

ΕΞΥΠΝΑ ΔΙΑΣΤΑΥΡΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Χ. Παναγιωτόπουλος, Α. Πορφύρης, Δ. Κορρές, Σ. Βουγιούκα*, Κ. Παπασπυρίδης

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου,
15780 Αθήνα, Ελλάδα (*mvuyiuka@central.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα βιτριμερή (vitrimers) αποτελούν μια νέα κατηγορία διασταυρωμένων πολυμερικών υλικών, όπου θερμικά ελεγχόμενες αντιδράσεις επιτρέπουν την τοπολογική αναδιάταξη των σταυροδεσμών διατηρώντας ταυτοχρόνως τον αριθμό τους και το πλέγμα σταθερό. Τα βιτριμερή με τις ιδιότητές τους γεφυρώνουν το κενό μεταξύ θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Συνδυάζουν τις εξαιρετικές ιδιότητες των τελευταίων, όπως χημική και θερμομηχανική αντοχή, με την ικανότητα για ανακύκλωση/επανεπεξεργασία των θερμοπλαστικών μέσω θέρμανσης^[1-2].

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην ανάπτυξη έξυπνων διασταυρωμένων πολυμερών με ικανότητα ανακύκλωσης υπό θέρμανση, μέσω πολυμερισμού στερεάς κατάστασης δυο σταδίων με πρώτη ύλη τον πολυ(τερεφθαλικό βουτυλεστέρα) (PBT). Ο πολυεστέρας αυτός αποτελεί ένα εύχρηστο, θερμοπλαστικό, ημικρυσταλλικό πολυμερές με πληθώρα εφαρμογών στην αυτοκινητοβιομηχανία καθώς και σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές λόγω του υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας και της χημικής και θερμομηχανικής αντοχής του. Ωστόσο παρουσιάζει μικρή αντοχή τήγματος (melt strength) που δυσχεραίνει την επεξεργασία του με τεχνικές που περιλαμβάνουν επιμήκεις ροές, όπως εμφύσηση, καθώς και τη χρήση του σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, π.χ. ηλεκτρονικές εφαρμογές^[1].

Για την βελτίωση των ιδιοτήτων του PBT, παρασκευάστηκαν βιτριμερή με προσθήκη γλυκερίνης ως μέσο διασταύρωσης, με διαφορετική συγκέντρωση γλυκερίνης (3,5% και 7% w/w ως προς το πολυμερές) και επομένως διαφορετική πυκνότητα πλέγματος, παρουσία καταλύτη μετεστεροποίησης ψευδαργύρου [Zinc (II) acetylacetonate hydrate, $Zn(acac)_2$]. Η πτητικότητα της γλυκερίνης σε υψηλές θερμοκρασίες και ροές αερίου οδήγησε στην επιλογή διεργασίας δυο σταδίων, καθώς ο ρυθμός ενσωμάτωσής της στο PBT είναι πολύ μικρότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό εξάτμισής της. Στο πρώτο στάδιο (προπολυμερισμός), η γλυκερίνη ενσωματώνεται στο πολυμερές μέσω αντιδράσεων αλκοόλυσης της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς από τα υδροξύλια της γλυκερίνης, σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης για 24h στους 160°C^[1]. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται πολυμερισμός στερεάς κατάστασης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (180°C, 190°C και 200°C), όπου οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης λαμβάνουν χώρα στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς. Κατά συνέπεια, διατηρείται ο υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς και βελτιώνονται ιδιότητες όπως η αντοχή τήγματος και το σημείο υαλώδους μετάπτωσης^[3].

Η ενσωμάτωση της γλυκερίνης στο στάδιο του προπολυμερισμού επιβεβαιώθηκε από την μεγάλη μείωση του μοριακού βάρους του πολυεστέρα, που προσδιορίστηκε με ιξωδομετρία διαλύματος, λόγω της αλκοόλυσης της πολυμερικής αλυσίδας από τα ελεύθερα υδροξύλια της γλυκερίνης. Οι αναλύσεις των υλικών μετά το δεύτερο στάδιο, μέσω Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA), αποκάλυψαν τόσο τη εφάμιλλη θερμική σταθερότητα των βιτριμερών, όσο και την ανύψωση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης και τη διατήρηση του υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, με τη χρήση Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης διαπιστώθηκε ότι οι διασταυρώσεις μεταξύ πολυμερούς και γλυκερίνης πραγματοποιήθηκαν στις άμορφες περιοχές του. Η μείωση του Δείκτη Ροής Τήγματος (MFI) των βιτριμερών, απέδειξε τη βελτίωση της αντοχής τήγματος του πολυμερούς, αλλά και την ικανότητα των βιτριμερών να ρέουν ώστε να μπορούν να επανεπεξεργαστούν/ανακυκλωθούν θερμικά. Τέλος, το ποσοστό πηκτώματος των βιτριμερών κυμάνθηκε από 60 έως 75% και επιβεβαίωσε την ύπαρξη του δυναμικού πλέγματος μεταξύ PBT και γλυκερίνης, επιδεικνύοντας αδιαλυτότητα ανάλογη ενός θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Zhou Y, Goossens J, Sijbesma RP, Heuts J. (2017). *Macromolecules*, 50 (17):6742-6751
- [2] Denissen W, Winne JM, Du Prez F. (2016). *Chem. Sci.*, 7:30-38
- [3] Vouyiouka SN, Karakatsani EK, Papaspyridis CD. (2005). *Prog. Polym. Sci.*, 30:10-37