



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

VÖRZSÖNITS BENCE

TDK DOLGOZAT

VITRIMER ALAPÚ KOMPOZITOK ÚJRAHASZNOSÍTÁSA

Konzulens:

*Dr. Toldy Andrea*

egyetemi tanár

Konzulens:

*Dr. Pomázi Ákos*

adjunktus

Konzulens:

*Poór Dániel István*

doktorandusz

BUDAPEST, 2023

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik a szakdolgozatom elkészítésében valamilyen módon segítséget nyújtottak.

Elsősorban a konzulenseim felé szeretném hálám kifejezni, időt energiát nem sajnálva foglalkoztak velem és a projekttel. Éppen ezért szeretnék nekik külön is köszönetet mondani.

Köszönöm Poór Dániel István doktorandusz Úrnak a labormunkáink és a méréseink során befektetett időt és energiát.

Köszönöm Dr. Pomázi Ákos adjunktus Úrnak, a dolgozatom során biztosított átfogó segítségét.

Köszönöm Dr. Toldy Andrea egyetemi tanárnak a segítségét a dolgozatomban és a konzultációit.

Köszönet illeti Pinke Balázs Gábor szaklabor vezető Urat, a mikroszkópiai vizsgálatok és termikus analízisek során nyújtott segítségéért és idejéért.

Végül szeretném megköszönni a BME Polimertechnika Tanszéknek, hogy humán, anyagi és eszköz erőforrásokkal segítették a projekt megvalósulását.

A kutatást az MTA-BME Lendület Fenntartható Polimerek Kutatócsoport és a NKFIH K142517 azonosítójú Tervezetten újrahasznosítható, 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.

# TARTALOMJEGYZÉK

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Köszönetnyilvánítás .....                                                        | ii |
| Jelölések jegyzéke.....                                                          | iv |
| 1. Bevezetés .....                                                               | 2  |
| 2. Szakirodalmi áttekintés .....                                                 | 3  |
| 2.1. Vitrimerek.....                                                             | 3  |
| 2.2. Kompozitok .....                                                            | 3  |
| 2.3. Kompozitok újrahasznosítása .....                                           | 4  |
| 2.4. Vitrimerek újrahasznosítása.....                                            | 5  |
| 3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések .....                           | 7  |
| 3.1. Felhasznált alapanyagok .....                                               | 7  |
| 3.1.1. <i>Vitrimer mátrix</i> .....                                              | 7  |
| 3.1.2. <i>Szénszál erősítőanyag</i> .....                                        | 7  |
| 3.2. Alkalmazott berendezések és eszközök .....                                  | 7  |
| 3.3. Vizsgálati módszerek .....                                                  | 8  |
| 4. Kísérleti rész.....                                                           | 10 |
| 4.1. Optimális oldókeverék-arány .....                                           | 10 |
| 4.2. Hőmérséklet hatása az oldás folyamatára .....                               | 11 |
| 4.3. Az optimális oldási körülmények adaptálhatósága nagyobb méretekre ...       | 12 |
| 4.3.1. <i>Az újrahasznosított kompozit elektronmikroszkópos vizsgálata</i> ..... | 14 |
| 4.3.2. <i>Az újrahasznosított kompozit DMA vizsgálata</i> .....                  | 17 |
| 5. ÖSSZEFOGLALÁS.....                                                            | 19 |
| 6. Felhasznált források.....                                                     | 21 |

## JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

### Latin betűk

| Jelölés        | Megnevezés, megjegyzés, érték                                      | Mértékegység   |
|----------------|--------------------------------------------------------------------|----------------|
| p              | nyomás (pressure)                                                  | bar            |
| T              | hőmérséklet (temperature)                                          | °C             |
| T <sub>g</sub> | üvegesedési átmenet hőmérséklet (glass transition temperature)     | °C             |
| T <sub>v</sub> | vitrimér átalakulási hőmérséklet (vitrimer transition temperature) | °C             |
| V              | térfogat (volume)                                                  | m <sup>3</sup> |
| m              | tömeg (mass)                                                       | g              |
| tanδ           | vesztégtényező (loss tangent)                                      | -              |

### Rövidítések

| Rövidítés | Megnevezés                                                                 |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------|
| GF        | üvegszál (glass fibre)                                                     |
| DETA      | dietilén-triamin (diethylenetriamine)                                      |
| CFRP      | szénszál erősítésű polimer (carbon fibre-reinforced polymer)               |
| CAN       | kovalens adaptálható hálózat (covalent adaptable network)                  |
| SEM       | pásztázó elektronmikroszkóp (scanning electron microscope)                 |
| EMDA-AA   | epoxidált mentándiamin-adipinsav (epoxidized menthane diamine-adipic acid) |
| EG        | etilénglikol (ethylene glycol)                                             |



## 1. BEVEZETÉS

A vitrimerek egy olyan új polimer anyagcsaládot képviselnek, amelyek olyan molekuláris, kovalens hálózatokból épülnek fel, amelyek képesek megváltoztatni a topológiájukat termikusan aktivált kötőcsere-reakciókkal, a vitrimer átmeneti hőmérséklet ( $T_v$ ) felett. Magas hőmérsékleten a hőre lágyuló polimerekhez hasonlóan viselkednek, képesek viszkoelasztikus folyadék tulajdonságaival rendelkezni. Ellenben alacsony hőmérsékleten ( $T_v$  alatt) ezek a kötőcsere-reakciók mérhetetlenül lassúak, ekkor a vitrimerek a hőre nem lágyuló polimerekhez hasonlóan viselkednek.

A vitrimer kompozitok újrahasznosítása kiemelkedő jelentőséggel bír a fenntartható anyagkezelés és a környezetvédelem terén. Bár a vitrimernek a tulajdonságai kedvezőek újrahasznosítás szempontjából, az erősítőanyagok ebből a szempontból még mindig kihívást jelentenek. Ez a kutatás arra összpontosít, hogy kidolgozzon egy hatékony módszert a vitrimer kompozitok újrahasznosítására, amely során a vitrimer mátrixot sikeresen leoldjuk az erősítőanyagról, például szénszálról. A módszer vizsgálata során különböző oldószerkeverékeket eltérő töménységben, valamint emelt hőmérsékletet alkalmazunk annak érdekében, hogy megfelelő elválasztást érjünk el. A tesztek a szobahőmérsékleten és 80 °C-on végzett eljárásokkal összehasonlítják az oldási hatékonyságot és az erősítőanyagok újrafelhasználhatóságát. Ezen kísérletek eredményei alapján tervezzük a módszer adaptációját egy nagyobb munkadarab újrahasznosítására, hozzájárulva ezzel a fenntartható anyagkezelés gyakorlati megvalósításához.

## 2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A vitrimerek egy új polimer anyagcsaládot képviselnek, melyet Leibler és társai állítottak elő először. Az első megjelent cikk, ami a vitrimerekkel foglalkozik 2011-es és még nem használja a vitrimer megnevezést [1]. A vitrimer kompozitokkal így csak pár évvel később kezdtek el foglalkozni, az újrahasznosításukkal pedig még később.

### 2.1. Vitrimerek

A vitrimerek a polimerek viszonylag új osztályát alkotják, amelyek egyedülálló tulajdonságokkal rendelkeznek, különösen azzal a képességükkel, hogy szerkezetük reverzibilis hálózati átrendeződésen tud keresztül menni. Ez a tulajdonsága megkülönbözteti a vitrimereket a hagyományos térhálós polimerektől, amelyek irreverzibilis térhálósodási kémiai reakción mennek keresztül, és nem lehet könnyen újraformálni vagy újrahasznosítani őket.

A vitrimerek dinamikus kovalens kötésekkel alapulnak; a térháló átrendeződését például az anyagban található észterek, diszulfidok vagy iminek reakciói teszik lehetővé, amelyek kapcsolatai meghatározott körülmények között, például hő hatására vagy katalizátor alkalmazásával képesek felbomlani és újraképződni [2]. Ez számos kívánatos tulajdonságot és alkalmazást tesz lehetővé.

A vitrimer polimerek újrahasznosíthatóak és újra feldolgozhatóak, akár többször is anélkül, hogy mechanikai tulajdonságaik jelentősen romlanának [3]. Ez ellentétben áll a hagyományos térhálós polimerekkel, amelyek gyakran nem újrahasznosítható hulladékként végzik (pl.: hulladékégetőkben).

A vitrimerek melegítéskor ideiglenesen átforgalmazhatók, és lehűlés után megtartják új alakjukat. Ez a tulajdonságuk alkalmassá teszi őket olyan alkalmazásokhoz, mint az öngyógyító anyagok és a 3D nyomtatás [4, 5]. A vitrimerek dinamikus természete lehetővé teszi, hogy a kisebb sérüléseket javítsák. A kovalens kötések felszakadásával és újraképződésével a kisebb repedések vagy hibák javíthatók [4].

A vitrimerek újrahasznosíthatósága és ezáltal a polimer hulladékok mennyiségének csökkentése hozzájárul a fenntarthatóbb és környezetbarátabb anyagválasztáshoz [6]. A hagyományos hőre keményedő polimerek szerkezeti integritását a hőre lágyuló anyagok újrahasznosíthatóságával és javítási képességeivel ötvözve a polimeriparban folyamatos kutatás és fejlesztés tárgyává teszik őket [7].

### 2.2. Kompozitok

A kompozitok a műszaki szerkezeti anyagok fejlett családját képviselik. A kialakításuk alapjául szolgáló felismerés az volt, hogy az alkatrészek terhelése ritkán egyenletes minden irányban. Általában műszaki berendezéseknél, gépeknél, gépalkatrészeknél vagy épületeknél a terhelés meghatározott erővonalak mentén jelentkezik. Ezekben az erővonalakban gyakran sokkal nagyobb szilárdságra van

szükség, mint más irányokban. Ennek eredményeképpen a homogén szerkezeti anyagokat olyan erősítőanyagokkal társítják, amelyek kiemelkedő szilárdsággal rendelkeznek a terhelés fő irányában. [8]

A polimer kompozitokban gyakran használnak (kémiai) térhálós polimereket, például epoxi- [9] vagy poliésztergyantákat, mint mátrixot. A mátrixanyag biztosítja a szerkezeti integritást, és megvédi az erősítőszálakat a környezeti tényezőktől, például a nedvességtől, környezeti és a vegyi expozíciótól. Továbbá kiváló adhézióval rendelkeznek erősítő szálakhoz.

Az erősítő szálak olyan anyagok, amelyeket a mátrixba ágyazzák, hogy javítsák a kompozit mechanikai tulajdonságait [8]. Anyaguk lehet például az üveg, a szén, az aramid vagy természetes szálak, mint a bambusz vagy a kender. A szálak kiválasztása a kompozit egyedi követelményeitől függ, figyelembe véve a szilárdságot, a merevséget, élethosszát, árat és más kívánt tulajdonságokat.

A mátrix és az erősítőszálak kombinációja egy kompozit anyagban számos előnnyel jár. A kompozitok kivételes szilárdság/tömeg arányukról ismertek. Az erősítőszálak nagy szakítószilárdságot és merevséget biztosítanak, míg a mátrixanyag segít a terhelések elosztásában és átvitelében. A mérnökök a mátrix- és szálanyagok különböző kombinációinak kiválasztásával speciális tulajdonságokkal rendelkező kompozitokat tervezhetnek. Ez lehetővé teszi az adott alkalmazásnak és elvárásoknak való megfelelést (legyen szó mechanikai, éghetőségi, esetleg égést követő maradé mechanikai tulajdonságokról stb.). A kompozitok sűrűsége általában kisebb, mint a hagyományos szerkezeti anyagoké, például a fémeké, vagy kerámiáké, így hasznosak olyan alkalmazásokban, ahol a súlycsökkentés kritikus fontosságú [10]. Egyes kompozitok, rendkívül ellenállóak a korrózióval és a környezeti degradációval szemben [11].

Vagyis, a kompozitok olyan anyagok, amelyeket egy mátrixanyag és erősítő szálak kombinálásával hoznak létre, hogy jobb tulajdonságokat, például szilárdságot, merevséget és tartósságot érjenek el. A mátrix és a szálak kiválasztása a kívánt tulajdonságoktól és a tervezett alkalmazástól függ, és a kompozitokat széles körben használják a repülőgépiparban, az autóiparban, az építőiparban és számos más iparágban a kivételes teljesítményük miatt [11, 12].

### 2.3. Kompozitok újrahasznosítása

A kompozitok újrahasznosítása a környezeti fenntarthatóság, az erőforrások megőrzése és a hulladékcsökkentés miatt egyre fontosabb. A hagyományos homogén anyagokhoz képest egyedi kihívást jelent a kompozitok újrahasznosítása, heterogén jellegük miatt [13]. Az újrahasznosítás folyamata a mátrixtól és a szálak típusától függően változik. Gyakori a kompozitok újrahasznosítása helyett a végleges elhelyezésük a hulladéklerakóba, vagy az energetikai hasznosítás. [14] Az újrahasznosítás segít csökkenteni a környezeti hatást azáltal, hogy a kompozitokat kivonja a hulladéklerakókból és minimalizálja a keletkező hulladékot. Az



újrahasznosításuk csökkenti az új nyersanyagok iránti igényt. Ez különösen fontos az olyan anyagok esetében, mint a szénszálak, amelyek előállítása energiaigényes [15].

A kompozitok újrahasznosítására rengeteg módszer létezik. Az egyik ilyen a mechanikai újrahasznosítás, amikor a kompozitot ledarálják mikrométeres darabokra [16]. Ezeket a daralékokat fel lehet használni töltőanyagként újabb kompozitok gyártására. Sajnos ez a módszer nem alkalmas arra, hogy az erősítő szálakat eredeti struktúrájukban visszanyerjük [17].

Egy másik újrahasznosítási módszer az üvegszálak és szénszálak esetén a pirolízis, amikor az erősítő szálakat úgy választják el a polimer mátrixtól, hogy a kompozitot oxigénmentes környezetben magas hőmérsékletnek vetik alá, ami degradálja a mátrixanyagot. Az így leválasztott szálak új kompozitokban használhatók fel [18].

Elsődleges célja a kémiai újrahasznosításnak az erősítő szálak szabaddá tételéhez a polimer mátrix lebontása, illetve a depolimerizált mátrix, adalékanyagok és a tiszta szálak anyagában történő hasznosítása [19]. Leginkább az epoxigyantákat és a poliésztereket sikerült monomereikre bontani a hőre nem lágyuló mátrixok közül szelektív kémiai eljárással [19]. A mechanikai eljárásokkal ellentétben a kémiai eljárások képesek hosszú, összefüggő szálak visszanyerésére, amelyeknek nagyobb az újrafelhasználási lehetősége. A kémiai újrahasznosítási módszerek lehetővé teszik a gyanta teljes eltávolítását és a jobb szilárdságú hosszú, folytonos szálak visszanyerését. A káros vegyi anyagok (pl. salétromsav és kénsav) használata azonban mind környezetvédelmi, mind gazdasági szempontból korlátozza alkalmazásuk lehetőségét [20].

Szolvolízisnek is hívják a szelektív kémiai degradációt, mivel oldószerek, vagyis szolvensek használatával történik meg a műanyag mátrix lebontása. Attól függően, hogy milyen típusú az oldószer, ennek az eljárásnak is több típusa van [19]:

- glikolízist (glikolok segítségével),
- hidrolízist (amikor víz segítségével oldunk),
- acidolízist (savak segítségével),
- alkoholízist (alkoholok segítségével).

Víz és alkohol használatakor gyakran nagy nyomás és magas hőmérséklet, esetenként lúgos katalizátorok szükségesek, hogy az átalakulás jó legyen és gyorsabban menjen végbe a reakció. A víz és az alkohol visszanyerhető, viszont a folyamat során lúgos sók keletkeznek, amelyek eltávolítása a termékből kihívást jelent. Savak alkalmazásakor a normál körülmények is megfelelőek lehetnek a művelethez, de ilyenkor a reakció sok időt vesz igénybe [19].

## 2.4. Vitrimerek újrahasznosítása

A dinamikus kovalens kötések újrahasznosíthatóságot biztosítanak a vitrimereknek. A kutatások szerint a vitrimerek újrahasznosítása kétféle mechanizmus alapján történik [21]. Az első mechanizmus a töredékek, törött minták, hibás áruk vagy

őrleményporok forró préselése új mintákká az újrafelhasználás céljából. Tehát a fizikai újrahasznosítási módszerek közé tartozik elsősorban a forró sajtolás, fröccsöntés, extrudálás, stb. A másik mechanizmus a vitrimer kémiai lebontása és oldása oldószerekkel [22].

Xu és társai EMDA-AA (epoxidált mentándiamin-adipinsav) vitrimer mátrixot fejlesztettek ki szénszál erősítésű kompozitokhoz, amely képes külső katalizátorok nélkül is topológiai átrendeződésre az EMDA-AA vitrimerben lévő tercier aminok autokatalízisével. Az EMDA-AA vitrimer kiváló újrafeldolgozási, öngyógyító és alakemlékező tulajdonságokkal bír. Ez a mátrix gyanta képes gyorsan lebontható poliollókká válni etanolaminnal történő reakcióval, akár enyhe körülmények között is, így a szénszálak újrahasznosítása hatékony lehet [23].

Yu és társai olyan eljárást fejlesztettek ki, amely közel 100%-os zártkörű újrahasznosítást tesz lehetővé vitrimer epoxi szénszál-erősítésű polimer kompozitokban. A módszer során a kompozitot etilén-glikolba merítést és hőmérséklet növelést követően a mátrix feloldható. A feloldott oldat repolimerizálható, a tiszta szénszálak mérete és mechanikai tulajdonságai megegyeznek az újakkal [17].

Azért, hogy a vitrimer kompozit jobban újrahasznosítható legyen, Si és társai olyan epoxi vitrimer állítottak elő, amely nagy mennyiségben tartalmaz cserélhető aromás diszulfid keresztkötéseket. Ez a típusú epoxi vitrimer jó mechanikai tulajdonságokat is mutatott és tiolokkal könnyen oldható volt. A mátrix feloldásával a szénszálak is újrahasznosíthatóak voltak. A mechanikai tulajdonságok recikláláskor sem romlottak [24].

### 3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

A reprodukálhatóság érdekében ebben a fejezetben ismertetem azokat az alapanyagokat, a használt gépeket, eszközöket és a használati módszerüket, amelyek szükségesek voltak a kísérletek során.

#### 3.1. Felhasznált alapanyagok

##### 3.1.1. *Vitrimer mátrix*

A kompozit mátrixának kétkomponensű Vitrimax T130 poliimin típusú vitrimer rendszert használtunk, amely egy epoxigyanta komponensből és egy poliimin keményítőből áll (beszállító: Mallinda Inc., Colorado, USA). A vitrimer rendszerben az imin és az epoxi keverék aránya előírás szerint 100:50.

##### 3.1.2. *Szénszál erősítőanyag*

Erősítőanyagnak a Zoltek Zrt. által gyártott 200 GSM (200 g/m<sup>2</sup>) nem szótt, oxidált PAN szálal paplan szövetet használtuk. Ennek a vastagsága 1,25 mm.

#### 3.2. Alkalmazott berendezések és eszközök

A próbatestek gyártása során a következő berendezésekre, eszközökre volt szükség:

- Teflon fólia
- Fémkeret és szerszámlapok
- Erlenmeyer-lombikok
- Szárítószekrény (UT 6)
- Mérőszalag
- Eldobható keverő pohár
- Spatula
- Precíziós mérleg
- Analitikus mérleg
- Hőálló kesztyű
- Súly
- Mágneses keverő
- 30T Hidraulikus prés
- Maszkoló szalag
- Csipeszek

### 3.3. Vizsgálati módszerek

Az előállított kompozit mintát dinamikus mechanikai analízisnek (DMA) vetettük alá a TA Instruments Q800 típusú berendezés (1. ábra) segítségével. A vizsgálat során a 60 x 10 x 4 mm-es mintát (50 mm-es alátámasztással) hárompontos hajlító igénybevételnek vetettük alá. A terhelési frekvenciát 1 Hz-re állítottuk, a relatív lehajlást pedig 0,1%-ra. A hőmérsékletet 25-150 °C között tartottuk, 3 °C/perc fűtési sebességgel. Deformáció gerjesztést alkalmaztunk a mérés során. A TA Instruments Universal Analysis 2000 4.7A verziójú szoftver segítségével számítottuk a kompozitok tárolási rugalmassági modulusának ( $E'$  [MPa]) hőmérsékletfüggését, valamint az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet ( $T_g$ ), amelyet a  $\tan\delta$  [-] görbék csúcsához tartozó hőmérsékletértékekből határoztuk meg.



1. ábra DMA Q800 [25].

JEOL JSM 6380LA típusú (2. ábra) pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk a kompozit próbatesteket. Annak érdekében, hogy feltöltődést elkerüljünk a Jeol JFC1200 katódporlasztó aranyozó készülék felhasználásával aranybevonattal láttuk el a mintákat. Az újrahasznosított kompozitból 4-5 mm széles mintákat vágunk ki és törtünk le, hogy meg tudjuk állapítani az adhézió minőségét. A munkadarabok keresztmetszetéről 30-5000-szeres nagyításban képeket készítettünk.



2. ábra JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóp [26].

A kompozit laborban lévő UT 6 típusú Heraeus Holding GmbH gyártmányú szárítószekrényt (3. ábra) használtuk a szárításhoz, illetve a reakciók beindításához. A

hőmérséklettartománya a szárítószekrénynek 25-250 °C, a hőntartási pontossága  $\pm 2$  °C. Belső mérete 370x440x330 mm (szélesség x magasság x mélység).



3. ábra ÚT 6 típusú szárítószekrény [27].

Az alkotók kiméréséhez a kompozit laborban található AA Labor Kft. által forgalmazott XY6000-1BF típusú precíziós mérleget használtuk. A mérleg terhelhetősége 6100 g, mérési pontossága 0,1 g.

A próbatestek tömegének mérésére Ohaus gyártmányú E01140 típusú analitikus mérleget használtunk. A mérleg terhelhetősége 110 g, a mérési pontossága 0,1 mg, 10 és 30 °C közötti hőmérsékleten használható.

A 30T típusú hidraulikus prést (4. ábra) használtuk a rétegek kilapítására, préselésére szerszámfelek hevítésére, egyenletes anyag eloszlásra. A gyártó a Metal Fluid Engineering s.r.l. (Verdello Zingonia, Olaszország). A gép maximális hőmérséklete 300 °C, a beállított hőmérsékletet  $\pm 2$  °C pontossággal tartja. Maximális nyomás 600 bar, aminek 10 bar a pontossága (dugattyúra vonatkoztatva). A szerszámlapok felületének mérete 200x200 mm, viszont a vezető oszlopok távolságának köszönhetően nagyobb felületű lemezek is beférnek a két szerszámlap közé.



4. ábra 30T típusú hidraulikus prés [28].

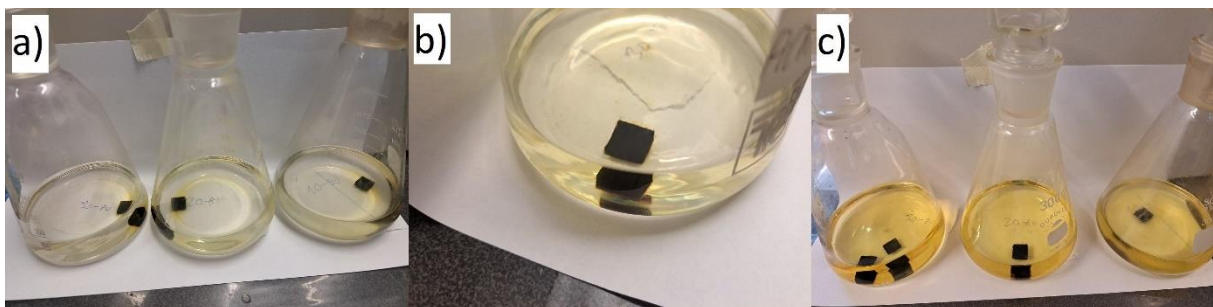
## 4. KÍSÉRLETI RÉSZ

### 4.1. Optimális oldókeverék-arány

Elsődleges célunk a vitrimer feloldása és ehhez az optimális oldószerkeverék arány megtalálása. A használt anyagok, amikkel a vizsgálatot csináljuk: DETA (diethylenetriamine - dietilén-triamin, az oldószer) és xilol. Összesen három féle keverési arányt nézünk meg: 30-70, 20-80 (optimálisnak várt), 10-90.

A munkadarabok tömegének mérésére egy nagy pontosságú mérleget használtunk. Betettük a munkadarabokat az Erlenmeyer lombikokba, amikbe kitöltöttünk mindegyikbe 100 ml-t az oldószer elegyből. A kísérlet kezdetén folyamatosan, később fél, de legalább óránként ellenőriztem, hogy mi történik (5. ábra). A folyadékot közben óránként megkevertem mindegyik lombikban, hogy jobb legyen az oldódás és ne alakuljon ki lokális telítődés. Viszonylag hamar elkezdett színeződni az oldószer, körülbelül fél óra alatt és az elegyben látható elszíneződés a kezdés után legjobban a kevesebb DETA-t tartalmazóban volt látható. A kiválás is hamar megindult, ez viszont először a legjobban a 30-70 arányú keverékben lévő munkadarabon volt látható (5. ábra), de később, 5 óra után a 20-80-as keverékben látszódtott legerősebben. Az első teljes rétegszétválást 6 óra után észleltük a 30-70 keverékben lévő munkadarabon. Ezt a kísérletet 6,5 órán át végeztük és kivételkor a másik két munkadarab is teljesen szétvált, de a 10-90-es keverékben lévő, csak kézi rásegítéssel (5. ábra).

Ez alapján a 20-80-as keverékarány lett az optimális, mivel nem volt jelentős különbség rétegleválás és feloldás szempontjából a 30-70 és a 20-80 között. Az oldószer ára alapján érdemes a kevesebb DETA igényű keveréket választani, viszont a 10-90-es keverék oldása rosszabb lett és így túl hosszú oldási időt kellene fenntartani azzal.



5. ábra Az első kísérlet az Erlenmeyer lombikokban az elegyben látható elszíneződés a kezdés után fél órával (a). A kiválás megindulása a 30-70 munkadarabon (b). A kísérlet végén a lombikok a munkadarabok kivétele előtt (c).

A munkadarabokat még szárítani kellett a kísérlet után, hogy csak a szénzál és a visszamaradt mátrixanyag tömegét mérjük oldószermentesen, emiatt csak később mértük meg a tömegüket, ami a következő lett:

| Vizsgált arány | munkadarab m[g] | oldás utáni m[g] | m csökkenés [%] |
|----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 10-90          | 0,6541          | 0,3101           | 52,59           |
| 20-80          | 0,6579          | 0,2830           | 56,98           |
| 30-70          | 0,6720          | 0,3779           | 43,76           |

**1. táblázat A munkadarabok tömege az első kísérlet előtt és után**

Ez a mérés megerősítette, hogy a 20-80 az optimális keverék arány, hiszen annak a tömege csökkent a legtöbbet a többihez képest, illetve szintén meglepő, hogy a 30-70-es arányú tömege csökkent a legkevesebbet (1. táblázat).

#### 4.2. Hőmérséklet hatása az oldás folyamatára

Ezután azt vizsgáltuk, hogy a szobahőmérséklethez képesti magasabb hőmérséklet gyorsítja-e az oldást az optimális 20-80 keverékarány mellett. Így két új munkadarabot vizsgáltunk az egyiket ismét szobahőmérsékleten, a másikat pedig 80°C-on.

Kezdekor betettük a munkadarabokat az Erlenmeyer lombikokba, amikbe előtte kitöltöttünk egyenként 100 ml oldószerkeveréket (20ml DETA-t és 80ml xilolt). A 80°C-os hőmérsékletet egy MR Hei-Tec fűthető mágneses keverővel biztosítottuk. Az elején folyamatosan, majd fél, de legalább egy óránként ellenőriztem, hogy mi történik a munkadarabokkal. A folyadékot ismét óránként megkeverve, hogy jobban fel tudjon oldódni és ne legyen telítődés. Az elszíneződés nagyon hamar megjelent a 80 °C-os keverékben, mindössze 5-10 perc után, még hamarabb, mint korábban a 30-70-es keverékben (6. ábra). 2 órával a kezdés után a 80 °C-os keverékben a munkadarab keverés során szétvált (6. ábra), így a kísérlet megmutatta, hogy a melegítés sokat segít a vitrimer mátrix oldásában. A kísérletet a referencia szobahőmérsékletű munkadarabnál folytattuk. 6,5 óra után kivettük a szobahőmérsékletű darabot is, nem vált szét, úgy, mint korábban, de már szétszedhető volt, mint a 10-90-es előzőleg. Ezeket a darabokat is szárítani kellett, így az oldás utáni tömegüket csak később tudtuk megmérni.

| vizsgált T [°C] | munkadarab m [g] | oldás utáni m [g] | m csökkenés [%] |
|-----------------|------------------|-------------------|-----------------|
| 25              | 0,6673           | 0,2553            | 61,74           |
| 80              | 0,6735           | 0,2198            | 67,36           |

**2. táblázat A második kísérletbeli munkadarabok tömege oldás előtt és után**

A tömegmérés is bizonyította, hogy a magasabb hőmérsékleten végzett oldás hatékonyabb volt (2. táblázat).



6. ábra A lombikok fél órával a hőmérséklet kísérlet kezdete után (a). A rétegek szétválása a 80 °C-ra melegített oldószerkegelyben 2 órával a kísérlet kezdete után (b).

#### 4.3. Az optimális oldási körülmények adaptálhatósága nagyobb méretekre



7. ábra A nagyobb méretű munkadarab és az alumínium tartók.

Miután így megtaláltuk az optimális keverési arányt és a jobb hőmérsékletet is az oldáshoz, a következő kísérletben azt vizsgáltuk, hogy ez skálázható-e nagyobb kompozit darabokra is. Tehát 20-80 arányú 1250 ml DETA-xilol keverékbe tettünk egy 3 rétegű munkadarabot, aminek a tömege 132,3 g volt, kb. 200-szor akkora, mint a korábban vizsgált darabok.

A munkadarabot egy fém tálcába helyeztük, alumínium tartókra (7. ábra), hogy ne tudjon letapadni, mivel a korábbi kísérletek alapján ez a jelenség befolyásolni tudja a mátrixanyag kioldódását a kompozitból. A tálcát egy üveglappal fedtük le és hermetikusan gyurmával zártuk le. Ezután betettük a munkadarabot a



szárítószekrénybe. Egy óránként ellenőriztük, mi történik. A keverést a berendezés fizikai korlátai miatt nem tudtuk megoldani. A kemencébe egyúttal behelyeztük a korábbi munkadarabokat szárításra (8. ábra). Óránként ellenőriztük, először 1 órával a kezdés után, elszíneződés látszódott, úgy ahogy arra számítani lehetett a korábbi kísérletek alapján. 4,5 órával később kivettük, a szárított munkadarabokat is. A munkadarab felső rétege teljesen elvált a középső rétegtől, de az alsó nem, így a kísérletet megszakítottuk, xilolban megmostuk, hogy a telített oldószer ne ragadjon a rétegekben és másnap folytattuk. A legalsó réteg alján egy vitrimeres réteg képződött, amit a korábbiakban nem tapasztaltunk. A munkadarabot újra ugyanabba a fém tálcába helyeztük, ugyanannyi 1250 ml 20-80 oldószer keverékbe, ugyanúgy alumínium tartókra, a tálcát egy üveglappal fedtük le és gyurmával zártuk le. Behelyeztük a 80°C-ra melegített fűthető szárító kemencébe. A korábbi munkadarabokat már nem helyeztük vissza, most mértük meg a tömegüket újra (1. táblázat és 2. táblázat). 2 órával később vettük ki a munkadarabot, ismét xilolban megmostuk a telítődött oldószer megmaradása ellen. Az oldást folytattuk később újabb 4 órán át 600 ml keverékben, így eddig 10 és fél óra az összes oldási idő. Külön csak a legalsó réteget még 2 különböző alkalommal egyszer 4 órán keresztül, másodsorra pedig 3 órán keresztül oldottuk, mindkétszer 500 ml keverékben. Most már le lehetett kaparni a ráragadt vitrimeres réteget, ezután még egyszer mindhárom réteget 4 órán át oldottuk 500 ml keverékben, tehát összesen a 2 felső réteg 14,5 órán át lett oldva 20-80 arányú 80 °C-os keverékben, a legalsó réteg pedig 21,5 órán keresztül. Ezután 15 órán át levegőn szárítottuk a rétegeket, majd 8 órán át szárítószekrényben 80 °C-on.



8. ábra A nagy méretű és a korábbi oldott munkadarabok a szárítószekrényben

Az így kapott újrahasznosítható szénszál paplanokból újra vitrimer kompozitot gyártottunk.

Első lépésben impregnáltuk a rétegeket. Ehhez az imin és epoxi 2:1 arányú keverékével bekentünk egy teflon fóliát, a bekent részre ráhelyezünk 1 réteg szénszövetet, arra ráhajtjuk a fólia szintén bekent másik felét. Ezt beraktuk egy szerszámba és azt egy 100°C-ra fűtött szárítószekrénybe 2 percre, majd kivettük és az impregnált réteget fellógattuk a térhálósításhoz, az első lépést pedig megismételtük még 2 réteggel.

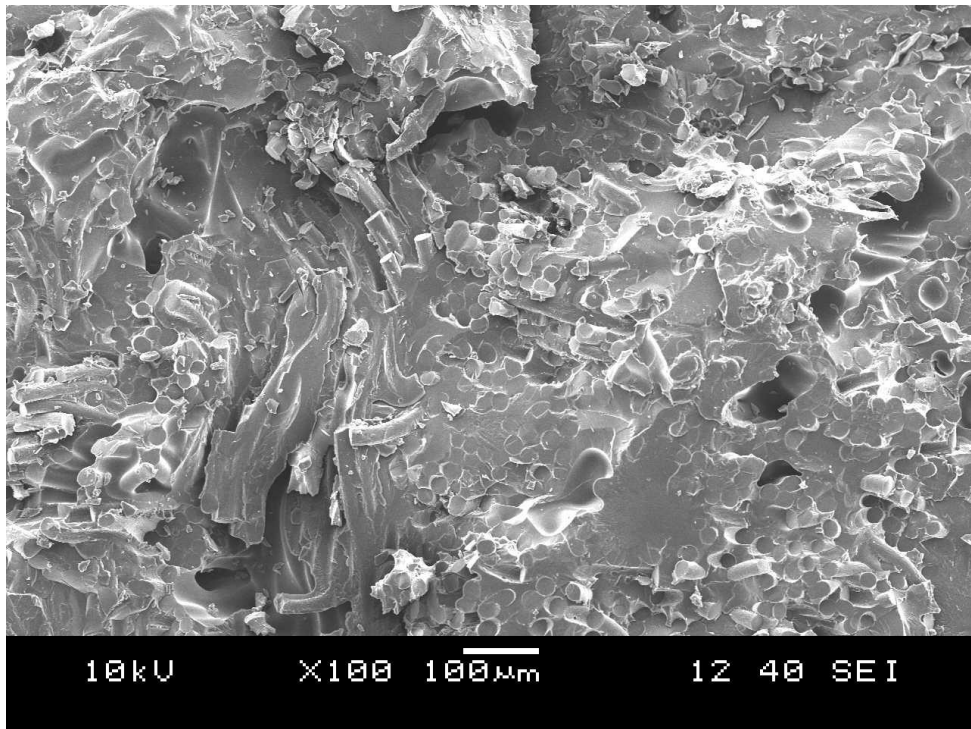
Második lépésben a 3 réteget (még fellógatva) betettük egy szárítószekrénybe, amit 150°C-ra fűtöttünk fel és utána 1 órán át hően tartottuk. Majd 180°C-ra fűtjük és még 1 órán át hően tartottuk. Az időt stopperórával mértük. Amikor ez letelt, akkor leállítottuk a fűtést és előkészítettük/temperáltuk a szerszámot, amiben később össze lettek préselve.

Harmadik lépésben először hőszigetelővel melegen tartottuk a rétegeket, hogy ne legyenek ridegek és be tudjuk rakni azokat a szerszámba anélkül, hogy eltörnének. A szerszámba beletettük a rétegeket és 50 bar nyomás alatt fűtve tartottuk (160°C-on) 15 percig.

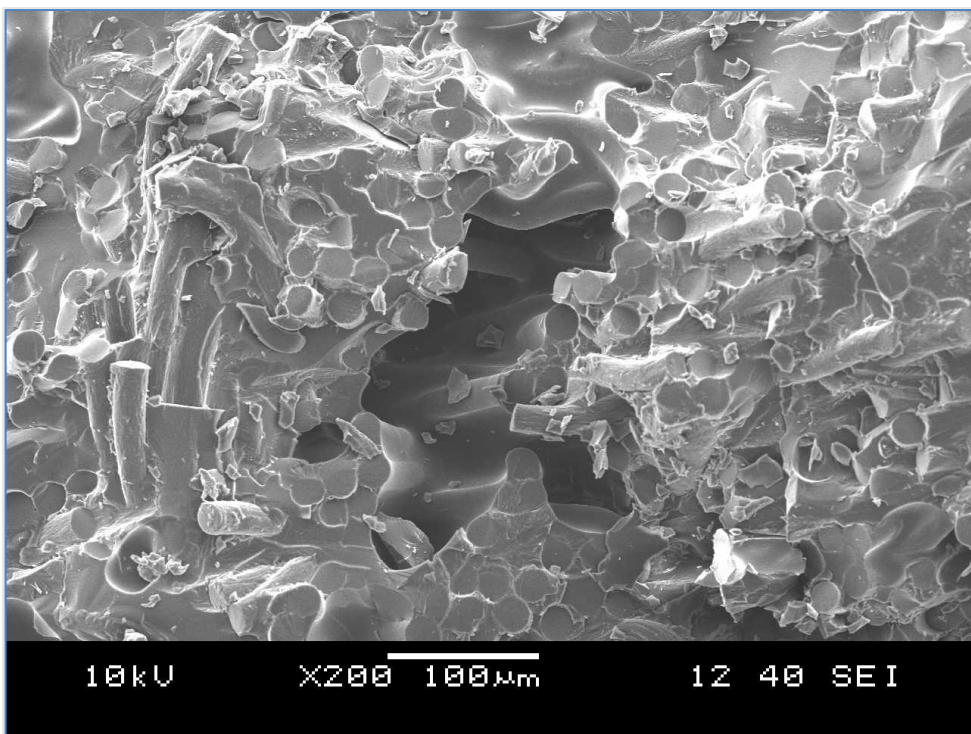
Később ebből a vitrimer kompozitból vettünk mintákat elektronmikroszkópos és dinamikus mechanikai analízis vizsgálatához.

#### *4.3.1. Az újrahasznosított kompozit elektronmikroszkópos vizsgálata*

Az újrahasznosított kompozit töretfelületét pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatnak vetettük alá, hogy megvizsgálhassuk a szál-mátrix adhéziót és a zárványok jelenlétét (9. ábra).



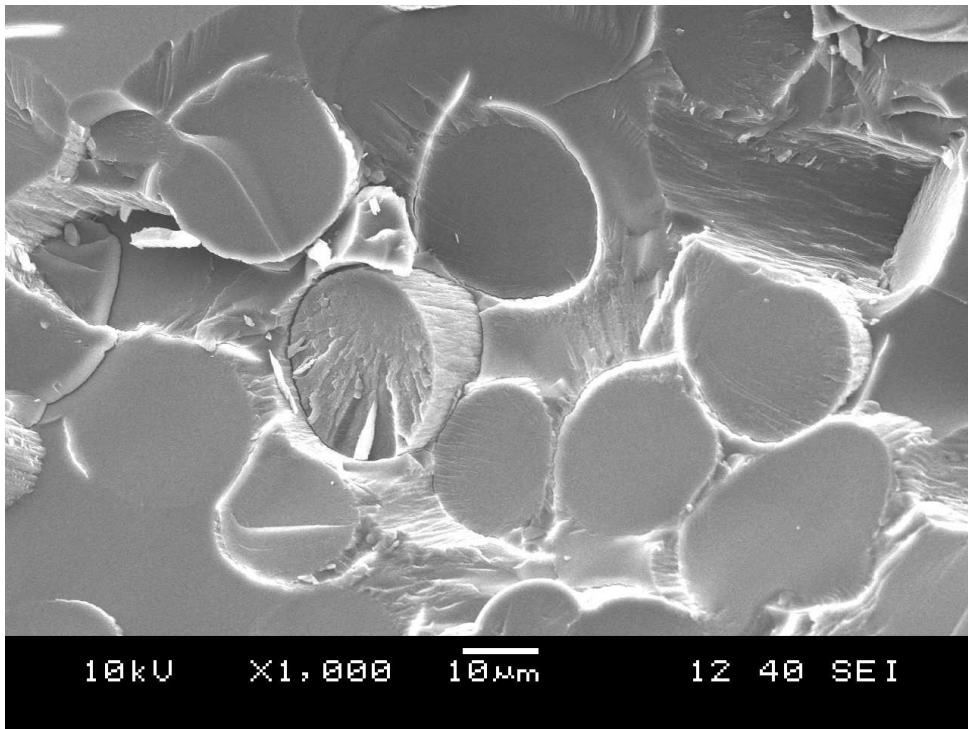
9. ábra Az újrahasznosított kompozit töretfelülete 100-szoros nagyításban.



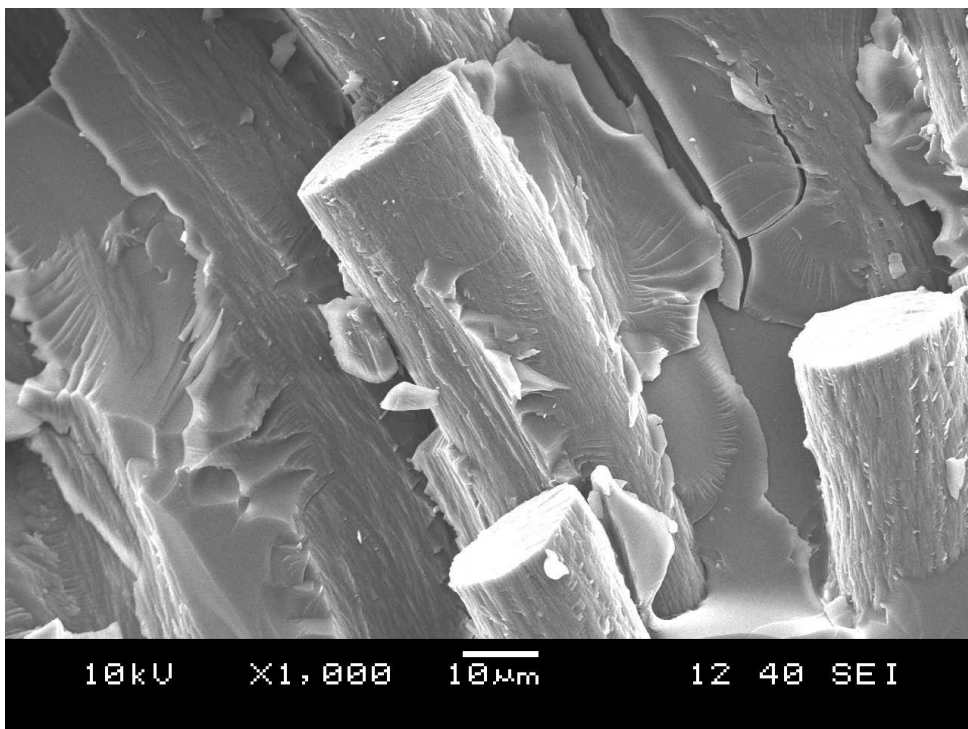
10. ábra Az egyik légzárvány 200-szoros nagyításban.

A vitrimer gyártási technikájából adódóan a gyártás során zárványok keletkezhetnek. A mátrix keverésekor levegő kerülhet az anyagba, ami impregnálásakor bekerülhet a kompozitba is. Ekkor a levegő már nem fog tudni a felszínre jönni és távozni a vitrimer nagy viszkozitása miatt. A zárványok jelenléte káros az alkatrésze nézve, tönkremenetelkor repedések kiindulópontja lehet.

Gyengíti a mechanikai tulajdonságokat. Egy ilyen zárvány a 10. ábra közepén jól látható.



11. ábra A szénzálak keresztmetszeti képe a mátrixban 1000-szeres nagyításban.



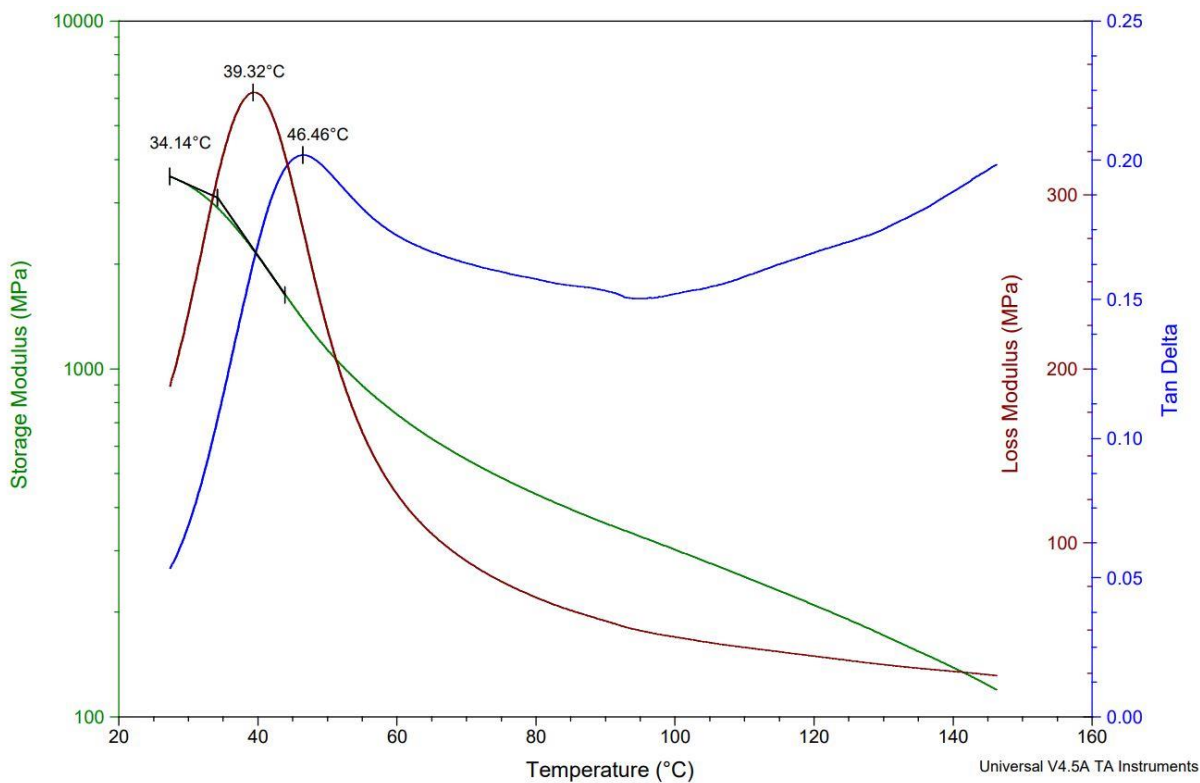
12. ábra A szénzálak 1000-szeres nagyításban.

A 11. ábra és a 12. ábra mutatja, hogy jó minőségű adhézió lép fel a mátrix és a szénzál között, a mátrixanyag roncsolódás után is meg tudott maradni a felületen. Továbbá száلكihúzóadások helyett főként szál töretrfelületek láthatóak a SEM

felvételeken, amely alátámasztja az erős adhéziós kapcsolatot a visszanyert szénszál és a vitrimer között az első újragyártási folyamat után.

#### 4.3.2. Az újrahaznosított kompozit DMA vizsgálata

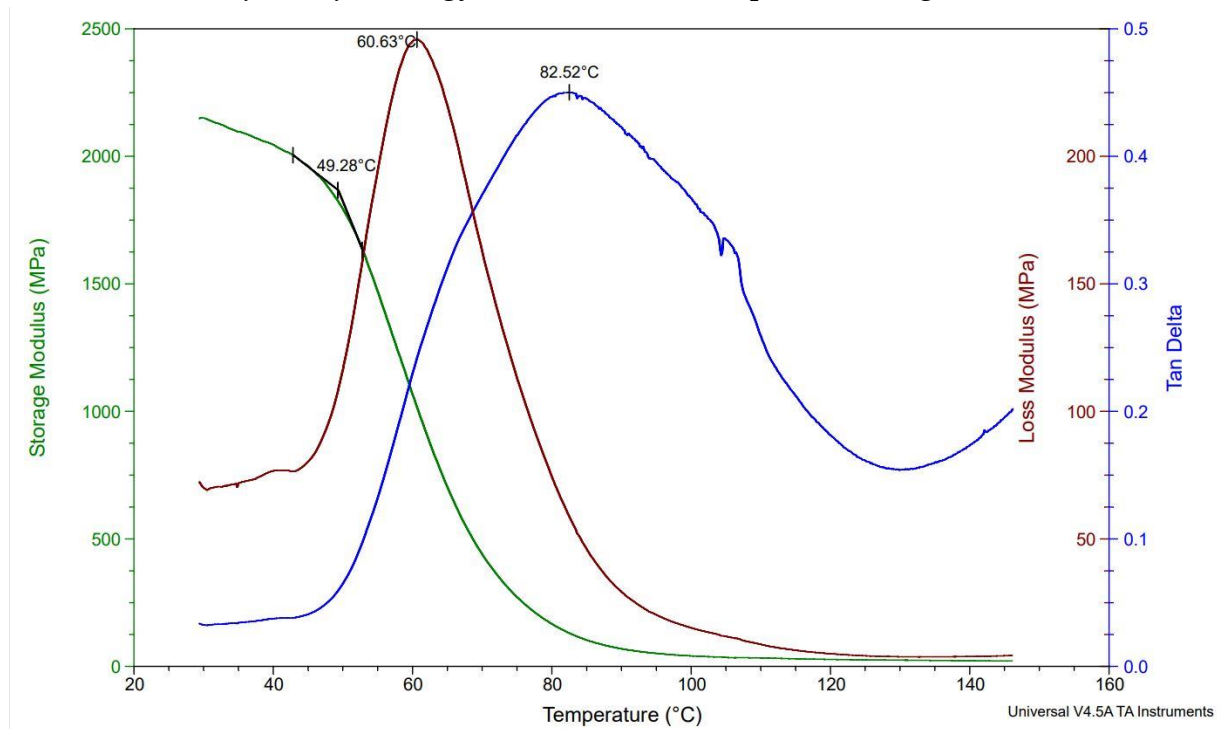
A DMA vizsgálatok eredményeit a 13. ábra és 14. ábra mutatja be.



13. ábra az újrahaznosított szénszállal készített próbatest DMA görbéje.

A hőmérséklet emelkedésével a tárolási modulus folyamatosan csökken, a legnagyobb csökkenés 40 °C előtt tapasztalható, utána fokozatosan kisebb mértékű lesz. Ez a veszteségtényezőn (tan $\delta$ ) is látszódik, 46 °C-ig folyamatosan nő.

A 14. ábra mutatja az újonnan gyártott vitrimer kompozit DMA görbéit.



14. ábra Az újrahasznosított szénzál forrásául szolgáló vitrimer kompozit eredeti DMA görbéje.

Látható, hogy az üvegesedési átmeneti hőmérséklet jelentősen csökkent 83 °C-ról 47 °C-ra, vagyis 43%-os csökkenést tapasztaltunk. Ugyan a tárolási modulus nagyobb, 30 °C-on 2150 MPa-ról 3368 MPa-ra nőtt, vagyis 57%-kal, az eredeti azonban az empirikus kvalitatív vizsgálatok alapján a kompozitunk az újrahasznosított szénzállal sokkal ridegebb lett, amely a felhasználhatóságát kedvezőtlenül befolyásolja.

## 5. ÖSSZEFOGLALÁS

A szénszál-erősítésű térhálós kompozitok kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, ami kívánatossá teszi őket a könnyű és nagy teljesítményű alkalmazások számára. Előállításuk azonban energiaigényes folyamatokkal és általában nem megújuló erőforrások felhasználásával jár. Az elhasznált vagy sérült kompozitokból származó szálak erősítőszervezetek újrahasznosítása nemcsak értékes anyagokat takarít meg, hanem csökkenti a gyártásukkal járó szén-dioxid-kibocsátást is. A szerkezeti elemekben leggyakrabban alkalmazott szénszálak újrahasznosítása továbbá segít enyhíteni a hulladékkezelési problémákat, és ezzel összhangban van a fenntarthatósági célokkal és a környezetvédelmi előírásokkal. A jelenlegi térhálós kompozitok anyagában történő újrahasznosítása jelenleg ipari szinten még nem megoldott. Bár pirolízissel visszanyerhetőek a szénszálak, de az alkalmazott magas hőmérsékleten degradálódnak és sérül az eredeti struktúrájuk. Megoldást jelenthet egy új polimer anyagcsalád, a vitrimerek alkalmazása, amely az ún. vitrimer átalakulási hőmérséklet alatt térhálós polimerként viselkedik, ugyanakkor felette a dinamikusan átrendeződő kötéseknek köszönhetően megolvasható, oldható és így újrahasznosítható is [29]. A vitrimer kompozitok újrahasznosítása így kulcsfontosságú ezen problémák enyhítése és a körforgásos gazdaság előmozdítása szempontjából.

Az alkalmazott újrahasznosítási módszer egy dietiléntriaminból (DETA) és xiloból álló oldószerkeverék használata a kompozit mátrixának feloldásához. Ez a megközelítés ígéretes megoldást kínál a szénszálak hatékony visszanyerésére a szerkezeti integritás megőrzése mellett.

A kísérletek kezdeti fázisában a kisméretű kompozit próbatestek oldását vizsgáltuk különböző DETA-xilol tömegarányú (30-70, 20-80, 10-90) oldószerkeverékekben. Az eredmények alapján a 20-80-as tömegarányú keverék volt a legelőnyösebb. Ezt követően megvizsgáltuk a hőmérséklet hatását az oldási folyamatra. A szobahőmérsékleten és 80 °C-on végzett kísérletek eredményei alapján megállapítottuk, hogy a magasabb hőmérséklet jelentősen javította az oldódási folyamatot. Az oldási folyamatot ezután az optimális körülményeknek megfelelően (20-80 DETA-xilol arány és a 80°C-os hőmérséklet) méretnöveltük. Ez a sikeres alkalmazás bizonyította az újrahasznosítás megvalósíthatóságának lehetőségét valós laboratóriumi, és a későbbiekben akár ipari körülmények között is.

Az oldási kísérletek alapján tehát megállapítottuk, hogy az optimális DETA-xilol arány 20:80 volt, valamint, hogy a hőmérséklet növelése egyértelműen elősegítette a vitrimer leoldódását a szálakról. A reciklált erősítőanyag és a vitrimer mátrix között erős adhézió alakult ki, valamint jó minőségű impregnálást tudtunk megvalósítani a 2. generációs gyártás során, viszont a 2. generációs kompozit tulajdonságai megváltoztak,  $T_g$  csökkent, az anyag ridegebb lett. Ennek pontos okát a jövőben még vizsgálni kell, mert okozhatta az oldószer által kiváltott erősítőanyag-degradáció és/vagy a szövetben visszamaradt oldószer is. A nagy méretekben megvalósított

újrahasznosítási technológia fejlesztésre szorul, mert túl hosszú ideig tart, túl sok oldószer használatával jár, a visszanyert erősítőanyag minőségének romlása megfigyelhető, és az oldószer eltávolítása az erősítőanyag paplan belső részeiből nehéz. A vitrimer kompozit reciklálása akkor lesz teljesen fenntartható megoldás, ha utána az oldószerből a vitrimer is visszanyerhető lesz. Jövőbeli kutatási cél, hogy jó minőségben kerüljön visszanyerésre az erősítőanyag és a mátrix is, és ezekből közel azonos minőségű kompozitot lehessen gyártani akár több gyártási generáció után is.

Összefoglalva, a vitrimer kompozitok újrahasznosítása fenntartható megoldást jelenthet a hulladék csökkentésére és a kompozit anyagok környezeti hatásainak minimalizálására. A leírt módszer, amely DETA-xilol oldószerkeveréket és optimalizált paramétereket használ, bemutatja a hatékony újrahasznosítás lehetőségét valós környezetben. Fontos ugyanakkor megjegyezni, hogy a viszonylag új anyagcsalád fizikai viselkedésének megértése számos kihívást állít a kutatók elé, ami miatt a gyakorlati alkalmazásuk, így az újrahasznosításuk is várat magára. Ebből kifolyólag azonban nyilvánvalóan elsődleges kutatási irányt biztosítanak a kutatótársadalomnak, akik a térhálós rendszerekkel, illetve azok újrahasznosítási lehetőségeivel foglalkoznak.



## 6. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

1. Leibler, L., Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F.: Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, vol. 334, 956 (2011).
2. Belowich, M. L., Soddart, J. F.: Dynamic imine chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, issue 6, 2003-2024 (2012).
3. Taynton, P., Yu, K., Shoemaker, R. K., Jin, Y., Qi, H. J., Zhang, W.: Heat- or water-driven malleability in a highly recyclable covalent network polymer. *Advanced Materials*, vol. 26, issue 23, 3938-3942 (2014).
4. Gao, H., Sun, Y., Wang, M., Wang, Z., Han, G., Jin, L., Lin, P., Xia, Y., Zhang, K.: Mechanically robust and reprocessable acrylate vitrimers with hydrogen-bond-integrated networks for photo-3D printing. *ACS Applied Materials & Interface*, vol. 13, issue 1, 1581-1591 (2020).
5. Fei, M., Liu, T., Zhao, B., Otero, A., Chang, Y. C., Zhang, J.: From glassy plastic to ductile elastomer: vegetable oil-based UV-curable vitrimers and their potential use in 3D printing. *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 3, issue 5, 2470-2479 (2021).
6. Zhao, W., Feng, Z., Liang, Z., Lv, Y., Xiang, F., Xiong, C., Duan, C., Dai, L., Ni, Y.: Vitriemer-cellulose paper composites: a new class of strong, smart, green, and sustainable materials. *ACS Applied Materials & Interface*, vol. 11, issue 39, 36090-36099 (2019).
7. Shota, A., Hirano, M., Watakabe, L., Yokoyama, H., Ito, K.: Environmentally friendly sustainable thermoset vitriemer-containing polyrotaxane. *ACS Materials Letters*, vol. 0, 3156-3160 (2023).
8. Cvikovszky, T., Nagy, P., Gaál, J.: Polimer kompozitok. in 'A polimertechnika alapjai' Műegyetemi Kiadó, Budapest, 473-520 (2007.).
9. Genua, A., Montes, S., Azcune, I., Rekondo, A., Malburet, S., Daydé-Cazals, B., Graillet, A.: Build-to-specification vanillin and phloroglucinol derived biobased epoxy-amine vitrimers. *Polymers*, special issue: „Polymer Applications”, 2645 (2020)
10. Sateesh, N., Subbiah, R., Nookaraju, B.Ch., Nagaraju, D. S.: Achieving safety and weight reduction in automobiles with the application of composite material. *Materialstoday:Proceedings*, vol. 62, part 6, 4469-4472 (2022).
11. Chennareddy, R., Tuwair, H., Kandil, U. F., ElGawady, M., Taha, M. M. R.: UV-resistant GFRP composite using carbon nanotubes. *Construction and Building Materials*, vol. 220, 679-689 (2019).
12. Meng, F., McKechnie, J., Turner, T., Wong, K. H., Pickering, S. J.: Environmental aspects of use of recycled carbon fiber composites in automotive applications. *Environmental Science & Technology*, vol. 51, issue 21, 12727-12736 (2017).

13. Mativenga, P. T., Shuaib, N. A., Howarth, J., Pestalozzi, F., Woidasky, J.: High voltage fragmentation and mechanical recycling of glass fibre thermoset composite. *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, vol. 65, issue 1, 45-48 (2016).
14. Yang, Y., Boom, R., Irion, B., van Heerden, D.-J., Kuiper, P., de Wit, H.: Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 51, 53-68 (2012).
15. Zhang, J., Chevali, V. S., Wang, H., Wang, C.-H.: Current status of carbon fibre composites recycling. *Composites Part B: Engineering*, vol. 193, 108053 (2020).
16. Bernasconi, A., Rossin, D., Armani, C.: Analysis of the effect of mechanical recycling upon tensile strength of a short glass fibre reinforced polyamide 6,6. *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 74, issue 4, 627-641 (2007)
17. Yu, K., Shi, Q., Dunn, M. L., Wang, T., Qi, H. J.: Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability. *Advanced Functional Materials*, vol. 26, issue 33, 6098-6106 (2016)
18. Schwarz, S., Höftberger, T., Burgstaller, C., Hackl, A., Schwarzinger, C.: Pyrolytic recycling of carbon fibers from prepregs and their use in polyamide composites. *Open Journal of Composite Materials*, vol. 10, no. 4, 92-105 (2020).
19. Ronkay, F., Dobrovzsky, K., Toldy, A.: Kompozitok újrahaznosítása kémiai módszerekkel. in 'Műanyagok újrahaznosítása' Printer Kiadó, Budapest, 121-123 (2014)
20. Dang, W., Kubouchi, M., Sembokuya, H., Tsuda, K.: Chemical recycling of glass fiber reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid. *Polymer*, vol. 46, issue 6, 1905-1912 (2005)
21. Yang, Y., Xu, Y., Ji, Y., Wei, Y.: Functional epoxy vitrimers and composites. *Progress in Material Science*, vol. 120, 100710 (2021).
22. Zhang, H., Cui, J., Hu, G., Zhang, B.: Recycling strategies for vitrimers. *International Journal of Smart and Nano Materials*, vol. 13, issue 3, 367-390 (2022).
23. Xu, Y., Dai, S., Bi, L., Jiang, J., Zhang, H., Chen, Y.: Catalyst free self-healing bio-based vitrimer for a recyclable, reprocessable, and self-adhered carbon fiber reinforced composite. *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, 132518 (2022).
24. Si, H., Zhou, L., Wu, Y., Song, L., Kang, M., Zhao, X., Chen, M.: 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*, vol. 199, 108278 (2020)
25. DMA Q800.

- <http://www.pt.bme.hu/gepadat.php?sorszam=77&l=m> (elérés 2023.11.05)
26. Pásztázó elektronmikroszkóp.  
<http://www.pt.bme.hu/gepadat.php?sorszam=32&l=m> (elérés 2023.11.05)
27. Szárítószekrény-UT 6T  
<http://www.pt.bme.hu/gepadat.php?sorszam=25&l=m> (elérés 2023.11.05)
28. Hidraulikus prés-30T  
<http://www.pt.bme.hu/gepadat.php?sorszam=87&l=m> (elérés 2023.11.05)
29. Taynton, P., Ni, H., Zhu, C., Yu, K., Loob, S., Jin, Y., Qi, H. J., Zhang, W.: Repairable woven carbon fiber composites with full recyclability enabled by malleable polyimine networks. *Advanced Materials*, vol. 28, issue 15, 2904-2909 (2016).