



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

DEVECSER BOGLÁRKA

TDK DOLGOZAT

TERVEZETLEN ÚJRAHASZNOSÍTHATÓ, SZÉNSZÁLLAL ERŐSÍTETT, ÉGÉSGÁTOLT POLIMER
KOMPOZITOK FEJLESZTÉSE

Konzulensek:

Dr. Pomázi Ákos

adjunktus, Polimertechnika Tanszék

Poór Dániel István

doktorandusz, Gyártástudomány és -technológia Tanszék

Dr. Toldy Andrea

egyetemi tanár, Polimertechnika Tanszék

BUDAPEST, 2023

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni konzulenseimnek, Dr. Toldy Andreának, Poór Dánielnek és Dr. Pomázi Ákosnak a kutatómunkám során nyújtott támogatásért, iránymutatásért és tanácsokért. Külön köszönettel tartozom Papp Bertalannak, Pinke Balázsnak, Dr. Szolnoki Beátának a laboratóriumi munkák során nyújtott segítségért.

A kutatást az MTA-BME Lendület Fenntartható Polimerek Kutatócsoport és a NKFIH K142517 azonosítójú Tervezetten újrahaznosítható, nagyteljesítményű szálerősített polimer kompozitok fejlesztése pályázat támogatásával végeztem.

Ez a kutatás az USA és Magyarország tudományos és technológiai együttműködését ösztönző 2021-1.2.4-TÉT-2021-00050 támogatásnak köszönhetően valósult meg.

A TDK dolgozat az MTA-BME Lendület Fenntartható Polimerek Kutatócsoport és a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) és NKFIH K142517 pályázatának a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott támogatásával készült.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	iii
Jelölések jegyzéke	v
1. Bevezetés	2
2. Szakirodalmi áttekintés	4
2.1. Vitrimerek	4
2.2. Égésgátlás	6
2.3. Szakirodalmi áttekintés kritikai elemzése, célkitűzések	10
3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések és vizsgálati módszerek	12
3.1. Felhasznált alapanyagok	12
3.2. Munkadarabok gyártása	15
3.3. Mérési eljárások	18
3.3.1. Oxigénindex meghatározása (LOI)	18
3.3.2. UL-94 vizsgálat	19
3.3.3. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)	19
3.3.4. Termogravimetriai analízis (TGA)	20
3.3.5. Tömegcsökkenésen alapuló kalorimetria (MLC)	21
3.3.6. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)	22
4. Vizsgálati eredmények és azok értékelése	23
4.1. Gyantarendszerek vizsgálata	23
4.1.1. LOI és UL-94	23
4.1.2. MLC	25
4.1.3. DSC	29
4.1.4. TGA	31
4.1. Kompozitok vizsgálata	34
4.1.1. MLC	34
4.1.2. DMA	37
5. Összefoglalás	39
5.1. Konklúzió és kitekintés	41
6. Felhasznált források	42

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
E'	tárolási modulus (storage modulus)	MPa
E''	veszteségi modulus (loss modulus)	MPa
pHRR	maximális hőkibocsátás (peak heat release rate)	kW/m ²
T	hőmérséklet (temperature)	°C
$T_{csúcs}$	exoterm csúcshoz tartozó hőmérsékletet (peak of the exotherm peak)	°C
T_g	üvegesedési átmeneti hőmérséklet (glass transition temperature)	°C
THR	teljes hőkibocsátás (total heat release)	kW/m ²
TTI	begyulladás idő (time to ignition)	s
T_v	vitrimér átalakulási hőmérséklet (vitrimeric transition temperature)	°C
V	térfogat (volume)	m ³

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
$\tan \delta$	csillapítási tényező	1
ρ	sűrűség	g/cm ³

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés	Angol megnevezés
APP	ammónium-polifoszfát	ammonium polyphosphate
CFRP	szénszállal erősített polimer kompozit	carbon fibre-reinforced polymer
DMA	dinamikus mechanikai analízis	dynamic mechanical analysis
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria	differential scanning calorimetry
FRI	égésgátlási index	flame retardancy index
LOI	oxigénindex	limiting oxygen index
MLC	tömegsökkenésen alapuló kalorimetria	Mass Loss Calorimetry
PER	pentaeritrit bázisú epoxigyanta komponens (pentaeritrit tetraglicidil éter)	pentaerithrytol based epoxy resin
RDP	rezorcin-bisz(difenil-foszfát)	resorcinol bis(diphenyl phosphate)
TEDAP	<i>N,N',N''</i> -tris(2-aminoetil)foszforsavtriamid	<i>N,N',N''</i> -tris(2-aminoethyl)-phosphoric triamide
TGA	termogravimetriai analízis	thermogravimetric analysis

1. BEVEZETÉS

Napjainkban az élet elképzelhetetlen lenne kompozitok nélkül. A kompozitok alapvető jellemzője, hogy makrogeometriai szinten nem izotróp tulajdonságúak, mint például a fémek, hanem kitüntetett irányokban nagyságrendekkel nagyobb szilárdsággal rendelkeznek. Erre azért van szükség, mivel az egyes alkatrészek, szerkezetek használatakor bizonyos vonalak mentén sokkal nagyobb a terhelés, ezért topológiai optimalizációs megfontolásból elegendő csak azokban a kitüntetett irányokban megerősíteni az anyagát. Az autóiipar és repülőipar jelentős része a kompozitokra támaszkodik, de a sportfelszerelések, hadiipar és űripar terén is rendkívül fontos szerepet játszanak ezek az anyagok. Léteznek olyan, kereskedelmi forgalomban kapható repülőgépek, melyek nagyjából 50 m/m%-ban polimer kompozitokból épülnek fel (pl. Airbus A350, Boeing 787) [1]. Felhasználásuk célja általában a súlycsökkentés, mivel a fémekhez képest kis sűrűséggel bírnak, amihez nagy szilárdság és méretstabilitás tartozik. Ennek köszönhetően lecserélhetőek a nehéz fémvázak könnyebb és megegyező szilárdsági tulajdonságokkal rendelkező kompozitokra [2].

A kompozitok alapvetően két komponensből tevődnek össze, a mátrixból és az erősítőanyagból. Az erősítőanyag szerepe, hogy felvegye a kompozitot ért terhelést és biztosítsa a megfelelő merevséget és szilárdságot. A mátrixanyagának a szerepe pedig az, hogy minél jobban körülvegye a szálakat, minél jobb adhéziót alakítson ki, így a terhelést a lehető legegyszerűbben eloszlassa a keresztmetszet mentén, így a szálak egyenlő arányban részt tudjanak venni a terhelés felvételében. Ugyanakkor a mátrix a külső fizikai és környezeti behatásoktól is megvédi az erősítőanyagot [2].

Polimer kompozitok esetén elsődlegesen térhálós gyantarendszereket alkalmaznak, mivel ezek kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, relatíve kis térfogatcsökkenést szenvednek hűlés közben és jó ellenállóképességet mutatnak a hővel, nedvességgel és különböző környezeti hatásokkal szemben. Ezek az előnyös tulajdonságok a térhálós szerkezetből adódnak. A térhálósodási folyamat általában irreverzibilis, így ezek a gyantarendszerek gyártásuk után nem olvashatóak meg és nem formálhatóak újra. Emiatt ezek újrahasznosítása és javítása kihívásokkal teli [3].

Legegyszerűbb újrahasznosítási módszer a mechanikai, melynek során ledarálják a kompozitokat, majd például betonba keverve közutakhoz, csövekhez, illetve járdákhoz használják fel. Ekkor a kompozitok jó csillapítóképeségét használják ki [4]. Termikus úton a fűtőértékük használható ki, mivel ez igen magas más hulladékokkal szemben. Pirolízissal, fordított gázosítással, illetve szolvólízissal a szál erősítés akár visszanyerhető és újrahasználható, de ezek a folyamatok drágák, az erősítőanyag minőségi és strukturális romlása gyakran bekövetkezik, illetve a mátrixanyagok teljes mértékben elvesznek. Ezekből az újrahasznosítási eljárásokból látható, hogy ezeket a kompozit anyagokat nem lehet megfelelően újrahasznosítani, alacsonyabb rendű

célokra alkalmazzák őket. Az igazi cél a teljes visszanyerés, vagy hasonló minőségű termékek készítése lenne [5–8].

A jövőbeli fejlesztésekben nagy szerepe lehet egy új anyagcsaládnak, a vitrimereknek, melyek hasonló fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint egy általános, jó minőségű gyantarendszer, de ugyanakkor olyan lehetőségeket nyújt, amire az eddigi gyantarendszerek nem képesek. A benne található dinamikus kötéseknek hála javítható, térhálósodás után öngyógyítható, újrahasznosítható és újrafeldolgozható. A vitrimerek meleg alakíthatósága alkalmassá teheti, hogy bizonyos sport vagy ortopéd segédeszközök esetén a vitrimert válasszák alapanyagként, ugyanis ezeken a területeken kifejezetten nagy hangsúlyt kapnak az egyedi geometriák. Ilyen módon elkerülhető lenne az egyedi szerszámok készítése. A dolgozatomban vitrimerekkel fogok foglalkozni és az iparban való elterjedéséhez esszenciális égésgátlását vizsgálom [9].

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

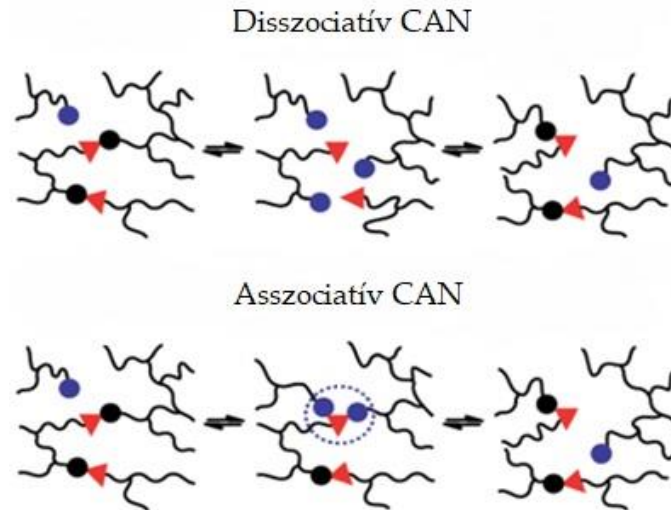
A következő fejezet a vitrimerek és a kovalens adaptálható hálózatok (CAN) szerepének bemutatására összpontosít. Ebben a fejezetben bemutatom a hőre lágyuló és a térhálós polimerek közötti alapvető különbségeket és azt, hogy a vitrimerek hogyan képesek a két fő csoport közt hidat képezni.

2.1. Vitrimerek

A polimereket alapvetően két csoportra lehet felosztani: a hőre lágyuló és a térhálós polimerekre. A hőre lágyuló polimerek, mivel kovalens térhálókötéseket nem, csak reverzibilis keresztkötéseket tartalmaznak (fizikai térháló), melegítés hatására megömleszthetőek és feldolgozhatóak. Ennek köszönhetően feldolgozásuk viszonylag egyszerű fröccsöntéssel, extrúzióval és egyéb elterjedt eljárásokkal. Hátrányuk azonban, hogy mechanikai tulajdonságaikban nagyságrendekkel gyengébbek, mint a térhálós polimerek. Ezeknek kiváló a méretstabilitásuk, nagy a hővel, kémiai-, fizikai- és környezeti hatásokkal szemben mutatott ellenállásuk, így felhasználásuk bizonyos ipari alkalmazási területeken előnyös és optimális [10, 11].

Az utóbbi két évtizedben rengeteg kutatás zajlott azzal kapcsolatban, hogy a térhálós polimer kompozitok tulajdonságát megtartva, elérhetővé váljon az újra feldolgozhatóság, újrahasznosítás és a javítás lehetősége. Ennek a legkézenfekvőbb módja a reverzibilis kötések kialakítása az alapvetően irreverzibilis kötések tartalmzó polimer rendszerben, például a nem kovalens ionos kötés [12], hidrogénkötés [13, 14], „host-guest” interakció [15, 16], illetve a kovalens észter [17–21], diszulfid [22–24], imin kötés [20, 25–32], sziloxán kiegyenlítéssel alkotott kötés [33] és Diels-Alder reakció alkotta kötés felhasználásával [34–38]. A másodlagos kötésekkel az alapvető probléma a stabilitás, ugyanis a másodrendű kötések általában nem biztosítanak olyan erős kötések, mint az elsőrendű kovalens kötések, így nem képesek elviselni nagy terheléseket, ezáltal nem megfelelőek az eredeti rendszerek kiválására [39].

A reverzibilis kovalens kötésekkel rendelkező polimerek, az úgynevezett kovalens adaptálható hálózatok (CANs), nagyon ígéretesnek bizonyulnak, ugyanis ilyen kötéseknek hála az anyag rendelkezik a polimerek mindkét csoportjának kedvező tulajdonságaival. Miszerint adott vitrimer átalakulási hőmérséklet (T_v) alatt a rendszer térhálós polimerként viselkedik és kiváló mechanikai tulajdonságokkal bír, míg a T_v hőmérséklet fölött az anyag meglágyul és hőre lágyuló polimerként alakítható. Ezáltal egy hidat formál a polimerek két fő csoportja közt.



1. ábra: Disszociatív és asszociatív kovalens alkalmazkodó hálózatok (CAN) [39]

A CAN-eket alapvetően két csoportba lehet osztani: disszociatív és asszociatív CAN-ekre. A disszociatív hálózatoknál a kötések a cseremechanizmus beindulásakor az egyik pontban megszakadnak, majd egy másik ponton pedig újjá alakulnak. Ezzel az a probléma, hogy a kötések felszakadásakor a hálózat folytonossága megszakad, a viszkozitás hirtelen lecsökken és ilyen módon a hálózat nem tudja megőrizni az fizikai integritását és oldószerállóságát sem, így szétesik és áramlásnak indul. Az ilyen CAN-típusú anyagok tipikus példája a Diels-Alder reakcióval előállított polimerhálózatok. Ezzel szemben az asszociatív CAN-ek nem depolimerizálódnak és a kötések felszakadásával egyidejűleg már kialakulnak az új kapcsolatok, így a hálózat keresztmetszetsűrűsége állandó marad [39].

Az első gyakorlati kutatás az asszociatív CAN-ekkel Leibler és munkatársainak nevéhez fűződik [40], ugyanis ők mutatták meg, hogy a térhálós epoxi polimerekben átészterező katalizátor segítségével kialakíthatóak reverzibilis kovalens kötések. Ezeket nevezi ma a szaknyelv vitrimereknek, melyek láncokból álló, szerves hálózatot alkotó, kovalens kötésű polimerhálózatok (asszociatív CAN-ek), melyek szilícium-dioxid-szerű viselkedést mutatnak, azaz melegítés hatására fokozatosan csökken a viszkozitásuk, majd T_v hőmérséklet fölé melegítve viszkoelasztikus folyadékként viselkednek, ami a klasszikus térhálós polimerekhez képest egyedülálló tulajdonságokkal ruházza fel őket, például javíthatósággal, újrafeldolgozhatósággal és a térháló integritásvesztés nélküli átrendeződésével [41].

Jelen dolgozat során katalizátormentes imin alapú vitrimer gyantával foglalkozok. 2014-ben Taynton és munkatársai [42] katalizátormentes poliimin hálózatot állítottak elő tereftáldialdehid, dietilén-triamin és trisz(2-aminoetil)amin reakciójával. Fontos előrelépés volt, hogy a dinamikus kötésátrendeződések nem katalizátorok alkalmazásával válthatók ki, mert ezek sokszor rosszul oldódnak, költségesek, komplexebbé teszik a gyártás folyamatát és esetlegesen rövidíthetik a termék élethosszát. Ebben a poliimin rendszerben ugyanis az imincsere-reakciók katalizátor

alkalmazása helyett hővel válthatóak ki. Az imincseré-reakciók a gyenge kovalens C=N kötés átrendeződésén alapulnak, amelyet Schiff-bázisnak is neveznek. A Taynton és munkatársai által előállított polimer üvegesedési átmeneti hőmérséklete (T_g) 56 °C, rugalmassági modulusa nagyjából 1 GPa és szakítószilárdsága 40 MPa. A poliimin hálózat hő hatására kialakuló alakíthatóságát az idő- és hőmérsékletfüggő relaxációs modulus mérésével jellemezték. A hálózat gyors kötéscseréjéhez szükséges hőmérséklet 80 °C volt, ami a legtöbb alkalmazásban előforduló üzemi körülményeknél nagyobb érték [42].

2.2. Égésgátlás

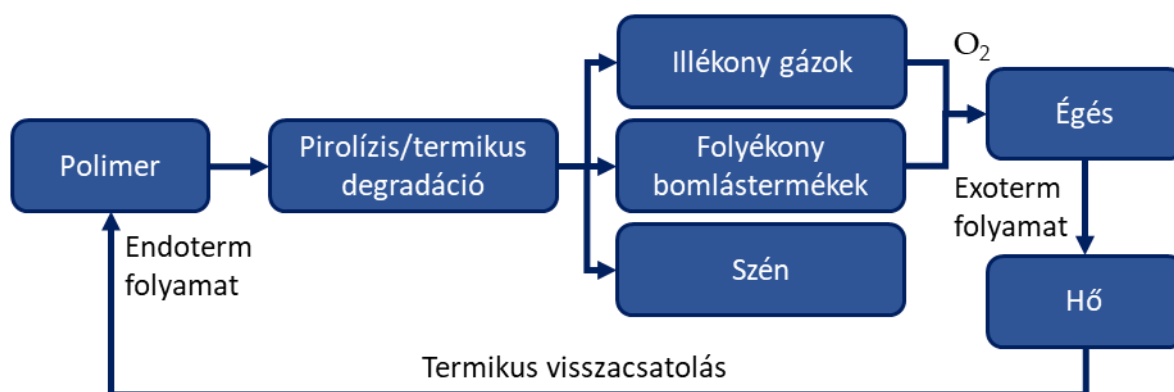
A térhálós polimerek fő alkalmazási területe a nagyteljesítményű kompozitok, melyek olyan ipari területeken bizonyulnak jó megoldásnak, ahol az előállítási költség nem annyira lényeges, mint a megfelelő minőség elérése. Nagy hátrányuk azonban, hogy a kompozitok mátrixaként alkalmazott gyanták önmagukban gyúlékonyak. Polimer égése során nemcsak az adott termék tönkremenetele kockázatos, de a mechanikai tulajdonságok romlása, mérgező gázok felszabadulása, nagy mennyiségű fojtó füst keletkezése és a tűz továbbterjesztése (akár csöpögéssel) is igen kockázatos. A tűzesetek során előforduló halálesetek jelentős része nem az égési sérülésekből adódik, hanem a keletkezett füstből. A füstmérgezés, illetve a menekülési út hiánya katasztrófához vezethet. Az iparban jelentős fejlesztések folynak az anyagok égésgátlásának megoldására. Az égésgátolt polimer kompozitok képesek minimalizálni a tűz kialakulásának és terjedésének kockázatát. Ennek következtében alkalmazásuk biztonságosabbá teszi a környezetet és a berendezéseket, valamint csökkenti a tűzesetekből adódó károkat és sérüléseket [43–45].

Az égés során lejátszódó kémiai és fizikai reakciók bonyolultak, de alapvetően három fő tényezőről múlnak. A megfelelő hőmérséklet, az éghető anyag és az égést tápláló közeg alkotja az úgynevezett tűzháromszöget (lásd 2. ábra). Amennyiben a három tényező közül legalább az egyik nem áll rendelkezésre, az égés folyamata leáll. Az égést tápláló anyag általában a levegőben található oxigén és jelen esetben az éghető anyag a polimerek degradációja során keletkező bomlástermékek [46].



2. ábra: A tűzháromszög

Az égés folyamatábrája a 3. ábrán látható. Bizonyos hőmérséklet felett a polimerek depolimerizációs folyamaton mennek keresztül és ekkor éghető gázok szabadulnak fel belőlük. Ezek az illékony bomlástermékek levegővel keveredve gázfázisba lépnek, majd gyújtás hatására láng keletkezik. A láng hőtermelésének egy része a környezetbe távozik, a másik része pedig visszacsatolva fenntartja az égési folyamatot. Az égési folyamat során a polimerek termikusan bomlanak, melyet sokszor lánchasadás vált ki, ami folyamatos hőbevitelt igényel. Ahhoz, hogy a polimerek atomjai között található kovalens kötések felszakadjanak, ahhoz a bejuttatott hőenergiának meg kell haladnia a kötések disszociációs energiáját. Égés során a polimerek termikus bomlási viselkedése jelentősen függ az oxigén lokális jelenlététől vagy hiányától. Amennyiben a polimerek lokálisan oxigénhiányos környezetben bomlanak, akkor szabadgyökök képződnek vagy a hidrogén atomok termikusan stabil molekulákat alakítanak ki. Oxigéndús környezetben azonban a polimerek bomlástermékei reagálnak az oxigénnel és ezek különböző illékony anyagokhoz vezetnek: például karbonsav, alkohol, keton, aldehid, valamint nagy reakcióképességű hidrogén vagy hidroxid csoportok keletkeznek [46].



3. ábra: Az égés folyamatábrája [46]

Az égésgátlók fejlesztése már régóta zajlik, így a rendszerek tulajdonságai és hatásmechanizmusai kellően ismertek. A gyanták esetén két módszer alkalmazott hatékonyan az égésgátlók bejuttatására. Az egyik a reaktív égésgátlás módszere, melynek során az égésgátló hatású funkciócsoportok a polimerek polimerizációs folyamata során kovalens kötéssel épülnek bele a főláncba vagy ahhoz oldalsoportként kapcsolódnak. Ezeket főként térhálós gyantarendszereknél alkalmazzák. Hátránya, hogy a főlánc szerkezetét módosítva a lánchossz megváltozik, így a polimerláncok stabilitása általában sérül és ennek következtében az üvegesedési átmeneti hőmérséklet megváltozhat [43]. A dolgozatomban Toldy és társa [47] által fejlesztett TEDAP (*N,N',N''*-tris(aminóetil)foszforsavtriamid) reaktív foszfortartalmú égésgátlót alkalmaztam. A másik módszer az additív égésgátlás, amikor az égésgátlót, mint adalékot hozzákeverik az alappolimerhez. Ebben az esetben fontos odafigyelni az adalékok arányára és homogén elkeverésére, mivel ezek jelentősen befolyásolhatják a mechanikai jellemzőket [43].

Epoxigyanta-rendszerek esetén a két legelterjedtebb megoldás a halogén- és a foszfortartalmú égésgátlók alkalmazása. Ezeket jellemzően additív módon adagolják a polimer rendszerbe. A halogéntartalmú égésgátlók használata igen elterjedt. Kiváló egyensúlyt biztosítanak az égésgátló teljesítmény, a mechanikai tulajdonságok, a feldolgozhatóság és a felhasználási költségek között. Emellett a keletkező füstgázok átlátszóságát növelik és maró hatásukat csökkentik, így hatékony megoldást adnak a biztonsági előírások teljesítésére. Hatásmechanizmusának célja, hogy az égés során bekövetkező láncreakciót megállítsa. A hőbomlás során hidrogén-halogenidek keletkeznek, amik a polimerekből származó hidroxil ($\cdot\text{OH}$) gyökökkel kötéseket alakítanak ki, emiatt ezeket reaktív gyökfogóknak nevezzük. Kifejezetten előnyös tulajdonságuk, hogy a reakció során újabb hidrogén-halogenidek képződnek, így regenerálják önmagukat és ebből adódóan már kis mértékben is hatékonyak. Hátrányuk azonban, hogy korrozívak, nem megfelelő alkalmazás esetén elszíneződés, idő előtti degradáció és kiválás keletkezhet, illetve a környezetre és az egészségre rendkívül károsak, így adalékanyagként alkalmazva külön odafigyelést igényelnek [43, 48].

Mivel a halogéntartalmú égésgátlók égésekor mérgező és korrozív gázok keletkeznek, a nemzetközi társadalom afelé hajlik, hogy ezek fokozatos kiváltásra, majd kivonásra kerüljenek [49]. Ebből az okból kifolyólag jelentős kutatások indultak az alternatív lehetőségek feltárására. Manapság a kevésbé káros halogénmentes, ezeken belül pedig a foszfortartalmú égésgátlók egyre elterjedtebbek az iparban. Hatásukat gáz- vagy szilárd fázisban is kifejthetik. Gázfázisban a polimerek égésekor keletkező gyökök megkötésével fejtik ki a hatásukat, így megakadályozva a láncreakció továbbterjedését. Ennek egyik gyakran alkalmazott példája a dolgozatomban során felhasznált rezorcin bisz(difenilfoszfát) (RDP). A szilárd fázisban ható égésgátlók az égés során sav- és gázforrásként viselkednek. Amikor az égésgátlóból gázok felszabadulnak, akkor a polimerek felszíne felhabosodik és egy szenes védőréteg képződik. Ez mind a két irányba gázzáró réteggé működik, mivel a műanyagot elzárja az égést tápláló oxigéntől, másrészt az égésteret is elzárja a polimerből felszabaduló illékony bomlástermékektől. A gázzáró mechanizmus mellett, ami az égést tápláló közeget fogja vissza, a tűzháromszög másik elemére is hatással van: a szenes habréteg kiváló hőszigetelő képességgel rendelkezik, így a polimer felületének hőmérsékletét is csökkenteni képes egy égésgátlással nem rendelkező referenciával szemben. A dolgozatomban során ammónium-polifoszfátot (APP) alkalmaztam, amely kiváló felhabosodást biztosít és füstgátló viselkedést mutat [43] [49].

Additív égésgátlás esetén még egyéb fontos adalékokat is szoktak alkalmazni, például egyes fém-hidroxidokat, fém-oxidokat, bórvegyületeket, nitrogénvegyületeket, agyagásványokat, nanoadalékokat. Ezek közül a fém-hidroxidok alkalmazása a legelterjedtebb, mivel kiváló füstgátló hatással

rendelkeznek. Alkalmazásukkal a füst mennyisége, toxicitása, opacitása és maró hatása csökkenthető, így a szabványoknak való megfelelést elősegíti. Számos halogén- és foszfortartalmú égésgátlót képesek kiváltani, ugyanis amellet, hogy igen hatékony égésgátlók, a környezetre gyakorolt hosszú távú hatásuk is jelentősen jobb. Jelentős hátrányuk azonban, hogy a hatékony égésgátláshoz akár 50 m/m% feletti mennyiségben szükséges alkalmazni őket, ami már jelentősen leronthatja az alappolimer mechanikai tulajdonságait. Így jellemzően nem szerkezeti alkalmazásokban használják, hanem pl. az elektronikai iparban. A nitrogéntartalmú égésgátlószerkezetek legfőbb képviselői a melamin és azok származékai. Ezeknek a különlegessége, hogy egyszerre szilárd és a gázfázisban is képesek hatni. Égés során a melamin endoterm módon szublimál, aminek a segítségével a környezetétől hőt von el, így hűtő hatást idézve elő. Mivel a szublimációja nagyjából 350 °C-on következik be, így akár a gyulladást is késleltetheti. Bomlástermékeként nitrogén gáz szabadul fel, így az égéstérbe jutva inert hígítóként működik, ezzel gázfázisban gátolva az égést, illetve az intenzív gázfejlődés hozzájárul a szénés réteg kialakulásához [48].

A vitrimerek égésgátlásának kutatása egyre nagyobb hangsúlyt kap az utóbbi években. A poliimin típusú vitrimerek esetében jellemzően a reaktív típusú égésgátlást alkalmaznak [50–53]. Egyrészt azért, mert az égésgátló komponensek a poliimin szerkezetbe történő bevezetésével elkerülhető az adalékanyagok hozzáadása, melyeknél fennáll a részecskekiszűrődés lehetősége, ami a mechanikai tulajdonságok romláshoz vezethet. Másrészt a poliimineket jellemzően aldehidek vagy ketonok és aminok egyszerű reakciójával állítják elő és ezekben a reakciókban az egyes komponensek könnyen helyettesíthetők olyan heteroatomot tartalmazó alkotókkal, melyek égésgátlást is biztosítanak, pl. foszfor. Yang és társai [50] hexaszubsztituált ciklotrifoszfazént (HVP) szintetizáltak ligninből származó vanillin monomerekből és hexaklór-ciklotrifoszfazénból nukleofil aromás szubsztitúcióval. Az égésgátló segítségével 28 V/V%-os oxigénindexet (LOI) és az UL-94-es vizsgálaton V-0 besorolást értek el. Ren és társai [51] egy foszfortartalmú, tercier amin funkciót tartalmazó diolt szintetizáltak, amelyet 2-(bisz(2-hidroxietyl)amino)etil-difenilfoszfinátnak (DPEA) neveztek el. Sikeresen alkalmazták a DPEA-t egy epoxi-anhidrid rendszer átészterezéssel történő módosítására, hogy dinamikus észterhálózatokkal rendelkező epoxi-vitrimereket hozzanak létre, amelyek a továbbiakban a szénszálerősítésű kompozit mátrixaként szolgáltak. Eredményeik biztatóak: 0,30 mol% DPEA-val a vitrimer rendszer LOI értéke 33 V/V%-ra nőtt és elérte az UL-94-es V-0 minősítést. A tömegcsökkenésen alapuló kónikus kalorimetria (MLC) során a DPEA-0,30 jelentős javulást mutatott az égés során, ahol a maximális hőkibocsátás 45%-os és a teljes hőkibocsátás 44%-os csökkenését érték el. Wang és munkatársai [54] egy Schiff-bázis prekuzort szintetizáltak lignin származékú vanillinból és ebből képlékeny térhálós CAN rendszert állítottak elő. A Schiff bázisú CAN-ek rendkívül magas minőségűnek mutatkoztak: 178 °C-os T_g -vel, 69 MPa

szakítószilárdsággal, 1925 MPa húzó rugalmassági modulussal rendelkeztek. Égésgátlási tulajdonságuk is kiválónak bizonyult: UL-94-es V-0 besorolást és 30 V/V%-os LOI értéket értek el.

2.3. Szakirodalmi áttekintés kritikai elemzése, célkitűzések

Kompozitok alkalmazása napjainkban elkerülhetetlen, hiszen kis sűrűség mellett kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Újrahasznosításuk azonban nehéz, általában mechanikai úton, pirolízissel vagy szolvólízissel történik, azonban ezek igen körülményes és költséges eljárások. A kompozitok erősítőanyagának visszanyerése csak minőségi romlással kivitelezhető, illetve mátrixának reciklálása az irreverzibilis polimerizációból adódóan még nem megoldott.

Ezekre a problémákra tud megoldást nyújtani a vitrimer, ami az eddig alkalmazott térhálós rendszerekhez hasonló mechanikai tulajdonságok mellett dinamikus kovalens kötésekkel rendelkezik. Ezeknek a kötéseknek hála hőközlés hatására egy adott vitrimer átalakulási hőmérséklet felett viszkoelasztikus anyagként viselkedik. Ebből adódóan a vitrimer kompozit újrahasznosítható, öngyógyuló és visszanyerhető az alkotóelemei. A térhálós rendszereket kiváltva képesek lehetnek meghosszabbítani a termékek életciklusát, csökkenteni az alapanyaggyártási igényt és a keletkező hulladékot, így javítva ezeknek a rendszereknek a fenntarthatóságát. Ahhoz, hogy a vitrimer elterjedhessenek, még rengeteg kutatásra van szükség. A kutatásom során ezért egyrészt összehasonlító vizsgálatot folytattam, amiben a Mallinda Inc. poliimin vitrimer rendszerét (VITRIMAX T130) a PER (pentaeritrit alapú négyfunkciós epoxigyanta) rendszerhez viszonyítottam. A választás alapja a gyártó által rendelkezésre bocsátott adatok voltak, miszerint a két anyag üvegesedési átmeneti hőmérséklete azonos tartományba esik, amely nagymértékben meghatározza az anyagok felhasználási területét.

Számos ipari felhasználás esetén kritikusak a tűzvédelmi előírások, például gyárakban, középületekben, illetve járműveknél. A felhasznált anyagok éghetőségi tulajdonságait jogszabályok és szabványok szabályozzák; szigorú követelmények vonatkoznak például a gyúlékonyságra, az égéshőre, a füstképződésre és a csepegésre [55]. Epoxi gyantarendszerek esetén az égésgátlás egy sokat kutatott témakör, így rengeteg megoldás áll rendelkezésre. Két fő módszerrel oldható meg az égésgátlók térhálós rendszerekhez való hozzáadása. Az egyik megoldás az additív égésgátlók alkalmazása, melynek során a kész rendszerhez egyszerűen adalékanyagként kell hozzákeverni az égésgátlót. A másik fő égésgátlási módszer a reaktív égésgátlás, ahol az égésgátló funkciós csoportok a molekulaláncba, vagy annak oldalcsoportjaként csatlakoznak. A legelterjedtebb additív megoldásokat a halogén- és a foszfortartalmú vegyületek jelentik, melyek közül az utóbbi alkalmazása jelentősen környezetkímélőbb megoldás. Vitrimerék égésgátlása esetén is egyre több kutatás született az előző évek folyamán. Főként reaktív égésgátlást alkalmaznak, mivel a

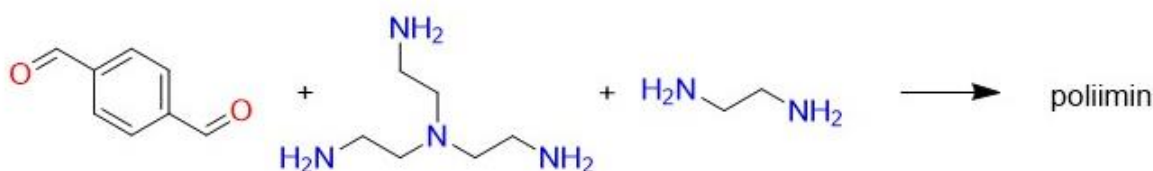
kémiai reakciók igen széles skálája áll rendelkezésre az égésgátlók poliimin rendszerbe való bevezetésére. Mivel a kutatócsoportom eddig sikeresen alkalmazott két additív foszfortartalmú égésgátlót (APP és RDP) epoxigyanta rendszerekben, valamint saját reaktív égésgátlót is fejlesztett (TEDAP), ezért ezekkel az égésgátlókkal folytattam a kutatásom. A kutatás célja elősegíteni a döntést, hogy a vitrimer égésgátlási szempontból is kiválthatja-e a referencia epoxi rendszert. A kutatás során az optimális égésgátlótartalom meghatározása is cél, ezért különböző foszfortartalmú égésgátolt mátrixokon végzem először a vizsgálatot, majd a mátrixanyag általános felhasználási területének megfelelően kompozit minták égésgátlását is vizsgálom az optimális égésgátlótartalmakkal. Ezen felül a Mallinda Inc. által forgalmazott VITRIMAX T130 égésgátolt változatainak térhálósodási és termikus bomlási tulajdonságait is vizsgálom, majd összehasonlítom a PER rendszerrel.

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Ebben a fejezetben a felhasznált anyagok és az alkalmazott berendezések kerülnek bemutatásra, melyek elengedhetetlenek voltak a kutatás során. A fejezet célja, hogy bemutatásra kerüljenek azoknak az alapanyagoknak a tulajdonságai és berendezések működése, amelyek a dolgozatban megjelenő minták elkészítéséhez kulcsfontosságúak voltak.

3.1. Felhasznált alapanyagok

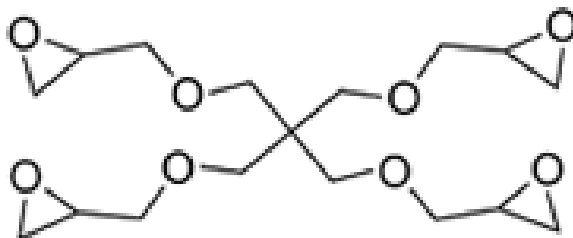
A dolgozat célja, hogy a Mallinda Inc. által forgalmazott VITRIMAX T130 típusú poliimin vitrimer gyantarendszer égésgátlási lehetőségeit vizsgáljam, valamint összehasonlítsam a referencia epoxi rendszer égésgátlási lehetőségeivel. A vitrimer gyantarendszer két komponensből áll, az A komponens megnevezése VITRIMAX Epoxy Resin Blend, míg a térhálósító B komponens VITRIMAX Imine Hardener Resin néven található meg. A minták előkészítése során a Mallinda Inc. által ajánlott 1:2 (A:B komponens) keverési arányt alkalmaztam. A rendszer viszkozitását a gyártó 50 °C-on adta meg: 54,8 Pa·s. Az epoxi komponens egy szintelen, viszkózus, enyhén szúrós szagú folyadék. Az imin szobahőmérsékleten szagtalan, kvázi szilárd halmazállapotú, illetve a színe sötét narancssárga. Feldolgozásakor 100 °C-ra melegítjük, így egy viszonylag kis viszkozitású folyadékot kapunk, világosabb narancssárga színnel és erősen szúrós szaggal. A B komponens fő összetevője a poliimin, melynek felépítése a 4. ábrán látható.



4. ábra: Poliimin szintézise

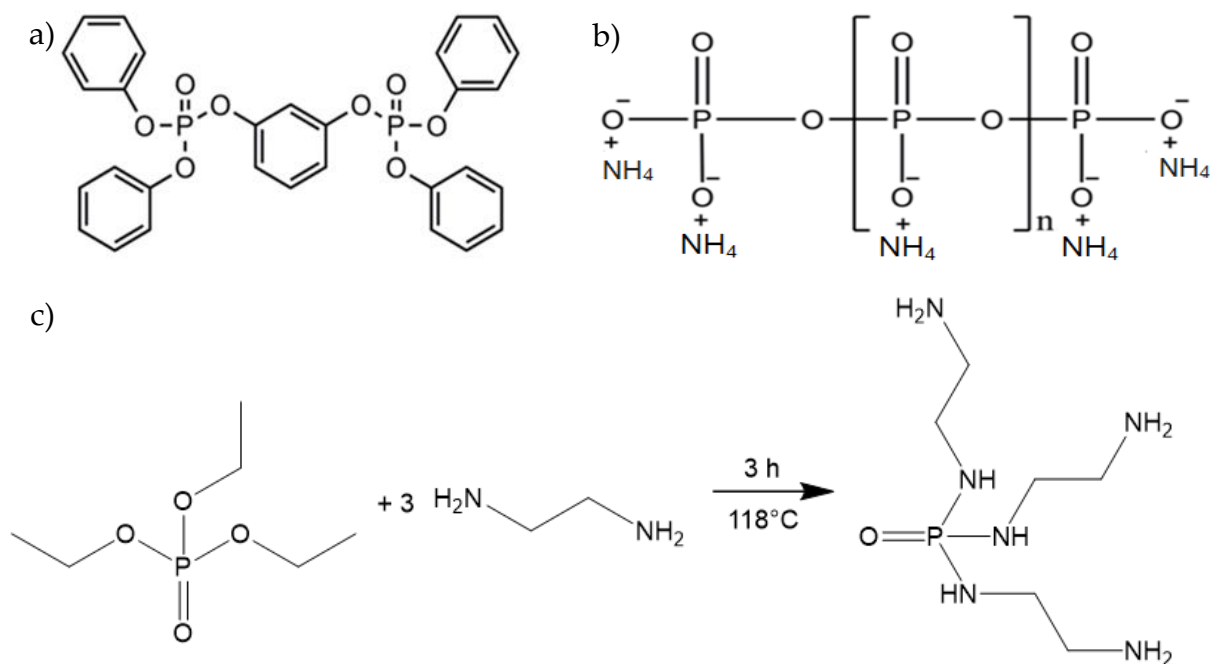
A referencia gyantarendszer A komponenseként az IPOX Chemicals Ltd. által forgalmazott MR 3016-os pentaeritrit alapú négyfunkciós epoxigyantát választottam, melynek fő komponense a pentaeritrit tetraglicidil étere (lásd 5. ábra). A választás elsődleges oka a közel azonos T_g érték volt, mivel ez jelentősen meghatározza a gyantarendszerek felhasználási területét. A dolgozat célja, hogy a Vitrimax égésgátlása által elősegítsem a PER, illetve a PER-hez hasonló epoxi rendszerek kiváltását. Emellett a PER egy rendkívül sokat alkalmazott és kutatott gyantarendszer, így rengeteg adat áll rendelkezésre korábbi tanszéki kutatásokból adódóan. Viszkozitása szobahőmérsékleten 0,9-1,2 Pa·s, sűrűsége 1,24 g/cm³ és epoxi ekvivalense 156-170 g/ekvivalens. B komponensként egy, az iparban is elterjedt,

szintén IPOX Chemicals Ltd. által forgalmazott MH 3122-es cikloalifás amin típusú térhálósítót használtam, melynek fő komponense 3,3'-dimetil-4,4'-diaminociklohexilmetán. Viskozitása szobahőmérsékleten 80-120 Pa·s, sűrűsége 0,94 g/cm³ és aminhidrogén ekvivalense 156-170 g/ekvivalens.



5. ábra: PER szerkezete

A vizsgálatok során két additív foszfortartalmú égésgátlót alkalmaztam: az ammónium-polifoszfátot (APP) és rezorcin-bisz(difenil-foszfátot) (RDP). Az APP (lásd 6. b) ábra) alapvetően egy szilárd fázisban ható égésgátló, mely kiváló felhabosodó viselkedéséről ismert. Ennek fizikai megjelenése egy fehér, szagtalan, finom por, melyet a gyantákhoz keverve azok viszkozitását kis mértékben megnöveli. Az RDP (lásd 6. a) ábra) főként gáz fázisban fejti ki a hatását, a polimerek égéskor keletkező gyökök megkötésével. Ez egy színtelen, kissé kellemetlen szagú, kis viszkozitású folyadék, melyet a gyantarendszerbe keverve, annak viszkozitását kis mértékben csökkenti. A mérések során a TEDAP (lásd 6. c) ábra) foszfortartalmú reaktív égésgátló hatásait is vizsgáltam. Az egyes égésgátlók fő tulajdonságait a 3-1. táblázatban foglaltam össze.



6. ábra: a) RDP és b) APP szerkezete; és c) TEDAP előállítása

A kompozitok gyártásához a Zoltek Zrt. által gyártott PX35FBUD300 típusú (Panex 35 50 k rovingokat tartalmazó) unidirekcionális szénszál erősítőanyagot alkalmaztam. A kelme területi sűrűsége 300 g/m², szakítószilárdsága 1400 MPa, húzó rugalmassági modulusa 119 GPa, hajlítószilárdsága 1290 MPa, illetve hajlító rugalmassági modulusa 112 GPa.

3-1. táblázat: Alkalmazott égésgátlók tulajdonságai

Égésgátló	Fő komponens	Gyártó/Forgalmazó	Márkanév	Foszfortartalom (%)	Egyéb jellemzők
APP	ammónium-polifoszfát	Nordmann Rassmann (Hamburg, Germany)	NORD-MIN JLS APP	31-32	átlagos szemcseméret: 15 µm
RDP	rezorcin-bisz(difenilfoszfát)	ICL Industrial Products (Beer Sheva, Israel)	Fyrolflex RDP	10,7	sűrűség 25 °C-on: 1,298 g/cm ³ viszkozitás 25 °C-on: 600 mPa·s
TEDAP	<i>N,N',N''</i> -trisz(aminoetil) foszforsav-triamid	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen szintetizálva	-	13,8	amin szám: 510–530 mg KOH/g viszkozitás 20 °C-on: 400 mPa·s

3.2. Munkadarabok gyártása

A dolgozatomban a Mallinda Inc. által gyártott és forgalmazott VITRIMAX T130-cal dolgoztam, így elsődleges célja a magyar kutatócsoportunknak az volt, hogy az amerikai kutatócsoport által létrehozott alapanyagokból le tudjuk gyártani a kompozit termékeket és reprodukálni tudjuk az általuk elért mechanikai és termikus tulajdonságokat a rendelkezésünkre álló laboratórium keretei között. A cég írásos leírásban és videó formájában mutatta be a gyártási folyamatot. A dolgozatomban a végleges gyártási folyamatot fogom bemutatni.

A mérésekhez többféle próbatestre volt szükség. LOI, UL-94 és MLC vizsgálatokhoz vitrimer gyanta próbatesteket készítettem elő. A gyantarendszerek megfelelő arányú összekeverése (lásd 3-2. táblázat) után különböző szilikon formákba öntöttem az alapanyagot. A térhálósítás ebben az esetben szobahőmérsékleten történt 24 órán keresztül, majd ezt követően utótérhálósítás gyanánt a gyártó ajánlása szerint a következő hőkezelést végeztem el: 20 perc 80 °C, 20 perc 115 °C és 3 óra 135 °C. A PER gyanta próbatestek egy korábbi kutatás során lettek elkészítve és vizsgálva, a gyantarendszer esetén az utótérhálósítási ciklus 1 óra 80 °C, majd 1 óra 100 °C hőlépcsőket tartalmazott. A LOI és UL-94 vizsgálatokhoz szabványos 125x10x4 mm-es, míg MLC esetén szabványos 100x100x4-mm-es próbatesteket állítottam elő.

3-2. táblázat: Az égésgátlók megfelelő keverési arányai vitrimer esetén

Minta P%	RDP (m/m%)			APP (m/m%)			TEDAP (m/m%)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Imin	60,44	54,21	47,98	64,55	62,43	60,32	0,45	0,22	0
Égésgátló	9,35	18,69	28,04	3,17	6,35	9,52	0,07	0,14	0,22
Epoxi	30,22	27,10	23,99	32,28	31,22	30,16	0,48	0,63	0,78

Termoanalitikai vizsgálatokat szintén csak gyanta mintákon végeztem. DSC esetén 1-10 mg frissen bekevert mintára volt szükség a térhálósodás vizsgálatához. Fontos volt, hogy maximum 5 mg-ot helyezünk a tartóba, mivel a habosodás hatására mérés közben a tartó elmozdulhat, így megghiúsítva a mérést. TGA esetén 5-10 mg térhálós mintára volt szükség. PER rendszer esetén ez 1 óra 80 °C-on és 1 óra 100 °C-on való térhálósítást jelentett, míg vitrimer esetén szintén 1-1 óra 150 °C és 180 °C-on történő térhálósítással volt elérhető.

DMA és MLC vizsgálatokhoz továbbá kompozit próbatesteket készítettem elő. A száltartalmat minden egyes kompozit esetén meghatároztam. A DMA szabvány a próbatest mindhárom dimenzióját meghatározta: 60x10x2-es méretű kompozit minták. MLC esetén pedig 100x100x2-es kompozit lapokat állítottam elő. A PER kompozit mintákat nedves préseléssel állítottam elő, a gyártási folyamat a következőképpen zajlott:

- Először a szerszámokat készítettem elő, ez két síklapból és egy keretből áll, melynek pontos méretei 150x150x2. Előzetes tisztítást követően formaleválasztó bevonatot vittem fel a felszínére. Ezzel párhuzamosan a (Metal Fluid Engineering s. r. l. 30 T típusú) hidraulikus présgépet 80 °C-ra előmelegítettem.
- Ezt követően az A és B komponenst (égésgátló esetén előbb az adalékot az A komponenssel elkevertem) homogén állapotúra kevertem a gyantarendszerek esetén alkalmazott keverési szabályoknak megfelelően (1,5 perc keverés, 1,5 perc pihentetés és 1,5 perc keverés).
- Majd az előkészített 150x150-es méretű UD szénszálerősített kelméket (5 db) egyenként a szerszámba fektettem és ecset segítségével impregnáltam a gyantával. Az 5 réteg átítatása után a szerszámot összezártam és a présgéphez helyeztem. A munkadarabot 200 bar hidraulikus nyomás alatt tartottam 1 órán keresztül 80 °C-on, majd újabb 1 órán keresztül 100 °C-on. A térhálósítás végeztével a szerszám hűtése még a présgépben történt, így a vetemedés elkerülhető volt. A munkadarabot a szerszámból kivéve a megfelelő méretre vágtam egy Mutronic Diadisc 5200 típusú gyémántkorongos körfűrészsel.

Vitrimer kompozitok gyártása az előzőekben leírtaktól eltérő. A vitrimer alapvetően magas viszkozitásából adódóan, valamint az elérhető legjobb térhálósodási fok miatt először egy speciális prepreggyártási folyamatra volt szükség. Ez a következők szerint zajlott:

- Első lépésként az A és B komponenst, illetve a présszerszámot is felmelegítettem 100 °C-ra. Ezt követően előkészítettem minden szükséges kelléket a gyártáshoz (papírpoharak, spatula, teflonfólia, mérleg). Az UD kelméket szintén 150x150-es méretre vágtam, majd egyesével maszkoló szalagot ragasztottam a két szélére (erre azért volt szükség, hogy az átítatás és térhálósítás során a rovingok ne csússzanak szét a ragadós környezetben és a speciális térhálósítás miatt).
- A gyantarendszer bekeverése minden esetben két részletben zajlott. Amennyiben egy adagban kevertem volna ki, a rendszer az utolsó rétegek esetén kihűlt volna és ennek következtében megnőtt volna a viszkozitása, így nehezen kezelhető lenne, esetenként gélesedés is előfordulna. Égésgátló rendszereknél először az imint és az adalékanyagot homogenizáltam, majd az epoxi komponenssel is elkevertem. Az előkészített teflon fóliára vékony gyantafilmre kentem, majd a szövet ráhelyezésre került a gyantafilmre, végül a teflonfólia a két sík szerszámfél közé került. A szerszámot 100 °C-os szárítószekrénybe helyezve, saját súlyából adódóan a gyantafilm eloszlik a szálak közt, így megvalósítva az impregnációt. Ez a folyamat 2 perc alatt lezajlik.

- Szerszámnyitás után a prepreget kivesszük és csipeszekkel rögzítve fellógatjuk egy rácsra, majd a leírt folyamatot minden réteg esetében megismétljük. Amint elkészült az 5 réteg a rácsot szárítószekrénybe helyeztük térhálósodni: 1 órán keresztül 150 °C-ra, majd szintén 1 órán keresztül 180 °C-ra.

Prepreggyártás után a kompozitokat magas hőfokú préseléssel készítettük el:

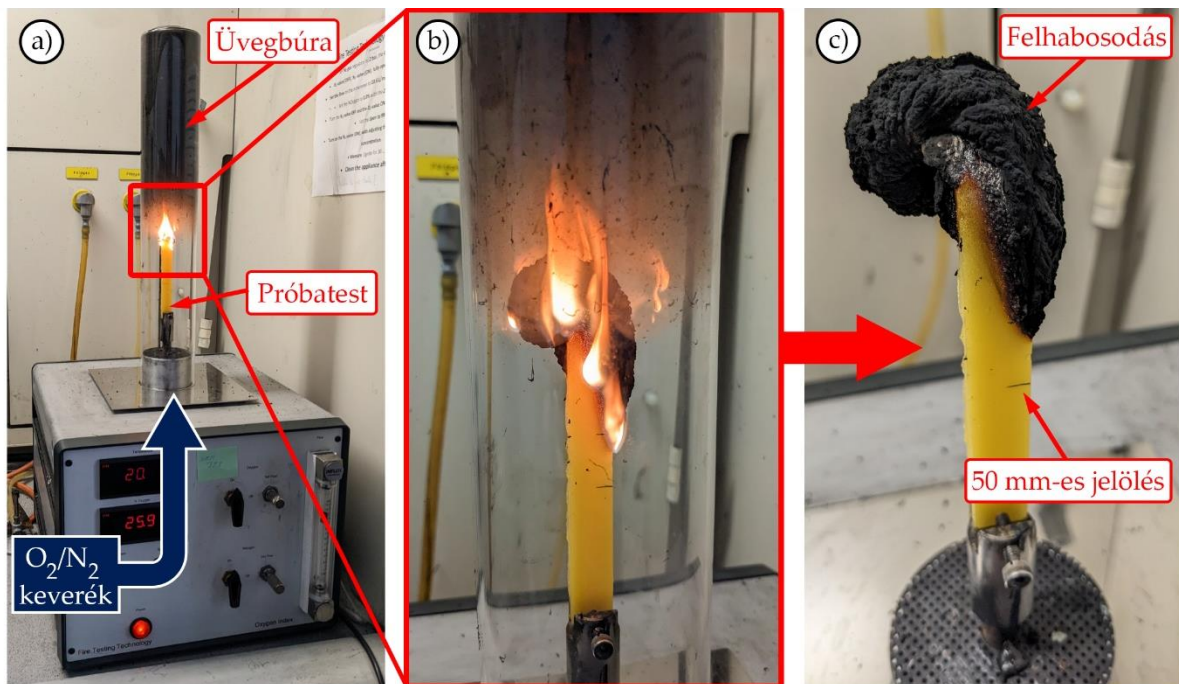
- Kezdetben a présgépet 170 °C-ra melegítettük elő. A vitrimer degradációja a gyártó szerint nagyjából 200 °C körül kezdődik, így fontos volt ezen hőmérséklet alatt maradni. Ezt követően a PER kompozit gyártásához is használt szerszámformát alkalmaztuk. A keretet tisztítást követően formaleválasztó réteggel láttuk el.
- A prepegek a térhálósodás során minden esetben hullámos formát vettek fel, így préselés előtt hőlégfúvó segítségével kiegyenesítettem a rétegeket és eltávolítottam a maszkoló szalagokat. Ezt követően a prepreg rétegeket egymásra helyezve a keretbe illesztettem és a hidraulikus prés gépbe raktam a szerszámot. A munkadarabot 15 percen keresztül 15 bar hidraulikus nyomás alatt 170 °C-on tartottam, majd a szerszámmal együtt szobahőmérsékletre hűtöttem. Ezt követően a kompozitot a megfelelő méretre lehetett vágni.

3.3. Mérési eljárások

A következő fejezet célja, hogy részletesen bemutassa az alkalmazott mérési eljárásokat és berendezéseket, amelyek nélkülözhetetlenek voltak a kutatás során. A következő fejezetekben részletesen ismertetem azokat az eljárásokat, berendezéseket, illetve jellemző paramétereket, melyek segítségével a mintákat vizsgáltam.

3.3.1. Oxigénindex meghatározása (LOI)

Az oxigénindex meghatározását az anyagok gyúlékonyságának, illetve éghetőségének számszerűsítésére alkalmazzák. A mérés során egy előkészített mintát egy üvegoszlopba helyeznek, melyben oxigén- és nitrogén gázok ellenőrzött keverékét áramoltatják, majd meggyújtják a mintát. Oxigénindexnek nevezik azt a minimális oxigéntartalmat (térfogatszázalékban megadva), amely még fenntartja a vizsgált próbatest égését. Az égés fenntartása két módon történhet: ha 3 percen keresztül ég, vagy az előre bejelölt 50 mm-es szakasz leég. Minél nagyobb ez az érték, annál nagyobb a vizsgált anyag égéssel szemben mutatott stabilitása. A méréshez 125x10x4 mm-es próbatesteket készítettem. Az eredmények kiértékelése az ISO 4589-1 és ISO 4589-2-es szabványok alapján történt. A LOI mérés elrendezése, illetve a próbatestek felhabosodó mechanizmusa a 7. ábrán látható.



7. ábra: Oxigénindex (LOI) mérés: a) mérési elrendezés; b) mérés közben a próbatest égése; c) felhabosodott próbatest a mérés végén

3.3.2. UL-94 vizsgálat

Az UL 94 az Underwriters Laboratories (UL) által kifejlesztett szabvány, melyet a vegyipari vállalatok és laboratóriumok széles körben használnak az égésgátló hatékonyságának és égésgátolt termékek éghetőségének a vizsgálatára. Az UL-94-es vizsgálat azt határozza meg, hogy a minta meggyújtása után az anyag hajlamos-e kialudni vagy továbbterjeszti a lángot. A mintadarabokat a vonatkozó vizsgálati módszer előírásaitól függően vízszintes vagy függőleges helyzetbe helyezik és meghatározott ideig nyílt lángnak teszik ki. A teszt elvégzéséhez 125x10x4 mm-es próbatesteket készítettem elő és a kiértékelés az ISO 9772 és ISO 9773 alapján zajlott.

Az UL-94 szabvány különböző minősítéseket rendel az anyagokhoz a tesztekben nyújtott teljesítményük alapján. A műanyagok általános osztályozásai a következők:

HB: A vízszintes vizsgálat esetén, ha a láng átterjedt a próbatesten, vagy ha nem, de a függőleges vizsgálati módszereknél nem érte el a V-2 fokozatokat.

V-2: Függőleges vizsgálat esetén az égés 30 másodpercen belül önkioltó, illetve az égés során keletkezett lángoló cseppek miatt a próbatestek alatt elhelyezett vatta meggyulladt.

V-1: Függőleges vizsgálat esetén az égés 30 másodpercen belül önkioltó, illetve az égés során nem keletkeztek lángoló cseppek, így azok nem gyújtották meg a próbatestek alatt elhelyezett vattát.

V-0: Függőleges vizsgálat esetén az égés 10 másodpercen belül önkioltó, illetve az égés során nem keletkeztek lángoló cseppek, így azok nem gyújtották meg a próbatestek alatt elhelyezett vattát.

3.3.3. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) az anyagtudományban és a kémiai tudományban széles körben használt termoanalitikai vizsgálati módszer. A fázisátalakulásokhoz, kémiai reakciókhoz és termikus vagy bármilyen entalpia-változással járó folyamatokhoz kapcsolódó hőáramlás mérésére és elemzésére használatos. A hőmennyiség közvetlen mérése nem lehetséges, mivel nincs erre közvetlenül alkalmas eszköz, ezért közvetett módszerekkel kell mérni a mintába be- vagy onnan kiáramló hőt. A mérés során a hőáramlás különbséget határozzák meg egy referenciaanyaghoz képest, miközben a minta és a referencia hőmérséklete szabályozott sebességgel változik. A kísérletben a vizsgált mintát és a referenciaanyagot (általában egy üres edényt) külön edényekbe helyezik és mindkettőt ugyanannak a fűtési vagy hűtési programnak vetik alá. A két minta közötti hőáramlási különbséget az idő függvényében regisztrálja a DSC berendezés szoftvere. Állandósult állapotban a hőmérsékletkülönbség arányos a minta hőkapacitásával és a mintába beáramló vagy onnan kiáramló hőmennyiséggel [56].

A DSC-t széles körben használják a polimerek termikus viselkedésének tanulmányozására [57–60]. Jelen esetben az égésgátló vegyületek jellemzésére, az üvegesedési átmeneti hőmérséklet meghatározására, valamint a hőre keményedő mátrix térhálósodási folyamatának nyomon követésére alkalmaztam. A minta tömege körülbelül 1-10 mg, így a hővezetés hatása minimálisra csökken és a hőmérsékletkülönbség szinte egyenesen arányos lesz a minta hőkapacitásával. A méréseket egy TA Instruments Q2000-es mérőberendezésen végeztem, melynek hőmérséklettartománya -90-550 °C-ig terjed. A mintákat 50 ml/perc térfogatáramú N₂ atmoszférában, 25-250 °C közötti hőmérséklet-tartományban vizsgáltam. Az első felfűtés 3 °C/perc, az azt követő lehűtés 50 °C/perc, a második felfűtés 10 °C/perc sebességgel zajlott. A második felfűtésből adódó görbe inflexiós pontjából az ISO 11357-2:2020 szabvány alapján határoztam meg a térhálós minta üvegesedési átmeneti hőmérsékletét (T_g).

3.3.4. Termogravimetriai analízis (TGA)

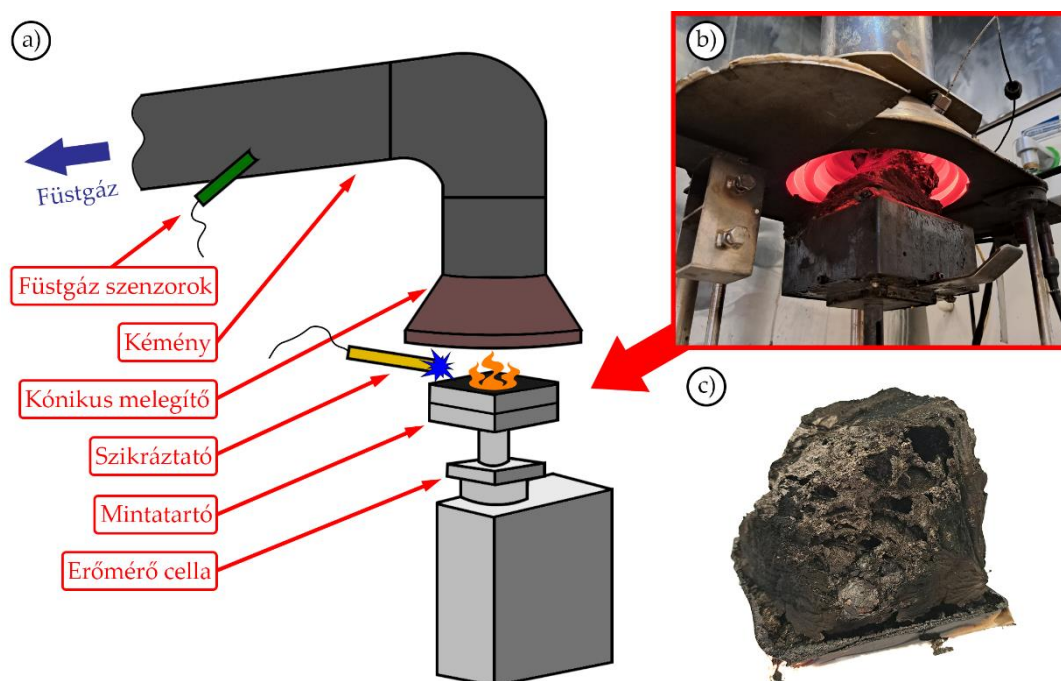
A termogravimetriai analízis (TGA) széles körben alkalmazott termoanalitikai vizsgálat, amellyel egy minta tömegének változása követhető nyomon, miközben azt inert (jelen esetben nitrogénből álló) atmoszférában melegítésnek vagy ellenőrzött hőmérsékleti programnak vetik alá. A termogravimetria alapelve a minta tömegváltozásának mérése (jellemzően milligrammban) a hőmérséklet vagy az idő függvényében. Alapvetően az anyagok termikus stabilitását tudjuk a méréssel meghatározni, vagyis azt a hőmérséklettartományt, melyen belül a polimerek alkalmazhatóak és feldolgozhatóak az anyag degradálódása nélkül. Ezen kívül meghatározható a keverék összetétele, nedvesség- és illóanyag-tartalma, bomlási viselkedése, valamint például az aktiválási energia és a reakciómechanizmusok a különböző fűtési sebességek mellett mért tömegcsökkenési mintázatok elemzésével [47, 59, 61, 62].

A mérések során TA Instruments Q500 típusú termogravimetriai mérőberendezést használtam, amelynek a hőmérséklettartománya 23-1000 °C-ig terjed. A minták tömege 5-10 mg közé esett, a N₂ atmoszféra fenntartása 40 ml/perc térfogatáramú áramoltatással történt. A mérés 25-800 °C-os tartományban zajlott 20 °C/perc fűtési sebességgel.

3.3.5. Tömegcsökkenésen alapuló kalorimetria (MLC)

A kaloriméteres éghetőségvizsgálatokat ún. mass loss (tömegcsökkenésen alapuló) kónikus kaloriméterrel (MLC) végeztem. Ezzel a méréssel többek között a vizsgált próbatest égése során bekövetkező tömegvesztés, a hőkibocsátás, az égési idő és a gyulladáshoz eltelt idő határozható meg. A mintát egy erőmérő cellára kell helyezni, hogy égés közben folyamatosan nyomon követhető legyen a tömege. A gyújtás a minta fölött elhelyezett szikragyújtóval történik, majd a felszabadult hőmennyiség a tartó felett elhelyezett kónikus melegítőegységen keresztül távozik, melyben az elhelyezett szenzorok segítségével a hőmennyiségi adatok rögzítésre kerülnek. A vizsgálat közben jól megfigyelhető az anyag viselkedése, az esetleges felhabosodás mértéke, illetve az égési maradék állaga és szerkezete [43, 47].

Mátrix minták mérése során 100x100x4 mm-es, míg kompozitok esetén 100x100x2 mm-es mintát helyeztem el a melegítőegység alatt, mely 50 kW/m²-es, előre beállított fűtési fluxussal sugárzott, egészen 805 °C-ig. A mérés és a kiértékelések az ISO 13927-es szabvány alapján történtek. A mérés folyamata közbeni, illetve egy mérés elvégzése után készült kép látható a 8. ábrán.



8. ábra: MLC mérés: a) berendezés felépítése; b) egy próbatest mérés közben megfigyelhető habosodása; c) mérés utáni minta

3.3.6. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

A dinamikus mechanikai analízis (DMA) egy sokoldalú és hatékony technika, amelyet az anyagtudományban az anyagok, különösen a polimerek és polimer kompozitok mechanikai tulajdonságainak értékelésére használnak a hőmérséklet, a frekvencia és az idő függvényében. A DMA során lehetőség adódik a vizsgált anyag mechanikai tulajdonságainak megállapítására, beleértve a tárolási modulust (E'), a veszteségi modulust (E'') és a csillapítási tényezőt ($\tan \delta$), illetve egyéb, polimerekre jellemző esszenciális tulajdonságot, az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet. Emellett pontos hőmérsékletszabályozással rendelkezik, így megállapítható, hogy a mechanikai tulajdonságok hogyan változnak a hőmérséklet függvényében. Ez különösen fontos az anyag viselkedésének megértéséhez az üvegesedési átmeneti hőmérséklet közelében vagy más kritikus hőmérsékleti tartományokban [63].

Jelen mérés egy TA Instruments Q800 típusú berendezésen zajlott. A vizsgálat során hárompontos hajlító igénybevételnek tettem ki a 60x10x2 mm-es kompozit mintákat (50 mm-es alátámasztással). A terhelési frekvenciát 1 Hz-re, a relatív lehajlást 0,1%-os értékre állítottam be, majd 25-200 °C hőmérséklettartományban 3 °C/perc fűtési sebességgel vizsgáltam a mintákat.

4. VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK ÉS AZOK ÉRTÉKELÉSE

4.1. Gyantarendszerek vizsgálata

A következő fejezetekben a PER referencia rendszer és a vitrimer rendszer égésgátlási lehetőségeit vizsgáltam. Az éghetőségi vizsgálatok során meghatároztam, hogy milyen foszfortartalom mellett a legjobbak az égésgátlási tulajdonságok. Ezt követően DSC és TGA vizsgálatokkal tanulmányoztam az alkalmazott égésgátlók hatását a rendszer térhálósodására és termikus stabilitására.

4.1.1. LOI és UL-94

A mérések során a korábban említett epoxigyantát, illetve az adalékanyagoktól mentes vitrimer gyantát vettem referenciának. A minták mért oxigénindexe, valamint UL-94 szerinti besorolása alapján a TEDAP rendszer érte el a legjobb eredményt, de a többi égésgátló rendszer is igen jó értékeket adott. UL-94-es besorolások tekintetében mindegyik 3%P-os rendszer elérte a V-0-s besorolást, ami azt jelenti, hogy meggyújtás után 10 másodpercen belül önkioltóak voltak. Fontos kiemelni, hogy a minták nem mutattak, a polimerekre gyakran jellemző, cseppenést. Ezeken kívül a 2%P-os TEDAP esetén is V-0 besorolást sikerült elérni, és az oxigénindexe is hasonló a többi 3%P-os rendszerhez. Illetve 1%P esetén is észrevehető, hogy a lángterjedést ez az égésgátló rendszer jelentősen lelassítja. Az értékek alapján kimondható, hogy a vitrimer rendszer égésgátlása igen hatékony, sőt az UL-94-es vizsgálatok eredményeit is figyelembe véve, a vitrimeres esetében a PER referencia rendszerénél nagyobb javulást sikerült elérni.

RDP, APP és TEDAP égésgátlók alkalmazásával előállított, 1, 2 és 3%-os foszfortartalmú mintákat vizsgáltam. Az éghetőségi vizsgálatokkal igyekeztem megtalálni az optimális adaléktartalmat, hogy a termikus analízist és a mechanikai vizsgálatokat csak a legígéretesebb, égésgátló-tartalmú mintákkal végezhessem el. Fontos megjegyezni, hogy a referencia PER rendszer önmagában kevésbé éghető, mint a vizsgált vitrimer, bármiféle égésgátló alkalmazása nélkül. A PER referencia rendszer oxigénindexe 23 V/V%; mindegyik égésgátló alkalmazásával jelentősen növekedtek a LOI értékek. APP esetén a javulás 39% (LOI: 32 V/V%), RDP esetén 26% (LOI: 29 V/V%) és TEDAP esetén 43% (LOI: 33 V/V%) javulást lehetett megfigyelni. Ennek ellenére az UL-94-es besoroláson csak a TEDAP volt képes jelentősen javítani: 3%P TEDAP alkalmazásával a besorolása az éghetőségi szempontból kritikus ipari felhasználások során előírt V-0 szintet is teljesítette. A PER rendszerrel végzett mérések alapján a TEDAP égésgátló alkalmazása bizonyult a legmegfelelőbbnek.

4-1. táblázat: A referencia és égésgátló mátrix minták oxigénindexe és UL-94-es besorolása

Minták	LOI (V/V%)	UL-94 besorolás	Minták	LOI (V/V%)	UL-94 besorolás
PER	23	HB (32 mm/perc)	Vitrimer	21	NR
PER 1%P APP	27	HB	Vitrimer 1%P APP	26	HB (41 mm/perc)
PER 2%P APP	32	HB	Vitrimer 2%P APP	26	HB
PER 3%P APP	32	HB	Vitrimer 3%P APP	27	V-0
PER 1%P RDP	25	HB (15 mm/perc)	Vitrimer 1%P RDP	24	HB (39 mm/perc)
PER 2%P RDP	26	HB	Vitrimer 2%P RDP	25	HB
PER 3%P RDP	29	HB	Vitrimer 3%P RDP	28	V-0
PER 1%P TEDAP	25	V-2	Vitrimer 1%P TEDAP	24	HB (11,4 mm/perc)
PER 2%P TEDAP	30	V-1	Vitrimer 2%P TEDAP	28	V-0
PER 3%P TEDAP	33	V-0	Vitrimer 3%P TEDAP	29	V-0

A vitrimer rendszer alacsonyabb, 21 V/V%-os értékről indult, tehát gyúlékonyabb anyagnak feltételezhető, így jelentősebb javulásra van szükség ennél a rendszernél, ha a szigorú tűzvédelmi előírásokkal rendelkező területeken kívánják alkalmazni. Az égésgátlók alkalmazásával a LOI értékek észrevehetően növekedtek: a 3%P APP esetén a vitrimer referenciához viszonyítva 29%-kal (LOI: 27 V/V%), 3%P RDP esetén 33%-kal (LOI: 28 V/V%), 3%P TEDAP esetén 38%-kal (LOI: 29 V/V%) emelkedtek. Tehát az oxigénindexek alapján a TEDAP rendszer érte el a legjobb eredményt, de a többi égésgátló rendszer is igen jó értékeket adott. UL-94-es besorolások tekintetében mindegyik 3%P-os rendszer elérte a V-0-s besorolást, ami azt jelenti, hogy meggyújtás után 10 másodpercen belül önkioltóak voltak. Fontos kiemelni, hogy a minták nem mutattak, a polimerekre gyakran jellemző, cseppenést. Ezekon kívül a 2%P-os TEDAP esetén is V-0 besorolást sikerült elérni, és az oxigénindexe is hasonló a többi 3%P-os rendszerhez. Illetve 1%P esetén is észrevehető, hogy a lángterjedést ez az égésgátló rendszer jelentősen lelassítja. Az értékek alapján kimondható, hogy a vitrimer

rendszer égésgátlása igen hatékony, sőt az UL-94-es vizsgálatok eredményeit is figyelembe véve, a vitrimerek esetében a PER referencia rendszernél nagyobb javulást sikerült elérni.

4.1.2. MLC

A LOI és UL-94-es vizsgálatok gyors és informatív méréseknek mondhatóak. Ennek ellenére érdemes a komplex égési tulajdonságokat szolgáltatató tömegcsökkenésen alapuló kalorimetriás (MLC) mérést is elvégezni a mintákkal. Ilyen módon követhető a hőkibocsátás idő szerinti változása, a meggyújtáshoz szükséges idő és a maradék tömeg. A mérési eredmények a 4-2. táblázat és 4-3. táblázat tartalmazza és a grafikus ábrázolásuk a 9. ábrán látható.

4-2. táblázat: MLC mérések eredményei PER rendszerek esetén

Minták	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	pHRR ideje (s)	THR (MJ/m ²)	Maradék tömeg (%)
PER	17	706	67	100,5	0
PER APP 1%P	31	547	106	108,5	10
PER APP 2%P	40	539	99	71,5	13
PER APP 3%P	28	421	139	82,5	12
PER RDP 1%P	26	516	99	95,8	6
PER RDP 2%P	22	402	132	84,9	8
PER RDP 3%P	23	458	162	113,6	15
PER TEDAP 1%P	22	668	104	97,5	7
PER TEDAP 2%P	17	244	159	59,4	26
PER TEDAP 3%P	95	111	110	28,0	40

TTI: begyulladásához szükséges idő (time to ignition); pHRR: maximális hőkibocsátás (peak of heat release rate); THR: teljes hőkibocsátás (total heat release). Átlagos eltérések: TTI: ± 3 ; pHRR: ± 32 ; pHRR ideje: ± 10 ; maradék tömeg: ± 2 .

A PER referencia rendszert vizsgálva látható, hogy az égésgátlók hozzáadása révén a begyulladásához szükséges idő csökkent, a hőkibocsátás pedig csökkent és időben eltolódott. Az égésgátlás nélküli rendszer a mérés során teljesen elégett, így a maradék tömege nulla. A 3%P esetén kiváló eredmények figyelhetők meg: a begyulladási idő több, mint 90 másodpercre nőtt, illetve a pHRR értéke körülbelül a hetedére csökkent. Emellett a teljes hőkibocsátás értéke nagyjából ötödére csökkent és a maradék tömeg elérte a 40%-ot. Az RDP és APP esetén a görbék időben későbbre tolódtak, illetve laposabbakká és alacsonyabbá váltak, mint a referencia, így ezek is sikeresnek mondhatóak. Az égésgátlók foszfortartalmának növekedése az éghetőségi tulajdonságokat javítja. A PER rendszer esetén a 3%P-os TEDAP kiemelkedően jó eredményeket adott.

4-3. táblázat: MLC mérések eredményei vitrimer rendszerek esetén

Minták	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	pHRR ideje (s)	THR (MJ/m ²)	Maradék tömeg (%)
Vitrimer	13	841	113	118,0	1
Vitrimer 1%P APP	13	251	124	99,0	14
Vitrimer 2%P APP	11	191	416	107,5	6
Vitrimer 3%P APP	7	175	234	57,6	15
Vitrimer 1%P RDP	10	325	180	118,9	8
Vitrimer 2%P RDP	6	238	234	89,3	12
Vitrimer 3%P RDP	11	290	207	75,2	20
Vitrimer 1%P	2	178	223	52,1	11
Vitrimer 2%P	9	235	294	95,2	13
Vitrimer 3%P	19	218	260	53,5	20

TTI: begyulladáshoz szükséges idő (time to ignition); pHRR: maximális hőkibocsátás (peak of heat release rate); THR: teljes hőkibocsátás (total heat release). Átlagos eltérések: TTI: ± 3 ; pHRR: ± 32 ; pHRR ideje: ± 10 ; maradék tömeg: ± 2 .

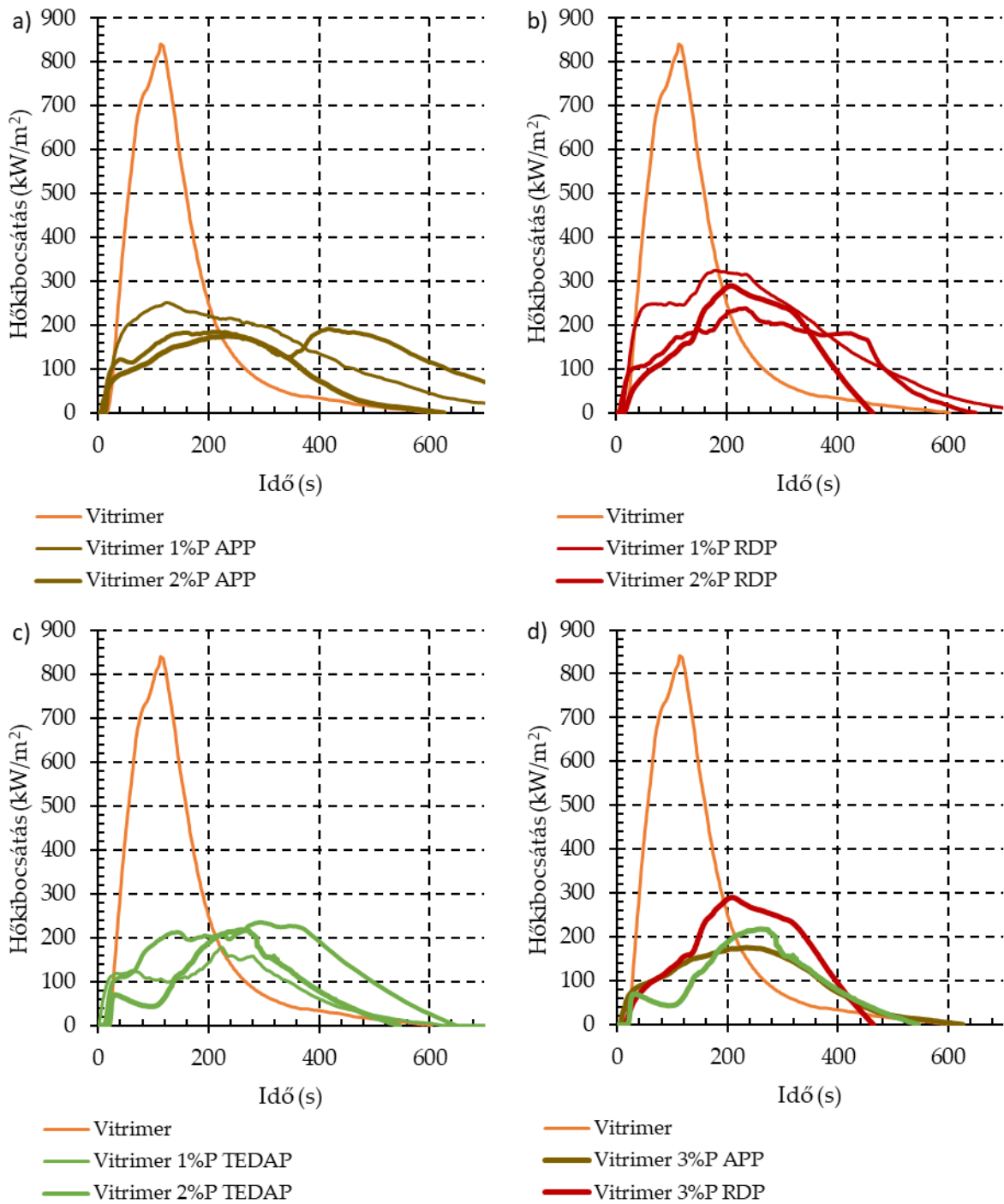
Az LOI és UL-94 mérésekkel összhangban a referencia PER kevésbé éghető, mint a referencia vitrimer, bár az eltérés nem jelentős. A vitrimer pHRR értéke 135 kW/m²-rel, illetve a THR értéke 17,5 MJ/m²-rel több, mint a PER rendszeré. Az égésgátló nélküli gyanták maradék tömeget tekintve is hasonlóságot mutatnak: mind a két esetben a teljes minta elégett. A következő ábrákon az egyes égésgátlók hatása látható. A 9. a) ábra az APP hozzáadásával nyert és az égésgátlás nélküli minták MLC görbéit mutatja. A foszforszázalék növelésével a minták javuló tendenciát mutattak. A vitrimer referenciánál kapott 841 kW/m² a görbe maximuma lecsökkent 175 kW/m²-re 3%P-os adagolás mellett. Ebből adódóan a teljes hőkibocsátás értéke, vagyis a görbe alatt található terület is 118 MJ/m²-ről 57,6 MJ/m²-ra csökkent. Ez igen fontos pontja az égésgátlásnak, ugyanis a tűzháromszöget tekintve a három alapvető elem egyikét, vagyis a hő mennyiségét csökkenti. Az APP szilárd fázisban hat, így a termikus bomlás későbbi szakaszában fejt ki hatását, ezáltal a hőkibocsátási görbe kezdeténél magasabb értékek láthatóak, majd csökkennek. Ezáltal a görbe maximuma a folyamat első felében található általában. Az APP esetén az elvárt habosodás a mérések során megvalósult. A próbatestek felszínén jelentős szénréteg képződött (lásd 8. ábra).

Az RDP (lásd 9. c) ábra) és TEDAP (lásd 9. d) ábra) görbék alakját figyelve feltűnhet, hogy az égés kezdeti fázisában laposan indul a görbe. Ennek az oka az égésgátlók hatásmechanizmusa: gáz fázisban (is) hatnak, így a termikus bomlás kezdeti, alacsonyabb hőmérsékleti szakaszában fejtik ki a hatásukat. Emiatt a minta hamarabb meggyulladhat, de a hőkibocsátást ugyanakkor lecsökkenti. A TEDAP esetében két csúcs látható a görbéken, egy alacsonyabb kezdet, majd egy magasabb csúcs. Ennek oka, hogy gáz és szilárd fázisban is kifejti hatását. Mind a két rendszer jelentősen

lecsökkentette a hőkibocsátás maximumát, a referencia rendszernél mért érték nagyjából 30%-ára, illetve időben is eltolták azt. A THR értékeket az RDP kis mértékben, a TEDAP viszont kevesebb, mint a felére csökkentette. A maradék tömeg is megnövekedett RDP esetén 11%, TEDAP esetén 20 %-ra.

Végeredményként elmondható, hogy mind a három égésgátló igazán hatásos volt. 1 %P és 3 %P TEDAP, illetve 3 %P RDP esetén jelentősen alacsonyabb hőkibocsátási maximum volt megfigyelhető. Égésgátlók alkalmazása esetén a maradék tömeg megnőtt 10-20%-ra, a hőkibocsátási csúcsok pedig jelentősen lecsökkentek, nagyjából a referencia érték negyedére. A referencia égésgátolt PER rendszerekhez képest is jól teljesítettek a minták, esetenként jobban is.

Az éghetőségi vizsgálatokat tekintve kijelenthető, hogy az égésgátlás vitrimerek esetében hatásos volt, még a tűzvédelmi szempontokból kritikus helyeken elvárt V-0 besorolást is elérték a minták egy része. A LOI értékek javulása szép tendenciát mutatott a hozzáadott égésgátlók növekvő foszfortartalmával. Az MLC vizsgálatok alapján az égésgátlók hatékonyak mondhatóak, mivel csökkentették a teljes hőkibocsátást, a hőkibocsátás maximumát, illetve a megmaradó tömegszázalékot is megnövelték. A továbbiakban a 3%P-os égésgátlókat (lásd 9. d) ábra) fogom vizsgálni, ugyanis ezek mutatták a legígéretesebb eredményt. Ezek az UL-94-es vizsgálaton elérték a V-0-s besorolást, illetve a legjobb LOI értékeket adták. MLC vizsgálaton a 3%P RDP esetén volt megfigyelhető a legkisebb pHRR, illetve TEDAP és RDP esetén kaptam a legalacsonyabb THR értékeket. A PER rendszer esetén a TEDAP tűnik a leghatásosabb égésgátlónak, vitrimer rendszer esetében viszont azonban fontos megjegyezni, hogy reaktív égésgátlásról van szó, így az epoxi komponens epoxiekvivalense és a foszfortartalma amin aminoszáma meghatározzák a keverési arányokat. A 3.3-as fejezetben leírtak szerint a 3%P-os gyantarendszerben az aminfunkciós iminkomponenst már teljes mértékben helyettesíteni kellett TEDAP-pal, hogy elérjük a 3%-os foszfortartalmat. Ebből adódóan a rendszer nem tekinthető vitrimer anyagnak, hiszen a rendszer csak a TEDAP-pal térhálósított epoxi komponenst tartalmaz. Így a kompozittal végzett mérések során már csak a 3%P-os APP és RDP rendszert vizsgáltam.



9. ábra: Mátrixok MLC vizsgálati eredményei vitrimerek esetén a) APP hozzáadásával; b) RDP hozzáadásával; c) TEDAP hozzáadásával; d) 3%P alkalmazásával

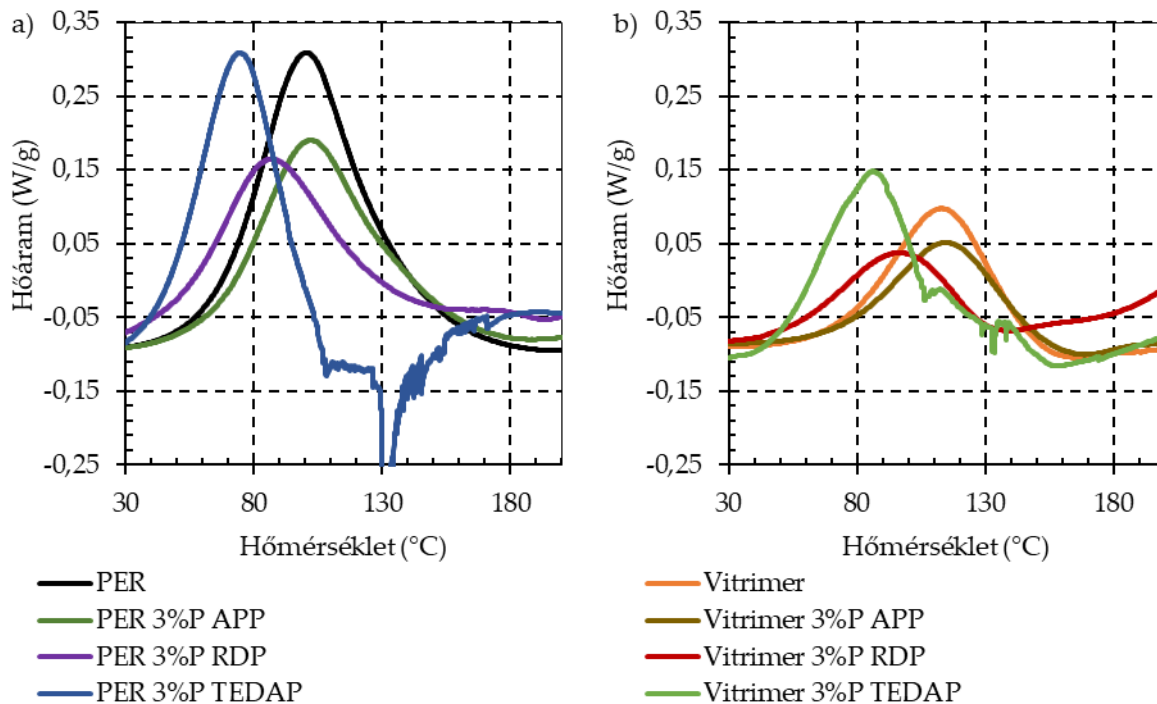
4.1.3. DSC

A DSC mérések során a mintát egy előre beprogramozott hőciklusnak vettem alá: fűtés-hűtés-fűtés cikluson ment keresztül, mely szobahőmérséklettől 250 °C-ig terjedt. A mérés során regisztrált első felfűtési görbéről (lásd 10. ábra) az exoterm csúshoz tartozó hőmérsékletet ($T_{csúcs}$) és a reakcióentalpiát, míg a második felfűtési görbéről az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet (T_g) kaptam meg. A mérésből származó értékeket a 4-4. táblázat tartalmazza.

4-4. táblázat: DSC mérés eredményei

Minta	Hőáram maximuma (W/g)	$T_{csúcs}$ (°C)	T_g (°C)	Entalpia (J/g)
PER	0,3090	100	122	282,6
PER 3%P RDP	0,1644	87	60	160,2
PER 3%P APP	0,1902	102	100	266,0
PER 3%P TEDAP	0,3087	75	127	305,3
Vitrimer	0,0975	114	80	184,5
Vitrimer 3%P RDP	0,0365	100	103	62,9
Vitrimer 3%P APP	0,0505	117	86	120,1
Vitrimer 3%P TEDAP	0,1482	86	136	245,9

Jelen mérés során a térhálósodás folyamatát vizsgáltam, így a következőkben kifejtem, hogy az eredményeket mi alapján értékeltem ki. Az első felfűtési görbe alatti terület a térhálósodási entalpia mértékét adja meg, amely a polimer láncok közti keresztkötések számával köthető össze. Minél nagyobb az entalpia, annál több keresztkötés alakul ki a rendszerben, ezzel jobb mechanikai tulajdonságokat alakítva ki. A görbe maximumához tartozó hőmérséklet határozza meg a térhálósodás folyamatának hőmérsékletigényét. Ez minél alacsonyabb, annál előnyösebb, mivel így a térhálósodás folyamatához kevesebb hőközlés szükséges és a gyantát sem tesszük ki felesleges hőterhelésnek. Ennek következtében előnyös, ha a görbe a grafikonon minél korábban kezdődik el és minél nagyobb az alatta található terület. A második görbe alapján az üvegesedési átmeneti hőmérséklet (T_g) határozható meg, mely egy fontos jellemzője a polimereknek, ugyanis ezt a határt átlépve az anyag fizikai és mechanikai tulajdonságai nagymértékben megváltoznak.



10. ábra: Az egyes minták DSC mérés során kapott első felfűtési görbéi a) PER rendszerek esetén; b) vitrimer rendszerek esetén

A 10. a) ábrán a PER rendszerek első felfűtési görbéi láthatóak. A referenciához képest az APP 38%-kal, az RDP 47%-kal csökkentette az exoterm csúcs értékét, TEDAP esetén pedig nem változott. Ennek következtében a TEDAP esetén kis mértékben nőtt az entalpia, a többi minta esetén csökkent. Ebből adódóan mechanikai romlás is bekövetkezhet, így a tulajdonságok teljes körű feltárásához mechanikai vizsgálatoknak is alá kell vetni a mintákat. RDP és TEDAP esetén a térhálósodás alacsonyabb hőmérsékleten következett be. Az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet az RDP és APP csökkentette, az RDP drasztikus 62 °C-os csökkenést, az APP kisebb, 2 °C-os csökkenést okozott. Az RDP esetén tapasztalt csökkenés oka az égésgátlónak a lágyító hatása lehetett. A TEDAP ezzel ellentétben az üvegesedési átmeneti hőmérséklet értékét megnövelte, melynek oka a reaktív égésgátlás. A TEDAP beépül a polimerek láncába, ami minél nagyobb oldalcsoportokat tartalmaz, annál kevésbé lesznek mozgékonyak és annál merevebb a szerkezetük, így az üvegesedési átmeneti hőmérséklet értéke is annál nagyobb.

A 10. b) ábrán a vitrimer rendszerek első felfűtési görbéi láthatóak. A referencia PER gyantához képest itt kisebb változás következik be a térhálósodás közben, mivel a PER esetén az entalpia értéke 282,6 J/g, míg a vitrimer referenciájának entalpiája: 184,5 J/g. A vitrimer rendszerek hasonló változást mutattak égésgátlók alkalmazásával: az RDP és APP esetében a hőáram maximuma és entalpiája jelentősen csökkentek, míg TEDAP esetén ezek az értékek növekedtek a referenciához viszonyítva. A csúcsok maximumához tartozó hőmérsékletnek változása is megegyezik a PER rendszer viselkedésével: APP megnövelte, míg az RDP és TEDAP hozzáadása csökkentette ezt

a hőmérsékletet. Az üvegesedési átmeneti hőmérséklet mind a három égésgátló alkalmazásával megnövekedett: RDP esetén 23 °C-kal, APP esetén 6 °C-kal, míg TEDAP esetén egészen kiemelkedő 56 °C-kal növelte a referencia T_g -jét. Az üvegesedési átmeneti hőmérséklet értékeit jelen esetben csak fenntartásokkal szabad kezelni, ugyanis a TGA vizsgálatok eredményei alapján 250 °C-on néhány égésgátló minta már kisebb (5% alatti) tömegcsökkenést szenved, azonban a tendenciákra jó iránymutatást ad.

4.1.4. TGA

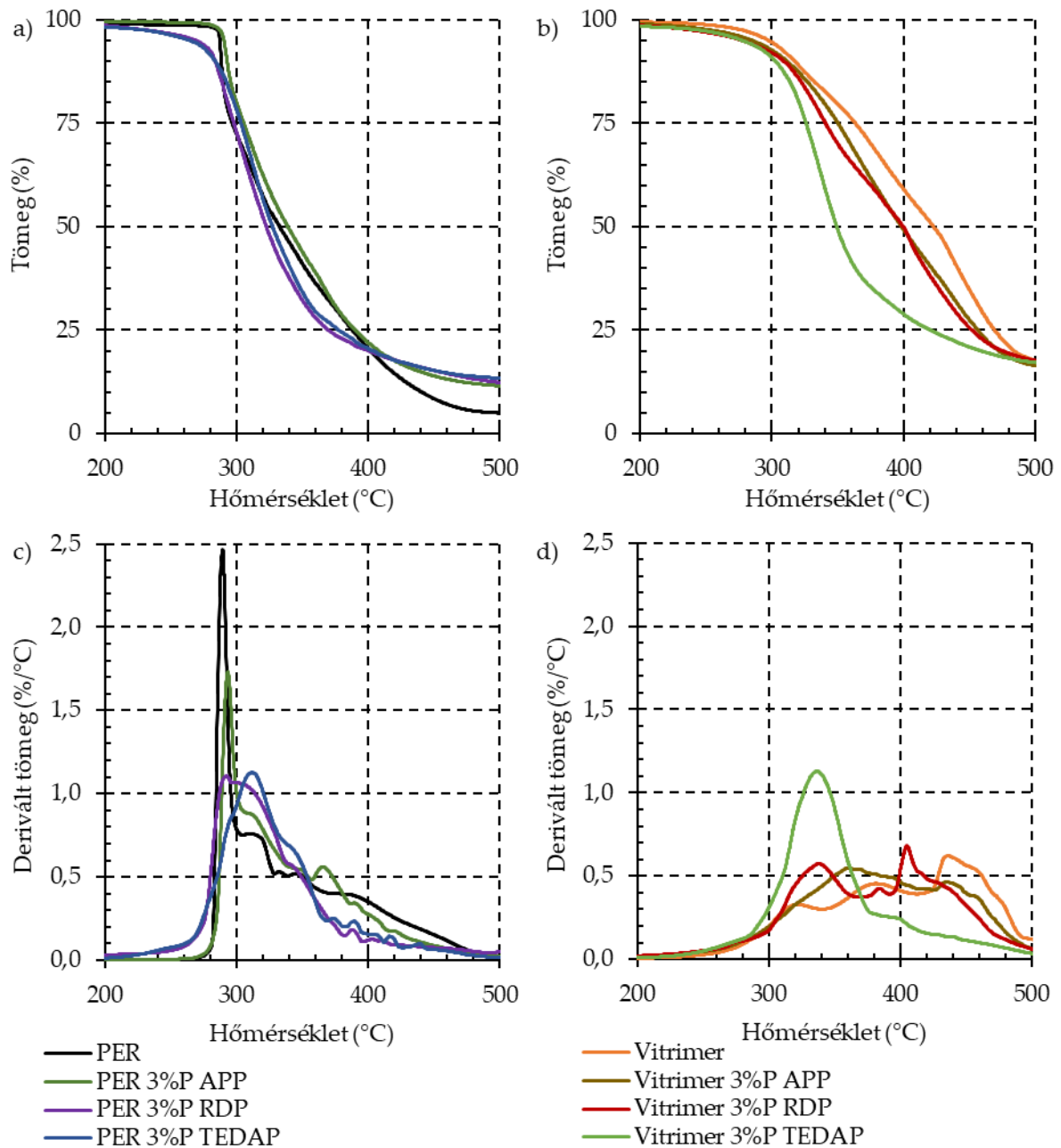
A foszfortartalmú égésgátlók termikus stabilitásra gyakorolt hatását termogravimetriai analízissel (TGA) vizsgáltam. A 4-5. táblázatban az 5%-os és az 50%-os tömegcsökkenéshez tartozó hőmérsékleteket ($T_{-5\%}$, $T_{-50\%}$), a maximális bomlási sebességet és az ahhoz tartozó hőmérsékletet (dTG_{max} , $T_{dTG_{max}}$), valamint a 800 °C elérése után visszamaradó tömeget tüntettem fel. A 11. ábra tartalmazza a két rendszer tömeg és derivált tömeg hőmérséklet függvényében vett változását.

Az RDP és a TEDAP hozzáadásával a referencia PER rendszernél a bomlás korábban kezdődött el, mint a vitrimer referencia és az APP-s minták esetén (lásd 11. a) ábra). Ennek az oka az lehet, hogy az RDP főként, a TEDAP pedig részben gáz fázisban hat, így a bomlás kezdeti szakaszában foszfortartalmú gyökök szabadulnak fel, melyek a minták tömegének csökkenését okozzák. A 11. c) ábrát tekintve látható, hogy a bomlási sebességet jelentős mértékben lelassították az égésgátlók: a referenciához (2,5 %/°C) képest az APP 30%-kal (1,7 %/°C), míg az RDP és a TEDAP 55%-kal (1,1 %/°C) lassította a folyamatot. A 800 °C-on megmaradó tömeg az égésgátlók hatására növekedett. Az eredményeket tekintve elmondható, hogy a rendszer termikusan stabilabb lett az égésgátlók hozzáadásával.

4-5. táblázat: DSC vizsgálat eredményei

Minták	$T_{-5\%}$ (°C)	$T_{-50\%}$ (°C)	dTG_{max} (%/°C)	$T_{dTG_{max}}$ (°C)	Maradék tömeg (%)
PER	287	333	2,5	289	4
PER 3%P RDP	269	323	1,1	292	8
PER 3%P APP	291	339	1,7	293	8
PER 3%P TEDAP	265	328	1,1	312	10
Vitrimer	298	423	0,6	436	8
Vitrimer 3%P RDP	277	400	0,7	405	13
Vitrimer 3%P APP	285	398	0,5	360	13
Vitrimer 3%P TEDAP	278	349	1,1	337	14

Vitrimer és PER referencia mintákat tekintve a bomlás kezdete közt mindössze ~ 10 °C van, így a bomlás kezdeti hőmérsékleténél nincs számottevő különbség, de a vitrimer bomlási sebessége a PER referenciának a negyede, illetve a maradék tömeg értéke is majdnem a kétszerese. Tehát a két anyagot tekintve a vitrimer gyantarendszer termikusan stabilabbnak mondható. Vitrimer esetén a derivált tömegeből alkotott görbék (lásd 11. d) ábra) közel azonosak, kivéve TEDAP esetén, ahol a bomlási sebesség kiugró (lásd 11. b) ábra), illetve a maximum érték is egészen alacsony hőmérsékleten következik be. Maradó tömeg tekintetében az égésgátolt rendszerek jobban teljesítettek, 8%-ról megemelkedett az érték 13-14%-ra. Ezek alapján elmondható, hogy a maradék tömeg növekedése mellett, az RDP és az APP hozzáadása a vitrimer rendszer termikus stabilitására nincs jelentős hatással, míg TEDAP esetében romlás figyelhető meg.



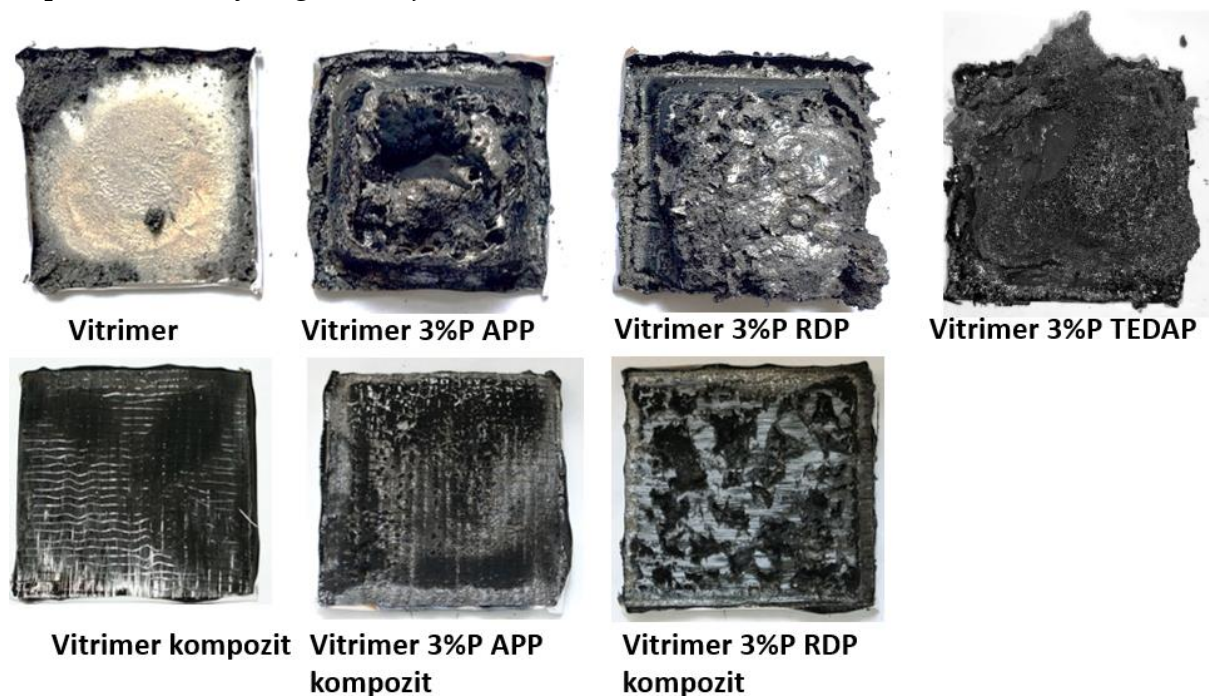
11. ábra: TGA mérés során kapott eredmények: a) PER rendszerek tömeg-idő grafikonjai; b) vitrimer rendszerek tömeg-idő grafikonjai; c) PER rendszerek derivált tömeg idő szerinti változásai; d) vitrimer rendszerek derivált tömeg idő szerinti változásai

4.1. Kompozitok vizsgálata

A mátrix minták vizsgálata során megállapítottam az ideális égésgátlótartalmat a vitrimer rendszerek esetén. Ahhoz, hogy teljeskörű képet kaphassunk az anyag viselkedéséről, a végső felhasználási formájában, kompozitként is vizsgálni érdemes. A korábban kiválasztott 3%P-os rendszerek közül az APP-t és RDP-t tartalmazó rendszereket vizsgálom, ugyanis a 3%P-os TEDAP rendszer, a korábban leírtak szerint, nem tekinthető vitrimernek. A következő fejezetekben bemutatom a kompozitok MLC és DMA mérése során kapott eredményeket.

4.1.1. MLC

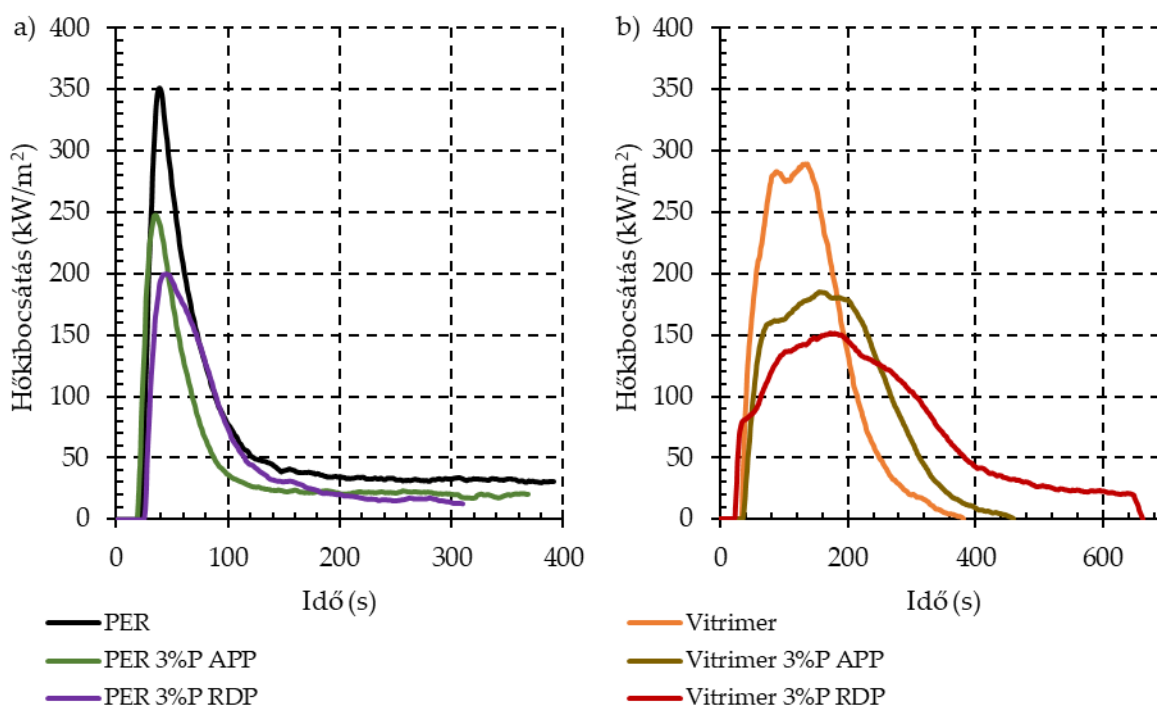
A szénszál erősítés hozzáadásával a PER-es minták pHRR értéke nagyjából 350 kW/m^2 -rel, vitrimer minták nagyjából 550 kW/m^2 -rel csökkentek (lásd 4-6. táblázat). A 12. ábra az égés utáni maradékokat mutatja a mátrix és kompozit minták esetén. Látható, hogy a szénszál erősítés, mivel az MLC vizsgálat körülményei között nem éghető, az égés során szinte teljes egészében megmaradt. A mérések során kapott eredmények grafikonjait a 13. ábra tartalmazza.



12. ábra: Mátrix és kompozit minták MLC vizsgálat utáni maradékai

A két referencia rendszert tekintve látható, hogy annak ellenére, hogy a PER, mint mátrix önmagában rosszabb éghetőséggel rendelkezik, mint a vitrimer mátrix, kompozitok esetén ez fordítva van. A vitrimer kompozit TTI értéke 13 s-mal nagyobb, illetve pHRR értéke 62 kW/m^2 -rel kisebb, mint a PER kompozit esetén. Az égésgátló mintákat tekintve látható, hogy a vitrimer minták felülmúlják a PER kompozitok eredményeit. A THR értékeket tekintve az látható, hogy PER minták esetén nagyobb

volt a teljes hő kibocsátás értéke, mely az alacsonyabb száltartalmukra vezethető vissza. Mérések alapján a PER kompozitok esetén a száltartalom átlagosan 60 m/m/m%, míg vitrimerok esetén 43 m%, így utóbbi esetben az éghető polimer mátrix aránya nagyobb. A legalacsonyabb pHRR értéket (152 kW/m²) a főként gáz fázisban ható RDP esetén kaptam (lásd 13. b) ábra). A szilárd fázisban ható APP esetén a hatásmechanizmust a szén-szálak hozzáadása zavarja, így az nem tudja teljes mértékben kifejteni az intumeszcens égésgátló hatását [64].



13. ábra: Kompozit minták MLC görbéi a) PER; b) vitriimer mátrixszal

Vahabi és munkatársai [65] először javasoltak egy univerzális dimenziótlan mutatót, amelyet égésgátlási indexnek (FRI) neveznek. Ez az index segít a kutatóknak az égésgátló rendszer teljesítményének értékelésében. A mutató egyaránt értékeli a mátrix és a kompozit éghetőségi jellemzőit. Az FRI számításához szükséges képlet az 1. egyenletnél látható. A mintákra vonatkozó FRI értékek a táblázatban láthatóak, melyek alapján az APP kiemelkedően jó égésgátló hatással rendelkezik. Összegezve az eredményeket elmondható, hogy az égésgátolt vitriimer kompozitok égésgátlása hatásos, sőt, felülmúlja a PER rendszer tulajdonságait.

$$FRI(-) = \frac{\left(\frac{THR \left(\frac{MJ}{m^2} \right) \cdot pHRR \left(\frac{kW}{m^2} \right)}{TTI(s)} \right)_{\text{égésgátlás mentes}}}{\left(\frac{THR \left(\frac{MJ}{m^2} \right) \cdot pHRR \left(\frac{kW}{m^2} \right)}{TTI(s)} \right)_{\text{égésgátlóval módosított}}} \quad (1)$$

Ahol:

- FRI (-) az égésgátlási index,
- $THR \left(\frac{MJ}{m^2} \right)$ a teljes hő kibocsátás,
- $pHRR \left(\frac{kW}{m^2} \right)$ a maximális hő kibocsátás,
- $TTI(s)$ a begyulladásához szükséges idő.

4-6. táblázat: Kompozitok MLC vizsgálatának eredményei

Kompozitok	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	pHRR ideje (s)	THR (MJ/m ²)	Maradék tömeg (%)	FRI (-)
PER	23	351	39	24,1	47	11,35
PER 3%P APP	20	247	35	15,9	50	21,25
PER 3%P RDP	26	200	45	15,8	56	34,34
Vitrimér	36	289	140	44,6	43	21,32
Vitrimér 3%P APP	37	186	158	41,3	49	36,77
Vitrimér 3%P RDP	23	152	176	48,4	51	23,87

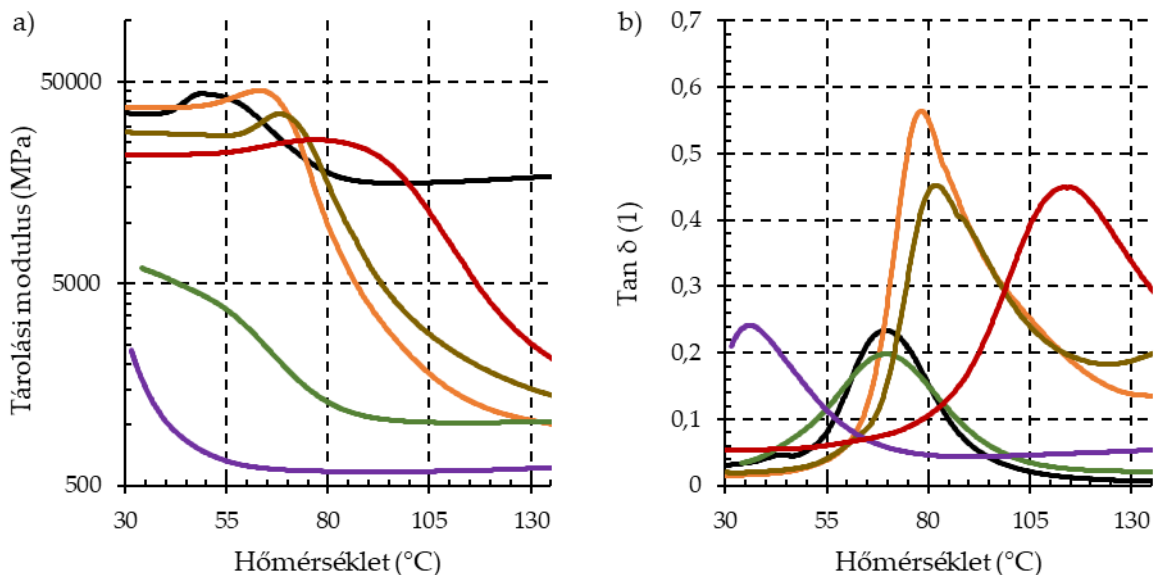
TTI: begyulladásához szükséges idő (time to ignition); pHRR: maximális hő kibocsátás (peak of heat release rate); THR: teljes hő kibocsátás (total heat release); FRI: égésgátlási index (flame retardancy index) PER és vitrimér mátrixmintára vonatkozóan. Átlagos eltérések: TTI: ±3; pHRR: ±32; pHRR ideje: ±10; maradék tömeg: ±2.

4.1.2. DMA

DMA mérések során látható, hogy az egyes minták mechanikai tulajdonságai hogyan változnak a hőmérséklet növekedésével. A tárolási modulus (E'), veszteségi modulus (E'') és a csillapítási tényező ($\tan\delta$) alapján meghatározható a polimerek egyik legfontosabb tulajdonsága, az üvegesedési átmeneti hőmérséklet (T_g). A kapott eredményeket a 4-7. táblázat tartalmazza, illetve a kapott grafikonok a 14. ábrán láthatóak.

4-7. táblázat: Kompozitok DMA eredményei

	E' 35 °C-on (MPa)	E' 120 °C-on (MPa)	T_g (°C)
PER	34708	16316	69
PER 3%P APP	5864	1026	69
PER 3%P RDP	1530	598	36
Vitrimer	37113	1191	78
Vitrimer 3%P APP	27865	1830	82
Vitrimer 3%P RDP	21653	4061	114



T_g (°C) értékek:

PER:	69	Vitrimer:	78
PER 3%P APP:	69	Vitrimer 3%P APP:	82
PER 3%P RDP:	36	Vitrimer 3%P RDP:	114

14. ábra: A minták DMA mérésének eredményei a) tárolási modulus hőmérséklet függvényében b) csillapítási tényező hőmérséklet függvényében

A PER rendszer esetén az RDP lágyító hatása szembeűnő, mivel a T_g értékét a felére csökkentette, ugyanakkor az APP nem befolyásolta a T_g értékét. Ez nagyjából megegyezik a DSC mérésből kapott eredmények alapján megállapított tendenciával. Vitrimerek esetében azonban ellentétes tendencia figyelhető meg: az RDP 35 °C-kal megnövelte a T_g értékét. Az APP vitrimer esetén sem befolyásolta nagymértékben az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet. A tárolási modulus T_g fölött minden esetben jelentősen lecsökkent a kezdeti 35 °C-os értékhez képest, de megfigyelhető, hogy a PER rendszer esetében égésgátlók hozzáadásával ezek az értékek jelentősen kisebbek, mint a referencia PER rendszer esetében. Azonban vitrimerek esetén az égésgátlók növelték a T_g feletti tárolási modulus értékeket az égésgátlómentes vitrimer értékéhez képest.

5. ÖSSZEFOGLÁLÁS

A kutatás során egy poliimin alapú vitrimer égésgátlásának lehetőségeit vizsgáltam. Két additív és egy reaktív foszfortartalmú égésgátlót alkalmaztam: ammónium-polifoszfát (APP), rezorcin-bisz(difenilfoszfát) (RDP) (additív égésgátlók) és N,N',N'' -trisz(2-aminoetil)-foszforsav-triamid (TEDAP) (reaktív égésgátló). Az APP égésgátló a hatását főként szilárd fázisban fejt ki, vagyis égés során egy jó hőszigetelő tulajdonsággal rendelkező szénréteget hoz létre az adott anyag felszínén. Az RDP egy főként gáz fázisban ható égésgátló, vagyis a polimerek égésekor keletkező reaktív gyökök megkötésével fejt ki a hatását, így megakadályozva a láncreakció továbbterjedését. A TEDAP mindkét fázisban képes hatni, így mind a láncreakció gátlásával, mind a szénréteg képződésével is kifejti hatását. A dolgozat során egy jól ismert, gyakran alkalmazott pentaeritrit alapú négyfunkciós epoxigyantát (PER) alkalmaztam referencia rendszerként, melynek üvegesedési átmeneti hőmérséklete közel azonos a vizsgált vitrimerével. A mátrixok éghetőségi tulajdonságait oxigénindex (LOI), UL-94 és tömegcsökkenésen alapuló kalorimetria (MLC) vizsgálatokkal, míg a termoanalitikai tulajdonságokat differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) és termogravimetriai analízis (TGA) segítségével állapítottam meg. Az optimális égésgátlótartalom megállapítása után szénszállal erősített vitrimer mátrixú kompozitokat gyártottam, amelyek égési tulajdonságait MLC mérésnek vettem alá. Az égésgátlók hatását a kompozit mechanikai tulajdonságaira dinamikus mechanikai analízissel (DMA) vizsgáltam.

Az égésgátlót nem tartalmazó minták közül a vitrimer jobban éghetőnek bizonyult: a LOI értékei alacsonyabbak, mint a PER rendszeré. A LOI értékek növekvő tendenciát mutattak a hozzáadott égésgátlók növekvő foszfortartalmával. Az UL-94 vizsgálatok során fontos jelenség volt megfigyelhető a vitrimer sajátos anyagtulajdonságából adódóan: a vitrimer a vitrimer átalakulási hőmérséklet (T_v) felett viszkoelasztikus folyadékként viselkednek, így alacsony égésgátló tartalom mellett a gyanta égés közben olvad és csöpög. Az eredmények azt mutatják, hogy 3%P foszfortartalom esetén a szenesedés olyan gyorsan megy végbe, hogy megelőzi az olvadás miatt létrejövő lecseppenést. UL-94-es vizsgálatoknál a PER mátrixok csak a 3%P TEDAP segítségével érték el a V-0 besorolást, míg vitrimer esetén mind a három égésgátlóval sikerült ezt elérni.

Az MLC mérésekből kapott pHRR értékeket tekintve elmondható, hogy az összes égésgátló hatásosabb volt a vitrimer esetén, kivéve a 3%P TEDAP-ot. Legalacsonyabb maximális hőkibocsátás érték a 3%P APP rendszerénél volt megfigyelhető. Számszerűsítve az égésgátló nélküli vitrimer mátrix pHRR értéke 841 kW/m^2 -ről 175 kW/m^2 -re csökkent. Fontos jelenség, hogy RDP és TEDAP esetén a begyulladás idő lecsökkent, melynek magyarázata, hogy az RDP főként, a TEDAP pedig részben gáz fázisban hat, így a bomlás kezdeti alacsony hőmérsékletű szakaszában foszfortartalmú gyökök felszabadulásával fejtik ki hatásukat, ezáltal a begyulladás időt csökkentve, de az égés során a kibocsátott hőmennyiséget redukálva. Ezzel szemben az APP szilárd fázisban ható, felhabosodó égésgátló, ami

magasabb hőmérsékleten fejt ki hatását, így itt a termikus bomlás kezdeti szakaszában nagyobb hőkibocsátás értékek voltak. Az MLC vizsgálatok alapján az égésgátlók hatékonyak mondhatóak, mivel csökkentették a teljes hőkibocsátást (nagyjából az eredeti rendszernek a felére), a hőkibocsátás maximumát (nagyjából a negyedére), illetve a maradó tömeget is megnövelték (körülbelül 10-20%-ra).

A kutatás első szakaszának eredményei alapján az adott foszfortartalmak közül a 3%P teljesített a legjobban, így a továbbiakban csak ezeket vizsgáltam. A DSC eredmények azt mutatják, hogy az égésgátlók alkalmazása jelentősen csökkenti az térhálósodási entalpiát. Ennek a következménye, hogy a rendszerben a térhálósodás során kevesebb térháló keresztmetszék alakul ki, így kevésbé stabil szerkezet jön létre. A PER entalpiája nagyobb, mint a vitrimer rendszeré, így ennek égésgátlókkal való csökkentése gondot okozhat. TEDAP esetén azonban nem csökkenés, hanem enyhe növekedés is történt. A PER üvegesedési átmeneti hőmérséklete az égésgátlók hatására lecsökkent, kivéve TEDAP esetében, a vitrimer rendszerek esetén azonban mind a három égésgátló növelte az értékét. A TEDAP jelentős, 55 °C (70%) növekedést okozott a T_g esetében, melynek oka a reaktív égésgátlás. A TEDAP beépül a polimerek láncába, ami minél nagyobb oldalcsoportokat tartalmaz, annál kevésbé lesz mozgékony és annál merevebb a szerkezete, így az üvegesedési átmeneti hőmérséklet értéke is annál nagyobb.

TGA vizsgálat esetén az anyagok termikus stabilitását vizsgáltam, melyből látható, hogy a vitrimer rendszer jelentősen nagyobb stabilitással rendelkezik, mint a PER. A referencia PER mintának négyszer akkora bomlási sebessége volt, mint a vitrimerének és emellett magasabb hőmérsékleten is kezdett bomlani. PER esetén az égésgátlás hatására termikusan stabilabbá válik a rendszer, tehát magasabb hőmérsékleten kezd el bomlani és kisebb sebességgel. Vitrimernél égésgátlók hozzáadásával a 800 °C-on maradó tömeg növekszik, de ezen kívül nem befolyásolják nagy mértékben a vitrimer termikus stabilitását.

A 3%P-os gyantarendszerben az aminfunkciós iminkomponenst már teljes mértékben helyettesíteni kellett TEDAP-pal, hogy elérjem a 3%-os foszfortartalmat. Ebből adódóan a rendszer nem tekinthető vitrimer anyagnak, hiszen a rendszer csak a TEDAP-pal térhálósított epoxi komponenszt tartalmaz. Így a kompozittal végzett mérések során csak a 3%P-os APP és RDP rendszert vizsgáltam. MLC vizsgálatok során a két égésgátló nélküli referencia rendszert összevetve megállapítható, hogy annak ellenére, hogy a PER, mint mátrix önmagában kevésbé éghető, mint a vitrimer mátrix, kompozitok esetén ez fordítva van. A pHRR értékek a PER rendszerénél vett értékek nagyjából felével egyeztek meg. A legalacsonyabb pHRR értéket ebben az esetben a 3%P RDP biztosította (152 kW/m²), nem pedig az APP. Ennek oka, hogy a szilárd fázisban ható APP esetén a hatásmechanizmust a szén-szálak hozzáadása zavarhatja, így az nem tudja teljes mértékben kifejteni a felhabosodó hatásmechanizmusát. PER rendszer esetén az FRI értékek szerint az RDP rendelkezik jobb égésgátló hatással, míg vitrimer esetén az APP. A vitrimer esetén az égésgátlás hatásosabbnak mutatkozik, mint a PER esetén, melynek valószínűsíthető

oka a magas nitrogéntartalom, mely intenzív gázfejlődés formájában elősegíti a felhabosodó viselkedést, ezzel elősegítve az égésgátlást.

DMA vizsgálatok alapján a PER rendszernél az RDP lágyító hatása szembetűnő, mivel a T_g értékét a felére csökkentette, ugyanakkor az APP nem befolyásolta azt. Vitrimerek esetében azonban ellentétes tendencia figyelhető meg: az RDP 35 °C-kal megnövelte a T_g értékét. Az APP vitrimer esetén sem befolyásolta nagymértékben az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet.

5.1. Konklúzió és kitekintés

A vizsgált poliimin vitrimer minták a PER-rel összevetve kiválóan teljesítették az elvárásokat, sőt sok szempontból jobban is teljesítettek: termikusan stabilabbak, magas nitrogén tartalmukból adódóan elősegítik az égésgátlók hatásmechanizmusát és szerkezetükből adódóan könnyen újrahasznosíthatóak, öngyógyulók és könnyen újraformálhatóak. Az eredmények alapján továbbra is nagy potenciál van a vitrimer rendszerek elterjedésében és a hagyományos térhálós rendszerek leváltásában, azonban további kutatásokra van még szükség az újszerű anyag viselkedésének és alkalmazhatósági korlátainak megismeréséhez.

A kompozitok vizsgálata során az APP égésgátló hatásmechanizmusa visszaszorult a szénszálak miatt, pedig a mátrixok vizsgálatokor az nyújtotta a legalacsonyabb pHRR értéket. Vitrimer kompozitok esetén az APP rendkívül kedvező égésgátló hatása várhatóan kihasználható lenne, ha a kompozitra APP-vel ellátott vitrimer alapú égésgátló bevonatot viszünk fel. Jövőbeli kutatási tervem, hogy a feltevést bizonyítsam, továbbá kidolgozzam az újszerű bevonat gyártástechnológiáját.

További jövőbeli tervem, hogy a vitrimerék égésgátlásánál megfigyelt foszfor-nitrogén szinergizmust tovább vizsgáljam, majd a TEDAP felhasználásával reaktív égésgátlással adalékmentes poliimin alapú vitrimeret fejlesszek.

6. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

- [1] V. Giurgiutiu, „Chapter 1 - Introduction”, in *Stress, Vibration, and Wave Analysis in Aerospace Composites*, V. Giurgiutiu, szerk., Academic Press, 2022, o. 1–27. doi: 10.1016/B978-0-12-813308-8.00006-5.
- [2] „Kompozitok”, Budapest, 2015. február 11.
- [3] „2021 CompositesWorld Reprocessable, repairable and recyclable epoxy resins for composites.pdf”.
- [4] C. Yaw Attahu, C. Ket Thein, K. H. Wong, és J. Yang, „Enhanced damping and stiffness trade-off of composite laminates interleaved with recycled carbon fiber and short virgin aramid fiber non-woven mats”, *Composite Structures*, köt. 297, o. 115981, okt. 2022, doi: 10.1016/j.compstruct.2022.115981.
- [5] Csillik Márton, „Újrahasznosítható mátrixú szénszálerősítésű kompozitok fejlesztése”, Budapest, 2022.
- [6] Vanessa Goodship, *Management, recycling and reuse of waste composites*. Woodhead Publishing Limited, 2010. [Online]. Elérhető: https://books.google.hu/books?hl=hu&lr=&id=67OjAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=mechanical+recycling+of+polymer+composites&ots=EL7CNaz7VE&sig=XPSShV0S8bfP4kZbR30kdGOtGw4&redir_esc=y#v=onepage&q=mechanical%20recycling%20of%20polymer%20composites&f=false
- [7] Ronkay Ferenc - Dobrowszky Károly - Toldy Andrea, „Műanyagok újrahasznosítása”. 2014.
- [8] E. J. Barbero, *Introduction to Composite Materials Design, Second Edition*. CRC Press, 2010.
- [9] J. L. Meyer, Z. Parkar, és P. Lan, „Reinforced vitrimers: Thermosets that process like thermoplastics”, *Reinforced Plastics*, köt. 65, sz. 4, o. 190–194, júl. 2021, doi: 10.1016/j.repl.2020.08.007.
- [10] Yanwu Zhou, „High-performance poly(butylene terephthalate) vitrimers”, 2017.
- [11] V. Schenk, K. Labastie, M. Destarac, P. Olivier, és M. Guerre, „Vitriimer composites: current status and future challenges”, *Mater. Adv.*, köt. 3, sz. 22, o. 8012–8029, 2022, doi: 10.1039/D2MA00654E.
- [12] J. N. Hunt és mtsai., „Tunable, high modulus hydrogels driven by ionic coacervation”, *Adv Mater*, köt. 23, sz. 20, o. 2327–2331, máj. 2011, doi: 10.1002/adma.201004230.
- [13] K. Chino és M. Ashiura, „Thermoreversible Cross-Linking Rubber Using Supramolecular Hydrogen-Bonding Networks”, *Macromolecules*, köt. 34, sz. 26, o. 9201–9204, dec. 2001, doi: 10.1021/ma011253v.
- [14] D. W. R. Balkenende, R. A. Olson, S. Balog, C. Weder, és L. Montero de Espinosa, „Epoxy Resin-Inspired Reconfigurable Supramolecular Networks”, *Macromolecules*, köt. 49, sz. 20, o. 7877–7885, okt. 2016, doi: 10.1021/acs.macromol.6b01491.

- [15] Z. Hu és mtsai., „Efficient intrinsic self-healing epoxy acrylate formed from host-guest chemistry”, *Polymer*, köt. 164, o. 79–85, febr. 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.01.010.
- [16] „Multistimuli-Responsive Intrinsic Self-Healing Epoxy Resin Constructed by Host–Guest Interactions | *Macromolecules*”. Elérés: 2023. szeptember 18. [Online]. Elérhető: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.8b01124>
- [17] K. Yu, Q. Shi, M. L. Dunn, T. Wang, és H. J. Qi, „Carbon Fiber Reinforced Thermoset Composite with Near 100% Recyclability”, *Adv Funct Materials*, köt. 26, sz. 33, o. 6098–6106, szept. 2016, doi: 10.1002/adfm.201602056.
- [18] T. Liu és mtsai., „Carbon Fiber Reinforced Epoxy Vitrimer: Robust Mechanical Performance and Facile Hydrothermal Decomposition in Pure Water”, *Macromol. Rapid Commun.*, köt. 42, sz. 3, o. 2000458, febr. 2021, doi: 10.1002/marc.202000458.
- [19] N. Lorwanishpaisarn és mtsai., „Carbon fiber/epoxy vitrimer composite patch cured with bio-based curing agents for one-step repair metallic sheet and its recyclability”, *J of Applied Polymer Sci*, köt. 138, sz. 47, o. 51406, dec. 2021, doi: 10.1002/app.51406.
- [20] Y.-Y. Liu, J. He, Y.-D. Li, X.-L. Zhao, és J.-B. Zeng, „Biobased epoxy vitrimer from epoxidized soybean oil for reprocessable and recyclable carbon fiber reinforced composite”, *Composites Communications*, köt. 22, o. 100445, dec. 2020, doi: 10.1016/j.coco.2020.100445.
- [21] Y. Xu, S. Dai, L. Bi, J. Jiang, H. Zhang, és Y. Chen, „Catalyst-free self-healing bio-based vitrimer for a recyclable, reprocessable, and self-adhered carbon fiber reinforced composite”, *Chemical Engineering Journal*, köt. 429, o. 132518, febr. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132518.
- [22] A. Ruiz De Luzuriaga és mtsai., „Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites”, *Mater. Horiz.*, köt. 3, sz. 3, o. 241–247, 2016, doi: 10.1039/C6MH00029K.
- [23] Z. Zhou és mtsai., „Unraveling a path for multi-cycle recycling of tailored fiber-reinforced vitrimer composites”, *Cell Reports Physical Science*, köt. 3, sz. 9, o. 101036, szept. 2022, doi: 10.1016/j.xcrp.2022.101036.
- [24] H. Si és mtsai., „Rapidly reprocessable, degradable epoxy vitrimer and recyclable carbon fiber reinforced thermoset composites relied on high contents of exchangeable aromatic disulfide crosslinks”, *Composites Part B: Engineering*, köt. 199, o. 108278, okt. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108278.
- [25] T. Liu és mtsai., „Fully recyclable, flame-retardant and high-performance carbon fiber composites based on vanillin-terminated cyclophosphazene polyimine thermosets”, *Composites Part B: Engineering*, köt. 224, o. 109188, nov. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109188.
- [26] H. Memon, Y. Wei, L. Zhang, Q. Jiang, és W. Liu, „An imine-containing epoxy vitrimer with versatile recyclability and its application in fully recyclable carbon

- fiber reinforced composites”, *Composites Science and Technology*, köt. 199, o. 108314, okt. 2020, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108314.
- [27] L. Yu és mtsai., „Rapid Fabrication of Fiber-Reinforced Polyimine Composites with Reprocessability, Repairability, and Recyclability”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, köt. 3, sz. 11, o. 5808–5817, nov. 2021, doi: 10.1021/acsapm.1c01027.
- [28] X. He, X. Shi, C. Chung, Z. Lei, W. Zhang, és K. Yu, „A sustainable manufacturing method of thermoset composites based on covalent adaptable network polymers”, *Composites Part B: Engineering*, köt. 221, o. 109004, szept. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109004.
- [29] P. Taynton és mtsai., „Repairable Woven Carbon Fiber Composites with Full Recyclability Enabled by Malleable Polyimine Networks”, *Adv. Mater.*, köt. 28, sz. 15, o. 2904–2909, ápr. 2016, doi: 10.1002/adma.201505245.
- [30] Y.-Y. Liu, G.-L. Liu, Y.-D. Li, Y. Weng, és J.-B. Zeng, „Biobased High-Performance Epoxy Vitrimer with UV Shielding for Recyclable Carbon Fiber Reinforced Composites”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, köt. 9, sz. 12, o. 4638–4647, márc. 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c00231.
- [31] X. Liu, E. Zhang, Z. Feng, J. Liu, B. Chen, és L. Liang, „Degradable bio-based epoxy vitrimers based on imine chemistry and their application in recyclable carbon fiber composites”, *J Mater Sci*, köt. 56, sz. 28, o. 15733–15751, okt. 2021, doi: 10.1007/s10853-021-06291-5.
- [32] Y. Wang, B. Jin, D. Ye, és Z. Liu, „Fully recyclable carbon fiber reinforced vanillin-based epoxy vitrimers”, *European Polymer Journal*, köt. 162, o. 110927, jan. 2022, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110927.
- [33] X. Wu, X. Yang, R. Yu, X.-J. Zhao, Y. Zhang, és W. Huang, „A facile access to stiff epoxy vitrimers with excellent mechanical properties: Via siloxane equilibration”, *Journal of Materials Chemistry A*, köt. 6, sz. 22, o. 10184–10188, 2018, doi: 10.1039/c8ta02102c.
- [34] X. Kuang, G. Liu, X. Dong, X. Liu, J. Xu, és D. Wang, „Facile fabrication of fast recyclable and multiple self-healing epoxy materials through diels-alder adduct cross-linker”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, köt. 53, sz. 18, o. 2094–2103, 2015, doi: 10.1002/pola.27655.
- [35] H. Hou, J. Yin, és X. Jiang, „Reversible Diels–Alder Reaction To Control Wrinkle Patterns: From Dynamic Chemistry to Dynamic Patterns”, *Advanced Materials*, köt. 28, sz. 41, o. 9126–9132, 2016, doi: 10.1002/adma.201602105.
- [36] D. H. Turkenburg és H. R. Fischer, „Diels-Alder based, thermo-reversible cross-linked epoxies for use in self-healing composites”, *Polymer*, köt. 79, o. 187–194, nov. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.10.031.
- [37] N. Bai, K. Saito, és G. P. Simon, „Synthesis of a diamine cross-linker containing Diels–Alder adducts to produce self-healing thermosetting epoxy polymer from a widely used epoxy monomer”, *Polym. Chem.*, köt. 4, sz. 3, o. 724–730, jan. 2013, doi: 10.1039/C2PY20611K.

- [38] Q. Tian, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, és M. Q. Zhang, „A thermally remendable epoxy resin”, *J. Mater. Chem.*, köt. 19, sz. 9, o. 1289–1296, febr. 2009, doi: 10.1039/B811938D.
- [39] Yang Yang, Yanshuang Xu, Yan Ji, Yen Wei, „Functional epoxy vitrimers and composites”,
- [40] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, és L. Leibler, „Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks”, *Science*, köt. 334, sz. 6058, o. 965–968, nov. 2011, doi: 10.1126/science.1212648.
- [41] S. Dhers, G. Vantomme, és L. Avérous, „A fully bio-based polyimine vitrimer derived from fructose”, *Green Chem.*, köt. 21, sz. 7, o. 1596–1601, ápr. 2019, doi: 10.1039/C9GC00540D.
- [42] P. Taynton, K. Yu, R. K. Shoemaker, Y. Jin, H. J. Qi, és W. Zhang, „Heat- or Water-Driven Malleability in a Highly Recyclable Covalent Network Polymer”, *Adv. Mater.*, köt. 26, sz. 23, o. 3938–3942, jún. 2014, doi: 10.1002/adma.201400317.
- [43] Pomázi Ákos, „Égégátolt, szénszál erősítésű epoxigyanta kompozitok fejlesztése”, 2021.
- [44] A. P. Mouritz és A. G. Gibson, *Fire properties of polymer composite materials*. in Solid mechanics and its applications, no. volume 143. Dordrecht: Springer, 2006.
- [45] „Éghetőségi vizsgálatok segédlet”. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2022.
- [46] Y. Hu és X. Wang, *Flame Retardant Polymeric Materials: A Handbook*. CRC Press, 2019.
- [47] A. Toldy, „Synthesis and application of reactive organophosphorous flame retardants”, o. 108, 2007.
- [48] „Flame Retardants for Fire Proof Plastics”. Elérés: 2023. október 1. [Online]. Elérhető: <https://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/flame-retardants-for-fire-proof-plastics>
- [49] X. Zhang, F. Zhang, W. Zhang, X. Tang, és H.-J. S. Fan, „Enhance the interaction between ammonium polyphosphate and epoxy resin matrix through hydrophobic modification with cationic latex”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, köt. 610, o. 125917, febr. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125917.
- [50] X. Yang és mtsai., „Efficient transformation of renewable vanillin into reprocessable, acid-degradable and flame retardant polyimide vitrimers”, *Journal of Cleaner Production*, köt. 333, o. 130043, jan. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.130043.
- [51] Q.-R. Ren, S. Gu, J.-H. Liu, Y.-Z. Wang, és L. Chen, „Catalyst-free reprocessable, degradable and intrinsically flame-retardant epoxy vitrimer for carbon fiber reinforced composites”, *Polymer Degradation and Stability*, köt. 211, o. 110315, máj. 2023, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110315.

- [52] P.-X. Tian, Y.-D. Li, Y. Weng, Z. Hu, és J.-B. Zeng, „Reprocessable, chemically recyclable, and flame-retardant biobased epoxy vitrimers”, *European Polymer Journal*, köt. 193, o. 112078, júl. 2023, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112078.
- [53] M. A. Rashid, W. Liu, Y. Wei, és Q. Jiang, „Review on intrinsically recyclable flame retardant thermosets enabled through covalent bonds”, *Journal of Applied Polymer Science*, köt. 139, sz. 27, o. e52493, 2022, doi: 10.1002/app.52493.
- [54] S. Wang, S. Ma, Q. Li, W. Yuan, B. Wang, és J. Zhu, „Robust, Fire-Safe, Monomer-Recovery, Highly Malleable Thermosets from Renewable Bioresources”, *Macromolecules*, köt. 51, sz. 20, o. 8001–8012, okt. 2018, doi: 10.1021/acs.macromol.8b01601.
- [55] „Tűzvédelmi Műszaki Irányelv”. Tűzvédelmi Műszaki Bizottság, 2019. [Online]. Elérhető: <https://katasztrofavedelem.hu/application/uploads/documents/2019-12/67063.pdf>
- [56] R. Karoui, „Chapter 15 - Food Authenticity and Fraud”, in *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications*, Y. Picó, Szerk., Boston: Academic Press, 2012, o. 499–517. doi: 10.1016/B978-0-12-384862-8.00015-7.
- [57] Y. Wang és mtsai., „A green flame retardant by elaborate designing towards multifunctional fire-safety epoxy resin composites”, *Reactive and Functional Polymers*, köt. 191, o. 105677, okt. 2023, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105677.
- [58] Z.-H. Wu, Y. Wu, Y. Tang, J.-C. Jiang, és A.-C. Huang, „Evaluation of composite flame-retardant electrolyte additives improvement on the safety performance of lithium-ion batteries”, *Process Safety and Environmental Protection*, köt. 169, o. 285–292, jan. 2023, doi: 10.1016/j.psep.2022.11.035.
- [59] M. Natali, L. Torre, I. Puri, és M. Rallini, „Thermal degradation of phenolics and their carbon fiber derived composites: A feasible protocol to assess the heat capacity as a function of temperature through the use of common DSC and TGA analysis”, *Polymer Degradation and Stability*, köt. 195, o. 109793, jan. 2022, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109793.
- [60] A. K. Tripathi, J. G. Tsavalas, és D. C. Sundberg, „Quantitative measurements of the extent of phase separation during and after polymerization in polymer composites using DSC”, *Thermochimica Acta*, köt. 568, o. 20–30, szept. 2013, doi: 10.1016/j.tca.2013.06.013.
- [61] R. Y. Yee és T. S. Stephens, „A TGA technique for determining graphite fiber content in epoxy composites”, *Thermochimica Acta*, köt. 272, o. 191–199, jan. 1996, doi: 10.1016/0040-6031(95)02606-1.
- [62] R. Kumar, A. Ganguly, és R. Purohit, „Thermogravimetric analysis of natural fiber reinforced hybrid composites – A review”, *Materials Today: Proceedings*, aug. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.08.025.
- [63] J. D. Menczel, „6 - Dynamic mechanical analysis (DMA) in fiber research”, in *Thermal Analysis of Textiles and Fibers*, M. Jaffe és J. D. Menczel, Szerk., in The

Textile Institute Book Series. , Woodhead Publishing, 2020, o. 95–104. doi: 10.1016/B978-0-08-100572-9.00006-9.

- [64] A. Toldy, B. Szolnoki, és Gy. Marosi, „Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications”, *Polymer Degradation and Stability*, köt. 96, sz. 3, o. 371–376, márc. 2011, doi: 10.1016/j.polyimdeggradstab.2010.03.021.
- [65] H. Vahabi, B. K. Kandola, és M. R. Saeb, „Flame Retardancy Index for Thermoplastic Composites”, *Polymers (Basel)*, köt. 11, sz. 3, o. 407, márc. 2019, doi: 10.3390/polym11030407.