

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

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην ανάπτυξη διασταυρωμένων πολυμερών βάσεως πολυ(τερεφθαλικού βουτυλεστέρα) (PBT) με ικανότητα ανακύκλωσης υπό θέρμανση, μέσω μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, παρουσία καταλύτη μετεστεροποίησης ψευδαργύρου. Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο στάδιο της διεργασίας εξετάστηκε η ενσωμάτωση τριδραστικού μονομερούς στο προπολυμερές, και ακολούθως κατά το στάδιο μεταπολυμερισμού η δημιουργία δυναμικών σταυροδεσμών, οι οποίοι προσφέρουν στο σχηματιζόμενο βιτριμερές (vitriimer) ικανότητα ροής με στόχο τη μηχανική ανακύκλωση και τις βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πολυμερή διαχωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με τη θερμική τους συμπεριφορά, τα θερμοσκληρυνόμενα και τα θερμοπλαστικά πολυμερή. Τα τελευταία μπορούν να λιώσουν, ώστε να ανακυκλωθούν ή να επεξεργαστούν, γεγονός που επιτρέπει την εύκολη και γρήγορη επεξεργασία τους, με υποδεέστερες, ωστόσο, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, καθώς δεν έχουν την απαραίτητη αντοχή και σταθερότητα σε υψηλή θερμοκρασία. Εν αντιθέσει, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, θερμική αντοχή και χημική σταθερότητα που οφείλεται στην ανάπτυξη σταθερού και πυκνού πλέγματος σταυροδεσμών και έτσι δεν μπορούν να ρέουν ή να διαλυθούν και κατ' επέκταση να επανεπεξεργαστούν ή να ανακυκλωθούν. Ως συνέπεια, την τελευταία δεκαετία, έχει αναπτυχθεί μια πληθώρα μεθόδων με στόχο τη δημιουργία θερμικά αντιστρεπτών σταυροδεσμών^[1,2,4].

Μια νέα υποσχόμενη στρατηγική για να επιτευχθεί ροή στο διασταυρωμένο δίκτυο του πολυμερούς, είναι η εισαγωγή χημικών δεσμών με δυνατότητα αναδιάταξης, οδηγώντας σε ένα δυναμικό πλέγμα σταυροδεσμών με ροή, χωρίς ρίσκο της δομικής ακεραιότητας του πλέγματος ή απώλειας των μηχανικών ιδιοτήτων. Τα υλικά αυτά ονομάζονται βιτριμερή (vitrimers) και θερμικά ελεγχόμενες αντιδράσεις επιτρέπουν την τοπολογική αναδιάταξη των σταυροδεσμών επιτρέποντας στο υλικό να ρέει προς ανακύκλωση/επανεπεξεργασία, διατηρώντας ταυτοχρόνως τον αριθμό των δεσμών και το πλέγμα σταθερό^[1,2,4].

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην παρασκευή βιτριμερών με πρώτη ύλη τον πολυ(τερεφθαλικό βουτυλεστέρα) (PBT). Ο πολυεστέρας αυτός αποτελεί ένα 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].

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, που επιλέχθηκε στην παρούσα εργασία, αποτελεί μια υποκατηγορία τεχνικών πολυμερισμού μάζας, όπου το πολυμερές θερμαίνεται σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και χαμηλότερη του σημείου τήξης (T_m) και επιλέχθηκε για τους εξής σημαντικούς λόγους^[3]:

- Βελτίωση της αντοχής τήγματος και του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του πολυμερούς
- Διατήρηση του υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας και της θερμομηχανικής σταθερότητας

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πρώτες ύλες

Το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την παρασκευή βιτριμερών είναι ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλεστέρας) (PBT) σε μορφή πούδρας. Ως μέσο διασταυρώσεως χρησιμοποιήθηκε η τριδραστική γλυκερίνη, παρουσία του καταλύτη μετεστεροποίησης ψευδαργύρου [Zinc (II) acetylacetonate hydrate, $Zn(acac)_2$]. Ως διαλύτης για την ανάμειξη των υλικών στο φυσικό μίγμα και για τους χαρακτηρισμούς χρησιμοποιήθηκε ο HFIP (1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol).

Προετοιμασία μίγματος PBT/γλυκερίνης

Παρασκευάστηκαν δύο μίγματα του πολυμερούς (PBT), της γλυκερίνης και του καταλύτη μετεστεροποίησης ψευδαργύρου [$Zn(acac)_2$], με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκερίνης τα οποία ονομάζονται C3.5 και C7 λόγω της % μάζας της γλυκερίνης ως προς το πολυμερές. Για το μίγμα C3.5 (3,5% γλυκερίνη ως προς PBT) ζυγίστηκαν με ακρίβεια 9,14 g ξηρού PBT, 0,32 g γλυκερίνης και 0,22 g $Zn(acac)_2$ ενώ για το μίγμα C7 (7% γλυκερίνη ως προς το PBT) ζυγίστηκαν με ακρίβεια 9,14 g ξηρού PBT, 0,64 g γλυκερίνης και 0,22 g $Zn(acac)_2$ και το κάθε μίγμα προστέθηκε σε σφαιρική φιάλη των 100 mL. Στη συνέχεια στο εκάστοτε μίγμα προστέθηκαν 20 mL διαλύτη HFIP και αφέθηκαν προς διάλυση υπό ήπια μαγνητική ανάδευση στους 55 °C με αναρροή. Μετά την πλήρη διάλυση των στερεών στο διαλύτη, το στερεό που παραλαμβάνεται ξηραίνεται υπό κενό για 24h στους 30 °C, υαλοποιείται με υγρό άζωτο και ακολουθεί η άλεση του σε μύλο άλεσης Fritsch Pulverisette. Η πούδρα συλλέγεται και ξηραίνεται για 24h στους 30 °C^[1].

Διεργασία αλκοόλυσης παρουσία γλυκερίνης (1^ο στάδιο διεργασίας)

Στο πρώτο στάδιο (προπολυμερισμός) παραλαμβάνονται 5 g του εκάστοτε μίγματος που παρασκευάστηκε και εισάγονται σε αντιδραστήρα σταθερής κλίσης και το μίγμα παραμένει για 24 h στους 160 °C, ώστε τα μόρια της γλυκερίνης να ενσωματωθούν στην μακροαλυσίδα του PBT^[1,3].

Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (2^ο στάδιο διεργασίας)

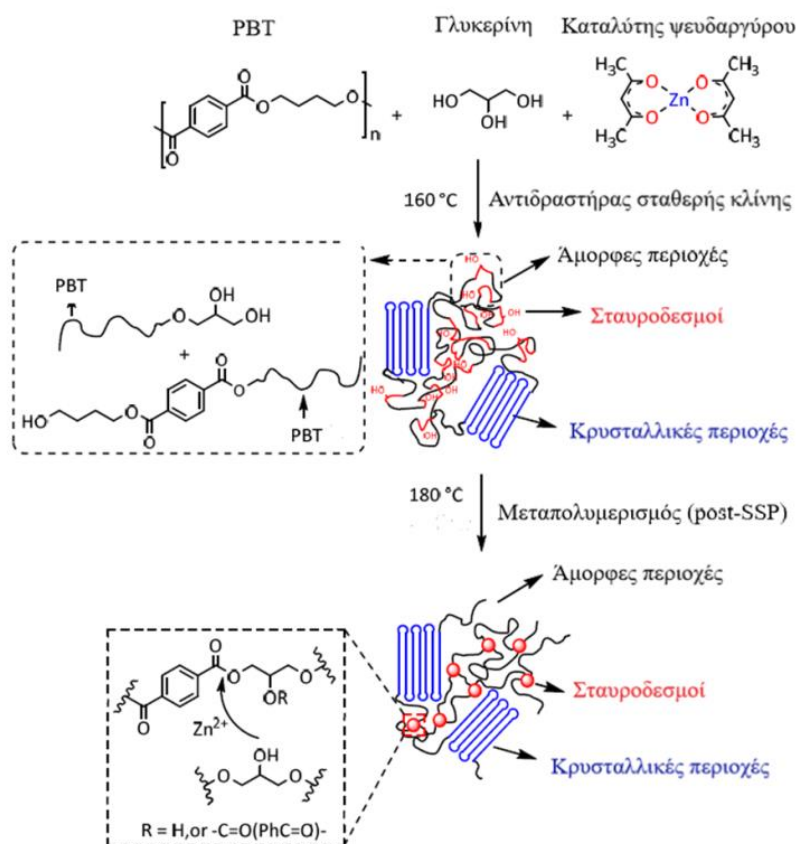
Τα προϊόντα της αλκοόλυσης υπόκεινται σε μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης σε φέρον άζωτο (0,5 L/min), στις επιλεγμένες θερμοκρασίες πολυμερισμού (180 °C, 190 °C και 200 °C). Μετά το πέρας του χρόνου αντίδρασης ($t_{ssp}=3$ h) ο αντιδραστήρας ψύχεται μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό συνεχή ροή N_2 και το υλικό ξηραίνεται υπό κενό για 6h στους 120 °C^[3].

Χαρακτηρισμός υλικών

Τα υλικά του πρώτου σταδίου χαρακτηρίστηκαν ως προς το μέσου-αριθμού μοριακό τους βάρος (\overline{M}_n) με ιξωδομετρία διαλύματος. Τα τελικά βιτριμερή χαρακτηρίστηκαν ως προς την αδιαλυτότητά τους σε διαλύτη HFIP και μελετήθηκε και η ικανότητα ροής όλων των υλικών μέσω προσδιορισμού του Ρυθμού Ροής Τήγματος (MFR). Οι πρώτες ύλες και τα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν ως προς τις θερμικές τους ιδιότητες, μέσω Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) σε κύκλους θέρμανσης και ψύξης (30°C→280°C→30°C), καθώς και Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) με θέρμανση έως τους 800 °C.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η ενσωμάτωση της γλυκερίνης στο στάδιο του προπολυμερισμού επιβεβαιώθηκε από τη σημαντική μείωση του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n) του πολυεστέρα (Πίνακας 1), λόγω της αλκοόλυσης των πολυμερικών αλυσίδων από τα ελεύθερα υδροξύλια της γλυκερίνης (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Αλκοόλυση και μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης του PBT

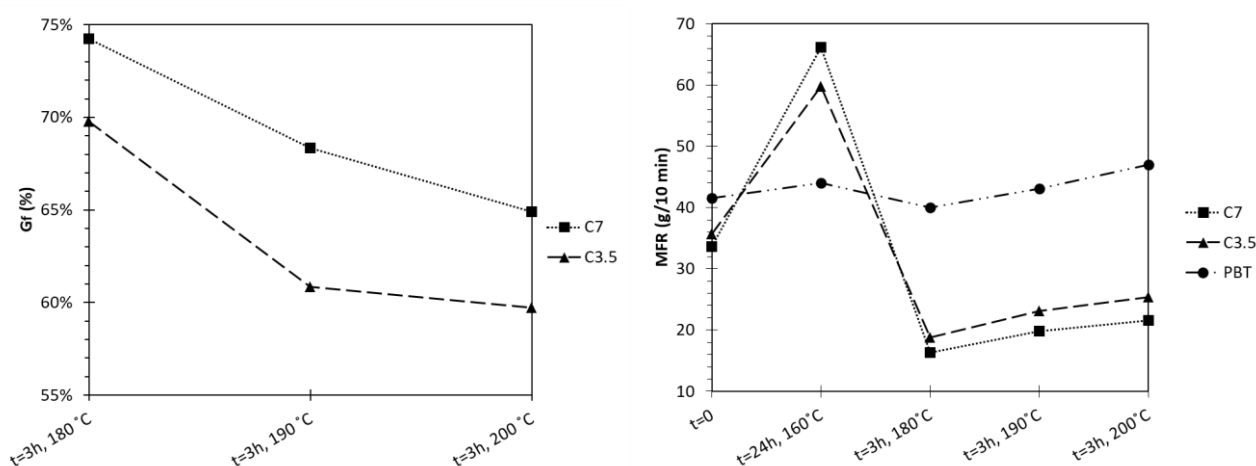
Καταγράφεται ποσοστιαία μείωση του μοριακού βάρους κατά 59,4% για το υλικό C3.5 και κατά 71.4% για το υλικό C7, υποδεικνύοντας ανάλογη εξάρτηση από τη συγκέντρωση της γλυκερίνης.

Πίνακας 1. Μέσου-Αριθμού Μοριακό Βάρος (\overline{M}_n) του PBT και των υλικών C3.5, C7 (μέχρι το πρώτο στάδιο)

Υλικό		\overline{M}_n (g/mol)
t=0		29000
PBT	1 ^ο στάδιο	t=24h, 160 °C
	2 ^ο στάδιο	t=3h, 180 °C
	2 ^ο στάδιο	t=3h, 190 °C
	2 ^ο στάδιο	t=3h, 200 °C
t=0		32000
C3.5	1 ^ο στάδιο	t=24h, 160 °C
	2 ^ο στάδιο	t=3h, 180 °C
	2 ^ο στάδιο	t=3h, 190 °C
	2 ^ο στάδιο	t=3h, 200 °C
t=0		35000
C7	1 ^ο στάδιο	t=24h, 160 °C
	2 ^ο στάδιο	t=3h, 180 °C
	2 ^ο στάδιο	t=3h, 190 °C
	2 ^ο στάδιο	t=3h, 200 °C

* Αδιάλυτο βιτριμερές λόγω της επίτευξης διασταυρωμένου πλέγματος και άρα αδύνατη ιξωδομετρία διαλύματος

Η αδιαλυτότητα των παραχθέντων βιτριμερών C3.5 και C7 μελετήθηκε υπολογίζοντας το ποσοστό πηκτώματος (G_f), μετά από την παραμονή τους σε διαλύτη HFIP για 24h σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 2α). Η επίτευξη του διασταυρωμένου πλέγματος διαπιστώθηκε, καθώς τα βιτριμερή C3.5 και C7 δεν διαλυτοποιήθηκαν. Σε κάθε θερμοκρασία μεταπολυμερισμού, καταγράφεται υψηλότερο ποσοστό πηκτώματος για το βιτριμερές C7 σε σχέση με το C3.5, λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης γλυκερίνης, και επομένως του υψηλότερου ρυθμού των αντιδράσεων μεταπολυμερισμού, που οδηγεί σε πιο εκτεταμένους σταυροδεσμούς και άρα πυκνότερο διασταυρωμένο πλέγμα. Η θερμοκρασία των 180 °C αναδεικνύεται ως βέλτιστη, καθώς παρατηρείται μέγιστο ποσοστό πηκτώματος και για τις δύο συγκεντρώσεις γλυκερίνης (βιτριμερή C3.5 και C7). Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού (190 °C και 200 °C), παρατηρείται ελάττωση του ποσοστού πηκτώματος που μπορεί να οφείλεται στην θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς και του καταλύτη, αλλά και στον υψηλότερο ρυθμό εξάτμισης της γλυκερίνης, που συνεπάγονται ελαττωμένο ρυθμό αντιδράσεων μετεστεροποίησης και επομένως λιγότερο εκτεταμένο διασταυρωμένο πλέγμα.



Σχήμα 2. (α) Ποσοστό πηκτώματος (G_f) των βιτριμερών C3.5 και C7 συναρτήσει της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού, (β) Συγκριτικό γράφημα του ρυθμού ροής τήγματος (MFR) του PBT και των βιτριμερών C3.5 και C7

Στόχο της παραγωγής των PBT-βιτριμερών δεν αποτέλεσε μόνο η επίτευξη διασταυρωμένου πλέγματος, αλλά και η ικανότητα ροής των τελικών προϊόντων για θερμική επεξεργασία. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός του ρυθμού ροής τήγματος (MFR) των υλικών σε όλα τα στάδια της πειραματικής διεργασίας (Σχήμα 2β). Στα προϊόντα του σταδίου του προπολυμερισμού βρέθηκε η μέγιστη τιμή MFR και για τις δύο συγκεντρώσεις γλυκερίνης, λόγω της αλκοόλυσης των πολυμερικών αλυσίδων, όπου παράγονται μικρές, ευκίνητες πολυμερικές αλυσίδες, χαμηλού μοριακού βάρους που ρέουν ευκολότερα.

Επιπλέον, όσο υψηλότερη η συγκέντρωση της γλυκερίνης, τόσες περισσότερες αντιδράσεις αλκοόλυσης πραγματοποιούνται και άρα τόσο υψηλότερος ρυθμός ροής τήγματος. Στο στάδιο του μεταπολυμερισμού το MFR ελαττώνεται για τα βιτριμερή C3.5 και C7, λόγω της δημιουργίας του διασταυρωμένου πλέγματος που δυσχεραίνει τη ροή, ανάλογα και με την συγκέντρωση της γλυκερίνης. Τέλος, με αύξηση της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού παρατηρείται μικρή αύξηση του ρυθμού ροής τήγματος, λόγω της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερικών αλυσίδων και του καταλύτη, που συνεπάγονται υποδεέστερο διασταυρωμένο πλέγμα.

Ακολούθως, μελετήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες και μεταπτώσεις μέσω DSC και TGA (Πίνακας 2). Για τα φυσικά μίγματα C3.5 (t=0) και C7 (t=0) παρατηρήθηκε αύξηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (T_g) κατά την δεύτερη θέρμανση, εν συγκρίσει με το παρθένο πολυμερές, λόγω των φυσικών δεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, της γλυκερίνης και του καταλύτη που αυξάνουν την ακαμψία τους. Στο στάδιο του προπολυμερισμού καταγράφεται ελάττωση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (T_g), της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης τήγματος (T_c) και της θερμοκρασίας τήξης (T_m), καθώς οι αντιδράσεις αλκοόλυσης και η σχάση των πολυμερικών αλυσίδων αυξάνουν τον ελεύθερο όγκο μεταξύ των μακροαλυσίδων και ελαττώνεται το μοριακό βάρος. Με αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης το παραπάνω φαινόμενο είναι εντονότερο, όπως καταγράφεται για το υλικό C7.

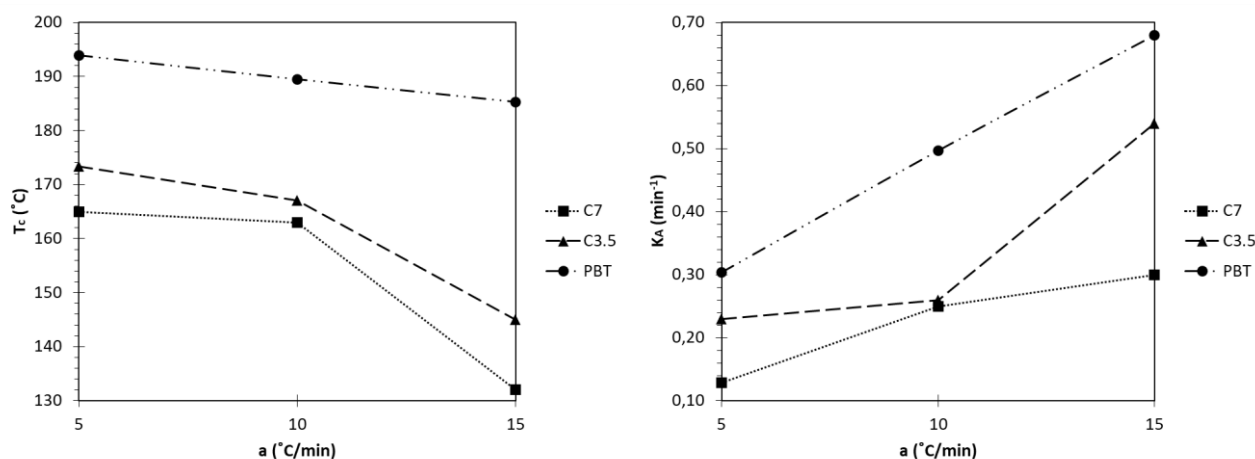
Τέλος, κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης, παρατηρείται «ανόρθωση» των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών, λόγω της δημιουργίας του διασταυρωμένου πλέγματος. Το μοριακό βάρος και η ακαμψία αυξάνονται, ο ελεύθερος όγκος ελαττώνεται, ιδιαίτερα για την υψηλή συγκέντρωση γλυκερίνης (βιτριμερές C7), όπου καταγράφεται μεγαλύτερη βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων. Αντίθετα, με αύξηση της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες ελαττώνονται, λόγω της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς και του καταλύτη, καθώς και του υψηλότερου ρυθμού εξάτμισης της γλυκερίνης.

Πίνακας 2. Θερμικές ιδιότητες του PBT και των βιτριμερών C3.5 και C7

Υλικό	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	x_c (%)	T_d (°C)
t=0	35	191	230	34,18	391
t=24h, 160 °C	31	191	224	30,22	391
PBT t=3h, 180 °C	32	190	227	30,98	401
t=3h, 190 °C	33	190	224	30,89	401
t=3h, 200 °C	33	190	223	31,11	401
t=0	86	172	213	31,71	398
t=24h, 160 °C	51	164	199	25,63	398
C3.5 t=3h, 180 °C	96	167	211	31,98	399
t=3h, 190 °C	90	164	210	29,78	398
t=3h, 200 °C	87	163	210	27,94	398
t=0	89	159	206	27,90	398
t=24h, 160 °C	48	120	186	22,70	398
C7 t=3h, 180 °C	96	163	210	33,82	401
t=3h, 190 °C	93	139	196	28,86	401
t=3h, 200 °C	90	140	195	27,97	401

T_g : θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_c : θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης, T_m : θερμοκρασία τήξης των κρυστάλλων, T_d : θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποικοδόμησης

Για τα προϊόντα που παρήχθησαν στις βέλτιστες συνθήκες μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (180 °C για 3 h), μελετήθηκε η μη-ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση υπόψυκτου τήγματος. Με εφαρμογή του μοντέλου Avrami υπολογίστηκε η σταθερά της κρυστάλλωσης (K_A) για το κάθε υλικό. Τα διαγράμματα της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης (T_c) και της σταθεράς της κρυστάλλωσης (K_A) συναρτήσει του ρυθμού ψύξης απεικονίζονται στο Σχήμα 3. Καταγράφεται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης η κρυστάλλωση ολοκληρώνεται βραδύτερα και η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης ελαττώνεται λόγω του πυκνότερου διασταυρωμένου πλέγματος.



Σχήμα 3. (α) Συγκριτικό γράφημα των θερμοκρασιών μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης (T_c) και (β) της σταθεράς κρυστάλλωσης (K_d), συναρτήσει του ρυθμού ψύξης, για το PBT και τα βιτριμερή C3.5, C7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ανάπτυξη των βιτριμερών μέσω πολυμερισμού στερεάς κατάστασης δύο σταδίων, με πρώτη ύλη τον πολυ(τερεφθαλικό βουτυλεστέρα) παρουσία γλυκερίνης και καταλύτη μετεστεροποίησης ψευδαργύρου χαρακτηρίζεται επιτυχημένη. Τα πειραματικά αποτελέσματα ανέδειξαν ως βέλτιστη θερμοκρασία μεταπολυμερισμού τους 180 °C και βέλτιστη συγκέντρωση γλυκερίνης 7% w/w ως προς το πολυμερές (βιτριμερές C7). Η αδιαλυτότητα των βιτριμερών σε διαλύτη HFIP (καλός διαλύτης του παρθένου πολυμερούς) και η ικανότητα ροής τους αποδεικνύουν την ύπαρξη δυναμικού πλέγματος που επιτρέπει στο υλικό να επανεπεξεργαστεί θερμικά προς ανακύκλωση, παρά την παρουσία των σταυροδεσμών. Επιπλέον, τα βιτριμερή παρουσίασαν χαμηλότερο ρυθμό ροής τήγματος από το παρθένο πολυμερές, βελτιώνοντας τη χαμηλή αντοχή τήγματος που το χαρακτηρίζει. Τα τελικά προϊόντα παρουσιάζουν ισάξια θερμική σταθερότητα και βαθμό κρυσταλλικότητας με το παρθένο πολυμερές με υψηλότερο, ωστόσο, σημείο υαλώδους μετάπτωσης.

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, Papaspyrides CD. (2005). *Prog. Polym. Sci.*, 30:10-37
- [4] Kloxin CJ, Bowman CN. (2013). *Chem. Soc. Rev.*, 42:7161-7173