

Vitrimery – cudowne materiały polimerowe łączące właściwości szkła i plastiku?

Anna JUROWSKA*, Kamil JUROWSKI – Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2015, 69, 7, 389–394

Wstęp

Tworzywa z polimerów termo- i chemoutwardzalnych, zwane również duroplastami, stanowią zróżnicowaną chemicznie grupę materiałów polimerowych, które, w odróżnieniu od termoplastów, cechuje nieodwracalne przechodzenie w stan nierozpuszczalnego i nietopliwego ciała stałego podczas formowania wyrobów. Ta klasa polimerów nie może być ponownie przetworzona typowymi sposobami, jak np. proces topnienia. Wiele metod, uwzględniających termicznie odwracalne fizyczne usieciowanie (np. cykloaddukty Dielsa-Aldera) używano do tworzenia zdolnych do ponownego odtwarzania usieciowanych polimerów [1, 2]. Jednakże te reakcje nie zachowują liczby wiązań poprzecznych w sieci strukturalnej, dlatego materiały wykazują utratę integralności strukturalnej pod wpływem ogrzewania. Nasuwa się zatem pytanie: czy istnieją materiały polimerowe łączące właściwości szkła i plastiku?

Czym są vitrimery?

Vitrimery stanowią klasę materiałów polimerowych, które zostały opracowane i po raz pierwszy opisane przez Leiblera i współpracowników [3]. Materiały te charakteryzują się wysoko pożądanymi właściwościami łączącymi ciągliwość i naprawialność, przy wysokich temperaturach, wraz z nierozpuszczalnością [4].

Ta klasa polimerów jest bardzo odmienna od tworzyw termoutwardzalnych i polimerów termoplastycznych. Materiały termoutwardzalne, wykonane z trwale usieciowanych polimerów, są nierozpuszczalne i nie można ponownie zmienić ich kształtu, jednak tworzywa termoplastyczne, wykonane z łańcuchów polimerowych, są rozpuszczalne, mogą być łatwo, dowolnie i wielokrotnie przetwarzane, ale po każdym przetworzeniu pogorszeniu ulegają ich właściwości użytkowe i mechaniczne – na skutek zjawiska depolimeryzacji [5].

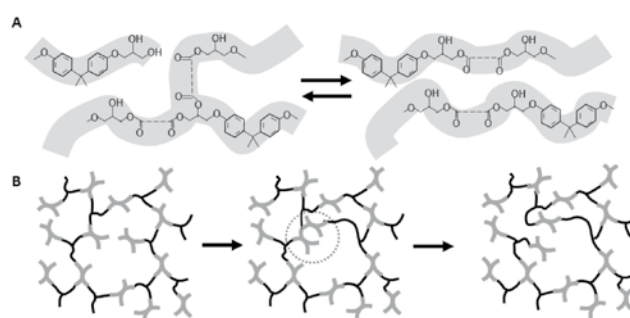
Vitrimery są bardzo wyrafinowane z uwagi na swoją budowę – składają się z kowalencyjnej sieci organicznej, która może być przeorganizowana na drodze odwracalnych reakcji wymiany i która zachowuje całkowitą liczbę wiązań sieciowych oraz przeciętną funkcjonalność węzłów. Innymi słowy, vitrimery składają się z atomów, które są kowalencyjnie związane tworząc sieć, a podstawa wymiarów oparta jest na odwracalnej zamrożonej topologii sieci. Dla topologii sieci przestrzennej, na drodze reakcji wymiany, materiał odpręża naciski i „płyynie”, nawet jeśli sumarycznie liczba zmian więzów jest stała w czasie i nie zmienia się [6, 7]. Z uwagi na przeorganizowanie topologii sieci, naciski w zniekształconym vitrimeryze mogą odprężyć się, powodując trwałą deformację.

Ponadto, w odniesieniu do wspomnianego mechanizmu, vitrimery mogą „płynąć” pod wpływem naprężeń mechanicznych. W momencie obniżenia temperatury, reakcje wymiany spowalniają i topologia sieci wydaje się być ustalona. Stąd, vitrimery zachowują się jak polimery termoplastyczne. Z drugiej strony, podczas ogrzewania, reakcje wymiany zachodzą szybciej i lepkość rośnie, powodując, że vitrimer zaczyna być

ciągliwy. Bardzo ważnym aspektem jest temperatura zeszklenia, która może być ustalana z użyciem katalizatora kontrolującym tempo reakcji wymiany i energię aktywacji [4].

Reakcje transestryfikacji jako klucz do właściwości vitrimerów

Żywicę epoksydową poliestru, które potraktowano jonami Zn^{2+} (np. octan cynku; $Zn(ac)_2$), stanowiącymi katalizator reakcji transestryfikacji, były pierwszym przykładem tłumaczącym właściwości vitrimerów [2]. Wyrafinowana, wewnątrzłańcuchowa reakcja transestryfikacji zachodzi pod wpływem ogrzewania oraz mechanicznego nacisku na materiał, następuje zmiana układu wiązań, tak że nacisk jest całkowicie rozproszony. Z uwagi na fakt, że reakcja transestryfikacji jest izodesmiczna, materiały nie wykazują straty w odporności na zniszczenie, nawet w rozpuszczalnikach i przy podwyższonych temperaturach. Na Rysunku 1 zaprezentowano schematyczną wizję sieci, w której następują procesy wymiany z zachowaną całkowitą liczbą wiązań, środkowy obraz na Rysunku 1B wskazuje, że wymiana nie wymaga depolimeryzacji w stanie przejściowym.



Rys. 1. (A) Proces wymiany na drodze reakcji transestryfikacji w sieci hydroksyestru oraz (B) schematyczna prezentacja sieci z procesami wymiany z zachowaniem całkowitej liczby wiązań utrzymującej przeciętną funkcjonalność wiązań poprzecznych

Właściwości vitrimerów vs właściwości polimerów termoplastycznych

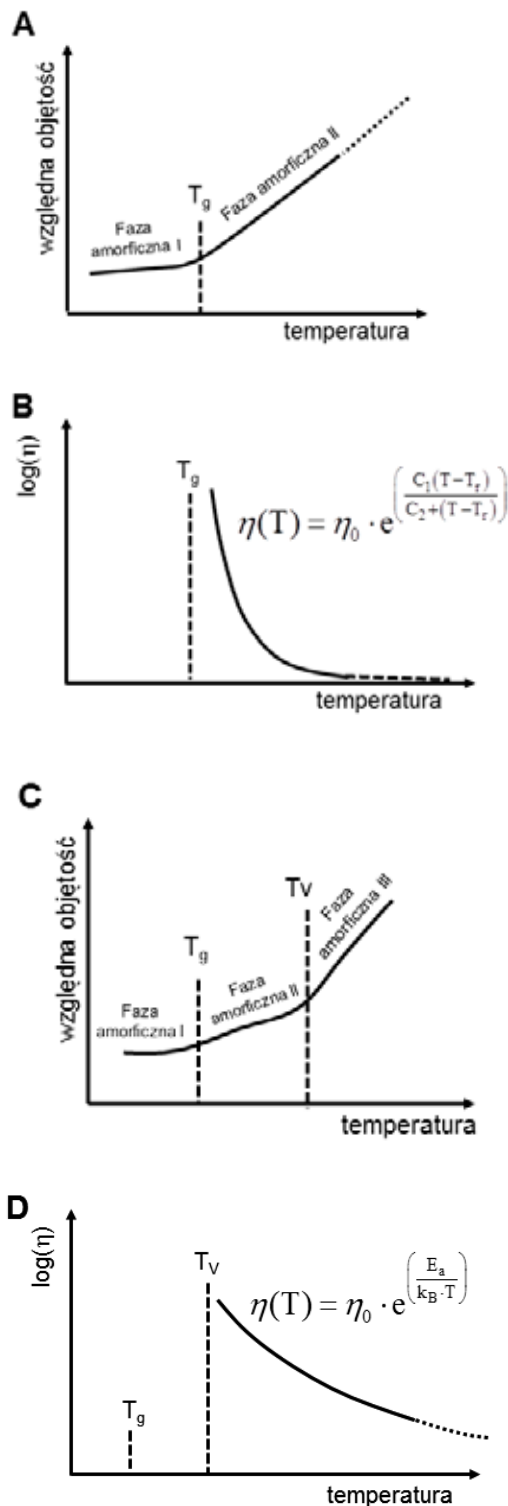
Powszechnie wiadomo, że kiedy amorficzna postać polimeru topnieje i jest chłodzona, to zachodzi przemiana szklista. W polimerach znajdujących się w stanie szklistym mamy do czynienia z pewnym stopniem uporządkowania bliskiego zasięgu sąsiadujących makrocząsteczek, które nie są zdolne do przemieszczania się względem siebie. W wyniku działania siły zewnętrznej na polimer będący w stanie szklistym, następują niewielkie, ale niemal całkowicie sprężyste, odkształcenia. Istotną charakterystykę polimeru, która związana jest ze stanem szklistym, stanowi temperatura zeszklenia T_g . W pobliżu tej temperatury polimer nagle twardnieje, a jego lepkość wzrasta o kilka rzędów wielkości, następujących w odniesieniu nie do prawa Arrheniusa, ale prawa Williamsa – Landela – Ferry’ego (WLF) – (Rys. 2) [8, 9].

Polimery, podobnie jak inne związki organiczne, są kruchymi materiałami szklotwórczymi. Krzemionka, stanowiąca archetyp szkła, oraz

Autor do korespondencji:

Mgr Anna JUROWSKA, e-mail: jurowska@chemia.uj.edu.pl

kilka innych związków nieorganicznych, przechodzą bardzo stopniowe zmiany lepkości w pobliżu temperatury zeszklenia zgodnie z prawem Arrheniusa [10]. Związki te nazywane są mocnymi materiałami szklotwórczymi, a sformułowanie „mocne” służy do podkreślenia ich wyjątkowego zachowania. Łatwość nadawania kształtu, w wyniku miejscowego ogrzewania, bez konieczności precyzyjnego kontrolowania temperatury ani formy, jest możliwa ze względu na fakt, że krzemionka jest mocnym materiałem szklotwórczym. Materiał zachowuje się jak wiskoelastyczny stop [11].



Rys. 2. (A) zależność V–T dla polimeru termoplastycznego; w $T < T_g$ (faza amorficzna I), stan szklisty, w $T > T_g$ (faza amorficzna II) stan fizyczny odniesiony do cieczy; (B) lepkość polimeru termoplastycznego opisana prawem Williamsa–Landela–Ferry’ego w pobliżu temperatury T_g ; (C) zależność V–T dla vitrimera, przedstawiająca dwa przejścia szkliste: klasyczne T_g oraz T_v , przejście szkliste, które odzwierciedla topologię zamarzania podczas obniżania temperatury; (D) lepkość vitrimera opisana prawem Arrheniusa w pobliżu temperatury T_v [12]

W vitrimerze reakcje wymiany są aktywowane termicznie. W rezultacie, podczas obniżania temperatury, czas relaksacji oraz lepkość, kontrolowana przez szybkość reakcji wymiany, powoli spada zgodnie z prawem Arrheniusa (Rys. 2 C-D). W pewnej temperaturze T_v , mechaniczny czas relaksacji, kontrolowany przez szybkość reakcji wymiany, staje się dłuższy niż skala czasu eksperymentalnego i w tej skali czasu topologia sieci ulega zamrożeniu. Materiał staje się elastycznym ciałem stałym z modułem sprężystości pomiędzy 1 MPa a 100 MPa, zależnym od gęstości usieciowania. Jak dla klasycznego przejścia w stan szklisty, wartość temperatury przejścia T_v zależy od szybkości ochładzania. Badania pomiaru rozszerzalności cieplnej vitrimerów potwierdziły właściwości szkło-podobne i stopień zależności od przejścia w temperaturze T_v [10].

Należy podkreślić, że zamrożenie topologii nie jest przejściem ze stanu lepkiego do szklistego. W stanie szklistym liczba wiązań oraz połączeń międzycząsteczkowych wzrasta. W punkcie zeszklenia, układ jest zbudowany z obszernie rozmieszczonych połączeń klasterowych, z których jeden staje się „nieskończony” oraz przenika przez próbkę: układ staje się elastyczny. W przypadku vitrimerów połączenia te nie ulegają zmianie, a sieć jest zawsze nieskończona, co oznacza coś więcej niż przekroczenie punktu progowego (punkt zeszklenia). Co ciekawe, mimo iż sieć płynie powyżej T_v , materiał jest nierozpuszczalny przy wszystkich temperaturach, ponieważ liczba wiązań pozostaje niezmienną. W wyniku dalszego obniżania temperatury, poniżej T_v , vitrimery ulegają dalszemu, znacznie bardziej nagłemu przejściu ze stanu, w którym są elastyczne do stanu będącego ciałem stałym – szkłem z modułem ok. 1 GPa. Przejście od elastycznego ciała stałego do twardego szkła jest analogiczne do temperatury zeszklenia T_g , obserwowanej dla klasycznych tworzyw termoutwardzalnych i elastomerów [13].

Zastosowania vitrimerów

Opisane właściwości sprawiają, że vitrimery są doskonałymi materiałami, które mogą zostać wykorzystane jako spoiwa, elastomery ciekłokrystaliczne [14], w przemyśle motoryzacyjnym, w lotnictwie, w produkcji sprzętu sportowego, a także stwarzają ogromne możliwości wykorzystania w zaawansowanych materiałach molekularnych.

Vitrimery powstają również w procesie utylizacji metatezy olefin, a te materiały z kolei posiadają właściwości (bio)medyczne w temperaturze pokojowej [15, 16].

Podsumowanie

Polimery termoplastyczne mogą być przetwarzane w stanie stopionym, ale często mają wąski zakres ciepła albo wykazują odporność chemiczną, podczas gdy tworzywa termoutwardzalne są bardziej odporne, ale raz nadany kształt nie może być zmieniany. Podobnie jak szkło, vitrimery pozostają stałe, ale ciągliwe w szerokim zakresie temperatur. Vitrimery są to poprzecznie połączone polimery, których dynamika płynięcia pozostaje stała, ale charakteryzują się ciągliwością w obszernym zakresie temperatur, co sprawia, że mogą znaleźć zastosowanie w różnych dziedzinach nauki oraz w przemyśle.

Autorzy zwracają uwagę, iż artykuł ten jest efektem Ich udziału w kursie “Chemia polimerów” dla doktorantów Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie (Wydział Chemii) – wykładowca: **prof. Stanisław Penczek**.

Ponadto temat ten był zaprezentowany na 57. Zjeździe Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, który odbył się 16 września 2014 r. na specjalnej sesji poświęconej **Prof. Stanisławowi Penczkowi**.

Artykuł ten powstał dzięki wsparciu stypendialnemu Anny Jurowskiej i Kamila Jurowskiego przyznane przez Konsorcjum „Materia-Energia-Przyszłość” im. Mariana Smoluchowskiego w ramach Krajowego Naukowego Ośrodka Wiedzącego (KNOW).

Literatura

1. Tyagi P., Deratani A., Quemener D.: *Self-Healing Dynamic Polymeric Systems*. Israel Journal of Chemistry 2013, **53**, 1–2, 53–60.
2. Brutman J.P., Delgado P.A., Hillmyer M.A.: *Poly(lactide) Vitrimers*. ACS Macro Letters 2014, **3**, 7, 607–610.

3. Montarnal D., Capelot M., Tournilhac F., Leibler L.: *Silica-like malleable materials from permanent organic networks*. Science 2011, **334**, 6058, 965–968.
4. Smallemberg F., Leibler L., Sciortino F.: *Patchy Particle Model for Vitrimers*. Physical Review Letters 2013, **111**, 18, 188002.
5. Long R., Qi H.J., Dunn M.L.: *Modeling the mechanics of covalently adaptable polymer networks with temperature-dependent bond exchange reactions*. Soft Matter 2013, **9**, 15, 4083–4096.
6. Leibler L., Rubinstein M., Colby R.: *Dynamics of telechelic ionomers. Can polymers diffuse large distances without relaxing stress?* Journal de Physique II 1993, **3**, 10, 1581–1590.
7. Deng G., Tang Ch., Li F., Jiang H., Chen Y.: *Covalent cross-linked polymer gels with reversible sol–gel transition and self-healing properties*. Macromolecules 2010, **43**, 3, 1191–1194.
8. Ferry J.D.: *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley: New York, 1980.
9. Dyre J. C.: *Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids*. Reviews of modern physics, 2006, **78**, 20, 953–954.
10. Capelot M., Unterlass M. M., Tournilhac F., Leibler L.: *Catalytic control of the vitrimer glass transition*. ACS Macro Letters 2012, **1**, 7, 789–792.
11. Angell C.A.: *Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals—strong/fragile patterns and problems*. Journal of Non-Crystalline Solids 1991, **131**, 13–31.
12. Binder K., Kob W.: *Glassy materials and disordered solids: An introduction to their statistical mechanics*. World Scientific 2011.
13. Leibler L., Schosseler F.: *Gelation of polymer solutions: an experimental verification of the scaling behavior of the size distribution function*. Physical Review Letters 1985, **55**, 10, 1110.
14. Pei Z., Yang Y., Chen Q., Terentjev E.M., Wei Y., Ji Y.: *Mouldable liquid-crystalline elastomer actuators with exchangeable covalent bonds*. Nature Materials 2014, **13**, 1, 36–41.
15. Lu Y.X., Tournilhac F., Leibler L., Guan Z.: *Making insoluble polymer networks malleable via olefin metathesis*. Journal of the American Chemical Society 2012, **134**, 20, 8424–8427.
16. Lu Y. X., Guan Z.: *Olefin Metathesis for Effective Polymer Healing via Dynamic Exchange of Strong Carbon–Carbon Double Bonds*. Journal of the American Chemical Society 2012, **134**, 34, 14226–14231.

*Mgr Anna JUROWSKA jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie (2013). Obecnie jest doktorantką w Zespole Chemii Koordynacyjnej, Zakładu Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Jest współautorką 4 publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej oraz 2 publikacji w języku polskim. Jest autorką 2 wystąpień na konferencjach międzynarodowych i 9 wystąpień na konferencjach krajowych. Zainteresowania naukowe: chemia koordynacyjna, chemia nowych materiałów molekularnych.
e-mail: jurowska@chemia.uj.edu.pl, tel.: 12 663 22 23

Mgr Kamil JUROWSKI jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie (2012). Obecnie jest doktorantem w Zespole Analiz Toksykologicznych i Farmaceutycznych, Zakładu Chemii Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Jest współautorem 5 publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, 3 publikacji w języku polskim oraz 2 rozdziałów w monografiach w języku polskim. Jest autorem 6 wystąpień na konferencjach międzynarodowych, 5 wystąpień na konferencjach krajowych, 7 posterów na konferencjach międzynarodowych i 5 posterów na konferencjach krajowych. Zainteresowania naukowe: chemia (bio medyczna, toksykologia kliniczna i sądowo-lekarska), biochemia kliniczna, lipidomika, genomika, integracja, proteomika, metalomika.
e-mail: jurowski@chemia.uj.edu.pl, tel.: 12 663 56 03

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 388

Nowe możliwości dla VISIOMER® Maah

Evonik Industries, jeden z wiodących na świecie dostawców metakrylanów, podwoił swoje zdolności produkcyjne VISIOMER® Maah (bezwodnika metakrylowego). VISIOMER® Maah jest związkem wykorzystywanym w produkcji specjalistycznych metakrylanów, stosowanych jako dodatki, barwniki, farby, a także mających zastosowanie w elektronice i jako tworzywa sztuczne. Oprócz Maah, Evonik Industries produkuje i sprzedaje MMA, GMAA, n-BMA, i-BMA oraz hydroksylowe metakrylany pod marką VISIOMER®. (kk)

(Komunikat prasowy Evonik, 19.05.2015)

Nowa oferta BASF: Pianka melaminowa Basotect®

Pochłaniająca hałas pianka melaminowa Basotect® TG firmy BASF stosowana jest jako warstwa wygłuszająca w silniku Volkswagena noszącym oznaczenie EA888 stosowanym w modelach Jetta, Golf, Passat, Tiguan oraz Beetle produkowanych w Ameryce Północnej. Basotect® TG jest jedyną termoutwardzalną pianką melaminową produkowaną specjalnie z myślą o procesie kształtowania termicznego i umożliwiającą tworzenie zaawansowanych, trójwymiarowych elementów oraz komponentów dostosowanych kształtem do wykorzystania w ciasnych przestrzeniach. Zastosowanie w osłonie silnika pianki Basotect® pozwala rozwiązać wiele problemów, z jakimi zmagają się producenci motoryzacyjni: oferuje ona doskonałe właściwości w zakresie absorpcji dźwięku, odporność ogniową i zmniejszenie masy; może też być stosowana w gorącej przestrzeni komory silnikowej. (kk)

(<http://www.basf.pl>, 16.06.2015)

BADANIA I ROZWÓJ

Współpraca Polski ze Zjednoczonymi Emiratami Arabskimi

Minister Lena Kolarska-Bobińska podpisała porozumienie o współpracy w nauce i szkolnictwie wyższym ze Zjednoczonymi Emiratami Arabskimi. To kolejna taka umowa z krajem arabskim bardzo zainteresowanym współpracą z polskimi uczelniami. Dotychczas nawiązaliśmy współpracę z Sultanatem Omanu. Trwają rozmowy w sprawie podobnych porozumień z Katarą i Kuwejtem. Umowę o współpracy po stronie emirackiej podpisał Hamdan bin Mubarak Al-Nahyan, minister szkolnictwa wyższego i badań naukowych ZEA. Spotkanie minister Leny Kolarskiej-Bobińskiej z jej emirackim odpowiednikiem odbyło się w Pałacu Prezydenckim w ramach wizyty delegacji ZEA, na czele z szejkiem Mohammedem Bin Rashid Al-Maktoum. (kk)

(<http://www.nauka.gov.pl>, 8.06.2015)

Evonik wspiera młodych chemików

Evonik i Europejska Sieć Młodych Chemików (European Young Chemists' Network, EYCN) podpisały umowę o współpracy. Nowa umowa ustanawia wytyczne dla wsparcia Evonik i sponsorowania EYCN, tworząc stabilną podstawę dla realizacji projektów mających na celu wspomaganie młodych chemików europejskich. Na podstawie tej umowy, Evonik sfinansuje podróże i staże dla studentów w ramach EYCN. Umowa o współpracy da Evonik bezpośredni dostęp do wysoko wykwalifikowanych praktykantów z europejskich państw, jak również państw spoza UE, takich jak Rosja i Izrael. Ponadto, Evonik będzie mógł zaprezentować się młodym europejskim naukowcom jako dobry pracodawca. (kk)

(Komunikat prasowy Evonik, 21.05.2015)

Dokończenie na stronie 394