyty kontrolnej (ang. <i>Length of the Control Plate</i>)
LCA	- ocena cyklu życia (ang. <i>Life-Cycle Assessment</i>)
LI	- Lloyds Register (brytyjskie towarzystwo klasyfikacyjne)
LRTM	- metoda wtlaczania żywicy lekkiej do formy (ang. <i>Light Resin Transfer Moulding</i>)
MM	- produkcja form (ang. <i>Moldmaking</i>)
MMF	- masowy udział matrycy (ang. <i>Matrix Mass Fraction</i>)
MVF	- objętościowy udział matrycy (ang. <i>Matrix Volume Fraction</i>)
NORDEN	- Nordycka Rada Ministrów (do której należą: Szwecja, Dania, Norwegia, Islandia, Finlandia, Grenlandia, Wyspy Alandzkie i Wyspy Owcze)
NFPC	- kompozyty polimerowe z włóknami naturalnymi (ang. <i>Natural Fibers Polymer Composites</i>)
PCW	- Poli (Chlorek Winyłu) / (PVC - ang. <i>Polyvinyl chloride</i>)
PP	- kompozyt polipropylenowy (PPC - ang. <i>Polypropylene Composite</i>)
PR	- żywice poliestrowe (ŻP) (ang. <i>Polyester Resins</i>)
PRS	- Polski Rejestr Statków (polskie towarzystwo klasyfikacyjne)
R _g	- wytrzymałość na zginanie statyczne
R _m	- wytrzymałość na rozciąganie
RTM	- metoda wtlaczania żywicy do formy (ang. <i>Resin Transfer Moulding</i>)

SEM	- skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SL	- metoda laminowania natryskowego (tj. zmodyfikowana metoda HLU/CM) (ang. <i>Spray Lamination</i>)
Statek wodny	- jednostka pływająca, w szerokim znaczeniu określająca wszystkie rodzaje urządzeń pływających, poruszająca się samodzielnie, mogąca używać własnego napędu względnie być jednostką beznapędową, wykorzystywana jako środek transportu wodnego
T _{BP}	- grubość płyty podstawowej (ang. <i>Thickness of the Base Plate</i>)
T _{CP}	- grubość płyty kontrolnej (ang. <i>Thickness of the Control Plate</i>)
TRL	- poziom gotowości technologii / projektowanie procesów technologicznych (ang. <i>Technology Readiness Level</i>)
°Sh D	- twardość w skali Shore'a (pomiar twardości twardościomierzem typu D)
U	- udarność (Charpy'ego)
UPR	- nienasycone żywice poliestrowe (NŻP) (ang. <i>Unsaturated Polyester Resins</i>)
VARTM	- metoda próżniowego wtłaczania żywicy do formy (ang. <i>Vacuum-Assisted Resin Transfer Moulding</i>)
VB	- metoda laminowania ręcznego z zastosowaniem elastycznego worka próżniowego (ang. <i>Vacuum Bagging</i>)
V _{CP1}	- objętość wzmocnienia z tkaniny szklanej (ang. <i>Volume of the Glass Fabric Reinforcement</i>)
V _{CP2÷13}	- objętości wzmocnienia z tkaniny 100% konopnej (ang. <i>Volume 100% of Hemp Fabric Reinforcement</i>)
VI	- formowanie metodą infuzyjną/worka próżniowego (IVB - ang. <i>Vacuum Infusion / ang. Infusion Vacuum Bagging</i>)
VM	- wizualna metoda kontroli jakości wykonania produktu technicznego (ang. <i>Visual Method</i>)
W _{BP}	- szerokość płyty podstawowej (ang. <i>Width of the Base Plate</i>)
W _{CP}	- szerokość płyty kontrolnej (ang. <i>Width of the Control Plate</i>)

WPROWADZENIE

Wymogi zrównoważonego rozwoju gospodarki wymuszają zastępowanie dotychczas stosowanych materiałów do produkcji wyrobów technicznych nie tylko lżejszymi oraz bardziej wytrzymałymi materiałami i konstrukcjami, ale również spełniających coraz bardziej rygorystyczne wymogi ochrony środowiska. Przyjęta w Strasburgu 16 stycznia 2018 roku ogólnoeuropejska strategia w dziedzinie tworzyw sztucznych, wspierająca i zapewniająca ochronę środowiska, nakierowana na rzecz ochrony naszej planety, obrony obywateli Europy i wzmocnienia pozycji przemysłu europejskiego, odnosi się do wsparcia wzrostu i innowacji w projektowaniu, wytwarzaniu i stosowaniu produktów oraz ich recyklingu w UE. W świetle obowiązujących konwencji i międzynarodowych przepisów o ochronie środowiska naturalnego, spełnienie aktualnych wymogów środowiskowych w zakresie bezpiecznego recyklingu i / lub utylizacji wycofywanych z eksploatacji konstrukcji po zakończeniu ich cyklu życia (EOL), wiąże się w znacznym stopniu z wyeliminowaniem stosowanego od wielu lat wzmocnienia kompozytów wykonanego w postaci tkanin i mat ze szkła, głównie typu E. W ciągu minionych kilkudziesięciu lat technologiczny rozwój materiałów polimerowych, a tym samym polimerowych kompozytów konstrukcyjnych, objął swoim zasięgiem niemalże wszystkie gałęzie gospodarki, począwszy od przemysłu chemicznego w obszarze przedmiotów powszechnego użytku poprzez przemysł motoryzacyjny (głównie samochodowy), maszynowy, materiałów budowlanych, elektroniczny, przemysł lotniczy, zbrojeniowy, śladowo przemysł stoczniowy, aż do przemysłu kosmicznego włącznie. We wszystkich tych przemysłach, na przełomie lat 80./90. XX wieku zaczęto na świecie produkować wyroby z polimerów z udziałem włókien naturalnych roślinnych (NPF), podlegających bezpiecznej utylizacji bądź recyklingowi. Te polimery uzyskiwane są z powszechnie dostępnych surowców roślinnych występujących w różnych regionach świata. Wszechstronne badania prowadzone pod kątem możliwości zastosowania NPF jako alternatywnego, zamiast szkła, wzmocnienia polimerowych kompozytów konstrukcyjnych doprowadziły do potwierdzenia przyjętych założeń. W tych latach, w USA i w Europie, głównie w Niemczech z powodzeniem zastosowano w komponentach przemysłu samochodowego biomateriały w postaci NPF, np.: juty, lnu, konopi włóknistych czy bawełny. Po osiągnięciu przez produkty techniczne statusu EOL (przykładowo: śmigieł pędników wież wiatrowych, karoserii pojazdów samochodowych oraz obudów

i wyposażenia wnętrza kołowych pojazdów szynowych) oczekuje się od materiałów, z których zostały one wykonane, znacznej podatności na utylizację metodą recyklingu energetycznego.

Wdrożona w latach 2013-2020 realizacja programu ramowego UE, zwanego H2020, uniwersalnego zastosowania projektowania procesów technologicznych (TRL) oraz wszczęcia wytwarzania produktów w aspekcie ekologicznym i dokonywania recyklingu istniejących produktów w aspekcie ochrony środowiska naturalnego, jak również przyjęcie i zatwierdzenie w grudniu 2015 roku przez Komisję Europejską pakietu dotyczącego gospodarki o obiegu zamkniętym, promującego innowacyjne rozwiązania do zapewnienia odpowiedniego poziomu ochrony środowiska, jednoznacznie wskazały na konieczność jak najszybszego rozwiązania światowego problemu utylizacji i / lub recyklingu rekreacyjnych jednostek pływających FRP wycofanych z eksploatacji. W chwili obecnej ich liczba sięga już około 3 milionów sztuk, a każdego roku będzie ich przybywać na poziomie około 250 tys. sztuk. Głównie jachty i łodzie motorowe, stanowiące tzw. „dobra luksusowe”, od blisko 50 lat są produkowane z kompozytowego materiału konstrukcyjnego GFRP (ok. 98%), rzadziej z CFRP (około 2%) (rys. 1).



Rys. 1. Jednostki pływające wykonane z kompozytu polimerowego wzmocnianego GF lub CF (opracowanie własne, 2019, w powiązaniu z {1})

Obecnie duża dostępność rynkowa cenowo różnorodnych podstawowych komponentów wykorzystywanych do wytwarzania żądanych kompozytów konstrukcyjnych, w oparciu o nowatorskie podejście naukowo-techniczne i proceduralne podejście technologiczne do procesu wytwarzania coraz bardziej skomplikowanych wyrobów, powoduje ich nieustanny rozwój jakościowy. Wprowadzenie do zastosowania, obok lub w miejsce tkanin ze szkła typu E, powszechnie występujących w różnych obszarach świata NPF: abaki / manili (włókien konopi manilskich) (**ABF**), bagassy (włókien trzciny cukrowej) (**BGF**), włókien bambusa (**BMF**), włókien bawełny (**COF**), coiru (włókien kokosowych) (**CCF**), włókien juty (**JF**), kenafu (włókien ketmii konopiowatej) (**KF**), włókien konopi włóknistych (**HF**), włókien lnu (**FF**), ramii (włókien pokrzywy chińskiej) (**RF**) i sizalu (włókien agawy sizalowej) (**SIF**), głównie w postaci jednolicie ukierunkowanych wiązek włókien lub tkanin, jako alternatywnego komponentu wzmocnienia polimerowego kompozytu konstrukcyjnego, wpisuje się w program realizacji zalecanych i wymaganych przez Unię Europejską działań proekologicznych.

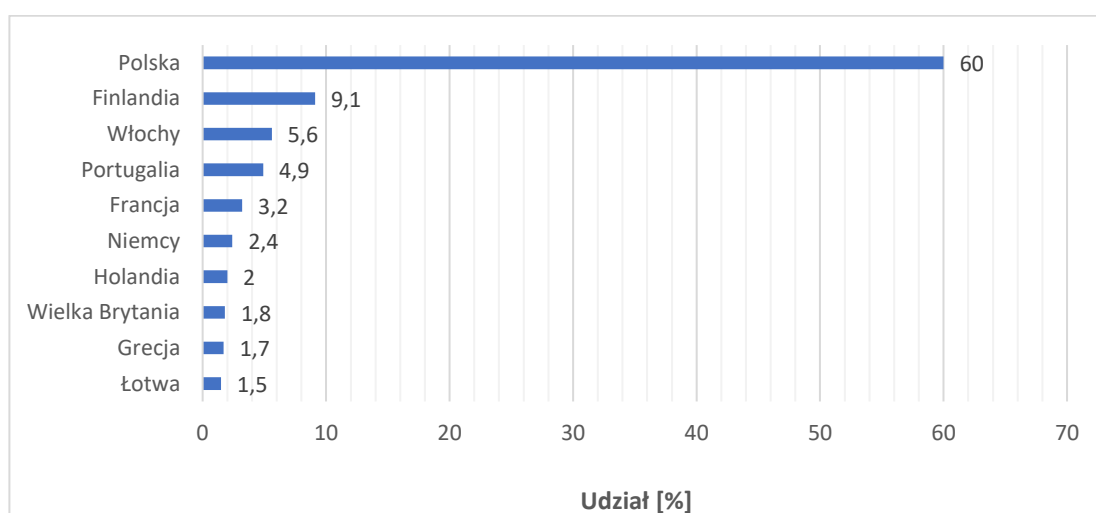
Z tego względu, mając na uwadze bezwzględną konieczność ochrony środowiska naturalnego naszej planety, bardzo ważnym i wciąż aktualnym jest zagadnienie podjęte w Rozprawie doktorskiej, dotyczące zaproponowanej koncepcji wprowadzenia do budowy kadłuba oraz wybranych elementów wyposażenia wybranych jednostek pływających, zdolnego do utylizacji metodą recyklingu energetycznego, polimerowego kompozytu konstrukcyjnego wzmocnionego NPF, w miejsce obecnie powszechnie stosowanego GF.

1. PRODUKCJA KOMPOZYTOWYCH JEDNOSTEK PŁYWAJĄCYCH

1.1. Rys historyczny oraz stan obecny w Polsce i na świecie

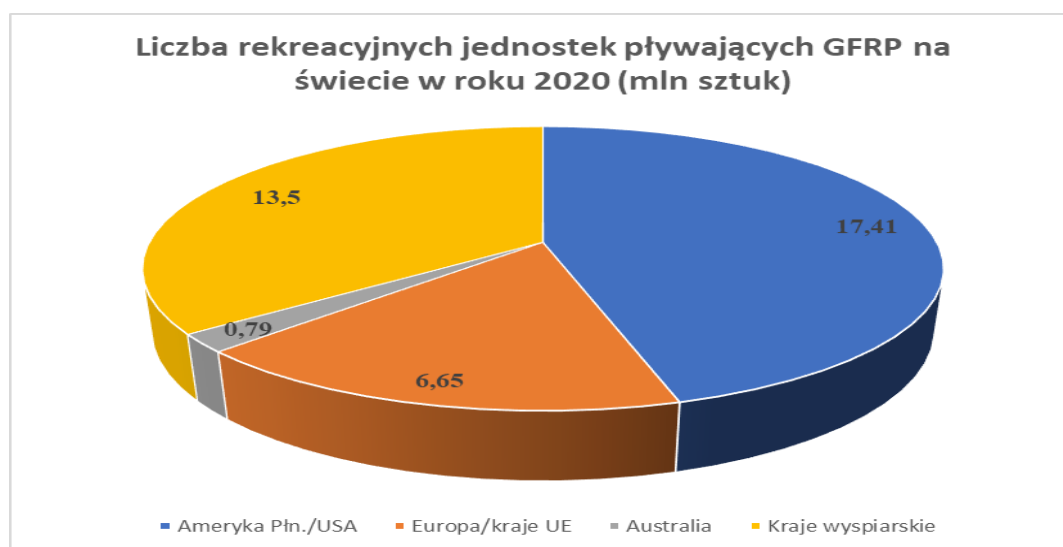
W 1935 roku, w wyniku partnerskiego połączenia dwóch głównych amerykańskich hut szkła: Owens-Illinois i Corning Glass Works, powstała firma Owens-Corning Fiberglass Company, która po raz pierwszy wytworzyła włókna szklane w postaci krótkich włókien znajdujących szerokie zastosowanie w konstrukcjach budowlanych, jako wzmocnienie zapraw i betonów. W lutym 1938 roku, Owens-Corning Fiberglass Company stała się oddzielną firmą z siedzibą w Toledo w stanie Ohio, gdzie z powodzeniem podjęto próby i opracowano technologię, a następnie wytworzono długie włókna szklane {2, 3}. W tym samym czasie w 1937 roku, w IG Farben uruchomiono pierwszą komercyjną produkcję polistyrenu w Niemczech zapoczątkowując wytwarzanie żywic chemoutwardzalnych. Równolegle, podobne prace prowadzone były w USA i w Wielkiej Brytanii {4}. W okresie II. Wojny Światowej, począwszy od 1940 roku, materiały te zaczęto eksperymentalnie stosować w konstrukcjach samolotów bojowych, a pod koniec lat 40. XX wieku wyprodukowano i zademonstrowano pierwszą łódkę wykonaną z laminatu wzmocnionego włóknem szklanym. Znaczny rozwój technologii wytwarzania materiałów w postaci kompozytów polimerowych, powszechnie zwanych laminatami, nastąpił dopiero w połowie lat 50. XX wieku, ponieważ wtedy zaczęto produkować tanie żywice poliestrowe [1]. Początek lat 60. XX wieku, to kontynuacja rozwoju technologii pozyskiwania różnych typów włókien szklanych, takich jak: E, S, A i C, z których typ E do chwili obecnej znajduje powszechne zastosowanie w postaci tkanin szklanych i mat jako wzmocnienie kompozytu GFRP w sektorze budowy jednostek pływających, zwanych ogólnie statkami wodnymi. Kompozyty CFRP znajdujące zastosowanie w budowie szybkich wyczynowych jednostek pływających (np.: jachtów regatowych, ślizgaczy), posiadają wzmocnienie w postaci tkanin otrzymywanych z włókien węglowych. Proste, skuteczne i nie wymagające specjalistycznego sprzętu, wytwarzanie GFRP metodą laminowania ręcznego (HLU) z zastosowaniem żywic chemoutwardzalnych zostało niemal natychmiast zastosowane w sektorze rekreacyjnych jednostek pływających (budowa kadłubów jachtów, łodzi motorowych itp.) [1]. W Polsce, budowę statków wodnych GFRP w postaci łodzi ratunkowych dla floty handlowej (Stocznia „Ustka” w Ustce) oraz różnego rodzaju łodzi do żeglugi śródlądowej, rozpoczęto w pierwszej połowie lat 60. XX wieku, natomiast pierwszym rekreacyjnym polskim statkiem wodnym GFRP był morski jacht

TOPAZ (1961) wyprodukowany w Stoczni Oksywie w Gdyni [1, 2]. W Polsce począwszy od wczesnych lat 90. XX wieku do chwili obecnej, na polskim rynku dóbr luksusowych działa około tysiąca firm związanych z sektorem budowy jednostek pływających (statków wodnych) wytwarzanych z kompozytu FRP (głównie GFRP, bardzo rzadko CFRP). Okres pierwszych 5. lat XXI wieku, zaznaczył się brakiem uporządkowanych i skoordynowanych w Polsce działań produkcyjnych w sektorze budowy jednostek pływających tzn. łodzi kompozytowych. W celu naprawy zaistniałej sytuacji w wyżej wymienionym obszarze gospodarki, w dniu 11 maja 2006 roku, w Warszawie założono Polską Izbę Przemysłu Jachtowego i Sportów Wodnych (P.I.P.J.i.S.W.) - POLSKIE JACHTY, która w świetle polskich i unijnych przepisów formalnie została inicjatorem zrównoważonego rozwoju i koordynatorem polskiego przemysłu jachtowego w Polsce. W dniu 01 stycznia 2019 roku, P.I.P.J.i.S.W. przyjęła wyższą formę organizacyjną, jaką obecnie jest Izba Gospodarcza pn. POLBOAT. Począwszy od połowy drugiej dekady XXI wieku polski przemysł jachtowy wykazuje stały szybki wzrost produkcji i eksportu rekreacyjnych jednostek pływających i jest obecnie europejskim liderem w najbardziej popularnym segmencie łodzi GFRP, tj. jachtów motorowych o długości 6-9 metrów, zajmując II. miejsce na świecie po USA [1], {5}. Wg danych EUROSTAT (Urzędu Statystycznego Unii Europejskiej) zawartych w raporcie PIE (Polskiego Instytutu Ekonomicznego), polski eksport statków wodnych FRP (głównie jachtów i łodzi motorowych) stanowił w 2019 roku 60% ogólnej wartości eksportu jachtów w UE, a w okresie lat 2014-2018 wzrósł z kwoty 184,8 mln EUR do kwoty 395,8 mln EUR (rys. 2) [1], {5}.



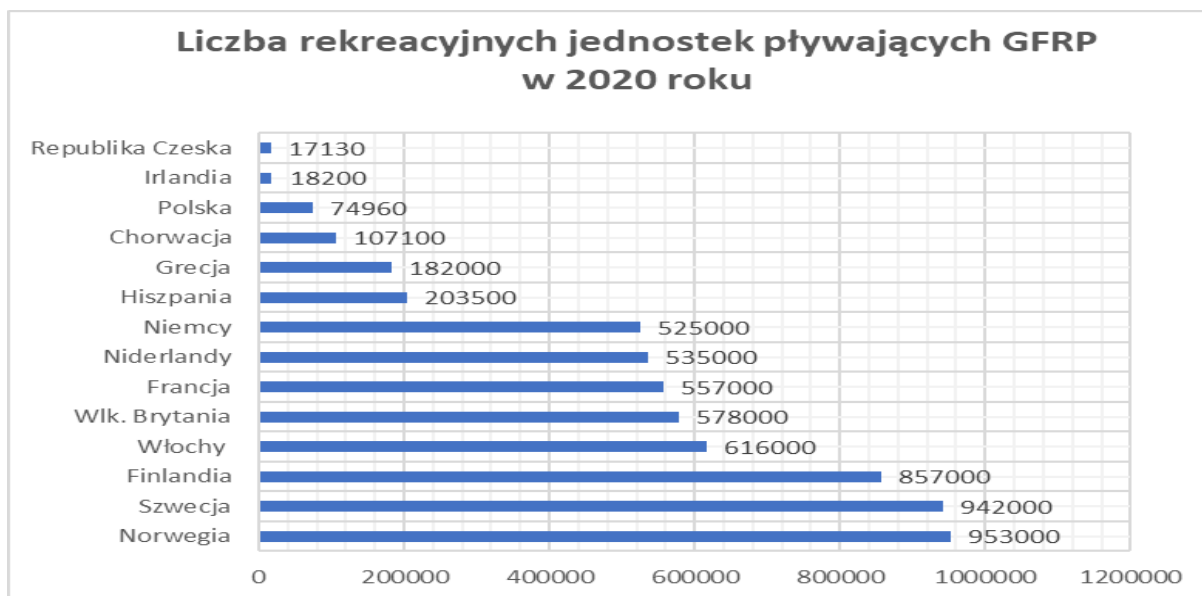
Rys. 2. Najwięksi eksporterzy jachtów w Unii Europejskiej w 2019 r. (udział w %) CN 890399; źródło: obliczenia własne PIE na podstawie danych EUROSTAT) {5}.

Obecnie na liście polskich producentów jednostek pływających GFRP, oprócz 5-ciu dużych stoczni jachtowych: DELPHIA YACHTS (Olecko), OSTRÓDA YACHT (Ostróda), TTS Sp. z o.o. (Łozienica k. Goleniowa), GALEON (Straszyn k. Gdańska), SUNREEF YACHTS (Gdańsk), na polskim rynku występuje jeszcze około 30 średnich i 30 małych stoczni jachtowych. Branża jachtowa w Polsce jest jedną z największych w Europie i zatrudnia ponad 40 tysięcy pracowników. Jej wartość wycenia się na około 349 mln EUR. Ogółem w Polsce, każdego roku wytwarza się około 22 tys. sztuk różnego rodzaju statków wodnych GFRP, które są eksportowane na cały świat [1], [6]. W oparciu o obserwowany od wielu lat, aż do końca 2016 roku, coroczny przyrost światowej produkcji statków wodnych GFRP na średnim poziomie ok. 5,5%, a od 2017 roku na średnim poziomie ok. 2,7%, oszacowano, że wg stanu na koniec 2020 roku ogólna liczba rekreacyjnych jednostek pływających GFRP na świecie wyniosła ok. 38,35 mln sztuk [bez Ameryki Płn. (Kanady), Ameryki Środkowej, Ameryki Płd., Afryki i Azji], w tym: w Stanach Zjednoczonych Ameryki Płn. (USA) - ok. 17,41 mln sztuk i w krajach Unii Europejskiej - ok. 6,65 mln sztuk, z czego w przodującej Norwegii - ok. 0,95 mln sztuk, Szwecji - ok. 0,94 mln sztuk i w Finlandii - ok. 0,86 mln sztuk (rys. 3).



Rys. 3. Liczba rekreacyjnych jednostek pływających GFRP na świecie w roku 2020 (mln sztuk) (źródło: opracowanie własne, 2021).

W ramach rozpoznania skali przedsięwzięcia dotyczącego przyszłościowego „złomowania” statków wodnych GFRP, przedstawiono opracowanie zawierające wykaz liczby rekreacyjnych jednostek rekreacyjnych GFRP w poszczególnych krajach Unii Europejskiej wg stanu na rok 2020 (rys. 4).



Rys. 4. Liczba rekreacyjnych jednostek pływających GFRP w poszczególnych krajach Unii Europejskiej wg stanu na rok 2020 (źródło: opracowanie własne, 2021).

1.2. Stosowane materiały i metody technologiczne wytwarzania kadłubów statków wodnych wykonywanych z FRP

W produkcji poszycia kadłubów statków wodnych (jachtów, łodzi motorowych i innych jednostek pływających) oraz związanych z nimi elementów konstrukcyjnych, jak: pokłady, płyty podłogowe, podsufitki pokładu, zbiorniki, bakisty, grodzie i usztywnienia, począwszy od końca lat 60. XX wieku, z uwagi na wysokie koszty produkcji tych jednostek wykonywanych ze stali, drewna czy aluminium, powszechne zastosowanie znalazły tworzywa kompozytowe ze wzmocnieniem szklanym w postaci mat i tkanin ze szkła typu „E” (sporadycznie z węgla typu Carbon), a także nienasyconych żywic poliestrowych (UPR) oraz żywic epoksydowych (ER). Szczególnym rodzajem tworzyw kompozytowych stosowanych w kompozytowych konstrukcjach skorupowych, takich jak główne elementy poszycia statku wodnego (np.: jachtu), jest laminat, w którym wzmocnienie w formie włókien szklanych lub węglowych, występujące w postaci tkanin lub mat w różnych wzorach splotów, jest osadzone w warstwach naprzemiennie wypełnionych spoiwem (żywicą), tworzącym matrycę w celu utworzenia mocnej, ale stosunkowo elastycznej struktury FRP. Żywice tworzące osnowę kompozytu zazwyczaj zawierają związki poliestrowe nienasycone i nasycone, winyloestrowe, epoksydowe oraz fenolowo-formaldehydowe. Zalecanymi do zastosowań morskich w budowie jednostek pływających FRP, ze względu na większą wytrzymałość i mniejszą przepuszczalność są

żywice poliestrowe izo- lub ortoftalowe, stanowiące około 65÷70% matrycy FRP. Żywice poliestrowe izoftalowe są znacznie droższe od żywic poliestrowych ortoftalowych, stąd w produkcji masowej statków wodnych GFRP, przez większość producentów zostało rozpowszechnione stosowanie mieszanki tych żywic. W porównaniu do poliestrowych żywic ortoftalowych, poliestrowe żywice izoftalowe charakteryzują się wyższymi parametrami wytrzymałościowymi. Ze względu na obecnie wymagane niskie koszty produkcyjne wytwarzania laminatów konstrukcyjnych, alternatywą dla stosowania drogich żywic poliestrowych izoftalowych są powszechnie stosowane nienasycone żywice poliestrowe (UPR).

Głównymi składnikami konstrukcyjnego tworzywa kompozytowego, zalecanymi do zastosowań morskich, są:

1. matryca (zwana też osnową), będąca spoiwem (głównie żywice UPR, rzadziej ER),
2. wzmocnienie: włókna szklane (typu: E i S) oraz węglowe (Carbon: HT, HM i IM),
3. dodatki uzupełniające i specjalne (inicjatory kopolimeryzacji, np.: Metox 50-WR, Metox-50WR25, stosowane wraz z przyśpieszaczem kobaltowym 6%, np.: oktanianem kobaltu rozpuszczonym w ksylenie, pigmenty, antypiryny itp.),
4. materiały lekkie do konstrukcji przekładkowych (materiały rdzeniowe: drewno balsa lub samba, pianki z PCV (AIREX, KLEGECELL, HEREX), tworzywa honeycomb (NOMEX), również kleje, szpachle lekkie itp.) [3].

Laminat, będący obecnie podstawowym tworzywem kompozytowym używanym do wytwarzania konstrukcji poszycia kadłuba statku wodnego (np.: jachtu) wykazuje istotne:

ZALETY:

- niski koszt w produkcji zarówno mało- jak i wielkoseryjnej,
- duże możliwości kształtowania wymaganych właściwości laminatu,
- łatwość formowania dowolnych kształtów konstrukcji,
- estetyczny wygląd przy zachowaniu poprawnej jakości wykonania konstrukcji,
- mała masa używanych materiałów produkcyjnych, tzn. efektywny niski ciężar wytworzonej konstrukcji,
- znikoma ilość odpadów materiałowych przy wytwarzaniu konstrukcji,
- zastosowanie nisko-energochłonnych materiałów,

- znaczne ograniczenie prac szlifierskich i koniecznych dodatkowych pokryć malarskich,
- niemagnetyczność konstrukcji,
- niewielkie potrzeby konserwacji konstrukcji z uwagi na niewystępowanie korozji lub butwienia konstrukcji,
- łatwość naprawy konstrukcji, z wyjątkiem konstrukcji przekładkowych.

WADY:

- konieczność spełnienia środowiskowego wymogu bezpiecznej pracy (podczas wytwarzania konstrukcji występuje wydzielanie się cięższych od powietrza oparów styrenu),
- trudna utylizacja odpadów poprodukcyjnych,
- trudna utylizacja wyeksploatowanych form służących do wielokrotnie powtarzalnego wytwarzania skorup tzn. poszycia kadłubów tych jednostek,
- niska ognioodporność konstrukcji,
- wydzielanie się toksycznych oparów powstających podczas palenia się / pożaru konstrukcji,
- występowanie zjawiska osmozy w miarę "starzenia się" konstrukcji,
- możliwość powstawania pęknięć i zarysowań przy znacznych wielokierunkowych obciążeniach dynamicznych,
- zapewnienie właściwej jakości konstrukcji / produktu poprzez konieczność zatrudniania pracowników z ugruntowanym specjalistycznym doświadczeniem zawodowym (wysokiej klasy laminarzy bądź skutników - laminarzy) [3],
- trudna utylizacja łodzi (jachtu) po uzyskaniu przez ten produkt statusu EOL.

Metody wytwarzania poszycia kadłubów oraz związanych z nimi innych przestrzennych elementów konstrukcyjnych statków wodnych GFRP w ostatnim dwudziestoleciu ulegały szybkim rozwojowym przemianom technologicznym wskutek zastosowania nowatorskich rozwiązań technicznych oraz wysoce specjalistycznych materiałów produkcyjnych. Do budowy statków wodnych GFRP stosowane są różne metody laminowania w zależności od ilościowej tzn. jednostkowej, względnie krótkiej serii lub seryjnej produkcji tych jednostek oraz od dostępności odpowiednich zasobów sprzętowych wykorzystywanych w danej metodzie [3]. Rozróżnia się następujące metody wytwarzania wyrobów kompozytowych:

I. Metody laminowania w otwartej formie:

Metoda laminowania ręcznego / kontaktowego (HLU) (ang. *Hand Lay-Up*, zwana inaczej / ang. *Contact Moulding*) - polega na układaniu w temperaturze pokojowej kolejnych warstw wzmocnienia w otwartej formie i ręcznym ich przesycaaniu żywicą z dodatkiem utwardzacza (materiałem matrycy), za pomocą maczanych w pojemniku z żywicą pędzli oraz odpowietrzaniem i wałkowaniem laminatu przy użyciu ręcznych narzędzi (miękkich i twardych wałków) [3-5];

Metoda laminowania natryskowego (SL), będąca modyfikacją metody laminowania ręcznego (ang. *Spray Lamination*) - polega na zastosowaniu specjalnych pistoletów z krajarkami pasm wzmocnienia i dyszami do żywic, służących do równoczesnego natrysku, w temperaturze pokojowej, na powierzchnię otwartej formy ciętego włókna ciągłego i podawanie go na strumień żywicy (materiału matrycy) aplikowanej ręcznie z pistoletu. Tak wykonany mokry laminat wymaga jeszcze dopracowania ręcznego (odpowietrzenia i wałkowania), przy pomocy ręcznych narzędzi (pędzli, miękkich i twardych wałków) [4,5];

Metoda laminowania ręcznego z użyciem elastycznego worka próżniowego (VB) (ang. *Vacuum Bagging*) - polega na uformowaniu laminatu metodą laminowania ręcznego, następnie przykryciu i uszczelnieniu dopiero co ułożonego na mokro laminatu oraz odessaniu z przestrzeni między laminatem a workiem powietrza, sprasowaniu kompozytu i odsączenia nadmiaru żywicy, wychwytywanej w naczyniu przejściowym. Zalety tej metody, to: zredukowanie masy gotowego wyrobu, zwiększenie udziału wzmocnienia w całkowitej masie kompozytu (powyżej 60%), jednorodność kompozytu, brak uwieczonych pęcherzyków powietrza i powtarzalność wyrobów. Wady, to: dodatkowe czynności technologiczne, wyszkolenie personelu, odpady po procesie laminowania, wymagana instalacja podciśnieniowa [4,5];

II. Metody laminowania w zamkniętej formie:

Metoda infuzji (VI) (ang. *Vacuum Infusion / Infusion Vacuum Bagging*) - polega na: zasysaniu próżniowym żywicy (materiału matrycy). Kolejno na układaniu suchego wzmocnienia do formy z wcześniej nałożonym żelkotem (materiałem matrycy), ułożeniem tkaniny delaminacyjnej oraz siatki i instalacji rozprowadzającej żywicę, instalacji

zbierającej próżnię oraz zamknięciu formy workiem próżniowym. Po sprawdzeniu szczelności worka, do punktów wtrysku podłącza się przygotowaną (wymieszaną z utwardzaczem) żywicę. Przy pomocy różnicy ciśnienia między wlotem żywicy a instalacją zbierającą próżnię, żywica jest zasysana pomiędzy workiem próżniowym a formę, i rozprowadzana na całej powierzchni formy [4,5];

Metody RTM (ang. *Resin Transfer Moulding*) - obejmują kolejne 3 technologicznie rozwinięte metody wytwarzania laminatów w formach zamkniętych:

a) **Metoda Classic RTM** (ang. *Classic Resin Transfer Moulding*) - polega na: wtłoczeniu skatalizowanej żywicy (materiału matrycy) do szczelnie zamkniętej stalowej lub specjalnie usztywnionej z kompozytów epoksydowych metalizowanych powierzchniowo formy, uprzednio wypełnionej na sucho włóknem wzmocniającym lub / i materiałem przekładkowym. Przeciwwaga, podobnie jak forma, charakteryzuje się solidną i masywną konstrukcją (z usztywnieniami i wzmocnieniami stalowymi), co pozwala na zastosowanie dużego ciśnienia podczas jej wtryskiwania (2÷10 bar), natomiast ich zamykanie odbywa się w sposób mechaniczny. Formy są zwykle ogrzewane elektrycznie bądź za pomocą medium ciekłego. Wykonanie form wymaga bardzo dużych nakładów finansowych [4, 5];

b) **Metoda A-RTM** (ang. *Advanced Resin Transfer Moulding*) - jest modyfikacją metody Classic RTM i polega na tym, że sposób iniekcji żywicy (materiału matrycy) jest taki sam jak w klasycznej metodzie RTM, ale forma w czasie zalewania nie jest całkowicie zamknięta, lecz nieco rozsunęta. Po zalaniu całej przestrzeni między połówkami form, są one domykane pod wpływem zewnętrznego nacisku prasy zamykającej. Ta metoda wymaga skomplikowanego i znacząco kosztowego oprzyrządowania [5];

c) **Metoda VA-RTM** (ang. *Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding*) - udoskonalona wersja metody Classic RTM i polega na tym, że oprócz tłoczenia żywicy (materiału matrycy) jest podłączona dodatkowa próżnia do jej zasysania [4,5];

d) **Metoda L-RTM** (ang. *Light Resin Transfer Moulding*) - jest kolejną modyfikacją metody Classic RTM i polega na zastosowaniu dwóch sztywnych lekkich form kompozytowych, niskiego ciśnienia wtłaczania żywicy (materiału matrycy) próżni rzędu około 0,3 MPa. Dopływ żywicy pod ciśnieniem odbywa się z tzw. rynny peryferyjnej zlokalizowanej w brzegowej części formy, a jej odpływ i ewentualne podłączenie próżni

odbywa się z centralnej części formy. Próżnia dodatkowa jest podłączona, przed procesem infuzji żywicy, poprzez rynnę w obrzeżu i za pomocą taśmy uszczelniającej. W ten sposób forma jest szczelnie zamknięta [5];

Należy jednak zauważyć, że nie wszystkie wyżej wyszczególnione metody laminowania zostały powszechnie zastosowane na świecie w wytwarzaniu statków wodnych GFRP. Blisko 60 lat temu, wprowadzenie do sektora rekreacyjnych jednostek pływających kompozytu wzmocnianego włóknem szklanym zrewolucjonizowało produkcję statków wodnych GFRP. Zastosowanie produkcji form (MM) (ang. *Moldmaking*) do wielokrotnie powtarzalnego wytwarzania tego samego poszycia kadłubów, umożliwiło opłacalną masową, stosowaną na szeroką skalę (ok. 98%) produkcję wszystkich statków wodnych GFRP. Ich zaletą jest solidne i wyjątkowo trwałe wykonanie kadłuba oraz lekkość konstrukcji poszycia i nadbudowy jednostki pływającej GFRP w odniesieniu do konstrukcji wykonanych z innych materiałów (np.: drewna, stali bądź aluminium) oraz jej stabilność wymiarowa w pełnym okresie cyklu życia produktu. Do chwili obecnej powszechnie stosowaną na świecie metodą wytwarzania statków wodnych GFRP jest przyjęta technologia **HLU**, względnie jedna z dwóch modyfikacji tych metod, tj. metoda **SL** lub metoda **VB** [3, 5], [7]. Metody te są zaakceptowane i uznane przez morskie towarzystwa klasyfikacyjne, takie jak: PRS, DNV, BV, LR.

1.3. Przepisy morskich towarzystw klasyfikacyjnych w UE dotyczące budowy jednostek pływających GFRP

Zgodnie z obowiązującymi Przepisami PRS w zakresie klasyfikacji i budowy jachtów morskich, zawartymi w części II dotyczącej kadłuba jachtu morskiego, skorupy główne poszycia jachtu wykonane z laminatu wzmocnionego matami szklanymi powinny wykazywać zawartość wzmocnienia w granicach 28÷33% w stosunku do masy laminatu, natomiast wzmocnienie mieszane, matami i innymi typami wzmocnień, w granicach ok. 40% [3]. Dla jachtów o długości klasyfikacyjnej mniejszej niż 9 m, budowa kadłuba jachtu wg Przepisów PRS może być realizowana bez prób wytrzymałościowych, z zastrzeżeniem spełnienia poniższych warunków:

- stwierdzenia poprawności wykonania laminatu metodą wizualną (VM),
- zastosowania poszyc o wzmocnieniu o 15% większym oraz usztywnień o wskaźniku o 10% wyższym od wymaganych w tych Przepisach,

- stwierdzenia zawartości wzmocnienia w wymaganych granicach (na podstawie otrzymanych grubości poszyć) [3].

Wymaga zauważenia, że aktualny stan prawny określony stosownymi Przepisami obowiązującymi w Polsce, dotyczący budowy jednostek pływających wykonanych z GFRP, związany jest z nadzorem technicznym w zakresie:

1. jachtów w budowie oraz jachtów w eksploatacji - przy przebudowie i remoncie kapitalnym jednostki pływającej oraz w każdym wypadku, w jakim jest to uzasadnione wynika z obowiązujących Przepisów PRS z 2012 i 2013 roku dotyczących wymagań w zakresie jachtów i łodzi [6-10],
2. budowy statków pasażerskich zbudowanych z kompozytów polimerowych, eksploatowanych w żegludze krajowej wynika z obowiązujących Przepisów PRS z 2018 roku dotyczących wymagań w zakresie statków pasażerskich [11].

Istotnym aktem prawnym Unii Europejskiej opublikowanym w roku 2013, dotyczącym rekreacyjnych jednostek pływających i skuterów wodnych jest:

3. DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY UNII EUROPEJSKIEJ 2013/53/UE z dnia 20 listopada 2013 roku, w sprawie rekreacyjnych jednostek pływających i skuterów wodnych i uchylająca dyrektywę 94/25/WE (Tekst mający znaczenie dla EOG (Europejskiego Obszaru Gospodarczego) - Publikacja L 354/90 PL w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej w dniu 28.12.2013 [12].

Nadto opublikowanymi i obowiązującymi od 2016 roku polskimi normami (PN) zharmonizowanymi z DYREKTYWĄ 2013/53/UE wg stanu na dzień 05.04.2018 r., dotyczącymi rekreacyjnych jednostek pływających i skuterów wodnych są:

4. CEN EN ISO 12215-1,-2,-3,-4:2000 Małe statki - Konstrukcja kadłuba i wymiary elementów konstrukcyjnych kadłuba - Część 1, 2, 3, 4 [13-15].

Wymaga zauważenia, że wszelkie aktualnie obowiązujące w naszym kraju akty prawne i polskie normy zharmonizowane dotyczą wymogów nie tylko realizowania bezpiecznego wytwarzania jednostek pływających GFRP, lecz w przyszłości możliwości bezpiecznego dla środowiska ich recyklingu bądź utylizacji po osiągnięciu statusu EOL.

2. RECYKLING JEDNOSTEK PŁYWAJĄCYCH WYKONANYCH Z FRP W ASPEKCIE ZAGROŻENIA ŚRODOWISKOWEGO

2.1. Stan wiedzy w obszarze działań organizacyjno-prawnych na świecie w aspekcie zagrożenia środowiskowego

O skali narastającego problemu dotyczącego postępowania stałego przyrostu wycofywanych z eksploatacji statków wodnych GFRP i wymuszającego konieczność ich ekologicznego „złomowania” świadczą Raporty: ICOMIA 2008 [Światowa Konferencja Marin, EC Europa 2016 (Komisja Europejska) oraz IMO LC/SG 40/2 [IMO 2017 (Międzynarodowa Organizacja Morska), publikujące niektóre dane dotyczące aktualnej liczby statków wodnych GFRP eksploatowanych na świecie [1]. Przedstawiona na *rys. 3* ogólna liczba rekreacyjnych jednostek pływających GFRP (38,35 mln sztuk) stanowi zaledwie ok. 51% przewidywanego ilościowego stanu tych jednostek na świecie, ponieważ brak jest Raportów z takich obszarów, jak: Ameryka Płn. (Kanada), Ameryka Środkowa, Ameryka Płd., Afryka i Azja. Przypuszcza się, że aktualnie szacunkowa łączna liczba statków wodnych GFRP na świecie może wynosić ok. 75 mln sztuk. Wycofywaniem z eksploatacji tych jednostek pływających GFRP na świecie oraz problemem usuwania i / lub recyklingu włókna szklanego oraz jego utylizacji w środowisku morskim od końca pierwszej dekady XXI wieku zajmują się obecnie światowe organizacje morskie:

- AQASS Ltd. Water Guidance - UK;
- Międzynarodowa Organizacja Morska (IMO - UK);
- National Association of State Boating Law Administrators (NASBLA - USA);
- Kanadyjskie Stowarzyszenie Prawa Morskiego (CMIA);
- Międzynarodowa Rada Stowarzyszeń Przemysłu Morskiego (ICOMIA - UK, Belgia);
- Royal Yachting Association (RYA - UK),

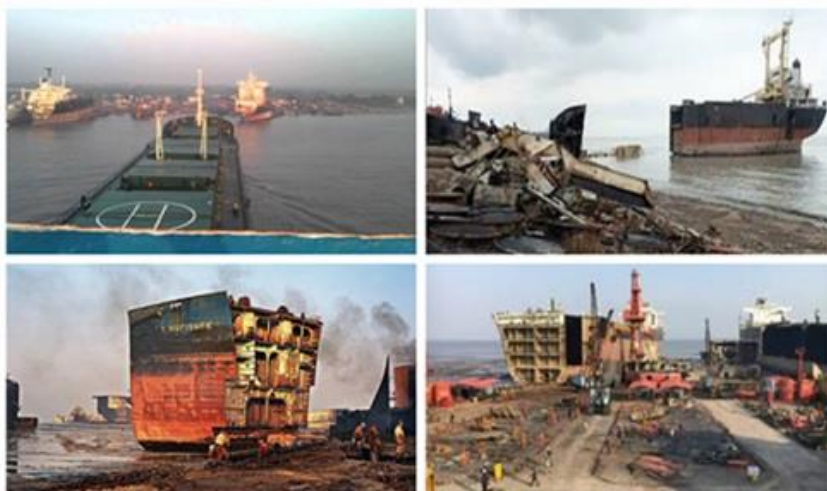
które samodzielnie bądź w porozumieniu podjęły wspólne działania odnoszące się w zaistniałej skali problemu do możliwości usuwania i / lub recyklingu włókna szklanego oraz jego utylizacji lub unieszkodliwiania w środowisku morskim, w kontekście zarządzania na świecie wycofaniem z eksploatacji statków wodnych GFRP [1]. Szacowana długość życia statku wodnego GFRP wynosi 30-50 lat (NORDEN, 2013), aczkolwiek w rzeczywistości czas eksploatacji tych jednostek pływających jest nawet o kilka bądź kilkanaście lat dłuższy. Ograniczając się jedynie do obszarów Stanów Zjednoczonych Ameryki Płn. (USA), eksperci zajmujący się problematyką ochrony środowiska, w tym ze

szczególnym uwzględnieniem ochrony środowiska morskiego, prognozują, że w okresie najbliższych czterech / pięciu lat, kilka milionów statków wodnych GRP po zakończeniu ich okresu eksploatacyjnego zostanie poddanych procesowi utylizacji, co będzie stanowić ok. 550 tys. ton odpadów zawierających włókno szklane (GF). Takie przykładowe składowiska / kotwiczowiska jednostek pływających wykonanych z GFRP, wycofanych w latach 2009-2019 z eksploatacji i przeznaczonych do „złomowania“ (Ameryka Płn.) przedstawia rys. 5.



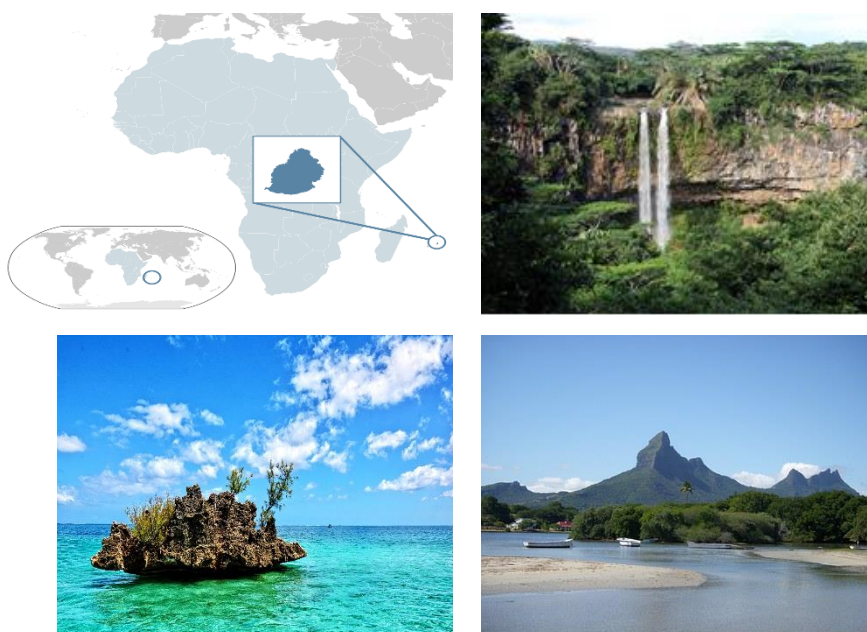
*Rys. 5. Składowiska / kotwiczowiska jednostek pływających wykonanych z GFRP, wycofanych z eksploatacji i przeznaczonych do „złomowania” (Ameryka Płn.)
(źródło: opracowanie własne, 2020, w powiązaniu z [16], {8})*

Wymaga również zauważenia, że na świecie do końca pierwszej dekady XXI wieku w ogóle nie podejmowano tematyki kompleksowego rozwiązania problemu utylizacji nadbudówek oraz wyposażenia wykonanego z GFRP, zamontowanych na statkach handlowych, jednostkach-przetwórnich, kutrach rybackich, jednostkach pomocniczych i innych, wykonanych ze stali bądź aluminium. Łączna masa odpadów do utylizacji, przypuszczalnie może obecnie dodatkowo stanowić ok. 50 tys. ton zawierających GF. Niżej przedstawione zdjęcia „plażowania” i demontażu statków handlowych wykonanych ze stali (demontaż tych statków dokonywany jest głównie w Bangladeszu i w Pakistanie) obrazują skalę narastającego problemu (rys.6)



Rys. 6. „Plażowanie” i recykling statków handlowych wykonanych ze stali (głównie: Bangladesz, Pakistan) (źródło: opracowanie własne, 2020, w powiązaniu z [16], {9})

Odnosnie do krajów wyspiarskich prognozy ekspertów są znacznie bardziej niekorzystne dla lądowego i morskiego środowiska naturalnego z uwagi na ich ograniczone obszary terytorialne i związane z tym możliwości składowania odpadów zawierających włókno szklane. Przykładowo, w małym państwie wyspiarskim Mauritius w archipelagu Maskarenów, położonym w południowo-zachodniej części Oceanu Indyjskiego, ok. 900 km na wschód od Madagaskaru, planowane było składowisko odpadów stałych innych niż niebezpieczne, w tym głównie zawierających GF (rys. 7).



Rys. 7. Wyspa Mauritius w archipelagu Maskarenów - składowisko odpadów kompozytowych zawierających GF (źródło: opracowanie własne, 2020, w powiązaniu z [16], {10})

Prowadzone w latach 2009-2010 w tym zakresie badania środowiskowe (Foolmaun, Chamilall, Munhurrun, 2011) [17] potwierdziły, że na wyspie złożono cztery razy więcej odpadów niż wynikało to z przyjętego założenia i jednocześnie ok. 12% dodatkowych odpadów zostało zatopionych w przybrzeżnych akwenach morskich wyspy. Kolejne badania prowadzone w latach 2014-2016 przez ekspertów do spraw ochrony środowiska naturalnego z różnych krajów Unii Europejskiej, dotyczące wpływu materiałów kompozytowych wzmocnianych włóknem GF na poziom zagrożenia środowiskowego, zakończyły się przedstawieniem raportów stwierdzających istnienie ponad 200 tysięcy beużytecznych wraków porzuconych łodzi GFRP w rejonie wybrzeża i przyległego akwenu morskiego północnego Bałtyku i północnego Morza Śródziemnego. Tak duża liczba bezpiecznych statków wodnych GFRP, stanowi szacunkowo ok. 38 tys. ton odpadów zawierających GF. Publikowane przez organizacje niektórych krajów Unii Europejskiej raporty, dotyczące liczby i okresu eksploatacji statków wodnych GFRP oraz powstających w wyniku ich „złomowania” szacowanych ilości odpadów zawierających GFRP przykładowo przedstawia *tabela 1* [1].

Tabela 1 - Aktualnie szacowana ilość odpadów zawierających GF (tys. ton) w odniesieniu do liczby eksploatowanych statków wodnych GFRP w wybranych krajach UE wg stanu na 2018 r. (źródło: opracowanie własne, 2018, w powiązaniu z {6, 11-12})

Kraj UE	Liczba eksploatowanych statków wodnych FRP (GRP) w 2018 r. /tys. sztuk/	Okres eksploatacji statków wodnych FRP (GRP)	Szacowana ilość odpadów zawierających włókna szklane /tys. ton/
Finlandia (a.)	ok. 790	powyżej 35 lat	w 2018 - ok. 7,8
Francja (a.)	ok. 546	powyżej 35 lat	w 2018 - ok. 5,4
Niemcy (b.)	ok. 500	powyżej 35 lat	w 2018 - ok. 5,2
Holandia (c.)	ok. 500	powyżej 35 lat	w 2018 - ok. 5,5
Hiszpania (d.)	ok. 190	powyżej 30 lat	do 2015 - ok. 44,5
			do 2020 - ok. 52,0
			do 2025 - ok. 50,0
			do 2030 - ok. 46,5

Oznaczenia w tabeli:

- (a.) International Council of Marine Industry Associations (ICOMIA) - Unia Europejska.
- (b.) Federalny Związek Sportów Wodnych w Niemczech; DBSV - Stowarzyszenie Niemieckiej Łodzi i Producentów Statków; Federalna Agencja Ochrony Środowiska; ROTH International - Niemcy.
- (c.) Rijksoverheid (Ministerstwo Infrastruktury i Gospodarki Wodnej) - Holandia od 01.01.2020 r.
- (d.) ANEN (Hiszpańskie Stowarzyszenie Handlu Morskiego) - Hiszpania.

Prowadzone na świecie w latach 2006-2015 badania w zakresie rozpoznania środowiskowo bezpiecznego „złomowania” wycofanych z eksploatacji statków wodnych GFRP wykazały, że dominującym warunkiem określającym opcje dopuszczalnych metod ich utylizacji bądź recyklingu oraz ponownego wykorzystania materiału kompozytowego zawierającego GF zależy od regionu świata, co potwierdza analiza raportów opublikowanych przez różne światowe organizacje rządowe:

- National Association of State Boating Law Administrators (NASBLA - USA) w roku 2009 opublikowała raport, w którym stwierdzono, że w 32 stanach USA w ramach zarządzania porzuconymi statkami wodnymi GFRP najlepszą opcją było i nadal jest przeprowadzenie utylizacji metodą rozkroju mechanicznego konstrukcji kadłuba i składowanie na lądzie odpadów zawierających włókna szklane, z wyłączeniem odpadów niebezpiecznych [13], [1].
- NORDEN w roku 2013 opublikowała raport, w którym stwierdziła, że żaden kraj nordycki tzn. Dania, Finlandia, Grenlandia, Islandia, Norwegia, Szwecja, Wyspy Alandzkie i Wyspy Owcze, nie miał proekologicznego systemu likwidacji statków wodnych GFRP. Żaden z tych krajów również nie wykazywał troski o środowisko, realizując utylizację jednostek pływających poprzez ich spalanie i składowanie na lądzie odpadów zawierających GF (rys. 8) [1].



*Rys. 8. Pożar / spalanie jachtu żaglowego i jachtu motorowego
(źródło: opracowanie własne, 2020, w powiązaniu z [16], [14])*

- AQASS Ltd. Water Guidance w roku 2015 opublikowała raport, w którym stwierdziła, że Wielka Brytania, czyli Zjednoczone Królestwo Wielkiej Brytanii (Anglii, Walii, Szkocji) i Irlandii Północnej, nie miała proekologicznego systemu likwidacji statków wodnych GFRP oraz żaden z tych krajów również nie wykazywał należytej troski

o środowisko, realizując utylizację jednostek pływających poprzez ich spalanie i składowanie na lądzie odpadów zawierających GF.

- Kanadyjskie Stowarzyszenie Prawa Morskiego (CMIA) w roku 2016 opublikowało raport, w którym stwierdzono, że utylizacja jednostek powinna być ukierunkowana na działalność komercyjną, a dopuszczoną opcją utylizacji statków wodnych GFRP powinno być składowanie na morzu odpadów zawierających GF [1].
- Pozostałe kraje Unii Europejskiej, w tym Niemcy i Francja już w roku 2016 zakazały tej drogi unieszkodliwiania statków wodnych GFRP oraz składowania odpadów GF.

Jak należy zauważyć, dotychczas stosowane metody utylizacji nie znalazły i w dalszym ciągu nie znajdują zainteresowania komercyjnego z uwagi na brak możliwości wygenerowania oczekiwanych, ekonomicznie uzasadnionych i opłacalnych korzyści kosztowych z utylizacji statków wodnych GFRP. Z opublikowanych dokumentów i raportów wynika, że problem ich „złomowania” w niedalekiej przyszłości powinien zostać rozwiązany w kontekście określonej regionizacji geograficznej.

2.2. Ustawodawstwo UE i krajowe w zakresie recyklingu kompozytowych jednostek pływających

Jednym z pierwszych na świecie uregulowań prawnych podjętych na początku lat 70. XX wieku była Konwencja o zapobieganiu zanieczyszczeniu mórz poprzez zatapianie odpadów i innych substancji zwana KONWENCJĄ LONDYŃSKĄ 1972, sporządzona w dniu 29 grudnia 1972 roku w Londynie, Meksyku, Moskwie i Waszyngtonie w formie umowy międzynarodowej, obowiązującej od 30 sierpnia 1975 roku. Konwencja zobowiązywała strony do podejmowania działań mających na celu zwalczanie i zapobieganie zanieczyszczeniu mórz, które mogłoby „wyrządzić szkodę zasobom żywym, florze i faunie morskiej, pogarszać warunki rekreacyjne lub też utrudniać wszystkie inne prawnie dopuszczalne sposoby użytkowania morza” [15]. Następnie, dnia 2 listopada 1973 roku, w Londynie została podpisana Międzynarodowa konwencja o zapobieganiu zanieczyszczaniu morza przez statki zwana KONWENCJĄ MARPOL, która zawierała zapis dotyczący zapobiegania zrzutów do morza odpadów GFRP i CFRP oraz innych tworzyw sztucznych nieuznanych za niebezpieczne dla środowiska morskiego, przewożonych przez statki przystosowane do ich transportu. Żadna z tych Konwencji nie

odnosiła się wprost do celowo spalanych na wodzie bądź świadomie zatapianych w toni morskiej statków wodnych GFRP [18], [16]. Począwszy od roku 2016, w wyniku działań Parlamentu Europejskiego i Rady w obszarze zrównoważonego rozwoju gospodarki oraz zastosowania rygorystycznych wymogów ochrony środowiska, w szczególności środowiska morskiego, określone grupy naukowe specjalistów zajęły się wyznaczaniem kierunków podstawowych dotyczących problematyki zarządzania końcem życia statków wodnych GFRP oraz ustanawianiem alternatyw dla usuwania ich na morzu. Pod koniec kwietnia 2018 roku odbyło się kolejne, już 12-ste spotkanie specjalnie powołanej do tej sprawy Grupy Naukowej Protokołu Londyńskiego, której zadaniem było opracowanie zaleceń dotyczących unieszkodliwiania statków wodnych GFRP. Niestety, do chwili obecnej brakuje jednak przepisów dotyczących zarządzania wycofanymi bądź wycofywanymi z eksploatacji tych jednostek pływających GFRP. Niektóre rządowe i pozarządowe organizacje (Stowarzyszenia, Fundacje i inne) na świecie, zajmujące się rozwiązywaniem tego problemu w aspekcie publiczno-prawnym, są w trakcie opracowywania kierunków działań i wytycznych do stworzenia właściwego ustawodawstwa i uregulowań prawnych polityki fiskalnej [1,19].

Aktualnie obowiązująca Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 06 marca 2020 roku, opublikowana w Dz.U.U.E.L.2000.269.34 [20], zmieniająca dyrektywy:

- 2008/98/WE w sprawie odpadów,
- 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych,
- 1999/31/WE w sprawie składowania odpadów,
- 2000/53/WE w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji,
- 2006/66/WE w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów,
- 2012/19/UE w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE),

stanowi podstawę i może mieć zastosowanie do tworzonych przepisów dotyczących granicznego okresu eksploatacji statków wodnych GFRP. W krajach Unii Europejskiej, dużą aktywność w tej problematyce wykazują organizacje pozarządowe (Stowarzyszenia, Fundacje i inne) Francji i Finlandii, prowadząc szereg badań w obszarze legislacji prawno-skarbowej (np.: we Francji wola wprowadzenia tzw. „podatku ekologicznego”) oraz wykazania środowiskowo najlepszych metod utylizacji statków wodnych GFRP wycofanych z eksploatacji. Od blisko 30 lat w wielu krajach na świecie eksperci zajmujący

się problemem recyklingu dużych statków, wykonanych z metalu (stali i / lub aluminium), pracują nad kolejnymi rozwiązaniami prawnymi ich proekologicznego „złomowania” po wycofaniu tych jednostek z eksploatacji (EOL). Pojawiły się przyszłościowe sugestie, że kadłuby GFRP mogą wymagać zarządzenia ich usuwania podobną drogą jak w wypadku europejskiej dyrektywy WEEE oraz 2000/53 /WE. Aczkolwiek opracowane i wdrożone na świecie przepisy (kolejne Konwencje) nie mają jeszcze zastosowania do statków wodnych GFRP, to jednak są podstawą do wytyczenia kierunku prawodawstwa międzynarodowego i Unii Europejskiej w zakresie opracowania właściwych rozwiązań prawnych dotyczącego problemu gospodarowania odpadami i unieszkodliwiania jednostek pływających GFRP [1]. Wyrazem istoty tego zagadnienia są już opracowane, przyjęte i wdrożone Konwencje międzynarodowe:

Konwencja bazylejska (1989) [21], {17}

przyjęta 22 marca 1989 r. (Program Narodów Zjednoczonych ds. Ochrony Środowiska) zapewnia ramy minimalizacji odpadów niebezpiecznych dla środowiska i bezpiecznego nimi gospodarowania. Na jej podstawie:

- Opracowano techniczne wytyczne dotyczące identyfikacji i racjonalnego ekologicznie gospodarowania odpadami z tworzyw polimerowych oraz ich usuwania (*UNEP/CHW.6/21*), przedstawiając typowe rodzaje i źródła tworzyw polimerowych oraz szczegółowe informacje na temat „bezpiecznego obchodzenia się z nimi, zagęszczania, transportu, przechowywania i wysyłki odpadów z tworzyw sztucznych, a także możliwych zastosowań w wypadku tworzyw sztucznych” (*IMO, 2017*),
- Nie wytyczono kierunku odpadów pochodzących w szczególności z wycofywanych z eksploatacji statków wodnych GRP, aczkolwiek zawarto informacje w odniesieniu do czynników wpływających na opcje ich utylizacji i recyklingu (*IMO, 2017*).

Konwencja z Nairobi [22], {18}

przyjęta 18 maja 2007 r. na międzynarodowej konferencji w Kenii, weszła w życie 14 kwietnia 2015 r., ustanawiając dla państw podstawę prawną do usuwania wraków statków mogących mieć negatywny wpływ na bezpieczeństwo życia, towarów i mienia na morzu (utrudniona nawigacja i potencjalne zagrożenie dla innych statków pozostających w eksploatacji) a także zagrożenie dla środowiska morskiego i przybrzeżnego (*IMO, 2018*). Ma zastosowanie wyłącznie do statków handlowych o pojemności brutto 300 ton i większej [pojemność brutto (skrót: GT, G.T. lub gt, ang. *Gross Tonnage*) - miara

pojemności (tonaż) brutto statków handlowych]. Obecnie stronami NWRC są 53 państwa, które pokrywają około 76% światowego tonażu. Niestety, do chwili obecnej niektóre kraje nie są sygnatariuszami tej Konwencji (np.: Wielka Brytania).

Konwencja dotycząca bezpiecznego i przyjaznego dla środowiska prawidłowego recyklingu statków - Hongkong z 2009 r. [23], {19}

– przyjęta 15 maja 2009 r., weszła w życie 24 miesiące po ratyfikacji przez 15 państw, reprezentujących 40% światowej żeglugi handlowej według tonażu brutto.

- Konwencja określa m.in. działania mające na celu zapewnienie braku zagrożenia, które stanowiłyby łodzie GFRP poddane recyklingowi, dla zdrowia ludzkiego i środowiska.
- Konwencja ma zastosowanie tylko do statków handlowych o pojemności brutto większej niż 500 ton (skrót: GT, G.T. lub gt) działających na wodach międzynarodowych. Nie zawiera żadnych wskazań odnoszących się do statków wodnych wytworzonych z kompozytów wzmocnianych GF (*IMO, 2017*).

Tak, jak w wypadku Konwencji z Bazylei i Konwencji z Nairobi, również Konwencja z Hongkongu dostarcza zasób użytecznych wytycznych do opracowania ustawowych instrumentów w zakresie bezpiecznego zarządzania i usuwania statków wodnych GFRP oraz przyszłych metod, dzięki którym będzie można je finansować. Obecnie, globalne prawodawstwo opiera się na większych statkach i nie wydaje się zapewniać gotowej drogi ukierunkowanej na mniejsze statki wodne wytworzone z polimerowego kompozytu konstrukcyjnego wzmocnionego włóknami mineralnymi. Ustawodawstwo lokalne lub krajowe każdego z sygnatariuszy tych Konwencji przypuszczalnie będzie opierać się na wytycznych dotyczących umiejętnego, środowiskowo bezpiecznego gospodarowania odpadami oraz obowiązkowej rejestracji właściciela statku wodnego GFRP [1]. W latach 70, XX wieku w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej, w Japonii oraz w wysoce uprzemysłowionych krajach Europy (Niemcy, Francja), na zróżnicowanych etapach produkcji zaczęto rozważać możliwości zamykania cykli materiałowych / surowcowych mających na celu wygenerowanie znaczących oszczędności ekonomicznych. Jednak dopiero w końcu pierwszej dekady XXI wieku, zaczęto poszukiwać rozwiązań prośrodowiskowych w aspekcie możliwych oszczędności surowców, które w praktyce, w odróżnieniu od tradycyjnych liniowych przepływów ich stosowania w wytwarzaniu produktów końcowych, są do osiągnięcia poprzez umiejętne wdrożenie gospodarki okrężnej. Tradycyjny model wytwarzania wyrobów polega na: pobraniu surowców,

wykonaniu produktu w określonej technologii, jego eksploatacji i po uzyskaniu statusu EOL pozostawieniu na wysypisku, składowisku / kotwiczowisku w zależności od rodzaju określonego produktu. Nowe podejście do proekologicznego rozwiązania problemu produkcji wyrobów jest w stanie zapewnić tzw. gospodarka okrężna, zwana też gospodarką cyrkularną bądź gospodarką o obiegu zamkniętym. Gospodarka ta nieustannie zmierza do zwiększania udziału odnawialnych lub wtórnych surowców przy jednoczesnym zmniejszaniu zużycia surowców pobieranych ze środowiska, zmniejszaniu pobieranej energii w technologicznych procesach produkcji wyrobów oraz ograniczaniu emisji gazów cieplarnianych do środowiska naturalnego. Scentralizowane działania polegające na projektowaniu procesów technologicznych, czyli poziomu gotowości technologii (TRL) i wytwarzaniu produktów w aspekcie ekologicznym, przeprowadzaniu regeneracyjnych napraw oraz dokonywaniu recyklingu istniejących produktów i materiałów, odgrywa istotną rolę w utrzymywaniu dłuższego okresu użytkowania zarówno materiałów jak i wytworzonych produktów [24]. Na bazie sprecyzowanego modelu gospodarki okrężnej, w dniu 2 grudnia 2015 roku, Komisja Europejska przyjęła zatwierdzając pakiet dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym, promujący innowacyjne rozwiązania do zapewnienia odpowiedniego poziomu ochrony ludzi i środowiska naturalnego. Do realizacji wdrożenia założeń gospodarki okrężnej w Europie przyjęto działania zmierzające do powołania nowych bądź poddania modyfikacji szeregu istniejących już dokumentów. Jednym z takich kluczowych dokumentów jest DECYZJA WYKONAWCZA KOMISJI (UE) 2019/1004 z dnia 7 czerwca 2019 roku określająca zasady obliczania, weryfikacji i zgłaszania danych dotyczących odpadów zgodnie ze znowelizowaną dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE oraz uchylająca decyzję wykonawczą Komisji C(2012) 2384 (notyfikowana jako dokument nr C(2019) 4114) {20} nadal zobowiązuje państwa członkowskie Unii Europejskiej do podejmowania wszelkich działań mających na celu wspieranie ponownego wykorzystania produktów będących u schyłku swojego cyklu życia, przede wszystkim poprzez zachęcanie do wykorzystania już istniejących instrumentów ekonomicznych oraz kryteriów ilościowej dystrybucji tych produktów. Zwraca się szczególną uwagę na wszelkie działania mogące przyczynić się do realizacji ustalonych w dyrektywie celów. Założony cel pierwszy zakładał, że do 2020 roku nastąpi przygotowanie do ponownego wykorzystania i recyklingu materiałów odpadowych, takich jak papier, metal, tworzywa sztuczne oraz szkło z gospodarstw domowych i w miarę możliwości innego pochodzenia (pod warunkiem, że te strumienie odpadów są podobne do

odpadów z gospodarstw domowych) i zostanie zwiększone do minimum 50% masy. Cel drugi zakładał, że do 2020 roku nastąpi przygotowanie do ponownego wykorzystania, recyklingu i innych sposobów odzyskiwania materiałów, w tym wypełniania wyrobisk, gdzie odpady zastępują inne materiały, w odniesieniu do innych niż niebezpieczne, odpadów budowlanych oraz tworzyw sztucznych i zostanie zwiększone do minimum 70% masy. Nie zmieniają się najważniejsze założenia dotyczące unieszkodliwiania odpadów, generalnie jest ono bowiem nadal dopuszczalne dopiero w sytuacji, gdy nie jest możliwe przeprowadzenie odzysku, zaś sam proces unieszkodliwiania musi być zrealizowany z uwzględnieniem wskazanych w dyrektywie (art. 13) wymagań dotyczących ochrony ludzi i środowiska. Dyrektywa zawiera także szczegółowe regulacje dotyczące zasad postępowania z określonymi kategoriami odpadów, zwłaszcza odpadami niebezpiecznymi i bioodpadami. Postanowienia tej dyrektywy obejmują zagadnienia dotychczas regulowane aktami odrębnymi (dyrektywa nr 75/439/EWG o olejach odpadowych czy dyrektywa nr 91/689/EWG o odpadach niebezpiecznych), które z chwilą wejścia w życie dyrektywy ramowej zostały uchylone [25], {21}.

Aktualnie obowiązujące w Polsce prawo krajowe w dziedzinie transportu odpadów oraz gospodarki odpadami regulują akty prawne {22-27}:

- MONITOR POLSKI DZIENNIK URZĘDOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ Warszawa, dnia 11 sierpnia 2016 r. Poz. 784 UCHWAŁA NR 88 RADY MINISTRÓW z dnia 1 lipca 2016 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2022 {22};
- DZIENNIK USTAW RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ Warszawa, dnia 21.10 2016 r. Poz. 1742 ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA¹⁾ z dnia 7 października 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dla transportu odpadów {23}. Niniejsze rozporządzenie zostało notyfikowane Komisji Europejskiej w dniu 30 września 2015 r. pod numerem 2015/0553/PL, zgodnie z § 4 rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie sposobu funkcjonowania krajowego systemu notyfikacji norm i aktów prawnych (Dz. U. poz. 2039 oraz z 2004 r. poz. 597), które wdraża postanowienia dyrektywy (UE) 2015/1535 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 9 września 2015 r. ustanawiającej procedurę udzielania informacji w dziedzinie przepisów technicznych oraz zasad dotyczących usług społeczeństwa informacyjnego (ujednolicenie) (Dz. Urz. UE L 241z 17.09.2015, str. 1);
- DZIENNIK USTAW RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ Warszawa, dnia 20 lipca 2018 r. Poz. 1592 o zmianie ustawy o odpadach oraz niektórych innych ustaw {24};

- **DZIENNIK USTAW RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ** Warszawa, dnia 30 grudnia 2019 r. Poz. 2531 **ROZPORZĄDZENIE MINISTRA KLIMATU** z dnia 23 grudnia 2019 r. w sprawie rodzajów odpadów i ilości odpadów, dla których nie ma obowiązku prowadzenia ewidencji odpadów {25};
- **DZIENNIK USTAW RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ** Warszawa, dnia 3 stycznia 2020 r. Poz. 10 **ROZPORZĄDZENIE MINISTRA KLIMATU** z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów {26}. Niniejsze rozporządzenie zapewnia wykonanie decyzji Komisji 2000/532/WE z dnia 3 maja 2000 r. zastępującej decyzję Komisji 94/3/WE ustanawiającą wykaz odpadów zgodnie z art.1 lit.a dyrektywy Rady 75/442/EWG w sprawie odpadów oraz decyzję Rady 94/904/WE ustanawiającą wykaz odpadów niebezpiecznych zgodnie z art. 1 ust. 4 dyrektywy Rady 91/689/EWG w sprawie odpadów niebezpiecznych (Dz. Urz. UE L 226 z 06.09.2000, str. 3, z późniejszymi zmianami; Dz. Urz. również UE Polskie wydanie specjalne rozdz. 15, t. 5, str. 151);
- **DZIENNIK USTAW RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ** Warszawa, dnia 8 października 2020 r. Poz. 1742 **ROZPORZĄDZENIE MINISTRA KLIMATU** z dnia 11 września 2020 r. w sprawie szczegółowych wymagań dla magazynowania odpadów (data wejścia w życie: 2021-01-01) {27}.

Utylizacja i / lub recykling statków wodnych GFRP oraz elementów nadbudowy GFRP statków wykonanych z metalu jest obecnie jednym z istotniejszych do rozwiązania zagadnień gospodarki odpadami tych produktów po uzyskaniu statusu EOL.

2.3. Metody utylizacji i / lub recyklingu jednostek pływających GFRP oraz elementów nadbudowy GFRP innych statków wodnych.

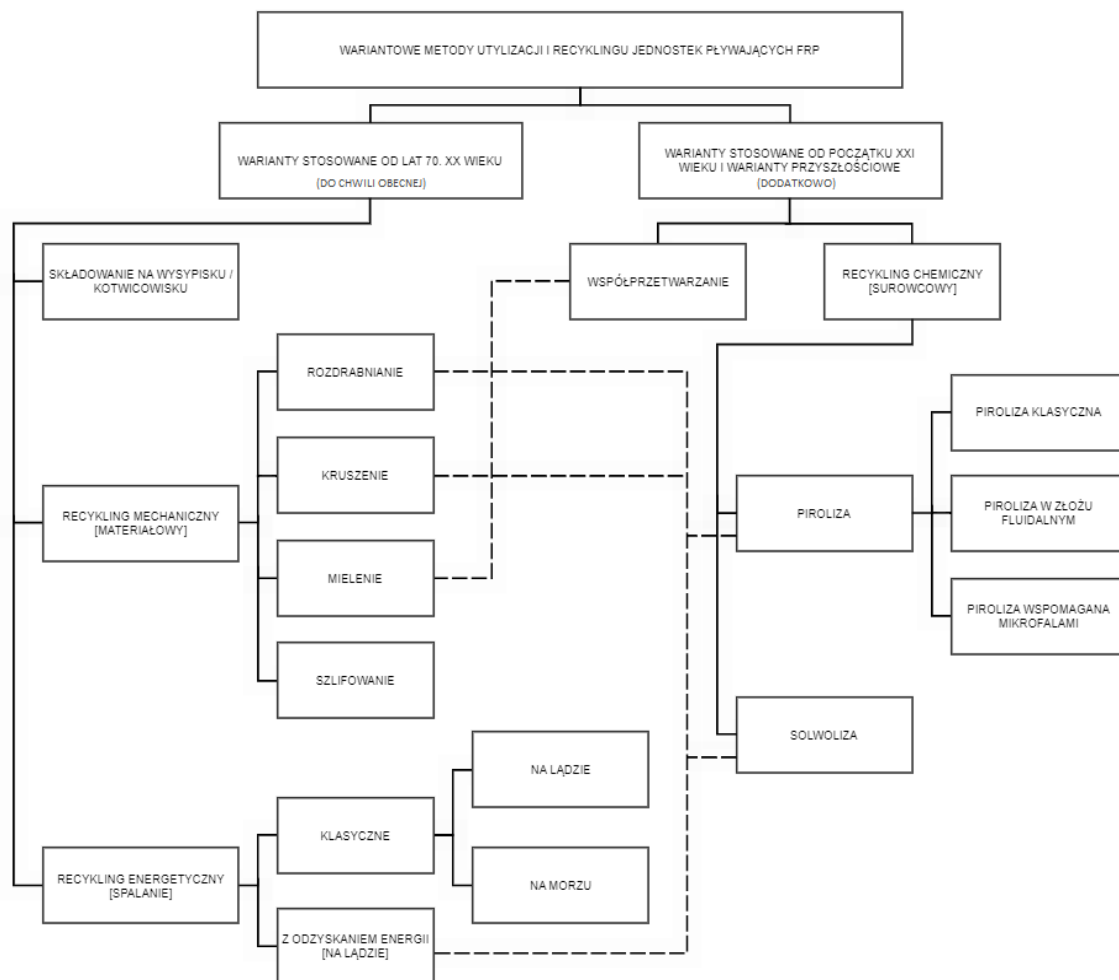
W latach 2009-2012 przy wsparciu Komisji Europejskiej, w następstwie wniosku złożonego przez Międzynarodową Organizację Morską (IMO) do AQASS Ltd. były prowadzone na szeroką skalę projekty badawcze dotyczące utylizacji i / lub recyklingu konstrukcyjnych tworzyw kompozycyjnych, tj. polimeru wzmocnionego GF, stanowiącego materiał konstrukcyjny do budowy kadłubów statków wodnych. Podstawowym zagadnieniem rozpatrywanym w ramach prowadzonych prac badawczych było określenie wariantowych metod unicestwiania wycofywanych i wycofanych z eksploatacji jednostek pływających po uzyskaniu statusu EOL w odniesieniu do kwestii wpływu tych działań głównie na środowisko przybrzeżne i morskie (EU, 2012^a) [26], {28}. Badania zakończyły się wydaniem Raportu przez AQASS Ltd., w którym przedstawiono ocenę cyklu życia (LCA) polimerowych tworzyw GFRP w świetle aktualnie stosowanych metod ich

recyklingu bądź utylizacji. Utylizacja materiałów GFRP była rozpatrywana w kontekście uwzględnienia problemu usuwania na morzu wyeksploatowanych jednostek pływających GFRP w odniesieniu do alternatywnego podejścia, jakim jest ich składowanie na wysypiskach bądź kotwiczowiskach, spalania bądź rozkroju mechanicznego na lądzie.

Zaktualizowany stan wiedzy w zakresie recyklingu bądź utylizacji wszelkich statków wodnych GFRP dotyczy przede wszystkim kompozytów wzmocnionych GF (ok. 98%) i w niewielkiej ilości CF (ok. 2%). [27, 28, 33]. W latach 2015-2016, specjalistyczne zespoły naukowo-badawcze z krajów Unii Europejskiej przebadaly 3 główne wariantowe metody utylizacji i / lub recyklingu materiałów kompozytowych wykorzystanych w budowie statków wodnych GFRP, tzn. recykling mechaniczny [materiałowy], recykling energetyczny [spalanie] i recykling chemiczny [surowcowy]. W ramach tych metod przeprowadzono w zestawieniu porównawczym badania możliwej do zastosowania technologii: obróbki mechanicznej (rozdrabniania, kruszenia, mielenia i szlifowania), spalania (klasycznego i z odzyskiem energii) oraz śladowo obróbki chemicznej / termicznej (pirolizy i solwolizy) w odniesieniu do najmniejszego zanieczyszczenia i wpływu ich szkodliwości na środowisko naturalne [30-33]. Wyniki tych badań jednoznacznie wykazały, że w odniesieniu do kadłubów i nadbudówek statków wodnych (zwanych też skorupami) wykonanych z materiałów kompozytowych GFRP, bez względu na zastosowaną metodę recyklingu, podstawowym działaniem jest każdorazowe dokonanie rozkroju mechanicznego czyli rozdrobnienia lub kruszenia skorupy na mniejsze elementy, a następnie w zależności od miejsca przeprowadzenia recyklingu alternatywnie: mielenie mechaniczne, względnie spalanie z odzyskiem energii (metoda przeprowadzana na lądzie) [34]. W latach 2018-2019 IMO będąca wiodącym partnerem w kierowanym przez ONZ globalnym partnerstwie w zakresie odpadów morskich (GPML), przeprowadziła wielokierunkowe badania dotyczące zarządzania wycofaniem z eksploatacji wyrobów z tworzyw sztucznych wzmocnionych GF (głównie typu E) i CF, stosowanymi do wytwarzania statków wodnych oraz alternatywy dla usuwania ich na morzu. W różnych regionach świata na szeroką skalę przeprowadzono badania i próby pilotażowe z udziałem materiałów GFRP i CFRP w wielu możliwych do przyjęcia opcjach, które w głównej mierze obejmowały recykling chemiczny, tj. trzy warianty pirolizy (pirolizę klasyczną, pirolizę w złożu fluidalnym i pirolizę wspomaganą mikrofalami) oraz solwolizę. Jednakże, jak wykazano w raporcie końcowym z badań, procesy te były i są obecnie jeszcze bardzo

kosztowne oraz komercyjnie nieopłacalne [31, 34]. W odniesieniu do materiałów kompozytowych CFRP wykazano, że warunek ten spełniają: piroliza klasyczna i piroliza w złożu fluidalnym, jako sposoby przeprowadzania recyklingu chemicznego. Nadto stwierdzono, że solwoliza w ogóle nie jest konkurencyjna z takimi wariantowymi metodami, jak recykling mechaniczny czy recykling energetyczny [34].

Aktualnie prowadzone na świecie działania, będące wynikiem zwiększenia presji socjotechnicznej na opracowywanie zrównoważonych rozwiązań w zakresie recyklingu materiałów kompozytowych po osiągnięciu statusu EOL m. in. kompozytowych jednostek pływających, zmierzają do wypracowania odpowiednich rozwiązań technologicznych w celu zmniejszenia ich wpływu na środowisko naturalne. Kluczowym aspektem rozwoju zrównoważonych ekonomicznie i środowiskowo technologii recyklingu jest określenie optymalnej metody recyklingu dla różnych typów kompozytów wzmocnionych włóknami [35]. Głównym celem przeglądu metod utylizacji i / lub recyklingu statków wodnych GFRP oraz elementów nadbudowy GFRP statków wykonanych z metalu (stal, aluminium) jest przedstawienie i opisanie aktualnego stanu wiedzy zobrazowanej w postaci schematu (rys. 9).



Rys. 9. Schemat wariantowych metod utylizacji i recyklingu wybranych jednostek pływających GFRP oraz elementów nadbudowy GFRP jednostek wykonanych z metalu (stali, aluminium) (źródło: opracowanie własne, 2020).

2.3.1. Składowanie na wysypisku / kotwicowisku

Od podjęcia na świecie w latach 60. i 70. XX wieku masowej produkcji jednostek pływających wykonywanych z kompozytów wzmocnionych szkłem typu E oraz powstającymi już od tego czasu odpadów poprodukcyjnych zawierających resztki tkanin i mat wykonanych z włókien szklanych bądź niezdatnych do dalszego stosowania zużytych form produkcyjnych GFRP zawierających te włókna, w krótkim czasie doprowadziło to do konieczności wszczęcia składowania tych odpadów w wyznaczonych, nierzadko niezabezpieczonych miejscach tj. na wysypiskach na lądzie. Odrębny i znacznie trudniejszy problem składowania niechcianych odpadów GFRP pojawił się na przełomie XX. i XXI. wieku w postaci już wyeksploatowanych kompozytowych jednostek pływających. Konsekwencją osiągnięcia statusu EOL kompozytowych jednostek

pływających było i nadal jest pozostawianie mniejszych statków wodnych na wysypiskach na lądzie, a gabarytowo większych na kotwiczowiskach na powierzchni wody lub świadomie zatapianych na drogach wodnych w toni morskiej. Takie postępowanie właścicieli kompozytowych jednostek było i jest nadal sprzeczne z obowiązującymi przepisami dotyczącymi ochrony środowiska naturalnego. Jak należy zauważyć, materiał GFRP ma bardzo długi czas zupełnego rozkładu na lądzie (szacowany minimalny okres: 50-100 lat), a w środowisku morskim minimalny okres to 30-50 lat (Lopez i in., 2012a, 2012b) [35, 36]. Ponadto, materiał ten nie jest biodegradowalny, a jego degradacja atmosferyczna, przebiegająca według dwóch zasadniczych mechanizmów tj. fotoutleniania (fotooksydacji, z ang. *photo-oxidation*) i utleniania cieplnego (termooksydacji, z ang. *thermo-oxidation*) jest długotrwała. Istotą degradacji jako procesu zmian strukturalnych mogących być wynikiem nieodwracalnych przemian fizycznych i chemicznych zachodzących w tworzywach polimerowych pod wpływem długotrwałego działania czynników zewnętrznych tj. gazów składowych powietrza (tlenu, azotu), temperatury powietrza, promieniowania świetlnego i UV oraz występujących w tym materiale naprężeń mechanicznych jest pogorszenie jego pierwotnych własności użytkowych. Polimerowe materiały konstrukcyjne stosowane w budowie kompozytowych jednostek pływających narażone są na działanie wody morskiej, występujących w niej mikroorganizmów oraz zmiennych naturalnych warunków klimatycznych. Stąd wpływ zróżnicowanych warunków środowiskowych na te materiały, takich jak: fotodegeneracja, wietrzenie, degradacja cieplna, degradacja zmęczeniowa (tzn. „starzenie”) czy działanie promieni światła UV, prowadzi do „środowiskowego pęknięcia naprężeniowego” tych materiałów (Błaga i Yamasaki, 1973) [37], [29] i (Bagherpour, 2012) [38]. Natomiast fizyczne skutki składowania tego rodzaju odpadów na wysypiskach lądowych, względnie na kotwiczowiskach wodnych, powodujące bezproduktywne zajmowanie przestrzeni, mają niekorzystny wpływ na otaczający je świat flory i fauny morskiej. Chemiczne i biologiczne skutki składowania bądź unicestwiania tego materiału w obszarze wodnym, wynikające z ostatecznego rozpadu tworzywa GFRP do postaci mikro-plastiku, który migruje w toni morskiej wskutek istniejących prądów oraz fal morskich, do chwili obecnej nie zostały jeszcze zbadane. Alternatywą dla składowania jednostek pływających po osiągnięciu statusu EOL jest mechaniczny rozkład tworzyw sztucznych FRP do wykorzystania w technologicznie najnowszych procesach produkcyjnych innych wyrobów.

2.3.2. Recykling mechaniczny [materiałowy]

Recykling mechaniczny [materiałowy] oznacza mechaniczne rozdrabnianie zużytych tworzyw sztucznych do postaci recyklatu (regranulatu, płatków i / lub proszku), nadających się do ponownego przetworzenia. Struktura chemiczna recyklatu pozostaje niezmienną. Recyklingowi mechanicznemu można poddać wszystkie rodzaje tworzyw termoplastycznych bez pogorszenia właściwości materiału. Obecnie jest to główna metoda recyklingu, zapoczątkowana w latach 70. XX wieku w Europie, pozwalająca na zagospodarowanie ponad 99% tych odpadów, również w odniesieniu do polimerowych kompozytów konstrukcyjnych FRP (Job, 2013) [39]. Recykling mechaniczny stosuje się w wypadku, jeśli dostępne są w dużej ilości, czyste i jednorodne strumienie odpadów tych tworzyw, co powoduje, że jest on opłacalny ekonomicznie oraz korzystny dla środowiska. Zyski w postaci oszczędności surowców znacznie przewyższają obciążenia związane z selektywną zbiórką, transportem i procesami recyklingu, natomiast koszty tych operacji są niższe niż potencjalne zyski ze sprzedaży recyklatu. Należy zaznaczyć, że każdy rodzaj techniki tego recyklingu zawsze rozpoczyna się od rozcięcia / rozczłonkowania „złomowanej” skorupy FRP (kadłuba, nadbudówki, elementów stałych wyposażenia wewnętrznego statku wodnego) na mniejsze części. W następstwie kolejnego ich pomniejszania, przy zastosowaniu jednej z metod, tzn. rozdrabniania, kruszenia, mielenia bądź szlifowania, prowadzi do otrzymania regranulatu lub sproszkowanego przemiału tworzywa sztucznego, przeznaczonego do wytwarzania wyrobów bądź ich przetwórstwa na nowy kompozyt, który może zostać otrzymany w wyniku procesów rozsortowywania używanych wyrobów i ich kwalifikacji do grup odpadów oraz ich utylizacji [30]. Należy zaznaczyć, że tak rozdrobnione kawałki są klasyfikowane wg ich wielkości i im mniejszy rozmiar odpadu, tym większa możliwość oddzielenia włókien i matrycy żywicznej (zwykle żywicy termoutwardzalnej) w strukturze kompozytowej. W wypadku zmniejszania odpadów jednorodnych stosuje się wolnoobrotowe młyny tnące, młyny młotkowe lub młyny rozdrabniające materiał do wielkości ok. 50-100 mm, natomiast do zmniejszania odpadów niejednorodnych (zawierających, np.: elementy metalowe), stosuje się ich frezowanie z dużą prędkością w celu zmniejszenia rozmiaru o 50 µm do 10 mm. Powstałe kawałki „złomu” można następnie oddzielić za pomocą sit i cyklonów do produktów sproszkowanych (bogatych w żywicę) i produktów włóknistych (bogatych w błonnik) (Yazdanbakhsh i Bank, 2014) [40]. Obecne badania dotyczące recyklingu mechanicznego

(materiałowego) koncentrują się głównie na recyklingu tworzyw GFRP (rzadziej na CFRP), ponieważ to one znajdują głównie zastosowanie przemysłowe w postaci wypełniacza lub materiału wzmocniającego do betonu / asfaltu itp. (ich udział w masie produktu jest ograniczony poniżej 10%). W aspekcie ekonomicznym istotnym jest przede wszystkim cena recyklatów (w EUR), ponieważ rCFRP są ok. 10-krotnie droższe w porównaniu z rGFRP. Ponadto, w odniesieniu do tworzyw CFRP w trakcie badań wykazano zależność pomiędzy wielkością cząstek recyklatu a ich własnościami mechanicznymi, tzn. im mniejsze są cząstki, tym wyższe są ich własności mechaniczne. Również wykazano, że matryca kompozytowa może być wykorzystywana jako paliwo alternatywne (zastępcze), umożliwiające oszczędności w zakresie stosowania innych paliw (kopalnych). Do zalet recyklingu mechanicznego należy zaliczyć: dużą różnorodność zastosowań recyklatów mechanicznych, które mają mniejszą gęstość, przez co mogą przyczynić się do uzyskania lżejszych produktów końcowych (Pickering, 2006) [41] oraz korzystne zmiany wskaźników środowiskowych, m. in. brak zanieczyszczenia atmosfery przez emisję gazów, prostsze wyposażenie wymagane do wytwarzania recyklatów oraz brak konieczności używania rozpuszczalników chemicznych (Castro i in., 2014) [42]. Do wad recyklingu mechanicznego zalicza się: i) brak należytej czystości recyklatu, ii) niemożliwość odzyskania energii zawartej w recyklatach, iii) tendencję do negatywnego wpływu recyklatu na mechaniczne własności ostatecznego kompozytu (tj. konsystencji, wytrzymałości, sztywności, jakości matrycy wypełniacza, siły wiązania międzyfazowego itp.) w jego zastosowaniu jako dodatku do nowych produktów oraz iv) negatywny wpływ na bilans kosztów, ponieważ operacyjne koszty "złomowego" tworzywa GRP związane z recyklingiem mechanicznym i jego sortowaniem przewyższają wartość rynkową pierwotnych produktów ciętego włókna szklanego (Yazdanbakhsh i Bank, 2014) [40]. Alternatywnym dla recyklingu mechanicznego (materiałowego), lecz umożliwiającym częściowe odzyskiwanie energii cieplnej skumulowanej w odpadach poprodukcyjnych, wyrobach wytwarzania technologicznego (bezużytecznych i / lub wypracowanych formach do wielokrotnie powtarzalnego wytwarzania MM skorup tzn. poszycia kadłubów jednostek pływających) oraz wyrobach użytkowych po osiągniętym statusie EOL, jest recykling energetyczny, dotyczący bezpowrotnej utraty lub częściowego odzysku energii powstającej w wyniku spalania odpadów z tworzyw sztucznych FRP (w szczególności GFRP).

2.3.3. Recykling energetyczny [spalanie]

Prawnie i technologicznie usankcjonowana utylizacyjna metoda odzysku energii w procesie kontrolowanego spalania postaciowo rozczłonkowanych kompozytowych elementów GRP, służy do produkcji ciepła i energii (elektrycznej), wykorzystywanych w procesach produkcyjnych innych materiałów, takich jak: cement, beton czy asfalt. Metoda ta jest obecnie najkorzystniejszą opcją odzysku energii w porównaniu ze składowaniem materiałów GRP w środowisku naturalnym. Współczesne instalacje do skojarzonej produkcji ciepła i energii (elektrycznej) mogą wykorzystywać odpady materiałów GRP jako paliwo alternatywne (zastępcze) wraz z udziałem innych wysokokalorycznych materiałów. Należy zauważyć, że obecnie wszystkie instalacje odzyskiwania energii z odpadów spełniają surowe wymagania środowiskowe, ponadto są wydajne i bezpieczne w użytkowaniu.

W zakresie recyklingu energetycznego rozróżnia się dwa rodzaje utylizacji przez spalanie odpadów GRP i produktów technicznych po osiągnięciu statusu EOL: klasyczne (na lądzie i na morzu) oraz spalanie z odzyskiem energii (na lądzie):

- **utylizacja przez spalanie klasyczne [na lądzie i na morzu]** - wyeksploatowane statki wodne wytworzone z materiału GFRP po osiągnięciu statusu EOL, jeszcze w ostatnim pięcioleciu bardzo często były świadomie i bez należytej kontroli spalane przez ich właścicieli zarówno na lądzie jak i na drogach wodnych na morzu. W klasycznym kompozycie polimerowym GFRP, z którego wytwarzane były jednostki pływające, spalaniu ulega wyłącznie poliestrowa lub epoksydowa osnowa kompozytu, a więc palne składniki chemiczne żywicy kompozytu oraz pozostawione na tej jednostce palne wyeksploatowane wyposażenie (np.: meble oraz drewniane zabudowy wewnętrzne, instalacje elektryczne, instalacje hydrauliczne i inne). W trakcie spalania takiego statku wodnego wydziela się znaczna ilość szkodliwych dymów zawierających toksyczne gazy uchodzące wprost do atmosfery, dokonując skażenia środowiska naturalnego (*rys. 8*). Pozostające po spaleniu tkaniny i maty szklane oraz resztki odpadów niepalnych (np.: niektóre instalacje rurowe oraz elementy wyposażenia hydrauliki sanitarnej), w zależności od miejsca spalania, były składowane na wysypisku odpadów nie uznawanych za niebezpieczne lub były bezpośrednio zatapiane na morzu (w wodzie);

- **utylicacja przez spalanie z odzyskiem energii [na lądzie]** - bezpieczniejszym dla środowiska naturalnego jest świadomie kontrolowane spalanie wyeksploatowanych statków wodnych wytworzonych z materiału GFRP, które w początkowej fazie utylizacji zostają poddawane recyklingowi mechanicznemu, tj. rozkrojowi mechanicznemu do postaci rozdrobnionych kawałków lub zgrubnemu skruszeniu w celu uzyskania mniejszych elementów możliwych do umieszczenia ich w piecach przemysłowych, w których zostają spalane.

W wyniku tego procesu spalania następuje:

- 1/. Nieekonomiczne odzyskanie energii wynikające z niskiej (25-30 MJ/kg) wartości opałowej spalanej matrycy (żywicy) kompozytu;
- 2/. Nieefektywność wykorzystania energii cieplnej przetwarzanej na energię elektryczną, ponieważ w wyniku procesu można osiągnąć sprawność na poziomie zaledwie 35%;
- 3/. Powstawanie gęstego dymu zawierającego toksyczne gazy (etan, etylen, etylobenzen, metan i inne) (rys.8), które mimo stosowanych różnorodnych układów filtracyjnych przenikają do atmosfery środowiska naturalnego;
- 4/. Pozostałość stała rGF w postaci tkanin lub mat wykonanych z GF (głównie typu E), wykazująca spadek własności mechanicznych o ok. co najmniej 50 do 60% w porównaniu ze wzmocnieniem pierwotnych własności użytkowych oryginalnego wzmocnienia kompozytu;
- 5/. Pozostałość stała w postaci popiołu jako produktu ubocznego, podlegająca dalszej utylizacji, względnie jego dalszemu przetworzeniu. Popiół może być składowany tylko jako tzw. odpady obojętne, które są nieszkodliwe dla przebiegu procesu gospodarki o obiegu zamkniętym.

Konsekwentnie realizowana dbałość o ochronę środowiska naturalnego wymusza poszukiwanie nowych technologicznych możliwości oraz sposobów recyklingu bądź utylizacji materiałów konstrukcyjnych GFRP. Jedną z takich możliwości jest obecnie współprzetwarzanie.

2.3.4. Współprzetwarzanie

Wysokim poziomem gotowości technologicznej (TRL) w obszarze recyklingu materiałów GFRP charakteryzuje się współprzetwarzanie (ang. *co-processing*), powszechnie zwane

technologią pieca cementowego, a właściwie cementowego pieca obrotowego. Technologia ta polega na mieszaniu rozdrobnionych i sproszkowanych (metodą recyklingu mechanicznego) termoutwardzalnych oraz termoplastycznych kawałków / odpadów GFRP, rzadziej CFRP, z innymi rodzajami odpadów. A następnie wprowadzeniu tej mieszaniny do cementowego pieca obrotowego służącego do wytwarzania cementu. Organiczna żywica w kompozycie, stanowiąca paliwo alternatywne, jest spalana w celu produkcji energii, natomiast składniki nieorganiczne stają się surowcem cementu. W ten sposób, 100% odpadów kompozytowych jest „odzyskiwana” w postaci energii i surowca materiałowego, a sam proces jest bezodpadowy. W wyniku przeprowadzonych badań przemysłowych stwierdzono, że współprzetwarzanie odpadów GFRP w tej technologii nie wykazuje negatywnego wpływu na jakość np.: wyprodukowanego cementu. Ponadto stwierdzono, że metoda cementowego pieca obrotowego jest bardziej odpowiednia dla kompozytów ze wzmocnieniem z GFRP aniżeli z CFRP.

2.3.5. Recykling chemiczny [surowcowy]

Recykling chemiczny [surowcowy] oznacza rozkład tworzywa w następstwie reakcji chemicznej lub pod wpływem temperatury na składniki podstawowe, z których powstało tworzywo. Otrzymane w ten sposób substancje chemiczne to przede wszystkim ciekłe węglowodory lub gazy, z których następnie można wyprodukować nowe tworzywa lub inne surowce chemiczne. W recyklingu chemicznym wykorzystuje się wiele metod i technologii, opartych m.in. na trójwariantowej pirolizie, solwolizie, gazyfikacji czy wytopie redukcyjnym w piecach hutniczych, a także na rozwijanej obecnie metodzie depolimeryzacji, w której ze zużytych materiałów polimerowych, otrzymuje się z powrotem monomery. Recykling chemiczny jest stosowany głównie w wypadku kompozytów CFRP i jest alternatywną metodą uzupełniającą w odniesieniu do recyklingu mechanicznego dla odpadów tworzyw kompozytowych CFRP, których nie można w sposób zrównoważony poddać recyklingowi mechanicznemu. W obecnych warunkach globalizacji produkcji stali na skalę przemysłową na świecie, wykorzystywana jest technologia wytopu redukcyjnego w piecach hutniczych, w których zmielone tworzywa FRP ulegają gazyfikacji. W wyniku tego procesu, wytworzony jest gaz syntezowy zawierający m.in. tlenek węgla, który jest wykorzystywany jako czynnik redukujący w procesach wytapiania stali, usuwając tlen i redukując tlenki żelaza do postaci chemicznie czystego żelaza. Należy wspomnieć, że czynnik redukujący otrzymywany jest

zazwyczaj z surowców kopalnych tj. ropy naftowej i węgla, dlatego wykorzystanie do tego celu odpadów tworzyw FRP oznacza oszczędność cennych surowców naturalnych. Recykling chemiczny z udziałem wysokich temperatur (inaczej zwany recyklingiem chemiczno-termicznym) umożliwia w dużej mierze odzysk rCF z odpadów tworzywa termoplastycznego CFRP, zachowując w ok. 90% ich pierwotne własności mechaniczne. Poddanie procesowi recyklingu chemiczno-termicznemu odpadów tworzywa termoutwardzalnego CFRP wykazuje, w przeciwieństwie do tworzywa termoplastycznego, niską i niewystarczającą opłacalność ekonomiczną. Włókna rGF odzyskiwane w recyklingu chemiczno-termicznym z odpadów tworzywa GFRP, wykazują znaczne skrócenie pierwotnych długości włókien w każdym kolejnym cyklu recyklingu oraz duży stopień degradacji materiałowej, zachowując zaledwie ok. 20% swoich pierwotnych własności mechanicznych. Wszelkie kompozyty stałe FRP (GFRP i CFRP) przed poddaniem ich recyklingowi chemicznemu są rozdrabiane i mielone mechanicznie.

Wiele metod i technologii, wykorzystywanych w recyklingu chemicznym, jak wcześniej zauważono, jest opartych zasadniczo na trójwariantowej pirolizie bądź solwolizie:

- **trójwariantowa piroliza** - obecnie najpopularniejsza metoda recyklingu chemicznego tworzyw sztucznych FRP (głównie CFRP) odbywa się poprzez pirolizę, a więc destylację rozkładową, stanowiącą proces degradacji materiałów zachodzący pod wpływem wysokiej temperatury (około 450-700°C dla rozkładu FRP) bez udziału lub z udziałem tlenu, prowadzącą do odzyskania włókien i wypełniaczy [28]. Do prac nad pirolizą materiałów polimerowych powrócono pod koniec lat 90. XX wieku, przeprowadzając, w wielu pilotażowych zakładach na świecie, badania termiczno-chemicznego rozkładu odpadów kompozytów FRP (głównie CFRP, rzadziej GFRP) [30]. Obecnie, na świecie funkcjonuje wiele zakładów zajmujących się pirolizą tworzyw sztucznych. Proces pirolizy odpadowych tworzyw sztucznych FRP prowadzony jest przeważnie w piecach obrotowych (piroliza klasyczna i piroliza wspomagana mikrofalami), reaktorach ze złożem fluidalnym (piroliza w złożu fluidalnym) lub w reaktorach do produkcji koksu. Piroliza tworzyw sztucznych (głównie CFRP) ukierunkowana jest przeważnie na produkcję frakcji ciekłych, które mogą zostać wykorzystane jako paliwo alternatywne w procesie pirolizy i w innych procesach spalania. Ciekłe produkty pirolizy mogą być także wykorzystane przez przemysł chemiczny ze względu na zawartość związków organicznych lub poddane przetworzeniu w przemyśle petrochemicznym. W trakcie rozkładu powstaje również znaczna ilość produktów

gazowych, tzn. gazów syntezowych, które wykorzystuje się w celu podtrzymania wysokotemperaturowych procesów produkcyjnych (np.: przy wytwarzaniu surówki stali). Natomiast powstałe nadwyżki energii mogą zostać przekierowywane do elektrowni lub elektrociepłowni. W wyniku pirolizy tworzyw sztucznych, powstaje znacznie mniejsza ilość tlenków siarki i azotu niż podczas ich spalania, a zawartość toksycznych i szkodliwych dla organizmów żywych dioksyn i furanów w gazach jest nieznaczna. Produktem reakcji jest także węglowa pozostałość w postaci zawierającego metale ciężkie koksiku, który jest trudny do dalszego wykorzystania. Koksik może być składowany lub wykorzystany jako czynnik redukujący w procesach wielkopiecowych. Tworzywa sztuczne można również rozkładać w procesie pirolizy podczas produkcji koksu. W tym wypadku, dodawane są wraz z węglem do baterii koksowniczych. W wyniku procesu z udziałem tworzyw sztucznych FRP (głównie CFRP) otrzymuje się 20% koksu, 40% smoły i olejów oraz 40% gazów. Dodatek materiałów polimerowych (głównie CFRP) do węgla w ilościach do 3% wag. nie powoduje zmian we właściwościach powstającego koksu, który może zostać wykorzystany w procesach wielkopiecowych. Wiele takich instalacji istnieje w krajach Europy Zachodniej, Stanach Zjednoczonych a także w Japonii. Częściowe zastąpienie surowców naturalnych tworzywami sztucznymi nie tylko zmniejsza zużycie zasobów naturalnych, ale także powoduje zmniejszenie emisji CO₂, SO₂ oraz pyłów do atmosfery. W wyniku termicznego rozkładu tworzyw CFRP, w temperaturze powyżej 2000°C powstaje gaz syntezowy, który jest doskonałym czynnikiem redukującym tlenki żelaza w procesie wytwarzania surówki stali;

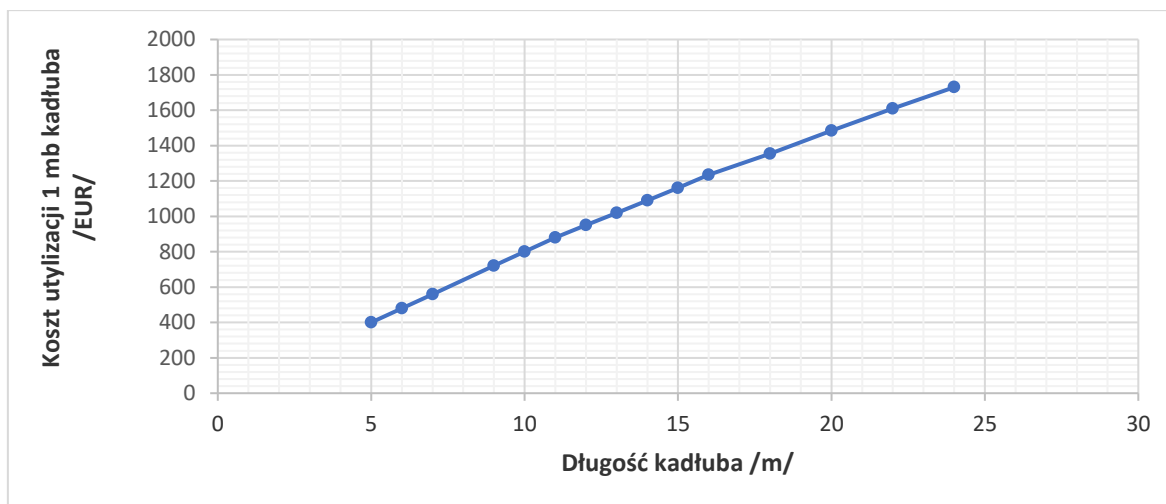
- **solwoliza** - jest jedną z metod recyklingu chemicznego, w którym wymiana chemiczna (reakcja chemiczna, w wyniku której dany związek chemiczny znajdujący się w roztworze reaguje z rozpuszczalnikiem) uwalnia żywice osnowy i włókna wzmocnienia kompozytu, umożliwiając ich ponowne zastosowanie. W wypadku solwolizy, do depolimeryzacji rozdrobnionych polimerowych części materiału kompozytowego (głównie CFRP) stosuje się odpowiednio dobrane właściwe rozpuszczalniki, uwzględniając ich stężenia oraz przewidywane czasy reakcji. Prowadzony w latach 2011-2012 Projekt Unii Europejskiej EUROCOMP (UE, 2012b) przewidywał badania zasadności wykorzystania solwolizy jako praktycznej metody recyklingu FRP w celu niezależnego odzysku żywic, włókien, itp. Kolejne badania laboratoryjne w „mikro” i „quasi makro” skali przemysłowej, przeprowadzone w latach 2015-2020 dowiodły, że w procesie solwolizy należy wyeliminować stosowanie szkodliwych i skoncentrowanych chemikaliów, które

mogą prowadzić do negatywnego w skutkach wpływu na środowisko naturalne, a następnie zastąpić je wodą i alkoholem w warunkach nadkrytycznych. W wypadku solwolizy nadkrytycznej stosuje się rozpuszczalnik nadkrytyczny (wodę o temperaturze większej niż 374°C i ciśnieniu większym niż 221 bar). Metoda ta została zastosowana głównie do recyklingu termoutwardzalnego oraz termoplastycznego CFRP i umożliwia odzyskiwanie dobrej jakości rCF [34, 43]. Jednakże, ostatecznie uzyskane wyniki badań potwierdziły wysokokosztowe nakłady inwestycyjne: aparatury i urządzeń (np.: zbiorników reaktora) w odniesieniu do kosztów pozyskanych z recyklingu CFRP. Analiza wyników tych badań (Vladimorov i Bica, 2017) [34] wykazała, że solwoliza jako metoda recyklingu chemicznego kompozytów FRP, z punktu widzenia ochrony środowiska, nie była cenowo konkurencyjna w odniesieniu do recyklingu mechanicznego lub recyklingu energetycznego realizowanego metodą spalania z odzyskiem energii.

2.4. Koszty utylizacji jednostek pływających wykonanych z GRP

W zależności od kraju i określonego regionu geograficznego na świecie, szacowane koszty utylizacji wycofanych z eksploatacji statków wodnych GRP uzależnione są głównie od przyjętych procedur i fizycznych możliwości zastosowania odpowiednich technik ich przeprowadzenia oraz od spełnienia określonych warunków środowiskowych. Rozpatrując konkretny proces utylizacji tych jednostek, należy mieć na uwadze dyspozycyjną wielkość powierzchni przeznaczoną do demontażu jednostek, wielkość powierzchni składowania odpadów stałych nie będących odpadami niebezpiecznymi, wymaganą do zużycia w tym celu energię elektryczną, niezbędne media techniczne (gazy techniczne, sprężone powietrze), wymagany sprzęt, środki transportowe i właściwe zaangażowanie czynnika ludzkiego. Koszty dokonania utylizacji statków wodnych GRP tj. jachtów: żaglowych, żaglowo-motorowych, motorowych, domków na wodzie, żaglówek, pontonów i innych, w zależności od regionu geograficznego na świecie, szacowane są wg określonych reguł:

1. W Stanach Zjednoczonych Ameryki Płn. (USA) koszty utylizacji małego statku wodnego wykonanego z GFRP szacowane są na poziomie od 1.200 \$ do 2.000 \$ za tonę wyporności jednostki, bez gwarancji dokonania ich utylizacji w sposób przyjazny dla środowiska {13},
2. W krajach Unii Europejskiej ogólnie przyjmuje się koszt utylizacji kadłuba statku wodnego wykonanego z GFRP wg wielkości parametru LOH (*rys. 10*),



Rys. 10. Koszt utylizacji 1 mb kadłuba statku wodnego GFRP x LOH

(źródło: opracowanie własne, 2020, w powiązaniu z {31, 32})

gdzie: wg ISO 8666:2016 dla statków wodnych istnieje definicja LOH (ang. *Lenght of Hull*) lub długość kadłuba (tj. całkowita długość kadłuba mierzona od zewnętrznej części dziobu do najdalej wysuniętej części rufy statku wodnego).

- Wyjątek od reguły wskazanej w punkcie 2. stanowią niektóre kraje związkowe (Landy) w Niemczech, gdzie koszt utylizacji kadłuba statku wodnego wykonanego z GFRP wynosi 1.000 EUR / 1 tonę złomowanej jednostki pływającej {33}.

2.5. Podsumowanie

Od 25. lat wskutek zwiększającej się każdego roku na świecie ilości produkowanych statków wodnych GFRP, narasta nierozwiązany problem środowiskowo bezpiecznej utylizacji oraz recyklingu kadłubów i nadbudówek tych jednostek pływających. Rozpatrując obecnie najnowocześniejsze dostępne technologie recyklingu kompozytów FRP na różnych poziomach gotowości technologicznej (TRL) w aspekcie rozwoju zrównoważonej technologii recyklingu kompozytów (tabela 2), ze szczególnym uwzględnieniem jednostek pływających GFRP wykazano, że optymalnym ze względów ekonomicznych i najbardziej technologicznie zaawansowanym rozwiązaniem spełniającym aktualne wymogi ochrony środowiska naturalnego jest:

- Składowanie, rozcinanie, rozdrabnianie i mielenie mechaniczne oraz spalanie w odniesieniu do zastosowań kompozytów GFRP ze statusem EOL, stanowiących około 98% rynku, których cena rynkowa nowego GF typu E wynosi (1,65 EUR/1kg),

2/. Składowanie, rozcinanie, rozdrabnianie i mielenie mechaniczne oraz piroliza klasyczna, w odniesieniu do zastosowań kompozytów CFRP posiadających status EOL, stanowiących ok. 2% rynku, których cena rynkowa nowego CF obecnie wynosi 16,50 EUR/1kg).

Tabela 2. Porównanie metod utylizacji i recyklingu GFRP, CFRP i AFRP w aspekcie ekonomicznym i ekologicznym

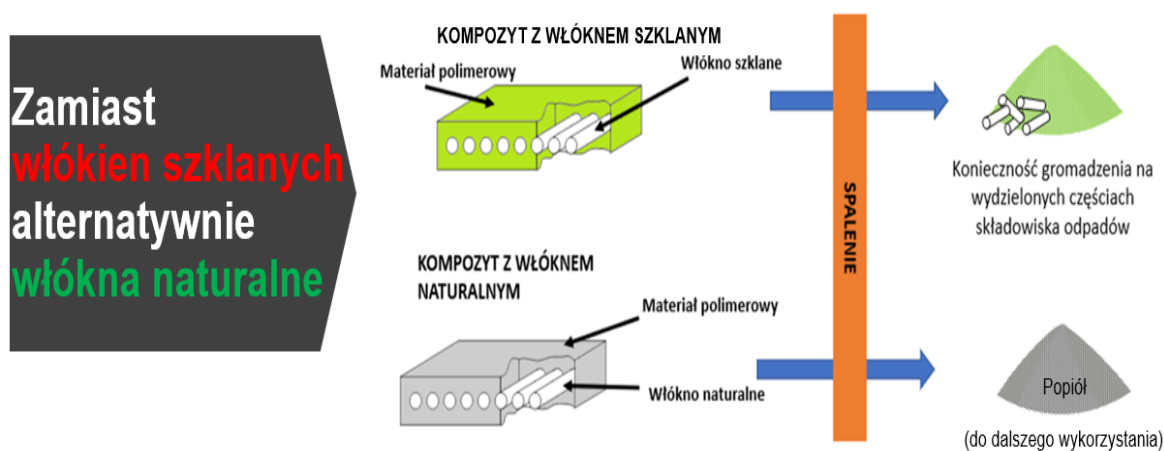
Lp.	Metody utylizacji i recyklingu	Zaangażowanie sprzętu (a) / urządzeń (b) / aparatury (c) / przemysłowych instalacji procesowych (d)	Korzyści		Straty	
			Odpłacalność ekonomiczna	Odpłacalność ekologiczna	Szkody ekonomiczne	Szkody ekologiczne
1. Składowanie na wysypisku / kotwiczowisku						
1.1.	Składowanie na wysypisku	nie występuje	nie występuje	nie występuje	bezpłodnywnie zajmowanie powierzchni lądowej	szkody wizerunkowe otoczenia lądowego
1.2.	Składowanie na kotwiczowisku	nie występuje	nie występuje	nie występuje	bezpłodnywnie zajmowanie akwenu wodnego	szkody wizerunkowe akwenu wodnego
2. Recykling mechaniczny (materiałowy)						
2.1.	Rozdrabnianie	małe (a)	niska	wysoka	negatywny wpływ na finalny bilans kosztów	znikome (występowanie opilków po rozcinaniu konstrukcji)
2.2.	Kruszenie	większe (b)	niska	wysoka	negatywny wpływ na finalny bilans kosztów	nie występują
2.3.	Mielenie	duże (a),(b)	niska	wysoka	negatywny wpływ na finalny bilans kosztów	nie występują
2.4.	Szlifowanie	bardzo duże (a),(b)	niska	wysoka	negatywny wpływ na finalny bilans kosztów	małe (występowanie pyłów po szlifowaniu konstrukcji, przenikające do atmosfery)
3. Recykling energetyczny (odzysk energetyczny)						
3.1. Spalanie						
3.1.1.	na lądzie	małe (b)	nie występuje	uwolnienie powierzchni lądowej od składowania odpadów	negatywny wpływ na finalny bilans kosztów (konieczność zainstalowania drożych systemów filtracyjnych)	zanieczyszczenie atmosfery gęstymi dymami toksycznych gazów spalanych materiałów
3.1.2.	na morzu	nie występuje	nie występuje	uwolnienie akwenu wodnego od składowania odpadów	nie występują	zanieczyszczenie atmosfery gęstymi dymami toksycznych gazów spalanych materiałów
3.2.	Z odzyskiem energii (na lądzie)	duże (b)	wysoka	bardzo duża	nieekonomiczne odzyskanie energii wynikające z niskiej (25-30 MJ/kg) wartości opalowej spalanej matrycy kompozytu i spełnienie restrykcyjnych wymogów środowiskowych	powstawanie gęstego dymu zawierającego toksyczne gazy (etan, etylen, etylobenzen, metan i inne), które mimo stosowania różnorodnych układów filtracyjnych przenikają do atmosfery środowiska naturalnego;
4.	Współprzetwarzanie (co-proces)	bardzo duże (a),(b)	bardzo duża	bardzo duża	nie występują	nie występują
5. Recykling chemiczny (surowcowy)						
5.1. Piroliza						
5.1.1.	Klasyczna	duże (b),(c),(d)	niska	niska	wysokie	nieznaczne
5.1.2.	W złożu fluidalnym	bardzo duże (c),(d)	niezbyt wysoka	niska	bardzo wysokie	nieznaczne
5.1.3.	Wspomagana mikrofalami	bardzo duże (b),(c)	niska	niska	wysokie	nieznaczne
5.2.	Solwoliza	duże (b),(d)	niska	niska	wysokokosztowe nakłady inwestycyjne (b),(d)	nieznaczne

Sporadycznie publikowane prace badawcze, dedykowane zagadnieniu recyklingu kompozytowych produktów przemysłu stoczniowego i gospodarki morskiej wskazują na możliwości utylizacji statków wodnych GFRP, głównie wszelkiego rodzaju łodzi kompozytowych, jednakże bez określania obowiązujących zasad i reguł prawnych (Summerscales i in., 2015) [44]. W opublikowanym w roku 2018 opracowaniu pt.: „Ocena wpływu usprawnień rozwoju biznesu wokół turystyki morskiej”, Komisja Europejska, ICF we współpracy z Deloitte, Marine South East, Sea Teach wykazała brak istnienia na

świecie, a szczególnie w regionie UE jakichkolwiek instrumentów prawnych określających sposoby utylizacji rekreacyjnych jednostek pływających GFRP po osiągnięciu statusu EOL (Haines, 2016) [45]. W trakcie prowadzonych badań uzyskano potwierdzenie, że zaledwie 1-2% z ok. 6,0-6,5 mln tych statków wodnych jest poddawana recyklingowi mechanicznemu, a pozostała część jest zatapiana lub spalana, względnie porzucana i nielegalnie pozostawiana na tzw. „dzikich” wysypiskach [40], [38]. Brak odpowiednich przepisów prawnych oraz konwencji dotyczących proekologicznego unieszkodliwiania „złomowanych” statków wodnych GFRP (sporadycznie CFRP) powoduje, że w różnych rejonach świata istnieje odmienność formułowanych opinii o bezpiecznych metodach utylizacji tych jednostek oraz o sposobach składowania powstałych z nich odpadów zawierających nie ulegające biodegradacji GF (sporadycznie CF). Dozwolone w USA składowanie tych odpadów na lądzie, czy zalecane przez Kanadę składowanie ich w przybrzeżnych akwenach morskich, jak również spalanie na otwartym morzu tych jednostek GFRP w krajach nordyckich, od blisko 5 lat jest niedopuszczalne przez kraje wyspiarskie Pacyfiku, Atlantyku czy Oceanu Indyjskiego z uwagi na ograniczone wolne powierzchnie do składowania odpadów GFRP w przestrzeni lądowej i przybrzeżno-morskiej. Niektóre kraje Unii Europejskiej (np.: Niemcy - od 9 lat i Francja - od 5 lat) prawnie zakazały składowania odpadów zawierających głównie GF i innych materiałów uznanych za niebezpieczne dla środowiska naturalnego. Należy zaznaczyć, że zasady materiałowego unieszkodliwiania statków wodnych FRP (GFRP i CFRP) muszą znaleźć odzwierciedlenie w odpowiednio przygotowanym Ustawodawstwie międzynarodowym oraz w globalnej polityce finansowej dużych państw. Najbardziej realne sposoby finansowania przyszłego recyklingu wydają się być systemami opłat od sprzedaży nowych kompozytowych jednostek pływających i rejestracji własności, co powinno doprowadzić do stworzenia scentralizowanych funduszy na wsparcie programów recyklingu statków wodnych FRP. W odniesieniu do państw wyspiarskich oraz małych państw kontynentalnych, w tym większości państw Unii Europejskiej, alternatywnym rozwiązaniem mogą być opłacalne biodegradowalne materiały stosowane w budowie kadłubów statków wodnych i nadbudówek statków wykonanych z metalu, które będą wytwarzane z polimerowych kompozytów konstrukcyjnych (NFPC) wzmocnianych włóknami naturalnymi, w szczególności włóknami naturalnymi roślinnymi (NPF) [1]. W ostatnich kilku latach, również w Polsce tematyka recyklingu kompozytowych produktów technicznych jest coraz częściej poruszana, w szczególności na dedykowanych

temu tematowi Konferencjach, podczas których wiele mówi się o jego zaletach oraz stwarzanych przez niego możliwościach (Scheibe, 2019) [17], Błędzki i in., 2019, 2020) [46, 47]. W lutym 2020 roku Parlament Europejski i Rada UE zaproponowała koncepcję recyklingu bądź utylizacji kompozytowych jednostek pływających po osiągnięciu statusu EOL, która miesiąc później została usankcjonowana Dyrektywą UE [20]. Opracowane i wdrożone na świecie przepisy (kolejne Konwencje) stanowią podstawę do wyznaczenia linii czasowej prawodawstwa międzynarodowego i Unii Europejskiej, w zakresie opracowania właściwych rozwiązań prawnych dotyczących problemu gospodarowania odpadami i proekologicznego unieszkodliwiania jednostek pływających FRP. Zalecana jest zatem dalsza ścisła współpraca obecnie działających na świecie organizacji prorządowych i pozarządowych (Stowarzyszeń, Fundacji i innych) z naukowcami, prawnikami oraz przedstawicielami szeroko pojętych przemysłów, zmierzająca do wypracowania i ustanowienia właściwego dla ochrony środowiska naturalnego Ustawodawstwa, oraz stworzenia nowatorskich proekologicznych metod bezpiecznej utylizacji statków wodnych FRP osiągających status EOL [1].

Zgodnie z [19,20], zagadnienie podjęte w Rozprawie doktorskiej jest istotne w świetle niezbędnie koniecznej ochrony środowiska naturalnego. W przeciwieństwie do nie-biodegradowalnego GF istotną cechą w zastosowaniu NPF w kompozytach jest możliwość przeprowadzenia jego utylizacji metodą recyklingu energetycznego z odzyskiem energii, rozszerzonego o współprzetwarzanie odpadów (popiołu) do dalszego ich wykorzystania (rys. 11).



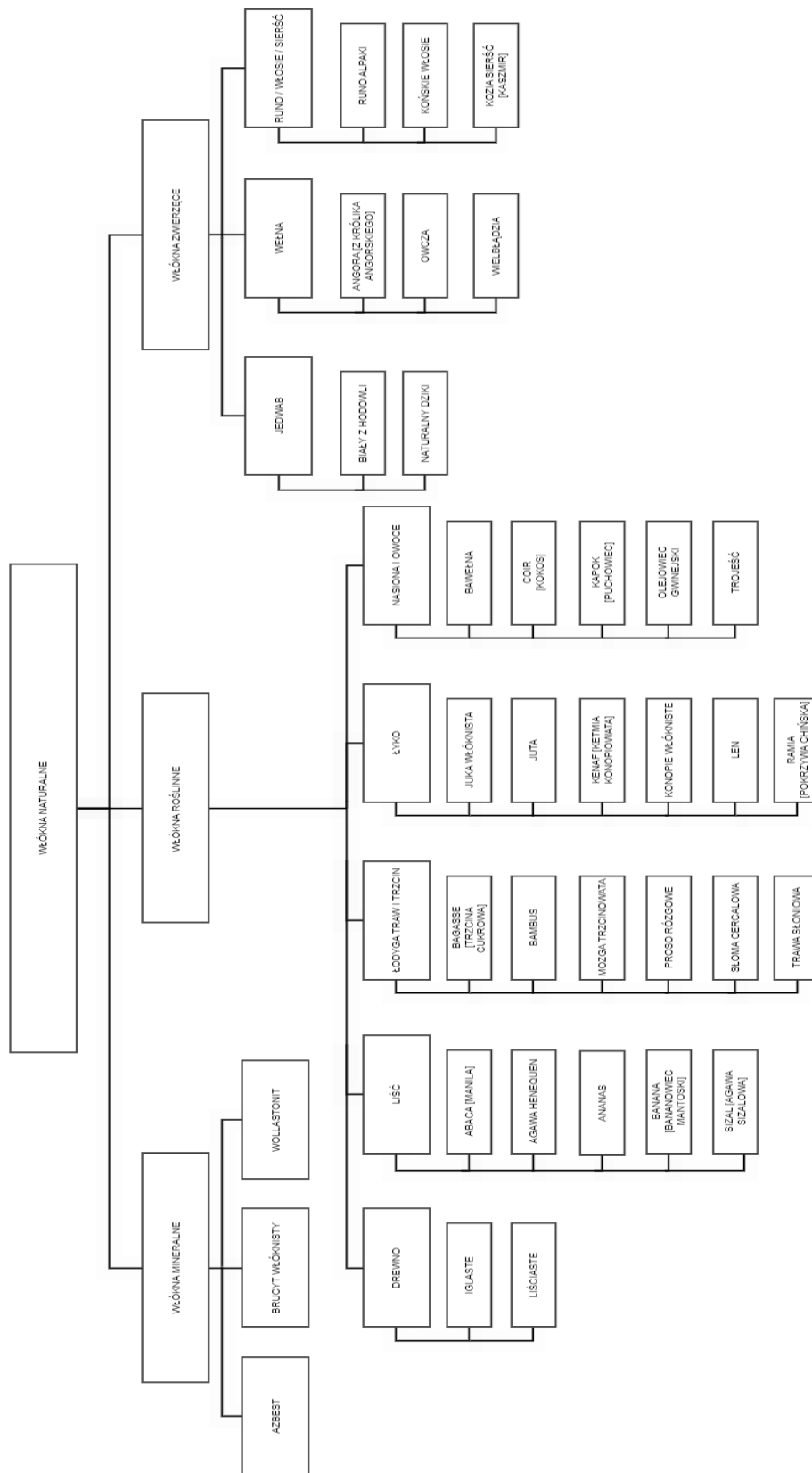
Rys. 11. Alternatywne pozostałości po spaleniu kompozytów ze wzmocnieniem z GF i NPF (źródło: opracowanie własne, 2020) [17]

3. ZASTOSOWANIE WŁÓKIEN NATURALNYCH ROŚLINNYCH (NPF) JAKO WZMOCNIENIA POLIMEROWEGO KOMPOZYTU KONSTRUKCYJNEGO

3.1. Włókna naturalne roślinne (NPF) - podział, regiony występowania i produkcja na świecie

Program realizacji zalecanych i wymaganych przez Unię Europejską działań proekologicznych, spełniających rygorystyczne wymogi ochrony środowiska oraz wymogi zrównoważonego rozwoju gospodarki na świecie, wymusza zastępowanie dotychczas stosowanych różnorodnych materiałów tworzyw sztucznych nie ulegających samoistnie ekologicznej degradacji, materiałami kompozytowymi ulegającymi w krótkim czasie naturalnemu rozkładowi bądź podlegającymi zupełnej utylizacji metodą recyklingu energetycznego. Do takich materiałów kompozytowych zaliczane są kompozyty wzmocniane włóknami naturalnymi, które z definicji nie są syntetyczne bądź nie są wytworzone przez człowieka, lecz są skategoryzowane na podstawie ich pochodzenia. Zważywszy na różnorodność włókien naturalnych występujących w środowisku naturalnym człowieka, poniżej przedstawiono schemat podziału włókien naturalnych obrazujący ich trzy podstawowe grupy rodzajowe, tj. włókna mineralne, włókna roślinne i włókna zwierzęce (*rys. 12*).

Włókna mineralne (azbest, bazalt, brucyt włóknisty, wollastonit) oraz włókna chemiczne nieorganiczne, tzn. syntetyczne (szklane), metalowe nie ulegają samoistnej ekologicznej degradacji i naturalnemu rozkładowi, jak również nie podlegają zupełnej utylizacji metodą recyklingu energetycznego. Kłopotliwy recykling kompozytów polimerowych wzmocnionych GF, stanowił główną przyczynę konieczności poszukiwania, u schyłku lat 90. XX wieku, alternatywnego materiału wzmocniającego tworzywa sztuczne, w tym laminaty znajdujące powszechne zastosowanie w produkcji rekreacyjnych jednostek pływających. Włókna zwierzęce były i nadal są wykorzystywane przez człowieka jako przykrycia w postaci różnorodnej odzieży, różnych form użytkowych i dekoracyjnych tekstyliów codziennego użytku, stanowiąc podstawowy surowiec do produkcji niektórych wyrobów w przemyśle tekstylnym.



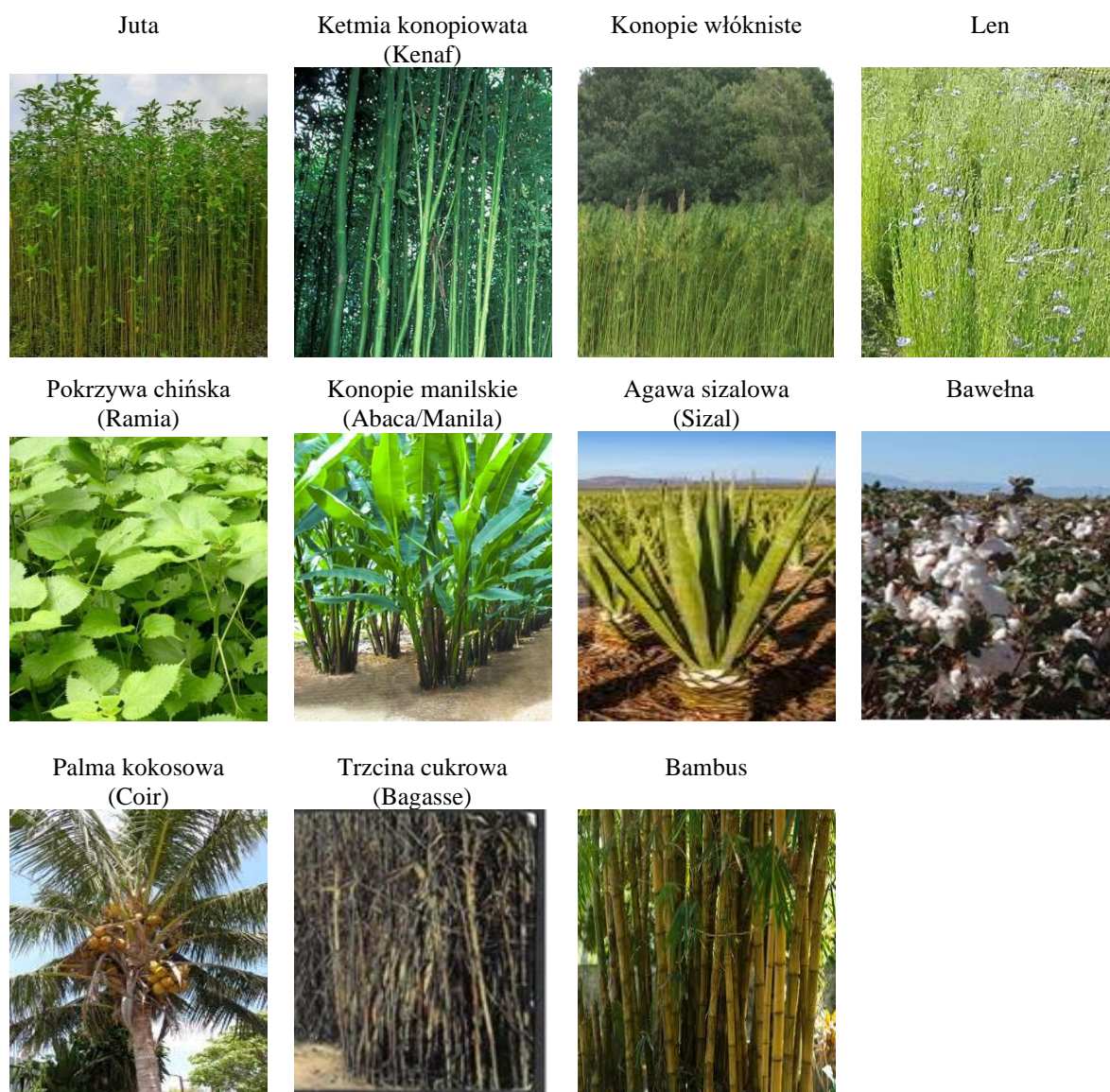
Rys. 12. Schemat podziału włókien naturalnych
(źródło: opracowanie własne, 2021)

Niewątpliwie, w świetle aktualnie obowiązujących przepisów, wszystkie włókna zwierzęce spełniają rygorystyczne wymogi ochrony środowiska, a obecnie także zrównoważonego rozwoju gospodarki na świecie. Niestety, nie znajdują one uzasadnionej możliwości zastosowania ich w postaci wzmocnienia polimerowych kompozytów konstrukcyjnych. Tą możliwość wskazała człowiekowi sama natura, dając do jego dyspozycji różnorodne włókna roślinne, możliwe do ich pozyskania z drzew i roślin włóknodajnych. Istotnym jest, że naturalne włókna roślinne (NPF) w całości pochodzą ze źródeł wegetatywnych i są w pełni biodegradowalne. Na naszej planecie występuje około dwóch tysięcy gatunków roślin włóknodajnych, z których wyodrębniono do ewentualnego wykorzystania ok. jednego tysiąca. W wyniku wieloletnich, wszechstronnie przeprowadzonych na świecie analiz oraz badań dotyczących wybiórczo niektórych roślin, wytypowano, występujące w większości reprezentatywne dla wszystkich i każdego z osobna regionów świata, rośliny włóknodajne, mogące potencjalnie zastąpić powszechnie i obecnie stosowane materiały w postaci szklanych (G) lub węglowych (C) wzmocnień polimerowych kompozytów konstrukcyjnych. W wielu regionach świata kompleksowo przebadano około dwudziestu wybranych roślin włóknodajnych, z których można pozyskać różne rodzaje włókien:

- **włókno łykowe** [z juty (**JF**), Kenaf (z ketmii konopiwatej) (**KF**), z konopi włóknistych (**HF**), z lnu (**FF**), Ramia (z pokrzywy chińskiej) (**RF**)],
- **włókno liściowe** [Abaca/Manila (z konopi manilskich) (**ABF**), Sizał (z agawy sizałowej) (**SIF**)],
- **włókno z nasion** [z bawełny (**COF**)],
- **włókno z owoców** [Coir (z palmy kokosowej) (**CCF**)],
- **włókno z traw i trzciny** [Bagasse (z trzciny cukrowej) (**BGF**), z bambusa (**BMF**)].

Powszechnie występujące w różnych rejonach świata, niektóre rośliny włóknodajne, przedstawiają przykładowe niżej zamieszczone zdjęcia (rys. 13).

W ostatnich trzech dziesięcioleciach, włókna wielu z tych roślin znalazły zastosowanie w przemyśle tekstylnym i przemyśle chemicznym w obszarze wyrobów powszechnego użytku oraz w postaci wzmocnienia w kompozytach polimerowych wykorzystywanych w przemyśle motoryzacyjnym (głównie samochodowym), maszynowym, zbrojeniowym, energetycznym oraz w budownictwie ogólnym i drogowym. **Do chwili obecnej odnotowano jedynie śladowe wykorzystanie niektórych z nich w przemyśle lotniczym i w przemyśle stoczniowym.**



Rys. 13. Powszechnie występujące w różnych regionach świata przykładowo przedstawione rośliny włóknodajne (opracowanie własne, 2021)

Uwzględniając regiony występowania roślin włóknodajnych na świecie (tabela 3) należy rozpatrzyć niezbędne czynniki wpływające na rozwój ich upraw:

- a) przyrodnicze: jakość (żyzność) gleby, klimat, rzeźba terenu, wody w glebie oraz wody powierzchniowe pozyskiwane z opadów atmosferycznych;
- b) poza-przyrodnicze: poziom wydajności oraz opłacalności produkcji, usprzętowanie (maszyny i urządzenia), skup (polityka rolna rządu), podatki, kredyty, ulgi, chemizacja (nawozy sztuczne), powierzchnia gruntów ornych, struktura wielkości i własności gospodarstw, struktura wieku, płci i wykształcenie rolników, rozwój gałęzi przemysłu okołorolniczego (przemysł elektromaszynowy, chemiczny), rozwój przemysłu

spożywczego (odbiorca rolnika) oraz eksport / import surowych bądź przetworzonych
płodów rolnych.

*Tabela 3. Regiony występowania roślin włóknodajnych na świecie
(źródło: opracowanie własne, 2021)*

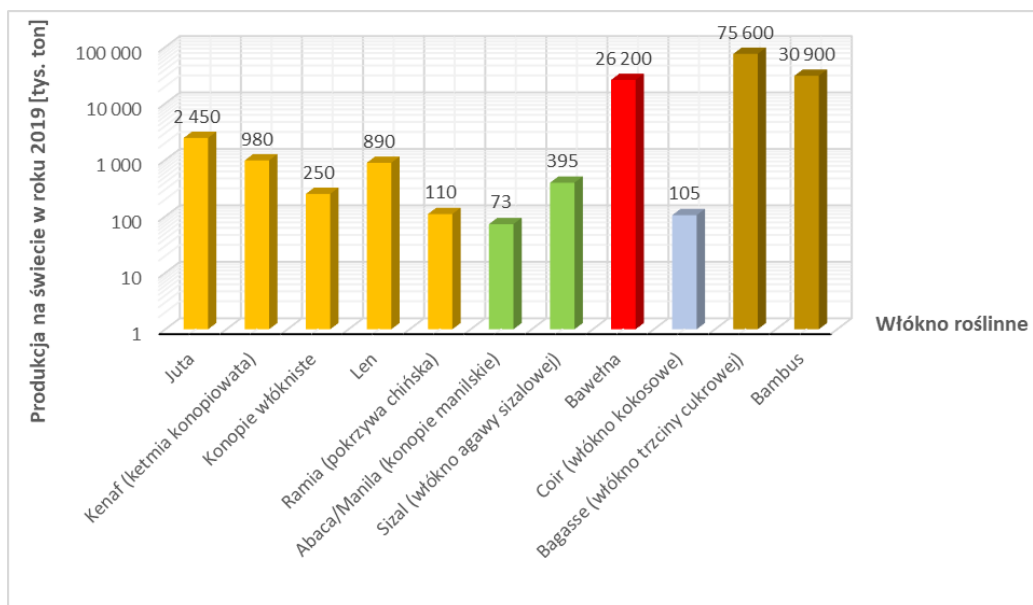
RODZAJ WŁÓKNA	ROŚLINA WŁÓKNODAJNA - REGIONY WYSTĘPOWANIA NA ŚWIECIE				
	Juta	Ketmia konopiowata (Kenaf)	Konopie włókniste	Len	Pokrzywa chińska (Ramia)
Włókno tykowe	Strefa klimatu zwrotnikowego morskiego i monsunowego Azji Południowo-Wschodniej	tropik i subtropik Afryki i Azji	Azja Środkowo-Wschodnia - Chiny, Indie, Pakistan, Afganistan oraz Afryka Północna - Egipt	strefa klimatu umiarkowanego różnych kontynentów i strefa subtropikalna	Azja Wschodnia - w szczególności: Chiny, Korea, Japonia, Indie, Pakistan
	Strefa klimatu zwrotnikowego morskiego i monsunowego Afryki Północnej (głównie Egipt)	-----	Europa Południowa - Francja, Hiszpania, Portugalia, Włochy	-----	Ameryka Południowa - Brazylia
	Strefa klimatu zwrotnikowego morskiego i monsunowego Ameryki Południowej	-----	Europa Środkowa - Estonia, Litwa, Austria, Węgry, Słowenia, Rumunia, Polska	-----	-----
	-----	-----	Europa Zachodnia - Niderlandy, Niemcy	-----	-----
Włókno liściowe	Konopie manilskie (Abaca/Manila)	Agawa sizalowa (Sizal)	-----	-----	
	Strefa międzyzwrotnikowa – w Afryce, Ameryce Południowej i Północnej oraz w Azji i krajach Pacyfiku, głównie w: Chinach, Indiach, na Filipinach, w Ugandzie, Brazylii, Ekwadorze, Kostaryce i Kolumbii	Strefa klimatu podrównikowego i zwrotnikowego - Meksyk, Brazylia, Afryka Wschodnia, Indonezja, Antyle, Wyspy Bahama	-----	-----	
Włókno z nasion	Bawełna	-----	-----	-----	
	Strefa klimatów zwrotnikowych i podzwrotnikowych na wszystkich kontynentach				
Włókno z owoców	Palma kokosowa (Coir)	-----	-----	-----	
	Azja Południowo-Wschodnia - Indie, Chiny				
	północno-zachodnia Ameryka Południowa Nowa Zelandia				
Włókno z traw i trzcin	Trzcina cukrowa (Bagasse)	Bambus			
	strefa klimatu zwrotnikowego i podzwrotnikowego, w krajach leżących pomiędzy 30 stopniem szerokości geograficznej północnej i południowej	tereny tropikalne i subtropikalne Azji, obu Ameryk, Afryki i Australii			

Przykładowo:

- **juta** - roślina o wysokich wymaganiach termicznych i wodnych, wymaga dużych nakładów pracy, włókna pozyskiwane z łądyg są miękkie, używana jest do produkcji tkanin opakunkowych i tapicerki;
- **konopie włókniste** - niewielkie wymagania glebowe, niskie wymagania wodne i termiczne, niski nakład pracy, włókna pozyskiwane z łądyg mają średnio-twarde i wytrzymałe włókno, używane do produkcji tkanin i znajdujące zastosowanie w większości segmentów kluczowych przemysłów;
- **len** - roślina o niskich wymaganiach termicznych i wysokich wymaganiach wodnych, wymaga dużych nakładów pracy, włókna pozyskiwane z łądyg mają średnio-twarde i wytrzymałe włókno, zazwyczaj używane są do produkcji tekstyliów (tkanin i dzianin);
- **agawa sizalowa** - roślina o wysokich wymaganiach termicznych i wysokich wymaganiach wodnych, wymaga dużych nakładów pracy, włókna pozyskiwane z łądyg są twarde, włókno stosuje się do produkcji worków;
- **bawełna** - roślina o bardzo wysokich wymaganiach termicznych i wodnych (pola bawełniane często wymagają nawadniania), wymaga bardzo dużych nakładów pracy, w przemyśle włókienniczym wykorzystuje się okwiat i włókna łądygowe [np. do produkcji tekstyliów (tkanin i dzianin), powrozów].

Skalę produkcji i dostępnych w handlu najbardziej rozpowszechnionych włókien naturalnych roślinnych (NPF) na naszej planecie (w tysiącach ton) wg ostatnich danych opublikowanych w ogólnie dostępnych w wielu krajowych publikacjach finansowo-gospodarczych w roku 2020 przedstawia *rys. 14*.

Rozpatrując poniższy wykres, należy zauważyć, że wśród włókien naturalnych roślinnych mogących znaleźć zastosowanie jako wzmocnienie w polimerowych kompozytach konstrukcyjnych, najliczniej reprezentowana jest grupa włókien łykowych, która w ostatnim dziesięcioleciu XX. wieku została objęta programem wszechstronnych badań właściwości chemicznych, fizycznych i mechanicznych, preferujących je do przemysłowego wykorzystania w produkcji wielkogabarytowych przestrzennych produktów technicznych.



Rys. 14. Produkcja włókien naturalnych roślinnych (NPF) na świecie w roku 2020 [tys. ton] (źródło: opracowanie własne, 2021)

3.2. Ceny włókien naturalnych roślinnych (NPF) na świecie

Oszacowanie aktualnych na świecie rynkowych cen sprzedaży, powszechnie stosowanych włókien syntetycznych [szklanych typu E (GF), węglowych (CF), rzadziej aramidowych (AF)], w porównaniu do cen sprzedaży włókien naturalnych roślinnych (NPF), wykazuje przewagę kosztową i energetyczną NPF również w procesie ich wytwarzania w odniesieniu do tradycyjnych włókien syntetycznych (tabela 4).

Na ogół ceny regionalnie występujących na świecie NPF wahają się w granicach od 200 do 1450 USD / 1 tonę. Wyjątek stanowią bawełna i len, powszechnie wykorzystywane w przemyśle tekstylnym i odzieżowym, gdzie ceny tych włókien są kształtowane nie tylko wysokimi kosztami wynikającymi z produkcji surowca, ale również wysokimi kosztami wynikającymi z procesów technologicznych i technicznych wytwarzania z nich tkanin. Analiza zapotrzebowania energetycznego wymaganego przy produkcji surowca w postaci włókien, a następnie ich zastosowania w produkcji wyrobów finalnych wykazuje, że w świetle aktualnie obowiązujących przepisów dotyczących ochrony środowiska naturalnego w zakresie: minimalizacji wykorzystywania mediów i surowców naturalnych, minimalizacji trudno utylizowanych odpadów poprodukcyjnych i produktów technicznych ze statusem EOL, należy rezygnować w zastosowaniach produkcyjnych, tam, gdzie będzie to możliwe, z włókien syntetycznych (SF) na rzecz włókien naturalnych roślinnych (NPF).

Tabela 4. Ceny surowca / maty / tkaniny NPF, GF, CF i AF w (USD /1 tona) oraz wymaganej energii do ich wytworzenia
(źródło: opracowanie własne, 2021, w powiązaniu z [48])

Włókna	Cena surowca (USD / 1 tona)	Energia (GJ/1 tona)
ROŚLINY WŁÓKNODAJNE		
Juta	400-1.500 (średnio 950)	4
Kenaf	300-500 (średnio 400)	3,5
Konopie włókniste	1.000-1.900 (średnio 1.450)	4
Len	2.100-4.200 (średnio 3.150)	4,5
Ramia	2.000	4
Abaca/Manila	200-500 (średnio 350)	3,5
Sizal	600-700 (średnio 650)	3,5
Bawełna	1.500-4.200 (średnio 2.850)	4,5
Coir	200-500 (średnio 350)	3,5
Bagasse	400-700 (średnio 550)	4
Bambus	500	3,5
MATERIAŁY SYNTETYCZNE		
Włókno szklane typu "E"	1.600-3.300	30
Włókno szklane typu "S"	1.600-3.300	30
Włókno węglowe	1.900-4.400	130
Włókno aramidowe w USA	28.600-33.100	320
Włókno aramidowe poza USA	30.900-55.100	320

3.3. Ogólny przekrojowy przegląd prowadzonych na świecie i w Polsce badań włókien naturalnych roślinnych (NPF)

Od wielu lat na świecie w różnych gałęziach przemysłu, ze względów ekonomicznych i ekologicznych, istnieje zainteresowanie możliwościami wykorzystania w polimerowych materiałach kompozytowych włókien naturalnych roślinnych (NPF) z uwagi na ich przyjazny dla środowiska charakter i zrównoważony rozwój. Na przełomie lat 80. / 90. XX wieku, zaobserwowany na naszej planecie wzrost zagrożenia środowiska naturalnego, wynikający m.in. z szybszego niż przewidywano masowego przyrostu odpadów poprodukcyjnych i nie biodegradowalnych tworzyw sztucznych, spowodował, że w wielu ośrodkach naukowo-badawczych na świecie, od 1995 roku, podjęto wszechstronne badania potencjalnych możliwości zastosowania włókien naturalnych, w szczególności NPF mogących zastąpić powszechnie stosowane GF. Z uwagi na dostępność powszechnie występujących w krajach Dalekiego Wschodu, Australii, Afryce i Ameryce Południowej, roślin naturalnych włóknistych i względnie łatwą możliwość pozyskiwania z nich włókien roślinnych (głównie łykowych i liściowych), uwaga naukowców skoncentrowała się

właśnie na tych roślinach. Badania dotyczyły przede wszystkim właściwości chemicznych (zawartości błonnika i innych) i fizycznych (gęstości, nasiąkliwości i innych) oraz wpływu struktury fizycznej (porowatości, grubości, długości) włókien tych roślin na właściwości mechaniczne (rozciąganie, zginanie oraz udarność) wzmocnianych nimi kompozytów polimerowych. Ponadto, prowadzono badania kompozytów hybrydowych wzmocnianych NPF, w wyniku których określono ich właściwości: wysoki stosunek wytrzymałości do masy, dobre właściwości mechaniczne, wysoką trwałość, dobrą odporność na degradację, itp. Wskazano wiele zalet tych kompozytów, m.in. wysoką trwałość, sztywność, właściwość tłumienia, wytrzymałość na zginanie, a także odporność na degradację, zużycie, uderzenia i ogień. Należy zwrócić uwagę, że wykazano istotny aspekt zastosowania wybranych NPF w kompozytach hybrydowych, tj. ich biodegradowalność oraz pozytywny wpływ na ekologiczne środowisko (*tabela 5*).

Tabela 5. Szczegółowy przegląd badań włókien naturalnych roślinnych (NPF) i wzmocnianych nimi kompozytów, przeprowadzonych w ośrodkach naukowo-badawczych na świecie w XXI wieku.

WŁÓKNA NATURALNE ROŚLINNE (NPF)			
	OŚRODEK NAUKOWO-BADAWCZY	DZIAŁANIA	Bibliografia
Włókna naturalne roślinne (NPF) - ogólnie			
1.	Uniwersytet w Dar es Salaam / Tanzania	oznaczenie porowatości i zawartości błonnika we włóknach metodami gęstości	[52]
2.	Duński Uniwersytet Techniczny w Kongens Lyngby / Dania	badania ogólne właściwości włókien	[54],[56],[61],[76],[109]
3.	Uniwersytet w Manchester / Wielka Brytania	usystematyzowanie roślin włóknodajnych wg zakładów produkujących NPF	[55]
4.	Uniwersytet w Camerino / Włochy	badania ogólne właściwości włókien	[57]
5.	Organizacji Badań Naukowych i Przemysłowych Wspólnoty Narodów w Canberry, ACT / Australia	określenie optymalnych warunków klimatycznych, charakterystyk właściwości oraz metod ekstrakcji włókien	[58]
6.	Uniwersytet Canterbury w Christchurch w Canterbury / Nowa Zelandia	badania ogólne właściwości włókien i zastosowanie ich konstrukcjach kompozytowych	[59]
7.	Państwowy Uniwersytet Seulski w Seulu / Korea Płd.	badania związane z wytwarzaniem długich i nieciągłych biokompozytów PP wzmocnianych NF	[60]
8.	Uniwersytet w Nottingham / Wielka Brytania	badania ogólne właściwości włókien i zastosowanie ich konstrukcjach kompozytowych	[154]
9.	Uniwersytet Plymouth w Plymouth / Devon / Wielka Brytania	badania technik wzrostu lnu i konopi (w klimacie umiarkowanym) oraz juty i kenafu (w klimacie tropikalnym), zbierania i oddzielenia włókien,	[63],[64],[65],[79],[82]
10.	Narodowe Laboratorium Fizyczne w Teddington / Wielka Brytania + Uniwersytet Plymouth w Plymouth / Devon / Wielka Brytania	badanie porównawczej ilościowej oceny cyklu życia NPF	[132]
11.	Uniwersytet Toronto w Centrum Przetwarzania Biokompozytów i Biomateriałów w Toronto / Kanada	badania dotyczące międzyfazowych kompozytów NPF z matrycą PP	[66]
12.	Army Cadet College w Indyjskiej Akademii Wojskowej w Dehradun / Indie + Uniwersytet Stanowy w Sao Paulo / Brazylia	dokonywanie szczegółowego przeglądu bio- i nanokompozytów na bazie celulozy, wyznaczając nowe kierunki badań związanych z ich zastosowaniem w sektorze militarnym	[67]
13.	Uniwersytet Południowej Queensland Toowoomba w Queensland / Australia	badania wytrzymałości kompozytów polimerowych wzmocnianych NPF	[68]
14.	Uniwersytet Boloński w Bolonii / Włochy	badania wykorzystania odpadów NPF w biopolimerach termoplastycznych i termoutwardzalnych	[70]
15.	Papieński Uniwersytet Katolicki w Rio de Janeiro / Brazylia	badania przekrojów włókien lignocelulozowych za pomocą mikroskopii cyfrowej	[71]
16.	Uniwersytet Zachodniej Wirginii w Morgantown / USA	przeгляд publikacji w obszarze wykorzystania kompozytów naturalnych w infrastrukturze przemysłowej	[72]
17.	Uniwersytet Strathclyde w Glasgow / Wielka Brytania	badania dotyczące wyznaczania przekroju poprzecznego NPF i ich zmienności	[137]
18.	Uniwersytet Oksfordzki w Oxford / Wielka Brytania	opracowywanie kompozytów wzmocnionych NPF do zastosowań konstrukcyjnych poprzez optymalizację ich parametrów	[81],[125]
19.	Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie / Polska + Uniwersytet w Kassel / Niemcy	przeгляд literatury światowej w obszarze alternatywnego zastosowania w kompozytach polimerowych włókien celulozowych w miejsce GF	[83]
20.	Instytut Naukowo-Technologiczny w Assam / Indie	badania kompozytów poliestrowych (matryca w postaci żywicy w klasie ognioodpornej) wzmocnianych ulepszonymi w procesach obróbki chemicznej i nie ulepszonymi włóknami naturalnymi wybranych roślin włóknodajnych.	[84]
21.	Wydział Inżynierii Mechanicznej, Kongu Engineering College w Erode / Tamilnadu / Indie	badania hybrydowych kompozytów wzmocnionych GF i NPF bądź tylko NPF w przyjętych kombinacjach, mieszanych między sobą różnych roślin włóknodajnych	[85]
22.	Wydział Inżynierii Mechanicznej, R.V. Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Bangalore / Indie	badania zalet NPF, tj. ich odnawialności, przyjazności dla środowiska, wysoką wytrzymałość właściwą, nieścierność, niskie koszty i biodegradowalność	[86]
23.	Uniwersytet Technologiczny Visvesvaraya w Belgaum / Karnataka / Indie + Uniwersytet Technologiczny Króla Mongkuta w północnym Bangkoku / Tajlandia	badania właściwości mechanicznych polimerowych kompozytów hybrydowych z udziałem częściowego wzmocnienia powszechnie występujących NPF w Azji Południowo-Wschodniej	[87]
24.	Politechnika Wrocławska we Wrocławiu / Polska	badania dotyczące możliwości otrzymywania kompozytów z NPF wykorzystywanych do niezbyt wyrafinowanych zastosowań z odpadowych poliolefin i odnawialnego materiału włóknistego, pochodzącego z odpadów przemysłu rolnego i leśnego	[89]
25.	Instytut Studiów Zarządzania Narsee Monjee w Bombaju / Maharashtra / Indie	analiza dostępności, ekonomiczności, możliwości recyklingu i biodegradacji dotyczących możliwości wykorzystania kompozytów polimerowych wzmocnianych wybranymi NPF	[90]
26.	Uniwersytet Rolnictwa i Leśnictwa w Hue / Wietnam	badania dotyczące potencjalnego wykorzystania NF jako materiałów wzmocniających dla zielonych biokompozytów	[91]
27.	Uniwersytet Marshall'a w Huntington / Wirginia Zachodnia / USA + Uniwersytet Saitama w Saitama / Japonia	badania właściwości mechanicznych hybrydowych kompozytów polimerowych wzmocnianych wybranymi NPF w postaci niedoprzędz, przędzy, tkaniny itp.	[92]
28.	Amerykańskie Laboratorium Produktów Leśnych Uniwersytetu Wisconsin-Madison w Madison / Wisconsin / USA	badania kompozytów na bazie biologicznej; oceniono ich dużą dostępność, opłacalną ekonomiczność, możliwość utylizacji, recyklingu i biodegradacji, a także względnie wysoką wytrzymałość mechaniczną	[93]

Analiza zastosowania polimerowych kompozytów wzmocnianych włóknami naturalnymi do budowy wybranych jednostek pływających

29.	Institut Nauki i Techniki SRM (dawniejszy Uniwersytet SRM) w Kattankulathur / Tamilnadu / Indie	badania charakterystyk mechanicznych niektórych kompozytów hybrydowych z NPF: BMF, JF, SIF, HF, FF, KF	[96]
30.	Centrum Technologiczno-Badawcze Sandip (SITRC) w Nashik / Maharashtra / Indie	badania dotyczące kompozytów polimerowych wzmocnianych NPF w celu określenia zoptymalizowanych charakterystyk materiałów do pożądanej aplikacji znaczących zastosowań	[97]
31.	Norweski Uniwersytet Nauki i Technologii w Trondheim / Norwegia	opracowanie wysokowydajnych systemów kompozytowych z NPF do zastosowań konstrukcyjnych przy użyciu ciągłych wzmocnień tekstylnych, takich jak taśmy UD lub materiały tkane.	[124]
32.	Uniwersytet Deakin w Melbourne / Australia	badania kompozytów hybrydowych opartych na NPF, na które największy wpływ mają czynniki obejmujące zmiany w udziale objętościowym/wagowym włókien, zmienność kolejności układania warstw włókien, obróbkę włókien i warunki środowiskowe	[147]
33.	Uniwersytet Techniczny w Roskilde / Dania	zajmowano się problematyką globalnej energetyki wiatrowej na naszej planecie, m.in. zagadnieniem zastosowania nowych naturalnych, hybrydowych i na inżynierskich kompozytów oraz metodami ich testowania w wielkogabarytowych konstrukcjach przestrzennych i modelowania	[153]
Włókna drzewne (WF)			
1.	Uniwersytet w Kasel / Niemcy	badania wzmocnienia kompozytów dla przemysłu samochodowego (metody przetwarzania, modyfikacji włókien, badanie interfejsu matryca/wzmocnienie)	[49],[50],[51],[73],[80],[107]
Włókna juty (JF)			
1.	Uniwersytet Easton / Pensylwania / USA	badania ogólne właściwości włókien	[53]
2.	Uniwersytet w Nottingham / Wielka Brytania	badania statycznych i dynamicznych właściwości mechanicznych laminatów poliestrowych wzmocnionych nieobrabianą tkaniną jutową	[62]
3.	Uniwersytet Plymouth w Plymouth / Devon / Wielka Brytania	badania maksymalnych naprężeń (wytrzymałości na złamanie) i odkształceń złamań	[101]
4.	Uniwersytet Monash w Melbourne / Australia	badania nowego kompozytu z wykorzystaniem JF	[100]
5.	Uniwersytet Technologiczny Jawaharłala Nehru w Anantapur / Andhra Pradesh / Indie	badania właściwości mechanicznych kompozytów poliestrowych wzmocnionych SIF, JF i GF (wytrzymałości na rozciąganie, zginanie i udarność)	[102]
6.	Wyższa Szkoła Inżynierska na Uniwersytecie Vishveswaraiah (UVCE) w Bangalore / Bengaluru / Indie	badania zachowania się przy zginaniu zsyntetyzowanego metodą HLU materiału kompozytowego ze wzmocnieniem z JF i udziałem 8% tlenku glinu	[103]
7.	Uniwersytet Nauki i Technologii Ahsanullah (AUST) w Begunbari k/ Dhaki / Bangladesz	badania kompozytów, które zostały przygotowane metodą HLU z użyciem nienasyconego poliestru jako matrycy i JF jako wzmocnienia, w celu zbadania właściwości wytrzymałości interfejsu na rozciąganie i zginanie, właściwości cieplnych i nasiąkliwości wody	[104]
Kenaf (KF)			
1.	Międzynarodowy Islamski Uniwersytet Malezji w Kuala Lumpur / Malezja	badania udziału objętościowego i wpływu orientacji KF na właściwości mechaniczne i trwałość zmęczeniową kompozytów hybrydowych wzmocnionych tkaninami GF typu E i KF	[105],[106]
2.	Duński Uniwersytet Techniczny w Kongens Lyngby / Dania	badania ulepszonej dynamicznych właściwości mechanicznych epoksydowych kompozytów hybrydowych wzmocnionych KF do zastosowań konstrukcyjnych.	[112]
3.	Uniwersytet Gautam Buddha, Greater NOIDA, Gautam Budh Nagar / Uttar Pradesh / Indie	zastosowanie kilka ważnych modeli predykcyjnych: reguła mieszanin, modele Haplin-Tsai, Nielson Chen i Manera, do porównania z wartościami doświadczalnymi uzyskanymi w badaniach wytworzonych kompozytów hybrydowych. Model Manery'a najdokładniej przewidział dane eksperymentalne.	[112]
Włókna konopi włóknistych (HF)			
1.	Uniwersytet w Kasel / Niemcy	wzmocnienie kompozytów dla przemysłu samochodowego (metody przetwarzania, modyfikacji włókien, badanie interfejsu matryca/wzmocnienie)	[49],[50],[51],[73],[80],[107]
2.	Institut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu / Polska	badania ogólne właściwości włókien luskowych HF	[69],[95],[127],[128]
3.	Uniwersytet Aalto w Helsinkach / Finlandia	badania dotyczące obróbki mechanicznej włókien luskowych	[74],[75]
4.	Uniwersytet Waikato w Hamilton / Nowa Zelandia	badania właściwości giętnych kompozytów polilaktydowych i nienasyconych poliestrów wzmocnionych HF	[88],[115],[117]
5.	Uniwersytet Nowego Brunzwicku (UNB) w Nowym Brunzwicku / Kanada	badania optymalizacji właściwości HF zastosowanych jako wzmocnienie w kompozytach polimerowych oraz właściwości tych kompozytów. Badania włókien konopnych były prowadzone przy wykorzystaniu nowatorskich metod defibracji (rozwłókniania) i charakteryzacji tych włókien	[110]
6.	Królewski Uniwersytet Rolniczy i Weterynaryjny w Roskilde / Dania	badania właściwości kompozytów polimerowych z HF , optymalizując właściwości włókien przy użyciu nowatorskich metod defibracji (rozwłókniania) i charakteryzacji włókien.	[111]
7.	Pekiński Uniwersytet Technologii Chemicznej w Pekinie / Chiny	badania zachowania udarowego i zmęczeniowego kompozytów z HF w celu scharakteryzowania właściwości rozciągania i zmęczenia po uderzeniu włókniny poliestrowej z HF	[113]
8.	Uniwersytet Swansea, w Swansea / Walia / Wielka Brytania	badania możliwości zastosowania HF jako wzmocnienia w biodegradowalnych, zrównoważonych i nadających się do recyklingu materiałów kompozytowych	[114],[116],[126]
9.	Institut FEMTO-ST przy Francuskim Wielodyscyplinarnym Uniwersytecie Publicznym w Besançon / Francja	badania pochodzenia zależności modułu Younga (E) od średnicy w HF przy użyciu modelu matematycznego	[118]
10.	Living Lab InnoRenew CoE Uniwersytetu Południowej Bretanii w Lorient / Bretania / Francja	badania na noindentacji przeprowadzone in situ na lodygach, które wykazały, że niezależnie od lokalizacji w lodydze właściwości mechaniczne warstwy S2 HF były podobne. Po raz pierwszy badana była morfologia HF w lodydze.	[120]

Analiza zastosowania polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi do budowy wybranych jednostek pływających

11.	Uniwersytet de Montpellier w Ales / Francja	badanie wpływu uderzeń biokompozytów polipropylenowych wzmocnionych krótkimi HF, wykorzystując do pomiarów mechanicznych maszynę udarową wyposażoną w kamerę do szybkiego obrazowania i pomiaru propagacji makropęknięć. Analizę zachowania uderzeniowego przeprowadzono w oparciu o metodę elementów skończonych (FEM).	[129]
12.	Politechnika Tallińska w Tallinnie / Harjumaa / ESTONIA	badanie wpływu długości włókien, obróbki alkalicznej i silanowej na właściwości mechaniczne i fizyczne kompozytów polipropylenowych wzmocnionych HF	[130],[148]
13.	Narodowy Uniwersytet Misiones w Posadas / Misje / Argentyna	badania mikromechaniki nici konopnych w celu określenia ich wewnętrznej wytrzymałości, w celu wykorzystania jako wzmocnienie kompozytów polipropylenowych. Zbadano różne zawartości procentowe tych nici i środków sprzęgających (MAPP) w celu uzyskania obrazu właściwości mechanicznych tego rodzaju kompozytów oraz wpływu składników na ich właściwości końcowe.	[131]
14.	CNRS-ISAE-ENSM (École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique)-Uniwersytetu de Poitiers w Futuroscope Chasseneuil / Francja	badanie odporności kompozytów z matrycą epoksydową i wzmocnieniem z HF na niskie prędkości zmechnienie oraz wpływu uszkodzeń udarowych na ich resztkową quasi-statyczną wytrzymałość na rozciąganie i cykliczne zmechnienie	[138]
Włókna lnu (FF)			
1.	Uniwersytet w Kassel / Niemcy	wzmocnienie kompozytów dla przemysłu samochodowego (metody przetwarzania, modyfikacja włókien, badanie interfejsu matryca/wzmocnienie)	[108]
2.	Narodowe Laboratorium Fizyczne w Teddington + Uniwersytet Plymouth w Plymouth / Devon/ Wielka Brytania	badanie porównawczej ilościowej oceny cyklu życia FF	[135]
3.	Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu / Polska	badania ogólne właściwości włókien lkowych FF	[69],[95],[127],[128]
4.	Uniwersytet Aalto w Helsinkach / Finlandia	badania dotyczące obróbki mechanicznej włókien lkowych	[74],[75]
5.	Uniwersytet Strathclyde w Glasgow / Wielka Brytania	badania dotyczące wyznaczenia przekroju poprzecznego FF i ich zmienności	[78]
6.	Uniwersytet Południowej Bretanii w Lorient / Bretania / Francja	badania i analiza zachowania FF przy rozciąganiu i analiza wzrostu sztywności przy rozciąganiu FF	[119]
7.	Uniwersytet Południowej Bretanii w Lorient / Bretania / Francja	badania i analiza wpływu na środowisko produkcji czasowych FF stosowanych jako wzmocnienie materiałów kompozytowych.	[136]
8.	Uniwersytet Queen Mary w Londynie / Wielka Brytania	optymalizacja przędzy długich i krótkich FF (wykorzystywanych do produkcji tekstylne go wzmocnienia) w celu opracowania wysokowydajnych kompozytów z włókien naturalnych	[121]
9.	Uniwersytet w Wageningen / Holandia (obecnie Niemcy)	badania dotyczące związku między anizotropową strukturą FF a jego odkształcaniem oraz wpływu tego odkształcenia na różne kompozyty wykonane ze wzmocnieniem z FF	[122],[123]
10.	Laboratorium Krystalografii i Nauki o Materiałach w Caen / Francja	badania w próbach rozciągania właściwości mechanicznych FF i wzmocnionych nimi jednokierunkowych kompozytów	[133]
11.	Państwowy Uniwersytet Techniczny Karadeniz w Trabzon / Turcja	badania przyczyn zmienności właściwości rozciągania FF. Stwierdzono, że niedokładność w określeniu pola przekroju poprzecznego włókien jest jedną z głównych przyczyn zmienności właściwości	[134]
12.	Uniwersytet Techniczny w Kongens Lyngby / Dania		
13.	Uniwersytet Cranfield w Cranfield / Wielka Brytania	badanie kompozytów bio-epoksydowych wzmocnionych poddanych obróbce chemicznej włókninowymi matami lnianymi w połączeniu z niepoddanymi obróbce jednokierunkowymi tkaninami lnianymi (UD). Włókninowe maty lniane zostały poddane obróbce alkalicznej, acetylacji, silanowej i enzymatycznej. Na obrabianych FF przeprowadzono badania odporności mechanicznej i środowiskowej (starzenie).	[139]
Abaca/Manila (ABF)			
1.	Wyższa Szkoła Inżynierska Rajalakshmi w Chennai / Tamilnadu / Indie	badania dotyczące kompozytów polimerowych wzmocnionych ABF, ze szczególnym uwzględnieniem struktury, właściwości fizycznych i mechanicznych tych kompozytów	[142]
Sizal (SIF)			
1.	Centrum Zaawansowanej Technologii Materiałów (CAMT) na Uniwersytecie w Sydney / Australia	badania dotyczące możliwości wykorzystania włókien sizalowych (SIF) i wzmocnionych nimi kompozytów do celów przemysłowych	[77]
2.	Uniwersytet Technologiczny Jawaharlala Nehru w Anantapur / Andhra Pradesh / Indie	badania właściwości mechanicznych kompozytów poliestrowych wzmocnionych SIF, JF i GF (wytrzymałości na rozciąganie, zginanie i udarność)	[102]
3.	Politechnika w Lulea / okręg Norrbotten / Szwecja	badania sztywności wzdłużnej i wytrzymałości oraz morfologii jednokierunkowych kompozytów sizalowo-epoksydowych wytwarzanych metodą żywic transferowej	[141]
4.	Królewski Instytut Technologiczny KTH w Sztokholmie / Szwecja		
5.	Narodowy Instytut Technologiczny Tiruchirappalli w Tiruchirappalli / Tamilnadu / Indie	badania zachowania się wzmocnionych SIF kompozytów wykonanych metodą HLU. Stwierdzono, że opracowany materiał nadaje się do zastosowania w zderzakach samochodowych	[144]
6.	Narodowy Instytut Technologiczny im. Motilala Nehru w Allahabad / Uttar Pradesh / Indie	badania SIF i ich zastosowanie jako wzmocnienie w kompozytach polimerowych. Przedstawiono charakterystykę tych włókien oraz kompozytów polimerowych pod względem właściwości mechanicznych, termicznych, trybologicznych i absorpcji wody	[150]
Włókna bambusa (BMF)			
1.	Uniwersytet w Nottingham / Wielka Brytania	zajmowano się analizą cyklu życia kompozytu wzmocnionego włóknami bambusa do zastosowania w wytwarzaniu łopatek turbin wiatrowych	[99],[154]
2.	Uniwersytet Doshisha w Kyotanie / Kyoto / Tataramiyakodani / Japonia	badania dotyczące kompozytów polimerowych wytworzonych na bazie bambusa oraz badania ich podstawowych właściwości mechanicznych	[149]

Włókna inne (ARF, AVF, BGF, CCF, COF, EGF, HBF, OPF, PIF, PTF, RSF)			
1.	Uniwersytet Tokijski w Tokio / Japonia	badania właściwości mechanicznych kompozytu wzmocnionego naturalnym CCF	[152]
2.	Wyższa Szkoła Inżynierska AVC w Negapatam / Tamilnadu / Indie	badania morfologiczne i mechaniczne włókien bagassy (BGF) pozyskanej z trzciny cukrowej jako wzmocnienia poliestrowych ekologicznych biokompozytów oraz hybrydowych kompozytów polimerowych wzmocnionych SIF/BMF/COF	[94],[145],[146],[151]
3.	Vel Tech Rangarajan Dr. Sagunthala R&D Institute of Science and Technology (wcześniej znany jako: Veltech Dr. RR & Dr. SR University), obecnie powszechnie nazywany Vel Tech w Avadi Chennai / Tamilnadu / Indie	badania właściwości mechanicznych kompozytu hybrydowego wzmocnionego włóknami szklanymi zmieszanyymi z włóknami aloesu barbadoskiego (Aloe Vera) (AVF) i włóknami hibiskusa (Roselle) (HBF).	[98]
4.	Uniwersytet Rzymski „La Sapienza” w Rzymie / Włochy	badania zachowania się przy rozciąganiu i zginaniu niepoddawanych obróbce kompozytów epoksydowych wzmocnianych włóknami z nowozelandzkiego lnu (Phormium tenax) (PTF)	[140]
5.	Instytut Technologiczny w Davangere / Karnataka / Indie	badania mające na celu ocenę właściwości fizycznych, zginania i udurowienia kompozytu wykonanego z wyekstrahowanych z łusek areca losowo rozmieszczonymi włóknami areca (ARF)	[143]
6.	Uniwersytet Cyryla i Metodego w Skopje / Macedonia	badania kompozytów wypełnionych włóknami słomy ryżowej (RSF). Zbadano wpływ zawartości słomy ryżowej na właściwości termiczne i mechaniczne kompozytów	[155]
7.	Uniwersytet Al-Azhar w Kairze / Egipt	badania własności mechanicznych kompozytów polimerowych wzmocnionych włóknami słomy ryżowej (RSF), które zostały wykorzystane jako wzmocnienia w różnych kompozytach polimerowych	[156]
8.	Szkoła Technologii Przemysłowych Malezyjskiego Uniwersytetu Publicznego w Penang / Malezja	badania dotyczące wpływu ekstrakcji oleju z pustych owoców palmy oleistej na właściwości mechaniczne (rozciągania i zginania) kompozytów hybrydowych PP/puste owoce palmy oleistej (olejowca gwinejskiego) (OPF)/GF	[157]
9.	Malezyjski Uniwersytet Putra w Serdang / Selangor / Malezja	badania własności mechanicznych kompozytów PP/PIF (włókien liści ananasa), głównie ich zachowania się na rozciąganie i zginanie w funkcji ich udziału objętościowego w kompozycie.	[158]
10.	Malezyjski Uniwersytet Perlis (UNIMAP) w Kangar / Perlis / Malezja	badania właściwości mechanicznych kompozytów poliester/EGF [trawa słoniowa (Napier Grass)], które wyekstrahowano w procesie rośnięcia wodą. Zbadano wpływ obróbki alkalicznej na rozciąganie i morfologię włókien	[159]
11.	Malezyjska Akademia La ut (ALAM) zwana też Malezyjską Akademią Morską w Kuala Sungai Baru / Melaka / Malezja	badania porównawcze właściwości wiązania mechanicznego nieprzetworzonego CCF z GF typu E w zastosowaniu do budowy kadłuba łodzi z kompozytu hybrydowego	[160]

3.4. Metody modyfikacji naturalnych włókien roślinnych (NPF) oraz badania kompozytów polimerowych wzmocnionych tymi włóknami

W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono kompozytom wzmocnianym włóknami naturalnymi roślinnymi (NPF) ze względu na ich lekkie, nieścierne, palne, nietoksyczne, tanie i biodegradowalne właściwości. Ponadto, jako wzmocnienie w kompozytach mogą zapewnić korzyści w postaci: możliwości ich recyklingu, odnawialności, dużej i łatwej dostępności, niskich kosztów produkcji i ich zakupu, niskiej gęstości, wysokiego stosunku wytrzymałości do masy, wysokiej wytrzymałości mechanicznej, mniej niebezpiecznego działania alergizującego na człowieka w porównaniu ze wzmocnieniem wykonanym z GF. Po 2005 roku w obecnym przemyśle wytwórczym kompozytów, różne pojawiające się czynniki, jak: rosnące ceny włókien syntetycznych na bazie ropy naftowej, surowa polityka rządów w celu ograniczenia produktów na bazie ropy naftowej oraz rosnąca świadomość ekologiczna społeczeństw na naszej planecie, jak również wezwanie do biodegradowalności i nadających się do recyklingu kompozytów, doprowadziły do przyjęcia NPF jako alternatywy zastępującej wzmocnienia GF. Chociaż NPF mają szczególne zalety w porównaniu z GF, to niektóre wady ograniczają możliwości ich

zastosowania w bezpośrednim zastąpieniu nimi włókien syntetycznych. Najistotniejszymi wadami kompozytów wzmocnianych NPF, jest słaba międzyfazowa adhezja powierzchniowa pomiędzy wzmocniającymi włóknami naturalnymi (specyficzności hydrofilowej) a matrycą żywiczną (specyficzności hydrofobowej) oraz znacząco wysoka zdolność wchłaniania wilgoci przez włókna naturalne ze względu na ich hydrofilowy charakter. Te dwie główne wady mają ogromny wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów wzmocnianych NPF. Na zdolność i jakość ich wiązania z materiałem matrycy może w dużym stopniu wpływać nie tylko wilgoć wchłonięta przez włókna, prowadząc do pęcznienia i zmiany wymiarów kompozytów, ale również wzrost wodochłonności włókien, która odpowiada za słabsze wiązanie włókien z matrycą powodując obniżenie właściwości mechanicznych. W celu znacznego ograniczenia bądź wyeliminowania tych wad i zwiększenia wykorzystania kompozytów ze wzmocnieniem z NPF w obszarach zastosowań technicznych o dużym obciążeniu, zauważono, że wiązanie międzyfazowe włókna z matrycami polimerowymi i właściwości odporności na wilgoć NPF, a więc zmniejszenie ich hydrofilowości można poprawić poprzez udoskonalenie powierzchni włókien za pomocą obecnie dostępne stosowanych metod modyfikacji, które można podzielić na trzy główne kategorie:

- **metody chemiczne** wykorzystujące źródła i odczynniki chemiczne (alkalia, silan, acetylację, benzoilowanie, akrylowanie i szczepienie akrylonitrylem, maleinianowe środki sprzęgające, nadmanganian, nadtlenek, izocyjanian, kwas stearynowy, chloryn sodu, triazyna, pochodna kwasu tłuszczowego (chlorek oleoilu)) w celu zmniejszenia tendencji do hydrofilności tych włókien, a tym samym poprawy ich kompatybilności z matrycą. Metody te odsłaniają również bardziej reaktywne grupy na powierzchniach włókien, ułatwiając skuteczne łączenie ich z matrycą;
- **metody fizyczne** wykorzystujące działania termiczne, elektryczne bądź mechaniczne (obróbka termiczna, kalandrowanie, rozciąganie i wyładowanie elektryczne) oddziałujące na włókna, zmieniając ich właściwości strukturalne i powierzchniowe, a tym samym wpływając na wiązanie międzyfazowe z matrycami bez znacznej zmiany składu chemicznego włókien. Zaletą tych metod jest ich większa czystość i mniejszy stopień skomplikowana w porównaniu z metodami chemicznymi;

- **metody biologiczne** wykorzystujące czynniki biologiczne, takie jak grzyby, enzymy i bakterie do modyfikacji właściwości powierzchni włókien. Metody te nie są toksyczne jak metody chemiczne i nie są energochłonne jak metody fizyczne.

W pierwszej dekadzie XXI. wieku, w wielu ośrodkach badawczych na świecie określono oraz wyznaczono najnowsze trendy modyfikacji chemicznych i charakteryzowania włókien naturalnych (ich struktury i właściwości), jak również zbadano wpływ najnowszych metod modyfikacji chemicznej zastosowanych na wybranych NPF. Należy zauważyć, że większość wykonanych na świecie prac badawczych nad wykorzystaniem NPF jako materiału wzmocniającego do wytwarzania różnego rodzaju kompozytów, ogólnie wykazała, że modyfikacja powierzchni włókien naturalnych metodą obróbki alkalicznej okazała się najbardziej skuteczna w zwiększaniu adhezji pomiędzy matrycą a powierzchnią włókna, zwiększając w ten sposób ogólną wydajność kompozytów wzmocnianych NPF (tabela 6).

Tabela 6. Obróbki modyfikacyjne wybranych włókien naturalnych roślinnych (NPF)

WŁÓKNA NATURALNE ROŚLINNE (NPF)	OBRÓBKİ MODYFIKACYJNE WŁÓKIEŃ NATURALNYCH ROŚLINNYCH (NPF)		Bibliografia
	Obróbka wstępna	Obróbka chemiczna	
Włókna naturalne roślinne (NPF) - ogólnie	-----	chemiczna modyfikacja włókien	[161],[172]
	kopolimeryzacja bezwodnikiem maleinowym oraz obróbka plazmowa	-----	[162]
Kenaf (KF)	-----	chemiczna modyfikacja włókien	[163],[164]
	-----	alkalizacja	[165]
Włókna konopi włóknistych (HF)	-----	alkalizacja (18÷24% wag. NaOH)	[108]
	-----	rafinacja włókien	[166]
	o obróbka enzymatyczna (2,5%–80% Pectinex® Ultra SP-L, 6–48 godz.) oraz obróbka hydrotermalna (170°C, 10 barów)	alkalizacja (18% wag. NaOH, 40°C)	[167]
	zastosowanie ligniny jako kompatybilizatora	-----	[168]
	kopolimeryzacja bezwodnikiem maleinowym	alkalizacja (8% wag. NaOH, temp. pokojowa, 2h), acetylowanie	[169]
Włókna lnu (FF)	-----	alkalizacja (1%, 5% i 10% wag. NaOH)	[170],[171]
	kopolimeryzacja bezwodnikiem maleinowym	-----	[173],[174]
Abaca/Manila (ABF)	kopolimeryzacja bezwodnikiem maleinowym, zastosowanie trimetoksyilanu, zastosowanie winylualkalizacji włókien	alkalizacja	[175],[176],[177]
	-----	alkalizacja (1%, 3%, 5%, 7% i 9% wag. NaOH)	[178]
Sizal (SIF)	-----	alkalizacja (0%, 2,5%, 4,5% i 6,5% wag. NaOH)	[179],[181]
	-----	alkalizacja (0,5%, 1%, 2%, 4% i 10% wag. NaOH)	[180]
-----	alkalizacja (5%, 10% i 15% wag. NaOH)		

Stwierdzono, że proces alkaliczacji jest tani, łatwy i przyjazny środowisku w jego stosowaniu, powoduje usuwanie pewnej części niepożądanych substancji (ligniny, celulozy, hemicelulozy, pektyny, wosku i naturalnych olejków) z zewnętrznej powierzchni NPF, dając czystą i szorstką powierzchnię włókna o zwiększonej powierzchni, zmniejszeniu średnicy włókna i zwiększeniu współczynnika kształtu.

3.5. Charakterystyka właściwości chemicznych, fizycznych i mechanicznych włókien naturalnych roślinnych (NPF)

Wszechstronna i szczegółowa analiza właściwości chemicznych, fizycznych oraz mechanicznych, naturalnych włókien roślinnych (NPF) wytypowanych roślin włóknodajnych, umożliwiła wyłonienie spośród nich przypuszczalną grupę roślin w pełni spełniających oczekiwane warunki w obszarze możliwości alternatywnego zastąpienia nimi powszechnie stosowanych włókien syntetycznych jako wzmocnienia polimerowych kompozytów konstrukcyjnych. Lekkość, wysoki stosunek wytrzymałości do ich masy oraz biodegradowalność włókien roślinnych są istotnymi cechami włókien naturalnych. Właściwości mechaniczne, a także właściwości atermiczne komponentów opracowanych z wykorzystaniem kompozytów polimerowych, zależą od różnych mikroskładników obecnych w naturalnym włóknie roślinnym. Każdy składnik obecny w tych włóknach ma indywidualną charakterystykę wpływającą na właściwości kompozytu wzmocnionego włóknem naturalnym. Podstawowym składnikiem włókien roślinnych używanych w przemyśle jest celuloza, mająca zasadnicze znaczenie w czasie użytkowania wykonanych z nich wyrobów ostatecznych. Rozpatrując budowę NPF, zasadniczo należy uwzględnić dwie istotne charakterystyki: ich skład chemiczny oraz ich strukturę fizyczną.

Skład chemiczny - wskazuje na to, że właściwości tych włókien w znacznym stopniu uzależnione są od ich budowy chemicznej, które dla wszystkich włókien naturalnych roślinnych, w szczególności włókien łykowych są do siebie podobne. Najważniejszym ich składnikiem jest celuloza stanowiąca 61-79% mas. oraz w dalszej kolejności: hemiceluloza, lignina, pektyna, woda i woski (*tabela 7*). Przyjmuje się, że naturalne włókna roślinne są naturalnymi trójwymiarowymi kompozytami polimerowymi zbudowanymi z włókien celulozy, ligniny i hemicelulozy, stąd włókna roślinne zawierające więcej niż 65% celulozy są powszechnie nazywane włóknami celulozowymi. Zważywszy na fakt uprawiania roślin włóknodajnych w różnych rejonach świata, istotny wpływ na parametry chemiczne ich włókien wywiera środowisko, tj. rodzaj i jakość gleby, warunki klimatyczne (częstotliwość występowania deszczu, temperatura i wilgotność powietrza, intensywność nasłonecznienia).

Struktura fizyczna włókien łykowych roślin włóknodajnych również wykazuje znaczne podobieństwo, cechujące je wzajemną budową komórkową. We wszystkich tych włóknach

każda komórka zawiera uporządkowane obszary celulozy, tzw. mikrofibryle wzajemnie połączone fragmentami ligniny i hemicelulozy. Należy zaznaczyć, że mikrofibryle tworzone są przez 3 lub 4 fibryle elementarne i mają średnicę ok. 0,2-0,5 μm . Każda komórka zbudowana jest z jednej cienkiej ściany zewnętrznej oraz z 3 grubych ścianek wewnętrznych zwanych pobocznymi. Fibryle są ułożone koncentrycznie warstwami, wzdłuż osi włókna, pod swoiście zorientowanymi do niej kątami ich nachylenia (θ).

*Tabela 7. Skład chemiczny NPF według masy procentowej
(źródło: opracowanie własne, 2020, w powiązaniu z [81, 84, 91, 140, 143])*

WŁÓKNO NATURALNE ROŚLINNE	Celuloza (% mas.)	Hemiceluloza (% mas.)	Lignina (% mas.)	Popiół (% mas.)	Pektyna (% mas.)	Zawartość wilgoci (% mas.)	Woski (% mas.)	Bibliografia
Włókno tykowe								
JF - juta	61-72	12.0-20.4	11.8-13	*b.d.	0.2	12.5-13.7	0.5	[81],[84],[91],[140]
KF - kenaf (ketmia konopiwata)	72,0	15-20,3	9-21.5	4.7	*b.d.	*b.d.	<1,0	[84],[91]
HF - konopie włókniste	68.0-74.4	15.0-22.4	3.7-10.0	2.6	0.9	6.2-12	0.8	[84],[91],[140],[143]
FF - len	64.1-78.5	18.6-20.6	2.2	1.5	2.0	8-12	1.5-1.7	[84],[140],[143]
RF - ramia (pokrzywa chińska)	68.6-76.2	13-16,7	0.6-0.7	*b.d.	1.9	7.5-17	0.3	[81],[91]
Włókno liściowe								
ABF - abaka/manila (konopie manilskie)	56-64	10-25	5-9	*b.d.	*b.d.	10-12	3	[81],[84],[91],[140]
SIF - sizal (włókno agawy sizalowej)	65-78	8-14.2	8-14	*b.d.	0.8-10.0	10-22	2.0	[84],[91],[140],[143]
Włókno z nasion								
COF - bawełna	80-95	5-20	*b.d.	*b.d.	0-1	7.8-8.5	0.6	[81],[84],[91],[140]
Włókno z owoców								
CCF - coir (włókno kokosowe)	32-44	21	30-45	*b.d.	3-4	*b.d.	*b.d.	[81],[84],[91],[140],[143]
Włókno z traw i trzcin								
BGF - bagasse (włókno trzciny cukrowej)	55.2	16.8	25.3	*b.d.	*b.d.	*b.d.	*b.d.	[91]
BMF - bambus	26-60	30	21-31	1.7-1.9	*b.d.	7-11	*b.d.	[84],[91],[143]

*b.d. - brak danych

Badania NPF prowadzone pod koniec lat 90. XX wieku wykazały, że włókna o dużej zawartości celulozy i małym kącie nachylenia fibryl do osi włókna oraz małej wartości stosunku długości komórki do średnicy jej przekroju poprzecznego wykazują istotnie znaczącą wytrzymałość mechaniczną. Należy zaznaczyć, że wraz ze wzrostem kąta nachylenia (θ) fibryl celulozowych maleje wytrzymałość mechaniczna włókien [49, 50]. Zależność pomiędzy zawartością celulozy (X_c), kątem nachylenia fibryl (θ), wymiarami

komórki (A) oraz parametrami wytrzymałościowymi, tj. modułem Young'a (E), wydłużeniem (ϵ) i naprężeniem zrywającym (σ) przyjmuje postać:

$$E, \epsilon, \sigma \sim X_c a_1 \theta a_2 A a_3$$

gdzie: a_1, a_2, a_3 - stałe charakteryzujące określone włókno roślinne.

Łodygowe rośliny włóknodajne (juta, kenaf, konopie włókniste, len) dostarczają włókna łodygowe, zwane też włóknami łykowymi, które są rozmieszczone w postaci wiązek w łodydze w warstwie łykowej. Rozpatrując przekroje poprzeczne naturalnych włókien tych roślin, można zauważyć prawidłowość wyrażającą się w ich porowatej budowie, która zwiększa chłonność wody a tym samym wpływa na zmianę właściwości mechanicznych. Ich warstwowa, cylindryczna budowa powoduje, że są one odporne na obciążenia poprzeczne i pochłaniają znaczne ilości energii w wypadku złamania [50].

Porównawcze przekroje poprzeczne łodygi lnu i konopi włóknistych przedstawia rys. 15.



Len

Przekrój przez łodygę lnu:

- 1 - Rdzeń
- 2 - Protoksylen (drewno pierwotne)
- 3 - Ksylen (drewno),
- 4 - Łyko
- 5 - Sklerenchyma
- 6 - Kora pierwotna
- 7 - Epiderma (naskórek)

Konopie włókniste

Przekrój przez łodygę konopi:

- 1 - Hollow space - pusta przestrzeń
- 2 - Hurds - paździerze
- 3 - Bast fibres - włókna łykowe
- 4 - Epidermis - naskórek

*Rys. 15. Porównawcze przekroje poprzeczne łodygi lnu i łodygi konopi włóknistych
(źródło: opracowanie własne, 2021, w powiązaniu z [171], {35, 36})*

Efektom wielokierunkowych, specjalistycznych badań włókien naturalnych roślinnych pozyskanych głównie z powszechnie występujących w określonych rejonach geograficznych świata roślin włóknodajnych, prowadzonych od blisko 25 lat w wielu ośrodkach naukowo-badawczych oraz wyższych uczelniach na świecie było uzyskanie ściśle zdefiniowanych wielkości właściwości fizycznych oraz właściwości mechanicznych tych włókien (tabela 8).

Tabela 8. Właściwości wybranych NPF i powszechnie stosowanych GF
(źródło: opracowanie własne, 2020, w powiązaniu z [81, 83, 84, 91, 97])

WŁÓKNO NATURALNE ROŚLINNE	Gęstość [g/cm ³]	Wydłużenie [%]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Moduł Younga [GPa]	Chłonność wilgoci [%]	Bibliografia
Włókno tykowe						
JF - juta	1.3-1.5	1.5-1.8	393.0-800.0	10.0-30.0	12	[81],[84],[91],[97]
KF - kenaf (ketmia konopiowata)	0.6-1.5	1.6-6.9	223-1191	11-60	*b.d.	[84],[91],[97]
HF - konopie włókniste	1.4-1.5	1.6	550.0-900.0	70.0	8	[84],[97]
FF - len	1.4-1.5	1.2-3.2	345.0-1500.0	27.6-80.0	7	[81],[84],[91]
RF - ramia (pokrzywa chińska)	1.5	2.0-3.8	220.0-938.0	44.0-128.0	*b.d.	[81],[91],[97]
Włókno liściowe						
ABF - abaka/manila (konopie manilskie)	1.5	1-7	980.0-1100.0	6.2-31.0	*b.d.	[83],[84],[91]
SIF - szał (włókno agawy szałowej)	1.3-1.5	2.0-14.0	400.0-700.0	9.0-38.0	1.3-1.5	[84],[91],[97]
Włókno z nasion						
COF - bawełna	1.5-1.6	3.0-10.0	287.0-597.0	5.5-12.6	8-25	[84],[91],[97]
Włókno z owoców						
CCF - coir (włókno kokosowe)	1.2	15.0-30.0	175.0-220.0	4.0-6.0	*b.d.	[81],[84],[91],[97]
Włókno z traw i trzcin						
BGF - bagasse (włókno trzcin cukrowej)	1.2	1.1	20.0-290.0	19.7-27.1	*b.d.	[91]
BMF - bambus	0.6-1.5	1.3-3.2	140-575	11-40	*b.d.	[81],[97]
Włókno syntetyczne						
AF - Kevlar (włókno aramidowe)	1.4	3.3-3.7	3000,0-3150,0	63,0-67,0	___	[84],[91],[97]
GF - włókno szklane typu E	2.5	2.5-3.0	2000.0-3500.0	70.0	___	[81],[84],[91],[97]
GF - włókno szklane typu S	2.5	2.8	4570.0	86.0	___	[84],[91],[97]
CF - Carbon (włókno węglowe)	1.4	1.4-1.8	4000.0	230,0-240,0	___	[84]

*b.d. - brak danych

Na podstawie parametrów zawartych w tabelach 7 i 8 przeprowadzono analizę porównawczą właściwości przedstawionych NPF w porównaniu z GF i zauważono, że stosunkowo dobre właściwości mechaniczne włókien roślinnych, wyrażające się m.in. większym wydłużeniem przy zerwaniu i porównywalnym module Younga, jak również korzystniejszej dla masy wyrobu wykonanego z polimeru konstrukcyjnego ze wzmocnieniem NPF istotnie mniejszej gęstości włókna. Porównując wytrzymałości

różnych NPF w odniesieniu do GF, zauważa się, że tzw. współczynnik wytrzymałości właściwej - zdefiniowany jako stosunek wytrzymałości na rozciąganie do ciężaru właściwego - najwyższą wartość przyjmują włókna szklane, lecz z powodzeniem mogą z nimi konkurować włókna abaca/manila, lnu i konopi włóknistych (tabela 9).

*Tabela 9. Analiza porównawcza właściwości GF i NPF
(źródło: opracowanie własne, 2020, w powiązaniu z [81, 83, 84, 91, 97, 140, 143])*

Właściwości	HF konopie włókniste	GF włókno szklane typu E	Bibliografia
Gęstość [g/cm ³]	niska	wysoka	[81],[83],[84], [91],[97], [140],[143]
Moduł Younga [GPa]	porównywalny	porównywalny	
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	niska	wysoka	
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	porównywalne	porównywalne	
Elastyczność	duża	mała	
Zdolność do pochłaniania uderzenia	duża	mała	
Odporność na otwarte pękanie	duża	mała	
Pęknięcia powierzchniowe	elastyczne, miękkie	kruche, ostre	
Odporność na korozję	tak	tak	
Chłonność wilgoci [%]	tak	nie	
Konieczność modyfikacji chemicznej	nie / tak	nie	
Odporność na bardzo wysoką temperaturę	średnia	wysoka	
Odporność na przewodzenie elektryczne	bardzo duża	bardzo duża	
Odnawialność	tak	nie	
Szkodliwość zdrowotna	mała	duża	
Korzyści środowiskowe:			
1/ biodegradowalność	tak	nie	
2/ recykling energetyczny	tak	nie	
Korzyść ekonomiczna: cena surowca/maty/tkaniny	niska	wysoka	

Duży rozrzut właściwości materiałowych i wytrzymałościowych cytowanych w literaturze światowej, wynika głównie z braku standaryzacji przyjętych metod pomiarowych (Błędzki i in., 2000) [50]. To dalekowzroczne stwierdzenie potwierdziło się w późniejszych artykułach naukowych [81, 83, 84, 91, 97, 140, 143]. Należy zauważyć, że na jakość NPF istotny wpływ ma wiek rośliny, gatunek, jakość gleby, region i środowisko uprawy, wilgotność, temperatura, krotność i wydajność zbiorów, etapy przetwarzania oraz dążenie do zmniejszenia przetwarzania na polu w celu poprawy spójności i zmniejszenia kosztów. Istotne znaczenie w uzyskaniu pożądanych właściwości fizycznych i mechanicznych NPF zdolnych do zastosowania przemysłowego ma ich modyfikacja chemiczna, podwyższająca ich parametry użytkowe (zdolność do

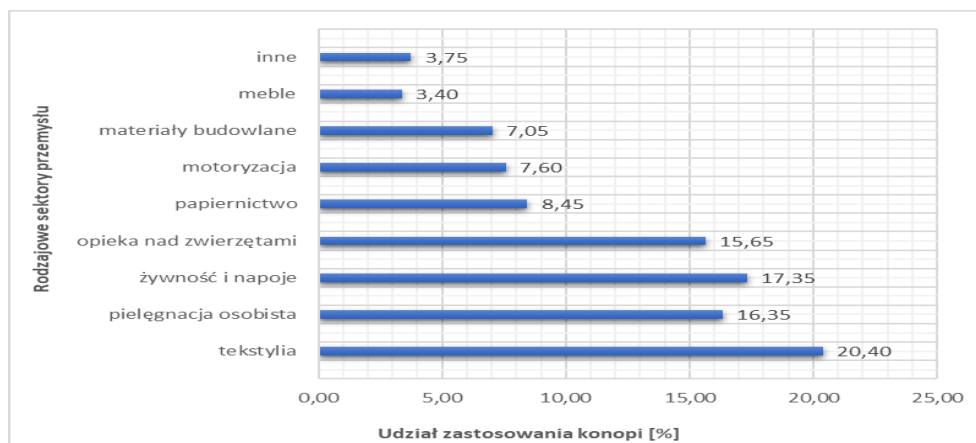
pochłaniania uderzenia, odporność na otwarte pękanie, miękkie pęknięcia powierzchniowe, elastyczność). W wyniku przeprowadzonych na świecie badań włókien łykowych stwierdzano istnienie czterech różnych deformacji / uszkodzeń w elementarnych NPF: pasma załamania, dyslokacje, węzły i płaszczyzny poślizgu. Istotnym było stwierdzanie pęknięć rozpoczynających się w najsłabszym punkcie ściany pierwotnej tego włókna na powierzchni włókien elementarnych, które jednocześnie było początkowym punktem zerwania pod wpływem naprężeń, pod wpływem których ściana pierwotna i ściana wtórna włókna łykowego wykazywały różne odkształcenia i zachowania podczas rozprzestrzeniającego się w kierunku promieniowym warstw.

4. PREFERENCYJNY WYBÓR KONOPI WŁÓKNISTYCH DO ZASTOSOWANIA W PRZEMYSŁE STOCZNIOWYM

Wraz z rozwojem wysokowydajnych materiałów wykonanych z zasobów naturalnych, na całym świecie szybko rośnie zainteresowanie materiałami kompozytowymi polimerowymi wzmocnianymi naturalnymi włóknami, zarówno pod względem ich zastosowań przemysłowych, jak i badań podstawowych. Włókna te są odnawialne, tanie, całkowicie podlegają utylizacji lub częściowo podlegają recyklingowi i biodegradacji.

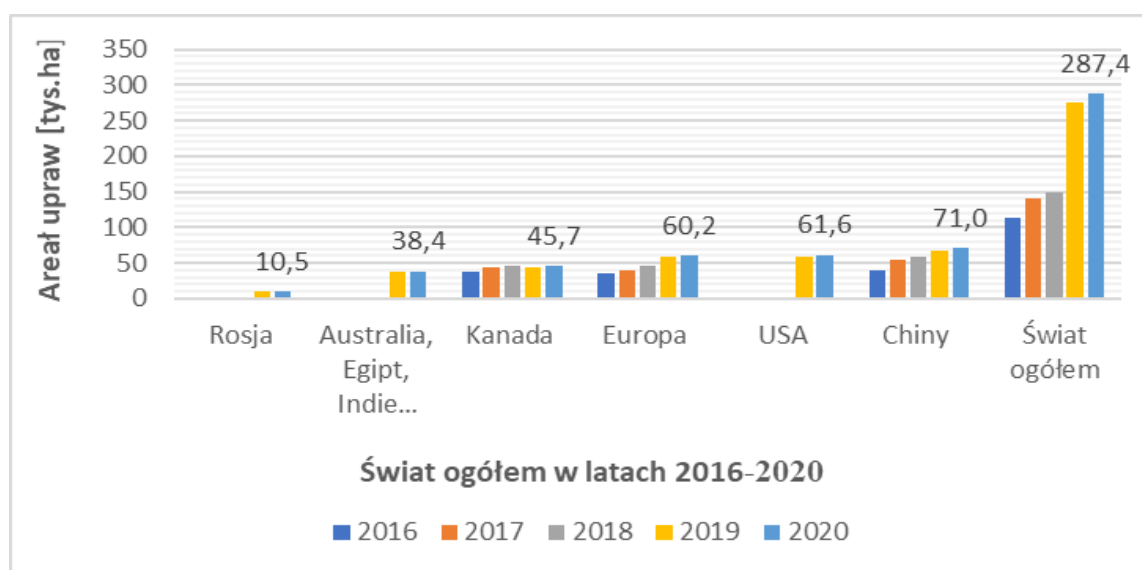
4.1. Wybór konopi włóknistych do zastosowania w kompozytach polimerowych z włóknami naturalnymi (NFPC) w budowie wybranych jednostek pływających

Istotnym kryterium przy rozpatrywaniu wyboru roślin włóknodajnych w kontekście możliwości ich zastosowania przemysłowego oraz wykorzystania technicznego ich włókien, jest miejsce ich naturalnego występowania w określonym regionie geograficznym świata. W odniesieniu do kontynentu europejskiego i w jego warunkach klimatycznych są to dwie rośliny włóknodajne: powszechnie występujący i uprawiany na skalę przemysłową kosztowny w uprawie i produkcji len oraz relatywnie tańsze w uprawie i produkcji konopie włókniste. Biorąc pod uwagę względy ekonomiczne uprawy tych roślin, w świetle przeprowadzonej analizy tych dwóch roślin w aspekcie rolniczym, ekologicznym i ekonomicznym oraz szczegółowej analizy właściwości chemicznych, fizycznych i mechanicznych ich włókien, wyłoniono spośród nich roślinę w pełni pozytywnie spełniającą wszystkie warunki w obszarze rozpatrywanych aspektów, tj. powszechnie występujące w świecie **konopie włókniste** (*Cannabis sativa L.*), zwane też **konopiami przemysłowymi** lub **konopiami siewnymi**. Obecnie w ponad 50. krajach w różnych regionach geograficznych świata prowadzona jest uprawa konopi włóknistych jako surowca produkcji rolnej w celu pozyskania nasion, włókien i paździerzy, znajdujących wielorakie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Konopie włókniste znajdują wykorzystanie w co najmniej 25 tys. zastosowań w dziewięciu rodzajowych sektorach przemysłu. Ich udział na rynku światowym wg aplikacji procentowej (%) przedstawia *rys. 16*. Należy zauważyć, że wśród tych rodzajowych sektorach przemysłu brakuje sektora przemysłu stoczniowego, który przypuszczalnie mieści się w pozycji „inne”.



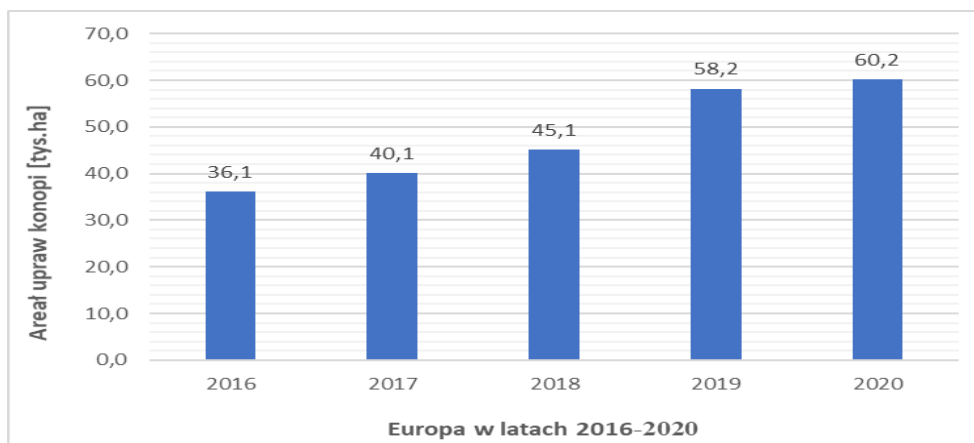
Rys. 16. Udział konopi włóknistych na rynku światowym wg aplikacji procentowej (%) (źródło: opracowanie własne, 2021, w powiązaniu z [91], {37, 38})

W okresie ostatnich pięciu lat, na świecie zauważalny jest stały przyrost upraw konopi włóknistych, przy czym największy areał upraw odnotowuje się w Chinach (Azja); przykładowo w 2020 roku przewyższył o około 18% areał upraw w Europie (rys. 17).



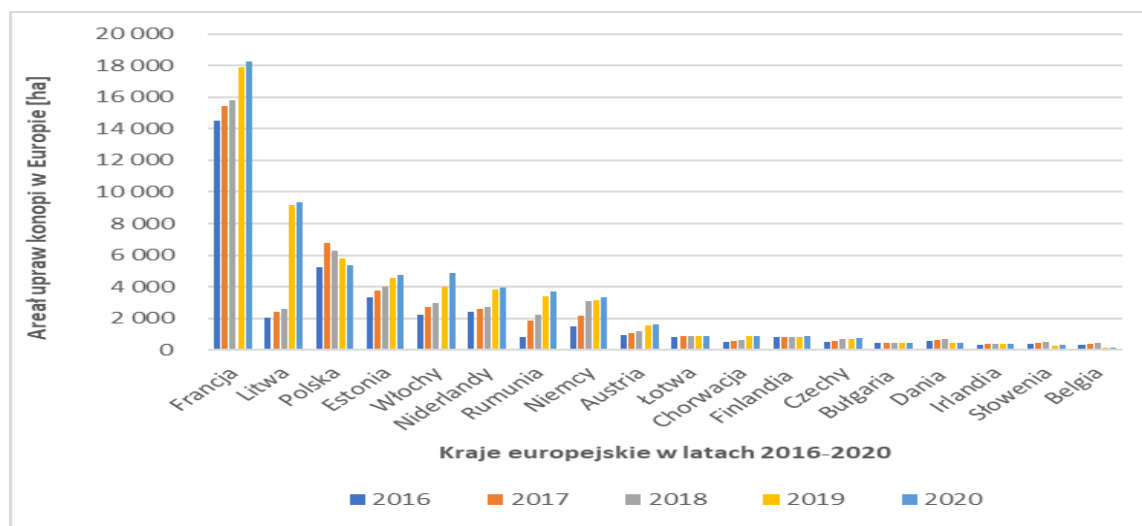
Rys. 17. Główne uprawy konopi włóknistych na świecie w latach 2016-2020 w tys. hektarów (źródło: opracowanie własne, 2021, w powiązaniu z {39})

Szacuje się, że wg najnowszych danych publikowanych przez EIHA w 2020 roku w Chinach (Azja) uprawiano ok. 24,7% światowej produkcji konopi włóknistych, odpowiednio: w Kanadzie i w USA - ok. 36,8% i w Europie - ok. 20,9%. Rozpatrując udział wielkości upraw w tych częściach świata (rys. 17), trend wzrostu areałów upraw tej rośliny włóknodajnej świadczy o systematycznym wzroście światowego popytu na wyroby konopne, co również dotyczy krajów Unii Europejskiej (rys. 18).



Rys.18. Areal upraw konopi włóknistych w Europie w latach 2016-2020
(źródło: opracowanie własne, 2021, w powiązaniu z {40})

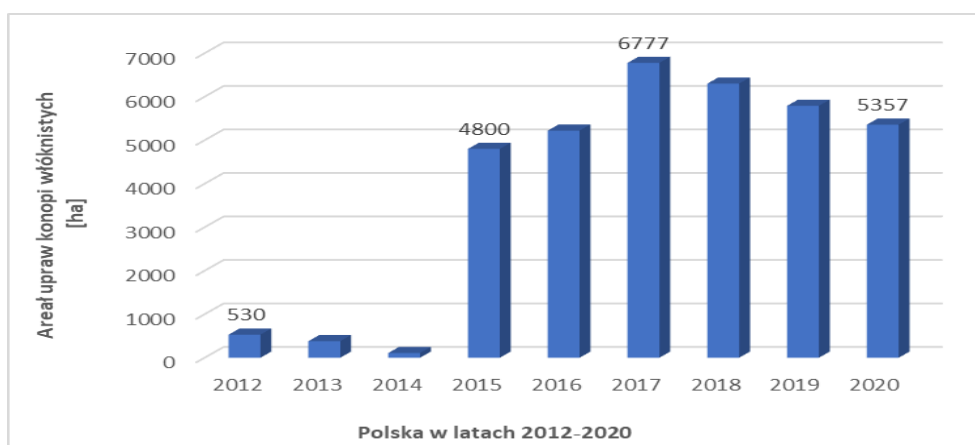
Najbardziej korzystne warunki do uprawy konopi włóknistych w Europie występują we Francji, Polsce, w krajach wschodniego basenu Morza Bałtyckiego, głównie na Litwie i w Estonii oraz we Włoszech i Rumuni. Na początku roku 2016, wskutek zmiany podejścia Unii Europejskiej do problemu dywersyfikacji produkcji rolnej dotyczącej struktury zasiewów niektórych roślin uprawnych pod kątem możliwości zastosowania ich w rodzajowych sektorach przemysłu, spowodowało, że kraje te zaczęły sukcesywnie powiększać arealy swoich upraw konopi włóknistych (rys. 19).



Rys. 19. Areal upraw konopi włóknistych w krajach europejskich w latach 2016-2020
(źródło: opracowanie własne, 2021, w powiązaniu z {40})

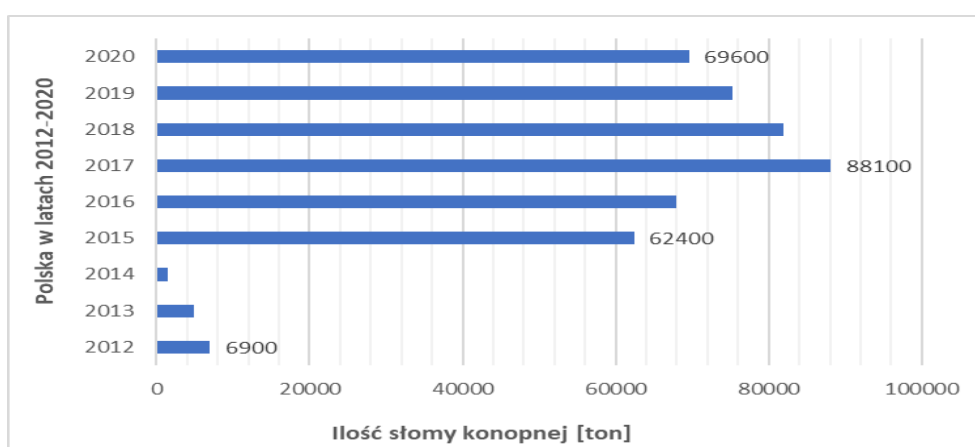
Wg danych Unii Europejskiej w roku 2020, liderem areálu upraw konopi włóknistych była Francja, której zasiewy wynosiły ok. 31% ogólnych zasiewów krajów unijnych. Pozostałe ok. 69% nierównomiernie rozkładało się na pozostałe kraje członkowskie, przy czym bardzo szybki coroczny wzrost arealów upraw odnotowuje się w ostatnich trzech latach odpowiednio w Litwie, Polsce, Estonii i we Włoszech (rys. 19).

Na tle innych krajów Unii Europejskiej w Polsce, w ostatnich dwóch latach, również zaobserwowano tendencje wzrostu areálu upraw tej rośliny (rys. 20), {40}.



Rys. 20. Areal upraw konopi włóknistych w Polsce w latach 2012-2020 (źródło: opracowanie własne, 2021, w powiązaniu z rys.19) {40})

Zwiększanie areálu upraw konopi włóknistych bezpośrednio wiąże się z powiększaniem rynku słomy tej rośliny, co skutkuje powiększaniem masy surowca wykorzystywanego m.in. do przemysłowego wytwarzania włókien konopnych (HF) (rys. 21).



Rys. 21. Wielkość rynku słomy konopi włóknistych w Polsce w latach 2012-2020 (źródło: opracowanie własne, 2021, w powiązaniu z rys. 20, {40})

Należy podkreślić, że zastosowanie włókien konopnych oraz wytworzonych z nich tkanin, jako alternatywnego, w miejsce włókien (GF) i tkanin szklanych, wzmocnienia polimerowego kompozytu konstrukcyjnego w budowie wybranych jednostek pływających jest tematem tej Rozprawy doktorskiej (rys. 22).



Rys. 22. Od uprawy konopi włóknistych do wytworzenia z nich tkaniny przemysłowej (opracowanie własne, 2020) [17]

5. CEL PRACY

5.1. Cel, zakres i teza naukowa pracy

Na podstawie analizy literatury aktualnie zbadanego i przedstawionego stanu wiedzy sformułowano **tezę naukową pracy**:

Istnieje możliwość uzyskania polimerowego kompozytu wzmocnianego włóknami naturalnymi, który będzie stanowić materiał konstrukcyjny przeznaczony do budowy wybranych jednostek pływających, spełniając odpowiednie wymagania wytrzymałościowe, eksploatacyjne i ekonomiczne, a zwłaszcza ekologiczne, poprzez możliwość jego recyklingu.

Celem pracy jest opracowanie wytycznych do projektowania konstrukcji wybranych jednostek pływających, opartych o kompozyt polimer - włókno naturalne [ze szczególnym uwzględnieniem włókien konopi włóknistych (*Cannabis sativa L.*) (HF)], określonych na podstawie analizy wyników zaplanowanych i przeprowadzonych badań.

Zakres pracy obejmuje:

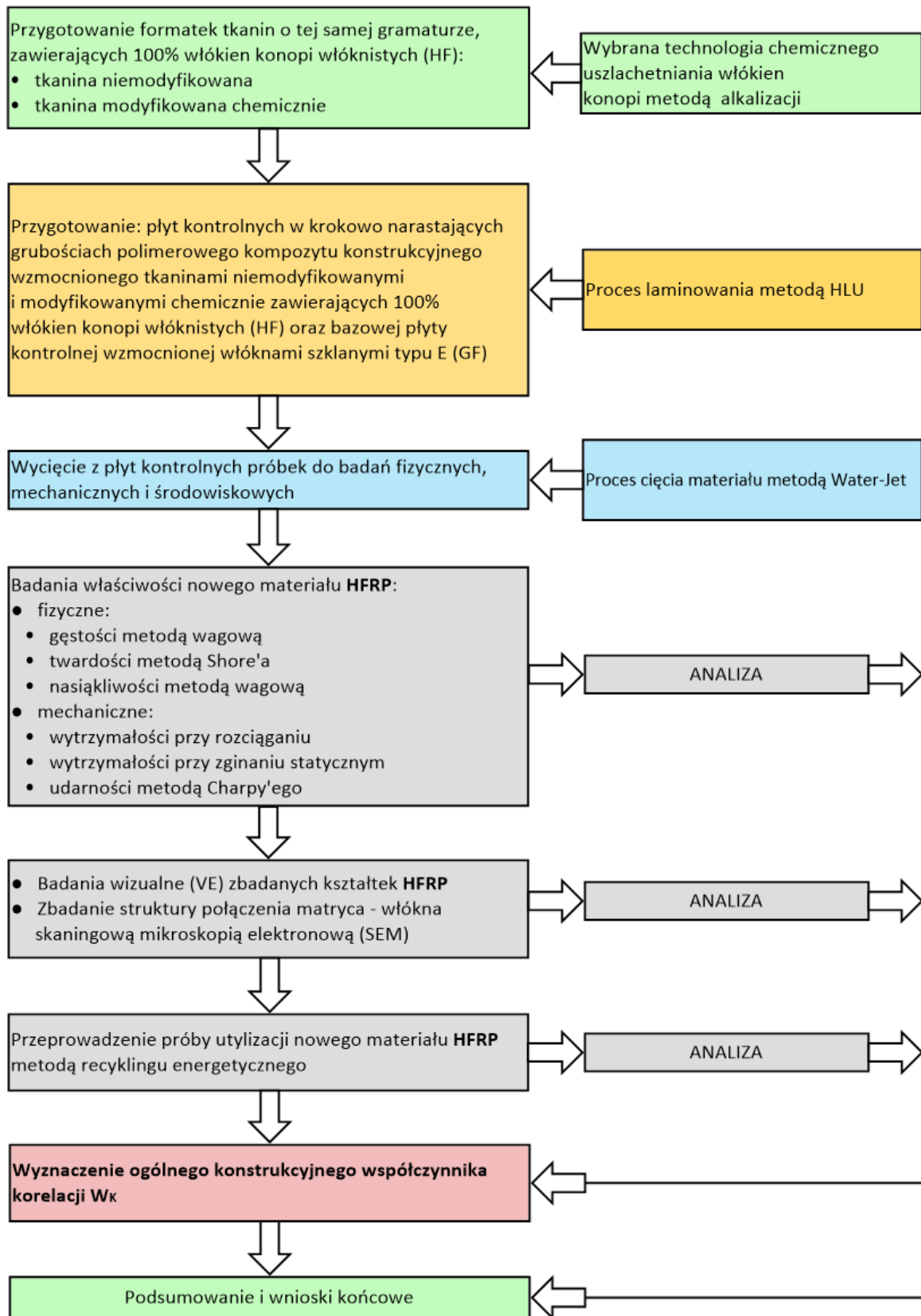
1. Otrzymanie nowego proekologicznego materiału konstrukcyjnego wzmocnionego włóknami naturalnymi pochodzenia roślinnego z przeznaczeniem do budowy kadłubów jachtów, łodzi motorowych i innych jednostek pływających, zdolnego zastąpić powszechnie stosowany nieekologiczny kompozyt polimerowy wzmocniony włóknami szklanymi;
2. Zbadanie zasadności i celowości zastąpienia powszechnie stosowanych polimerowych kompozytów konstrukcyjnych wzmocnionych włóknami szklanymi nowym materiałem kompozytowym wzmocnionym włóknami naturalnymi roślinnymi konopi włóknistych (**HFRP**) w budowie lekkich jednostek pływających, w oparciu o analizę porównawczą właściwości fizycznych, mechanicznych i środowiskowych (gęstości, nasiąkliwości, palności, twardości, wytrzymałości na rozciąganie i zginanie statyczne, udarności oraz zdolności do proekologicznego recyklingu) tych materiałów konstrukcyjnych, w świetle obowiązujących rygorystycznych przepisów dotyczących konieczności przeciwdziałania degradacji i ochrony środowiska;
3. Określenie wpływu odpowiednich metod chemicznej modyfikacji włókien naturalnych roślinnych konopi włóknistych oraz wpływu zastosowania kompatybilizatora na poziom intensywności adhezji występującej pomiędzy matrycą i wzmocnieniem

w postaci tych włókien roślinnych, w ujęciu ogólnego przeglądu dostępnej literatury fachowej, publikacji i sprawozdań z przeprowadzanych kierunkowych badań naukowych;

4. Wyznaczenie ogólnego konstrukcyjnego współczynnika korelacji W_K dla **HFRP** w odniesieniu do GFRP, przy spełnieniu warunku porównywalnej gramatury poszycia kadłuba kompozytowej jednostki pływającej;
5. Na podstawie wykonanego testu palności próbki kompozytu wzmocnionego włóknami naturalnymi roślinnymi konopi włóknistych, sprawdzenie możliwości quasi całkowitej utylizacji nowej generacji materiału **HFRP** metodą recyklingu energetycznego.

5.2. Schemat blokowy realizowanych zadań i badań

Chcąc udowodnić tezę naukową postawioną w pracy doktorskiej oraz zrealizować wyznaczony cel badawczy pracy, określono wymagane zadania i przeprowadzono badania według schematu przedstawionego na *rys. 23*.



Rys. 23. Schemat blokowy realizowanych zadań i badań

5.3. Warunki realizacji zadań badawczych

Wszystkie zaplanowane badania uniwersalnych próbek nowego materiału kompozytowego zostaną przeprowadzone zgodnie z warunkami wynikającymi z Punktu 4 PRZEPISÓW KLASYFIKACJI I BUDOWY JACHTÓW MORSKICH - CZĘŚĆ II KADŁUB - 1996 (Tekst ujednolicony zawierający zmiany Nr 1/1998) Polskiego Rejestru Statków oraz Punktu 6.2.2 PUBLIKACJI NR 118/P Przepisów Polskiego Rejestru Statków - Wymagania dotyczące statków pasażerskich zbudowanych z kompozytów polimerowych, eksploatowanych w żegludze krajowej - 2018.

W celu realizacji zadań badawczych nowej generacji materiału kompozytowego **HFRP** do jego zastosowania w produktach technicznych przemysłu stocznioowego (okrętowego i skutniczego) oraz w wyniku przeprowadzonej analizy dostępne opublikowanej na świecie literatury fachowej, publikacji i sprawozdań z przeprowadzonych kierunkowych badań naukowych, dotyczących badań włókien HF, przyjęto następujące warunki:

Warunek Nr 1 - wycięcie formatek wzmocnienia z rolek technicznych: tkaniny 100% konopnej oraz tkaniny rowingowej szkła typu E, równolegle wzdłuż nitek osnowy tkackiej;

Warunek Nr 2 - wzmocnienie polimerowego kompozytu konstrukcyjnego jednorodną tkaniną 100% konopną o relatywnie największej gramaturze, dostępną w obecnej produkcji roszarniczej w Europie;

Warunek Nr 3 - dokonanie modyfikacji chemicznej metodą alkalizacji (przy zastosowaniu sodu wodorotlenku r-r 22% oczyszczonego (NaOH))

Warunek Nr 4 - zastosowanie materiału matrycy w postaci powszechnie stosowanej w skutnictwie standardowej żywicy konstrukcyjnej DCPD, dodatkowo wzbogaconej o środek proadhezyjny MAH w ilości 3% wag. użytej żywicy, w celu zwiększenia adhezji interfejsu matryca / wzmocnienie;

Warunek Nr 5 - zastosowanie jednakowej grubości ilości tkanin wzmocnienia płyt kontrolnych: bazowej płyty kontrolnej kompozytu wzmocnionego tkaniną szklaną (szkło typu E) oraz wybranej płyty kontrolnej z pakietów różnej ilości warstw kompozytu, wzmocnionego tkaniną 100% konopną;

Warunek Nr 6 - zastosowanie relatywnie porównywalnej gramatury tkanin (FG) wzmocnienia płyt kontrolnych: bazowej płyty kontrolnej kompozytu wzmocnionego

tkaniną szklaną (szkło typu E) oraz wybranej płyty kontrolnej z pakietów różnej ilości warstw kompozytu, wzmocnionego tkaniną 100% konopną;

Warunek Nr 7 - zastosowanie w teście kontrolowanego spalania jednakowej ilości warstw wzmocnienia w kompozycie bazowym GFRP oraz w kompozycie **HFRP**.

Analiza możliwości zastosowania kompozytu polimerowego wzmocnianego włóknem konopnym do budowy wybranych jednostek pływających będzie oparta o wyniki badań (fizycznych, mechanicznych i środowiskowych) próbek kontrolnych pozyskanych z eksperymentalnie wytworzonego materiału doświadczalnego w postaci płyt kontrolnych poszycia kadłuba, stanowiących podstawę oceny przydatności zastosowanego materiału konstrukcyjnego przy produkcji tych jednostek.

5.4. Plan zadań badawczych

Plan zadań badawczych obejmuje:

- wykonanie 13 sztuk płyt kontrolnych o wymiarach $L_{CP} = 400 \text{ mm} \times W_{CP} = 250 \text{ mm}$, z czego:
 - pierwsza płyta: S1 - bazowa płyta kontrolna zostanie wykonana wyłącznie z jednorodnym pod względem gramatury wzmocnieniem w postaci 6. warstw z tkaniny szklanej typu E;
 - kolejne płyty: K1÷K6 i Km1÷Km6, zostaną wykonane wyłącznie z jednorodnym pod względem gramatury wzmocnieniem w postaci odpowiedniej ilości: 3, 5, 7, 9, 11, 13 warstw z tkaniny 100 % konopnej (*tabela 10*).

Wszystkie płyty kontrolne zostaną wytworzone w warunkach produkcyjnych metodą laminowania ręcznego (HLU);

- wykonanie uniwersalnych próbek do badań, uzyskanych w wyniku rozkroju płyt kontrolnych metodą *Water Jet*. Próbki do badań przeznaczone do wybranych badań fizycznych, wytrzymałościowych i środowiskowych poszczególnych rodzajów kompozytów z matrycą polimerową, będą wykonane zgodnie z obowiązującymi normami EN-ISO: 1183-1:2013, 62:2008, 5660-1:2015, 868:2003, 527-2:2012, 178:2019, 179-2:2020;
- wykonanie badań fizycznych, wytrzymałościowych i środowiskowych na uzyskanych próbkach, z uwzględnieniem standardowej atmosfery do kondycjonowania i testowania wszystkich rodzajów próbek wg EN-ISO 291:2008;

- na podstawie uzyskanych wyników badań, przeprowadzenie analizy porównawczej badanych materiałów i potwierdzenie możliwości zastosowania w budowie wybranych jednostek pływających biodegradowalnego nowego materiału kompozytowego z matrycą polimerową i wzmocnieniem w postaci tkaniny wytworzonej w 100% z włókien łykowych konopi włóknistych (HF), w odniesieniu do powszechnie stosowanego nie biodegradowalnego kompozytu z wzmocnieniem w postaci tkaniny wytworzonej w 100% z włókien szklanych typu E (GF);
- próbki wykonane ze wzmocnieniem z tkaniny szklanej typu E oraz ze wzmocnieniem z tkaniny 100% konopnej zostaną odrębnie poddane próbom ich utylizacji przy zastosowaniu metody recyklingu energetycznego (kontrolowanego spalania).

5.5. Oznaczenia przyjętych do badań serii próbek kompozytu

Tabela 10. Oznaczenia przyjętych do badań serii próbek kompozytowych GFRP oraz HFRP

L.P.	ILOŚĆ WARSTW WZMOCNIENIA	NR SERII PRÓBEK	NR PRÓBK
1.	szkło - 6 warstw	S1	1_1
			1_2
			1_3
			1_4
			1_5
2.	konopie niemodyfikowane - 3 warstwy	K1	2_1
			2_2
			2_3
			2_4
			2_5
3.	konopie niemodyfikowane - 5 warstw	K2	3_1
			3_2
			3_3
			3_4
			3_5
4.	konopie niemodyfikowane - 7 warstw	K3	4_1
			4_2
			4_3
			4_4
			4_5
5.	konopie niemodyfikowane - 9 warstw	K4	5_1
			5_2
			5_3
			5_4
			5_5
6.	konopie niemodyfikowane - 11 warstw	K5	6_1
			6_2
			6_3
			6_4
			6_5
7.	konopie niemodyfikowane - 13 warstw	K6	7_1
			7_2
			7_3
			7_4
			7_5
8.	konopie modyfikowane - 3 warstwy	Km1	8_1
			8_2
			8_3
			8_4
			8_5
9.	konopie modyfikowane - 5 warstw	Km2	9_1
			9_2
			9_3
			9_4
			9_5
10.	konopie modyfikowane - 7 warstw	Km3	10_1
			10_2
			10_3
			10_4
			10_5
11.	konopie modyfikowane - 9 warstw	Km4	11_1
			11_2
			11_3
			11_4
			11_5
12.	konopie modyfikowane - 11 warstw	Km5	12_1
			12_2
			12_3
			12_4
			12_5
13.	konopie modyfikowane - 13 warstw	Km6	13_1
			13_2
			13_3
			13_4
			13_5

6. METODOLOGIA PRZEPROWADZENIA EKSPERYMENTU W PRACY BADAWCZEJ

6.1. Dobór materiałów podstawowych do wytworzenia płyt kontrolnych laminatu poszycia kadłuba z kompozytu GFRP (S1) oraz HFRP (K1÷K6 i Km1÷Km6)

W celu wykonania płyt kontrolnych przeznaczonych do podstawowych badań właściwości fizyko-mechanicznych kompozytu GFRP (S1) - bazowej płyty kontrolnej S1 oraz nowej generacji kompozytu **HFRP** (K1÷K6 i Km1÷Km6) wzmocnionego tkaninami w 100% HF, przyszłościowo przewidzianego do alternatywnego zastosowania w budowie tych jednostek pływających, zastosowano:

- matrycę w postaci standardowej żywicy konstrukcyjnej DCPD (tzw. ulepszonej poliestrowej żywicy „jachtowej”) o nazwie handlowej AropolTM M 604 TBR (Numer Karty Charakterystyki: 000000154974 - Ashland) produkcji firmy INEOS Composites / Porvoo / Finlandia. Należy zauważyć, że w rozważaniach struktury materiału konstrukcyjnego nie uwzględniono zewnętrznej warstwy barierowej w postaci żywicy winyloestrowej AME 5000TM T-45N (Numer Karty Charakterystyki: 000000291521- Ashland) produkcji firmy INEOS Composites / Benicarlo / Hiszpania, która wykazuje znikomy wpływ na właściwości wytrzymałościowe badanego materiału konstrukcyjnego i głównie stanowi o wyglądzie zewnętrznej warstwy laminatu. Jako standardowy inicjator kopolimeryzacji żywic UPR nadających się do laminowania ręcznego (metoda HLU), zastosowano substancję chemiczną o nazwie Metox-50WR produkcji firmy Oxytop Sp. z o.o. / Antoninek k/ Stęszewa / Polska wraz z przyśpieszaczem polimeryzacji na bazie oktanianu kobaltu 6% (rozpuszczonym w ksylenie) o nazwie BÜFA®-Accelerator Co 6 (Prod. No. 742-0600) produkcji firmy BÜFA Composite Systems GmbH & Co. KG / Rastede / Niemcy, wykorzystywanym do utwardzania żywic UPR i wykazującym ich lekko wydłużony czas żelowania w temperaturze pokojowej. Wszystkie komponenty do wytworzenia płyt kontrolnych w warunkach produkcyjno-szkoleniowych zostały udostępnione przez producenta jachtów żaglowo-motorowych i łodzi motorowych (Technologie Tworzyw Sztucznych Sp. z o.o. Łozienica k/Goleniowa - Spółka przynależna do HanseGroup / Greifswald / Niemcy, zlokalizowana na terenie Goleniowskiego Parku Technologicznego w Łozienicy, zwaną dalej TTS);

- środek proadhezyjny w postaci bezwodnika maleinowego do syntezy (MAH), Sigma-Aldrich®, produkcji firmy Aldrich Chemical Company Inc./ Darmstadt / Niemcy; *Certyfikat Analizy*, zastosowany w procesie wytwarzania płyt kontrolnych. Certyfikat produktu: 8.00408.1000, Seria S7901808 115. (rys. 24);



*Rys. 24. Środek proadhezyjny w postaci bezwodnika maleinowego do syntezy (MAH)
Sigma-Aldrich® - opakowanie 1 kg*

- wzmocnienie tkaninami GF kompozytu w wersji:
dla GFRP (S1) - 6 formatek tkaniny rowingowej o określonej średniej gramaturze
 $FG = 452 \text{ [g/m}^2\text{]}$ [wg producenta, tj. firmy KROSSLASS / Krosno / Polska: gramatura
 $FG = 450 \pm 27 \text{ [g/m}^2\text{]}$, kod produktu: STR 026-450-125].
Tkanina szklana zastosowana w procesie wytwarzania płyty kontrolnej została udostępniona przez TTS;
- wzmocnienie tkaninami 100% konopnymi w układzie wielowarstwowym (*tabela 10*), które były wytworzone w procesie tkania nici wykonanych z długich włókien konopi włóknistych (*Cannabis sativa L.*) (HF), a ich średnia rzeczywista gramatura wynosiła $FW = 478 \text{ [g/m}^2\text{]}$ {wg producenta, tj. firmy S.C. CAVVAS LIMITED S.R.L. / Cluj-Napoca / Rumunia: gramatura FW-Supreme / Najwyższy = $845 \text{ [g/m}^2\text{]}$ (przy szerokość rolki technicznej $W = 1,45 \text{ m}$; *Certyfikat pochodzenia*}. Na etapie produkcji tkanin przeznaczonych dla przemysłu odzieżowego, wszystkie te tkaniny zostały potraktowane środkiem używanym do impregnacji tkanin w celu uzyskania efektu wodoodporności. Środek ten o nazwie TUBIGUARD 27 jest produkowany przez firmę BEZEMA AG / Montlingen / Szwajcaria i został dobrany dla tych tkanin przez producenta, jako najmniej szkodliwy bądź neutralny dla środowiska (rys. 25);



Rys. 25. Rolka techniczna tkaniny 100% konopnej wraz z Certyfikatem Pochodzenia (Rumunia)

- środek do modyfikacji chemicznej wszystkich formatek tkaniny 100% konopnej zastosowanych w wersjach kompozytu **HFRP** (Km1÷Km6), tj. sodu wodorotlenek r-r 22% oczyszczony (NaOH) w ilości 20 l oraz woda demineralizowana (**2**) w ilości 25 pojemników 5 l;
- woda pobrana z różnych miejsc: (**3**) (woda słodka - jezioro Miedwie - Kluczewo k/Szczecina / Polska), (**4**) (woda słonawa - zasolenie 7,8‰ - morze Bałtyk - Dziwnów / Polska), (**5**) (woda słona - zasolenie 38‰ - morze Adriatyk - Pjescana Uvala k/Puli / Chorwacja)], w ilości każdego pobrania po 3 pojemniki 5 l, przeznaczona do badań starzeniowych udarności próbek z kompozytu GFRP (S1) oraz **HFRP** (K1÷K6 i Km1÷Km6).

6.2. Modyfikacja chemiczna formatek tkanin 100% konopnych

Proces przygotowania wszystkich formatek z tkaniny 100% konopnej do zastosowania jako wzmocnienia nowego materiału kompozytowego został przeprowadzony w Akademii Morskiej w Szczecinie. Przed rozpoczęciem procesu modyfikacji chemicznej wszystkie formatki zostały wycięte z rolki technicznej tkaniny 100% konopnej (rys. 25), dłuższym bokiem równoległe do nitek osnowy tkaniny. Następnie, zostały posegregowane na dwa osobne pakiety, w ten sposób, że 50% formatek nie podlegających modyfikacji chemicznej, lecz pokrytych środkiem do impregnacji tkanin o nazwie TUBIGUARD 27 i przeznaczonych do wytworzenia wersji kompozytu **HFRP** (K1÷K6) (48 sztuk) zostały

zabezpieczone przed zabrudzeniem. Pozostałe 50% formatek, przed rozpoczęciem procesu modyfikacji chemicznej, w celu wymycia z nich środka TUBIGUARD 27, zgodnie z zaleceniami producenta tego środka, zostały poddane procesowi płukania surową wodą o temperaturze $40\pm 1^\circ\text{C}$, w pomieszczeniu zamkniętym o temperaturze 21°C w czasie 3 h. Następnie wyjęto formatki tkaniny z kąpieli wodnej (pH7), odsączono i rozwieszono na suszarce słupkowej w pomieszczeniu zamkniętym o temperaturze 21°C na czas 72 h, tj. do momentu ich wyschnięcia (rys. 26).



Rys. 26. Suszenie formatek przed procesem alkalizacji

Wysuszone formatki tkaniny przeznaczonej do modyfikacji chemicznej zostały poddane procesowi dosuszenia w suszarce laboratoryjnej z konwekcją naturalną w temperaturze 60°C w czasie 3 h. W wyniku analizy dostępnych publikacji naukowych tematycznie związanych z zagadnieniem modyfikacji chemicznej NPF, w tym również HF, przyjęto proces uszlachetnienia włókien HF tworzących tkaninę 100% konopną metodą alkalizacji, wykorzystując do tego celu wodorotlenek sodu (NaOH - r-r 22%). Alkalizacja włókien formatek tkaniny 100% konopnej polegała na zanurzeniu tych formatek w zbiorniku z roztworem i oddziaływaniu NaOH na włókna tkaniny w okresie 30 minut w temperaturze pokojowej ($21\pm 0,5^\circ\text{C}$). Po zakończeniu procesu modyfikacji włókien tkaniny, w celu przerwania procesu alkalizacji, formatki przemieszczano w odstępach co 10 minut do trzech kolejnych wanien z wodą demineralizowaną (2) o temperaturze 21°C do całkowitego usunięcia NaOH i osiągnięcia $\text{pH}\sim 7$. Po upływie 30 minut przerwano proces

płukania tkanin, a formatki rozmieszczono na suszarce słupkowej w celu ich wysuszenia w miejscu niezacienionym „na wolnym powietrzu” o wilgotności zmiennej 52÷56%, w temperaturze zmiennej od 18°C (w nocy) do 21°C (w dzień) przez 72 h (rys. 27).



Rys. 27. Suszenie formatek po procesie alkalizacji

Proces alkalizacji został przeprowadzony w celu usunięcia kutykuli [warstwy naskórka (epidermy) włókna celulozowego], co spowodowało ułatwienie dyfuzji i przereagowanie cząsteczek celulozy z modyfikatorem chemicznym. Końcowym efektem działania NaOH była modyfikacja komórek elementarnych włókien konopnych, co w procesie chemicznym przenikania NaOH do obszarów krystalicznych celulozy włókien, spowodowało powstanie alkalicelulozy, a po trzykrotnym wypłukaniu w ośrodku (2) nieprzereagowanego NaOH, doprowadziło do wytworzenia celulozy regenerowanej. Istnieje różnica we właściwościach pomiędzy celulozą regenerowaną a naturalną, ponieważ w czasie procesu rozpuszczania zachodzi daleko posunięta degradacja struktury włókna, przy czym produkt po regeneracji jest zwykle mniej krystaliczny. Celuloza regenerowana nie rozpuszcza się w wodzie, posiada dobre właściwości mechaniczne oraz dobrą barierowość w stosunku do gazów (z wyjątkiem pary wodnej). W celu ograniczenia przepuszczalności pary wodnej wyroby wytworzone z celulozy regenerowanej pokrywane są warstwą barierową, np.: żywicą winyloestrową, lub w wypadku zastosowania w kompozytach konstrukcyjnych, standardową żywicą konstrukcyjną DCPD (tzw. żywicą poliestrową ulepszoną).

6.3. Wytworzenie płyt kontrolnych z kompozytu GFRP (S1) oraz HFRP (K1÷K6 i Km1÷Km6) i wykonanie próbek do badań

W celu porównania wzmocnienia tkaniny z GF z tkaniną 100% z HF oraz wpływu ich zastosowania na strukturę kompozytu polimerowego, czego rezultatem będą wyniki badań fizycznych, mechanicznych i środowiskowych kompozytu GFRP (S1) oraz kompozytów HFRP (K1÷K6 i Km1÷Km6), w pracy przyjęto:

- **uszczegółowienie warunku Nr 5** - zastosowanie jednakowej grubości pakietów formatek wzmocnienia kompozytowych płyt kontrolnych: bazowej płyty kontrolnej S1 = 2,478 mm oraz jednej płyty kontrolnej z pakietów (K1÷K6 i Km1÷Km6), z którego wybrano K1 = 2,478 mm (*tabela 11*).

Tabela 11. Grubości pakietów formatek wzmocnienia kompozytowych płyt kontrolnych GFRP i HFRP

Nr płyty kontrolnej / Ilość warstw w pakiecie	Grubość pakietu formatek [mm]												
	S1	K1	K2	K3	K4	K5	K6	Km1	Km2	Km3	Km4	Km5	Km6
HF - 3 warstw	-----	2,478	-----	-----	-----	-----	-----	3,870	-----	-----	-----	-----	-----
HF - 5 warstw	-----	-----	4,130	-----	-----	-----	-----	-----	6,450	-----	-----	-----	-----
GF - 6 warstw	2,478	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
HF - 7 warstw	-----	-----	-----	5,780	-----	-----	-----	-----	-----	9,030	-----	-----	-----
GF - 8 warstw	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
HF - 9 warstw	-----	-----	-----	-----	7,430	-----	-----	-----	-----	-----	11,610	-----	-----
HF - 11 warstw	-----	-----	-----	-----	-----	9,080	-----	-----	-----	-----	-----	14,190	-----
HF - 13 warstw	-----	-----	-----	-----	-----	-----	10,730	-----	-----	-----	-----	-----	16,770

oraz

- **uszczegółowienie warunku Nr 6** - zastosowanie relatywnie porównywalnej gramatury pakietów formatek wzmocnienia płyt kontrolnych: bazowej płyty kontrolnej S1 = 2710 [g/m²] oraz jednej płyty kontrolnej z pakietów (K1÷K6 i Km1÷Km6), z którego wybrano K2 = 2404 [g/m²] (*tabela 12*)

Tabela 12. Gramatury pakietów formatek wzmocnienia kompozytowych płyt kontrolnych GFRP oraz HFRP

Nr płyty kontrolnej / ilość warstw w pakiecie	Gramatura pakietu formatek [g/m ²]												
	S1	K1	K2	K3	K4	K5	K6	Km1	Km2	Km3	Km4	Km5	Km6
HF - 3 warstw	-----	1434	-----	-----	-----	-----	-----	2047	-----	-----	-----	-----	-----
HF - 5 warstw	-----	-----	2404	-----	-----	-----	-----	-----	3369	-----	-----	-----	-----
GF - 6 warstw	2710	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
HF - 7 warstw	-----	-----	-----	3352	-----	-----	-----	-----	-----	4993	-----	-----	-----
HF - 9 warstw	-----	-----	-----	-----	4379	-----	-----	-----	-----	-----	6138	-----	-----
HF - 11 warstw	-----	-----	-----	-----	-----	5280	-----	-----	-----	-----	-----	7252	-----
HF - 13 warstw	-----	-----	-----	-----	-----	-----	6316	-----	-----	-----	-----	-----	8729

W celu przeprowadzenia badań nowego materiału kompozytowego **HFRP** vs. GFRP, wytworzono płyty kontrolne z kompozytu **HFRP** (K1÷K6 i Km1÷Km6) - łącznie 12 sztuk oraz bazową GFRP (S1) - 1 sztuka, a następnie wykonano z nich serie próbek odpowiednio oznaczonych: K1÷K6 i Km1÷Km6 oraz S1, przeznaczonych do badań fizyko-mechanicznych i badań środowiskowych tych materiałów.

6.3.1. Przygotowanie płyt podstawowych i formatek z GF i HF do wytworzenia płyt kontrolnych

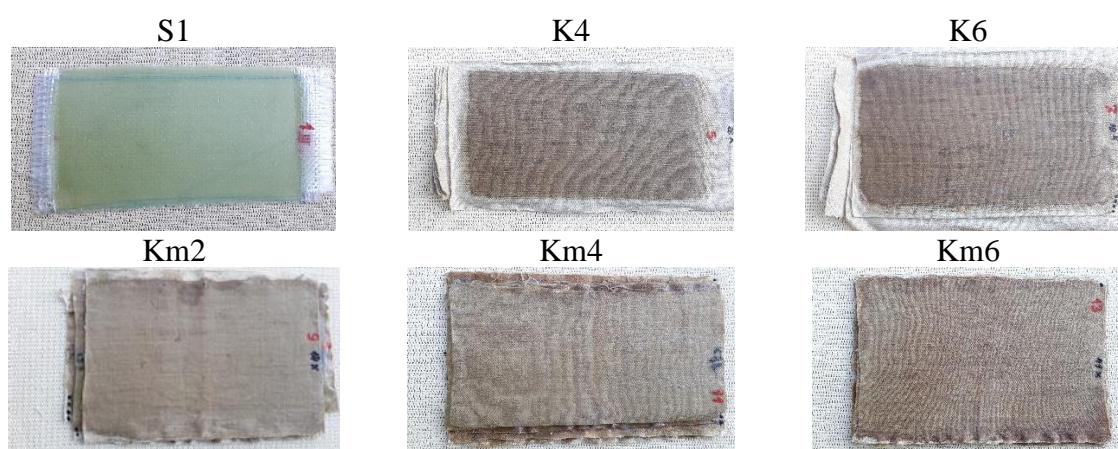
Płyty podstawowe w ilości sztuk 13 zostały wykonane ze sztywnej płyty pilśniowej grubości $T_{BP} = 6$ mm, o wymiarach: $L_{BP} = 400$ mm x $W_{BP} = 250$ mm (co stanowi ½ określonej przepisami PRS powierzchni płyty kontrolnej o wymiarach: $L_{CP} = 500$ mm x $W_{CP} = 400$ mm x T_{CP} mm, zgodnie z ppkt 4.6.3 [7]). Następnie przy zastosowaniu systemu rozdzielczego, składającego się z 3 składników: zmywacza, uszczelnacza (podkładu) i rozdzielacza właściwego (kompozycji specjalnych wosków syntetycznych i naturalnych), zostały trzykrotnie pokryte warstwą rozdzielającą w odstępach 20 minut. Warstwa rozdzielająca będzie umożliwiać rozformowanie wyrobu (w tym wypadku oddzielenie płyty kontrolnej od płyty podstawowej) po zakończeniu procesu laminowania. Tak przygotowane płyty podstawowe zostały odpowiednio zabezpieczone przed zabrudzeniami do czasu rozpoczęcia procesu wytworzenia płyt kontrolnych. Wszystkie formatki z GF i HF zostały wykonane w wielkościach ponadwymiarowych: $L_{CP} = 430 \pm 10$ mm x $W_{CP} = 280 \pm 10$ mm w odniesieniu do płyt podstawowych, w celu zapewnienia całkowitego pokrycia ich laminowanych powierzchni. Formatki z GF, wykorzystane do wytworzenia bazowej płyty kontrolnej (S1), zostały wycięte z rolki technicznej tkaniny rowingowej GF bezpośrednio przed rozpoczęciem procesu wytwarzania płyt kontrolnych i ułożone w pakiet wg kolejności

układania ich podczas laminowania. Formatki z niemodyfikowanymi i modyfikowanymi chemicznie formatkami HF, wykorzystane do wytworzenia płyt kontrolnych, zostały ułożone w odpowiednie pakiety zawierające wymagane ilości formatek wg określonej kolejności układania ich podczas laminowania. Należy zaznaczyć, że przed wytworzeniem płyt kontrolnych wszystkie formatki z GF i HF były „sezonowane w warunkach produkcyjnych” w komorze cieplnej z konwekcyjnym obiegiem ciepłego powietrza w temperaturze 60°C w czasie 24 h. Stwierdzono, że niemodyfikowane i modyfikowane chemicznie tkaniny 100% konopnej różniły się między sobą wyglądem oraz stanem powierzchni. Formatki niemodyfikowane, lecz pokryte środkiem wodoodpornym były jaśniejsze i miały gładką powierzchnię, natomiast formatki modyfikowane chemicznie w procesie alkalizacji były ciemniejsze i miały pofałdowaną powierzchnię. Wszystkie formatki GF i HF zostały zwymiarowane: L_F , W_F , T_F mm, zważone: W_{GF} g i trwale ponumerowane: formatki GF: (S1) 1÷48; formatki HF: (K1÷K6) 1÷48 i (Km1÷Km6) 1÷48. Ponadto, na podstawie masy i powierzchni każdej formatki obliczono wg kalkulatora gramatury tkaniny [g/m²] ich gramaturę rzeczywistą z dokładnością do 1 [g/m²]. W odniesieniu do wszystkich formatek (GF i HF) było to niezbędnie konieczne w celu określenia gramatury pakietu wzmocnienia materiału kompozytowego określonej płyty kontrolnej (*tabela 12*).

6.3.2. Wytworzenie płyt kontrolnych GFRP oraz HFRP

W celu wytworzenia płyt kontrolnych GFRP oraz **HFRP**, w TTS przygotowano w wymaganych warunkach produkcyjno-szkoleniowych, tj. w wydzielonej części hali produkcyjnej wytwarzania jachtów żaglowo-motorowych i łodzi motorowych, odpowiedni stół „operacyjny”, na którym rozmieszczono w jednej linii 13 płyt podstawowych, wcześniej odpowiednio zabezpieczonych warstwą rozdzielającą, a powyżej ich górnych krawędzi ułożono odpowiednio skompletowane pakiety formatek stanowiących wzmocnienie wytwarzanych płyt kontrolnych. Zgodnie z ppkt 4.2.2. [7], w pomieszczeniu produkcyjnym powinny być utrzymane następujące warunki: stała temperatura pokojowa w granicach 16÷25°C (podczas wytwarzania płyt kontrolnych temperatura w pomieszczeniu wahała się w przedziale 22±1°C) oraz zgodnie z ppkt 4.2.4 [7] wilgotność względna poniżej 70% (podczas wytwarzania płyt kontrolnych wilgotność w pomieszczeniu wahała się w przedziale 66±2%). Wszystkie płyty kontrolne zostały wykonane metodą HLU (ręcznego laminowania). W czasie każdorazowego pobierania

z instalacji zasilającej przygotowaną do użycia żywicę DCPD w porcjach po 1000 g, wzbogacano ją dodatkowo o 30 g sproszkowanego środka proadhezyjnego w postaci bezwodnika maleinowego (MAH), w celu zwiększenia adhezji między matrycą a wzmocnieniem, odpowiednio kolejnych ilości formatek z tkanin GF oraz tkaniny 100% konopnej. Laminat płyt kontrolnych został wykonany z naddatkiem 10÷20 mm od zewnętrznych krawędzi płyt podstawowych w celu wyeliminowania niedolaminowania oraz ewentualnie mogącego wystąpić rozwarstwienia na ich przykrawędziowych powierzchniach (rys. 28).

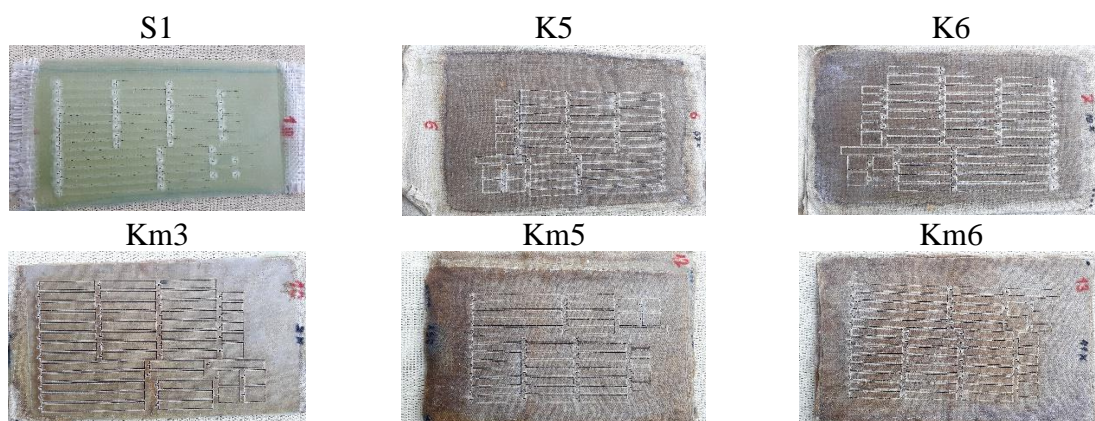


Rys. 28. Przykładowe płyty kontrolne

Ilość żywicy DCPD wzbogaconej o środek proadhezyjny w łącznej ilości 262 g, użytej do wytworzenia wszystkich płyt kontrolnych odpowiednio wyniosła: płyta S1 = 160 g, płyty K1÷K6 = 3630 g i płyty Km1÷Km6 = 5190 g. Wytworzone płyty kontrolne pozostały na płytach podstawowych *in situ* w ustalonych warunkach środowiskowych (stałej temperaturze i wilgotności) przez 72 h (przy wymaganym minimalnym okresie 24 h) od zżelowania ostatniej warstwy żywicy.

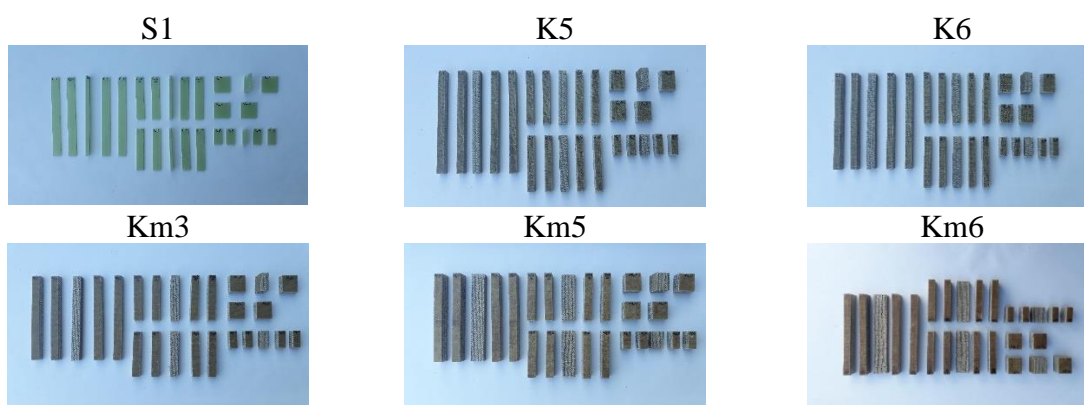
6.3.3. Wykonanie próbek do badań

Po upływie 72 h nastąpiło rozformowanie płyt kontrolnych od płyt podstawowych, a następnie wycięcie z nich próbek do badań. W celu precyzyjnego wycięcia próbek zastosowano metodę Water Jet zrealizowaną na maszynie RT2512 [typ maszyny: Abrasive Waterjet AWJ (wycinarka wodna); ciśnienie robocze: P = 3950 bar; rodzaj ścierniwa: Garnet mesh 80+]. Przykładowe płyty kontrolne z wyciętymi próbkami do badań przedstawia rys. 29.



Rys. 29. Przykładowe płyty kontrolne z wyciętymi próbkami do badań

Po wycięciu poszczególne próbki zostały trwale ponumerowane, posegregowane i skompletowane w serie (rys. 30) oraz pomierzone i zważone. Wszystkie próbki zostały wykonane wymiarowo zgodnie z normami obowiązującymi dla poszczególnych rodzajów badań właściwości fizycznych, mechanicznych i środowiskowych wytworzonych kompozytów polimerowych.



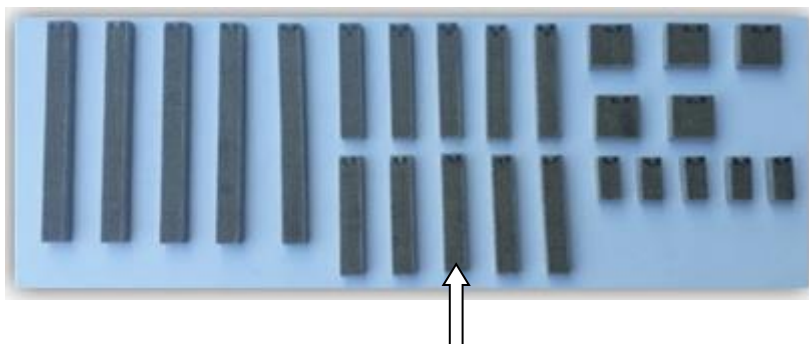
Rys. 30. Przykładowe serie próbek do badań pozyskane z płyt kontrolnych

6.3.4. Oznaczenie przyjętych do badań właściwości fizycznych, mechanicznych i środowiskowych serii próbek kompozytowych GFRP oraz HFRP

Ilość wytworzonego do badań materiału odpowiednio wynosiła: GFRP (S1) = 440 g; **HFRP (K1÷K6) = 6750 g** i **HFRP (Km1÷Km6) = 8760 g**. Z każdej płyty kontrolnej (S1, K1÷K6 i Km1÷Km6) wycięto próbki do badań i posegregowano je wg ilości przeznaczonych do badań:

- badanie gęstości kompozytu - 5 sztuk o wymiarach 30 x 10 x grubość mm;
- badanie nasiąkliwości (absorpcji wody) kompozytu - 5 sztuk o wymiarach 25 x 25 x grubość mm;
- badanie twardości kompozytu - 5 sztuk o wymiarach 30 x 20 x grubość mm;
- badanie właściwości przy rozciąganiu kompozytu - 5 sztuk o wymiarach 150 x 10 x grubość mm;
- badanie właściwości podczas zginania statycznego kompozytu - 5 sztuk o wymiarach 80 x 10 x grubość mm (próbki dodatkowo oznaczono literą „Z”);
- badanie udarności metodą Charpy’ego kompozytu - 25 sztuk o wymiarach 80 x 10 x grubość mm (próbki bez dodatkowego oznaczenia, lecz ponumerowane od 1 do 25).

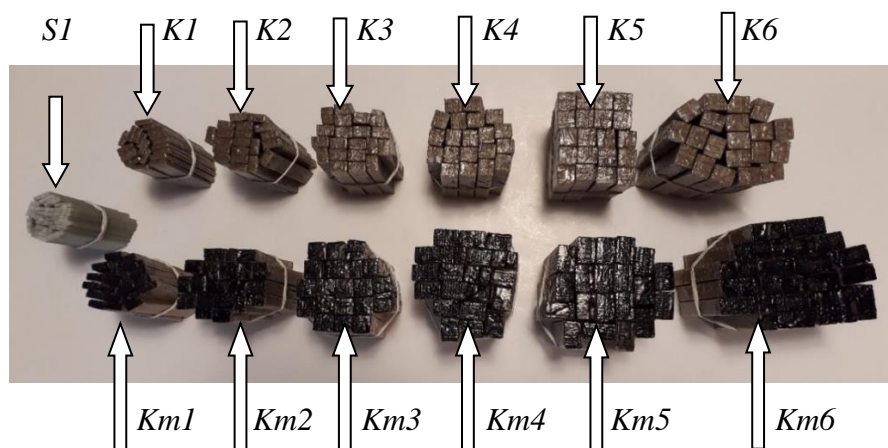
Przykładowo serię K3 próbek do badań gęstości, nasiąkliwości (absorpcji wody), twardości, właściwości przy rozciąganiu, właściwości podczas zginania i udarności metodą Charpy’ego kompozytu w **(1)** (powietrzu), pozyskaną z płyty kontrolnej przedstawia rys. 31.



Rys. 31. Przykładowa seria K3 próbek do badań pozyskana z płyty kontrolnej

*Próbki do badań udarności występują w łącznej ilości 25 sztuk (próbki zaznaczone strzałką w ilości 5 sztuk są przeznaczone do badań w **(1)** (powietrzu), a kolejne 20 sztuk (niewidoczne) do badań w ośrodkach **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)**, oznaczone: Nr serii 6÷25.*

- badanie udarności metodą Charpy’ego po trzymiesięcznym starzeniu kompozytów w ośrodkach: **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** (punkt 7.1 - wyjaśnienie), wg normy EN ISO 15314:2018 (Metody ekspozycji na morze: Metoda C obejmująca ekspozycję, w której próbki są całkowicie zanurzone w wodzie - po 5 sztuk o wymiarach 80 x 10 x grubość mm. Niezabezpieczone po wycięciu z płyt kontrolnych krawędzie próbek pokryto bardzo cienką ochronną warstwą materiału matrycy DCPD, a w celu poprawnej identyfikacji „główki próbek” Km1÷Km6 zostały zaczernione) (rys.32).



Rys. 32. Serie po 20 próbek do badań udarności materiałów kompozytowych metodą Charpy'ego przeznaczonych do trzymiesięcznego starzenia kompozytów w ośrodkach (2), (3), (4), (5) - widok z góry

Oznaczenia przyjętych do badań właściwości fizycznych, mechanicznych i środowiskowych serii próbek kompozytowych GFRP (S1) oraz **HFRP** (K1÷K6 i Km1÷Km6) przedstawia *tabela 10*.

6.4. Sprawdzenie procentowego masowego i objętościowego udziału wzmocnienia i matrycy w polimerowym kompozycie konstrukcyjnym

W celu sprawdzenia procentowego masowego udziału wzmocnienia (FMF) i matrycy (MMF) w laminacie (polimerowym kompozycie konstrukcyjnym) dokonano pomiarów każdej płyty kontrolnej (S1, K1÷K6 i Km1÷Km6): długości $L_{CP1÷13}$ mm, szerokości $W_{CP1÷13}$ mm oraz wyznaczono masy płyt $W_{gCP1÷13}$ g, masę wzmocnienia z tkaniny szklanej typu E W_{gCP1} g i masy wzmocnienia z tkaniny 100% konopnej $W_{gCP2÷13}$ g. Uwzględniając gramatury wzmocnienia (FG) płyt kontrolnych oraz przyjmując ich parametry wymiarowe i masowe wyznaczono dla wszystkich materiałów [GFRP (S1) oraz **HFRP** (K1÷K6 i Km1÷Km6)] masowy udział wzmocnienia i matrycy w laminacie [%] (*tabela 13*).

Dodatkowo dokonano pomiarów grubości $T_{CP1÷13}$ [m] każdej płyty kontrolnej (S1, K1÷K6 i Km1÷Km6) i na podstawie już znanych: długości $L_{CP1÷13}$ mm i szerokości $W_{CP1÷13}$ mm, wyznaczono objętości płyt $V_{CP1÷13}$ [mm³], objętość wzmocnienia z tkaniny szklanej typu E V_{CP1} [mm³] i objętości wzmocnienia z tkaniny 100% konopnej $V_{CP2÷13}$ [mm³]. Na ich podstawie wyznaczono dla wszystkich materiałów [GFRP (S1) oraz **HFRP** (K1÷K6 i Km1÷Km6)] objętościowy udział wzmocnienia (FVF) i matrycy (MVF) w laminacie [%] (*tabela 13*).

Tabela 13. Masowy i objętościowy udział wzmocnienia i matrycy w laminacie [%]

L.P.	Nr płyty kontrolnej	Ilość warstw wzmocnienia	Masowy udział wzmocnienia w laminacie FMF [%]	Masowy udział matrycy w laminacie MMF [%]	Objętościowy udział wzmocnienia w laminacie FVF [%]	Objętościowy udział matrycy w laminacie MVF [%]
1.	S1	6 GF	61	39	89	11
2.	K1	3 HF	41	59	83	17
3.	K2	5 HF	42	58	86	14
4.	K3	7 HF	42	58	87	13
5.	K4	9 HF	41	59	86	14
6.	K5	11 HF	40	60	86	14
7.	K6	13 HF	42	58	87	13
8.	Km1	3 HFm	42	58	83	17
9.	Km2	5 HFm	39	61	82	18
10.	Km3	7 HFm	41	59	85	15
11.	Km4	9 HFm	38	62	84	16
12.	Km5	11 HFm	39	61	86	14
13.	Km6	13 HFm	41	59	86	14

6.5. Badania fizyczne próbek polimerowych kompozytów konstrukcyjnych

W celu zbadania struktury i właściwości nowego materiału kompozytowego **HFRP** (K1÷K6 i Km1÷Km6), które są uzależnione od: technologii jego wytwarzania; właściwości materiału matrycy; właściwości, rodzaju oraz procentowego masowego i objętościowego udziału materiału wzmocnienia, jak również jakości interfejsu (strefy połączenia) matryca / wzmocnienie, przeprowadzono wybrane badania fizyczne próbek polimerowych kompozytów konstrukcyjnych:

- ✓ badanie gęstości (masy właściwej) materiałów metodą hydrostatyczną;
- ✓ badanie nasiąkliwości (absorpcji wody) materiałów metodą wagową;
- ✓ badanie reakcji próbek GFRP oraz **HFRP** na ogień i badanie środowiskowe w zakresie utylizacji kompozytów metodą recyklingu energetycznego (kontrolowanego spalania).

6.5.1. Badanie gęstości (masy właściwej) materiałów metodą hydrostatyczną

Badanie gęstości (masy właściwej) materiałów wykonano wg normy PN-EN ISO 1183-1:2013-06 metodą hydrostatyczną przy zastosowaniu precyzyjnej wagi elektronicznej Typ XA 340 [zakres 10÷310 mg w skali 1 mg z dokładnością pomiaru 0,1 mg produkcji Zakładu Mechaniki Precyzyjnej RADWAG, doposażonej w indywidualny niezależny

układ ramowy umożliwiający pomiary masy próbki w ośrodkach: m_1 w ośrodku (1) i m_2 w ośrodku (2). Każda poddana badaniu próbka została zważona m_1 w temperaturze otoczenia zamkniętej przestrzeni wagi ośrodka (1) (21°C), a następnie została zważona m_2 po jej zanurzeniu w ośrodku (2) (21°C) (rys. 33).



Rys. 33. Waga elektroniczna Typ XA 340 (Z.M.P. RADWAG) doposażona w indywidualny niezależny układ ramowy (na rys. po lewej stronie np.: badana próbka K5_5)

Gęstość materiału została wyznaczona na podstawie wzoru (I):

$$\rho = m_1 * \rho_c / (m_1 - m_2) \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (6.5.1)$$

gdzie: m_1 – masa próbki zważonej w (1) (powietrzu) g

m_2 – masa próbki zanurzonej w (2) (wodzie demineralizowanej) g

ρ_c – gęstość wody w temperaturze pomiaru (tabela 14).

Tabela 14. Gęstość wody demineralizowanej w zakresie temperatur 0-30°C
(źródło: 6 sierpnia 2017) {41}

Temperatura [°C]	Gęstość [g/cm³]	Temperatura [°C]	Gęstość [g/cm³]	Temperatura [°C]	Gęstość [g/cm³]
0	0,999841	10	0,999700	20	0,998203
1	0,999900	11	0,999605	v 21	0,997992
2	0,999941	12	0,999498	v 22	0,997770
3	0,999965	13	0,999377	23	0,997538
4	0,999973	14	0,999244	24	0,997296
5	0,999965	15	0,999099	25	0,997044
6	0,999941	16	0,998943	26	0,996783
7	0,999902	17	0,998774	27	0,996512
8	0,999849	18	0,998595	28	0,996232
9	0,999781	19	0,998405	29	0,995944
				30	0,995646

Przykładowe wyznaczone średnie gęstości materiałów ρ [g/cm³] próbek wybranych serii S1, K3, K5, Km3, Km5 przedstawia *tabela 15*.

Tabela 15. Przykładowe średnie gęstości materiałów ρ [g/cm³] próbek wybranych serii S1, K3, K5, Km3, Km5

Materiał	Próbka nr	Masa próbki m1 [g]	Masa próbki m2 [g]	Gęstość (2) wody ρ_c [g/cm ³] (tabela 11)	Gęstość materiału ρ [g/cm ³]	Średnia gęstość materiału ρ [g/cm ³]	Odchylenie standardowe σ	Temperatura [°C]
S1	1	1,3685	0,5629	0,997992	1,6953	1,710	0,0117	21
	2	1,3694	0,5665	0,997992	1,7021			
	3	1,3672	0,5721	0,997992	1,7161			
	4	1,3489	0,5686	0,997992	1,7252			
	5	1,3731	0,5719	0,997992	1,7104			
K3	1	2,4971	0,5011	0,997992	1,2485	1,241	0,0044	21
	2	2,5073	0,4877	0,997992	1,239			
	3	2,5185	0,4908	0,997992	1,2396			
	4	2,5106	0,4916	0,997992	1,241			
	5	2,4947	0,4818	0,997992	1,2369			
K5	1	3,9446	0,7369	0,997770	1,227	1,231	0,0069	22
	2	3,9238	0,7701	0,997770	1,2414			
	3	3,9183	0,7465	0,997770	1,2326			
	4	3,9105	0,7424	0,997770	1,2316			
	5	3,9139	0,7214	0,997770	1,2232			
Km3	1	3,6146	0,5574	0,997770	1,1797	1,192	0,0091	22
	2	3,6492	0,6253	0,997770	1,2041			
	3	3,5759	0,5951	0,997770	1,197			
	4	3,5949	0,5769	0,997770	1,1885			
	5	3,5917	0,5849	0,997770	1,1919			
Km5	1	5,7298	0,9431	0,997770	1,1944	1,202	0,0045	22
	2	5,7373	0,9797	0,997770	1,2032			
	3	5,7845	0,9968	0,997770	1,2055			
	4	5,7336	0,9872	0,997770	1,2053			
	5	5,6426	0,9609	0,997770	1,2026			

6.5.2. Badanie nasiąkliwości (absorbpcji wody) materiałów metodą wagową

Nasiąkliwość (absorbpcja wody) materiału określa zdolność danego materiału do wchłaniania wody i maksymalne jego nasycenie wodą.

Badanie nasiąkliwości (absorbpcji wody) materiałów wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 62:2008 metodą masową (wagową), wyrażającą stosunek masy pochłoniętej wody do masy próbki w stanie suchym.

Nasiąkliwość (absorbpcję wody) wyznaczono na podstawie wzoru (II):

$$N_w = (m_3 - m_1) / m_1 * 100 \% \quad (6.5.2)$$

gdzie: m_1 – masa próbki w stanie suchym zważonej w ośrodku (1) g
 m_3 – masa próbki w stanie nasyconym ośrodkiem (2) g

W celu przeprowadzenia badania, wszystkie próbki zostały poddane procesowi suszenia w suszarku laboratoryjnym z konwekcją naturalną (producent Pol-Eko Aparatura / Polska) w temperaturze 70°C przez 24 h, a następnie poddane studzeniu w szklanym eksykatorze przez kolejne 24 h (rys. 34).



Rys. 34. Suszarka laboratoryjna z konwekcją naturalną wraz ze szklanym eksykatorem

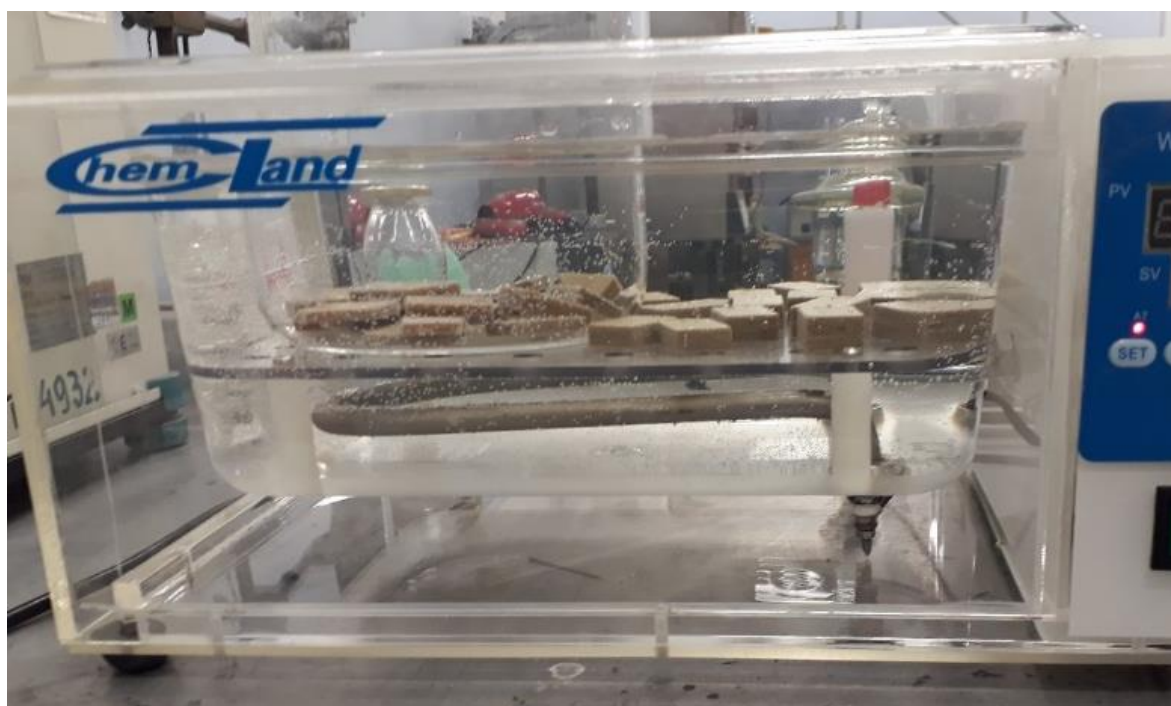
Eksykator wraz z pozostającymi w nim wystudzonymi próbkami został przeniesiony w pobliże stanowiska do badań nasiąkliwości (absorpcji wody) (rys. 35).



Rys. 35. Stanowisko do badań nasiąkliwości (absorpcji wody)

W określonej kolejności próbki były pojedynczo wyjmowane z eksykatora, następnie były ważone przy użyciu precyzyjnej wagi elektronicznej Typ XA 340 [zakres 10÷310 mg w skali 1 mg z dokładnością pomiaru 0,1 m] produkcji Zakładu Mechaniki Precyzyjnej RADWAG, m_1 w temperaturze komory pomiarowej wagi ośrodka (1) (23°C).

Bezpośrednio po zważeniu, próbkę natychmiast umieszczano w wodzie demineralizowanej (2) wypełniającej szklaną misę grzewczą (Bath Water Transparent Model 06-DK 98-IV, 9,2 l; ChemLand / Polska), utrzymując stałą temperaturę 23°C ośrodka wodnego (rys. 36).



*Rys. 36. Szklana misa grzewcza
(Bath Water Transparent, Model 06-DK 98-IV, 9,2 l; ChemLand / Polska)*

Następnie w okresie dwóch godzin, co 15 minut wyjmowano z misy grzewczej, w tej samej ustalonej kolejności, próbki do ważenia na wadze laboratoryjnej i kolejno zanurzano je powtórnie w misie. Proces ten był powtarzany ośmiokrotnie. Po 2 h, wszystkie umieszczone w misie próbki pozostawiono w ośrodku (2) w temperaturze 23°C na dodatkowe 22 h, wypełniając w ten sposób wymagany czas badania 24 h.

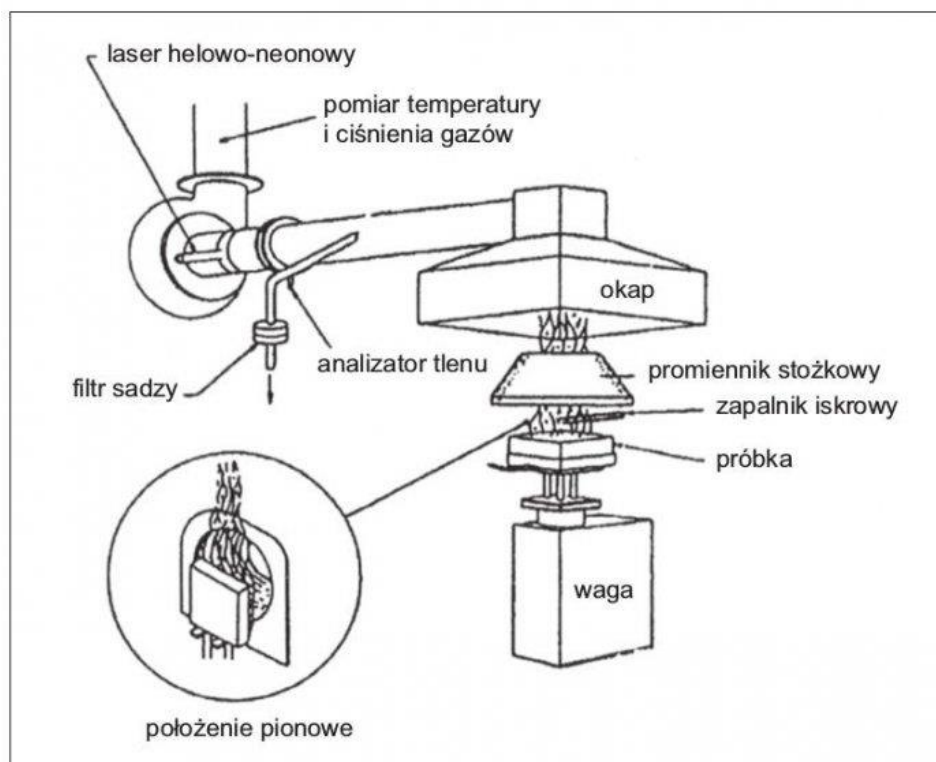
Przykładowe średnie nasiąkliwości materiałów (%) próbek wybranych serii S1, K3, K5, Km3, Km5 przedstawia *tabela 16*.

*Tabela 16. Przykładowe średnie nasiąkliwości materiałów (%) próbek wybranych serii
S1, K3, K5, Km3, Km5*

Material Nr serii	Nr próbki	masa w powietrzu [g]	masa po 15 min. [g]	masa po 30 min. [g]	masa po 45 min. [g]	masa po 60 min. [g]	masa po 75 min. [g]	masa po 90 min. [g]	masa po 105 min. [g]	masa po 120 min. [g]	masa po 24 godzinach [g]	Średnia nasiąkliwość próbek w serii [%]		
S1	1_1	2,6931	2,6963	2,6955	2,6945	2,6969	2,6981	2,6961	2,6961	2,6975	2,6974	0,159667298	0,142566	0,14
	1_2	2,6932	2,6971	2,6964	2,6944	2,6971	2,6981	2,6968	2,6964	2,6999	2,6978	0,170800535		
	1_3	2,7333	2,7386	2,7364	2,7343	2,7373	2,7376	2,7384	2,7367	2,7395	2,7381	0,175611898		
	1_4	2,6235	2,6258	2,6249	2,623	2,6247	2,6263	2,6251	2,6246	2,6275	2,6253	0,068610635		
	1_5	2,6061	2,6091	2,6078	2,6065	2,6063	2,6104	2,6101	2,6089	2,6107	2,6097	0,138137447		
K3	4_1	4,6333	4,6731	4,6766	4,6823	4,6888	4,6945	4,6954	4,7018	4,7121	4,7788	3,140310362	3,222449	3,22
	4_2	4,6935	4,7349	4,7336	4,7417	4,7493	4,7547	4,7552	4,7576	4,7678	4,8394	3,108554384		
	4_3	4,5851	4,6287	4,6293	4,6351	4,6351	4,6459	4,6431	4,6523	4,6614	4,7337	3,240932586		
	4_4	4,7022	4,7405	4,7455	4,7483	4,7553	4,7665	4,7607	4,7671	4,7733	4,8571	3,294202714		
	4_5	4,7833	4,8277	4,8294	4,8361	4,8453	4,8433	4,8485	4,8494	4,8589	4,9425	3,32824619		
K5	6_1	7,4251	7,4608	7,4692	7,4783	7,4891	7,4967	7,4991	7,5131	7,5089	7,6449	2,960229492	2,963652	2,96
	6_2	7,4885	7,5202	7,5428	7,5453	7,5519	7,5514	7,5642	7,5686	7,5664	7,7069	2,916471924		
	6_3	7,4002	7,4352	7,4522	7,4584	7,4675	7,4683	7,4819	7,4844	7,4887	7,6204	2,975595254		
	6_4	7,4565	7,4923	7,5046	7,5187	7,5257	7,5256	7,5369	7,5411	7,5468	7,6908	3,142224904		
	6_5	7,5786	7,6089	7,6246	7,6369	7,6409	7,6474	7,6531	7,6569	7,6628	7,7926	2,823740533		
Km3	10_1	7,0152	7,0744	7,0948	7,0952	7,0986	7,1104	7,1275	7,1283	7,1329	7,3286	4,467442126	4,410895	4,41
	10_2	6,9902	7,0594	7,0708	7,0751	7,0739	7,0879	7,0942	7,0995	7,1045	7,2939	4,344653944		
	10_3	7,0066	7,0558	7,0764	7,0808	7,0844	7,0971	7,1132	7,1123	7,1125	7,3037	4,240287729		
	10_4	7,0056	7,0601	7,0821	7,0822	7,0886	7,0954	7,1074	7,1122	7,1211	7,2982	4,176658673		
	10_5	6,9113	6,9764	6,9838	6,9923	6,9994	7,0099	7,0175	7,0345	7,0313	7,2448	4,825430816		
Km5	12_1	11,1966	11,2608	11,2706	11,2806	11,3021	11,3088	11,3169	11,3207	11,3177	11,5423	3,087544433	3,326393	3,33
	12_2	11,2613	11,3363	11,3462	11,3541	11,3699	11,3744	11,3888	11,3881	11,3929	11,6416	3,377052383		
	12_3	11,1869	11,2624	11,2692	11,2716	11,2889	11,3082	11,3111	11,3149	11,3275	11,5731	3,452252188		
	12_4	11,1852	11,2619	11,2689	11,2764	11,2886	11,3074	11,3082	11,3196	11,3334	11,5622	3,370525337		
	12_5	11,1643	11,2362	11,2507	11,2516	11,2764	11,2791	11,2892	11,2959	11,2936	11,5377	3,34458945		

6.5.3. Badanie reakcji próbek GFRP oraz HFRP na ogień i badanie środowiskowe w zakresie utylizacji kompozytów metodą recyklingu energetycznego (kontrolowanego spalania)

Badanie reakcji próbek GFRP oraz HFRP na ogień oraz ich utylizacji metodą recyklingu energetycznego przeprowadzono przy użyciu kalorymetru stożkowego z zapalarką zgodnie z normą ISO 5660-1:2015, w oparciu o Międzynarodowy Kodeks Stosowania Procedur Prób Ogniowych (Kodeks FTP) przyjęty przez Międzynarodową Organizację Morską (IMO) w dniu 3 grudnia 2010 r. rezolucją MSC.307(88). Spaleniu poddano odrębnie próbki GFRP wzmocnionego GF (badanie Nr 1) oraz próbki HFRP wzmocnionego HF (badanie Nr 2). Głównym kryterium wyboru przeznaczonych do badań próbek jest doprecyzowanie **Założenia Nr 7** - zastosowanie jednakowej ilości warstw wzmocnienia w każdym badanym kompozycie, tj. 12 warstw tkanin szklanych typu E w kompozycie bazowym GFRP oraz 12 warstw tkanin 100% konopnych w kompozycie HFRP. W celu przeprowadzenia badania ustalono dane wyjściowe kalorymetru stożkowego (rys. 37) oraz dane materiałów podlegających badaniu (tabela 17):



Rys. 37. Schemat ogólny kalorymetru stożkowego [43]

Tabela 17. Dane wyjściowe kalorymetru stożkowego oraz dane materiałów podlegających badaniu

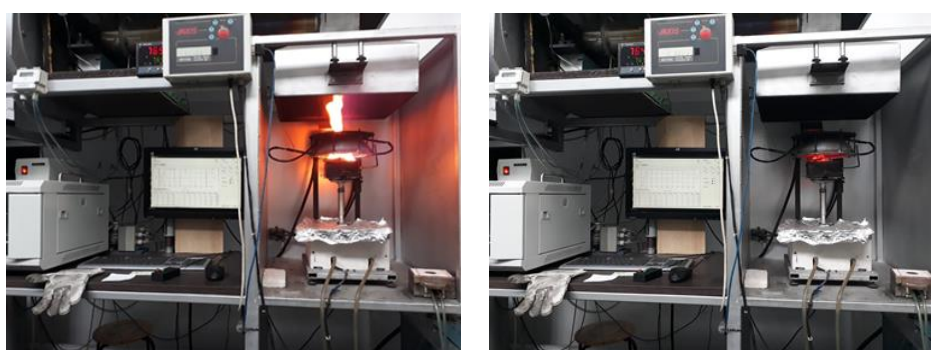
Metoda badań	ISO5660-1:2015	
Nazwa materiału	GFRP (wzmocnienie - tkanina szklana typu E)	HFRP (wzmocnienie - tkanina 100% konopna)
Badanie wykonano	z zapalarką	z zapalarką
Natężenie strumienia ciepła [kW/m ²]	50	50
Stała kalorymetru	0,037	0,037
Czas pomiaru [s]	1200	1200
Masa początkowa próbki [g]	71,29	137,80
Grubość próbki [mm]	5,60	17,32

W czasie badania dana próbka była upakowana w metalowej folii w celu ograniczenia emisji cieplnej od spodu i z boków spalanego materiału, a następnie umieszczona w tyglu o kształcie metalowej tacy o wymiarach 100 mm x 100 mm. Pierwsza część badania dotyczyła spalania materiału bazowego GFRP, tzn. próbki kompozytu polimerowego wzmocnionego włóknami szklanymi typu E, skompilowanymi do postaci tkaniny szklanej (rys. 38). Obserwowany i zarejestrowany czas spalania próbki wyniósł 314 s.



Rys. 38. Próba palności kompozytu GFRP: początek i koniec próby

Druga część badania dotyczyła spalania nowego materiału **HFRP**, tzn. próbki kompozytu polimerowego wzmocnionego włóknami konopnymi, skompilowanymi do postaci tkaniny 100% konopnej (rys. 39). Obserwowany i zarejestrowany czas spalania próbki wyniósł 1170 s.



Rys. 39. Próba palności kompozytu HFRP: początek i koniec próby

W wyniku przeprowadzonej próby palności tych kompozytów, powstały odpady po spalaniu: splecione pasma wątku i osnowy włókien szklanych typu E (GFRP) oraz popiół z włókien konopnych (**HFRP**) (rys. 40).



Rys. 40. Pozostałość wzmocnienia po zakończonej próbie palności kompozytów: GFRP (tkanina szklana typu E) oraz HFRP (popiół tkaniny 100% konopnej)

6.6. Badania mechaniczne (wytrzymałościowe) próbki bazowej GFRP oraz wybranych próbek HFRP

Właściwości mechaniczne tworzyw polimerowych to zespół cech fizycznych opisujących wytrzymałość materiału na obciążenia takie jak rozciąganie, ściskanie, zginanie, ścinanie, uderzenie itp. Decydują one w dużej mierze o zastosowaniach technicznych danego kompozytu polimerowego. Ich właściwości mechaniczne zależą od:

- czynników strukturalnych polimeru (budowy cząsteczkowej);
- dodatków: napełniaczy, modyfikatorów, własności (np. plastyfikatorów);
- czynników zewnętrznych (temperatury, szybkości odkształceń, środowiska).

Najważniejsze czynniki strukturalne, które decydują o właściwościach mechanicznych to:

1. masa cząsteczkowa i stopień polimeryzacji;
2. budowa chemiczna makrocząsteczki i oddziaływania międzycząsteczkowe;
3. budowa fizyczna (stopień rozgałęzienia makrocząsteczek lub ich usieciowania);
4. morfologia i udział fazy krystalicznej;
5. orientacja makrocząsteczek;
6. wady i niedoskonałości struktury wewnętrznej.

W celu określenia struktury wewnętrznej wytworzonych polimerowych kompozytów konstrukcyjnych: bazowego GFRP oraz zmiennych warstwowo niemodyfikowanych i modyfikowanych **HFRP**, próbki tych materiałów poddano badaniu twardości metodą durometrową Shore'a w ośrodku (1) oraz badaniom dotyczącym konstrukcji poszycia kadłuba, pokładu i nadbudówki jednostki pływającej, tzn. badaniom wytrzymałości materiałów na rozciąganie i zginanie w ośrodku (1) i udarności metodą wg Charpy'ego w ośrodkach: (1), (2), (3), (4), (5) (punkt 7.1 - wyjaśnienie).

6.6.1. Badanie twardości materiałów metodą durometrową wg Shore'a

Twardość materiału określa opór, jaki powstaje na skutek wnikania w niego twardszego materiału. Badanie twardości próbek kompozytowych wykonano metodą durometrową wg Shore'a, wg normy PN-EN ISO 868:2003, przy zastosowaniu twardościomierza cyfrowego Shore'a - Typu D (aparatu kieszonkowego Nr 0225155, wyposażonego w wgłębnik wg normy PN-93/C-04206 - igła, zakresie 0÷100 HD, rozdzielczości 0,5 HD) produkcji HOGETEX. Metoda polega na wyznaczaniu głębokości wnikania wgłębnika w próbkę.

Podczas badania, wgłębnik wystający z podstawy, wypychany sprężyną, wgniata się w materiał, przy czym ustala się równowaga między naciskiem sprężyny a reakcją tego materiału. Po ustaleniu równowagi, wskazanie pomiaru odczytuje się na ekranie cyfrowym przyrządu pomiarowego (rys. 41).



Rys. 41. Twardościomierz cyfrowy Shore'a - Typu D

W celu wyeliminowania sprężystości podłoża i zapewnienia jego sztywności przy badaniu próbek kompozytowych, pomiary zostały przeprowadzone na podłożu sztywnym, wykonanym w postaci stempla z dwuteownika stalowego HEB 120 o powierzchni półki 120 mm x 100 mm. Przykładowe twardości materiałów [°Sh D] próbek wybranych serii S1, K3, K5, Km3, Km5 przedstawia *tabela 18*.

Tabela 18. Przykładowe średnie twardości materiałów [°Sh D] próbek wybranych serii S1, K3, K5, Km3, Km5

Materiał	Próbka nr	Pomiar 1	Pomiar 2	Pomiar 3	Pomiar 4	Pomiar 5	Średnia pom.1÷5	Twardość [°Sh D]	Odchylenie standardowe σ
S1	1	86,5	83,5	84,5	87,5	85,5	85,5	87	3
	2	83,5	85,5	88,5	87,5	86,5	86,3		
	3	82,5	81,5	83,5	83,5	82,5	82,7		
	4	90,5	89,5	90,5	91,0	89,5	90,2		
	5	90,5	89,5	90,5	90,5	90,5	90,3		
K3	1	82,0	85,0	84,0	83,5	84,5	83,8	85	1
	2	86,0	85,5	84,5	85,0	83,5	84,9		
	3	82,0	86,5	86,5	86,5	85,5	85,4		
	4	83,5	86,5	85,5	86,5	83,5	85,1		
	5	85,5	83,5	87,5	86,0	82,5	85,0		
K5	1	81,0	82,5	81,5	82,5	81,5	81,8	84	2
	2	82,5	85,0	83,5	82,0	80,5	82,7		
	3	86,0	84,5	81,5	81,5	83,5	83,4		
	4	82,0	86,5	86,5	86,5	85,5	85,4		
	5	83,5	86,5	85,5	86,5	83,5	85,1		
Km3	1	83,5	83,5	82,5	83,5	84,5	83,5	84	1
	2	82,0	82,5	83,5	84,0	83,5	83,1		
	4	82,0	86,5	86,5	86,5	85,5	85,4		
	4	84,0	82,5	83,5	81,5	83,0	82,9		
	5	81,5	83,5	84,0	82,5	83,5	83,0		
Km5	1	83,0	84,0	84,0	82,0	84,0	83,4	83	0
	2	82,5	83,5	84,0	83,5	83,0	83,3		
	3	83,5	82,5	83,5	83,0	84,0	83,3		
	4	83,0	83,5	83,0	83,0	83,5	83,2		
	5	84,0	83,5	83,5	83,0	82,5	83,3		

6.6.2. Badanie wytrzymałości materiałów na rozciąganie

Pierwszą podstawową metodą badań wytrzymałościowych wszelkich materiałów konstrukcyjnych, w tym również polimerowych kompozytów konstrukcyjnych, jest statyczna próba ich rozciągania, polegająca na osiowym rozciąganiu znormalizowanej próbki ze stałą szybkością w temperaturze pokojowej (10-35°C) do momentu jej zerwania.

Badania przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej SHIMADZU typ AG-X plus (MWG – 20 [kNA], CAP. 20 [kN], P/N 346-52653-03) (rys. 42) zgodnie z normą EN ISO 527-2:2012, przy stałym posuwie 10 [mm/min], w temperaturze otoczenia 22°C.

Do badań zastosowano dwie pary uchwytów mocujących próbki:

1/. wielkość 346-52655-21 przy grubości próbek w zakresie: do ~ 7,0 mm dla próbek:

S1 = 2,650÷2,800 mm, K1 = 2,800÷3,100 mm, K2 = 4,650÷4,900 mm, K3 = 6,350÷6,550 mm i Km1 = 4,150÷4,800 mm

2/. wielkość 346-52655-22 przy grubości próbek w zakresie: 7,1 ~ 14,0 mm dla próbek:

K4 = 8,450÷8,600 mm, K5 = 10,250÷10,700 mm, K6 = 12,100÷12,500 mm, Km2 = 7,100÷7,650 mm; Km3 = 10,300÷10,800 mm i Km4 = 13,500÷13,850 mm.



Rys. 42. Maszyna wytrzymałościowa SHIMADZU typu AG-X plus -badanie wytrzymałości materiałów na rozciąganie

Z uwagi na zbyt mały zakres sił na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej SHIMADZU dla próbek o grubości przekraczającej 14 mm, próbki: Km5 = 16,150÷16,800 mm oraz Km6 = 19,050÷19,400 mm przebadano na maszynie wytrzymałościowej INSTRON typ 8501 Serii IX (rys. 43) zgodnie z normą EN ISO 527-2:2012, przy stałym posuwie 10 [mm/min], w temperaturze otoczenia 22°C.

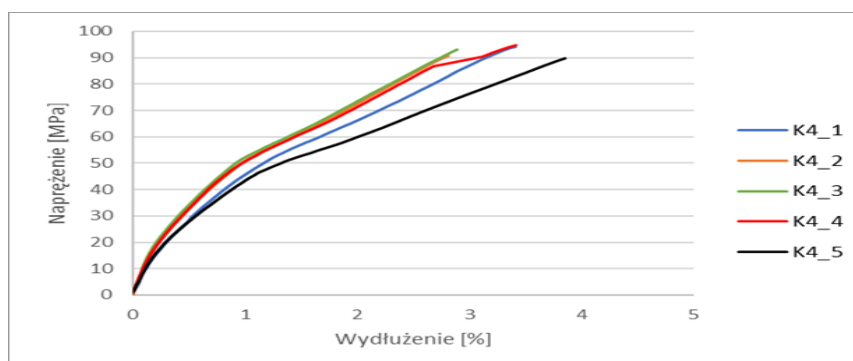


Rys. 43. Maszyna wytrzymałościowa INSTRON typ 8501 - badanie wytrzymałości materiałów na rozciąganie

Poniżej przykładowe wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie próbek K4_1÷K4_5 kompozytu **HFRP** wzmocnionego 9 warstwami tkaniny 100% konopnej (tabela 19) oraz (rys. 44).

Tabela 19. Przykładowe wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie serii próbek K4_1÷K4_5 kompozytu **HFRP**

Nazwa	Max_Siła	Max_Naprz.	Pęknięcie_Ext.1 (Wydłużenie)
Parametry	Calc. Wszystkie Obszary	Calc. WszystkieObszary	Czułość: 10
Jednostka	[N]	[MPa]	[%]
K4_1	8253	94	3,41
K4_2	8392	98	3,16
K4_3	8223	96	3,58
K4_4	8171	95	3,41
K4_5	8223	95	3,85
średnia	8252	96	3,48
odchylenie standardowe	83	2	0,25

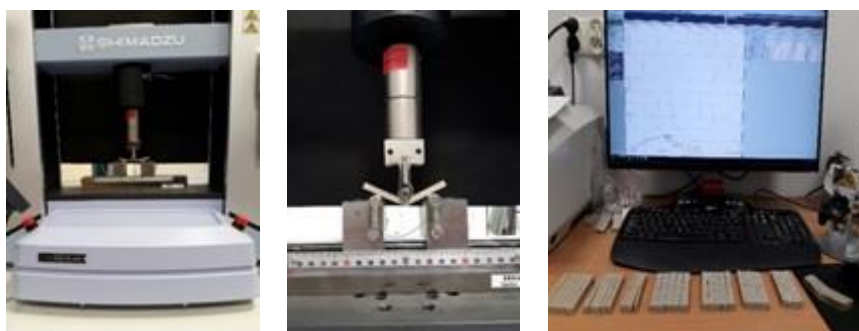


Rys. 44. Przykładowe wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie serii próbek K4_1÷K4_5 kompozytu **HFRP**

6.6.3. Badanie wytrzymałości materiałów na zginanie statyczne

Drugą podstawową, uzupełniającą metodą badań wytrzymałościowych wszelkich materiałów konstrukcyjnych charakteryzujących się niewielkimi wartościami wydłużenia względnego przy zerwaniu, dotyczy to także polimerowych kompozytów konstrukcyjnych, jest statyczna próba ich zginania statycznego. Próba ta polega na zginaniu trójpunktowo próbki o ściśle znormalizowanych wymiarach, przy przyjętym rozstawie podpór odległych o 50 mm, ze stałą szybkością w temperaturze pokojowej (10-35°C) do momentu jej zniszczenia bądź osiągnięcia umownej wartości największego ugięcia (strzałki ugięcia).

Badania przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej SHIMADZU typ AG-X plus (MWG – 20 [kNA], CAP. 20 [kN], P/N 346-52653-03) (rys. 45) zgodnie z normą EN ISO 178:2019. Ustalone parametry badania: zakres nacisku: 0÷10 [kN]; prędkość dochodzenia do badania: 1 [mm/min]; stały posuw: 10 [mm/min].

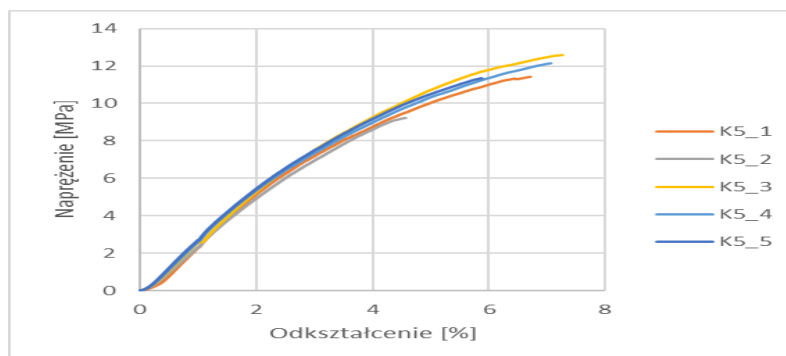


*Rys. 45. Maszyna wytrzymałościowa SHIMADZU typu AG-X plus
- badanie wytrzymałości materiałów na zginanie statyczne*

Przykładowe wyniki badania wytrzymałości na zginanie statyczne próbek K4_1÷K4_5 kompozytu **HFRP** (9 warstw tkaniny 100% konopnej) przedstawiono w tabeli 20 oraz na rys. 46.

*Tabela 20. Przykładowe wyniki badania wytrzymałości na zginanie statyczne serii próbek
K4_1÷K4_5 kompozytu **HFRP***

Nazwa	Max_Siła	Max_Napręż.	Pęknięcie_Ext.1 (Wydłużenie)
Parametry	Calc. Wszystkie Obszary	Calc. Wszystkie Obszary	Czułość: 10
Jednostka	N	MPa	%
K5_1	1758	11	2,68
K5_2	1874	12	2,59
K5_3	1973	13	2,89
K5_4	1944	12	2,79
K5_5	1790	11	2,33
średnia	1868	12	2,65
Odchylenie Standardowe	93	1	0,21



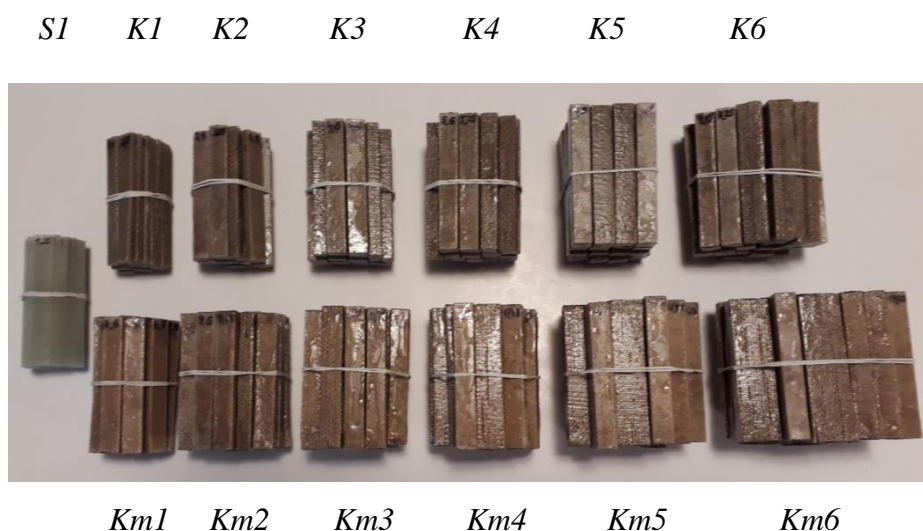
Rys. 46. Przykładowe wyniki badania wytrzymałości na zginanie statyczne serii próbek K5_1÷K5_5 kompozytu **HFRP**

6.6.4. Badanie udarności materiałów metodą wg Charpy'ego

Badanie udarności materiału metodą wg Charpy'ego jest próbą dynamiczną, która określa zdolność materiału do przenoszenia gwałtownych obciążeń typu uderzeniowego oraz umożliwia ustalenie progu kruchości i sprawdzenie odporności materiału na pękanie przy obciążeniu dynamicznym. Miarą udarności jest stosunek pracy, jaki został włożony aby zniszczyć próbkę o określonym przekroju poprzecznym [J/cm²]. Badanie udarności wg Charpy'ego zostało wykonane zgodnie z normą EN ISO 179-2:2020 na standardowych próbkach bez karbu, na stanowisku pomiarowym wyposażonym w młot wahadłowy Charpy'ego o określonej energii początkowej. Badania polegały każdorazowo na pomiarze energii pochłoniętej w trakcie badania udarności próbki określonej serii kompozytów (S1 oraz K1÷K6 i Km1÷Km6) [J] w odniesieniu do określonego przekroju poprzecznego próbki [cm²]. Wyniki badań udarności materiałów kompozytowych zostały uzupełnione o analizy morfologii (struktury) ich przełomów w mikroobszarach przełomów, wykonane za pomocą SEM (skaningowego mikroskopu elektronowego).

Pierwsza seria badań udarności próbek materiałów kompozytowych (S1 oraz K1÷K6 i Km1÷Km6) metodą wg Charpy'ego została przeprowadzona w ośrodku (1). Przed przystąpieniem do badania udarności materiałów kompozytowych metodą wg Charpy'ego po ich trzymiesięcznym starzeniu w ośrodkach: (2), (3), (4), (5) zgodnie z normą EN ISO 15314:2018 (Metody ekspozycji na morze: Metoda C obejmująca ekspozycję, w której próbki są całkowicie zanurzone w wodzie - po 5 sztuk o wymiarach 80 x 10 x grubość mm) (rys. 47 w powiązaniu z rys. 32 i zamieszczonym nad nim zapisem) - próbki zabezpieczono matrycą DCPD przed wpływem środowiska wodnego.

Próbki przeznaczone do trzymiesięcznego starzenia kompozytów w ośrodkach (2), (3), (4), (5) (punkt 7.1 - wyjaśnienie) zostały odpowiednio zabezpieczone przed przenikaniem tych wód w głąb struktury materiałów poprzez pokrycie ich wolnych, niezabezpieczonych po cięciu powierzchni, cienką warstwą żywicy DCPD.



Rys. 47. Serie po 20 próbek do badań udarności materiałów kompozytowych metodą Charpy'ego przeznaczonych do trzymiesięcznego starzenia kompozytów w ośrodkach (2), (3), (4), (5) - widok z boku

Wszystkie próbki kompozytów GFRK i **HFRK** zostały ponumerowane od 6 do 25 oraz posegregowane wg ośrodków:

- (2) - S1_6,11,18,20,25 oraz K1_6,11,18,20,25÷K6_6,11,18,20,25 i Km1_6,11,18,20,25÷Km6_6,11,18,20,25;
- (3) - S1_8,14,19,22,24 oraz K1_8,14,19,22,24÷K6_8,14,19,22,24 i Km1_8,14,19,22,24÷Km6_8,14,19,22,24;
- (4) - S1_7,10,12,16,23 oraz K1_7,10,12,16,23÷K6_7,10,12,16,23 i Km1_7,10,12,16,23÷Km6_7,10,12,16,23;
- (5) - S1_9,13,15,17,21 oraz K1_9,13,15,17,21÷K6_9,13,15,17,21 i Km1_9,13,15,17,21÷Km6_9,13,15,17,21

i umieszczone na okres trzech miesięcy w pojemnikach z tymi wodami (rys. 48).



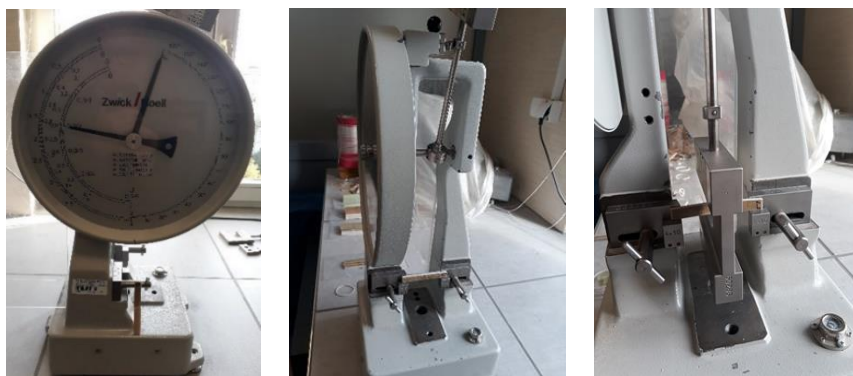
Rys. 48. Serie po 25 próbek do badań udarności materiałów kompozytowych metodą Charpy'ego przeznaczonych do trzymiesięcznego starzenia kompozytów w ośrodkach (2), (3), (4), (5) - widok pojemników z próbkami zanurzonymi w wodach

W trakcie przeprowadzanej próby trzymiesięcznego starzenia kompozytów stany wód w pojemnikach były co 7 dni uzupełniane, a jeden raz w miesiącu wody były wymieniane na „nowe / świeże”. Próba była prowadzona w pomieszczeniu zamkniętym o stałej temperaturze 22°C i wilgotności powietrza 60+/-1%.

Z uwagi na znaczny zakres grubości badanych próbek (2,650÷19,400 mm), badania przeprowadzono na trzech młotach wahadłowych Charpy'ego, każdorazowo przy stałym rozstawie podpór 40 mm, nie różniących się między sobą co do zasady działania, lecz o zróżnicowanych maksymalnych energiach uderzenia, określonych zakresami mierzonych energii [J].

Wszystkie próbki do badań udarności metodą wg Charpy'ego zostały posegregowane wg ich grubości i zbadane na odpowiednich młotach wahadłowych:

- 1/. próbki: K1_1÷K1_5 - młot wahadłowy firmy Zwick/Roell o maksymalnej energii uderzenia do 5 [J] (rys. 49);
- 2/. próbki: S1_1÷S1_5, K2_1÷K2_5, K3_1÷K3_5, K4_1÷K4_5, Km1_1÷Km1_5, Km2_1÷Km2_5, Km3_1÷Km3_5 - młot wahadłowy firmy VEB Werkstoffpruefmaschinen Leipzig – Betrieb des VEB „Fritz Heckert” o maksymalnej energii uderzenia do 50 [J] (rys. 50);
- 3/. próbki: K5_1÷K5_5, K6_1÷K6_5, Km4_1÷Km4_5, Km5_1÷Km5_5, Km6_1÷Km6_5 - młot wahadłowy firmy VEB Werkstoffpruefmaschinen Leipzig o maksymalnej energii uderzenia do 300 [J] (rys. 51).



*Rys. 49. Młot wahadłowy firmy Zwick/Roell o maksymalnej energii uderzenia do 5 [J]
- badanie udarności materiałów metodą wg Charpy'ego*



*Rys. 50. Młot wahadłowy firmy VEB Werkstoffpruefmaschinen Leipzig-Betrieb des VEB
„Fritz Heckert” o maksymalnej energii uderzenia do 50 [J],
- badanie udarności materiałów metodą wg Charpy'ego*



*Rys. 51. Młot wahadłowy firmy VEB Werkstoffpruefmaschinen Leipzig o maksymalnej
energii uderzenia do 300 [J], do badania udarności materiałów metodą wg Charpy'ego*

Przykładowe wyniki badania udarności próbek S1 (kompozytu GFRP) oraz K4, K6, Km4, Km6 kompozytów **HFRP** przedstawia tabela 21.

*Tabela 21. Przykładowe wyniki badania udarności próbek S1 (kompozytu GFRP) oraz K4, K6, Km4, Km6 kompozytów **HFRP** w ośrodku (I)*

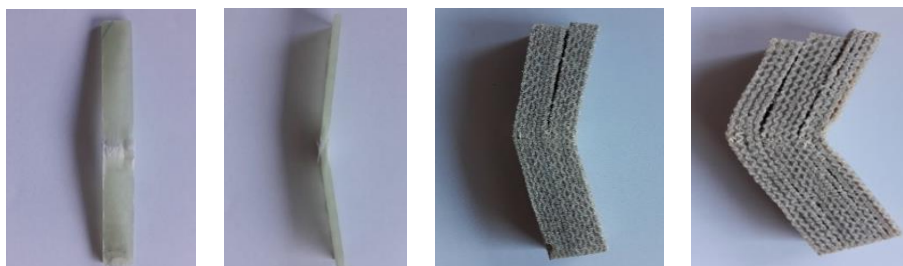
Materiał	Próbka nr	1 pomiar grub. [mm]	1 pomiar szer. [mm]	1 pole przekroju [mm ²]	2 pomiar grub. [mm]	2 pomiar szer. [mm]	2 pole przekroju [mm ²]	3 pomiar grub. [mm]	3 pomiar szer. [mm]	3 pole przekroju [mm ²]	średnia grubość próbek [mm]	średnie pole przekroju próbki [mm ²]	średnie pole przekroju próbki [cm ²]	Pomiar energii [J]	Pomiar udarności [J/cm ²]	Średni pomiar udarności [J/cm ²]	odchylenie standardowe σ
S1	1	2,650	10,250	27,163	2,600	10,250	26,650	2,700	10,250	27,675	2,82	27,163	0,2716	8,75	32,21	31,8	0,41
	2	2,550	10,250	26,138	2,550	10,250	26,138	2,750	10,250	28,188		26,821	0,2682	8,65	32,25		
	3	2,800	10,300	28,840	2,750	10,300	28,325	2,800	10,300	28,840		28,668	0,2867	9,05	31,57		
	4	2,750	10,250	28,188	2,800	10,250	28,700	2,800	10,250	28,700		28,529	0,2853	8,90	31,20		
	5	2,800	10,250	28,700	2,750	10,250	28,188	2,750	10,250	28,188		28,358	0,2836	8,95	31,56		
K4	1	8,550	10,250	87,638	8,550	10,250	87,638	8,450	10,250	86,613	8,53	87,296	0,8730	16,80	19,24	19,9	0,48
	2	8,550	10,400	88,920	8,500	10,400	88,400	8,450	10,400	87,880		88,400	0,8840	17,80	20,14		
	3	8,600	10,250	88,150	8,450	10,250	86,613	8,500	10,250	87,125		87,296	0,8730	17,90	20,50		
	4	8,550	10,350	88,493	8,550	10,350	88,493	8,600	10,350	89,010		88,665	0,8867	17,40	19,62		
	5	8,550	10,300	88,065	8,500	10,300	87,550	8,550	10,300	88,065		87,893	0,8789	17,50	19,91		
K6	1	12,450	10,350	128,858	12,500	10,350	129,375	12,300	10,350	127,305	12,33	128,513	1,2851	37,60	27,26	26,8	0,48
	2	12,450	10,350	128,858	12,450	10,350	128,858	12,250	10,350	126,788		128,168	1,2817	38,60	26,90		
	3	12,350	10,400	128,440	12,450	10,400	129,480	12,200	10,400	126,880		128,267	1,2827	33,90	26,43		
	4	12,350	10,350	127,823	12,400	10,350	128,340	12,250	10,350	126,788		127,650	1,2765	33,50	26,24		
	5	12,200	10,350	126,270	12,300	10,350	127,305	12,100	10,350	125,235		126,270	1,2627	34,50	27,32		
Km4	1	13,500	10,250	138,375	13,500	10,250	138,375	13,750	10,250	140,938	13,61	139,229	1,3923	39,14	28,11	28,2	0,15
	2	13,550	10,200	138,210	13,600	10,200	138,720	13,600	10,200	138,720		138,550	1,3855	38,95	28,11		
	3	13,550	10,200	138,210	13,600	10,200	138,720	13,600	10,200	138,720		138,550	1,3855	39,43	28,46		
	4	13,650	10,200	139,230	13,700	10,200	139,740	13,600	10,200	138,720		139,230	1,3923	39,45	28,33		
	5	13,850	10,200	141,270	13,550	10,200	138,210	13,550	10,200	138,210		139,230	1,3923	39,26	28,20		
Km6	1	19,250	10,050	193,463	19,050	10,050	191,453	19,450	10,050	195,473	19,20	193,463	1,9346	76,90	39,75	40,0	0,33
	2	19,050	10,050	191,453	19,150	10,050	192,458	19,300	10,050	193,965		192,625	1,9263	77,90	40,44		
	3	19,050	10,050	191,453	19,100	10,050	191,955	19,400	10,050	194,970		192,793	1,9279	76,45	39,65		
	4	19,050	10,050	191,453	19,100	10,050	191,955	19,150	10,050	192,458		191,955	1,9196	77,25	40,24		
	5	19,250	10,050	193,463	19,300	10,050	193,965	19,300	10,050	193,965		193,798	1,9380	77,55	40,02		

6.7. Badania fraktograficzne próbki bazowej GFRP oraz próbek HFRP

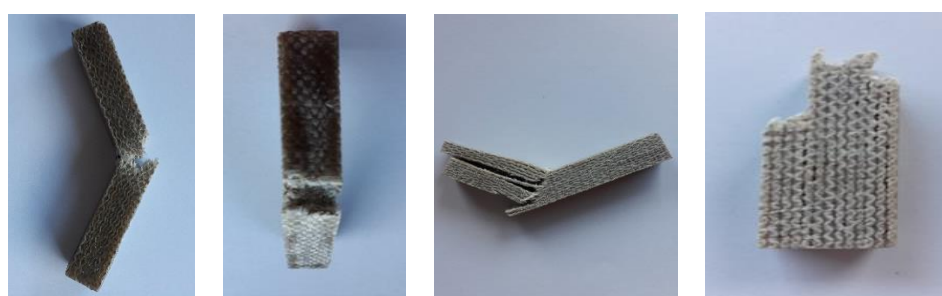
W celu określenia struktury wewnętrznej wytworzonych polimerowych kompozytów konstrukcyjnych: bazowego GFRP oraz wybranych serii **HFRP**, poddanych badaniom wytrzymałości materiałów na zginanie i udarności metodą wg Charpy'ego (dwa podstawowe badania dotyczące konstrukcji poszycia kadłuba, pokładu i nadbudówki jednostki pływającej), poddano próbkę bazową GFRP oraz wybrane próbki **HFRP** badaniom fraktograficznym w skali: **makro** (badanie wizualne - ogląd strefy uszkodzenia / zniszczenia materiału okiem nieuzbrojonym w przyrząd), **mikro** (badanie optycznym mikroskopem stereoskopowym) oraz **super mikro** (badanie skaningowym mikroskopem elektronowym).

6.7.1. Badanie makroskopowe

Badanie makroskopowe dotyczyło wizualnego oglądu powierzchni zewnętrznych próbek w miejscu ich uszkodzeń / zniszczeń, powstałych w wyniku badania mechanicznego, tj. zgiętego materiału po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne (rys. 52) i po badaniu udarności metodą wg Charpy'ego (rys. 53).



Rys. 52. Przykładowo w skali makro: próbka S1_1 Z oraz K6_2 Z i Km6_3 Z po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne



Rys. 53. Przykładowo w skali makro: próbka Km5_5 oraz K5_3 i Km6_4 po badaniu uderności metodą wg Charpy'ego

6.7.2. Badanie optycznym mikroskopem stereoskopowym

Badanie optycznym mikroskopem stereoskopowym dotyczyło trójwymiarowego obrazowania w skali mikro powierzchni próbek S1 oraz K1÷K6 i Km1÷Km6 wykazujących skomplikowaną topografię, w celu przeprowadzenia dokładnej analizy ich powierzchni zewnętrznej w miejscach uszkodzeń / zniszczeń, powstałych w wyniku badań mechanicznych tych próbek (rys. 54, 55).



Rys. 54. Przykładowo w skali mikro: próbka S1_3 Z oraz K6_3 Z i Km6_5 Z po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne



Rys. 55. Przykładowo w skali mikro: próbka Km4_3 oraz Km5_4 i Km6_3 po badaniu udarności metodą wg Charpy'ego

6.7.3. Badanie SEM (skaningowa mikroskopia elektronowa)

Skaningowa mikroskopia elektronowa jest metodą badawczą wykorzystywaną w badaniach materiałowych do obserwacji, analizy i charakteryzacji powierzchni i warstwy wierzchniej powierzchni badanych materiałów, w tym głównie morfologii i składu pierwiastkowego. Określony obszar powierzchni badanej próbki zostaje poddany działaniu skanującej, skupionej i skoncentrowanej wiązki elektronowej o określonej energii. Pierwotna wiązka elektronów wnika w warstwę wierzchnią materiału i wzbudza w niej różne sygnały pochodzące z badanej warstwy. Wzbudzony i zanalizowany sygnał elektronów wtórnych (Secondary Electrons – SE) daje możliwość obrazowania obserwowanej powierzchni [44].

Badanie skaningowym mikroskopem elektronowym wybranych próbek z serii: S1 oraz K1÷K6 i Km1÷Km6, zostało przeprowadzone w celu:

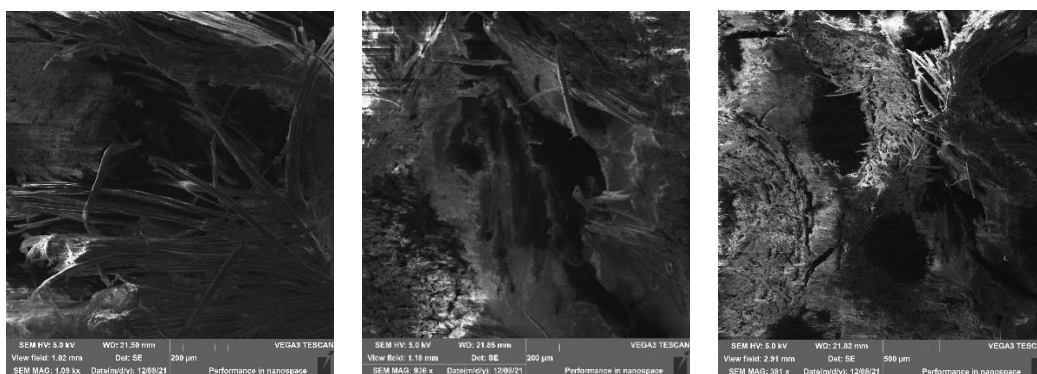
- rutynowego scharakteryzowania struktury materiałów w skali mikronowej;
- nieniszczącej wizualizacji cech wewnętrznych, takich jak porowatość, wyrównanie włókien i rozkłady fazowe;
- dokonania dokładnej analizy połączenia matryca / wzmocnienie;
- szczegółowego oglądu ich powierzchni wewnętrznych w miejscach uszkodzeń/zniszczeń, powstałych w wyniku badań mechanicznych tych próbek.

Badanie zostało przeprowadzone przy użyciu przyrządu TESCAN - VEGA3 (SEM) (dane: napięcie wiązki - 5kV; detektor SE - elektrony rozproszone; źródło elektronów z włókna wolframowego) (rys. 56).

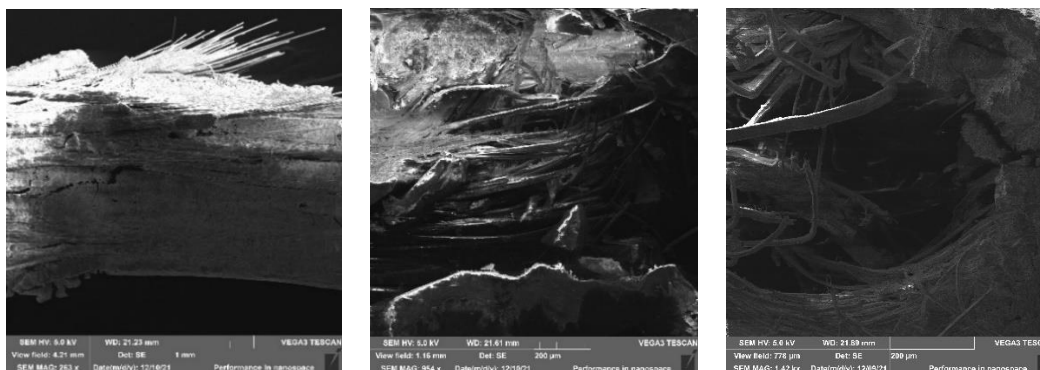


Rys. 56. Stanowisko TESCAN VEGA3 (SEM) {44}

Przykładowo wybrane zdjęcia badanych próbek w skali super mikro przedstawiono na rys.57, 58.



Rys. 57. Przykładowo w skali super mikro: próbka K6_2 Z, Km6_2 Z, Km6_2 Z po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne



Rys. 58. Przykładowo w skali super mikro: próbka S1_1, K5_17 (5), K6_3 po badaniu uderności metodą Charpy'ego

7. ANALIZA PORÓWNAWCZA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH, MECHANICZNYCH I ŚRODOWISKOWYCH BADANYCH MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH

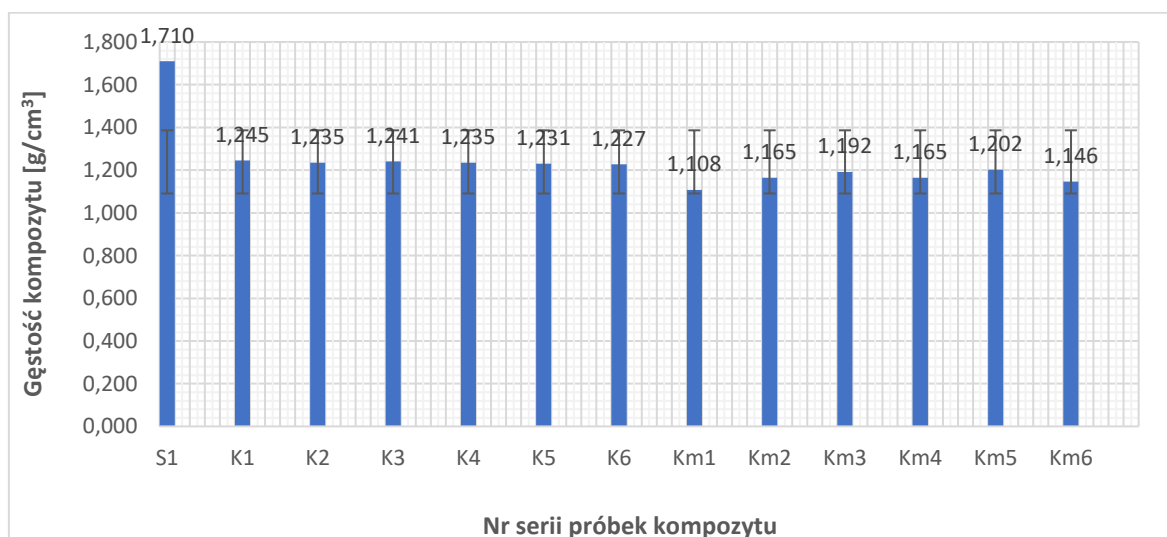
Rozpatrując zaproponowany, oraz po raz pierwszy określony w niniejszej Rozprawie doktorskiej i literaturze fachowej skrótem **HFRP (/HRP/HFK)**, nowy materiał w postaci polimerowego kompozytu konstrukcyjnego wzmocnionego włóknami roślinnymi konopi włóknistych (*Cannabis sativa L.*), mogącego znaleźć szerokie zastosowanie w okrętownictwie i szkutnictwie, przeprowadzono szczegółową wielostronną analizę właściwości zbadanego materiału konstrukcyjnego. Należy zaznaczyć, że opisane na świecie w nielicznych publikacjach i opracowaniach naukowych badania włókien naturalnych konopi włóknistych oraz ich zastosowania w postaci wzmocnienia w polimerowym kompozycie, dotyczyły wyłącznie badań pojedynczych włókien lub ich wiązek. Nie badano natomiast ilościowego bądź objętościowego udziału tkanin 100% konopnych znajdujących potencjalne wykorzystanie jako jednoimiennego wzmocnienia polimerowych kompozytów konstrukcyjnych. Ponadto, zwraca się uwagę na fakt, że analizując możliwości zastosowania włókien NPF w przemyśle okrętowym, w dostępnej literaturze fachowej, publikacjach i sprawozdaniach z przeprowadzanych kierunkowych badań naukowych brak jest informacji o możliwości ich zastosowania w postaci kompozytów nowej generacji, przeznaczonych do budowy poszyc kadłubów tj. burt i pokładów, nadbudówek oraz innych wyrobów integralnie związanych z ich elementami konstrukcji. Optymalizując na poziomie projektowym konstrukcję kompozytowego statku wodnego wymagane jest różnicowanie struktury kompozytu konstrukcyjnego w poszczególnych rejonach poszycia kadłuba jednostki pływającej w zależności od jego właściwości fizycznych (gęstości / masy właściwej, nasiąkliwości, reakcji na ogień / palności), mechanicznych [twardości i wytrzymałościowych (rozciągania, zginania statycznego, udarności, itd.)], odporności na oddziałujące na niego środowisko wodne, a więc właściwości, jakimi musi się charakteryzować dany wyrób kompozytowy zastosowany w sektorze budowy jachtów, łodzi motorowych i kompozytowych statków przemysłu stoczniowego. W świetle obowiązujących rygorystycznych przepisów dotyczących konieczności przeciwdziałania degradacji i ochrony środowiska, istotnym jest zdolność tego wyrobu technicznego do kompleksowej proekologicznej utylizacji względnie proekologicznego recyklingu po osiągnięciu przez niego statusu EOL.

7.1. Właściwości fizyczne konstrukcyjnych kompozytów HFRP vs. GFRP

Analiza właściwości fizycznych wynikających z przeprowadzonych badań próbek K1÷K6 i Km1÷Km6 nowego polimerowego kompozytu konstrukcyjnego **HFRP** (wzmocnionego tkaniną 100% konopną) vs. próbek S1 bazowego polimerowego kompozytu konstrukcyjnego GFRP (wzmocnionego tkaniną 100% szklaną typu E), dotyczy głównie tych właściwości materiałów, które są istotne przy rozpatrywaniu ich w zastosowaniach poszycia kadłuba i integralnych elementach konstrukcyjnych jednostek pływających.

7.1.1. Gęstość (masa właściwa) kompozytów HFRP vs. GFRP

Na podstawie przeprowadzonych badań próbek, opisanych w punkcie 7.5.1. oraz dokonanej analizy wyników tych badań wynika, że średnia gęstość materiału ρ_{GFRP} kompozytu GFRP wynosi 1,710 [g/cm³] w odniesieniu do średnich gęstości materiału ρ_{HFRP} kompozytu **HFRP**, odpowiednio wynoszących: dla K1÷K6 = 1,245÷1,231 [g/cm³], a dla Km1÷Km6 = 1,108÷1,202 [g/cm³]. Średnia wartość gęstości nowego materiału ρ_{HFRP} w zależności od ilości warstw niemodyfikowanego (1,236 [g/cm³]) i modyfikowanego chemicznie (1,163 [g/cm³]) wzmocnienia kompozytu odpowiednio średnio wynosi 72,3% i 68% vs. średniej gęstości materiału ρ_{GFRP} (rys.59).



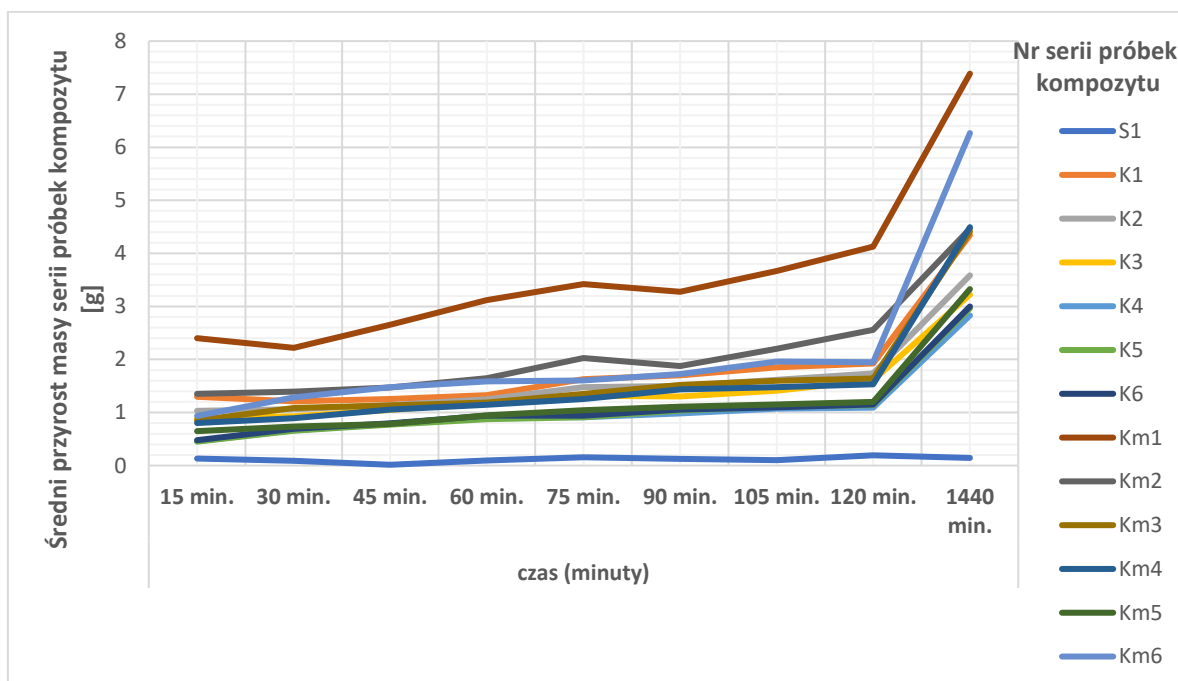
Rys. 59. Gęstości: kompozytu GFRP (S1) oraz kompozytów **HFRP** (K1÷K6 i Km1÷Km6)

Zaproponowany materiał kompozytowy spełnia wymogi związane z przeciwdziałaniem degradacji i skutecznej ochrony środowiska. Nadto stwierdza się, że wytworzony nowy proekologiczny materiał kompozytowy **HFRP** jest relatywnie lżejszy od standardowo

stosowanego GFRP, co w wypadku jego zastosowania przemysłowego, np.: w przemyśle stoczniowym (sektora okrętowego i skutniczego) spowoduje istotne zmniejszenie końcowej masy wyrobu technicznego (**Zalecenie Nr 1**).

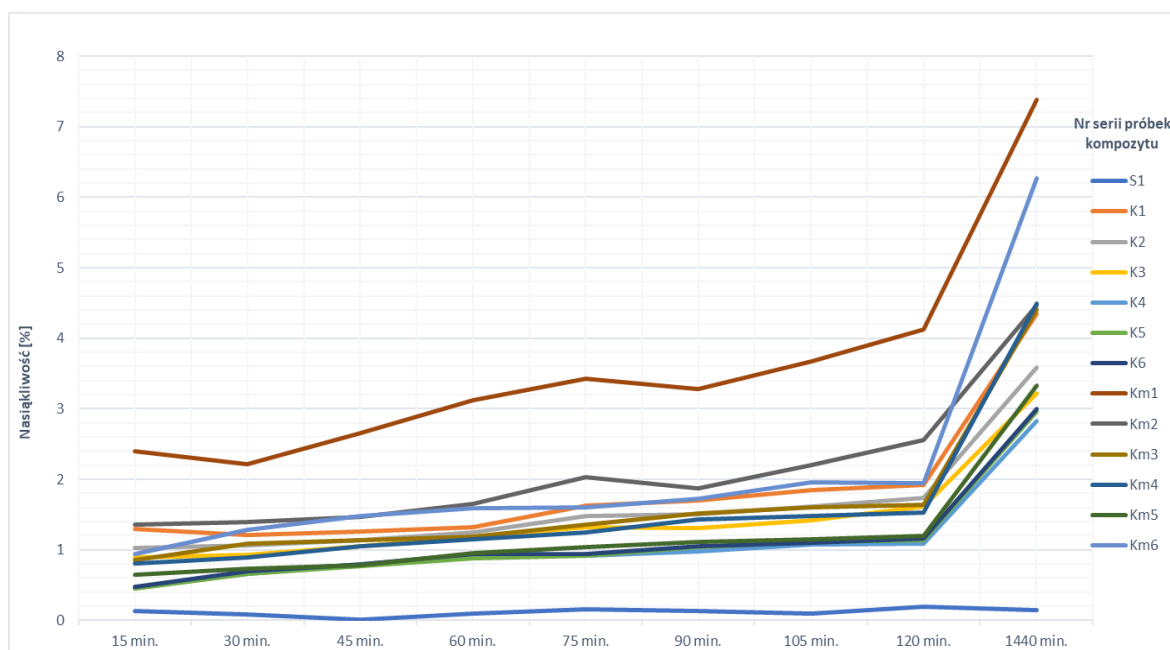
7.1.2. Nasiąkliwość (absorbacja wody) kompozytów HFRP vs. GFRP

Na podstawie przeprowadzonego badania próbek K1÷K6 i Km1÷Km6 (**HFRP**) i bazowej próbki S1 (GFRP) w ośrodkach (1) i (2), opisanego w punkcie 6.5.2. stwierdzono, że wszystkie próbki kompozytowe wzmocnione zmienną ilością warstw tkanin 100% konopnych wykazują pewien przyrost masy, będący wynikiem narastającego pochłaniania wody, zarówno w ośmiu kolejno następujących po sobie testach wykonanych w odstępach 15-minutowych, jak i po badaniu 24 godzinnym. Wynikiem tych testów, jest określona procentowo nasiąkliwość próbek, przy czym największą nasiąkliwość wykazały próbki wzmocnione tkaninami 100% modyfikowanych chemicznie włókien konopnych.



Rys. 60. Średni przyrost masy badanych próbek S1 oraz K1÷K6 i Km1÷Km6

Bazowe próbki S1 wzmocnione tkaniną 100% szklaną typu E wykazały znikomy przyrost masy, który przełożył się na poziom nasiąkliwości 0,16%, co było rezultatem wniknięcia wody ośrodka (2) w wolne przestrzenie powietrzne w okolicach splotów nici osnowy i wątku włókien szklanych tej tkaniny, niedostatecznie usuniętych w procesie laminowania płyty kontrolnej metodą HLU (rys.60, 61).



Rys. 61. Średni przyrost nasiąkliwości badanych próbek S1 oraz K1÷K6 i Km1÷Km6

Wszystkie przeznaczone do badania próbki S1 oraz próbki K1÷K6 i Km1÷Km6 wykazały pływalność ujemną, tzn. toną w ośrodkach (2), (3), (4), (5). W trakcie wykonywania płyt kontrolnych zauważono pewną prawidłowość dotyczącą zdolności przesączania tkanin 100% konopnych. Tkaniny zawierające niemodyfikowane włókna konopne zdecydowanie łatwiej poddawały się procesowi ich przesączania środkiem stanowiącym matrycę, a więc podczas laminowania, aniżeli tkaniny zawierające modyfikowane chemicznie włókna konopne. Ponadto, dotykowo wyczuwalne temperatury ich wiązania chemicznego były o kilka (2÷4)°C niższe w odniesieniu do tych ostatnich tkanin. W seriach przebadanych próbek stwierdzono wyraźne zróżnicowanie zarówno przyrostów mas próbek wzmocnionych tkaninami niemodyfikowanych włókien HF i ich nasiąkliwości w porównaniu z przyrostami mas i także nasiąkliwości próbek wzmocnionych tkaninami chemicznie modyfikowanych włókien HF. Próbki serii K1÷K6 wykazały zmniejszającą się nasiąkliwość kompozytu w miarę zwiększania się ilości warstw wzmocnienia. W wypadku serii K1 (wzmocnienie 3. warstwami tkaniny 100% konopnej) nasiąkliwość wyniosła 4,44%, natomiast dla serii K6 (wzmocnienie 13. warstwami tkaniny 100% konopnej) nasiąkliwość wyniosła 2,86%. Również w wypadku serii Km1÷Km5 stwierdzono podobną prawidłowość, ponieważ w wypadku serii Km1 (wzmocnienie 3-a warstwami modyfikowanej chemicznie tkaniny 100% konopnej) nasiąkliwość wyniosła 7,25%, natomiast dla serii K5 (wzmocnienie 11. warstwami modyfikowanej chemicznie tkaniny

100% konopnej) nasiąkliwość wyniosła 3,32%. Wyjątek w tym badaniu stanowiła seria Km6 (wzmocnienie 13. warstwami modyfikowanej chemicznie tkaniny 100% konopnej), w którym nasiąkliwość wyniosła 6,27%. Jak stwierdzono w trakcie badania, istotne znaczenie w procesie laminowania części płyt kontrolnych wywarł negatywny wpływ modyfikacji chemicznej włókien konopnych zawartych w tych tkaninach, które wskutek spulchnienia, a tym samym zwiększenia powierzchni czynnych hydrofilowych włókien oraz zaistnienia zbitych, spulchnionych, krzyżowych przejść splotów włókien w tkaninie spowodowało znaczne utrudnienia w procesie laminowania metodą HLU oraz uniemożliwiło dostateczne wyeliminowanie pęcherzy powietrza zawartego w tym materiale. Wskazuje się zatem, żeby nie dokonywać alkalizacji włókien łykowych zawartych w tkaninach 100% konopnych, przeznaczonych do przemysłowego zastosowania przy wytwarzaniu metodą HLU produktów w sektorze okrętowym i szkutniczym (**Zalecenie Nr 2**).

Należy zaznaczyć, że powierzchnie cięcia wszystkich próbek serii K1÷K6 i Km1÷Km6 były wolne od jakichkolwiek zabezpieczeń przed przenikaniem wody ośrodka (2) w głąb tych materiałów. Włókna łykowe konopi włóknistych tak, jak zdecydowana większość włókien naturalnych roślinnych wykazuje silną hydrofilowość, a więc skłonność ich cząsteczek chemicznych do łączenia się z wodą. Pomimo wykazanej w badaniach zróżnicowanej chłonności wody występującej w poszczególnych seriach próbek można stwierdzić, że ta niedogodność materiałowa nie stanowi elementu wykluczającego jego zastosowania w przemyśle stoczniowym (okrętowym i szkutniczym). Poprawny i z należytą starannością wykonany proces laminowania (np.: metodą HLU) skorupy, pokładu, względnie nadbudówki kompozytowej jednostki pływającej zapewnia pełne zabezpieczenie kompozytu **HFRP** przed wnikaniem wody w głąb tego materiału konstrukcyjnego.

7.1.3. Reakcja na ogień kompozytu **HFRP** vs. **GFRP** oraz zdolność ich utylizacji metodą recyklingu energetycznego

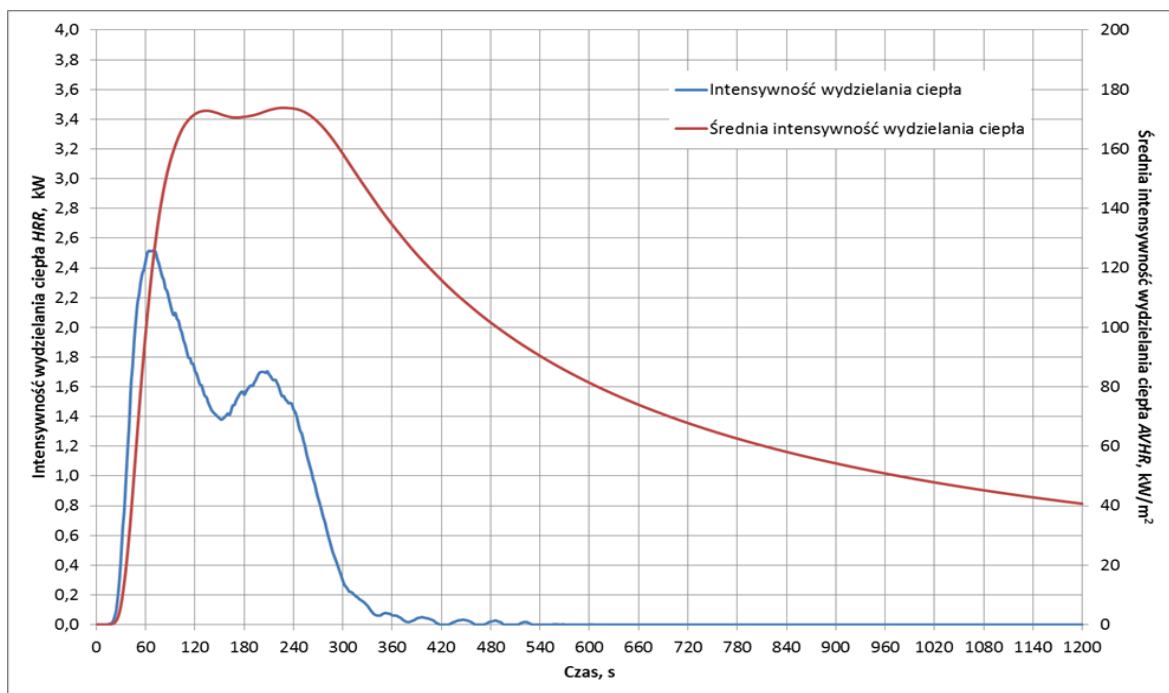
W trakcie i po zakończeniu każdego testu reakcji na ogień (próby spalania) kompozytu **GFRP** oraz **HFRP** zostały zarejestrowane istotne parametry tego badania (tabela 22).

*Tabela 22. Istotne parametry badania reakcji próbek **GFRP** oraz **HFRP** na ogień*

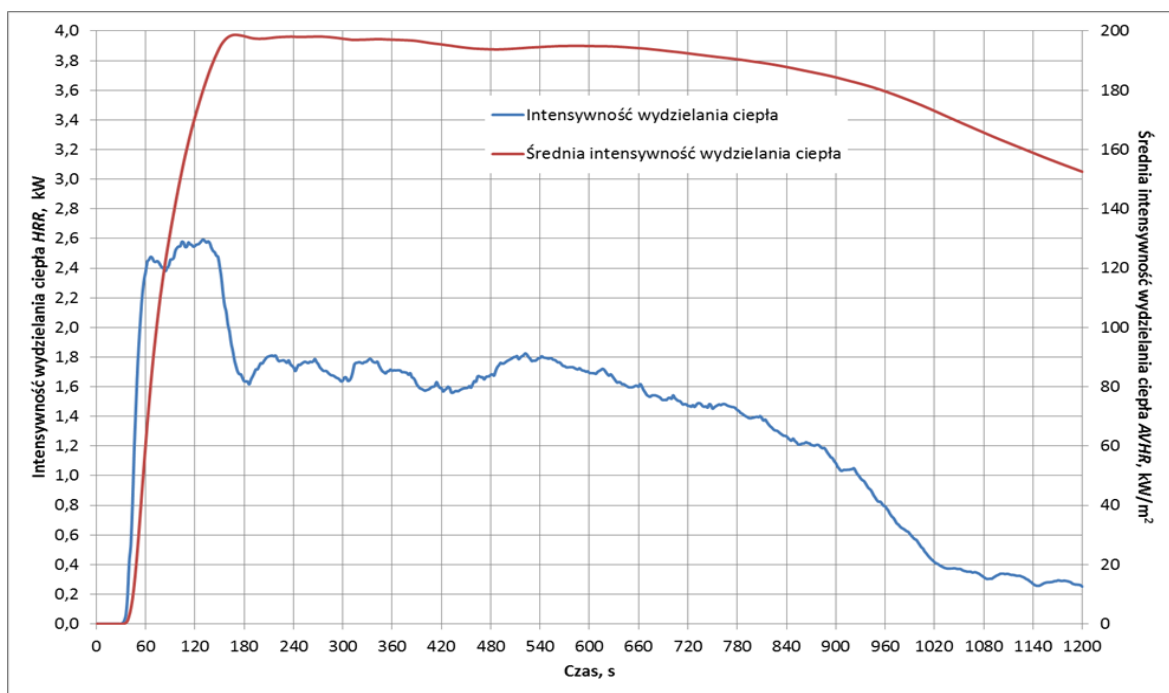
Metoda badań	ISO5660-1:2015	
Nazwa materiału	GFRP (wzmocnienie - tkanina szklana typu E)	HFRP (wzmocnienie - tkanina 100% konopna)
Maksymalny ubytek masy [g]	30,53	135,04
Pozostałość wzmocnienia po zakończonej próbie palności [%]	57,2	2
Maksymalna szybkość ubytku masy [g/s]	10,9	15,03
Czas zapalenia się próbki [s]	18	30
Czas końca palenia się próbki [s]	332	1200
Czas pomiaru [s]	1200	1200
Maksymalne stężenie CO ₂ [%]	1,112	1,375
Maksymalne stężenie CO [ppm]	542	469
Maksymalny ubytek O ₂ [%]	1,14	1,27
Początkowe stężenie CO ₂ [%]	0	0
Początkowe stężenie CO [ppm]	0	0
Początkowe stężenie O ₂ [%]	20,95	20,95
Maksymalna intensywność wydzielania ciepła <i>HRR</i> [kW]	2,515	2,593
Maksymalna średnia intensywność wydzielania ciepła, <i>MARHE</i> [kW/m ²]	173,83	198,7
Maksymalne osłabienie światła [%]	67,15	59,07
Maksymalna szybkość emisji dymu <i>SPR</i> [m ² /s]	0,1403	0,1096
Całkowita ilość wydzielonego dymu, <i>S.C.</i> [m ²]	20,4	53,7
Ciepło wydzielone [MJ/m ²]	48,8	183
Emisja właściwa CO [kg/kg]	0,176	0,164
Emisja właściwa CO ₂ [kg/kg]	3,27	6,751

gdzie: Emisja właściwa określa masę gazów (CO i CO₂) wydzielających się z jednostki masy spalanego materiału.

Przeprowadzając analizę porównawczą wykresów 1 i 2, obrazujących intensywność wydzielania ciepła podczas badań spalania polimerowych próbek kompozytowych, wzmocnionych odpowiednio: tkaniną 100% szklaną typu E oraz tkaniną 100% konopną, stwierdza się, dla tego samego czasu pomiaru 1200 [s], wyższą (w jej szczytowym punkcie pomiaru o 14,3%) i zdecydowanie dłuższą (na wykresach górne krzywe) maksymalną średnią intensywność wydzielania ciepła *MARHE* [kW/m²] spalanej próbki zawierającej włókna konopi (HF) vs. próbki zawierającej włókna szklane (GF). Nadto, jej maksymalna (na wykresach dolne krzywe) intensywność wydzielania ciepła *HRR* [kW] jest o 3,1% większa vs. próbki zawierającej GF (rys. 62, 63).

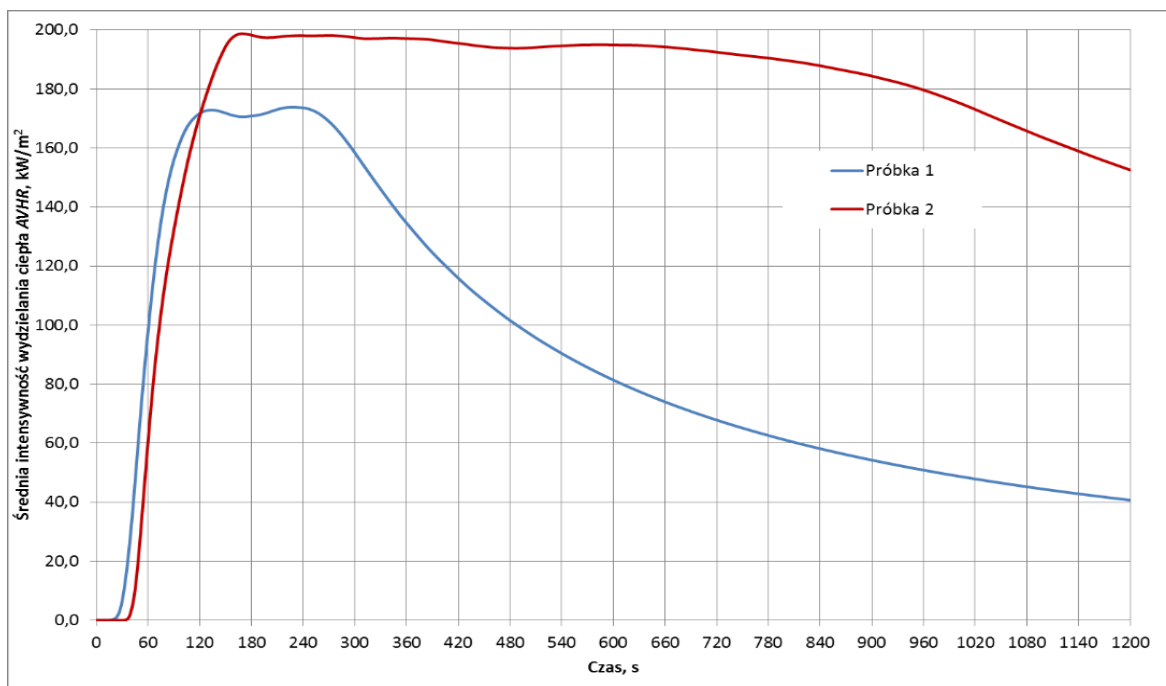


Rys. 62. Wykres 1 - intensywności wydzielania ciepła podczas badań próbek wzmocnionej tkaniną 100% szklaną



Rys. 63. Wykres 2 - intensywności wydzielania ciepła podczas badań próbek wzmocnionej tkaniną 100% konopną

Poniżej przedstawiono wykres porównujący średnie intensywności wydzielania ciepła (AVHR) przez badane materiały (rys. 64).

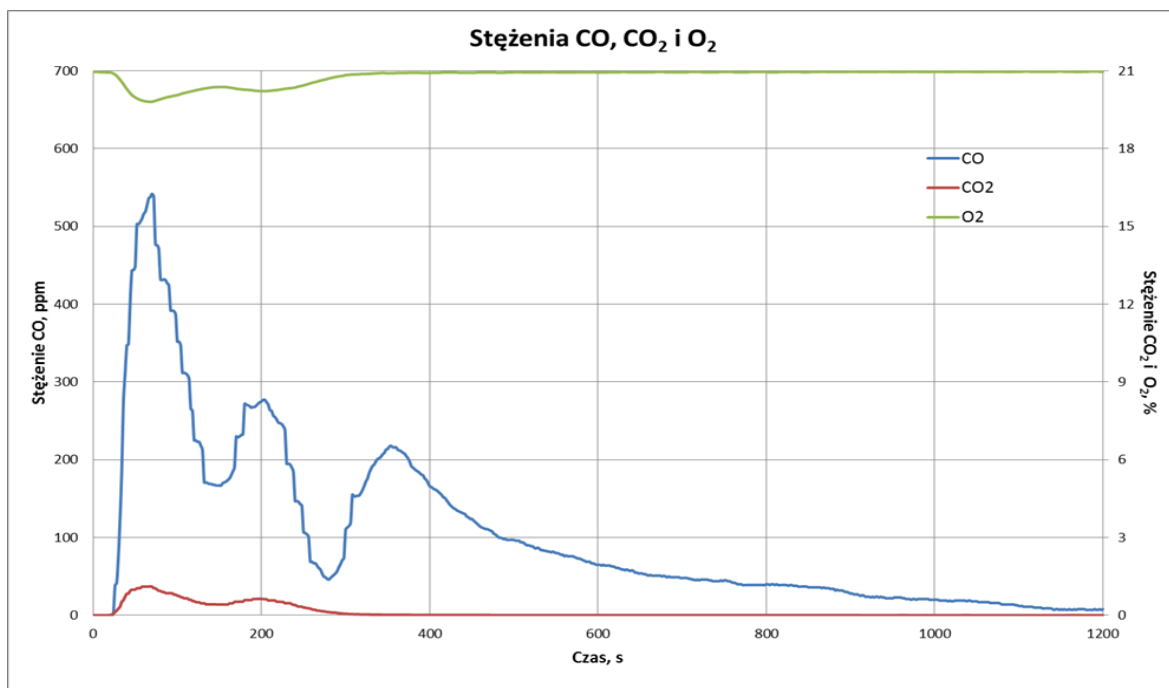


Rys. 64. Wykres porównujący średnie intensywności wydzielania ciepła (AVHR) przez badane materiały:

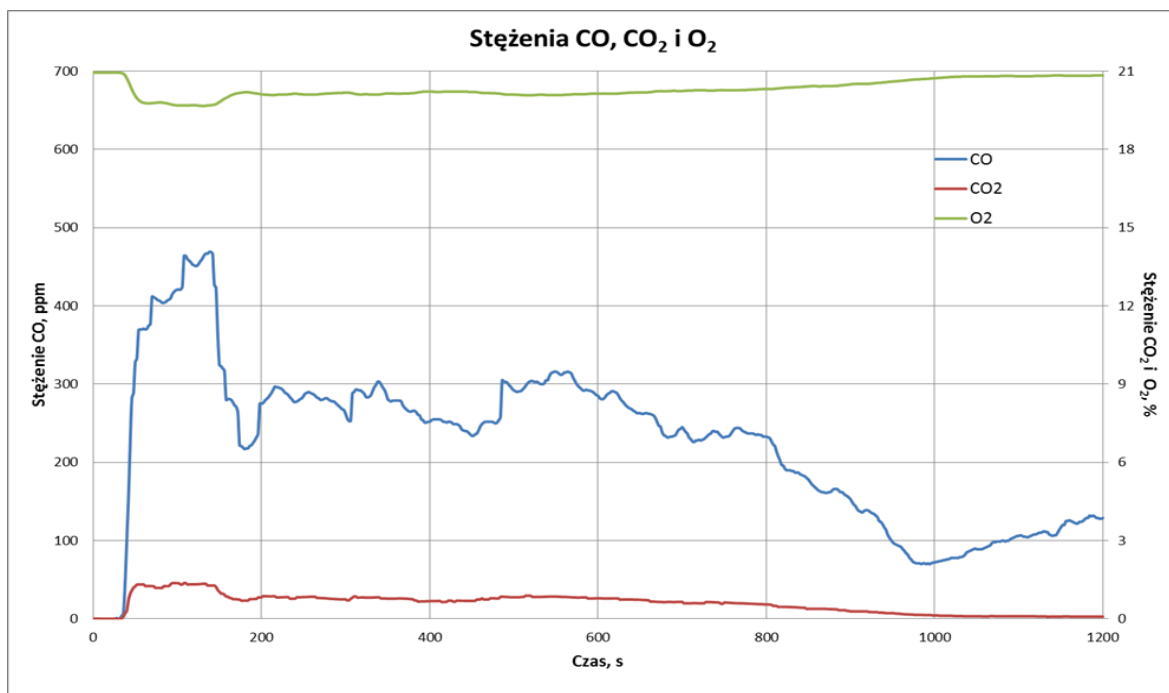
(Próbka 1 - wzmocniona tkaniną 100% szklaną;

Próbka 2 - wzmocniona tkaniną 100% konopną)

Na podstawie analizy porównawczej wykresów 3 i 4, obrazujących stężenia CO, CO₂ i O₂ podczas badań spalania polimerowych próbek kompozytowych, wzmocnionych odpowiednio: tkaniną 100% szklaną typu E oraz tkaniną 100% konopną, dla tego samego czasu pomiaru 1200 [s] stwierdza się, że gazy powstające przy spalaniu próbki zawierającej włókna konopi wykazują: maksymalny ubytek O₂ [%] większy o 11,4% (na wykresach górne krzywe), maksymalne stężenie CO [ppm] mniejsze o 13,5% (na wykresach środkowe krzywe) oraz maksymalne stężenie CO₂ [%] większe o 23,7% (na wykresach dolne krzywe) vs. próbki zawierającej włókna szklane (rys. 65, 66).

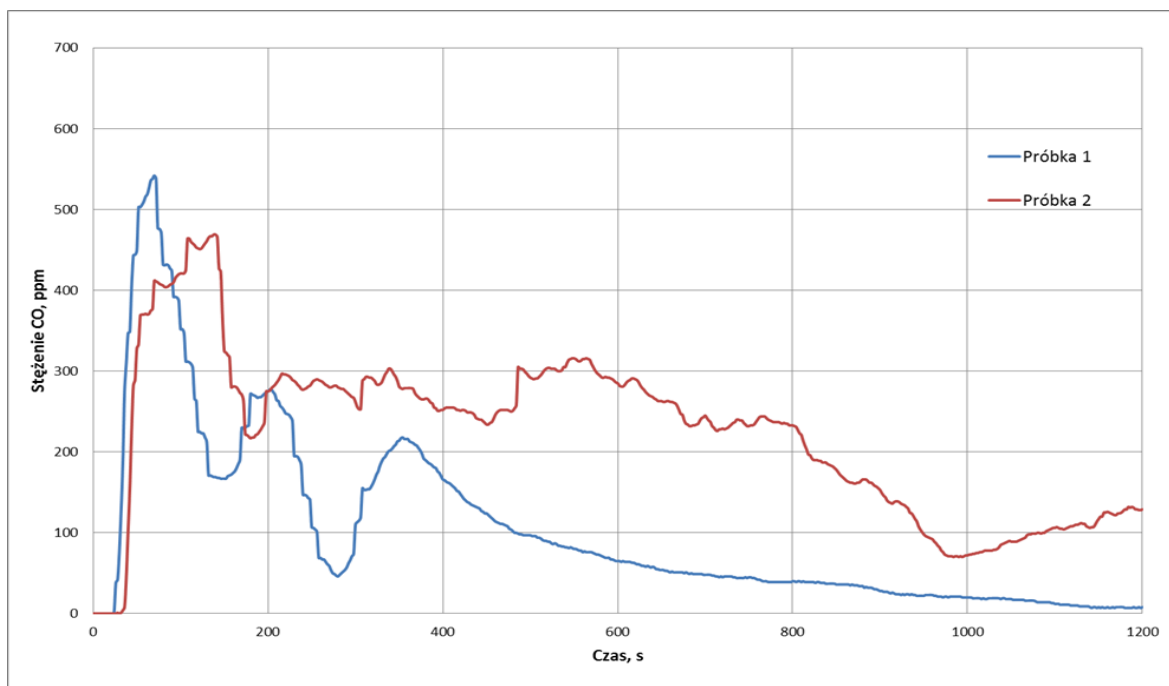


Rys. 65. Wykres 3 - stężenia CO, CO₂ i O₂ podczas badań próbki wzmocnionej tkaniną 100% szklaną

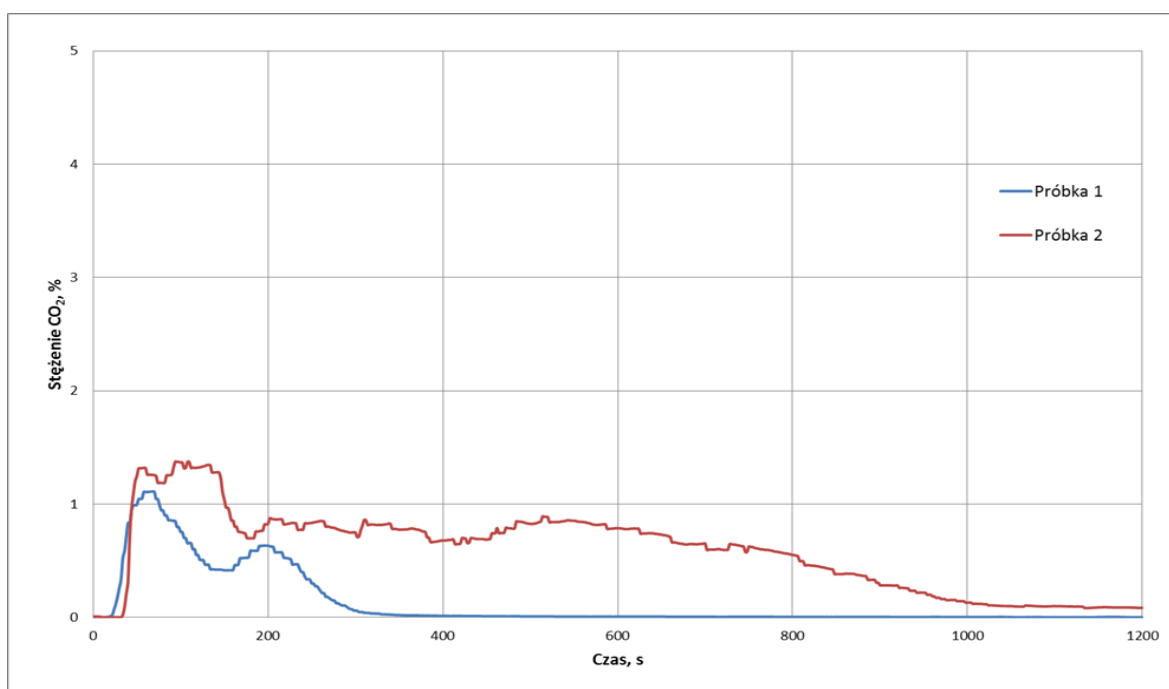


Rys. 66. Wykres 4 - stężenia CO, CO₂ i O₂ podczas badań próbki wzmocnionej tkaniną 100% konopną

Poniżej przedstawiono wykresy porównujące emisje CO i CO₂ przez badane materiały (rys. 67, 68).

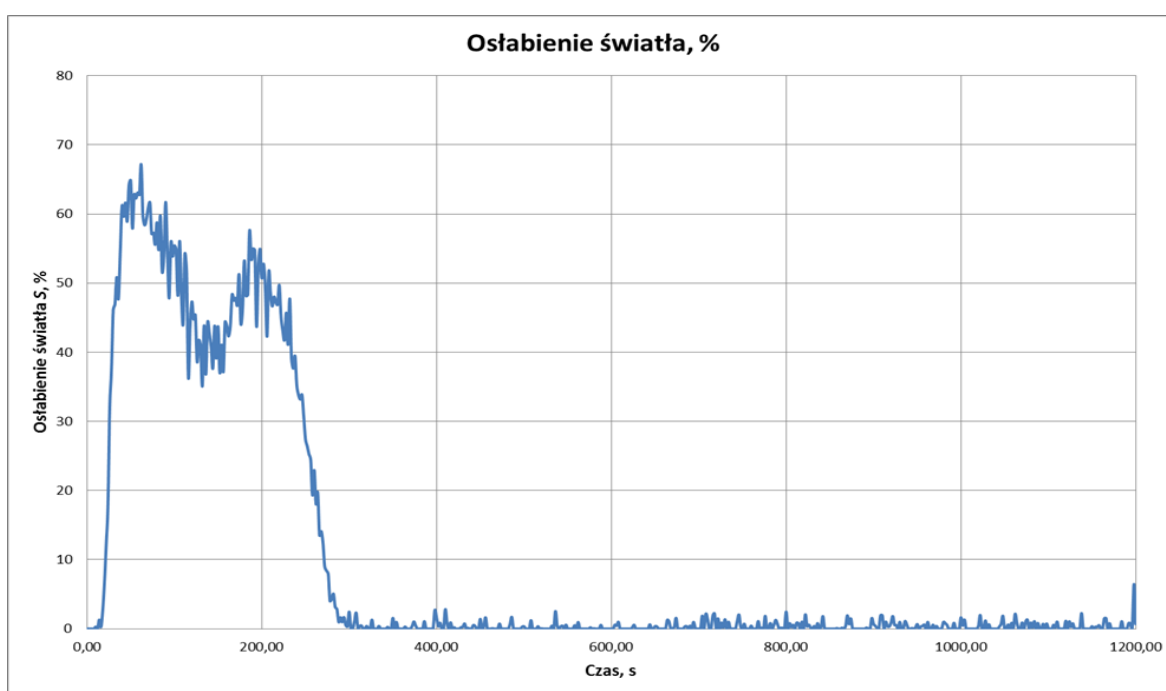


Rys. 67. Wykres porównujący emisje CO przez badane materiały:
(Próbka 1 -wzmocniona tkaniną 100% szklaną;
Próbka 2 - wzmocniona tkaniną 100% konopną)



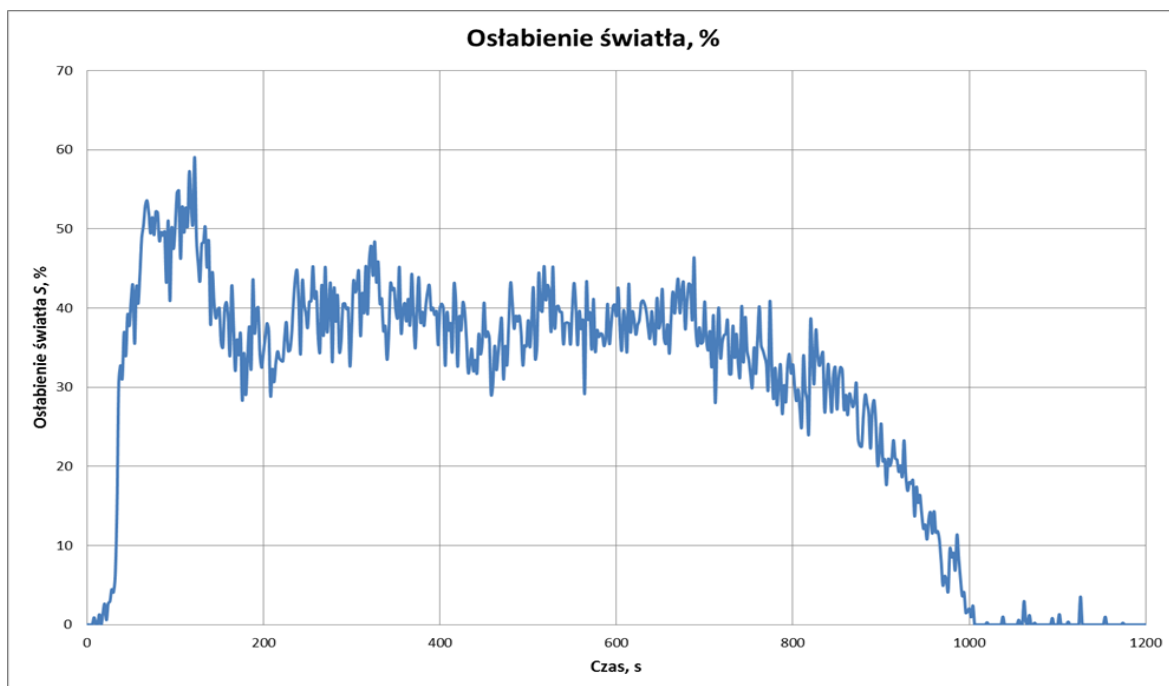
Rys. 68. Wykres porównujący emisje CO₂ przez badane materiały:
(Próbka 1 - wzmocniona tkaniną 100% szklaną;
Próbka 2 - wzmocniona tkaniną 100% konopną)

Analiza porównawcza wykresów 5 i 6, obrazujących osłabienie światła powodowane przez wydzielanie dymu podczas badań wyżej wskazanych próbek wykazała, że dla próbki wzmocnionej tkaniną 100% konopną jego maksymalna wartość jest mniejsza o 12% oraz maksymalna szybkość emisji dymu SPR [m^2/s] mniejsza o 22% vs. próbki wzmocnionej tkaniną 100% szkła typu E. Ponadto, stwierdzono zwiększoną x 2,63 całkowitą ilość wydzielonego dymu $S.C.$ [m^2] w wypadku próbki wzmocnionej tkaniną konopną w odniesieniu do próbki wzmocnionej tkaniną szklaną (rys. 69, 70).

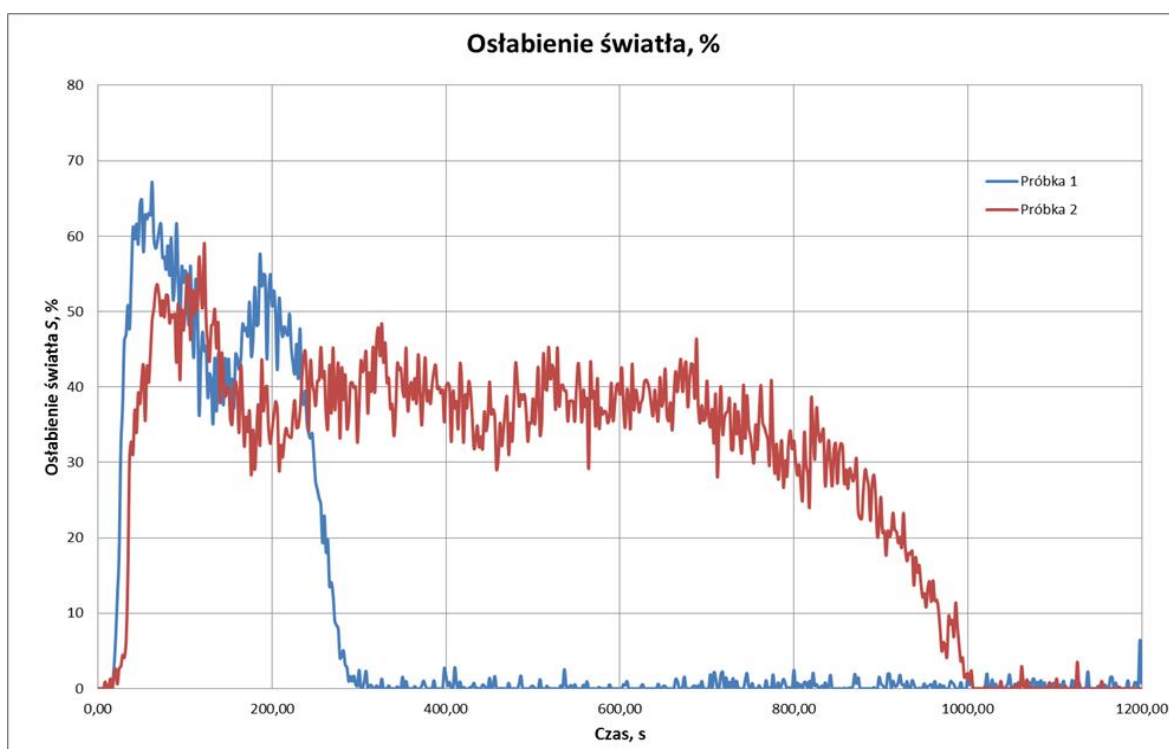


Rys. 69. Wykres 5 - osłabienia światła powodowane przez wydzielanie dymu podczas badań próbki wzmocnionej tkaniną 100% szklaną

Następnie, przedstawiono wykres porównujący osłabienia światła powodowanego przez wydzielanie dymu przez badane materiały podczas testów (rys. 71).



Rys. 70. Wykres 6 - osłabienia światła powodowane przez wydzielanie dymu podczas badań próbki wzmocnionej tkaniną 100% konopną



Rys. 71. Wykres porównujący osłabienia światła powodowanego przez wydzielanie dymu przez badane materiały:
(Próbka 1 - wzmocniona tkaniną 100% szklaną;
Próbka 2 - wzmocniona tkaniną 100% konopną)

Rozpatrując finalny efekt przeprowadzonych testów palności próbek kompozytów: GFRP i HFRP pod kątem zagadnienia zdolności ich utylizacji metodą recyklingu energetycznego uzyskano wyniki wykazujące, że masa maksymalnego odpadu wzmocnienia w postaci wątku i osnowy tkaniny 100% szkła typu E po wypaleniu matrycy wynosi 57,2% masy początkowej próbki, a w wypadku spalania próbki wzmocnionej tkaniną 100% konopi masa maksymalnego odpadu w postaci popiołu wynosi zaledwie 2% masy początkowej próbki (rys. 40). Wynik 2% odpadu po spaleniu próbki oraz około 4-okrotnie większe ciepło wydzielone w trakcie spalania próbki badanego kompozytu wzmocnionego tkaniną konopną (183 [MJ/m²] vs. 48,8 [MJ/m²] kompozytu wzmocnionego tkaniną szklaną) jednoznacznie potwierdziły jego pełną zdolność utylizacji metodą recyklingu energetycznego. W wyniku tego badania oraz aktualnie obowiązujących restrykcyjnych przepisów o ochronie środowiska jednoznacznie potwierdzono zasadność zastosowania tkaniny 100% konopnej jako alternatywnego wzmocnienia polimerowych kompozytów konstrukcyjnych, w szczególności wytwarzanych metodą HLU (**Zalecenie Nr 3**).

7.2. Właściwości mechaniczne konstrukcyjnych kompozytów HFRP vs. GFRP

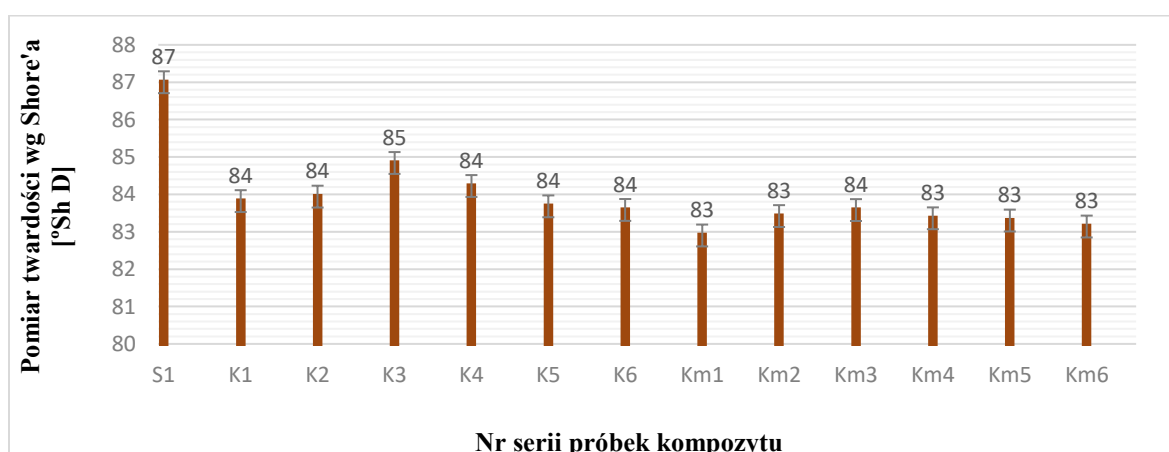
Analiza właściwości mechanicznych nowej generacji polimerowych kompozytów konstrukcyjnych HFRP vs. bazowego GFRP, dotyczy głównie parametrów mających istotny wpływ na jakość nowego materiału konstrukcyjnego, możliwego do zastosowania w przemyśle stoczniowym (okrętowym i szkutnictwie) w produkcji burt, pokładów, nadbudówek i innych elementów wyposażenia konstrukcyjnego wybranych jednostek pływających.

7.2.1. Twardość wg Shore'a kompozytów HFRP vs. GFRP

Analizując twardość poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) badanego materiału HFRP, w odniesieniu do próbek serii S1 materiału bazowego GFRP stwierdza się, że polimerowy kompozyt wzmocniony tkaniną 100% konopną, niemodyfikowanymi włóknami konopi, wykazuje średnie obniżenie twardości o 3,3% (2,8 [°Sh D]), a wzmocniony tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi, wykazuje średnie obniżenie twardości o 4,4% (3,8 [°Sh D]) w odniesieniu do materiału GFRP. Określona twardość bazowego materiału GFRP, wynikająca z jednolitości kształtu geometrycznego i powtarzalnej struktury syntetycznego włókna szklanego, zapewnionych w chemicznym procesie jego wytwarzania, powoduje powtarzalne właściwości

fizyko-mechaniczne i morfologiczne tego włókna. Rozpatrując twardość badanego materiału **HFRP** należy uwzględnić niejednorodny kształt geometryczny oraz nierównomierną grubość ścianki włókna roślinnego, jak i niejednorodną strukturę (porowatość) materiału roślinnego. Mimo zastosowania w kompozytach tego samego materiału matrycy (standardowej żywicy konstrukcyjnej DCPD), wykazana różnica ich twardości jest pochodną mniej twardej struktury włókna roślinnego w odniesieniu do struktury włókna szklanego. Nadto, badania wykazały, że średnie obniżenie twardości o 1 [°Sh D] na niekorzyść modyfikowanego chemicznie włókna konopi vs. niemodyfikowanego włókna konopi wynika z jego rozpulchnienia i zaistniałych między włóknami, wskutek przeprowadzonego procesu alkalizacji, wolnych i niedostatecznie wypełnionych materiałem matrycy przestrzeni powietrznych. Należy zaznaczyć, że zarówno w wyżej opisanym wypadku, jak i wynik średniego obniżenia twardości wzmocnionej tkaniny z niemodyfikowanymi włóknami konopi materiału **HFRP** o 2,8 [°Sh D] vs. materiału GFRP, nie dyskwalifikuje tego materiału pod względem wykorzystania technicznego i umożliwia jego przemysłowe zastosowanie przy wytwarzaniu metodą HLU produktów przemysłu stoczniowego, w produkcji wybranych jednostek pływających (**Zalecenie Nr 4**).

Poniżej przedstawiono wykres przedstawiający twardość wg Shore'a próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) badanego materiału **HFRP** (rys. 72).

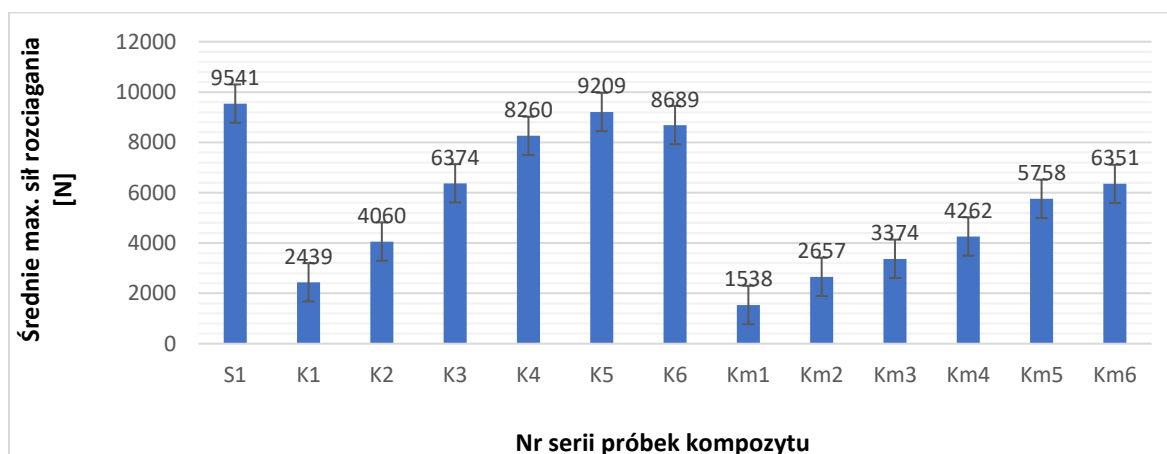


Rys. 72. Wykres twardości wg Shore'a próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP**

7.2.2. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów **HFRP** vs. **GFRP**

W wyniku przeprowadzonej analizy wyników badań wytrzymałości na rozciąganie próbek poszczególnych serii K1÷K6 i Km1÷Km6 materiału **HFRP**, w odniesieniu do serii S1 bazowego materiału GFRP, stwierdzono:

a/. w obszarze maksymalnych sił rozciągania kompozytów (rys. 73):



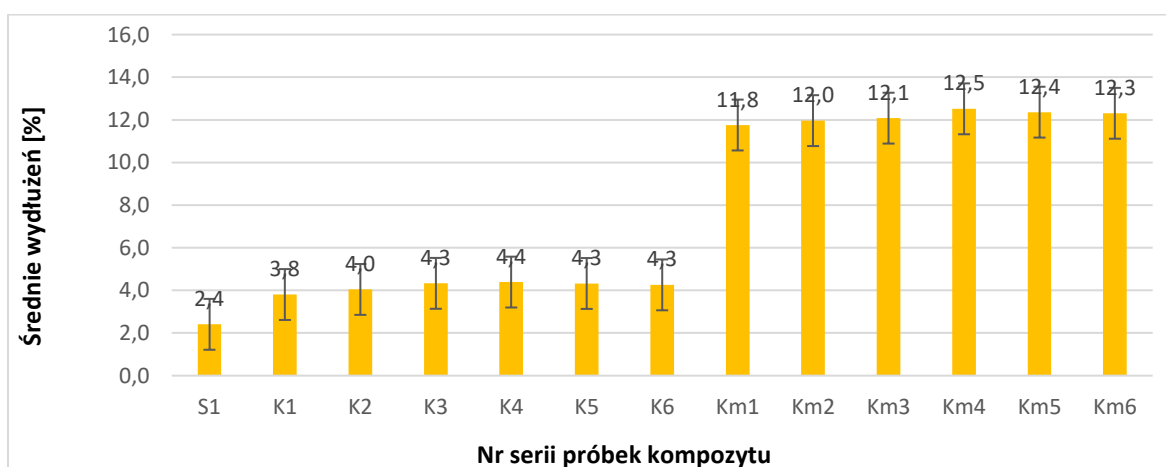
Rys. 73. Wykres wytrzymałości na rozciąganie próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** - średnie maksymalne siły rozciągania kompozytów

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6), wykazują średnie obniżenie średnich maksymalnych sił rozciągania o około 38% w odniesieniu do kompozytów wzmocnionych tkaniną 100% konopną włóknami niemodyfikowanymi. Wynik badania wskazuje na zaistniałe niekorzystne zmiany właściwości morfologicznych alkalizowanych włókien konopnych oraz wynikającą z tego częściową destrukcję struktury kompozytów tych serii. Wnioskuje się, żeby na podstawie uzyskanych porównawczych wyników tych badań, nie dokonywać alkalizacji włókien łykowych zawartych w tkaninach 100% konopnych (**Zalecenie Nr 5**);
- na tym etapie analizy nie prowadzono dalszych rozważań zagadnienia dotyczącego kompozytów serii Km1÷Km6, wzmocnionych tkaniną 100% konopną zawierającą alkalizowane włókna konopne;
- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, niemodyfikowanymi włóknami konopi (serie K1÷K6), wykazują średnie obniżenie średnich maksymalnych sił rozciągania o około 31% w odniesieniu do serii S1 bazowego materiału GFRP. Wynik

badania serii K5 (9209 [N] - 11 warstw tkaniny konopnej 100%) jest najbardziej zbliżony do wartości 9541 [N] maksymalnej siły rozciągania bazowego materiału GFRP. Zaobserwowany spadek siły o 3% w odniesieniu do S1 bazowego materiału GFRP daje podstawy do rozpatrzenia możliwości zastosowania tego wariantu wzmocnienia polimerowych kompozytów konstrukcyjnych do zastosowania przemysłowego. Porównywalne wyniki badań serii K5 (11 warstw wzmocnienia HF) i S1 (6 warstw wzmocnienia GF), na tym etapie prowadzonej analizy potwierdzają możliwości wykorzystania kompozytu serii K5 np.: w wytwarzaniu metodą HLU produktów w przemyśle stoczniowym (**Zalecenie Nr 6**);

- badanie kompozytów serii K5 i K6 wykazuje, że seria K6 ma 6% obniżenia średnich maksymalnych sił rozciągania w odniesieniu do serii K5 oraz 9% obniżenie do bazowego materiału GFRP. Nadto, na podstawie wyżej otrzymanego wyniku można przyjąć, że ilość 11 warstw tkaniny serii K5 stanowi górną granicę ich ilościowego wykorzystania do wzmocnienia polimerowego kompozytu konstrukcyjnego;

b/. w obszarze wydłużeń kompozytów (rys. 74):



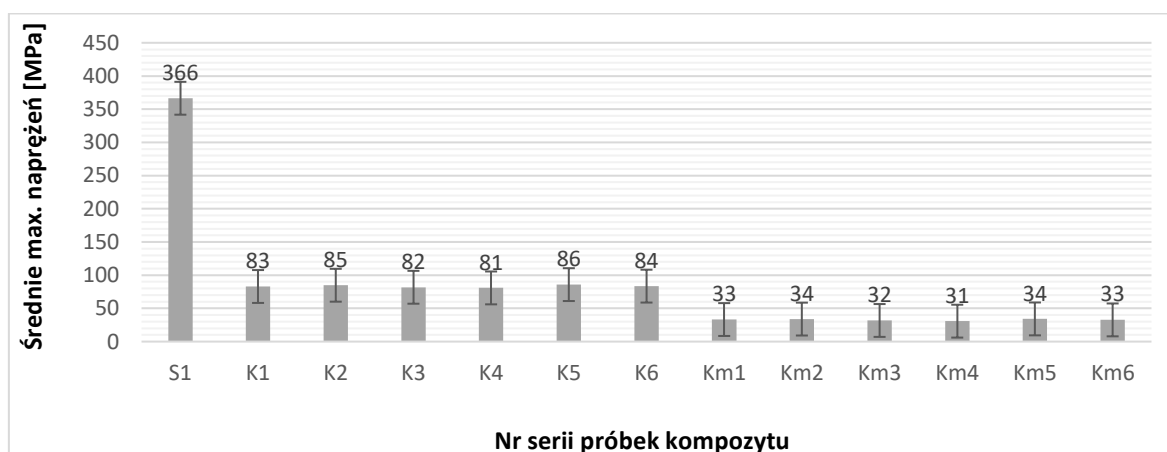
Rys. 74. Wykres wytrzymałości na rozciąganie próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** - średnie wydłużenia kompozytów

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, niemodyfikowanymi włóknami konopi (serie K1÷K6), wykazują średni wzrost średnich wydłużeń dodatkowo o około 74% w odniesieniu do serii S1 bazowego materiału GFRP. Oznacza to, że materiał **HFRP** jest relatywnie mniej kruchy i bardziej podatny na wydłużenie aniżeli GFRP.

Z punktu widzenia średnich wydłużeń tego materiału uzyskane wyniki badania nie dyskwalifikują tego materiału w kategorii materiałów konstrukcyjnych;

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6), wykazują średni wzrost średnich wydłużeń dodatkowo o około 191% w odniesieniu do serii K1÷K6 oraz średni wzrost średnich wydłużeń dodatkowo o około 405% w odniesieniu do S1 bazowego materiału GFRP. Oznacza to, że są materiałami o wyjątkowo dużej rozciągliwości. Można przyjąć, że do przemysłowego wytwarzania produktów wielkogabarytowych metodą HLU nie znajdują one zastosowania;

c/. w obszarze maksymalnych naprężeń kompozytów (rys. 75):



Rys. 75. Wykres wytrzymałości na rozciąganie próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** - średnie maksymalne naprężenia kompozytów

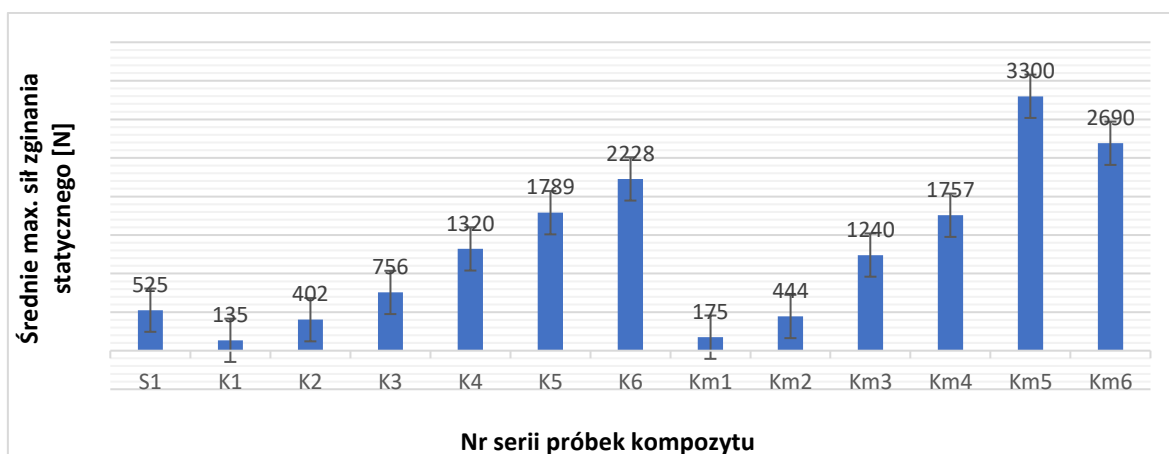
- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6), wykazują średnie obniżenie średnich maksymalnych naprężeń do około 39% w odniesieniu do kompozytów wzmocnionych tkaniną 100% konopną włóknami niemodyfikowanymi. I w tym wypadku, wynik badania wskazuje na zaistniałe niekorzystne zmiany właściwości morfologicznych alkalizowanych włókien konopnych oraz wynikającą z tego częściową destrukcję struktury kompozytów tych serii. Ponownie wnioskuje się, żeby na podstawie uzyskanych porównawczych wyników tych badań, nie dokonywać alkalizacji włókien lfkowych zawartych w tkaninach 100% konopnych;

- na tym etapie analizy, również wyklucza się dalsze rozważania zagadnienia dotyczącego kompozytów serii Km1÷Km6;
- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, niemodyfikowanymi włóknami konopi (serie K1÷K6), wykazują średnie obniżenie średnich maksymalnych naprężeń do około 23% w odniesieniu do serii S1 bazowego materiału GFRP, co z punktu widzenia uzyskanych wyników tego badania również dyskwalifikuje ten materiał w kategorii alternatywnego materiału konstrukcyjnego.

7.2.3. Wytrzymałość na zginanie statyczne kompozytów **HFRP** vs. **GFRP**

W wyniku przeprowadzonej analizy wyników badań wytrzymałości na zginanie statyczne próbek poszczególnych serii K1÷K6 i Km1÷Km6 materiału **HFRP**, w odniesieniu do serii S1 bazowego materiału GFRP, stwierdzono:

a/. w obszarze maksymalnych sił zginania statycznego kompozytów (rys. 76):

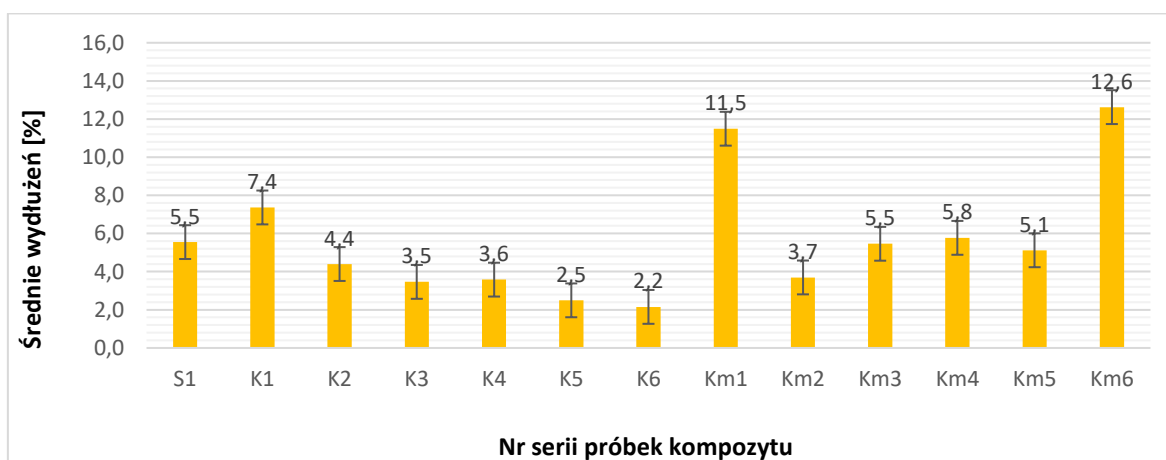


Rys. 76. Wykres wytrzymałości na zginanie statyczne próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** - średnie maksymalne siły zginania statycznego kompozytów

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100%, konopną modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6), wykazują średni wzrost średnich maksymalnych sił zginania o około 39% w odniesieniu do kompozytów wzmocnionych tkaniną 100% konopną, włóknami niemodyfikowanymi. Wyniki badań równoległych próbek serii K1÷K6 i Km1÷Km6 wskazują na zdolność przenoszenia większych sił zginających przez materiał **HFRK** wzmocniany tkaniną 100% konopną, modyfikowaną chemicznie;

- oba rodzaje materiałów **HFRK** w seriach K3÷K6 i Km3÷Km6 wykazują zdolność przenoszenia większych statycznych sił zginania w odniesieniu do serii S1 bazowego materiału GFRP. Potwierdzają to wskazane wyniki maksymalnych sił zginania badanych materiałów, począwszy od serii K3 (756 [N]) i Km3 (1240 [N]), które są zdecydowanie wyższe od wskazanego wyniku serii S1 (525 [N]);
- analizując układ budowy wzmocnienia materiału **HFRK** w porównaniu z bazowym materiałem GFRK można przyjąć, że minimalna ilość 7-u warstw tkanin wzmocnienia modyfikowanych bądź niemodyfikowanych włókien konopi w odniesieniu do 6-u warstw tkanin szkła typu E spełnia warunek zdolności przenoszenia sił statycznych zginania tego eksperymentalnie wytworzonego materiału konstrukcyjnego;
- porównanie wielkości statycznych sił zginania wzmocnienia wielowarstwowego HF serii K5 i K6 oraz Km5 i Km6 (odpowiednio: 11 i 13 warstw) wykazuje, że w zastosowaniu technicznym można przyjąć graniczną ilość 11 warstw tkaniny 100% konopnej (**Zalecenie Nr 7**);

b/. w obszarze wydłużeń kompozytów (rys. 77):

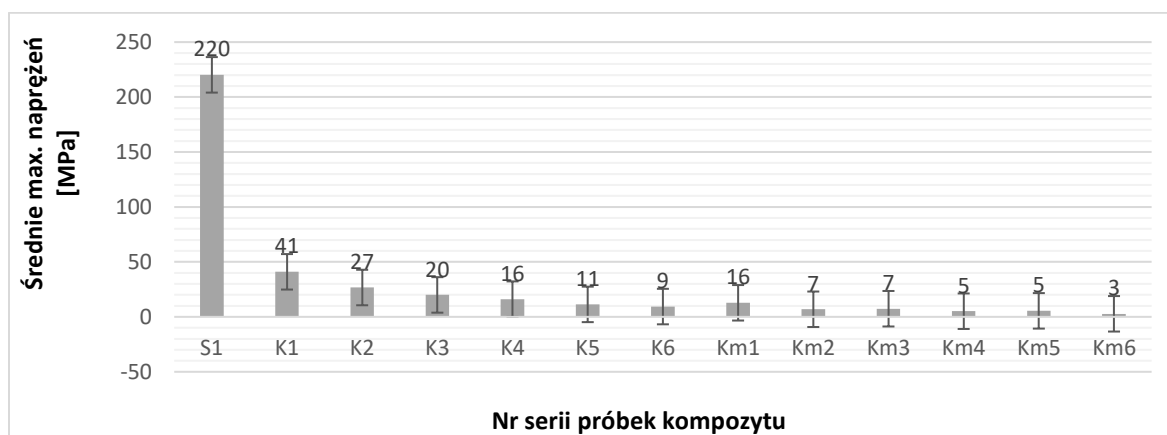


Rys. 77. Wykres wytrzymałości na zginanie statyczne próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** - średnie wydłużenia kompozytów

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, niemodyfikowanymi włóknami konopi (serie K1÷K6), wykazują średnie obniżenie średnich wydłużeń o około 28% w odniesieniu do serii 1 bazowego materiału GFRP;

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, niemodyfikowanymi włóknami konopi (serie Km1÷Km6), wykazują średni wzrost średnich wydłużeń o około 34% w odniesieniu do serii 1 bazowego materiału GFRP;
- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km3÷Km5), wykazują porównywalny średni wzrost średnich wydłużeń w odniesieniu do serii S1 bazowego materiału GFRP. Oznacza to, że ten materiał **HFRP** może być strukturalnie zbliżony do materiału bazowego GFRP, co z punktu widzenia uzyskanych wyników jego średnich wydłużeń nie dyskwalifikuje tego materiału w kategorii materiałów konstrukcyjnych;
- kompozyty serii K1 i Km1 wykazują znaczną podatność na działanie sił zginających (dużą elastyczność) w odniesieniu do kompozytu serii S1 i nie ulegają zniszczeniu w postaci otwartego przełamania;
- kompozyt serii Km6 podczas badania utracił ciągłość interfejsu warstw 4/5 oraz 9/10, spowodowany niedostateczną adhezją międzywarstwową matrycy i pakietu 13 warstw modyfikowanej tkaniny 100% konopnej podczas jego wykonywania metodą HLU;

c/. w obszarze maksymalnych naprężeń tych kompozytów (rys. 78):



Rys. 78. Wykres wytrzymałości na zginanie statyczne próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** - średnie maksymalne naprężenia kompozytów

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, włóknami niemodyfikowanymi (serie K1÷K6), wykazują około 3. / 4. krotny wzrost średnich maksymalnych naprężeń w odniesieniu do kompozytów wzmocnionych tkaniną 100% konopną, włóknami modyfikowanymi chemicznie. Wynik ten również wskazuje na zaistniałe niekorzystne zmiany właściwości morfologicznych alkalizowanych włókien konopnych i częściową

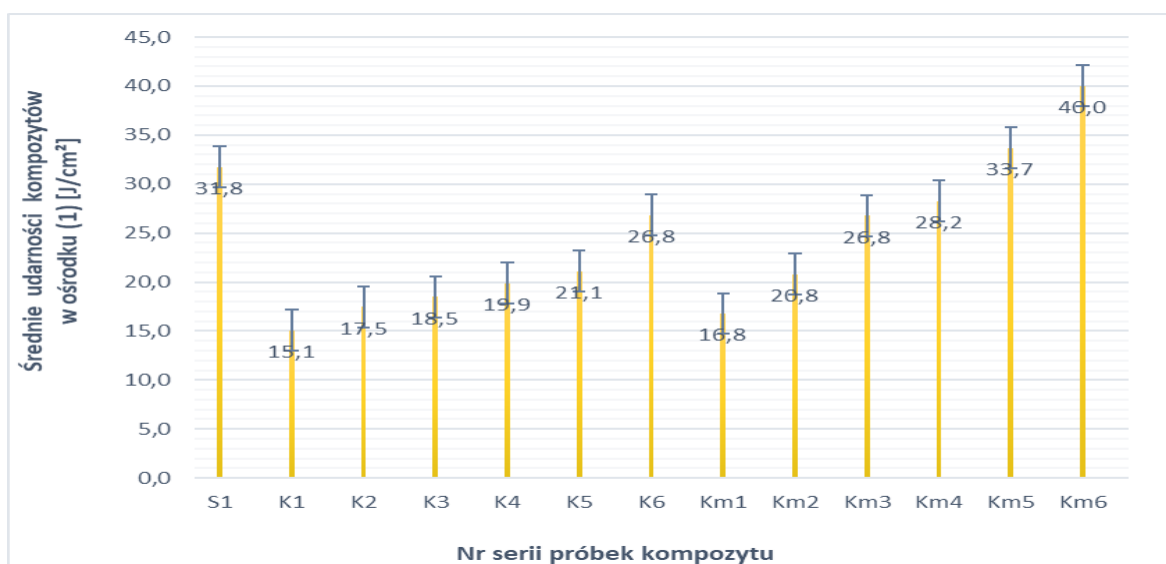
destrukcję struktury kompozytów serii Km1÷Km6. Wnioskuje się, żeby na podstawie uzyskanych porównawczych wyników tych badań, nie dokonywać alkalizacji włókien łykowych zawartych w tkaninach 100% konopnych (**powtórzenie Zalecenia Nr 5**);

- na tym etapie analizy, również wyklucza się dalsze rozważania zagadnienia dotyczącego kompozytów serii Km1÷Km6, wzmocnionych tkaniną 100% konopną, zawierającą alkalizowane włókna konopne;
- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, niemodyfikowanymi włóknami konopi (serie K1÷K6), wykazują około 13. / 14. krotne obniżenie średnich maksymalnych naprężeń w odniesieniu do serii S1 bazowego materiału GFRP, co z punktu widzenia uzyskanych wyników tego badania, również dyskwalifikuje ten materiał w kategorii alternatywnego materiału konstrukcyjnego.

7.2.4. Udarność wg Charpy'ego kompozytów **HFRP** vs. **GFRP**

Analiza udarowej próby zginania (próby udarowości) próbek poszczególnych serii K1÷K6 i Km1÷Km6 materiału **HFRP** oraz serii S1 bazowego materiału GFRP, po ich trzymiesięcznym starzeniu w ośrodkach (2), (3), (4), (5), została dokonana w oparciu o wyniki uzyskane po przeprowadzonych badaniach udarowości wg Charpy'ego tych kompozytów, odpowiednio w poszczególnych ośrodkach:

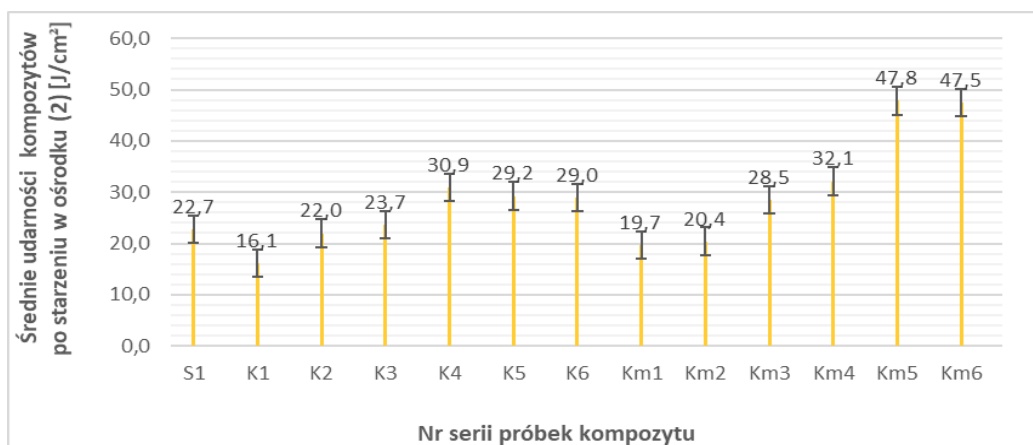
a/. w obszarze udarowości kompozytów w ośrodku (1), tj. w powietrzu (rys. 79):



Rys. 79. Wykres udarowości wg Charpy'ego próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** - średnie udarowości kompozytów w ośrodku(1) (powietrze)

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6), wykazują średni wzrost średnich maksymalnych udarności tych materiałów w powietrzu o około 38% w odniesieniu do kompozytów wzmocnionych tkaniną 100% konopną, włóknami niemodyfikowanymi;
- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, niemodyfikowanymi włóknami konopi (serie K1÷K6), wykazują średnie obniżenie średnich udarności kompozytów w powietrzu o około 38% w odniesieniu do serii S1 bazowego materiału GFRP;
- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6), wykazują średnie obniżenie średnich udarności kompozytów w powietrzu o około 13% w odniesieniu do serii S1 bazowego materiału GFRP, natomiast rozpatrując wyniki badań serii Km4÷Km6 można stwierdzić, że są one porównywalne z wynikami badań serii S1. Oznacza to, że z punktu widzenia uzyskanych wyników jego średnich udarności nie dyskwalifikuje się tego materiału **HFRP** w kategorii materiałów konstrukcyjnych;

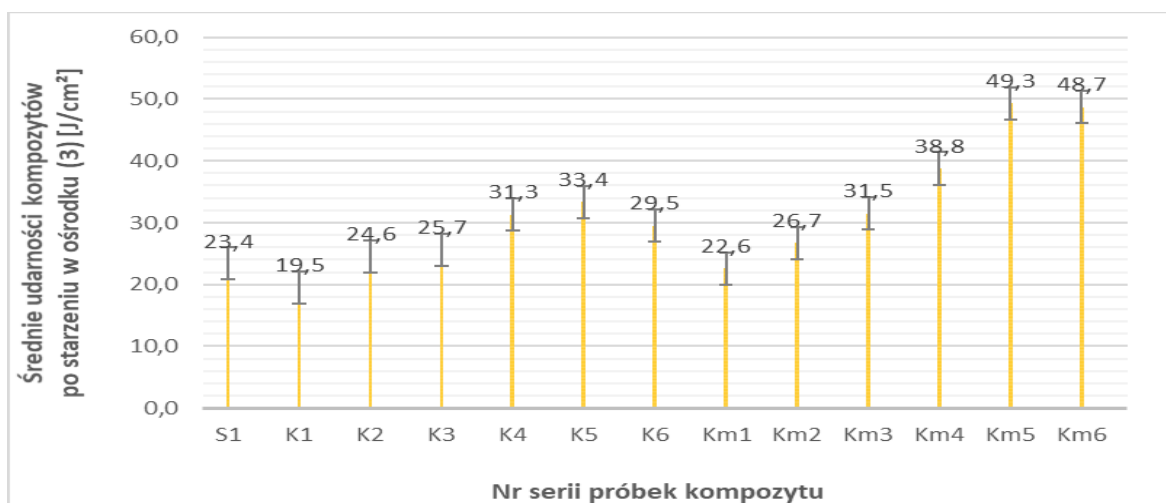
b/. w obszarze udarności kompozytów w ośrodku (2), tj. w wodzie demineralizowanej (rys. 80):



Rys. 80. Wykres udarności wg Charpy'ego próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału HFRP - średnie udarności kompozytów po starzeniu w ośrodku (2) (woda demineralizowana)

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6), po starzeniu w wodzie demineralizowanej, wykazują średni wzrost średnich udarności o około 28% w odniesieniu do kompozytów wzmocnionych tkaniną 100% konopną, włóknami niemodyfikowanymi;

- wyniki badań próbek obu rodzajów materiałów **HFRK** w seriach K3÷K6 i Km3÷Km6 wskazują na zdolność przenoszenia większych dynamicznych sił zginania przez materiał **HFRK**, odpowiednio: 7.,9.,11. i 13. warstwowego wzmocnienia tkaniną 100% konopną w odniesieniu do 6. warstwowego wzmocnienia serii S1 bazowego materiału GFRP. Potwierdzają to wskazane wyniki średnich udarności badanych materiałów, począwszy od serii K3 (23,7 [J/cm²]) i Km3 (28,5 [J/cm²]), które są wyższe od wskazanego wyniku serii S1 (22,7 [J/cm²]);
 - analizując układ budowy wzmocnienia materiału **HFRK** w porównaniu z bazowym materiałem GFRK można przyjąć, że w tych badaniach potwierdza się oczekiwane przenoszenie dynamicznych sił zginania przez ten eksperymentalnie wytworzony materiał konstrukcyjny, a w zastosowaniu technicznym można przyjąć graniczną średnią ilość 11warstw tkaniny 100% konopnej (seria K5) (**Zalecenie Nr 8**);
- c/. w obszarze udarności kompozytów w ośrodku (3), tj. w wodzie słodkiej (rys. 81):



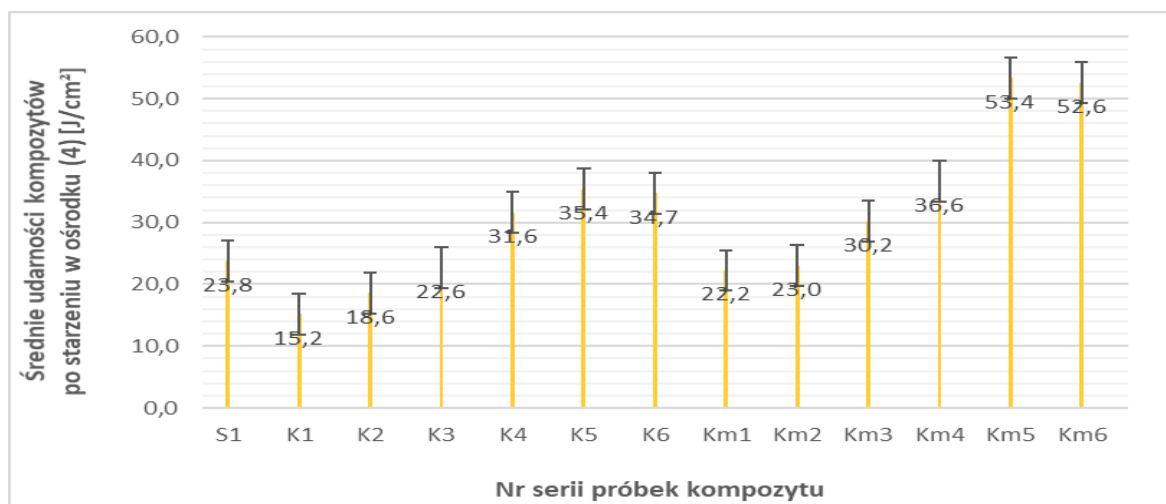
Rys. 81. Wykres udarności wg Charpy'ego próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** - średnie udarności kompozytów po starzeniu w ośrodku (3) (woda słodka - jezioro Miedwie)

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6) po starzeniu w wodzie słodkiej jeziorowej (jezioro Miedwie), wykazują średni wzrost średnich udarności o około 31% w odniesieniu do kompozytów wzmocnionych tkaniną 100% konopną włóknami niemodyfikowanymi;
- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, niemodyfikowanymi włóknami konopi (serie K1÷K6), po starzeniu w wodzie słodkiej jeziorowej, wykazują średni

wzrost średnich udarności kompozytów o około 17%, a wzmocnione tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6) w tych samych warunkach badań o około 55% w odniesieniu do serii S1 materiału GFRP;

- wyniki badań próbek obu rodzajów materiałów **HFRK** w seriach K3÷K6 i Km3÷Km6 wskazują na zdolność przenoszenia większych dynamicznych sił zginania przez materiał **HFRK**, odpowiednio: 7., 9., 11. i 13. warstwowego wzmocnienia tkaniną 100% konopną w odniesieniu do 6. warstwowego wzmocnienia serii S1 bazowego materiału GFRP. Potwierdzają to wskazane wyniki średnich udarności badanych materiałów, począwszy od serii K3 (25,7 [J/cm²]) i Km3 (31,5 [J/cm²]), które są wyższe od wskazanego wyniku serii S1 (23,4 [J/cm²]);
- analizując układ budowy wzmocnienia materiału **HFRK** w porównaniu z bazowym materiałem GFRK można przyjąć, że w tych badaniach również potwierdza się oczekiwane przenoszenie dynamicznych sił zginania przez ten nowy materiał konstrukcyjny i wskazuje na możliwości jego przemysłowego zastosowania przy wytwarzaniu metodą HLU wybranych jednostek pływających (**Zalecenie Nr 9**);

d/. w obszarze udarności kompozytów w ośrodku (4), tj. w wodzie słonawej (rys. 82):



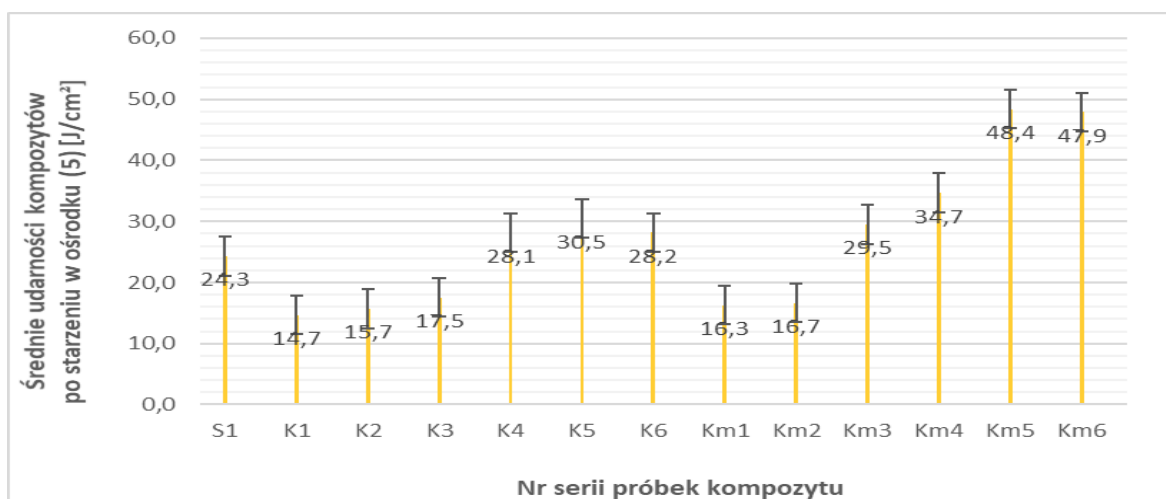
Rys. 82. Wykres udarności wg Charpy'ego próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** - średnie udarności kompozytów po starzeniu w ośrodku (4) (woda słonawa - zasolenie 7,8% - morze Bałtyk)

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6), po starzeniu w wodzie słonawej morskiej o zasoleniu 7,8% (morze Bałtyk), wykazują średni wzrost średnich udarności o około

37% w odniesieniu do kompozytów wzmocnionych tkaniną 100% konopną, włóknami niemodyfikowanymi;

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, niemodyfikowanymi włóknami konopi (serie K1÷K6), po starzeniu w wodzie słonawej, wykazują średni wzrost średnich udarności kompozytów o około 11%, a wzmocnione tkaniną 100% modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6), w tych samych warunkach badań, o około 53% w odniesieniu do serii S1 bazowego materiału GFRP;
- wyniki badań wzajemnie porównywanych próbek obu rodzajów materiałów **HFRK** w seriach K4÷K6 i Km3÷Km6 wskazują na zdolność przenoszenia większych dynamicznych sił zginania przez materiał **HFRK**, odpowiednio: 7., 9., 11. i 13. warstwowego wzmocnienia tkaniną 100% konopną w odniesieniu do 6. warstwowego wzmocnienia serii S1 bazowego materiału GFRP. Potwierdzają to wskazane wyniki średnich udarności badanych materiałów, począwszy od serii K4 (31,6 [J/cm²]) i Km3 (30,2 [J/cm²]), które są wyższe od wskazanego wyniku serii S1 (23,8 [J/cm²]);
- analizując układ budowy wzmocnienia materiału **HFRK** w porównaniu z bazowym materiałem GFRK można przyjąć, że w tych badaniach również potwierdza się oczekiwane przenoszenie dynamicznych sił zginania przez ten nowy materiał konstrukcyjny (dotyczy to w szczególności serii K4 i K5 oraz Km4 i Km5);

e/. w obszarze udarności kompozytów w ośrodku (5), tj. w wodzie słonej (rys. 83):



Rys. 83. Wykres udarności wg Charpy'ego próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** - średnie udarności kompozytów po starzeniu w ośrodku (5) (woda słona - zasolenie 38% - morze Adriatyk)

- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6), po starzeniu w wodzie słonej morskiej o zasoleniu 38% (morze Adriatyk), wykazują średni wzrost średnich udarności o około 44% w odniesieniu do kompozytów wzmocnionych tkaniną 100% konopną, włóknami niemodyfikowanymi;
- kompozyty wzmocnione tkaniną 100% konopną, niemodyfikowanymi włóknami konopi (serie K1÷K6), po starzeniu w tej wodzie słonej, wykazują średni spadek średnich udarności kompozytów o około 10%, a wzmocnione tkaniną 100% konopną, modyfikowanymi chemicznie włóknami konopi (serie Km1÷Km6), w tych samych warunkach badań, wykazują średni wzrost średnich udarności kompozytów o około 33% w odniesieniu do serii S1 bazowego materiału GFRP;
- wyniki badań wzajemnie porównywanych próbek obu rodzajów materiałów **HFRK** w seriach K4÷K6 i Km3÷Km6 wskazują na zdolność przenoszenia większych dynamicznych sił zginania przez materiał **HFRK**, odpowiednio: 7., 9., 11. i 13. warstwowego wzmocnienia tkaniną 100% konopną w odniesieniu do 6. warstwowego wzmocnienia serii S1 bazowego materiału GFRP. Potwierdzają to wskazane wyniki średnich udarności badanych materiałów, począwszy od serii K4 (28,1 [J/cm²]) i Km3 (29,5 [J/cm²]), które są wyższe od wskazanego wyniku serii S1 (24,3 [J/cm²]);
- analizując układ budowy wzmocnienia materiału **HFRK** w porównaniu z bazowym materiałem GFRK można przyjąć, że w tych badaniach, także potwierdza się oczekiwane przenoszenie dynamicznych sił zginania przez ten nowy materiał konstrukcyjny (dotyczy to w szczególności serii K4 i K5 oraz Km3, Km4 i Km5), co wskazuje na możliwości jego przemysłowego zastosowania przy wytwarzaniu metodą HLU wybranych jednostek pływających (**powtórzenie Zalecenia Nr 9**).

Na podstawie wyników badań udarności wg Charpy'ego materiałów **HFRP** i GFRP w ośrodkach: (1), (2), (3), (4), (5), przeprowadzono ich szczegółową analizę porównawczą wg zamieszczonej tabeli krzyżowej (tabela 23), i stwierdzono:

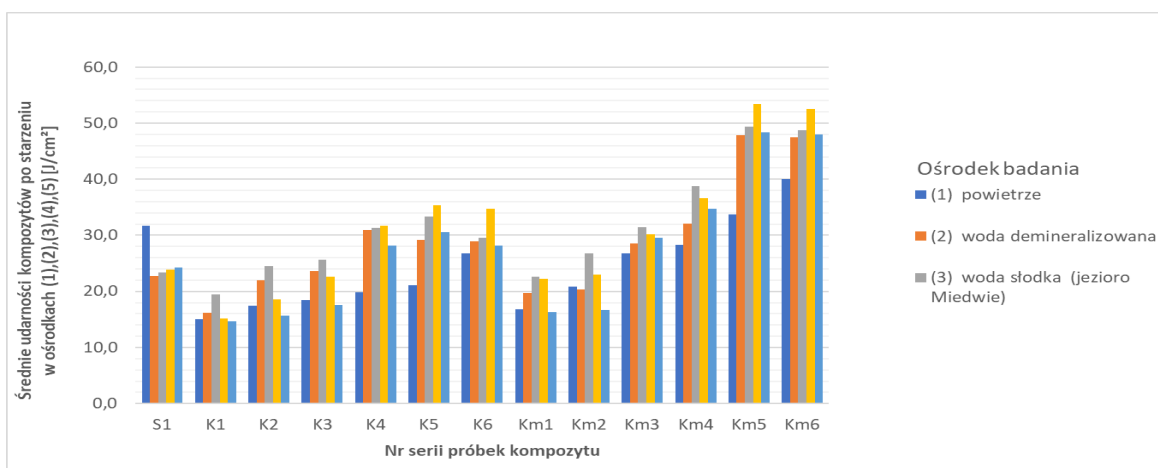
Tabela 23. Porównanie wyników średnich udarności wg Charpy'ego badanych próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału HFRP

Materiał	Udarność (metoda wg Charpy'ego)				
	(1) powietrze	(2) woda demineralizowana	(3) woda słodka (jezioro Miedwie)	(4) woda słonawa (Bałtyk)	(5) woda słona (Adriatyk)
S1	31,8	22,7	23,4	23,8	24,3
K1	15,1	16,1	19,5	15,2	14,7
K2	17,5	22,0	24,6	18,6	15,7
K3	18,5	23,7	25,7	22,6	17,5
K4	19,9	30,9	31,3	31,6	28,1
K5	21,1	29,2	33,4	35,4	30,5
K6	26,8	29,0	29,5	34,7	28,2
Km1	16,8	19,7	22,6	22,2	16,3
Km2	20,8	20,4	26,7	23,0	16,7
Km3	26,8	28,5	31,5	30,2	29,5
Km4	28,2	32,1	38,8	36,6	34,7
Km5	33,7	47,8	49,3	53,4	48,4
Km6	40,0	47,5	48,7	52,6	47,9

- w ośrodkach: (2), (3), (4), (5) wraz ze zwiększaniem ilości warstw tkaniny 100% konopnej jako wzmocnienia materiałów HFRP, odnotowano sukcesywne wzrosty udarności serii K1÷K5 oraz serii Km1÷Km5, po czym następował nieznaczny spadek udarności serii K6 i Km6;
- w ośrodku (1), mimo kolejnego zwiększania ilości warstw tkaniny 100% konopnej jako wzmocnienia materiałów HFRP i odnotowanych kolejnych wzrostów udarności serii K1÷K6 oraz serii Km1÷Km4, nie osiągnięto udarności serii S1. Tylko udarności serii Km5 i Km6 przewyższyły odpowiednio o około 6 i 26% udarności serii S1;
- w ośrodku (2), wraz ze zwiększaniem ilości warstw tkaniny 100% konopnej jako wzmocnienia materiałów HFRP, odnotowano kolejne wzrosty udarności serii K3÷K6 i serii Km3÷Km6, osiągające znaczne przekroczenia udarności serii S1. W wypadku pozostałych serii K1 i K2 oraz Km1 i Km2, nie osiągnięto udarności serii S1;
- w ośrodku (3), z wyjątkiem K1 i Km1, udarności wszystkich pozostałych serii badanego materiału HFRP przekraczają udarności serii S1;
- w ośrodkach (4) i (5) udarności serii K1÷K3 oraz Km1 i Km2 są niższe od udarności serii S1, natomiast serii K4÷K6 i serii Km3÷Km6 znacząco ją przekraczają;

- o dla serii S1 max. udarność występuje w ośrodku (1), następnie w ośrodku (2) udarność spada o około 29%, po czym nieznacznie wzrasta w kolejnych ośrodkach (3), (4), (5) odpowiednio o około 3,5 i 7%;
- o dla serii K1 i K2 oraz Km1 i Km2 udarności w ośrodkach (1) i (2) są niższe w odniesieniu do serii S1, lecz sukcesywnie wzrastają, osiągając max. udarności w ośrodku (3), które stanowią odpowiednio około 83 i 105% oraz 97 i 114% udarności serii S1 w tym ośrodku. Udarności w ośrodkach (4) i (5) sukcesywnie spadają poniżej udarności serii S1 w tych samych ośrodkach;
- o dla serii K3 oraz Km3 i Km4 udarności w ośrodku (1) są niższe, lecz w ośrodku (2) już są wyższe w odniesieniu do serii S1, a sukcesywnie wzrastając osiągają max. udarności w ośrodku (3), które stanowią odpowiednio około 110 oraz 135 i 166% udarności serii S1 w tym ośrodku. Udarności serii K3 w ośrodkach (4) i (5) sukcesywnie spadają poniżej udarności serii S1, natomiast serii Km3 i Km4 również spadają w tych ośrodkach, lecz pozostają na poziomach znacząco wyższych od poziomu udarności serii S1;
- o dla serii K4÷K6 oraz Km5 i Km6 udarności w ośrodkach (1), (2) i (3) ustawicznie wzrastają, osiągając max. poziomy w ośrodku (4). Stanowią one odpowiednio około 133, 149, 146% oraz 224 i 221% udarności serii S1 w tym ośrodku. Udarności w ośrodku (5) spadają, aczkolwiek są znacząco wyższe od udarności serii S1 w tym samym ośrodku.

W celu zobrazowania przeprowadzonej analizy wyników badań, zamieszczono wykres porównawczy udarności wg Charpy'ego badanych materiałów **HFRP** i GFRP (rys. 84).



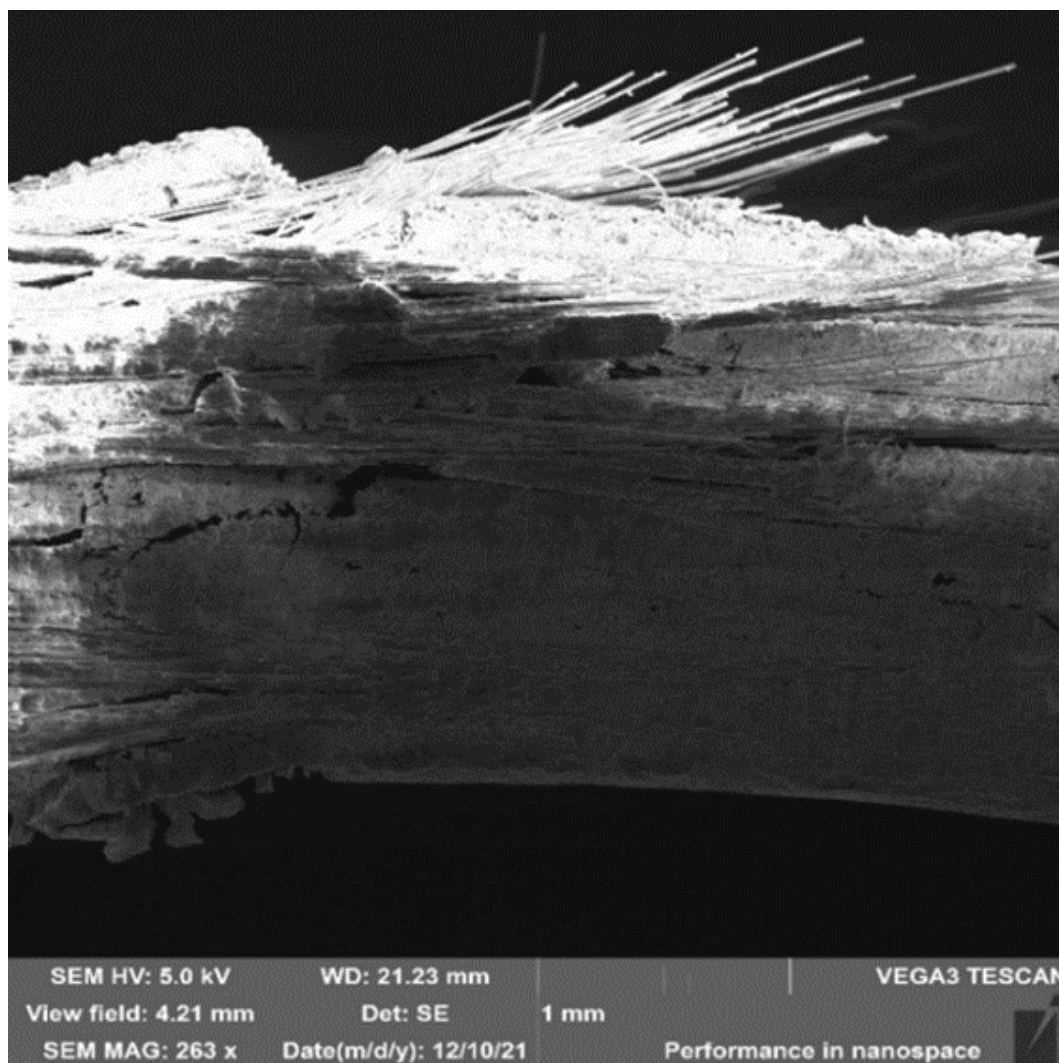
Rys. 84. Wykres porównujący udarności wg Charpy'ego próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** - średnie udarności kompozytów po starzeniu w ośrodkach: (1), (2), (3), (4), (5)

7.3. Właściwości morfologiczne konstrukcyjnych kompozytów HFRP vs. GFRP

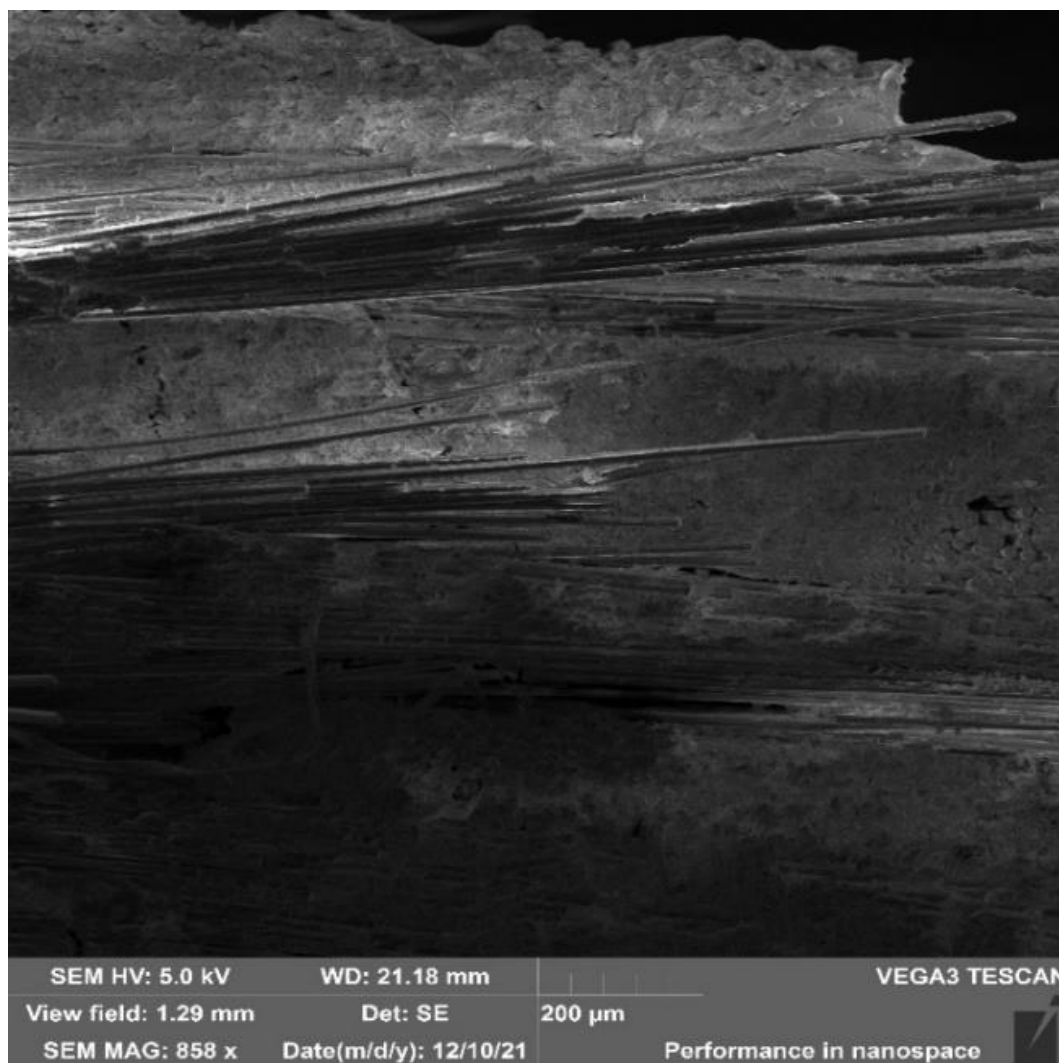
Właściwości morfologiczne (strukturalne) polimerowych kompozytów konstrukcyjnych: materiału wzorcowego GFRP oraz materiału nowej generacji **HFRP**, były analizowane na wybranych próbkach serii S1 oraz serii K1÷K6 i Km1÷Km6, po testach udarności w ośrodkach **(1)** i **(5)** oraz wytrzymałości na zginanie w ośrodku **(1)**. Badanie przeprowadzono skaningowym mikroskopem elektronowym TESCAN – VEGA3 (SEM) (punkt 6.7.3 rys. 56). Obserwacje struktury powierzchni zewnętrznych materiałów w miejscach ich uszkodzeń / zniszczeń, powstałych w wyniku badań mechanicznych tych próbek, ich cech wewnętrznych (porowatość, wyrównanie włókien i rozkłady fazowe) oraz dokładne analizy interfejsu matryca-wzmocnienie, prowadzono na zmiennych powiększeniach w przedziale 227 x ÷ 1,42 kx.

Poniżej przedstawiono wybrane mikrografie SEM i obserwowane na nich, uszkodzenia struktur powierzchniowych i wewnętrznych badanych próbek (badanie udarności wg Charpy'ego: seria S1 - rys. 85, 86; badanie wytrzymałości na zginanie: seria K6 - rys. 87, 88 i Km6 - rys. 89, 90; badanie udarności wg Charpy'ego: serie: K5 - 91, 92 i K6 – rys. 93, 94).

Wstępne badanie optycznym mikroskopem stereoskopowym przełomu próbek S1 po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne (przykładowo próbki S1_3 Z - rys. 54), a następnie przeprowadzone obrazowanie metodą SEM włókien szklanych typu E próbki S1_1 po badaniu udarności metodą w Charpy'ego wykazało istotne inkluzje w postaci rozlicznych rozwarstwień szczelinowych, odprysków i pojedynczych włókien struktury zewnętrznej powierzchni kompozytu (rys. 85, 86). Przełomy powierzchniowe materiału są kruche i ostre. Nie zaobserwowano nieciągłości interfejsu matryca-wzmocnienie, co potwierdza bardzo dobrą adhezję międzywarstwową komponentów kompozytu bazowego GFRP.

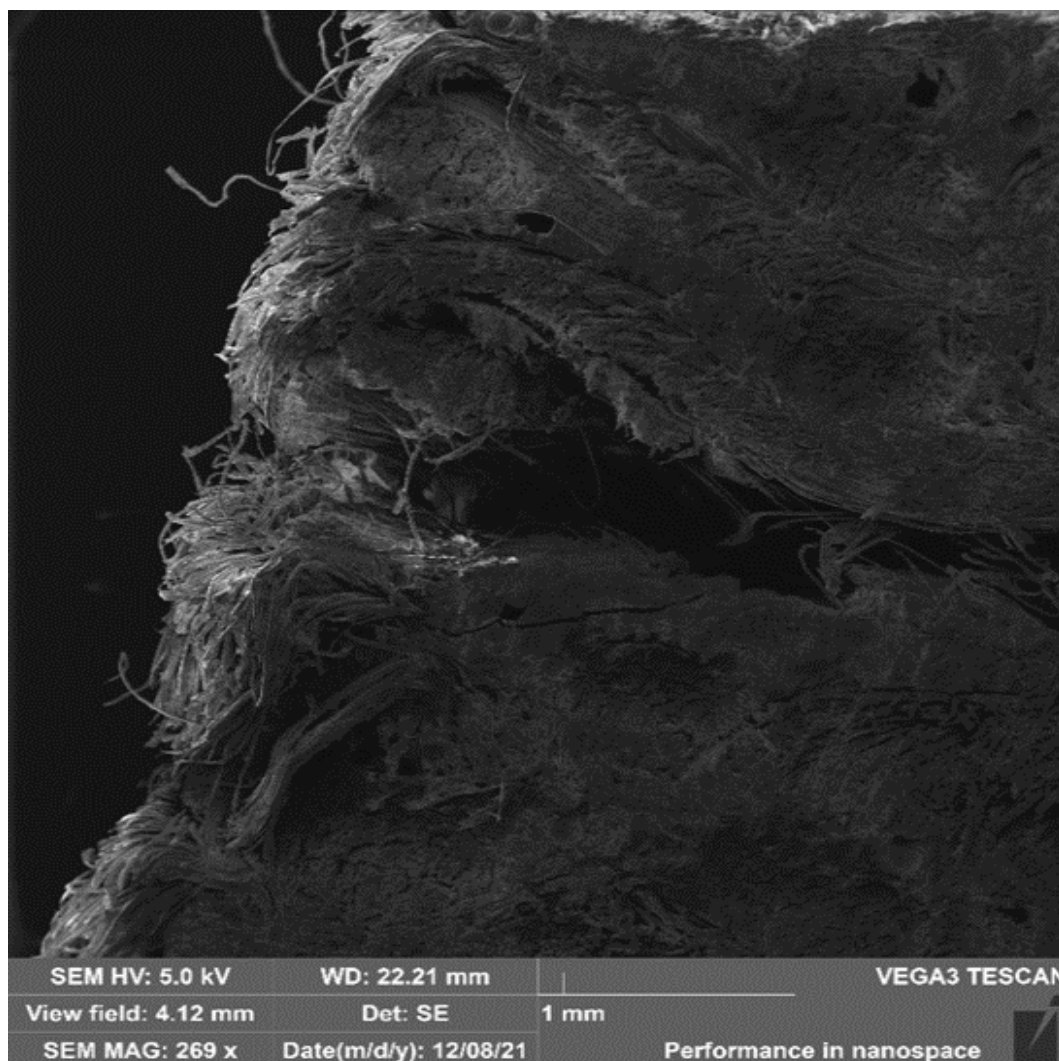


Rys. 85. Mikrografia SEM - powiększenie 263 x: Widok ogólny struktury włókien szklanych typu E w bazowym kompozycie GFRP (próbka S1_1) po badaniu udarności wg Charpy'ego w ośrodku (I)



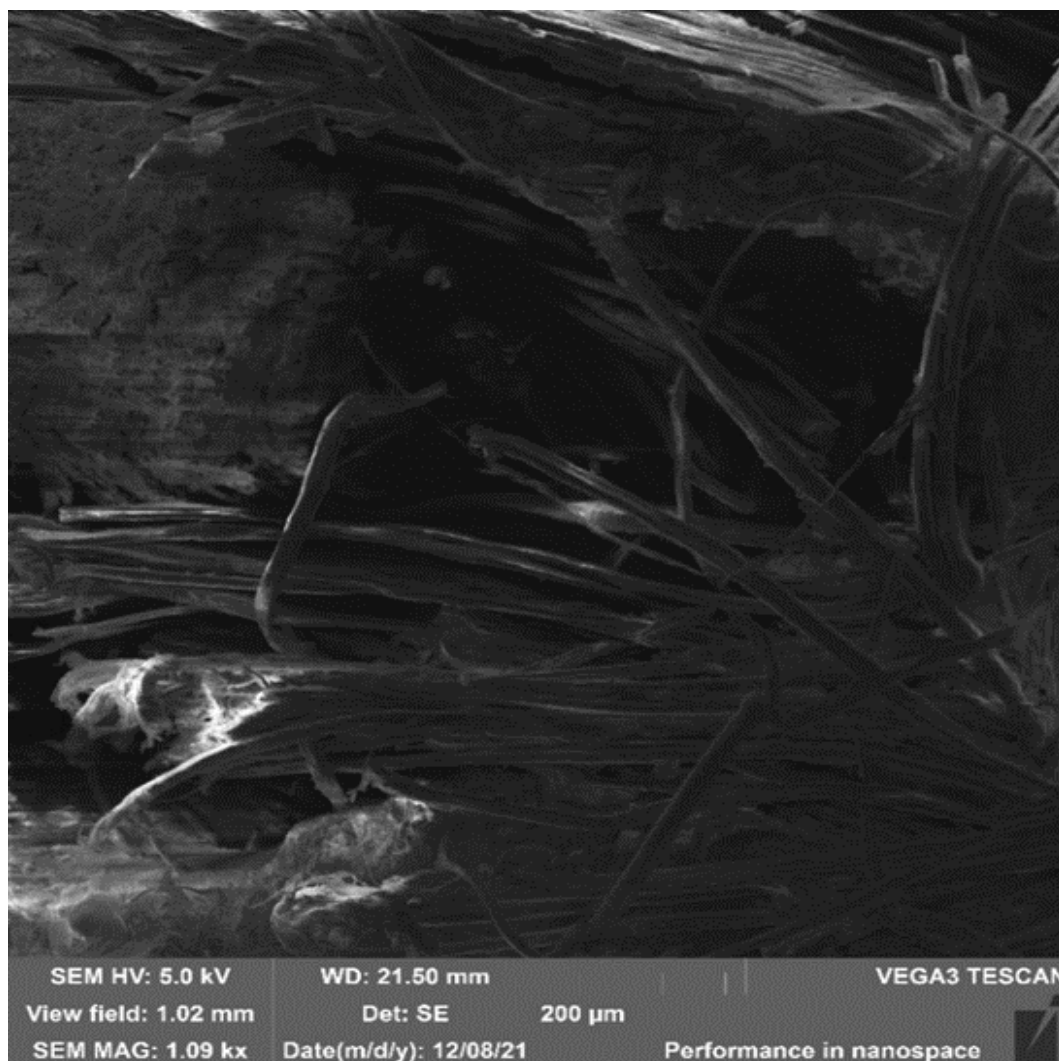
Rys. 86. Mikrografia SEM - powiększenie 858 x: Widoczne charakterystyczne wzdłużne zniszczenia włókien bazowego kompozytu GFRP (próbka S1_1) po badaniu udarności wg Charpy'ego w ośrodku (1)

Wstępne badanie optycznym mikroskopem stereoskopowym przełomu próbek K6 oraz Km6 po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne (przykładowo próbek K6_3_Z oraz Km6_5_Z - rys. 54), wykazało odpowiednio w wyżej wymienionych próbkach jedno (między warstwami tkaniny: 7/8) i dwa (między warstwami tkaniny: 7/8 i 8/9) rozwarstwienia materiału, będące wynikiem nieciągłości interfejsu matryca-wzmocnienie. Przeprowadzone obrazowanie metodą SEM włókien konopnych próbki K6_2_Z po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne w ośrodku (1) wykazało znaczną koncentrację i rozwichrzenie włókien konopnych (rys. 87).



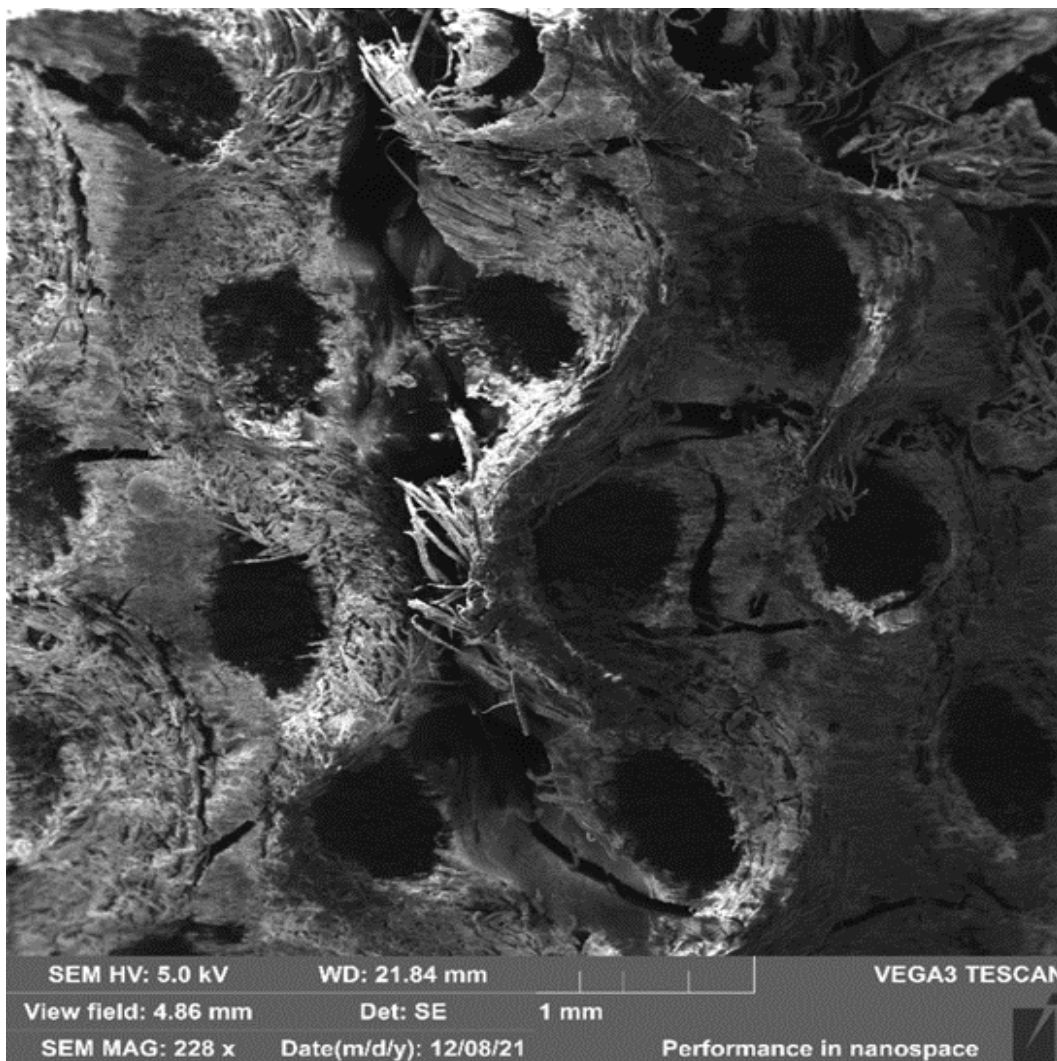
*Rys. 87. Mikrografia SEM - powiększenie 269 x: Widok ogólny struktury włókien 100% konopnych w kompozycie **HFRP** (próbka K6_2_Z) po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne w ośrodku (I)*

Nadto, analiza mikrografii SEM w powiększeniu 1,09 kx wykazała widoczną deformację (spłaszczenie) włókien, wynikające z przyjętej w roszarnictwie technologii pozyskiwania ich metodą mechaniczną przetwarzania słomy konopi włóknistych, jak również zauważalny częściowy brak koherencji matrycy z włóknami konopnymi wzmocnienia w miejscach przeplotu nici osnowy i wątku tkaniny 100% konopnej (rys. 88), co może wpływać na właściwości mechaniczne tych kompozytów.



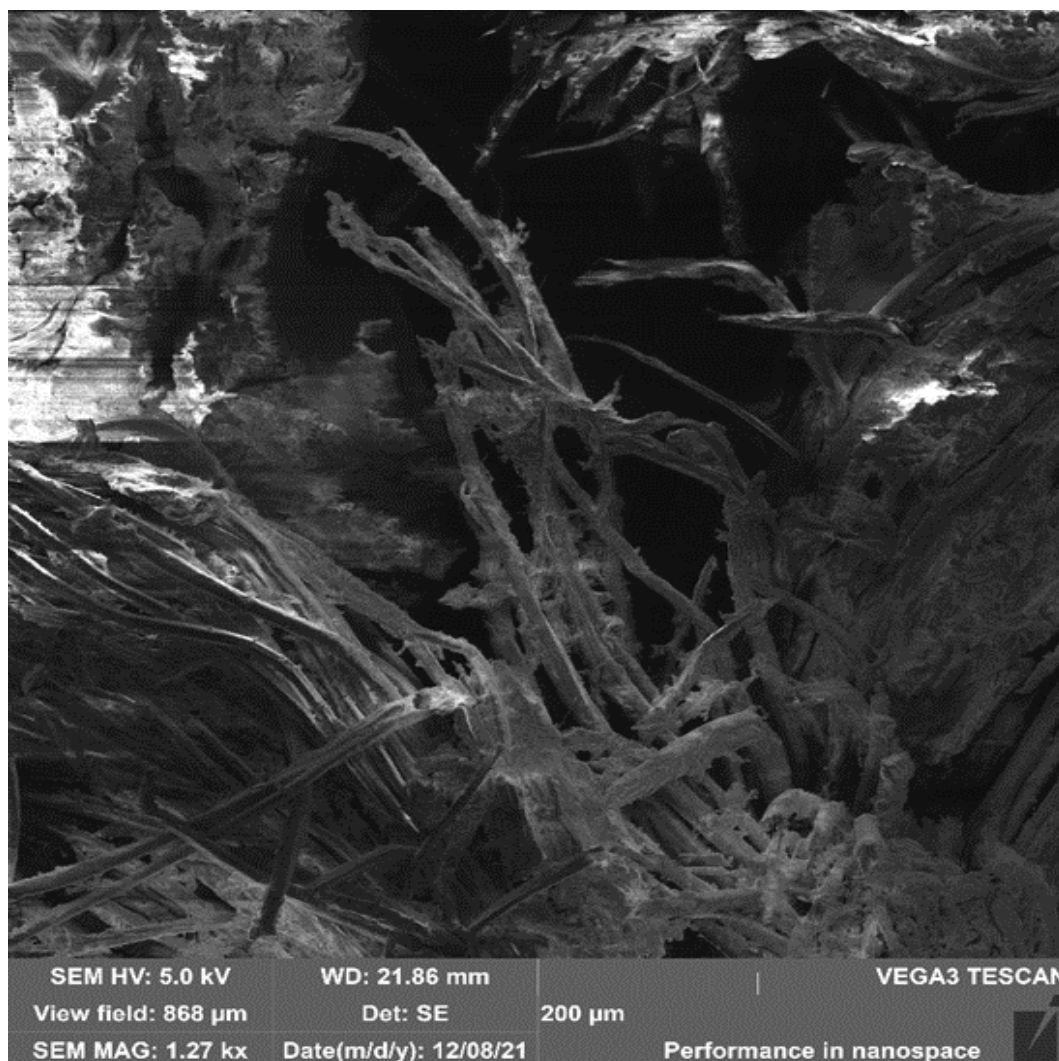
*Rys. 88. Mikrografia SEM - powiększenie 1,09 kx: Widok ogólnej struktury włókien konopnych w kompozycie **HFRP** (próbka K6_2_Z) po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne w ośrodku (1)*

Obrazowanie metodą SEM struktury przełomu modyfikowanych chemicznie w procesie alkalizacji włókien tkaniny 100% konopnej w kompozycie **HFRP** (próbka Km6_2_Z) po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne w ośrodku (1), wykazało rozpulchnienie włókien osnowy i wątku tkaniny 100% konopnej. Przełom zniszczonej powierzchni materiału jest elastyczny i miękki. Zaistnienie licznych inkluzji w postaci pęknięć i szczelin występujących w materiale wzmocnienia, może niekorzystnie wpływać na właściwości mechaniczne kompozytów (rys. 88).



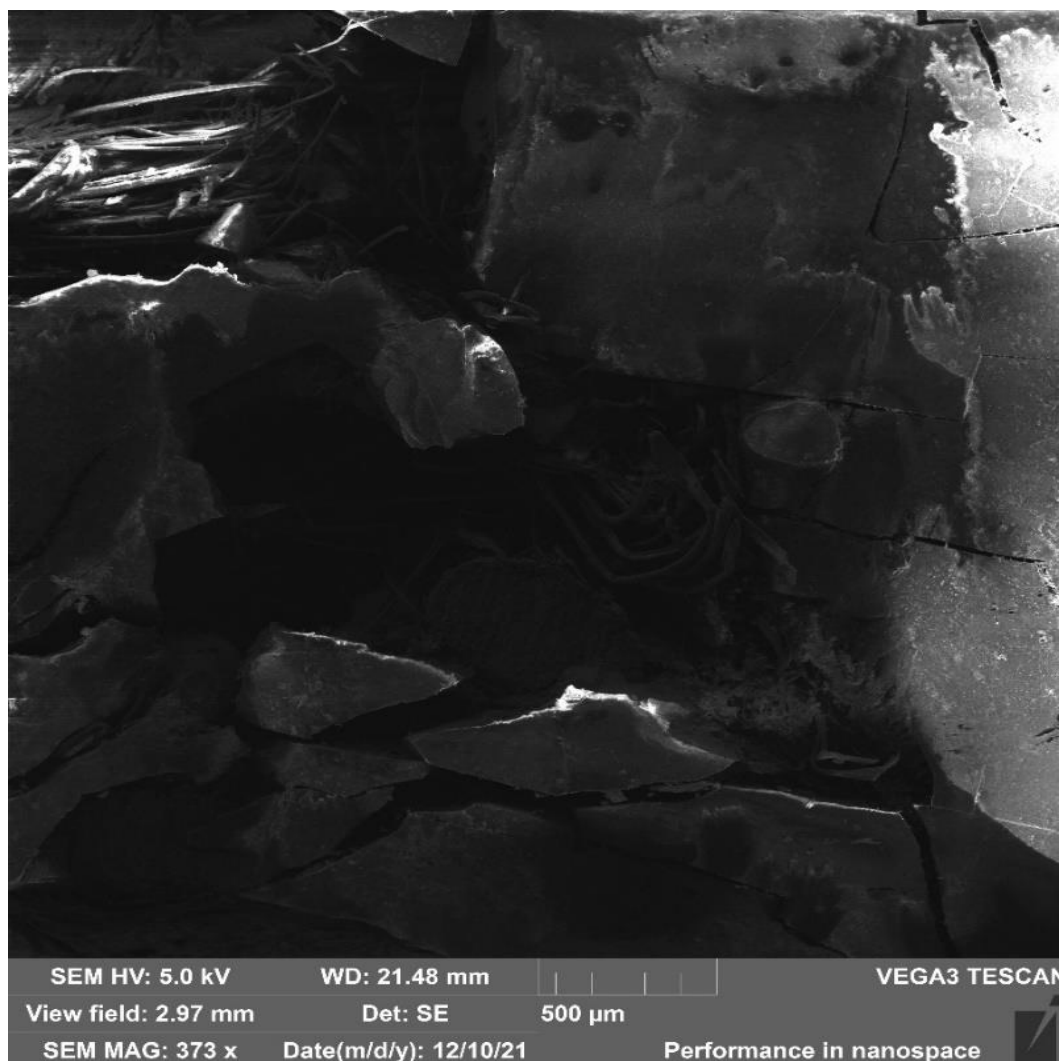
Rys. 89. Mikrografia SEM - powiększenie 228 x: Widok ogólny struktury przelomu włókien tkaniny 100% konopnej w kompozycie **HFRP** (próbka Km6_2 Z) po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne w ośrodku (I)

Nadto w około 5,6-krotnym powiększeniu obrazu przedstawionego na rys. 89 zaobserwowano strukturę wielokierunkowego powierzchniowego splątania porowatych włókien konopnych oraz inkluzje w postaci naturalnych defektów wewnętrznych i pustych przestrzeni występujących pomiędzy poszczególnymi włóknami (rys. 90). Ten losowy układ włókien konopi włóknistych (*Cannabis sativa L.*), zobrazowany strukturą morfologiczną **HFRP** i charakterystyczny dla włókien naturalnych rośliny łykowej, pokazuje wyjątkowo skomplikowany układ konstrukcji naturalnego materiału wzmocnienia w relacji z jednorodnym materiałem matrycy badanego kompozytu.



Rys. 90. Mikrografia SEM - powiększenie 1,27 kx: Widok ogólny struktury włókien wzmocnienia 100% konopnego w kompozycie **HFRP** (próbka Km6_2_Z) po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne w ośrodku (I)

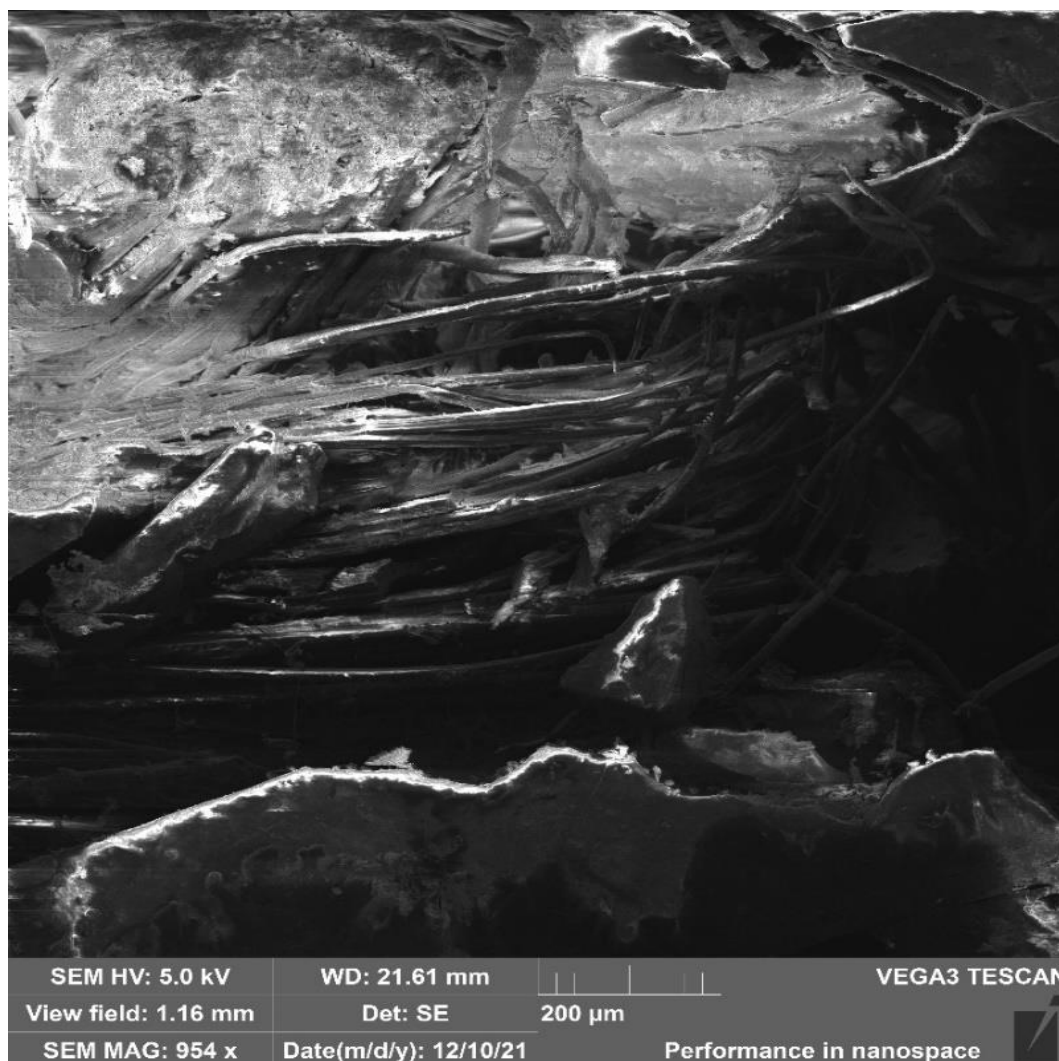
Wstępne badanie optycznym mikroskopem stereoskopowym przełomu próbek Km4, Km5 i K6 po badaniu udarności wg Charpy'go (przykładowo: próbek Km4_3, Km5_4 oraz K6_3 - rys. 55), wykazało odpowiednio: całkowite zniszczenie w postaci przerwania próbki Km4_3 (przełom zupełny), częściowe zniszczenie próbki Km5_4 (przełom niezupełny z zachowaniem 3-ch ostatnich warstw wzmocnienia po stronie przeciwnej przyłożenia siły) oraz trwałe zgięcie i pęknięcie z jednostronnym rozwarstwieniem próbki K6_3, będące wynikiem słabej adhezji warstw wzmocnienia z osnową kompozytu.



*Rys. 91. Mikrografia SEM - powiększenie 373 x: Widok ogólny struktury przelomu włókien tkaniny 100% konopnej w kompozycie **HFRP** (próbka K5_17) po badaniu udarności wg Charpy'ego, po trzymiesięcznym starzeniu w ośrodku (5)*

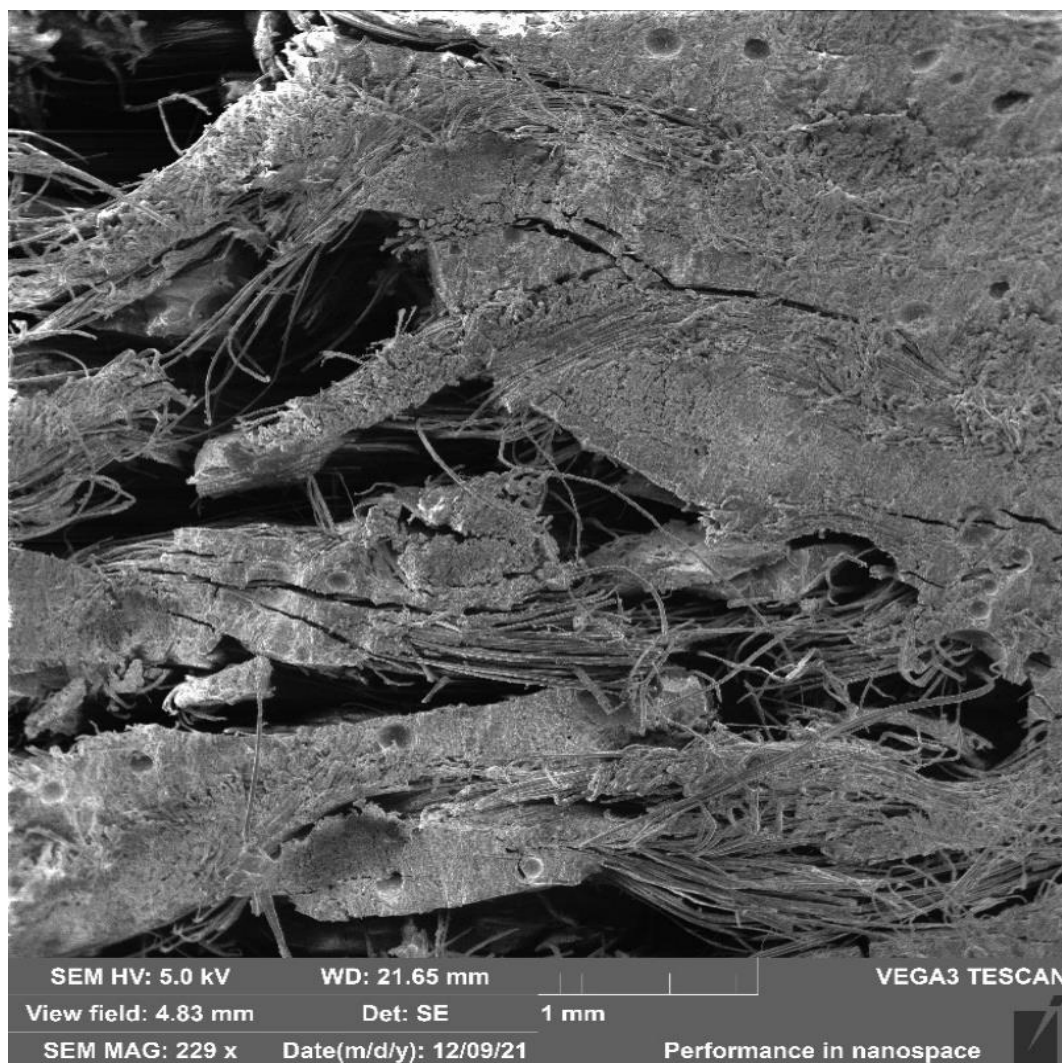
Przeprowadzone obrazowanie metodą skaningowej mikroskopii elektronowej, włókien konopnych przykładowej próbki K5_17 po badaniu udarności wg Charpy'ego, po jej starzeniu w ośrodku (5), także wykazało znaczną koncentrację i nieskoordynowane ułożenie powierzchniowo porowatych włókien konopnych oraz liczne inkluzje w postaci naturalnych defektów wewnętrznych włókien konopnych, mogące niekorzystnie wpływać na właściwości mechaniczne kompozytów (rys. 91).

Nie zaobserwowano problemów z koherencją matryca-wzmocnienie z tkaniny 100% konopnej oraz istotnych zmian morfologicznych włókien konopnych (rys. 92).



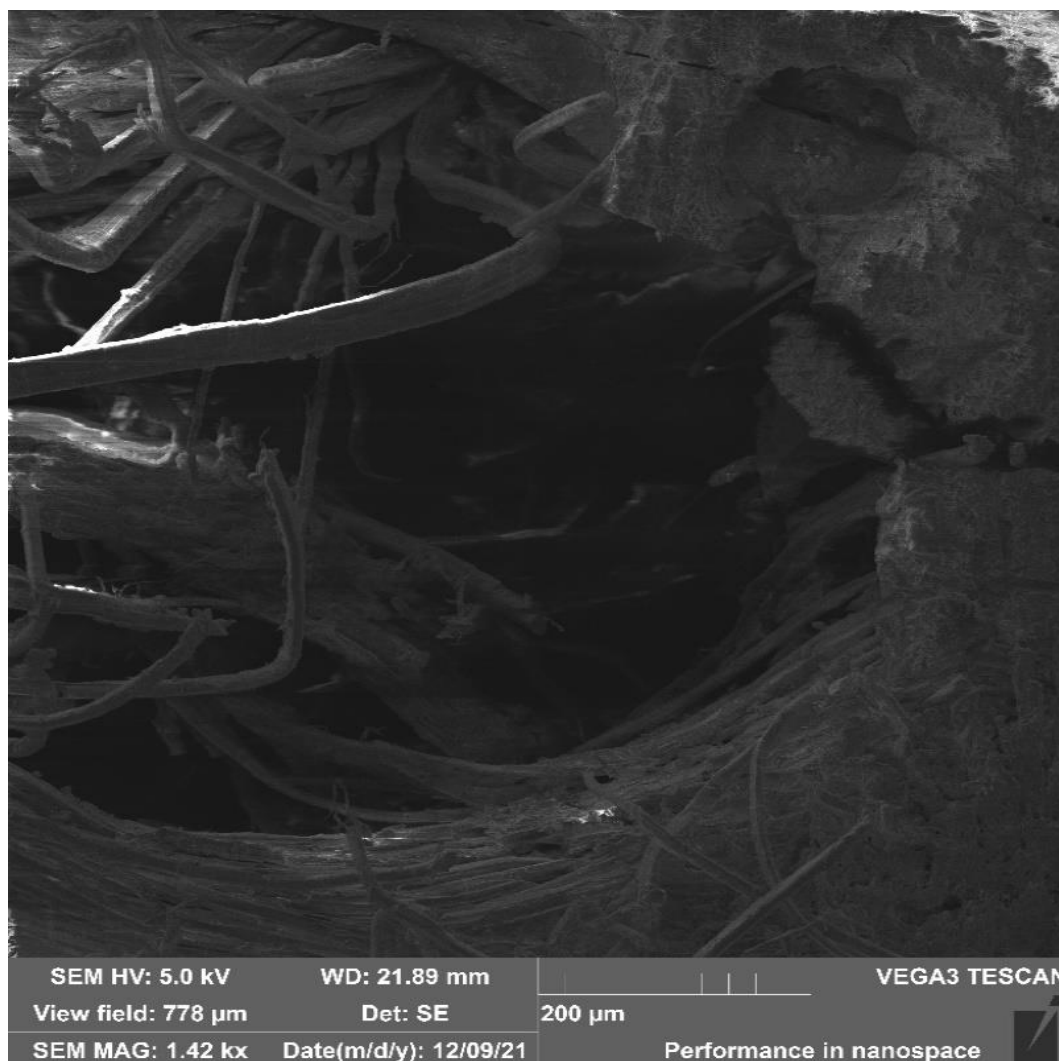
Rys. 92. Mikrografia SEM - powiększenie 954 x: Widok ogólny struktury włókien wzmocnienia 100% konopnego w kompozycie **HFRP** (próbka K5_17) po badaniu udarności wg Charpy'ego, po trzymiesięcznym starzeniu w ośrodku (5)

Kolejne obrazowanie struktury włókien tkaniny 100% konopnej w kompozycie **HFRP** metodą SEM przykładowej próbki K6_3 po badaniu udarności wg Charpy'ego w ośrodku (1), porównano z wcześniej analizowaną próbką K6_3_Z po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne. Analiza mikrografii potwierdziła rozwichrzenie zewnętrznie powierzchniowo porowatych, częściowo zdeformowanych włókien, spowodowanych procesem rosznienia konopi włóknistych, niedostateczną adhezją włókien z materiałem osnowy oraz licznie występujące inkluzje w postaci pęcherzyków powietrza, niedostatecznie rozpuszczonych w materiale matrycy elementarnych cząsteczek zastosowanego środka proadhezyjnego MAH, pustych przestrzeni między włóknami i nierównomiernych rozkładów fazowych interfejsu matryca-wzmocnienie (rys. 93).



*Rys. 93. Mikrografia SEM - powiększenie 229 x: Widok ogólnej struktury przełomu włókien tkaniny 100% konopnej w kompozycie **HFRP** (próbka K6_3) po badaniu udarności wg Charpy'ego w ośrodku (1)*

Ponadto, dokładna analiza mikrografii SEM w powiększeniu 1,42 kx wykazała częściowy brak koherencji matrycy z włóknami konopnymi wzmocnienia w miejscu przepłotu osnowy i wążka tkaniny 100% konopnej (rys. 94), co również może niekorzystnie wpływać na właściwości fizyko-mechaniczne badanych kompozytów **HFRP**.



*Rys. 94. Mikrografia SEM - powiększenie 1,42 kx: Widok ogólny struktury włókien wzmocnienia 100% konopnego w kompozycie **HFRP** (próbka K6_3) po badaniu udarności wg Charpy'ego w ośrodku (I)*

Wszystkie wyżej wykazane inkluzje, zaistniały w sposób naturalny w okresie wegetacji (wzrostu i rozwoju) rośliny włóknistej oraz dodatkowo w sposób przypadkowy, podczas pozyskiwania ze słomy konopi włóknistych włókna łykowego i wytwarzania tkaniny 100% konopnej w przyjętej technologii roszarnictwa, jak również wytwarzania metodą HLU kompozytowych płyt kontrolnych wzmocnionych tą tkaniną, istotnie decydowały o zaistniałym rozrzucie wyników badań i ich częściowym zafałszowaniu.

7.4. Wyznaczenie ogólnego konstrukcyjnego współczynnika korelacji W_K dla HFRP vs. GFRP

Wyznaczenie ogólnego współczynnika korelacji nowej generacji materiału kompozytowego **HFRP**, w odniesieniu do obecnie powszechnie stosowanego bazowego materiału GFRP, polega na porównaniu wyników badań wszystkich serii nowego materiału, określając ich parametry najbardziej zbliżone i odpowiadające parametrom kompozytu GFRP oraz ustalenia wzajemnej proporcji ilości warstw ich wzmocnienia.

W wyniku przeprowadzonych **badania fizycznych** [gęstości (masy właściwej), nasiąkliwości (absorbpcji wody), reakcji na ogień], **badania środowiskowego** w zakresie utylizacji materiałów, **badania mechanicznych** [twardości materiałów i badań wytrzymałości (na rozciąganie, na zginanie, udarność w różnych ośrodkach naturalnych)] oraz **badania fraktograficznych** morfologii, poprzedzonych sprawdzeniem procentowego masowego i objętościowego udziału wzmocnienia i matrycy **HFRP**, przeprowadzono wnikliwą analizę wszystkich uzyskanych wyników badań. Z wielu rozpatrywanych serii materiału **HFRP** w odniesieniu do bazowego materiału GFRP przyjęto do wyboru wariant dwóch serii wg kolejności najlepszych, a zarazem najbardziej zbliżonych do siebie wyników przedstawionych w poszczególnych punktach pracy badawczej:

- 7.4. - K4 i K5 (odpowiednio 9 i 11 warstw niemodyfikowanych HF);
- 8.1.1. - K4 i K5;
- 8.1.2. - K4 i K5;
- 8.1.3. - K5 i K4 (odpowiednio 11 i 9 warstw niemodyfikowanych HF);
- 8.2.1. - K3 i K4 (odpowiednio 7 i 9 warstw niemodyfikowanych HF);
- 8.2.2. a - K5 i K4;
- 8.2.2. b - K5 i K3 (odpowiednio 11 i 7 warstw niemodyfikowanych HF);
- 8.2.2. c - K5 (11 warstw niemodyfikowanych HF);
- 8.2.3. a - K5 i K4;
- 8.2.3. b - K4 i K5;
- 8.2.3. c - K4 i K5;
- 8.2.4. a - K6 i K5 (odpowiednio 13 i 11 warstw niemodyfikowanych HF);
- 8.2.4. b - K4 i K5;
- 8.2.4. c - K4 i K5;

- 8.2.4. d - K4 i K5;
- 8.2.4. e - K5;
- 8.3. - K5 i K4.

Po analizie punktów 7.4 ÷ 8.3 wybrano ostatecznie uśredniony wariant serii K4 i K5 (odpowiednio 9 i 11 warstw niemodyfikowanych HF), wzmocniony 10. warstwami tkaniny 100% konopnej zawierającej niemodyfikowane chemicznie włókna konopne.

Odnosząc 10 warstw wzmocnienia tkaniny 100% konopnej w biokompozycie **HFRP** w odniesieniu do 6 warstw wzmocnienia tkaniny 100% szklanej typu E, wyznaczony ogólny konstrukcyjny współczynnik korelacji dla **HFRP** vs. GFRP wynosi:

$$W_K = 1,66[6]$$

zatem przyjęta w przyszłości do obliczeń konstrukcyjnych wartość tego współczynnika powinna wynosić:

$W_K = 1,7$

Należy zauważyć, że przedstawiony ogólny konstrukcyjny współczynnik korelacji **W_K** odnosi się do nowej generacji materiału **HFRP**, zawierającego wzmocnienie wytworzone w 100% z tkaniny konopnej w porównywalnej gramaturze wzmocnienia w odniesieniu do tradycyjnego kompozytu GFRP wytworzonego z tkanin 100% szklanych typu E.

Spełnienie warunku wymaganego różnicowania grubości oraz duża swoboda doboru komponentów wchodzących w skład struktury nowego materiału konstrukcyjnego, w poszczególnych rejonach poszycia tworzonej konstrukcji, w zależności od jej właściwości fizycznych (twardości, gęstości), właściwości wytrzymałościowych (rozciągania, zginania statycznego, udarności) i odporności na oddziałujące na nią środowisko, stanowi dodatkową zaletę ich zastosowania w wytwarzaniu wielkogabarytowych elementów o ostatecznie zdefiniowanych złożonych kształtach wyrobów.

Wyznaczony ogólny konstrukcyjny współczynnik korelacji **W_K** powinien być jeszcze zweryfikowany w badaniach aplikacyjnych, alternatywnych materiałów konstrukcyjnych dedykowanych do wytwarzania wybranych produktów technicznych sektora okrętowego i skutniczego przemysłu stocznioowego.

8. WNIOSKI KOŃCOWE

8.1. Wnioski poznawcze wynikające z przeprowadzonych badań

Odnotowane w światowej literaturze fachowej, publikacjach naukowych oraz ogólnie dostępnych sprawozdaniach z przeprowadzonych na świecie badań naukowych, dotyczących właściwości fizycznych, mechanicznych i środowiskowych polimerowych kompozytów konstrukcyjnych, należy stwierdzić, że były one zasadniczo związane z badaniami różnych pojedynczych włókien NPF (w tym **HF**) lub ich wiązek oraz wpływem ich modyfikacji chemicznych na jakość adhezji interfejsu matryca / wzmocnienie.

Przedstawiając rezultaty badań własnych, nowej generacji polimerowych biokompozytów konstrukcyjnych, wzmocnionych wielowarstwowo tkaniną w jednej gramaturze, zawierającą 100% włókien konopi włóknistych (*Cannabis sativa L.*), nie można odnieść się w sposób bezpośredni do wyników badań właściwości fizyko-mechanicznych, powszechnie stosowanych kompozytów wzmocnionych wielowarstwowo tkaninami w różnych gramaturach, zawierającymi 100% włókien szkła typu E. Rezultatem przeprowadzonych badań eksperymentalnych wybranych właściwości kompozytu, z ilościowo wielowariantowym wzmocnieniem tkaninami 100% konopnymi (**HFRP**), w odniesieniu do bazowego kompozytu wzmocnionego tkaninami 100% szklanymi typu E (**GFRP**), są:

a) tabela porównawcza właściwości i wyników badań włókien **HF** i **GF**, zebranych w literaturze (*tabela 24 - wyciąg z tabeli 8*);

*Tabela 24. Właściwości fizyko-mechaniczne **HF** i **GF***

Włókna	Gęstość [g/cm ³]	Wydłużenie [%]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Moduł Younga [GPa]	Chłonność wilgoci [%]	Literatura
HF - konopie włókniste	1.4-1.5	1.6	550.0-900.0	70.0	8	[84],[97]
GF - włókno szklane typu E	2.5	2.5-3.0	2000.0-3500.0	70.0	—	[81],[84],[91],[97]

b) rozszerzona tabela porównawcza ogólnych właściwości **HF** i **GF**, zebranych w literaturze (*tabela 25*);

*Tabela 25. Rozszerzona tabela porównawcza ogólnych właściwości **HF** i **GF***

Właściwości	HF konopie włókniste	GF włókno szklane typu E	Literatura
Gęstość [g/cm ³]	niska	wysoka	[81],[83],[84], [91],[97], [140],[143]
Moduł Younga [GPa]	porównywalny	porównywalny	
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	niska	wysoka	
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	porównywalne	porównywalne	
Elastyczność	duża	mała	
Zdolność do pochłaniania uderzenia	duża	mała	
Odporność na otwarte pękanie	duża	mała	
Pęknięcia powierzchniowe	miękkie, elastyczne	twarde, ostre	
Odporność na korozję	tak	tak	
Chłonność wilgoci [%]	tak	nie	
Konieczność modyfikacji chemicznej	nie / tak	nie	
Odporność na bardzo wysoką temperaturę	średnia	wysoka	
Odporność na przewodzenie elektryczne	bardzo duża	bardzo duża	
Odnawialność	tak	nie	
Szkodliwość zdrowotna	mała	duża	
Korzyści środowiskowe:			
1/ biodegradowalność	tak	nie	
2/ recykling energetyczny	tak	nie	
Korzyść ekonomiczna:			
cena surowca/maty/tkaniny	niska	wysoka	

Przedstawiona rozszerzona tabela porównawcza ogólnych właściwości **HF** i **GF** (tabela 25), będąca podsumowaniem najbardziej istotnych właściwości tych włókien oraz tabela porównawcza zebranych wyników badań eksperymentalnych fizyko-mechanicznych serii kompozytów **HFRP**, w odniesieniu do bazowego kompozytu **GFRP** (tabela 26) wskazują, że w świetle uzyskanych wyników badań, zasadnym jest wykorzystanie alternatywnego wzmocnienia wytworzonego z tkaniny 100% konopnej w miejsce powszechnie stosowanego wzmocnienia zawierającego włókna szklane typu E. Należy zwrócić uwagę, że zawarte w tabeli 26 konkluzje wynikające z porównania właściwości fizyko-mechanicznych, właściwości środowiskowych i warunku ekonomicznego badanych materiałów **HFRP** jednoznacznie wskazują na wiele zalet nowego materiału, do których zaliczają się: około 2 x mniejsza gęstość (mniejsza masa przyszłościowo wytwarzanego produktu technicznego), duża: elastyczność powierzchni i struktury wewnętrznej kompozytu, zdolność do pochłaniania uderzenia, odporność na otwarte pękanie. Istotnym jest również aspekt ekonomiczny: brak koniecznego wymogu modyfikacji chemicznej włókien konopnych przed lub podczas procesu tkania tkaniny o wymaganej określonej gramaturze, niskie ceny surowca oraz wytwarzania mat i tkanin. Zasadniczym i niewspółmiernie istotnym jest aspekt ochrony środowiska naturalnego w ujęciu możliwości przeprowadzenia quasi 100% utylizacji metodą recyklingu energetycznego;

c) tabela porównawcza zebranych wyników badań eksperymentalnych serii kompozytów **HFRP** w odniesieniu do bazowego kompozytu GFRP (tabela 26);

*Tabela 26. Właściwości fizyko-mechaniczne **HFRP** i GFRP*

Polimerowy kompozyt konstrukcyjny	HFRP (włókna niemodyfikowane)	HFRP (włókna modyfikowane chemicznie)	GFRP	Możliwość przemysłowego zastosowania
	1*	2*	3*	
Gęstość [g/cm ³]	1.2 ÷ 1.3	1.1 ÷ 1.2	2.5	produkty techniczne będą lżejsze
Nasiąkliwość [%]	3.0 ÷ 4.3	3.3 ÷ 7.4	0.1	nie wyklucza wykorzystania w przemyśle stoczniowym
Pozostałość po spaleniu [%]	2.0	2.0	57.2	spełnia wymogi utylizacji metodą recyklingu energetycznego
Twardość [°ShD]	84	83	87	nie wyklucza możliwości wykorzystania w przemyśle stoczniowym
Wydłużenie przy rozciąganiu [%]	3.8 ÷ 4.4	11.8 ÷ 12.5	2.4	z wyjątkiem 2* możliwość wykorzystania w przemyśle
Wydłużenie przy zginaniu [%]	2.2 ÷ 7.4	3.7 ÷ 11.5	5.5	nie wyklucza wykorzystania w przemyśle stoczniowym
Maksymalne siły rozciągania [N]	9209	6351	9541	nie wyklucza wykorzystania w przemyśle stoczniowym
Maksymalne siły zginania [N]	135 ÷ 2228	173 ÷ 3300	525	umożliwia wykorzystanie w przemyśle stoczniowym
Maksymalne naprężenia przy rozciąganiu [MPa]	81 ÷ 86	31 ÷ 34	366	nie wyklucza wykorzystania w przemyśle stoczniowym
Maksymalne naprężenia przy zginaniu [MPa]	9 ÷ 41	3 ÷ 16	220	nie wyklucza wykorzystania w przemyśle stoczniowym
Udarność wg Charpy'ego w ośrodku (1) [J/cm ²]	15.1 ÷ 26.8	16.8 ÷ 40.0	31.8	umożliwia wykorzystanie w przemyśle stoczniowym
Udarność wg Charpy'ego w ośrodku (2) [J/cm ²]	16.1 ÷ 30.9	19.7 ÷ 47.8	22.7	umożliwia wykorzystanie w przemyśle stoczniowym
Udarność wg Charpy'ego w ośrodku (3) [J/cm ²]	19.5 ÷ 33.4	22.6 ÷ 49.3	23.4	umożliwia wykorzystanie w przemyśle stoczniowym
Udarność wg Charpy'ego w ośrodku (4) [J/cm ²]	15.2 ÷ 35.4	22.2 ÷ 53.4	23.8	umożliwia wykorzystanie w przemyśle stoczniowym
Udarność wg Charpy'ego w ośrodku (5) [J/cm ²]	14.7 ÷ 30.5	16.3 ÷ 48.4	24.3	umożliwia wykorzystanie w przemyśle stoczniowym

Wskazane wady tego materiału w postaci: niskiej wytrzymałości na rozciąganie oraz nasiąkliwość materiału, nie dyskwalifikują tego materiału do przemysłowego zastosowania w wytwarzaniu biodegradowalnych kompozytów wzmocnionych włóknami konopi włóknistych.

Poza spełnieniem wstępnych wymogów technicznych przez materiał nowej generacji **HFRP**, spełnia on również warunek *sine qua non* restrykcyjnych wymogów ochrony środowiska naturalnego.

Ponadto, również zwraca się uwagę, że przedstawiony konstrukcyjny współczynnik korelacji W_K , odnoszący się do wzmocnienia wytworzonego wyłącznie z tkanin 100% konopnych, w wypadku zastosowania wzmocnienia hybrydowego („x” % tkanin 100% konopnych i „100-x”% tkanin syntetycznych z włókien szklanych typu E bądź tkanin z włókien węglowych), powinien być zweryfikowany w badaniach aplikacyjnych materiałów konstrukcyjnych, dedykowanych do wytwarzania wybranych produktów technicznych przemysłu stoczniowego (sektora okrętowego i skutniczego). Również w przyszłości, we współpracy z polskim towarzystwem klasyfikacyjnym PRS, powinien być zweryfikowany i dostosowany do istniejących wymagań obowiązujących tam, gdzie znajdują one zastosowanie.

8.2. Wnioski dotyczące tezy naukowej pracy

Postawiona w Rozprawie doktorskiej **teza naukowa**, że istnieje możliwość uzyskania polimerowego kompozytu wzmocnianego włóknami naturalnymi, który będzie stanowił materiał konstrukcyjny przeznaczony do budowy wybranych jednostek pływających, spełniając odpowiednie wymagania wytrzymałościowe, eksploatacyjne i ekonomiczne, a zwłaszcza ekologiczne, poprzez możliwość jego recyklingu, w toku przeprowadzonych badań tego materiału **została zweryfikowana pozytywnie**.

Na podstawie realizacji postawionych zadań badawczych i uzyskanych wyników badań można uznać, że przedstawione w pracy problemy zostały rozwiązane, a wyznaczone cele tej pracy zostały osiągnięte.

Cel 1. Otrzymano nowy proekologiczny materiał konstrukcyjny, wzmocniony włóknami naturalnymi pochodzenia roślinnego z przeznaczeniem do budowy kadłubów jachtów, łodzi motorowych i innych jednostek pływających, zdolnego zastąpić powszechnie stosowany nieekologiczny kompozyt polimerowy wzmocniony włóknami szklanymi - **cel został stał osiągnięty**.

Cel 2. Zbadano zasadność i celowość zastąpienia powszechnie stosowanych polimerowych kompozytów konstrukcyjnych wzmocnionych włóknami szklanymi, nowym materiałem kompozytowym wzmocnionym włóknami naturalnymi roślinnymi konopi włóknistych, w budowie lekkich jednostek pływających, w oparciu o analizę porównawczą właściwości fizycznych, mechanicznych i środowiskowych (gęstości, nasiąkliwości, palności, twardości, wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, udarności oraz zdolności do kompleksowej proekologicznej utylizacji względnie proekologicznego recyklingu) tych materiałów konstrukcyjnych, w świetle obowiązujących rygorystycznych przepisów dotyczących konieczności przeciwdziałania degradacji i ochrony środowiska - **cel został osiągnięty.**

Cel 3. Określono wpływ odpowiednich metod chemicznej modyfikacji włókien naturalnych roślinnych konopi włóknistych oraz wpływ zastosowania kompatybilizatora na poziom intensywności adhezji występującej pomiędzy matrycą a wzmocnieniem w postaci tych włókien roślinnych, w ujęciu ogólnego przeglądu dostępnej literatury fachowej, publikacji i sprawozdań z przeprowadzanych kierunkowych badań naukowych - **cel został osiągnięty.**

Cel 4. Wyznaczono ogólny konstrukcyjny współczynnik korelacji dla **HFRP** w odniesieniu do **GFRP**, przy spełnieniu warunku porównywalnej gramatury poszycia kadłuba kompozytowej jednostki pływającej - **cel został osiągnięty.**

Cel 5. Na podstawie wykonanego testu palności próbki kompozytu wzmocnionego włóknami naturalnymi roślinnymi konopi włóknistych, sprawdzono możliwość *quasi* całkowitej utylizacji nowej generacji materiału **HFRP** metodą recyklingu energetycznego - **cel został osiągnięty.**

8.3. Wnioski uylitarne

W świetle obowiązujących rygorystycznych przepisów dotyczących konieczności przeciwdziałania degradacji i ochrony środowiska oraz znacznego ograniczenia ilości odpadów nie podlegających biodegradacji tworzyw sztucznych, będzie celowe i zasadne zastąpienie powszechnie stosowanego nie ekologicznego kompozytu polimerowego wzmocnionego włóknami szklanymi, materiałem kompozytowym nowej generacji, wzmocnionym włóknami naturalnymi roślinnymi, w szczególności włóknami łykowymi

konopi włóknistych (*Cannabis sativa L.*). Wprowadzenie do przemysłu stocznioowego rekomendowanego nowego materiału z udziałem tych włókien jako wzmocnienia polimerowego biokompozytu konstrukcyjnego, jest uwarunkowane koniecznością spełnienia przez niego wiele różnych kryteriów, do których zalicza się: małą masę (gęstość), zdolność do pochłaniania energii przy uderzeniach (określaną w tzw. crash testach), niską cenę, łatwą dostępność, odporność na bezustannie zmienne warunki środowiskowe oraz zachowanie pełnej zdolności utylizacji kompozytowych odpadów poprodukcyjnych i produktów technicznych. Problematyka utylizacji i / lub recyklingu powszechnie stosowanych w budowie kompozytowych statków wodnych (jachtów żaglowych, łodzi motorowych, pontonów i innych), polimerowych kompozytów wzmocnionych włóknami szklanymi, nabrała istotnego znaczenia po wprowadzeniu w życie Dyrektywy 2000/53/WE, w powiązaniu z obowiązującą w naszym kraju od 5 września 2018 roku Nowelizacją Ustawy o odpadach oraz niektórych innych ustaw z 20 lipca 2018 roku (Dziennik Ustaw 2018 poz. 1592), wymuszających konieczność bezwzględnego ograniczenia odpadów z tworzyw sztucznych występujących przy produkcji oraz po zakończeniu cyklu życia tych wyrobów technicznych. Należy uznać, że na podstawie przeprowadzonych badań podstawowych zrealizowano cele praktyczne pracy.

Podjęte w pracy badania, wyszły naprzeciw oczekiwaniom dotyczącym opracowania proekologicznego, w pełni podlegającego utylizacji i / lub recyklingowi, taniego oraz spełniającego wymagania wytrzymałościowe nowego materiału konstrukcyjnego dla sektora okrętowego i szkutnictwa.

Zastosowanie nowej generacji struktur kompozytowych **HFRP** w przemyśle stoczniowym, przeznaczonych do budowy poszyc kadłubów tj. burt i pokładów, nadbudówek oraz innych wyrobów integralnie związanych z ich elementami konstrukcji, wybranych jednostek pływających, wydaje się właściwą alternatywą do obecnie wytwarzanych kompozytowych statków wodnych i wpisuje się w program realizacji zalecanych oraz wymaganych przez UE działań proekologicznych.

9. KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ

Istotnym w ujęciu proekologicznym, przy spełnieniu wymaganych parametrów wytrzymałościowych i jakościowych obecnie wytwarzanych elementów konstrukcyjnych w nowoczesnej technologii kompozytów polimerowych jest możliwość zastąpienia wzmocnienia w postaci włókien syntetycznych (mineralnych) tych kompozytów alternatywnym surowcem jakim są włókna naturalne roślinne. Większość przebadanych włókien roślin włóknodajnych pod kątem możliwości zastosowania ich w tworzywach sztucznych wykazała zasadność ich implementacji w tego rodzaju materiałach. Włókna naturalne, w szczególności włókna łykowe konopi włóknistych (*Cannabis sativa L.*), cechujące się znacznie mniejszą gęstością, a więc również masą, zdecydowanie mniejszymi kosztami ich produkcji i zastosowania w wytwarzaniu kompozytów polimerowych w odniesieniu do włókien syntetycznych (mineralnych, np.: szklanych), przede wszystkim są odnawialne i przyjazne dla środowiska. Ogólny przegląd wielkości upraw w Polsce, Europie i na świecie oraz możliwości wielorakiego zastosowania tej rośliny w regionalnych i światowych rodzajowych sektorach gospodarki, jak również określenie podażowo-popytowej wielkości rynku konopi włóknistych w świecie, wskazuje na konieczność intensyfikacji kontynuowania dalszych wielostronnych badań nad ich wykorzystaniem w zaawansowanej technologii produkcji biokompozytów polimerowych, znajdujących zastosowanie w produkcji konstrukcji wielkogabarytowych (np.: produkcji jednostek pływających lub innych wyrobów integralnie związanych z ich elementami konstrukcji).

Jak wcześniej stwierdzono, wielokierunkowo przeprowadzona praca badawcza miała charakter badań podstawowych, zatem uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do przeprowadzenia kolejno: badań aplikacyjnych, a następnie prac rozwojowych w sektorze okrętowym i skutniczym przemysłu stocznioowego.

Proponuje się wprowadzenie do literatury fachowej nazwę **HFRP** (ang. *Hemp Fibre Reinforced Polymer*) lub **HRP** (ang. *Hemp fibre Reinforced Plastics*) oraz **HFK** (niem. *Hanffaserverstärkter Kunststoff*), określającą nową generację materiału konstrukcyjnego wzmocnionego włóknami łykowymi konopi włóknistych, mogącego znaleźć szerokie zastosowanie w okrętownictwie i skutnictwie przy wytwarzaniu wybranych jednostek pływających (burt i pokładów, nadbudówek oraz elementów wzmocnień konstrukcyjnych).

Przyjmuje się, że w wyniku pozytywnie przeprowadzonych badaniach podstawowych, jako ich kontynuacja, w najbliższym czasie będą rozpoczęte badania aplikacyjne w celu:

1. wytworzenia „zielonych”, w pełni biodegradowalnych, polimerowych biokompozytów konstrukcyjnych, dedykowanych do zastosowania w szkodnictwie przy wytwarzaniu rekreacyjnych jednostek pływających (jachtów i łodzi motorowych o długości mniejszej niż 9 m oraz pontonów i domków „na wodzie” mniejszej niż 12 m), w których wzmocnienie zostanie wykonane z materiałów tekstylnych o zmiennej gramaturze w zakresie $310 \div 942$ [g/m²] oraz zastosowanych wielokierunkowych układach ułożenia (0, 90, +/- 45°) włókien łykowych konopi włóknistych;
2. wytworzenia hybrydowych około „80/20” polimerowych *quasi* biokompozytów konstrukcyjnych wzmocnianych w przeważającym udziale włóknami łykowymi konopi włóknistych i w nieznacznym udziale włókien szklanych typu E bądź włókien węglowych typu C (skompilowanych w postaci tkanin i mat o zmiennej gramaturze oraz zastosowaniu wielokierunkowych układów ułożenia włókien (0, 90, +/- 45°)), dedykowanych do zastosowania w szkodnictwie przy wytwarzaniu wybranych jednostek pływających o długości od 12 m do mniejszej niż 24 m;
3. wytworzenia hybrydowych około „70/30” polimerowych *quasi* biokompozytów konstrukcyjnych wzmocnianych w przeważającym udziale włóknami łykowymi konopi włóknistych i w resztkowym udziale włókien szklanych typu E (skompilowanych w postaci tkanin i mat, o zmiennej gramaturze oraz zastosowaniu wielokierunkowych układów ułożenia włókien (0, 90, +/- 45°)), dedykowanych do zastosowania w okrętownictwie przy wytwarzaniu pokładów, nadbudówek i elementów wzmocnień konstrukcyjnych wybranych jednostek pływających.

W badaniach aplikacyjnych zostanie przeprowadzone modelowanie (przechwytywanie orientacji włókien, kontrola modelu, analiza uszkodzeń i parametryzacja) oraz badanie warstwowych struktur kompozytowych wielu wariantów **HFRP**, dedykowanych dla różnych obszarów poszycia kadłuba (dna, burt, pokładu, nadbudowy, grodzi, zbiorników oraz usztywnień dennyh i ram wręgowych) wybranych jednostek pływających. Będzie to możliwe do zrealizowania w stosunkowo krótkim okresie, wykonując symulacje badań

materiałów kompozytowych metodą FEM/MES, przy wykorzystaniu służących do tego celu specjalistycznych narzędzi projektowych: ACP (ANSYS Composite Pre/Post) pracującego w środowisku Workbench/Mechanical oraz jednej z najnowszych wersji oprogramowania NX FIBERSIM (Analysis Interface, NX LM – LAMINAT MODELING, NX MS – MOTION SIMULATION).

Istotnym zatem, jest jak najszybsze podjęcie działań zmierzających do przeprowadzenia badań aplikacyjnych, związanych z wytworzeniem nowej generacji polimerowych kompozytów konstrukcyjnych, bazujących na dostępnym w naszym kraju roślinnym surowcu naturalnym w postaci konopi włóknistych (*Cannabis sativa L.*).

SPIS RYSUNKÓW

- Rys. 1. Jednostki pływające wykonane z kompozytu polimerowego wzmocnianego GF lub CF
- Rys. 2. Najwięksi eksporterzy jachtów w Unii Europejskiej w 2018 r. (udział w %) CN 890399; źródło: obliczenia własne PIE na podstawie danych EUROSTAT)
- Rys. 3. Liczba rekreacyjnych jednostek pływających GFRP na świecie w roku 2020 (mln sztuk)
- Rys. 4. Liczba rekreacyjnych jednostek pływających GFRP w poszczególnych krajach Unii Europejskiej wg stanu na rok 2020
- Rys. 5. Składowiska / kotwicowiska jednostek pływających wykonanych z GFRP, wycofanych z eksploatacji i przeznaczonych do „złomowania” (Ameryka Płn.)
- Rys. 6. „Plażowanie” i recykling statków handlowych wykonanych ze stali (głównie: Bangladesz, Pakistan)
- Rys. 7. Wyspa Mauritius w archipelagu Maskarenów – składowisko odpadów kompozytowych zawierających GF
- Rys. 8. Pożar / spalenie jachtu żaglowego i jachtu motorowego
- Rys. 9. Schemat wariantowych metod utylizacji i recyklingu wybranych jednostek pływających GFRP oraz elementów nadbudowy GFRP jednostek wykonanych z metalu (stali, aluminium)
- Rys. 10. Koszt utylizacji 1 mb kadłuba statku wodnego GFRP x LOH
- Rys. 11. Alternatywne pozostałości po spaleniu kompozytów ze wzmocnieniem z GF i NPF
- Rys. 12. Schemat podziału włókien naturalnych
- Rys. 13. Powszechnie występujące w różnych regionach świata przykładowo przedstawione rośliny włóknodajne
- Rys. 14. Produkcja naturalnych włókien roślinnych (NPF) na świecie w roku 2019 [tys. ton]
- Rys. 15. Porównawcze przekroje poprzeczne łądygi lnu i łądygi konopi
- Rys. 16. Udział konopi włóknistych na rynku światowym wg aplikacji procentowej (%)
- Rys. 17. Główne uprawy konopi włóknistych na świecie w latach 2016-2020 w tysiącach hektarów

- Rys. 18. Areał upraw konopi włóknistych w Europie w latach 2016-2020
- Rys. 19. Areał upraw konopi włóknistych w krajach europejskich w latach 2016-2020
- Rys. 20. Areał upraw konopi włóknistych w Polsce w latach 2012-2020
- Rys. 21. Wielkość rynku słomy konopi włóknistych w Polsce w latach 2012-2020
- Rys. 22. Od uprawy konopi włóknistych do wytworzenia z nich tkaniny przemysłowej
- Rys. 23. Schemat blokowy realizowanych zadań i badań
- Rys. 24. Środek proadhezyjny w postaci bezwodnika maleinowego do syntezy (MAH) Sigma-Aldrich ® - opakowanie
- Rys. 25. Rolka techniczna tkaniny 100% konopnej wraz z Certyfikatem Pochodzenia (Rumunia)
- Rys. 26. Suszenie formatek przed procesem alkalizacji
- Rys. 27. Suszenie formatek po procesie alkalizacji
- Rys. 28. Przykładowe płyty kontrolne
- Rys. 29. Przykładowe płyty kontrolne z wyciętymi próbkami do badań
- Rys. 30. Przykładowe serie próbek do badań pozyskane z płyt kontrolnych
- Rys. 31. Przykładowa seria K3 próbek do badań pozyskana z płyty kontrolnej
- Rys. 32. Serie po 20 próbek do badań udarności materiałów kompozytowych metodą wg Charpy'ego przeznaczonych do trzymiesięcznego starzenia kompozytów w ośrodkach (2), (3), (4), (5) – widok z góry
- Rys. 33. Waga elektroniczna Typ XA 340 (Z.M.P. RADWAG) doposażona w indywidualny niezależny układ ramowy (na rys. po lewej stronie np.: badana próbka K5_5)
- Rys. 34. Suszarka laboratoryjna z konwekcją naturalną wraz ze szklanym eksykatorem
- Rys. 35. Stanowisko do badań nasiąkliwości (absorbcji wody)
- Rys. 36. Szklana misa grzewcza (Bath Water Transparent, Model 06-DK 98-IV, 9,2 l; ChemLand / Polska)
- Rys. 37. Schemat ogólny kalorymetru stożkowego

- Rys. 38. Próba palności kompozytu GFRP: początek i koniec próby
- Rys. 39. Próba palności kompozytu **HFRP**: początek i koniec próby
- Rys. 40. Pozostałość wzmocnienia po zakończonej próbie palności kompozytów: GFRP (tkanina szklana typu E) oraz **HFRP** (popiół tkaniny 100% konopnej)
- Rys. 41. Twardościomierz cyfrowy Shore'a - Typu D
- Rys. 42. Maszyna wytrzymałościowa SHIMADZU typu AG-X plus – badanie wytrzymałości materiałów na rozciąganie
- Rys. 43. Maszyna wytrzymałościowa INSTRON typ 8501– badanie wytrzymałości materiałów na rozciąganie
- Rys. 44. Przykładowe wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie serii próbek K4_1÷K4_5 kompozytu **HFRP**
- Rys. 45. Maszyna wytrzymałościowa SHIMADZU typu AG-X plus – badanie wytrzymałości materiałów na zginanie statyczne
- Rys. 46. Przykładowe wyniki badania wytrzymałości na zginanie statyczne serii próbek K5_1÷K5_5 kompozytu **HFRP**
- Rys. 47. Serie po 20 próbek do badań udarności materiałów kompozytowych metodą wg Charpy'ego przeznaczonych do trzymiesięcznego starzenia kompozytów w ośrodkach (2), (3), (4), (5) – widok z boku
- Rys. 48. Serie po 25 próbek do badań udarności materiałów kompozytowych metodą wg Charpy'ego przeznaczonych do trzymiesięcznego starzenia kompozytów w ośrodkach (2), (3), (4), (5) – widok pojemników z próbkami zanurzonymi w wodach
- Rys. 49. Młot wahadłowy firmy Zwick/Roell o maksymalnej energii uderzenia do 5 [J], do badania udarności materiałów metodą wg Charpy'ego
- Rys. 50. Młot wahadłowy firmy VEB Werkstoffpruefmaschinen Leipzig – Betrieb des VEB „Fritz Heckert” o maksymalnej energii uderzenia do 50 [J], do badania udarności materiałów metodą wg Charpy'ego
- Rys. 51. Młot wahadłowy firmy VEB Werkstoffpruefmaschinen Leipzig o maksymalnej energii uderzenia do 300 [J], do badania udarności materiałów metodą wg Charpy'ego
- Rys. 52. Przykładowo w skali makro: próbka S1_1 oraz K6_2 i Km6_2 po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne
- Rys. 53. Przykładowo w skali makro: próbka K5_5 oraz K6_4 i Km5_3 po badaniu udarności metodą wg Charpy'ego

- Rys. 54. Przykładowo w skali mikro: próbka S1_3 oraz K6_3 i Km6_5 po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne
- Rys. 55. Przykładowo w skali mikro: próbka Km4_3 oraz Km5_4 i K6_3 po badaniu udarności metodą wg Charpy'ego
- Rys. 56. Stanowisko TESCAN VEGA3 (SEM)
- Rys. 57. Przykładowo w skali mikronowej: próbka K6_2 Z, Km6_2 (13_2) Z (powiększenie 936 x), Km6_2 (13_2) Z (powiększenie 381 x) po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne
- Rys. 58. Przykładowo w skali mikronowej: próbka S1_1 U_1, K5_17 U_5, K6_3 U_1 po badaniu udarności metodą wg Charpy'ego
- Rys. 59. Gęstości: kompozytu GFRP (S1) oraz kompozytów **HFRP** (K1÷K6 i Km1÷Km6)
- Rys. 60. Średni przyrost masy badanych próbek S1 oraz K1÷K6 i Km1÷Km6
- Rys. 61. Średni przyrost nasiąkliwości badanych próbek S1 oraz K1÷K6 i Km1÷Km6
- Rys. 62. Wykres 1 - intensywności wydzielania ciepła podczas badań próbki wzmocnionej tkaniną 100% szklaną
- Rys. 63. Wykres 2 - intensywności wydzielania ciepła podczas badań próbki wzmocnionej tkaniną 100% konopną
- Rys. 64. Wykres porównujący średnie intensywności wydzielania ciepła (*AVHR*) przez badane materiały (Próbka 1 – wzmocniona tkaniną 100% szklaną; Próbka 2 – wzmocniona tkaniną 100% konopną)
- Rys. 65. Wykres 3 - stężenia CO, CO₂ i O₂ podczas badań próbki wzmocnionej tkaniną 100% szklaną
- Rys. 66. Wykres 4 - stężenia CO, CO₂ i O₂ podczas badań próbki wzmocnionej tkaniną 100% konopną
- Rys. 67. Wykres porównujący emisje CO przez badane materiały (Próbka 1 – wzmocniona tkaniną 100% szklaną; Próbka 2 – wzmocniona tkaniną 100% konopną)
- Rys. 68. Wykres porównujący emisje CO₂ przez badane materiały (Próbka 1 – wzmocniona tkaniną 100% szklaną; Próbka 2 – wzmocniona tkaniną 100% konopną)
- Rys. 69. Wykres 5 - osłabienia światła powodowane przez wydzielanie dymu podczas badań próbki wzmocnionej tkaniną 100% szklaną
- Rys. 70. Wykres 6 - osłabienia światła powodowane przez wydzielanie dymu podczas badań próbki wzmocnionej tkaniną 100% konopną

- Rys. 71. Wykres porównujący osłabienia światła powodowanego przez wydzielanie dymu przez badane materiały (Próbka 1 – wzmocniona tkaniną 100% szklaną; Próbka 2 – wzmocniona tkaniną 100% konopną)
- Rys. 72. Wykres twardości wg Shore’a próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP**
- Rys. 73. Wykres wytrzymałości na rozciąganie próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** – średnie maksymalnych sił rozciągania kompozytów
- Rys. 74. Wykres wytrzymałości na rozciąganie próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** – średnie wydłużeń kompozytów
- Rys. 75. Wykres wytrzymałości na rozciąganie próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** – średnie maksymalnych naprężeń kompozytów
- Rys. 76. Wykres wytrzymałości na zginanie statyczne próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** – średnie maksymalnych sił zginania statycznego kompozytów
- Rys. 77. Wykres wytrzymałości na zginanie statyczne próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** – średnie wydłużeń kompozytów
- Rys. 78. Wykres wytrzymałości na zginanie statyczne próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** – średnie maksymalnych naprężeń kompozytów
- Rys. 79. Wykres udarności wg Charpy’ego próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** – średnie udarności kompozytów w ośrodku (1) (powietrze)
- Rys. 80. Wykres udarności wg Charpy’ego próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** – średnie udarności kompozytów po starzeniu w ośrodku (2) (woda demineralizowana)
- Rys. 81. Wykres udarności wg Charpy’ego próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** – średnie udarności kompozytów po starzeniu w ośrodku (3) (woda słodka - jezioro Miedwie)

- Rys. 82. Wykres udarności wg Charpy'ego próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** – średnie udarności kompozytów po starzeniu w ośrodku (4) (woda słonawa - zasolenie 7,8% - morze Bałtyk)
- Rys. 83. Wykres udarności wg Charpy'ego próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** – średnie udarności kompozytów po starzeniu w ośrodku (5) (woda słona - zasolenie 38% - morze Adriatyk)
- Rys. 84. Wykres porównujący udarności wg Charpy'ego próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP** – średnie udarności kompozytów po starzeniu w ośrodkach: (1), (2), (3), (4), (5)
- Rys. 85. Mikrografia SEM - powiększenie 263 x: Widok ogólny struktury włókien szklanych typu E w bazowym kompozycie GFRP (próbka S1_1) po badaniu udarności wg Charpy'ego w ośrodku (1)
- Rys. 86. Mikrografia SEM - powiększenie 858 x: Widoczne charakterystyczne wzdlużne zniszczenia włókien bazowego kompozytu GFRP (próbka S1_1) po badaniu udarności wg Charpy'ego w ośrodku (1)
- Rys. 87. Mikrografia SEM - powiększenie 269 x: Widok ogólny struktury włókien 100% konopnych w kompozycie **HFRP** (próbka K6_2_Z) po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne w ośrodku (1)
- Rys. 88. Mikrografia SEM - powiększenie 1,09 kx: Widok ogólny struktury włókien konopnych w kompozycie **HFRP** (próbka K6_2_Z) po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne w ośrodku (1)
- Rys. 89. Mikrografia SEM - powiększenie 228 x: Widok ogólny struktury przełomu włókien tkaniny 100% konopnej w kompozycie **HFRP** (próbka Km6_2_Z) po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne w ośrodku (1)
- Rys. 90. Mikrografia SEM - powiększenie 1,27 kx: Widok ogólny struktury włókien wzmocnienia 100% konopnego w kompozycie **HFRP** (próbka Km6_2_Z) po badaniu wytrzymałości na zginanie statyczne w ośrodku (1)
- Rys. 91. Mikrografia SEM - powiększenie 373 x: Widok ogólny struktury przełomu włókien tkaniny 100% konopnej w kompozycie **HFRP** (próbka K5_17) po badaniu udarności wg Charpy'ego, po trzymiesięcznym starzeniu w ośrodku (5)
- Rys. 92. Mikrografia SEM - powiększenie 954 x: Widok ogólny struktury włókien wzmocnienia 100% konopnego w kompozycie **HFRP** (próbka K5_17) po badaniu udarności wg Charpy'ego, po trzymiesięcznym starzeniu w ośrodku (5)

- Rys. 93. Mikrografia SEM - powiększenie 229 x: Widok ogólny struktury przełomu włókien tkaniny 100% konopnej w kompozycie **HFRP** (próbka K6_3) po badaniu udarności wg Charpy'ego w ośrodku (1)
- Rys. 94. Mikrografia SEM - powiększenie 1,42 kx: Widok ogólny struktury włókien wzmocnienia 100% konopnego w kompozycie **HFRP** (próbka K6_3) po badaniu udarności wg Charpy'ego w ośrodku (1)

SPIS TABEL

- Tabela 1. Aktualnie szacowana ilość odpadów zawierających GF (tys. ton) w odniesieniu do liczby eksploatowanych statków wodnych GFRP w wybranych krajach UE wg stanu na 2018 r.
- Tabela 2. Porównanie metod utylizacji i recyklingu GFRP, CFRP i AFRP w aspekcie ekonomicznym i ekologicznym
- Tabela 3. Regiony występowania roślin włóknodajnych na świecie
- Tabela 4. Ceny surowca / maty / tkaniny włókien roślin włóknodajnych i włókien materiałów syntetycznych (USD /1 tona) oraz wymaganej energii do ich wytworzenia
- Tabela 5. Szczegółowy przegląd badań włókien naturalnych roślinnych (NPF) i wzmocnianych nimi kompozytów, przeprowadzonych w ośrodkach naukowo-badawczych na świecie w XXI wieku
- Tabela 6. Obróbki modyfikacyjne wybranych włókien naturalnych roślinnych (NPF)
- Tabela 7. Skład chemiczny NPF (według masy procentowej)
- Tabela 8. Właściwości wybranych NPF i powszechnie stosowanych GF
- Tabela 9. Analiza porównawcza właściwości GF i NPF
- Tabela 10. Oznaczenia przyjętych do badań serii próbek kompozytowych GFRP oraz **HFRP**
- Tabela 11. Grubości pakietów formatek wzmocnienia kompozytowych płyt kontrolnych GFRP oraz **HFRP**
- Tabela 12. Gramatury pakietów formatek wzmocnienia kompozytowych płyt kontrolnych GFRP oraz **HFRP**
- Tabela 13. Procentowy masowy i objętościowy udział wzmocnienia i osnowy w laminacie
- Tabela 14. Gęstość wody demineralizowanej w zakresie temperatur 0-30°C
- Tabela 15. Przykładowe średnie gęstości materiałów ρ [g/cm³] próbek wybranych serii
- Tabela 16. Przykładowe średnie nasiąkliwości materiałów (%) próbek wybranych serii S1, K3, K5, Km3, Km5
- Tabela 17. Dane wyjściowe kalorymetru stożkowego oraz dane materiałów podlegających badaniu

- Tabela 18. Przykładowe średnie twardości materiałów [°Sh D] próbek wybranych serii S1, K3, K5, Km3, Km5
- Tabela 19. Przykładowe wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie serii próbek K4_1÷K4_5 kompozytu **HFRP**
- Tabela 20. Przykładowe wyniki badania wytrzymałości na zginanie statyczne serii próbek K4_1÷K4_5 kompozytu **HFRP**
- Tabela 21. Przykładowe wyniki badania udarności próbek S1 (kompozytu GFRP) oraz K5, K6, Km5, Km6 kompozytów **HFRP**
- Tabela 22. Istotne parametry badania reakcji próbek GFRP oraz **HFRP** na ogień
- Tabela 23. Porównanie wyników średnich udarności wg Charpy’ego badanych próbek serii S1 bazowego materiału GFRP oraz poszczególnych serii próbek (K1÷K6 i Km1÷Km6) nowego badanego materiału **HFRP**
- Tabela 24. Właściwości fizyko-mechaniczne **HF** i **GF**
- Tabela 25. Rozszerzona tabela porównawcza ogólnych właściwości **HF** i **GF**
- Tabela 26. Właściwości fizyko-mechaniczne **HFRP** i **GFRP**

BIBLIOGRAFIA

- [1] Mieczysław Scheibe, Magdalena Urbaniak, Krzysztof Gorący, Andrzej K. Błędzki: Problematyka utylizacji wyrobów i odpadów z kompozytów polimerowych – Część II. „Złomowanie” kompozytowych rekreacyjnych jednostek pływających na świecie w perspektywie do roku 2030. POLIMERY 2019, 64, nr 11-12, 788-794. DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.11.7](https://doi.org/10.14314/polimery.2019.11.7).
- [2] POLSKI PRZEMYSŁ JACHTOWY - HISTORIA ROZWOJU I DROGA DO SUKCESU - Przemysł Jachtowy 2014 / Nr 1/ - autor Jacek Centkowski.
- [3] Mieczysław Scheibe: Projekt wstępny technologii budowy kadłuba jachtu typu CROSS 25. Praca Dyplomowa w ramach Studiów podyplomowych. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie Wydział Techniki Morskiej i Transportu. Szczecin 2015. 16-18.
- [4] Paweł Tryzna: Technologie wytwarzania kompozytów polimerowych. Część 1 i 2. 29.07.2014. Baltazar Kompozyty Sp. z o.o. / BÜFA Composite Systems. <https://www.baltazarkompozyty.pl/>
- [5] Waclaw Królikowski: Polimerowe kompozyty konstrukcyjne. Wydawnictwo Naukowe PWN SA. Warszawa 2012. Wydanie I – 1 dodruk, Warszawa 2017. ISBN 978-83-01-16881-0.
- [6] Polski Rejestr Statków: Przepisy klasyfikacji i budowy jachtów morskich – Część I – Zasady klasyfikacji – 1996 i 2012 (pierwsze wydanie – 1975).
- [7] Polski Rejestr Statków: Przepisy klasyfikacji i budowy jachtów morskich – Część II – Kadłub – 1996 (Tekst ujednoczony zawierający Zmiany Nr 1 / 1998).
- [8] Polski Rejestr Statków: Przepisy klasyfikacji i budowy jachtów morskich – Część VI – Materiały – 2012.
- [9] Polski Rejestr Statków: Przepisy – Publikacja Nr 101/P – Jachty komercyjne 12+ - 2013.
- [10] Polski Rejestr Statków: Przepisy klasyfikacji i budowy łodzi motorowych - 1996.
- [11] Polski Rejestr Statków: Przepisy – Publikacja Nr 118/P – Wymagania dotyczące statków pasażerskich zbudowanych z kompozytów polimerowych, eksploatowanych w żegludze krajowej – 2018.
- [12] DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY UNII EUROPEJSKIEJ 2013/53/UE z dnia 20 listopada 2013 r. w sprawie rekreacyjnych jednostek pływających i skuterów wodnych i uchylająca dyrektywę 94/25/WE (Tekst mający znaczenie dla EOG (Europejskiego Obszaru Gospodarczego) [Publikacja L 354/90 PL w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej w dniu 28.12.2013].

- [13] CEN EN ISO 12215-1:2000 Małe statki – Konstrukcja kadłuba i wymiary elementów konstrukcyjnych kadłuba – Część 1: Materiały: Żywice termoutwardzalne, zbrojenie z włókna szklanego, laminat wzorcowy (ISO 12215-1:2000) 12.02.2016.
- [14] CEN EN ISO 12215-2:2002 Małe statki – Konstrukcja i wymiarowanie kadłuba – Część 2: Materiały: Materiały rdzeniowe dla konstrukcji przekładkowych, materiały wypełniające (ISO 12215-2:2002) 12.02.2016.
- [15] CEN EN ISO 12215-3:2002 Małe statki – Konstrukcja i wymiarowanie kadłuba – Część 3: Materiały: Stal, stopy aluminium, drewno inne materiały (ISO 12215-3:2002) 12.02.2016.
- [16] Mieczysław Scheibe: Problematyka utylizacji wyrobów i odpadów z kompozytów polimerowych – Część II. „Złomowanie” kompozytowych rekreacyjnych jednostek pływających na świecie w perspektywie do roku 2030. KOMPOZYT EXPO 2019. Kraków. Referat - Konferencja 08-09 październik 2019.
- [17] Rajendra Kumar Foolmaun, Dinkar Sharma Chamilall, Girish Munhurrun: Overview of non-hazardous solid waste in the small island state of Mauritius. Resources, Conservation and Recycling 55 (2011), 966-972. 2011 Elsevier B.V. <http://doi: 10.1016/j.resconrec.2011.05.004>.
- [18] MARPOL - Międzynarodowa konwencja o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki. Londyn.1973.11.02 wraz z załącznikami I, II, III, IV i V oraz Protokół dotyczący tej konwencji, wraz z załącznikiem I. Londyn.1978.02.17. Dz.U.2016.761 - Akt obowiązujący - Wersja od: 1 października 2020 r. ZMIANY do Protokołu I oraz do załączników do Międzynarodowej konwencji o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki, 1973, sporządzonej w Londynie dnia 2 listopada 1973 r., zmienionej Protokołem sporządzonym w Londynie dnia 17 lutego 1978 r. oraz uzupełnionej Protokołem przyjętym w Londynie dnia 26 września 1997 r., przyjęte w Londynie w okresie od dnia 5 grudnia 1985 r. do dnia 4 kwietnia 2014 r.
- [19] Rezolucja Parlamentu Europejskiego z dnia 9 lipca 2015 r. w sprawie oszczędnego gospodarowania zasobami: ku gospodarce o obiegu zamkniętym (2014/2208(INI)) (2017/C 265/08), Parlament Europejski, uwzględniając komunikat Komisji zatytułowany „Ku gospodarce o obiegu zamkniętym: program „zero odpadów” dla Europy” (COM (2014)0398) (Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej C 265/69 z dnia 11.08.2017 roku)
- [20] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 06 marca 2020 roku, opublikowana w Dz.U.U.E.L.2000.269.34, zmieniająca dyrektywy: 2008/98/WE w sprawie odpadów, 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych, 1999/31/WE w sprawie składowania odpadów, 2000/53/WE w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji, 2006/66/WE w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów i 2012/19/UE w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego.
- [21] Konwencja bazylejska (1989).

- [22] Konwencja z Nairobi (2007_2015).
- [23] Konwencja dotycząca prawidłowego recyklingu statków (Hongkong - 2009_2011).
- [24] Andrey E. Krauklis, Christian Wolfgang Karl, Abedin Gagani, Jens K. Jørgensen: Composite Material Recycling Technology—State-of-the-Art and Sustainable Development for the 2020s. 15. January 2021. *Journal of Composites Science* 5(1):28. DOI: 10.3390/jcs5010028.
- [25] Hanna Teodorowicz: Gospodarka odpadami w przedsiębiorstwie – praktyczny poradnik. Wydanie II © Copyright by Polska Agencja Rozwoju Przedsiębiorczości, Warszawa 2013 ISBN 978-83-7633-288-8.
- [26] EU (2012a). Guide on good scrapping and waste management practices for out-of-use boats. Boatcycle Project - Good environmental practices and eco-design for nautical sector. Author, Monsó, M.G. http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.show.Fileandrep=file&fil=BOATCYCLE_Guide_Good_Scrapping.pdf. Accessed 12/01/2018.
- [27] Sachin Kumar, Achyut Panda, Raghubansh Kumar Singh: A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. September 2011. *Resources Conservation and Recycling* 55(11):893-910. DOI:10.1016/j.resconrec.2011.05.005.
- [28] Romeela Mohee, Sumayya Mauthoor, Zumar M A Bundhoo, Geeta Somaroo, Nuhaa Soobhany, Sanjana Gunasee: Current status of solid waste management in small island developing states: A review. *Waste Manag.* 2015 Sep; 43:539-49. doi: 10.1016/j.wasman.2015.06.012. PMID: 26116009. Epub 2015 Jun 23.
- [29] Summerscales, J., Singh, M.M. and Wittamore, K.: Disposal of composite boats and other marine composites. Chapter 8, of Graham-Jones, J. and Summerscales, J. (Eds.), 2015. *Marine Applications of Advanced Fibre-Reinforced Composites*. Pp 185-213. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-250-1.00008-9>.
- [30] Geraldine Oliveux, Luke O. Dandy, Gary A. Leeke: Current Status of Recycling of Fibre Reinforced Polymers: review of technologies, reuse and resulting properties. July 2015. *Progress in Materials Science*, 72, 61-99. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.01.004.
- [31] Justyna Rybicka, Ashutosh Tiwari, Gary A. Leeke: Technology readiness level assessment of composites recycling technologies. January 2016. *Journal of Cleaner Production* 112 (1):1001, pp. 1001-1012. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.08.104.
- [32] Andrzej K. Błędzki, Krzysztof Gorący, Magdalena Urbaniak, Mieczysław Scheibe: Problematyka utylizacji wyrobów i odpadów z kompozytów polimerowych – Część I. Wielkość produkcji, utylizacja kompozytów z włóknami węglowymi, aspekty legislacyjne, recykling przemysłowy. *POLIMERY* 2019, 64, nr 11-12, 777-787. DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery](https://doi.org/10.14314/polimery). 2019.11.6.

- [33] END-OF-LIFE MANAGEMENT OF FIBRE REINFORCED PLASTIC VESSELS: ALTERNATIVES TO AT SEA DISPOSAL Published in 2019 by the Office for the London Convention/Protocol and Ocean Affairs International Maritime Organization 4 Albert Embankment London SE1 7SR United Kingdom Printed and bound by CPI Group (UK) Ltd, Croydon, CR0 4YY © Copyright 2019 International Maritime Organization. <https://www.iims.org.uk/wp-content/uploads/2020/09/Fibre-Reinforced-Plastics-IMO-report.pdf>.
- [34] Victor Vladimirov, Ioan Bica: MECHANICAL RECYCLING: SOLUTIONS FOR GLASS FIBRE REINFORCED COMPOSITES. September 2017. Conference: International Symposium "The Environment and the Industry". Simi 2017, Poceedings Book. Pollution Assessment and Management Systems, 159-165. <http://doi.org/10.21698/simi.2017.0020>.
- [35] López, F.A., T.A. Centeno, F.J. Alguacil, B. Lobato, and J. Grau. 2012a. Method and unit for processing end-of-life tyres. WIPO Patent number: WO/2012/ 072842.
- [36] López, F.A., T.A. Centeno, F.J. Alguacil, B. Lobato, A. Lopez-Delgado, and J. Feroso. 2012b. Gasification of the char derived from distillation of granulated scrap tyres. Waste Manage. 32: 743–752. doi: 10.1016/j.wasman.2011.08.006.
- [37] A. Blaga & R. S. Yamasaki: Mechanism of breakdown in the interface region of glass reinforced polyester by artificial weathering. May 1973. Journal of Materials Science, volume 8, No.5. 654–666. <http://doi.org/10.1007/BF00561221>.
- [38] Bagherpour, S.: Fibre Reinforced Polyester Composites, Polyester, Dr. Hosam El-Din Saleh (Ed.), 2012, InTech, DOI: 10.5772/48697. <https://www.intechopen.com/books/polyester/fibre-reinforced-polyester-composites>. Accessed 01/02/2018.
- [39] S. Job: Recycling glass fibre reinforced composites – history and progress (Part I), Reinforced Plastics, 57. No.5 (2013), 19-23. [https://doi.org/10.1016/S0034-3617\(13\)70151-6](https://doi.org/10.1016/S0034-3617(13)70151-6).
- [40] Ardavan Yazdanbakhsh, Lawrence C Bank: A Critical Review of Research on Reuse of Mechanically Recycled FRP Production and End-of-Life Waste for Construction. July 2014. Polymers 6(6):1810-1826. DOI: 10.3390/polym6061810.
- [41] S.J. Pickering: Recycling technologies for thermoset composite materials-current status. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 37, Issue 8, August 2006, 1206-1215. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.030>.
- [42] Ana C.Meira Castro, Joao P.Carvalho, Maria C.S.Ribeiro, João P.Meixedo, Francisco J.G.Silva, AntónioFiúza, Maria L.Dinis: An integrated recycling approach for GFRP pultrusion wastes: recycling and reuse assessment into new composite materials using Fuzzy Boolean Nets. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.030>. ELSEVIER Journal of Cleaner Production, Volume 66, 1 March 2014, Pages 420-430.
- [43] Yongxiang Yang, Rob Boom, Brijan Irion, Derk-Jan van Heerden, Pieter Kuiper, Hans de Wit: Recycling of composite materials. ELSEVIER Chemical Engineering

- and Processing: Process Intensification, Volume 51, January 2012, 53-68.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.09.007>.
- [44] Summerscales, J., Singh, M.M. and Wittamore, K.: Disposal of composite boats and other marine composites. Chapter 8, of Graham-Jones, J. and Summerscales, J. (Eds.), 2015. Marine Applications of Advanced Fibre-Reinforced Composites. Pp 185-213. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-250-1.00008-9>.
- [45] Haines, R. (2016): Assessment of the Impact of Business Development Improvements Around Nautical Tourism. European Commission. ICF in association with Deloitte, Marine SouthEast, Sea Teach, IEEP.
<https://www.researchgate.net/publication/316551681>. Accessed, 22/01/2018.
- [46] Andrzej K. Błędzki, Magdalena Urbaniak, Mieczysław Scheibe: Wszystko BIO ...? II Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Gospodarka o Obiegu Zamkniętym”. Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych. Łódź. Konferencja 6-7 listopada 2019.
- [47] Andrzej Błędzki, Magdalena Urbaniak, Krzysztof Gorący, Mieczysław Scheibe, Holger Seidlitz, Jonas Krenz, Janina J. Rösch: Recykling materiałów i wyrobów kompozytowych. KOMPOZYT EXPO 2020. Kraków. Konferencja CLICK-WATCH-TALK 17-18 listopad 2020.
- [48] Paulo Peças, Hugo Carvalho, Hafiz Salman, Marco Leite: Natural Fibre Composites and Their Applications: A Review. J. Composites Science, 2018, 2, 66; doi:10.3390/jcs2040066.
- [49] Błędzki A.K., Gassan J.: Natural Fiber Reinforced Plastics: Handbook of Engineering Polymeric Materials (red. Cheremisionoff N.P.), Marcel Dekker, Inc. 1997, str.787-809.
- [50] Andrzej K. Błędzki, Jochen Gassan, Marta Łucka: Renesans tworzyw sztucznych wzmocnionych włóknami naturalnymi. POLIMERY 2000, 45, nr 2. 98-108.
- [51] Gassan J, Chate A, Bledzki AK.: Calculation of elastic properties of natural fibers. Journal of Materials Science, 2001, 36: p. 3715-3720.
- [52] Mwaikambo L, Ansell MP.: The determination of porosity and cellulose content of plant fibers by density methods. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(23): p. 2095-2096.
- [53] Cichocki JF, Thomason JL.: Thermoelastic anisotropy of a natural fiber. Composites Science and Technology, 2002, 62: p. 669-678.
- [54] Madsen B, Lilholt H.: Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites - an evaluation of the influence of porosity. Composites Science and Technology, 2003, 63: p. 1265-1272.
- [55] Franck R, ed: Bast and other plant fibres. 2005. CRC Press LLC: Boca Raton.

- [56] Madsen B, Thygesen A, Lilholt H.: Plant fibre composites - Porosity and volumetric interaction. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: p. 1584-1600.
- [57] Santulli C. Impact properties of glass/plant fibre hybrid laminates. *Journal of Materials Science*, 2007, 42: p. 3699-3707.
- [58] Miao M, Finn N.: Conversion of natural fibres into structural composites. *Journal of Textile Engineering*, 2008, 54(6): p. 165-177.
- [59] Staiger M, Tucker N.: Natural-fibre composites in structural applications, in *Properties and performance of natural-fibre composites*, Pickering K, 2008. CRC Press LLC: Boca Raton.
- [60] Lee B, Kim HJ, Yu WR.: Fabrication of long and discontinuous natural fiber reinforced polypropylene biocomposites and their mechanical properties. *Fibers and Polymers*, 2009, 10(1): p. 83-90.
- [61] Madsen B, Thygesen, A, Liholt, H.: Plant fibre composites - Porosity and stiffness. *Composites Science and Technology*, 2009, 69: p. 1057-1069.
- [62] Carlo Santulli: Mechanical and Impact Properties of Untreated Jute Fabric Reinforced Polyester Laminates Compared with Different E-Glass Fibre Reinforced Laminates. *Science and Engineering of Composite Materials* 9(4), DOI:10.1515/SECM.2000.9.4.177. December 2000.
- [63] Summerscales J, Dissanayake N, Virk AS, Hall W.: A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(10): p. 1329-1335.
- [64] Summerscales J, Dissanayake N, Virk AS, Hall W.: A review of bast fibres and their composites. Part 2 – Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(10): p. 1336-1344.
- [65] Virk A.: Numerical models for natural fibre composites with stochastic properties. PhD, 2010. University of Plymouth: Plymouth, UK.
- [66] Awal A, Cescutti G, Ghosh SB, Mussig J.: Interfacial studies of natural fibre/polypropylene composites using single fibre fragmentation test (SFFT). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42: p. 50-56.
- [67] Kalia S, Dufresne A, Cherian BM, Kaith BS, Avérous L, Njuguna J, Nassiopoulos A.: Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review. *International Journal of Polymer Science*, 2011, doi:10.1155/2011/837875.
- [68] Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoop N, Trada M.: A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42: p. 856-873.

- [69] Małgorzata Zimniewska, Maria Władyka-Przybylak, Jerzy Mańkowski: Cellulosic Bast Fibers, Their Structure and Properties Suitable for Composite Applications. Chapter 4, strony 97-119, Susheel Kalita, BS Kaith, Inderjeet Kaur: Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites. DOI 10.1007/978-3-642-17370-7_4, © Springer-Verlag Berlin - Heidelberg 2011.
- [70] Zini E, Scandola M.: Green composites: An overview. Polymer Composites, z2011, 32(12): p. 1905-1915.
- [71] d'Almeida J, Mauricio MHP, Paciornik S.: Evaluation of the cross-section of lignocellulosic fibers using digital microscopy and image analysis. Journal of Composite Materials, 2012, 46(24): p. 3057-3065.
- [72] Dittenber D, Gangarao HVS.: Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43: p. 1419-1429.
- [73] Omar Faruk, Andrzej K. Bledzki, Hans-Peter Fink Mohini Sain: Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. Progress in Polymer Science 37 (2012) 1552-1596. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>.
- [74] Hughes M.: Defects in natural fibres: their origin, characteristics, and implications for natural fibre-reinforced composites. Semantic Scholar, 2011. DOI: 10.1007/s10853-011-6025-3. Identyfikator korpusu: 135594952 i Journal of Materials Science, 2012, 47: p. 599- 609.
- [75] Hanninen T, Thygesen A, Mehmood S, Madsen B, Hughes M.: Mechanical processing of bast fibres: The occurrence of damage and its effect on fibre structure. Industrial Crops and Products, 2012, 39: p. 7-11.
- [76] Madsen B, Mehmood S, Aslan M.: Variability in properties of natural fibres, in NATEX Workshop. 2012. Chesterfield, UK.
- [77] Li Y, Mai Y, Ye L.: Sisal fibre and its composites: A review of recent developments. Composites Science and Technology, 2000, 60(11): p. 2037-2055.
- [78] Thomason J, Carruthers J, Kelly J, Johnson G.: Fibre cross-section determination and variability in sisal and flax and its effects on fibre performance characterisation. Composites Science and Technology, 2011, 71: p. 1008-1015.
- [79] Virk A, Hall W, Summerscales J.: Modulus and strength prediction for natural fibre composites. Materials Science and Technology, 2012, 28(7): p. 864-871.
- [80] Omar Faruk, Andrzej K. Bledzki, Hans-Peter Fink, Mohini Sain: Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites. Macromolecular Materials and Engineering 2013, DOI: 10.1002/mame.201300008.
- [81] Darshil U. Shah: Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review. Journal of Materials Science (2013). 48: 6083-6107. DOI 10.1007/s10853-013-7458-7.

- [82] Summerscales J, Virk AS, Hall W.: A review of bast fibres and their composites. Part 3 – Modelling. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 44: p. 32–139.
- [83] Błędzki Andrzej K., Urbaniak Magdalena, Jaszkievicz Adam, Feldmann Maik: Włókna celulozowe jako alternatywa dla włókien szklanych w kompozytach polimerowych. POLIMERY 2014, 59, nr 5 (DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.372](https://doi.org/10.14314/polimery.2014.372)).
- [84] Himadri Das, Dipul Kalita: Recent Development of Fiber Reinforced Composite Materials. July 14,2014. ISBN-10: 1118773519; ISBN-13: 978-1118773512; t Edition: 1.
- [85] T.P. Sathishkumar, J. Naveen, and S. Satheeshkumar: Hybrid fiber reinforced polymer composites – a review. Journal of Reinforced Plastics and Composites 2014 33: 454 originally published online 9 January 2014. DOI: 10.1177/0731684413516393.
- [86] K.P. Ashik, Ramesh S. Sharma: A Review on Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Hybrid Polymer Composites. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2015,3, 420-426. Published Online September 2015 in Scientific Research Publishing. <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2015.35044>.
- [87] Sanjay MR, Arpitha GR, Yogesha B (2015): Study of mechanical properties of natural – glass fibre reinforced polimer hybrid composites: A review. Materials Today: Proceedings 2: 2959-2967.
- [88] Moyeenuddin Ahmad S, Kim L. Pickering, Alan Fernuhough: Flexual properties of hemp fibrereinforced polylactide and unsaturated poliester composites. 2012.Composites Part A-Applied Science and Manufacturing 43 (3): 519-526.
- [89] Jacek Kijęński, Marta Kijęńska, Osazuwa Osawaru: Włókna roślinne jako zamienniki włókien mineralnych w kompozytach termoplastów – wizja Forda czy Al Gore’a. POLIMERY Nr 7-8 (465-582) LIPIEC-SIERPIEŃ 2016 Tom LXI. DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.467](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.467).
- [90] Vineeth Nair, Pratul Khosla, and Ramachandran M.: Review on Mechanical Properties of Various Natural Fibers Reinforced Composites. ISSN: 0975-8585. January, February 2016 Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences 7(1) Page No. 2001.
- [91] Tri-Dung Ngo: Natural Fibres for Sustainable Bio-Composites. Chapter 7. Intech Open.2017.12. DOI: 10.5772 / intechopen.71012.
- [92] Hai Nguyen, Wael Zatar and Hiroshi Mutsuyoshi: Mechanical properties of hybrid polymer composite. Chapter 4. Hybrid Polymer Composite Materials: Properties and Characterisation. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100787-7-00004-4>.

- [93] Roger M. Rowell: Bio-Based Composites. Chapter 13. Materials Science and Technologies. 2017 Nova Science Publishers, Inc. ISBN: 978-1-53612-071-4.
- [94] Balaji A, Karthikeyan B, Sunder Raj C (2015): Morphological and mechanical behavior of sugarcane bagasse fibers reinforced polyester eco-friendly biocomposites. *J Chem Pharm Res* 7(8): 573-577.
- [95] G. Szychalski, J. Mańkowski, A. Kubacki, J. Kołodziej, W. Cierpucha, I. Pniewska, P. Baraniecki, L. Grabowska: *Technologia uprawy i przetwórstwa konopi włóknistych*. Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich, Poznań 2013. ISBN 978-83-928618-3-6.
- [96] R. Sharavanan, B. Vijayaramnath & S. Prabhu: A Review on Natural Fiber Hybrid Composites. *TRANS STELLAR. International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD)*. ISSN(P): 2249-6890; ISSN(E): 2249-8001. Vol.8, Issue 3. Jun 2018, 943-948.
- [97] Dipen Kumar Rajak, Durgesh D. Pagar, Pradeep L. Menezes and Emanoil Linul: Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications. *Polymers* 2019, 11, 1667; doi:10.3390/polym11101667.
- [98] R. Vijayan & A. Krishnamoorthy: Experimental Analysis of Hybrid (Roselle, Aloe Vera, and Glass) Natural Fiber-Reinforced Composite Material. *TRANS STELLAR. International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD)*. ISSN(P): 2249-6890; ISSN(E): 2249-8001. Vol.8, Issue 4. Aug 2018, 303-314.
- [99] Qin Y, Xu J, Zhang Y.: *Bamboo as a potential material used for windmill turbine blades - A life cycle analysis with sustainable perspective*, 2009. Roskilde University Center: Denmark.
- [100] Dhanasekaran S, Balachandran G.: Structural behavior of jute fiber composites - A review (No. 2008-01-2653). *SAE Technical Paper*, 2008, 1. DOI: 10.4271/2008-01-2653.
- [101] Virk A, Hall W, Summerscales J.: Tensile properties of jute fibres. *Materials Science and Technology*, 2009, 25(10): p. 1289-1295.
- [102] Ramesh M., Palanikumar K., Hemachandra Reddy K.: Mechanical property evaluation of sisal-jute-glass fiber reinforced polyester composites. *Composites: Part B* 48 (2013) 1-9.
- [103] Dr. Chandrashekhar Bendigeri, Jwalesh H.N.: Investigation of Bending Behaviour of Polymer Matrix Composite with Jute Fibers as Reinforcement. *International Journal of Advanced Engineering Research and Science* [Vol-3, Issue-12, Dec-2016]; ISSN: 2349-6495(P) / 2456-1908(O).
- [104] J. Hossen, H.A. Begum, Md. Moslem Uddin, M.T. Islam, and Md. M. Islam: Research Article. Investigating the physical properties of treated and untreated jute fibre – polyester composites. *Asian Journal of Textile*. ISSN 1819-3358. DOI: 10.3923/ajt.2018.

- [105] Atiqah A., Maleque M.A., Jawaid M., Iqbal M.: Development of kenaf-glass reinforcement unstaurated polyester hybrid composite for structural applications. *Composites: Part B* 48 (2014) 68-73
- [106] Mohaiman J. Sharba, Zulkiflle Leman, M.T.H. Sultan, Mohamad R. Ishak, and Mohammad A. Azmah Hanim: Effects of Kenaf Fiber Orientation on Mechanical Properties and Fatigue Life of Glass/Kenaf Hybrid Composites. *BioResources*. 2016. 11 (1), 1448-1465.
- [107] Klaus Specht and Andrzej K. Bledzki: Influence of fiber treatment on the thermal longtime behavior of wood and hemp fiber – polypropylene composites. *The Seventh International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*. May19-20, 2003 in Kassel / Germany.
- [108] A.K. Bledzki, H.-P. Fink, K. Specht: Unidirectional Hemp and Flax EP- and PP-Composites: Influence of Defined Fiber Treatments. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.93, 2150-2156 (2004) 2004 Wiley Periodicals, Inc.
- [109] Madsen B, Hoffmeyer P, Lilholt H.: Hemp yarn reinforced composites – II. Tensile properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, 38: p. 2204-2215.
- [110] Rouison D, Sain M, Couturier M.: Resin transfer molding of hemp fiber composites: optimization of the process and mechanical properties of the materials. *Composites Science and Technology*, 2006, 66 (7-8): p. 895-906.
- [111] Thygesen A.: Properties of hemp fibre polymer composites - An optimisation of fibre properties using novel defibration methods and fibre characterisation. PhD, 2006. The Royal Agricultural and Veterinary University of Denmark: Roskilde, Denmark.
- [112] Rajnish Kumar, S.A.R. Hashmi, Sibhash Nimanpure, Ajay Naik: Enhanced dynamic mechanical properties of kenaf epoxy composites. *Advanced Materials Proceedings*. 2017, 2(11), 749-757. DOI: 10.5185/amp.2017/981.
- [113] Yuanjian T, Isaac, DH.: Impact and fatigue behaviour of hemp fibre composites. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: p. 3300-3307.
- [114] Asim Shahzad: Hemp Fibre and ist composites – a review. *Journal of Composite Materials*. 15 August 2011. DOI: 10.1177/0021998311413623.
- [115] Sawpan M, Pickering KL, Fernyhough A.: Analysis of mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Journal of Composite Materials*, 2012, (In Press). doi:10.1177/0021998312449028.
- [116] Shahzad A.: Hemp fiber and its composites - A review. *Journal of Composite Materials*, 2012, 46(8): p. 973-986. Background: Plant fibres and their composites
Page | 57.

- [117] K.L. Pickering, M.G. Aruan Rfendy, T.M. Le: A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites: Part A* 83 (2016) 98-112.
- [118] Placet V, Trivaudey F, Cisse O, Gucheret-Retel V, Boubakar ML.: Diameterdependence of the apparent tensile modulus of hemp fibres: A morphological, structural, or ultrastructural effect? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(2): p. 275-287.
- [119] Baley C.: Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33: p. 939-948.
- [120] L. Marrot, A. Lefeuvre, B. Pontoire, A. Bourmaud, C. Baley: Analysis of the hemp fiber mechanical properties and their scattering (Fedora 17). 2013 ELSEVIER B.V.. *Industrial Crops and Products* 51 (2013) 317-327.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.09.026>.
- [121] Goutianos S, Peijs T.: The optimisation of flax fibre yarns for the development of high-performance natural fibre composites. *Advanced Composites Letters*, 2003, 12(6): p. 237-241. Chapter 3 Page | 94.
- [122] Bos H.: The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials. PhD, 2004. Technische Universiteit Eindhoven: Eindhoven, Netherlands.
- [123] Bos H, Mussig J, van den Oever MJA.: Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37: p. 1591-1604.
- [124] Goutianos S, Peijs T, Nystrom B, Skrifvars M.: Development of flax fibre based textile reinforcements for composite applications. *Applied Composite Materials*, 2006, 13(4): p. 199-215.
- [125] Darshil U. Shah: Damage in biocomposites: Stiffness evolution of aligned plant fibre composites during monotonic and cyclic fatigue loading. *Composites Part A: Elsevier. Applied Science and Manufacturing*. Volume 83, April 2016, 160-168.
- [126] Asim Shahzad: A Study in Physical and Mechanical Properties of Hemp Fibres. Hindawi Publishing Corporation. July 2013. ID 325085.
<http://dx.doi.org/10.1155/2013/325085>.
- [127] Justyna Miedzianowska, Marcin Masłowski, Krzysztof Strzelec: Kompozyty polimerowe zawierające włókna roślinne – czynniki wpływające na wytrzymałość mechaniczną. *Technologia i Jakość Wytrobów* 63.2018.
- [128] Bujanowicz Krzysztof, Kołodziej Jacek, Mańkowski Jerzy, Rojewski Szymon, Wesolek Dorota: Biokompozyty wzmocniane włóknami lnu i konopi jako elementy konstrukcyjne w środkach transportu lądowego, wodnego i powietrznego oraz w budownictwie, Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Warszawa 19.09.2018.

- [129] L. Puech, K.R. Ramakrishnan, N. Le Moigne, S. Corn, P. Slangen, A. Le Duc, H. Bouldhani, A. Bergeret: Investigating the impact behaviour of short hemp fibres reinforced polypropylene biocomposites through high speed imaging and finite element modelling. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier, 2018, 109, pp. 428-439. 10.1016/j.compositesa.2018.03.013.hal-02012087.
- [130] P.F. Alao, H. Kallakas, T. Poltinae and J. Kers: Effect of hemp fibre length on the properties of polypropylene composites. *Agronomy Research* **17**(4), 1517-1531, 2019; <https://doi.org/10.15159/AR.19.146>.
- [131] Vallejos M, Espinach FX, Julián F, Torres LI, Vilaseca F, Mutjé P.: Micromechanics of hemp strands in polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 2012, 72: p. 1209-1213.
- [132] Dissanayake N, Summerscales J, Grove SM, Singh MM.: Life cycle impact assessment of flax fibre for the reinforcement of composites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2009, 3(3): p. 1-4.
- [133] Charlet K, Jernot JP, Gomina M, Bizet L, Bréard J.: Mechanical properties of flax fibers and of the derived unidirectional composites. *Journal of Composite Materials*, 2010, 44(24): p. 2887-2896.
- [134] Aslan M, Chinga-Carrasco G, Sørensen BF, Madsen B.: Strength variability of single flax fibres. *Journal of Materials Science*, 2011, 46: p. 6344-6354.
- [135] Dissanayake N.: Life cycle assessment of flax fibres for the reinforcement of polymer matrix composites. PhD, 2011. University of Plymouth: Plymouth, UK.
- [136] Le Duigou A, Davies, P, Baley, C.: Environmental impact analysis of the production of flax fibres to be used as composite material reinforcement. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2011, 5(1): p. 153-165.
- [137] Thomason J, Gentles F, Brennan A.: Natural fibre cross sectional area effects on the determination of fibre mechanical properties, in 15th European Conference on Composite Materials (ECCM-15). 2012. Venice, Italy.
- [138] Davi S. de Vasconcellosa, Fabrizio Sarasini, Fabienne Touchard, Laurence Chociński-Arnault, Monica Pucci, Carlo Santulli, Jacopo Tirillò, Salvatore Iannace, Luigi Sorrentino: Influence of low velocity impact on fatigue behaviour of woven hemp fibre reinforced epoxy composites. *ELSEVIER*, Volume 66, listopad 2014, 46-57. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.04.025>.
- [139] Jinchun Zhu, Kirsi Immonen, Christophe Avril, James Brighton, Huijun Zhu and Hrushikesh Abhyankar: Novel hybrid flax reinforced supersap composites in automotive applications. *Fibers* 2015, 3, 76-89; ISSN 2079-6439; DOI: 10.3390/fib3010076.

- [140] Igor Maria De Rosa, Carlo Santulli, Fabrizio Sarasini: Mechanical and thermal characterization of epoxy composites reinforced with random and quasi-unidirectional untreated Phormium tenax leaf fibers. *Materials and Design* 31 (2010) 2397-2405.
- [141] Oksman K, Wallstrom L, Berglund LA, Filho RDT.: Morphology and mechanical properties of unidirectional sisal-epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84: p. 2358-2365.
- [142] Venkateshwaran N, Elayaperumal A.: Banana fibre reinforced polymer composites - A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, 29: p. 2387-2396.
- [143] C.V.Srinivasa, A.Arifulla, N.Goutham, T.Santhosh, H.J.Jaeethendra, R.B.Ravikumar, S.G.Anil, D.G.Santhosh Kumar, J.Ashis: Static bending and impact behaviour of areca fibers composites. *Materials and Design* 32 (2011) 2469-2475.
- [144] G. Yuvaray, B. Vijaya Ramnath, A. Abinash, B. Srivasan and R. Vikas Nair: Investigation of Mechanical Behaviour of Sisal Epoxy Hybrid Composites. ISSN (Print): 0974-6846; ISSN (Online): 0974-5645; *Indian Journal of Science and Technology*, Vol 9 (34), DOI: 10.17485/ijst/2016/v9i34/101004, September 2016.
- [145] A. Balaji, K. Sivaramakrishnan, B. Karthikeyan, R. Purushothaman, J. Swaminathan, S. Kannan, R. Odhayasankar, A. Haja Madien: Study of mechanical and morphological properties of sisal / banana / coirfiber-reinforced hybrid polimer composites. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. September 2019. DOI: 10.1007/s40430-019-1881-x.
- [146] A. Balaji, R. Purushothaman, R. Udhayasankar, S. Vijayaraj, B. Karthikeyan: Study on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Banana Fiber-Reinforced Epoxy Composites. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* (2020) 6:60. June 2020. <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00357-8>.
- [147] Nunna S, Chandra PR, Shrivastava S, Jalan AK.: A review on mechanical behavior of natural fiber-based hybrid composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, 31: p. 759-769.
- [148] P.F. Alao, L. Marrot, H. Kallakas, A. Just, T. Poltimäe, J. Kers: Effect of Hemp Fiber Surface Treatment on the Moisture/Water Resistance and Reaction to Fire of Reinforced PLA Composites. *Materials* 2021-08-03. DOI: 10.3390/ma14154332. <https://doi.org/10.3390/ma14154332>.
- [149] Okubo K, Fujii T, Yamamoto Y.: Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35: p. 377-383.
- [150] P. Sahu, MK.Gupta: Sisal (*Agave sisalana*) fibre and its polymer-based composites: A review on current developments. 2017. <https://doi.org/10.1177/0731684417725584>

- [151] Balaji, R. Udhayasankar, B. Karthikeyan, J. Swaminathan, R. Purushothaman: Mechanical and thermal characterization of bagasse fiber/coconut shell particle hybrid biocomposites reinforced with cardanol resin. *Results in Chemistry* 2 (2020) 100056. June 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2020.100056>.
- [152] Harish S, Michael DP, Bensely A, Lal DM, Rajadurai A.: Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite. *Materials Characterization*, 2009, 60: p. 44-49.
- [153] Brøndsted P, Holmes JW, Sørensen BF, Jiang Z, Sun Z, Chen X.: Evaluation of a bamboo/epoxy composite as a potential material for hybrid wind turbine blades, 2008. Chinese Wind Energy Association.
- [154] Frohnafel P, Muggenhamer M, Schlögl C, Drechsler K.: Natural fibre composites for innovative small scale wind turbine blades, in *International Workshop on Small Scale Wind Energy for Developing Countries*. 15-17 November 2010. Pokhara, Nepal.
- [155] Buzarovska A, Bogoeva-Gaceva G, Grozdanov A, Avella M, Gentile G, Errico M.: Potential use of rice straw as filler in eco-composite materials. *Australian Journal of Crop Science*, 2008, 1(2): p. 37-42.
- [156] Ismail M, Yassen AAM, Afify MS.: Mechanical properties of rice straw fiberreinforced polymer composites. *Fibers and Polymers*, 2011, 12(5): p. 648-656.
- [157] Rozman H, Tay GS, Kumar RN, Abusamah A, Ismail H, Ishak ZAM.: Polypropylene–oil palm empty fruit bunch–glass fibre hybrid composites: a preliminary study on the flexural and tensile properties. *European Polymer Journal*, 2001, 37(6): p. 1283-1291.
- [158] Arib R, Sapuan SM, Ahmad MMHM, Paridah MT, Zaman HMDK.: Mechanical properties of pineapple leaf fibre reinforced polypropylene composites. *Materials and Design*, 2006, 27: p. 391-396.
- [159] M. Haameem J.A., M.S. Abdul Majid, M. Afendi, H.F.A. Marzuki, I. Fahmi, A.G.Gibson: Mechanical properties of Napier grass fibre/poliester composites. *Composite Structures* 136 (2016) 1 – 10; 0263-8223/© 2015 Elsevier Ltd.
- [160] Yaacob, A., Zakaria, Z.A. & Koto, J., and Yahya, M.Y.: (2017). The comparison on mechanical bonding properties of untreated coconut fiber towards synthetic fiber for fiberglass boat building. *Key Engineering Materials*, 740. 100-107. [10.4028/www.scientific.net/KEM.740.100](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.740.100).
- [161] John M, Anandjiwala RD.: Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, 2008: p. 187-207.
- [162] Kalia S, Kaith BS, Kaur I.: Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - a review. *Polymer Engineering and Science*, 2009, 49(7): p. 1253-1272.

- [163] Kabir M, Wang H, Lau KT, Cardona F.: Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites: Part B*, 2012, 43: p. 2883-2892.
- [164] F. Corrales F. Vilaseca M. Llop J. Gironès J.A. Mendez P. Mutjè: (2007). Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites *Journal of Hazardous Materials ELSEVIER* 144 (3), 18 June 2007, 730-735; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.103>
- [165] Muhammad Razak Osman, Adlan Akram Mohamad Mazuki, Hazizan Md Akil, Zainal Ariffin Mohd Ishak: Effect of Chemical Treatment on The Mechanical Properties of Pultruded Kenaf Fibre Reinforced Polyester Composites. January 2014 *Key Engineering Materials* 594-595:691-695. Conference: International Conference on Advanced Materials Engineering and Volume: 494-494. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.594-595.691
- [166] Mutje P, Girones J, Lopez A, Llop MF, Vilaseca F.: Hemp strands: PP composites by injection molding: Effect of low cost physico-chemical treatments. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2006, 25: p. 313-327.
- [167] Sandra Korte and Mark P. Staiger: Effect of Processing Route on the Composition and Properties of Hemp Fibre. *Fibers and Polymers* 2008, Vol.9, No.5, 593-603.
- [168] Benjamin M. Wood, Stuart R. Coles, Steven Maggs, James Meredith, Kerry Kirvan: Use of lignin as a \ compatibiliser in hemp/epoxy composites. *Composites Science and Technology* 71 (2011) 1804-1810. DOI: 10.1016 / j. compscirech.2011.06.005.
- [169] Joanna Pach, Jacek W. Kaczmar: Wpływ chemicznej modyfikacji włókien konopnych na wybrane właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie polipropylenowej. *POLIMERY* 2011, 56, nr 5
- [170] Shahzad A.: Effects of alkalization on tensile, impact, and fatigue properties of hemp fiber composites. *Polymer Composites*, 2012, 33(7): p. 1129-1140.
- [171] Nadezda Stevulova, Julia Cigasova, Adriana Estokova, Eva Terpakova, Anton Geffert, Frantisek Kacik, Eva Singovszka, Marian Holub: Properties Characterization of Chemically Modified Hemp Hurds. *Materials* 2014, 7, 8131-8150; doi:10.3390/ma7128131. *Materials* ISSN 1996-1944. 17 December 2014.
- [172] Fulga Tanasa, Madalina Zanoaga, Carmen-Alice Teaca, Marioara Nechifor, Asim Shahzad: Modified hemp fibers intended for fiber-reinforced polymer composites used in structural applications – A review. I. Methods of modification. *Polymer Composites*. 2020; 41:5-31. DOI: 10.1002/pc.253.
- [173] van den Oever M, Bos HL, van Kemenade MJJM.: Influence of the physical structure of flax fibres on the mechanical properties of flax fibre reinforced polypropylene composites. *Applied Composite Materials*, 2000, 7: p. 387-402.

- [174] Van de Weyenberg I, Ivens J, Coster A, Kino B, Baetens E, Verpoest I. Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites. *Composites Science and Technology*, 2003, 63: p. 1241-1246.
- [175] Arbelaiz A, Fernandez B, Cantero G, Llano-Ponte R, Valea A, Mondragon I.: Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites: Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, 36: p. 1637-1644.
- [176] Van de Weyenberg I, Chi Truong T, Vangrimde B, Verpoest I.: Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37: p. 1368-1376.
- [177] Mahmudul H. Akonda, Hassan M. El-Dessouky: Effect of Maleic-Anhydride Grafting on the Properties of Flax Reinforced Polypropylene Textile Composites *Journal of Textile Science and Technology*. September 2019. 05(04):69-85.. DOI: 10.4236/jtst.2019.54007.
- [178] A. Parre, B. Karthikeyan, A. Balaji, R. Udhayasankar: Investigation of chemical, thermal and morphological properties of untreated and NaOH treated banana fiber. 2214-7853/©2019 Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.655>.
- [179] R. Udhayasankar, B. Karthikeyan & A. Balaji: Comparative mechanical, thermal properties and morphological study of untreated and NaOH-treated coconut shell-reinforced cardanol environmental friendly green composites. *Journal of Adhesion Science and Technology* Volume 34, 2020 - Issue 16, Pages 1720-1740. February 2020. <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1727643>.
- [180] H. Sosiati, A. Nahyudin, D.A. Wijayanti, K. Triyana and Sudarisman: Effect of alkali treatment and MAPP addition on tensile strength of sisal/polypropylene composites. *ResearchGate* Vol. 12 No. 2 July-December 2018. ISSN: 1985-3157.
- [181] Mujahid Khan, Sayyadh Rahamathbaba, MA Mateen. 23 lipca 2019 r. Artykuł badawczy. <https://doi.org/10.1177/2041247919863626>.
- [182] Raport dotyczący wielkości rynku konopi włóknistych, udziału i trendów według produktu (nasiona, włókna, łuski), wg zastosowania (opieka nad zwierzętami, tekstylia, żywność i napoje, higiena osobista) oraz prognozy dotyczące segmentów na lata 2020 – 2027; Identyfikator raportu: GVR-2-680380389-8; data publikacji: luty 2020.
- [183] Mieczysław Scheibe, Magdalena Urbaniak, Andrzej K. Bledzki: Application of Natural (Plant) Fibers, Particularly Hemp Fiber as Reinforcement in Hybrid Polymer Composites - Part I. Origin of Hemp and Its Coming into Prominence, Cultivation Statistics and Legal Regulations. 2020. *BioResources* 17824 /przesłane do redakcji/.

WYKAZ ŹRÓDEŁ INTERNETOWYCH

- {1} <https://google.pl> (data dostępu 12.06.2020)
- {2} https://en.wikipedia.org/wiki/Owens_Corning (data dostępu 12.06.2020)
- {3} <https://www.owenscorning.com> (data dostępu 12.06.2020)
- {4} https://www.bpf.co.uk/plastipedia/plastics_history/Default.aspx
(data dostępu 12.06.2020)
- {5} <https://www.forbes.pl/biznes/polska-produkcja-jachtow-dominuje-w-ue/113c1e0>
(data publikacji: 27.06.2019; ostatnia aktualizacja: 02.11.2020
(data dostępu 03.11.2020)
- {6} <https://yachts.trade.gov.pl> (data dostępu 15.06.2020)
- {7} <http://www.kompozyty.milar.pl/zywice-do-laminowania/zywice-poliestrowe>
(data dostępu 15.06.2020)
- {8} <https://www.google.pl> (data dostępu 15.06.2020)
- {9} <https://tech.wp.pl> (data dostępu 17.06.2020)
- {10} <https://pl.wikipedia.org/wiki/Mauritius> (data dostępu 17.06.2020)
- {11} <https://www.imo.org/en> (data dostępu 17.06.2020)
- {12} <https://www.rijksoverheid.nl> (data dostępu 17.06.2020)
- {13} <https://www.nasbla.org.usa> (data dostępu 19.06.2020)
- {14} <https://www.google.se> (data dostępu 19.06.2020)
- {15} [https://pl.wikipedia.org/wiki/Konwencja_londy%C5%84ska_\(1972\)](https://pl.wikipedia.org/wiki/Konwencja_londy%C5%84ska_(1972))
(data dostępu 22.06.2020)
- {16} <https://sip.lex.pl/akty-prawne/dzu-dziennik-ustaw/mi%C4%99dzynarodowa-konwencja-o-zapobieganiu-zanieczyszczeniu-morza-przez-16792459>
(data dostępu 22.06.2020)
- {17} http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/gospodarka_odpadami/mpo/konwencja_bazylejska_pl.pdf (data dostępu 24.06.2020)
- {18} https://gospodarkamorska.bip.gov.pl/gospodarka-morska-legislacja/262009_pozostale-projekty.html (data dostępu 24.06.2020)
- {19} <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0241&from=PL> (data dostępu 24.06.2020)

- {20} <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/HTML/?uri=CELEX:32019D1004&from=EN> (data dostępu 26.06.2020)
- {21} <https://www.parp.gov.pl/files/74/81/626/18649.pdf> (data dostępu 26.06.2020)
- {22} <http://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WMP20160000784/O/M20160784.pdf> (data dostępu 26.06.2020)
- {23} <http://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20160001742/O/D20161742.pdf> (data dostępu 29.06.2020)
- {24} <http://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20180001592> (data dostępu 29.06.2020)
- {25} <http://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20190002531> (data dostępu 29.06.2020)
- {26} <http://prawo.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20200000010> (data dostępu 29.06.2020)
- {27} <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20200001742/O/D20201742> (data dostępu 20.11.2020)
- {28} https://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=file&fil=BOATCYCLE_Guide_Good_Scrapping.pdf (data dostępu 20.11.2020)
- {29} <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00561221> (data dostępu 20.11.2020)
- {30} <https://www.google.com/search?biw=1536&bih> (data dostępu 29.06.2020)
- {31} <https://www.anen.es> (data dostępu 29.06.2020)
- {32} <https://www.aqass.co.uk> (data dostępu 29.06.2020)
- {33} <https://www.roth-international.de> (data dostępu 29.06.2020)
- {34} https://www.europeanboatingindustry.eu/images/Documents/For_publications/Business-development-around-nautical-tourism.pdf (data dostępu 20.11.2020)
- {35} https://bs.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Labeledstemforposter_copy_new.jpg (data dostępu 25.06.2021)
- {36} <https://www.google.pl/search?q=przekr%C3%B3...> (data dostępu 25.06.2021)
- {37} <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/industrial-hemp-market/toc> (data dostępu 10.03.2021).
- {38} <https://www.grandviewresearch.com/grand-library> (data dostępu 10.03.2020).
- {39} <https://www.wolnekonopie.org/2020/12/konopie-swiecie-liczby> (data dostępu 10.03.2021)

- {40} <https://www.konopie.info.pl/news/uprawy-konopi-europie/>
(data dostępu 10.03.2021)
- {41} <https://www.google.com/search?q=g%C4%99sto%C5%9B%C4%87+wody+destylowanej> (data dostępu 18.10.2021)
- {42} <https://www.google.com/search?q=kalorymetr+sto%C5%BCkowy+-+cz%C4%99%C5%9Bci+sk%C5%82adowe> (data dostępu 05.11.2021)
- {43} <https://www.google.com/search?q=schemat+og%C3%B3lny+kalorymetru+sto%C5%BCkowego&sxsrfr> (data dostępu 06.12.2021)
- {44} <https://imagescience.hu/products/about-tescan/vega3/> (data dostępu 08.12.2021)