



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΚΑΙ ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΑΛΑΝΤΩΣΕΩΝ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Αντιστρεπτός διασταυρωμένα εποξειδικά πολυμερικά συστήματα
για χρήση σε σύνθετα υλικά»**

Κωνσταντίνος Ξυδιάς

A.M.:1067251

Καθηγητής Βασίλειος Κωστόπουλος

ΠΑΤΡΑ, 2024

Πανεπιστήμιο Πατρών, Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών
Κωνσταντίνος Ξυδιάς
© 2024 – Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας δεν υποδηλοί την αποδοχή των γνώμών του συγγραφέα.
Κατά τη συγγραφή τηρήθηκαν οι αρχές της ακαδημαϊκής δεοντολογίας.

Αντιστρεπτός διασταυρωμένα εποξειδικά πολυμερικά συστήματα για χρήση σε σύνθετα υλικά

Κωνσταντίνος Ξυδιάς

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία και βρίσκουν πλήθος εφαρμογών σε διάφορους τομείς όπως η αεροναυπηγική, η αρχιτεκτονική, οι μεταφορές, η παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας κ.α. Το φάσμα των κατηγοριών των σύνθετων υλικών είναι μεγάλο, με καθένα από αυτά να διαθέτει τις ιδιότητες που του χαρίζουν τα επιμέρους συστατικά του και είναι ανάλογες της χρήσης για την οποία προορίζεται. Εξέχουσα σημασία για την δημιουργία σύνθετων υλικών υψηλών αποδόσεων έχουν τα πολυμερή υλικά τα οποία λόγω του μοναδικού συνδυασμού μικρού βάρους και καλών μηχανικών ιδιοτήτων που διαθέτουν, χρησιμοποιούνται συνήθως ως υλικό μήτρας σε σύνθετα υλικά που βρίσκουν χρήση σε απαιτητικές εφαρμογές όπως αυτή της αεροναυπηγικής. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών για χρήση σε σύνθετα υλικά, όπως οι εποξειδικές ρητίνες. Μεγάλο μειονέκτημα τέτοιων υλικών είναι η αδυναμία επανεπεξεργασίας και ανακύκλωσης, γεγονός που γεννά την ανάγκη ανάπτυξης νέων υλικών που θα ξεπερνούν αυτούς τους περιορισμούς και θα έχουν παράλληλα αντίστοιχα καλή απόδοση. Πρόσφατα τα βιτριμερή (vitrimers), μια νέα κατηγορία πολυμερών προσελκύει το ενδιαφέρον της έρευνας καθώς συνδυάζει τις ιδιότητες των παραδοσιακών θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών, παρέχοντας τη δυνατότητα ανακύκλωσης στο τέλος ζωής τους. Το πλεονέκτημα αυτό οφείλεται στην χημική τους δομή η οποία περιλαμβάνει δυναμικούς ομοιοπολικούς σταυροδεσμούς που επιτρέπουν την

επανεπεξεργασία. Η παρούσα ανασκόπηση ακολουθεί την πορεία προς την δημιουργία των πρώτων vitrimers και τις καινοτομίες που συντέλεσαν στην πρόοδο των τελευταίων ετών στην κατεύθυνση αυτή. Γίνεται αναφορά στις πιο σημαντικές μεθόδους δημιουργίας βιτριμερών και ανασκόπηση των σημαντικότερων εξελίξεων της έρευνας μέχρι σήμερα.

Λέξεις κλειδιά:

[Πολυμερή, Σύνθετα, CANs, Σταυροδεσμοί, Βιτριμερή]

Reversible cross linked epoxy-based polymers for Composite Materials

Konstantinos Xydias

ABSTRACT

Composites are widely used in industry and find numerous applications in various fields such as aeronautics, architecture, transport, energy production and storage, etc. The range of categories of composites is wide, with each of them possessing the properties conferred by its individual components and commensurate with the intended use. Of particular importance for the production of high performance composites are polymers, which, due to their unique combination of low weight and good mechanical properties, are used as matrix material for composites that are used in demanding applications such as in aeronautics. Epoxy resins are the most frequently used thermoset polymers due to their excellent mechanical properties. A major drawback of such materials is the inability to reprocess and recycle, which gives rise to the need to develop new materials that overcome these limitations while having high performance. Recently, vitrimers a new class of polymers has attracted research interest as it combines the properties of traditional thermosets with end-of-life recycling. This advantage is due to their chemical structure which includes dynamic covalent cross-linking that allows reprocessing. This review follows the path towards the creation of the first vitrimers and the innovations that have contributed to the progress made in recent years in this direction. Herein the most prominent

methods of developing vitrimers are discussed and the most important research approaches to date are reviewed.

Keywords:

[Polymers, Composites, CANs, Crosslinks, Vitrimers]

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝ

Σχήμα 1: Κατηγοριοποίηση Συνθέτων υλικών με βάση τον τύπο Ενίσχυσης.....	4
Σχήμα 2: Τύποι Πολυμερών με βάση τη Μοριακή Δομή.....	15
Σχήμα 3: Θερμοπλαστικά και Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή.....	17
Σχήμα 4: Κρυσταλλικές και Άμορφες περιοχές Πολυμερών.....	19
Σχήμα 5: Υαλώδης Μετάβαση.....	21
Σχήμα 6: Θερμοκρασίες Μετάβασης Πολυμερούς.....	23
Σχήμα 7: Τυπικό διάγραμμα Τάσης Παραμόρφωσης Πολυμερούς.....	26
Σχήμα 8: Προσδιορισμός της T_g με DMA.....	36
Σχήμα 9: Ομοιοπολικά προσαρμοσίμα Δίκτυα.....	45
Σχήμα 10:Θερμοκρασίες Μετάβασης των Vitrimers.....	52

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ

ΣΥ: Σύνθετα Υλικά

μm : μικρόμετρα

nm : νανόμετρα

PVC: Πολυβινυλοχλωρίδιο

PEEK: Πολυαιθερικός αιθέρας

PEI: Πολυαιθεριμίδιο

T_g : Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάβασης

T_m : Θερμοκρασίας Τήξης

ρ_c : πυκνότητα του απόλυτα κρυσταλλικού πολυμερούς

ρ_a : πυκνότητα του απόλυτα άμορφου πολυμερούς

ρ_s : πυκνότητα του δείγματος

q : θερμότητα

t : χρόνος

ΔT : Διαφορά Θερμοκρασίας

T_c : Θερμοκρασία Κρυστάλλωσης

σ : αντοχή

σ_∞ : αντοχή σε εφελκυσμό πολυμερούς με άπειρο μοριακό βάρος

A : σταθερά

M : μοριακό βάρος

L : μήκος

L_0 : αρχικό μήκος

ε : παραμόρφωση

DMA: Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

DGEBA: Διδυλκυδιλαιθέρας δισφαινόλης A

UV: Υπεριώδης

CAN: Ομοιοπολικά Προσαρμόσιμα Δίκτυα

MNR: Αναδιάταξη Μοριακού Δικτύου

T_g : Θερμοκρασία Παγώματος Τοπολογίας

HBE: Οξικό οξύ

PHU: Πολυδροξουρεθάνη

CF: Ίνες Άνθρακα

AFD: Αμινοφαινυλοδισουλφίδιο

2VP: διλειτουργικός τροποποιητής ιμίνης

DDM: 4,4'-διαμινοφαινυλομεθάνιο

IPDA: Ισοφοροδιαμίνη

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	V
ABSTRACT.....	VIII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	ΣΦΑΛΜΑ! ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕΛΙΔΟΔΕΙΚΤΗΣ.
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	XII
ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ	XIII
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	XVII
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	ΣΦΑΛΜΑ! ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕΛΙΔΟΔΕΙΚΤΗΣ.
1.0 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	3
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΣΥΝΘΕΤΑ	3
1.2 ΤΥΠΟΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	4
1.2.1 Σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών (Fiber Reinforced Composites).....	4
1.2.2 Σύνθετα υλικά με ενίσχυση σωματιδίων (Particle Reinforced Composites).....	5
1.2.3 Δομικά Σύνθετα (Structural Composites)	5
1.3 ΤΥΠΟΙ ΜΗΤΡΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	6
1.3.1 Σύνθετα με Κεραμική Μήτρα (Ceramic Matrix Composites).....	6
1.3.2 Σύνθετα με Μεταλλική Μήτρα (Metallic Matrix Composites)	7
1.3.3 Σύνθετα με Πολυμερική Μήτρα (Polymer Matrix Composites)	7

2.0	ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ.....	11
2.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	11
2.2	ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	14
2.2.1	Με βάση την προέλευση	14
2.2.2	Με βάση την δομή.....	14
2.2.3	Με βάση τις διαμοριακές δυνάμεις (συμπεριφορά στην θέρμανση)	16
2.3	ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ.....	18
2.4	ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	20
2.4.1	Θερμοχωρητικότητα.....	20
2.4.2	Υαλώδης Μετάβαση	20
2.4.3	Κρυστάλλωση.....	22
2.4.4	Τήξη.....	23
2.5	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	24
2.5.1	Αντοχή σε Εφελκυσμό	24
2.5.2	Επιμήκυνση	26
2.5.3	Μέτρο Young.....	27
2.5.4	Ιξωδοελαστικότητα.....	28
2.5.5	Ιξωδοελαστικός Συντελεστής Χαλάρωσης	29
2.6	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΡΕΟΛΟΓΙΑ	30
2.6.1	Dynamic Mechanical Analysis (DMA).....	30
2.7	ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ	37
3.0	ΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΚΑΙ ΔΙΚΤΥΑ (CAN).....	41

3.1	ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΕΝΕΣ (CONCERTED) MNR - Η ΕΝΟΣ ΒΗΜΑΤΟΣ	43
3.2	ΒΗΜΑΤΙΚΕΣ (STEPWISE) MNR - Η ΠΟΛΛΩΝ ΒΗΜΑΤΩΝ	43
3.2.1	Προσεταιριστικές (Associative) MNR	43
3.2.2	Διαχωριστικές (Dissociative) MNR	44
3.2.3	Τα Ομοιοπολικά Προσαρμόσιμα Δίκτυα και οι προοπτικές τους	44
4.0	VITRIMERS.....	47
4.1	Ο ΔΡΟΜΟΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ VITRIMERS..	47
4.2	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ	50
4.3	ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ VITRIMERS	53
4.4	ΤΡΟΠΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ VITRIMER	54
4.4.1	Με χρήση καταλύτη.....	54
4.4.2	Χωρίς Καταλύτη	57
4.5	VITRIMERS ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΙΜΙΝΗΣ.....	61
5.0	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	65
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	67
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	ΣΦΑΛΜΑ! ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕΛΙΔΟΔΕΙΚΤΗΣ.

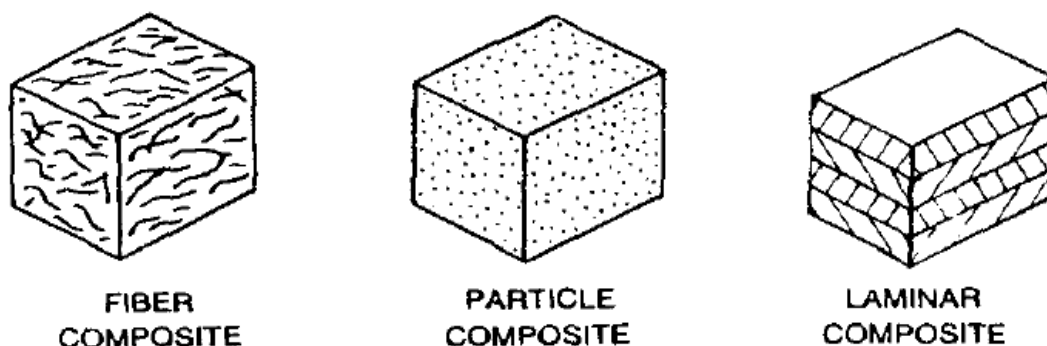
1.0 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΣΥΝΘΕΤΑ

Ως σύνθετο υλικό χαρακτηρίζεται ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων διαφορετικών υλικών σε ένα, το οποίο έχει ιδιότητες που συνδυάζουν και ξεπερνούν εκείνες των επιμέρους συστατικών του. Το σύνθετο υλικό αποτελείται στη γενική περίπτωση από μία ή περισσότερες ασυνεχείς φάσεις (ενίσχυση) κατανεμημένες στη συνεχή φάση (μήτρα). Στην περίπτωση πολλών ασυνεχών φάσεων διαφορετικής φύσης, το σύνθετο υλικό λέγεται υβριδικό. Η μήτρα δρα συνεκτικά και συνδέει τα μέρη της ενίσχυσης ώστε η εφαρμοζόμενη τάση να μεταφέρεται αποτελεσματικά ενώ παράλληλα προστατεύει την ενίσχυση από το περιβάλλον. Ως μήτρα, χρησιμοποιούνται υλικά τα οποία συνήθως χαρακτηρίζονται από υψηλή ολκιμότητα και χαμηλή αντοχή σε θραύση ή άλλες ιδιότητες, οι οποίες τελικά θα χαρακτηρίζουν και το σύνθετο που προκύπτει, ενώ όσον αφορά τη φάση της ενίσχυσης, επιλέγονται υλικά υψηλής μηχανικής αντοχής. Οι ιδιότητες του τελικού υλικού ρυθμίζονται βάσει της αναλογίας όγκων των δύο συστατικών. Ακόμη, μπορούμε να μεταβάλλουμε τις ιδιότητες του σύνθετου ελέγχοντας την γεωμετρία (σχήμα, μέγεθος) και την κατανομή (προσανατολισμός) της ενίσχυσης. Με αλλαγές στις παραπάνω παραμέτρους καθώς και στο είδος των επιμέρους υλικών (μεταλλικά, κεραμικά, πολυμερή) προκύπτει ένα μεγάλο φάσμα σύνθετων υλικών, τα οποία είναι κατασκευασμένα με σκοπό να έχουν συγκεκριμένα φυσικά, χημικά, μηχανικά και θερμικά χαρακτηριστικά, ανάλογα πάντα των εφαρμογών για τις οποίες προορίζονται.[1]

1.2 ΤΥΠΟΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα σύνθετα υλικά κατηγοριοποιούνται με βάση τον τύπο ενίσχυσής τους. Σύμφωνα με την διάκριση αυτή έχουμε τρεις κατηγορίες σύνθετων υλικών: σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών, με ενίσχυση σωματιδίων, πολύστρωτα σύνθετα.



Σχήμα 2: Κατηγοριοποίηση Σύνθετων με βάση τον τύπο Ενίσχυσης

[www1.gantep.edu.tr/~erklig/me429/introduction.ppt]

1.2.1 Σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών (Fiber Reinforced Composites)

Πρόκειται για τον πιο ευρέως διαδεδομένο τύπο συνθέτων υλικών. Τα ινώδη υλικά που χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση επιλέγονται τέτοια ώστε να έχουν υψηλές μηχανικές ιδιότητες όπως αντοχή και μέτρο ελαστικότητας, με τα πιο συνήθη να είναι τα ανθρακονήματα (ίνες άνθρακα), οι ίνες γυαλιού (E glass, S glass) και οι ίνες αραμιδίου (Nomex Kevlar)[2]. Οι τελικές ιδιότητες του ινώδους ΣΥ δεν εξαρτώνται μόνο από την προέλευση των ινών αλλά και από ένα αδιάστατο μέγεθος που ονομάζεται λόγος μήκους προς διάμετρο της ινώδους φάσης. ΣΥ

ενισχυμένα με ίνες με μήκος μεγαλύτερο από τη διάμετρό τους (δηλαδή $\frac{l}{d} > 1$) σχηματίζουν συνήθως άκαμπτη δομή [3]. Με βάση αυτό το μέγεθος καθώς και τον προσανατολισμό των ινών τα ινώδη σύνθετα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες. Τα συνεχή ευθυγραμμισμένα, τα ασυνεχή ευθυγραμμισμένα και τα ασυνεχή τυχαία προσανατολισμένα.

1.2.2 Σύνθετα υλικά με ενίσχυση σωματιδίων (Particle Reinforced Composites)

Στα υλικά αυτά, ως ενίσχυση χρησιμοποιούνται μικρά σωματίδια υλικού και με βάση το μέσο μέγεθός τους, το σύνθετο μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο κατηγορίες: αυτά με σωματίδια ενίσχυσης διαμέτρου της τάξης μικρομέτρων (μm) είτε νανομέτρων (nm). Στη πρώτη περίπτωση πρόκειται για ΣΥ ενισχυμένο με μεγάλα σωματίδια, τα οποία συγκρατούν τις παραμορφώσεις της μήτρας γύρω από τις κοινές επιφάνειές τους. Στην περίπτωση που ως ενίσχυση χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια, πρόκειται για ΣΥ με ενίσχυση διασποράς και τότε η ενίσχυση δρα σε ατομικό επίπεδο και το ακριβές μέγεθος των σωματιδίων έχει άμεση επίδραση στις τελικές ιδιότητες μαγνητικές, θερμοδυναμικές, θερμομηχανικές, δομικές κ.α. ιδιότητες του υλικού. Το κόστος παραγωγής αυτών των ΣΥ είναι συνήθως μικρότερο.[4]

1.2.3 Δομικά Σύνθετα (Structural Composites)

Είναι σύνθετα μικρής πυκνότητας τα οποία, όπως υποδηλώνει το όνομά τους χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτείται δομική ακεραιότητα στο υλικό. Αποτελούνται από ένα σύστημα με

στρώσεις υλικών διατεταγμένων και συνδεδεμένων μεταξύ τους με κάποιο συγκολλητικό υλικό. Υπάρχουν δύο τύποι δομικών σύνθετων. Τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά (Laminate Composites) και τα πάνελ σάντουιτς. Στην πρώτη κατηγορία, το υλικό αποτελείται από δισδιάστατα φύλλα υλικού, συνήθως ινώδους σύνθετου διαφορετικής κατεύθυνσης και υψηλής αντοχής, τα οποία τοποθετούνται σε στρώσεις. Τα πάνελ σάντουιτς αποτελούνται από εξωτερικά φύλλα υψηλής αντοχής, τα οποία μπορεί να είναι ινώδη ή και πολύστρωτες δομές καθώς και από έναν πυρήνα σχετικά μαλακού υλικού.

1.3 ΤΥΠΟΙ ΜΗΤΡΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Μία ακόμα διάκριση των σύνθετων υλικών είναι εκείνη που προκύπτει σύμφωνα με τον τύπο μήτρας που διαθέτουν, οπότε και διακρίνουμε τρεις βασικές κατηγορίες.

1.3.1 Σύνθετα με Κεραμική Μήτρα (Ceramic Matrix Composites)

Συνήθως τόσο η μήτρα όσο και η ενίσχυση αυτών των υλικών αποτελείται από κεραμικά υλικά. Παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε διάβρωση, αντοχή σε θλίψη, και αυξημένα σημεία τήξης που προσδίδουν αντοχή στην θερμότητα. Οι ιδιότητές τους αυτές τα καθιστούν χρήσιμα στην κατασκευή εξαρτημάτων για τουρμπίνες αεροσκαφών και συστημάτων πέδησης υψηλών επιδόσεων. Εμφανίζουν όμως το μειονέκτημα πως διαθέτουν χαμηλά ποσοστά παραμόρφωσης.

1.3.2 Σύνθετα με Μεταλλική Μήτρα (Metallic Matrix Composites)

Πρόκειται για υλικά που θεωρούνται προηγμένα βάσει των ιδιαίτερα βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων τους σε σχέση με τα συμβατικά μέταλλα, με κυριότερες την αντοχή στην φθορά και την θερμική αγωγιμότητά τους. Συνήθεις τύποι μεταλλικής μήτρας σε εφαρμογές σύνθετων είναι αυτές που αποτελούνται από κράματα αλουμινίου, χαλκού, σιδήρου, μαγνησίου, νικελίου κ.α. και οι εφαρμογές ποικίλλουν από κατασκευές συσκευασιών μέχρι την αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροναυπηγική και την αεροδιαστημική και την κατασκευή θερμομηχανικών και βιοιατρικών εξαρτημάτων.

1.3.3 Σύνθετα με Πολυμερική Μήτρα (Polymer Matrix Composites)

Η πολυμερική μήτρα, βελτιώνει ιδιότητες του σύνθετου όπως η ακαμψία και η αντοχή σε θραύση. Τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα συγκεντρώνουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων σύνθετων, όπως η χαμηλή πυκνότητα, το χαμηλό κόστος, η μικρότερη τραχύτητα και η δυνατότητα πιο πολύπλοκης μορφοποίησης[5]. Το πολυμερικό υλικό από το οποίο αποτελείται η μήτρα μπορεί να είναι θερμοπλαστικό, θερμοσκληρυνόμενο ή ελαστομερές, με κάθε έναν από τους τύπους αυτούς να εμπλουτίζει το σύνθετο με διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες αντίστοιχες της εφαρμογής για την οποία προορίζεται.

Οι θερμοπλαστικές μήτρες είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς καθώς συνδυάζουν χαμηλό βάρος με υψηλές μηχανικές ιδιότητες όπως μηχανική αντοχή και αντοχή στις επιδράσεις του περιβάλλοντος όπως η οξείδωση και η διάβρωση, ενώ είναι επίσης καλοί μονωτές. Πρόκειται

για πολυμερή (συνήθως γραμμικής αλυσίδας), τα οποία με την αύξηση της θερμοκρασίας «μαλακώνουν» και ρέουν.. Με χύτευση, έγχυση, εξώθηση ή θερμοδιαμόρφωση δίνεται στο υλικό το επιθυμητό σχήμα, το οποίο διατηρείται μετά από ψύξη.. Οι παραπάνω διαδικασίες στην περίπτωση θερμοπλαστικής μήτρας είναι αντιστρεπτές. Κάποια ιδιαίτερα υποσχόμενα θερμοπλαστικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως μήτρα είναι το πολυαμίδιο το οποίο χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπου απαιτείται αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, η κετόνη πολυαιθερικού αιθέρα (PEEK) ένα υλικό υψηλών επιδόσεων, το πολυαιθεριμίδιο (PEI) με υψηλή χημική και θερμική αντοχή και εφαρμογές στην κατασκευή αεροσκαφών και υποβρυχίων κ.α.

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι υλικά που στερεοποιούνται με την επίδραση θερμοκρασίας και παρουσία μιας άλλης ένωσης η οποία ονομάζεται κοινώς σκληρυντής (hardener ή part B). Τότε πραγματοποιείται μια αντίδραση, κατά την οποία σχηματίζονται ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων στις τρεις διαστάσεις (curing). Η διαδικασία αυτή είναι μη αντιστρεπτή και συνήθως τα πολυμερή αυτά είναι μη διαλυτά στους κοινούς διαλύτες (π.χ. αλκοόλες, κετόνες) και επομένως δεν ανακυκλώνονται. Επιπλέον τα πολυμερή αυτά δε δύναται να μορφοποιηθούν μετά το curing. Οι μήτρες αυτές παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή ακαμψία και αντοχή στον ερπυσμό και την κόπωση και χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεγαλύτερων εξαρτημάτων.

Ένα τα σημαντικότερα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως μήτρα σε σύνθετα υλικά, είναι οι πολυεστερικές ρητίνες, λόγω της ευκολίας στην παρασκευή και του μεγάλου χρόνου ζωής παρά τις όχι πολύ υψηλές μηχανικές τους ιδιότητες. Πολύ υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες, παρουσιάζουν οι εποξειδικές ρητίνες, υλικά ιδιαίτερου ενδιαφέροντος, τα

οποία συγκεντρώνουν πλήθος ιδιοτήτων όπως εξαιρετική μηχανική και θερμική αντοχή, όπως και αντοχή σε χημικούς παράγοντες, εξαιρετική συμβατότητα με την ενίσχυση και μικρή απορρόφηση υγρασίας. Είναι ιδανικές για την κατασκευή εξαρτημάτων με αντοχή τόσο στις μηχανικές καταπονήσεις όσο και στην θερμότητα. Άξια αναφοράς είναι ωστόσο και τα ελαστομερή ως μήτρα σε σύνθετα υλικά. Πρόκειται για υλικά που αποτελούνται από μακριές αλυσίδες μορίων οι οποίες μπορούν να ολισθαίνουν και να παραμορφώνονται. Με την διαδικασία του βουλκανισμού ελέγχεται ο βαθμός ελαστικότητας της ελαστομερούς μήτρας με εισαγωγή χημικών παραγόντων που καθιστούν το τελικό υλικό λιγότερο ή περισσότερο άκαμπτο σε επιθυμητό βαθμό ανάλογα με την χρήση για την οποία προορίζεται.[6]

2.0 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα πολυμερή είναι μια κατηγορία ενώσεων η οποία προ-υπάρχει της ανθρώπινης ιστορίας σε φυσική μορφή στον πλανήτη Γη σε ένα ευρύ φάσμα βιολογικών και γεωλογικών υλικών και που πολύ αργότερα η μελέτη και ενασχόληση του ανθρώπου με αυτά έχει διαδραματίσει καίριο ρόλο στην τεχνολογική πρόοδο και αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της βιομηχανίας. Σε φυσική μορφή, πολυμερή συναντάμε σε απαραίτητα για όλους τους οργανισμούς του πλανήτη μας συστατικά ζωτικής και δομικής σημασίας για αυτούς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι πρωτεΐνες που αποτελούνται από μονομερή αμινοξέων και είναι απαραίτητες για πληθώρα βιολογικών διεργασιών, ενώ τα νουκλεϊκά οξέα όπως το DNA και το RNA είναι σύνθετα βιολογικά μακρομόρια που περιέχουν γενετική πληροφορία απαραίτητη για την λειτουργία και την αναπαραγωγή κάθε ζωντανού οργανισμού. Με την εξέλιξη του ανθρώπινου είδους και αργότερα την σταδιακή τεχνολογική ανάπτυξη, ο άνθρωπος αρχίζει από τα πρώτα χρόνια να χρησιμοποιεί υλικά που βρίσκονται στην φύση και που αποτελούνται από πολυμερή. Τέτοια είναι το ξύλο, το βαμβάκι, το άμυλο κ.α. τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως από την ανθρωπότητα για χιλιετίες

και στη σημερινή εποχή έχουν αναπόσπαστη θέση στην καθημερινότητα όλων μας με την μορφή προϊόντων όπως έπιπλα, ρούχα, τρόφιμα κ.α..

Είναι εύκολο να κατανοήσουμε από τις πρακτικές εφαρμογές και μόνο την σημαντικότητα των πολυμερών που βρίσκονται στην φύση αλλά ο ρόλος της επιστήμης ήταν να μελετήσει και να εξηγήσει την λειτουργία αυτών των χημικών ενώσεων. Το πολυμερές είναι ένα μακρομόριο, δηλαδή ένα μεγάλο μόριο που αποτελείται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες (ή μονομερικά στοιχεία) οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Ο όρος «πολυμερές» προέρχεται από το συνδυασμό του ελληνικού προθέματος *poli* , που σημαίνει «πολύ», με το επίθημα *mer* , που σημαίνει «μέρος». Η λέξη επινοήθηκε από τον Σουηδό χημικό Jons Jacob Berzelius το 1833. Το 1926 ο Hermann Staudinger (Νόμπελ Χημείας, 1953) εξήγησε τη χημική δομή αυτών των υλικών και πρότεινε τη δομή του πολυστυρενίου και του πολυοξυμεθυλενίου , που ισχύει ακόμα και σήμερα. Το μοντέλο του απέδειξε ότι δημιουργήθηκαν μακριές αλυσίδες ατόμων που σχηματίστηκαν από την επαναλαμβανόμενη ένωση μέσω ομοιοπολικών δεσμών ενός μικρού μορίου. Η διαδικασία της δημιουργίας πολυμερών από μονομερή ονομάζεται πολυμερισμός.

Πολύ πριν επινοηθεί ο όρος "πολυμερές", φυσικά υλικά όπως το καουτσούκ και η κυτταρίνη εμφάνιζαν τα χαρακτηριστικά των πολυμερών. Το καουτσούκ, που προέρχεται από το λατέξ των καουτσουκόδεντρων, παρουσίαζε ελαστικότητα και ευκαμψία, ενώ η κυτταρίνη αποτελούσε τη βάση των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών, δημιουργώντας δομική ακαμψία. Αυτά τα υλικά, και τα δύο φυσικής προέλευσης, προσέφεραν πρώιμες ματιές στον κόσμο των πολυμερών. Κατά τον 19^ο και 20^ο αιώνα, οι εκτεταμένες εξελίξεις στο πεδίο των πολυμερών θα οδηγήσουν σε σημαντικές καινοτομίες που θα αλλάξουν για πάντα την πορεία της τεχνολογίας,

της βιομηχανίας και ολόκληρης της ανθρωπότητας. Το 1907, ο Baekeland σύστησε στον κόσμο τον βακελίτη, μια ρητίνη φαινόλης φορμαλδεΐδης που έγινε το πρώτο συνθετικό πολυμερές. Ο βακελίτης ήταν ένα πρωτοποριακό υλικό, ικανό να διατηρεί το σχήμα του ακόμη και όταν θερμαίνεται. Βρήκε εφαρμογές σε ηλεκτρικούς μονωτήρες, τηλέφωνα και διάφορα καταναλωτικά αγαθά, προαναγγέλλοντας την εποχή των συνθετικών πολυμερών.[7]

Η δημιουργία του βακελίτη σηματοδότησε ένα σημείο καμπής στην επιστήμη των υλικών και τη βιομηχανία. Τα συνθετικά πολυμερή, υλικά εξ' ολοκλήρου κατασκευασμένα από την ανθρώπινη εφευρετικότητα, έφεραν επανάσταση στην παραγωγή καθημερινών αντικειμένων. Σε αντίθεση με τα φυσικά πολυμερή, τα συνθετικά πολυμερή μπορούσαν να κατασκευαστούν με ακρίβεια έχοντας συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες για να καλύψουν αντίστοιχες ανάγκες, προσφέροντας ένα απaráμιλλο επίπεδο ευελιξίας και απόδοσης. Αυτά τα συνθετικά υλικά άνοιξαν την πόρτα σε έναν κόσμο καινοτόμων εφαρμογών, από την αεροδιαστημική τεχνολογία έως τις ιατρικές συσκευές και όχι μόνο.

2.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

2.2.1 Με βάση την προέλευση

Τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, με πιο προφανή από αυτούς να είναι εκείνος που βασίζεται στην προέλευσή τους. Διακρίνονται λοιπόν σε φυσικά και συνθετικά, με χαρακτηριστικά παραδείγματα φυσικών πολυμερών να είναι οι πρωτεΐνες και τα ένζυμα που συντελούν στις διαδικασίες μετατροπής στο σώμα μας, τα οποία συναντώνται στην φύση. Η λίστα των συνθετικών πολυμερών περιλαμβάνει πολλά μεταγενέστερα και πιο χρηστικά στις μέρες μας (από τον βακελίτη) υλικά με κάποια από τα πιο χαρακτηριστικά να είναι κοινά πλαστικά όπως το Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) ή οι Πολυεστέρες και το Nylon, τα οποία έχουν δημιουργηθεί από τον άνθρωπο με ιδιότητες ανάλογες με τον σκοπό χρήσης τους εφαρμογές στην παραγωγή των αντίστοιχων αγαθών. [8]

2.2.2 Με βάση την δομή

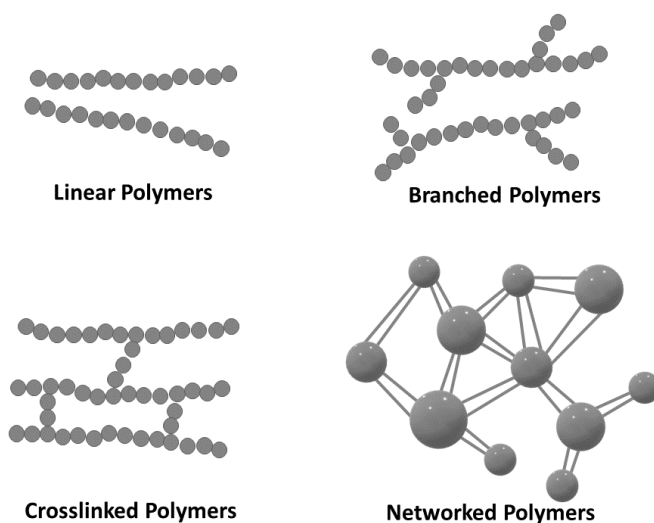
Τα πολυμερή διακρίνονται ακόμη με βάση την δομή τους σε μοριακό επίπεδο. Διακρίνονται σε:

α) Γραμμικά, τα μόρια των οποίων έχουν απλές αλυσίδες που αναπτύσσονται σε μία διάσταση και μεταξύ τους αναπτύσσονται ασθενείς δεσμοί Van der Waals (πχ πολυστυρένιο, πολυαμίδια κ.α.). Πολλές φορές συναντάμε γραμμικά πολυμερή με την μορφή έλικας στον χώρο όπως οι ινώδεις πρωτεΐνες

β) Διακλαδισμένα, τα οποία έχουν μία κύρια αλυσίδα με μικρότερες διακλαδώσεις συνδεδεμένες σε αυτήν οι οποίες δημιουργούνται κατά την σύνθεση. Οι διακλαδώσεις μπορεί να κυμαίνονται από δύσκολα ανισχεύσιμες παράπλευρες αντιδράσεις έως

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Εφαρμοσμένης Μηχανικής 14

τέλεια διακλαδισμένα δενδριμερή με πιο πολύπλοκη τρισδιάστατη δομή και διακριτό μοριακό βάρος. γ) Τα διασταυρωμένα πολυμερή (crosslinked) όπου τα μόρια μονομερών κατά την κύρια αλυσίδα συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς αλλά και μεταξύ τους οι αλυσίδες συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι δεσμοί αυτοί ονομάζονται και σταυροδεσμοί και η ύπαρξή τους εμποδίζει την κίνηση των μεμονωμένων τμημάτων, συνθέτοντας ένα πλέγμα στον τρισδιάστατο χώρο. Οι δεσμοί αυτοί ανάλογα με την πυκνότητά τους προσδίδουν αντίστοιχες μηχανικές ιδιότητες στο πολυμερές, σε κάθε περίπτωση όμως παρουσιάζουν σταθερότητα διαστάσεων, δεν διαλύονται και δεν τήκονται με τη θέρμανση. δ) Μια τελευταία κατηγορία είναι τα δίκτυα πολυμερών τα οποία θα αναλυθούν εκτενέστερα σε επόμενη ενότητα. Συνοπτικά, πρόκειται για διασταυρωμένα πολυμερή στα οποία οι σταυροδεσμοί αναπτύσσονται και στις 3 διαστάσεις δημιουργώντας ένα πολύ σταθερό δίκτυο με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες.



Σχήμα 3: Τύποι Πολυμερών με βάση την μοριακή δομή

[CKN Knowledge in practice center, Polymer (matrix) structure A236, 2021]

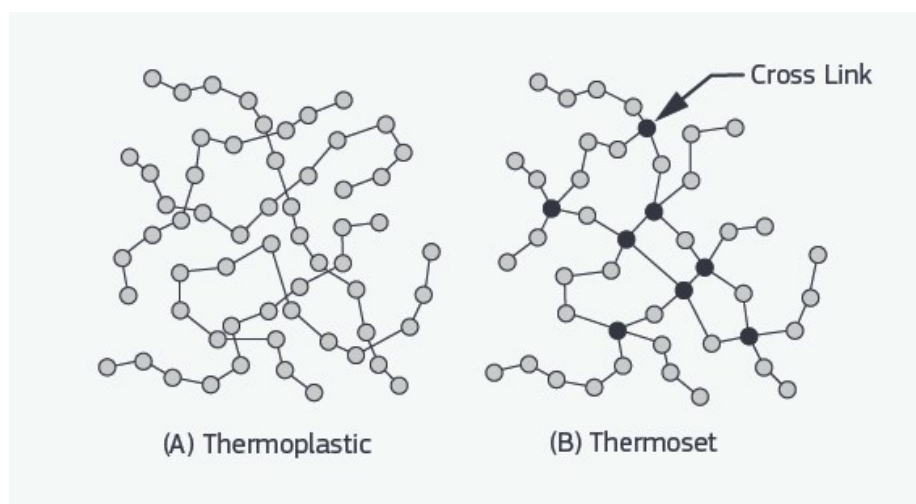
2.2.3 Με βάση τις διαμοριακές δυνάμεις (συμπεριφορά στην θέρμανση)

Μία ακόμη διάκριση των πολυμερών γίνεται με βάση τον τρόπο που συμπεριφέρονται στην θέρμανση και εξαρτάται από το πόσο ισχυρές είναι οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.. Έτσι προκύπτει η διάκριση σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα.

Στα θερμοπλαστικά, οι δεσμοί μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων είναι ασθενείς δεσμοί Van Der Waals. Ως αποτέλεσμα οι πολυμερικές αλυσίδες αναδιατάσσονται όταν το υλικό εκτίθεται σε θερμότητα, μαλακώνει και συμπεριφέρεται σαν ιξωδοελαστικό υγρό ενώ με την ψύξη το υλικό επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση. Η διαδικασία αυτή είναι μία διαδικασία αντιστρεπτή και προσδίδει στα θερμοπλαστικά δυνατότητα μορφοποίησης σε διάφορα σχήματα και διαστάσεις και ανακυκλωσιμότητα. Ακόμη η φύση των ασθενών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων καθιστά τα θερμοπλαστικά πλήρως διαλυτά σε κατάλληλους διαλύτες. Συνήθως βρίσκονται σε ημικρυσταλλική ή άμορφη φάση και με θέρμανση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_g ή T_m παρουσιάζουν πιο παραμορφώσιμη και εύκαμπτη μορφή. Υλικό με περισσότερες κρυσταλλικές περιοχές παρουσιάζει αυξημένη T_g . Θερμοπλαστικά υλικά είναι το πολυστυρένιο, το Nylon και άλλα. [9]

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, ενώ αρχικά μορφοποιούνται με θέρμανση ή/και με πίεση, με την μετέπειτα διεργασία της αντίδρασης σκλήρυνσης (curing) αποκτούν πυκνή 3D δομή με μη αναστρέψιμους σταυροδεσμούς και μετατρέπονται σε σκληρά στερεά. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η ύπαρξη σταυροδεσμών (crosslinks), εισάγει περιορισμούς στο σχήμα και αποτρέπει την επανεπεξεργασία τους. Η διασταυρούμενη σύνδεση περιορίζει την κίνηση των αλυσίδων και προσδίδει στα θερμοσκληρυνόμενα ανθεκτικότητα, στιβαρότητα,

αντοχή σε διαλύτες, ερπυσμό και δημιουργία ρωγμών. Με έκθεση σε θερμότητα τα θερμοσκληρυνόμενα μπορεί κάποιες φορές να μαλακώνουν αλλά δεν ρέουν, καθώς οι τμηματικές κινήσεις λόγω θερμότητας εμποδίζονται από τη διασύνδεση. Επομένως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες τις T_g συμπεριφέρονται σαν ιξωδοελαστικά στερεά και όταν δεν περιέχουν ατέλειες παρουσιάζουν ελαστικές αποκρίσεις σε παραμορφώσεις με μικρές ιξώδεις απώλειες. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_m διασπώνται, η διατεταγμένη φάση τους μετατρέπεται σε άτακτη και δεν αναδιαμορφώνονται κατά την ψύξη. Μεγαλύτερη πυκνότητα σταυροδεσμών συνεπάγεται αύξηση του T_g . Σε καλό διαλύτη, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή διογκώνονται τμηματικά σε σημεία που υπάρχουν ατέλειες όπως μη προσκολλημένες αλυσίδες στο δίκτυο αλλά δεν διαλύονται. Χαρακτηριστικά παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών αποτελούν οι εποξειδικές ρητίνες, οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης κ.α. τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως στον κατασκευαστικό τομέα, στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην αεροναυπηγική. [10]



Σχήμα 4: Θερμοπλαστικά και Θερμοσκληρυνόμενα [Bergstrom, Jorgen S. Mechanics of solid polymers: theory and computational modeling. 12 William Andrew, 2015]

2.3 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ

Τα πολυμερή αποτελούνται από μακριές αλυσίδες μορίων και μπορεί να εμφανίζουν κάποιο βαθμό κρυσταλλικότητας. Συγκεκριμένα ένα πολυμερές μπορεί να είναι άμορφο, κρυσταλλικό ή ημικρυσταλλικό. Στην άμορφη κατάσταση οι αλυσίδες μακρομορίων του πολυμερούς βρίσκονται σε άτακτες και τυχαίες μεταξύ τους θέσεις στον χώρο. Είναι φυσικά μπλεγμένες και έχουν κενά μεταξύ τους ή στα άκρα τους. Αυτός ο χώρος είναι γνωστός ως ελεύθερος όγκος και βοηθά τις πολυμερικές αλυσίδες να κινούνται ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε κρυσταλλική κατάσταση, το πολυμερές έχει εξαιρετικά διατεταγμένη μοριακή δομή καθώς οι αλυσίδες είναι διατεταγμένες σε τάξη δημιουργώντας ελασματοειδείς δομές. Οι κρυσταλλικές περιοχές ενός στερεού ονομάζονται κρυσταλλίτες. Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή συνυπάρχουν οι δύο παραπάνω φάσεις και στο στερεό υπάρχουν εναλλαγές μεταξύ περιοχών με καθορισμένη δομή, όπου και εμφανίζονται κρυσταλλίτες και άμορφων περιοχών με τυχαία δομή. Συνήθως αναφέρουμε τον όρο κρυσταλλικό, όταν έχουμε υψηλό ποσοστό κρυσταλλικότητας. Κανένα πολυμερές δεν είναι 100% κρυσταλλικό και τα πολυμερή στην φύση εμφανίζονται σε άμορφη ή ημι-κρυσταλλική κατάσταση. Η κρυσταλλικότητα ενός πολυμερούς μπορεί να υπολογιστεί με την βοήθεια του παρακάτω τύπου σε συνδυασμό με μετρήσεις πυκνότητας: [11]

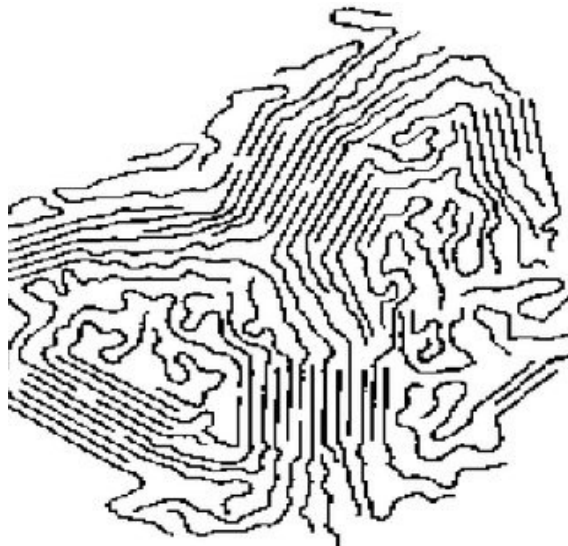
$$\% \text{crystallinity} = \frac{\rho_c (\rho_s - \rho_a)}{\rho_s (\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

ρ_c : πυκνότητα του απόλυτα κρυσταλλικού πολυμερούς

ρ_a : πυκνότητα του απόλυτα άμορφου πολυμερούς

ρ_s : πυκνότητα του δείγματος

Το εύρος της κρυσταλλικότητας φτάνει από 0% στην περίπτωση άμορφου πολυμερούς έως και τιμές μεγαλύτερες του 90% σε περιπτώσεις πολύ κρυσταλλικού πολυμερούς.



Σχήμα 5:Κρυσταλλικές και Άμορφες περιοχές Πολυμερούς [Sudheesh K. Shukla, Ajay Kumar Mishra (2015), Amorphous Polymer Based Nanocomposites for Biosensor Applications]

2.4 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

2.4.1 Θερμοχωρητικότητα

Θερμοχωρητικότητα είναι η ποσότητα θερμότητας που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας ορισμένης ποσότητας ουσίας ενός συστήματος κατά 1°C. Ορίζεται ο λόγος της ροής θερμότητας προς τον ρυθμό θέρμανσης του συστήματος

$$C_p = \frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T}$$

Ροή θερμότητας είναι η ποσότητα της θερμότητας ανά μονάδα χρόνου:

$$\text{Heat flow} = \frac{q}{t}$$

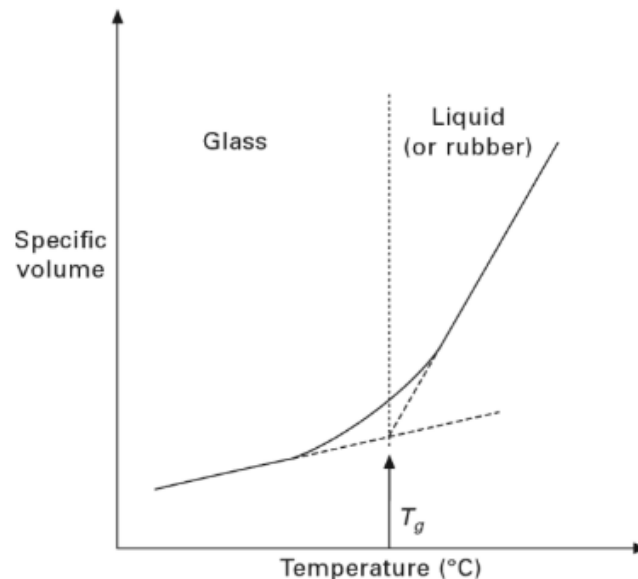
Ρυθμός θέρμανσης είναι ο χρονικός ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας:

$$\text{Heating Rate} = \frac{\Delta T}{t}$$

2.4.2 Υαλώδης Μετάβαση

Στην άμορφη κατάσταση του στερεού και όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή, τα μόρια του πολυμερούς μπορούν να δονηθούν ελαφρώς αλλά όχι να κινηθούν σημαντικά. Η κατάσταση αυτή αναφέρεται ως υαλώδης “glassy state”, καθώς το υλικό είναι σκληρό, άκαμπτο και εύθραυστο όπως ένα κρυσταλλικό στερεό, αλλά με την μοριακή αταξία της άμορφης κατάστασης όμοια με αυτή ενός υγρού. Με περαιτέρω θέρμανση του πολυμερούς, οι αλυσίδες

της άμορφης κατάστασης είναι σε θέση να κινούνται η μία γύρω από την άλλη με αποτέλεσμα το πολυμερές να γίνεται μαλακό και εύκαμπτο και να μεταβαίνει σε ελαστομερική κατάσταση, “rubbery state”. Η μετάβαση αυτή από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση, ονομάζεται υαλώδης μετάβαση και αναφέρεται μόνο στην άμορφη κατάσταση ενός ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς ενώ οι κρυσταλλικές περιοχές του παραμένουν ανέπαφες. Η υαλώδης μετάβαση είναι μια σταδιακή και όχι απότομη μετάβαση που συμβαίνει σε εύρος θερμοκρασιών. Η μέση θερμοκρασία αυτών είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g . Η μετάβαση αυτή, είναι ιδιαίτερος σημαντική για την μελέτη των υλικών καθώς σηματοδοτεί την αλλαγή των μηχανικών ιδιοτήτων του ενώ γνωρίζοντας την T_g κάποιου υλικού αντλούμε πληροφορίες για τις φυσικές του ιδιότητες. [12]



Σχήμα 6: Υαλώδης Μετάβαση [Lu Qihui (2020), Theory and model of plastic welding]

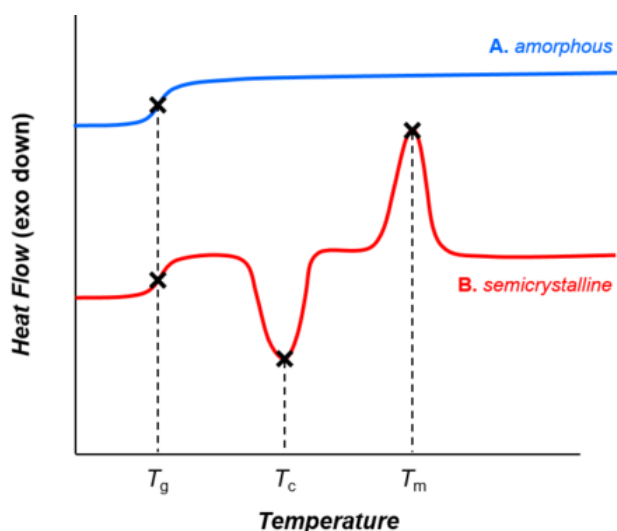
2.4.3 Κρυστάλλωση

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_g παρατηρείται μεγάλη κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων του πολυμερούς. Σε κάποια θερμοκρασία οι αλυσίδες έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να σχηματιστούν διατεταγμένες διατάξεις και να υποστούν κρυστάλλωση. Πρόκειται για μία εξώθερμη διαδικασία και στο χαμηλότερο σημείο της βύθισης που παρατηρείται στο διάγραμμα Ροής Θερμότητας- Θερμοκρασίας, τοποθετείται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c . Το εμβαδόν της καμπύλης υπολογίζει τη λανθάνουσα θερμότητα κρυστάλλωσης (ενθαλπία κρυστάλλωσης). [13]

Το εάν κάποιο πολυμερές θα υποστεί η όχι κρυστάλλωση, έχει άμεση σύνδεση με τον ρυθμό κατά τον οποίο ψύχεται όταν βρίσκεται σε υγρή κατάσταση. Συγκεκριμένα, το υγρό μετατρέπεται σε στερεό περνώντας από την ενδιάμεση κατάσταση υπόψυκτου υγρού μέσω της διαδικασίας υπόψυξης. Όταν η ψύξη γίνεται γρήγορα, το ρευστό αντί να κρυσταλλωθεί μετατρέπεται σε άμορφο στερεό. Στην περίπτωση που το ίδιο τηγμένο υγρό ψυχθεί με αργό ρυθμό, η κινητική ενέργεια των μορίων του δεν ξεπερνά την δεσμευτική τους ενέργεια και εκκινεί ο μηχανισμός κρυστάλλωσης. Για τον σχηματισμό διατεταγμένων κρυστάλλων απαιτείται περισσότερος χρόνος διότι τα μόρια πρέπει να μετακινηθούν στην προτιμώμενη ενεργειακά θέση. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται και η μοριακή κίνηση επιβραδύνεται, εάν ο ρυθμός ψύξης είναι αρκετά γρήγορος τα μόρια δεν φτάνουν ποτέ στο ενεργειακά προτιμώμενο σημείο και το πολυμερές έρχεται σε δυναμική παύση σχηματίζοντας ένα άμορφο υλικό σε θερμοκρασία κάτω από την T_g . [14]

2.4.4 Τήξη

Στην θερμοκρασία τήξης T_m οι αλυσίδες του πολυμερούς μπορούν να κινούνται ελεύθερα και δεν υπάρχει διατεταγμένη διάταξη. Άμορφα και ημι-κρυσταλλικά θερμοκληρυνόμενα συμπεριφέρονται σαν ελαστομερή σε θερμοκρασίες πάνω από την T_m ενώ τα θερμοπλαστικά σαν ρευστά. Η τήξη είναι μία ενδόθερμη διαδικασία και απαιτεί απορρόφηση θερμότητας, επομένως η θερμοκρασία παραμένει σταθερή παρότι το υλικό θερμαίνεται. Η προστιθέμενη ενέργεια χρησιμοποιείται για την τήξη των κρυσταλλικών περιοχών και επομένως δεν αυξάνεται η ενέργεια των αλυσίδων που βρίσκονται ήδη στο τήγμα. Η θερμότητα αυτή που προστίθεται είναι η λανθάνουσα θερμότητα τήξης. Μετά την τήξη η θερμοκρασία αυξάνεται με θέρμανση αλλά η θερμοχωρητικότητα στο τήγμα είναι μεγαλύτερη από ότι στο στερεό πολυμερές με αποτέλεσμα η αύξηση της θερμοκρασίας να γίνεται με μικρότερο ρυθμό. [15]



Σχήμα 7:Θερμοκρασίες Μετάβασης Πολυμερούς [AlicheChem-Own work, CC-BY SA 4.0]

2.5 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

2.5.1 Αντοχή σε Εφελκυσμό

Η δοκιμή σε εφελκυσμό είναι η συνηθέστερη μηχανική δοκιμή, στην οποία το υπό εξέταση δοκίμιο καταπονείται μέχρι την θραύση υπό την επίδραση μονοαξονικής εντατικής κατάστασης. Αντοχή σε εφελκυσμό είναι η μέγιστη μηχανική τάση που μπορεί να φέρει το υλικό. Μετά από αυτό το σημείο, το υπό εξέταση δείγμα, αστοχεί. Η συγκεκριμένη ιδιότητα είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα υλικά εκείνα τα οποία πρόκειται να εκτεθούν σε καταπονήσεις τέτοιας φύσης (π.χ. έκταση), με χαρακτηριστικό παράδειγμα τις ίνες. Η αντοχή σε εφελκυσμό συνδέεται με τις παρακάτω ιδιότητες των πολυμερών:

- i. **Μοριακό Βάρος:** Με αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς η αντοχή του σε εφελκυσμό αυξάνεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο έως ένα σημείο κορεσμού.

$$\sigma = \sigma_{\infty} - \frac{A}{M}$$

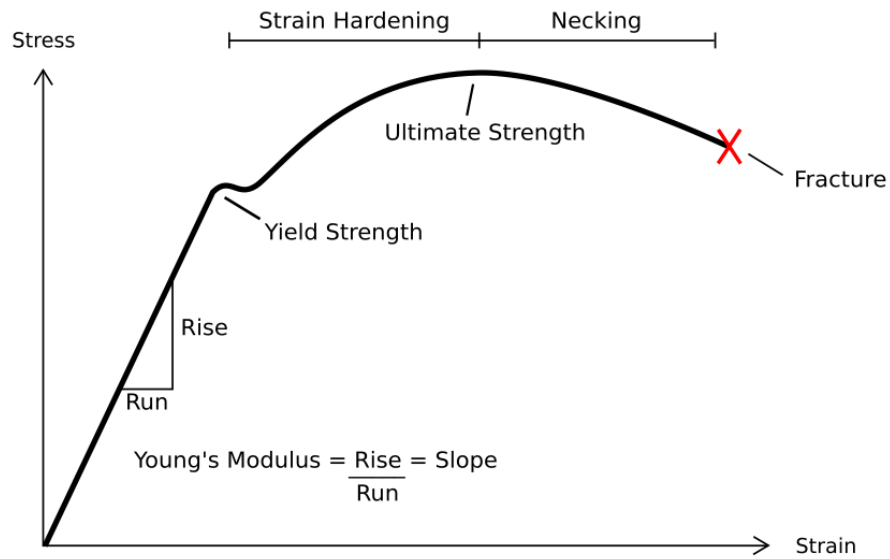
σ_{∞} : αντοχή σε εφελκυσμό πολυμερούς με άπειρο μοριακό βάρος

A : σταθερά

M : μοριακό βάρος

Σε μικρά μοριακά βάρη, οι αλυσίδες έχουν μικρότερο μήκος άρα μικρότερο βαθμό αλληλοεμπλοκών και μπορούν για τον λόγο αυτό να κινούνται παρά την ύπαρξη κρυσταλλικότητας. Στα μεγάλα μοριακά βάρη οι αλυσίδες είναι μεγάλες και μπλεγμένες μεταξύ τους με τέτοιο τρόπο ώστε εμφανίζουν αυξημένη αντοχή.

- ii. **Crosslinking:** Η δομή του πολυμερούς επηρεάζει την αντοχή του σε εφελκυσμό καθώς αυτή περιμένουμε να έχει ανάλογες αυξομειώσεις για τις αντίστοιχες διαφορές στην συνοχή μεταξύ των μορίων του πολυμερούς διαφορετικών υλικών. Η ύπαρξη σταυροδεσμών εντός του πολυμερούς περιορίζει την κίνηση των αλυσίδων αυξάνοντας την συνοχή του και επομένως την αντοχή του σε εφελκυσμό. Την χαμηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό έχουν τα γραμμικά πολυμερή, αμέσως μεγαλύτερη τα διακλαδισμένα και έπειτα τα διασταυρωμένα ενώ τα δίκτυα πολυμερών έχουν ακόμα μεγαλύτερη αντοχή από τις συμβατικές κατηγορίες.
- iii. **Κρυσταλλικότητα:** Άλλος ένα παράγοντας που επηρεάζει την αντοχή σε εφελκυσμό μέσω της συνοχής είναι η ύπαρξη κρυσταλλικότητας. Είναι γνωστό πως στην κρυσταλλική φάση, οι αλυσίδες του πολυμερούς είναι διατεταγμένες σε προσανατολισμένες δομές σε αντίθεση με την άμορφη φάση και οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων είναι ισχυρότερες συμβάλλοντας στην αύξηση της συνοχής. [16]



Σχήμα 8:Τυπικό διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης πολυμερούς

[[http://en.wikipedia.org/wiki/Deformation_\(engineering\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Deformation_(engineering))]

2.5.2 Επιμήκυνση

Όταν δοκίμιο πολυμερούς υπόκειται σε καταπόνηση με κάποια τάση (π.χ. εφελκυσμό, στρέψη, κάμψη) το δείγμα υφίσταται παραμόρφωση, η οποία στην περίπτωση του εφελκυσμού ονομάζεται επιμήκυνση.

$$\frac{L}{L_0} \times 100 = \% \text{ elongation}$$

L :μήκος μετά τον εφελκυσμό

L_0 : αρχικό μήκος

Κατά τον εφελκυσμό δοκιμίου πολυμερούς μετράμε δύο είδη επιμήκυνσης. Η επιμήκυνση σε θραύση είναι η επιμήκυνση που μπορεί να δεχτεί το δοκίμιο μέχρι να επέλθει θραύση. Η ελαστική επιμήκυνση είναι η επιμήκυνση που μπορεί να δεχτεί ένα δείγμα προτού επέλθει μόνιμη παραμόρφωση (δηλ. η μέγιστη παραμόρφωση που μπορεί να δεχτεί και να επανέλθει στο αρχικό του μήκος όταν σταματήσει να του ασκείται τάση). Τα κεραμικά υλικά εμφανίζουν πολύ χαμηλή ελαστική επιμήκυνση (<1%) καθώς είναι πολύ ψαθυρά όπως και τα θερμοσκληρυνόμενα που είναι επίσης αρκετά άκαμπτα (<5%). Στην περίπτωση των μετάλλων η ελαστική παραμόρφωση κυμαίνεται σε μεγαλύτερο εύρος τιμών (1-50%) ενώ τα θερμοπλαστικά εμφανίζουν υψηλότερες τιμές λόγω μεγαλύτερης ελαστικότητας. Τα ιδιαίτερα ελαστικά ελαστομερή υλικά εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές από όλες τις παραπάνω κατηγορίες πολυμερών (500-1000%).

2.5.3 Μέτρο Young

Ο συντελεστής Young ορίζεται ως η αναλογία τάσης και παραμόρφωσης στην γραμμική ελαστική περιοχή της παραμόρφωσης ενός δείγματος πολυμερούς σε τάση και δίνει το μέτρο της ακαμψίας του δείγματος. Ο υπολογισμός του προσφέρει πληροφορίες για το πόσο καλά αντιστέκεται το υλικό στην παραμόρφωση.

$$E = \frac{\text{Tensile Strength } (\sigma)}{\text{Strain } (\epsilon)}$$

2.5.4 Ιξωδοελαστικότητα

Η παραμόρφωση που υφίστανται τα υλικά μπορεί να είναι ελαστική ή ιξώδης. Η ελαστική παραμόρφωση δημιουργείται την στιγμή της συνεχούς φόρτισης του δείγματος ενός πολυμερούς και παραμένει έως ότου σταματήσει η φόρτιση οπότε και το υλικό επανέρχεται στις αρχικές του διαστάσεις. Η ιξώδης παραμόρφωση από την άλλη δεν είναι άμεση και εξαρτάται από τον χρόνο. Κατά την διάρκεια της φόρτισης αυξάνεται και καθυστερεί την επαναφορά μετά την εφαρμογή τάσης ενώ μέρος της παραμόρφωσης είναι μη αντιστρεπτή. Χαμηλή θερμοκρασία και γρήγορος ρυθμός παραμόρφωσης ευνοεί την ελαστική συμπεριφορά ενώ η υψηλή θερμοκρασία και ο αργός ρυθμός φόρτισης ευνοεί την ιξώδη συμπεριφορά του υλικού. Στην πραγματικότητα η πλειοψηφία των υλικών παρουσιάζουν συνδυασμό των παραπάνω περιπτώσεων, εμφανίζοντας ιξωδοελαστικότητα. [17]

2.5.5 Ιξωδοελαστικός Συντελεστής Χαλάρωσης

Σε ορισμένη θερμοκρασία, όταν ένα υλικό παραμορφωθεί σε μια τιμή, η τάση που απαιτείται για να διατηρήσει αυτή τη παραμόρφωση μειώνεται με τον χρόνο καθώς οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων του χαλαρώνουν με τον χρόνο. Η μείωση της τάσης που απαιτείται ονομάζεται ιξωδοελαστικός συντελεστής χαλάρωσης και ακολουθεί την εκθετική:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}$$

σ : τάση την στιγμή t

σ_0 : μέγιστη τάση

τ : σταθερά χρόνου χαλάρωσης

2.4.4.2 Ιξωδοελαστικός Ερπυσμός

Ο ιξωδοελαστικός ερπυσμός είναι η αύξηση της παραμόρφωσης ενός δοκιμίου που υπόκειται σε σταθερή τάση με τον χρόνο. Ορίζεται ως εξής:

$$E_{creep}(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)}$$

, συναρτήσει του χρόνου και

$$J_{creep}(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$$

σ_0 : συνεχής εφαρμοζόμενη τάση

$\varepsilon(t)$: παραμόρφωση σε τάση

2.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΡΕΟΛΟΓΙΑ

2.6.1 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

Το DMA δηλαδή η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση είναι ένα εργαλείο που χρησιμοποιείται για την μέτρηση των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων πολυμερών μέσω της μέτρησης μίας εξαναγκασμένης ταλάντωσης στο υλικό. Συγκεκριμένα το όργανο εφαρμόζει στο πολυμερές μια ημιτονοειδή τάση και μετρά την απόκρισή του υπολογίζοντας την απόκριση του δοκιμίου σε σχέση με τον χρόνο. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνουμε πληροφορίες για τις θερμικές μεταβάσεις καθώς και τις ιδιότητες όγκου του εκάστοτε υλικού, παράγοντες που καθορίζουν την απόδοσή του. Το μέτρο ελαστικότητας δίνει τιμή για την δυσκαμψία του υλικού και εξαρτάται από την θερμοκρασία και την εφαρμοζόμενη τάση. Η μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει συγκεκριμένης μεταβλητής είναι αυτό που χρησιμοποιεί το DMA για τον υπολογισμό των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων που για τα περισσότερα πολυμερή αποτελεί τον συγκεκριμένο μεταξύ της ελαστικής και της ιξώδους συμπεριφοράς οι οποίες εκφράζονται με ως ελατήριο του Hooke και αποσβεστήρας αντίστοιχα. Το DMA εφαρμόζει ημιτονοειδή τάση προκαλώντας αντίστοιχη παραμόρφωση:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) - y = y_0 \cos \omega t$$

σ_0 : μέγιστη εφαρμοζόμενη τάση

ω : συχνότητα

t : χρόνος

Η παραμόρφωση εκφράζεται και αυτή με ημιτονοειδή συνάρτηση και η διαφορά φάσης που εμφανίζει σε σχέση με την τάση εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ ιξώδους και ελαστικής συμπεριφοράς του υλικού και παίρνει τιμές $0 < \delta < 90$ (καθώς για ιδανικά ελαστικά συστήματα τάση και παραμόρφωση βρίσκονται σε φάση εφόσον $\delta = 0$ και για ιξώδη συστήματα η τάση προηγείται κατά $\delta = 90$).

Σε ένα τυπικό διάγραμμα DMA εμφανίζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας οι μεταβολές των παρακάτω συντελεστών: [18]

- i. **Συντελεστής αποθήκευσης E' (Storage Modulus):** Αναφέρεται στην ελαστικότητα του υλικού και είναι ανάλογος της ενέργειας που αποθηκεύεται σε μια περίοδο φόρτισης.
- ii. **Συντελεστής απώλειας E'' (Loss Modulus):** Εκφράζει την ‘πλαστικότητα’ του υλικού, δηλαδή την ικανότητά του να παραμορφώνεται χωρίς να σπάει και είναι ανάλογος του έργου που απορροφά το υλικό σε μία περίοδο φόρτισης.
- iii. **Εφαπτομένη απωλειών (Loss Factor) $\tan \delta$:** Η ενέργεια που χάνεται λόγω εσωτερικής τριβής ενός ιξωδοελαστικού συστήματος

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

2.6.1.1 Τύποι πειραμάτων DMA

I. Σάρωση Θερμοκρασίας

Η συχνότητα και το πλάτος της ταλαντευόμενης δύναμης παραμένουν σταθερά και η θερμοκρασία μεταβάλλεται. Το πείραμα σάρωσης θερμοκρασίας μπορεί να γίνεται με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας και το υλικό να αφήνεται να ισορροπήσει πριν τις μετρήσεις ή με συνεχή θέρμανση και μικρότερες αυξήσεις ανά λεπτό π.χ. 1-2 °C.

II. Χρονική Σάρωση

Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή και η μέτρηση των ιδιοτήτων γίνεται συναρτήσει του χρόνου. Χρησιμοποιείται συνήθως για να μελετηθεί ο πολυμερισμός (curing) των θερμοσκληρυνόμενων υλικών στα οποία λαμβάνουν χώρα χημικές μεταβολές κατά την θέρμανση. Τα αποτελέσματα εξάγονται γραφικά ως μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει του χρόνου.

III. Σάρωση Συχνότητας

Πραγματοποιούνται δοκιμές σε εύρος συχνοτήτων και σταθερή θερμοκρασία ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση της αλλαγής συχνότητας στις μεταβολές του υλικού λόγω της θερμοκρασίας. Γίνονται συνήθως σε υγρά και τήγματα πολυμερών και ως αποτελέσματα εξάγονται το ιζώδες και το μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει συχνότητας. [19]

2.6.1.2 Τύποι Τάσης-Παραμόρφωσης σε πείραμα DMA

I. Αξονική Τάση-Παραμόρφωση

Γραμμική δύναμη εφαρμόζεται στο δείγμα και πραγματοποιούνται δοκιμές κάμψης, θλίψης και εφελκυσμό. Μέσω της γραμμικής ταλάντωσης που εφαρμόζεται εξάγονται οι συντελεστές αποθήκευσης και απώλειας E' και E'' καθώς και ο $\tan\delta$. Χρησιμοποιείται σε στερεά και ημι-στερεά πολυμερή ενώ δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε υγρά με ιξώδες χαμηλότερο από 500pas

II. Στρεπτική Τάση-Παραμόρφωση

Τα πειράματα αυτά γίνονται σε αναλυτές στρέψης όπου εφαρμόζεται στρεπτική δύναμη ή σε ρεόμετρο με παράλληλη πλάκα ή στρεπτική λειτουργία σε διατμητική παραμόρφωση οπότε λαμβάνονται συντελεστές μορφής G' , G'' και $\tan\delta$. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συνήθως σε υγρά και τήγματα πολυμερών ενώ δεν μπορεί να χειριστεί υλικά με πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας.

2.6.1.3 Προσδιορισμός της T_g με DMA

Το διάγραμμα που εξάγεται από το DMA, παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τις μεταβάσεις που συμβαίνουν στο υλικό και παρουσιάζονται μέσω μικρών μειώσεων που συνδέονται με τις αλλαγές στο μέτρο ελαστικότητας. Η υαλώδης μετάβαση συγκεκριμένα συνεπάγεται ραγδαίες αλλαγές στις φυσικές ιδιότητες και δραματική πτώση του συντελεστή αποθήκευσης μετά την T_g . Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας το υλικό χάνει τη

δομική του ακεραιότητα και εισέρχεται σε “rubbery state” πριν τελικά λιώσει. Αξίζει ακόμη να σημειωθεί πως το DMA παρέχει πληροφορίες τόσο για μεγάλες όσο και για μικρές μεταβάσεις του πολυμερούς που μελετάται ενώ είναι ακόμα πιο ευαίσθητο σε μεταβάσεις μετά την T_g . Πρόκειται μάλιστα για μια τεχνική που προσδιορίζει την βασική δομή του πολυμερούς και παράλληλα παρουσιάζει το μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας ενώ με τον τρόπο λειτουργίας του προσομοιάζει κανονικές συνθήκες λειτουργίας ώστε προβλέπει με καλή ακρίβεια την απόδοση των πολυμερών. Στα μειονεκτήματά του μπορεί να καταταγεί η μεγάλη εξάρτηση των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις του μήκους του δείγματος γεγονός που συνεπάγεται την επιρροή του ανθρώπινου παράγοντα. Ακόμη, μέρος των μηχανικών τάσεων κατά την καταπόνηση μετατρέπεται σε θερμότητα αυξάνοντας την θερμοκρασία του δείγματος και εισάγοντας αβεβαιότητα.

Υπάρχουν τρεις τρόποι ανίχνευσης της θερμοκρασίας Υαλώδους Μετάβασης με την χρήση DMA:

I. Έναρξη του συντελεστή αποθήκευσης E' ή G'

Η T_g που προσδιορίζεται από την έναρξη του συντελεστή αποθήκευσης είναι η μικρότερη T_g που μπορεί να υπολογιστεί από DMA και ρεολογικές μεθόδους. Αποτελεί καλό δείκτη για το πότε η μηχανική αντοχή του υλικού αρχίζει να φθίνει σε ανεβασμένες θερμοκρασίες καθώς και για τον προσδιορισμό τους εύρους χρήσης του υλικού σε φορτία. Ο υπολογισμός στην περίπτωση αυτή γίνεται μέσω εφαπτομένων της γραφικής παράστασης. Συγκεκριμένα το T_g ορίζεται ως το σημείο τομής της εφαπτομένης του υαλώδους πλατώματος στην γραφική παράσταση του συντελεστή αποθήκευσης και της εφαπτομένης της απότομης πτώσης στην γραφική παράσταση του συντελεστή

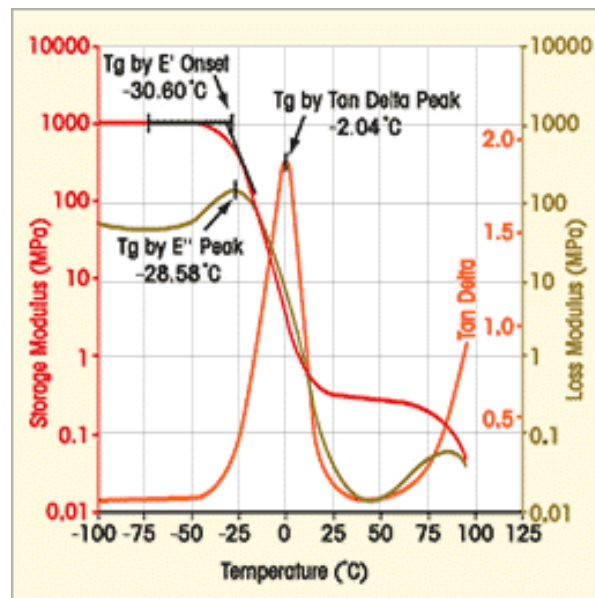
αποθήκευσης μετά της υαλώδη μετάβαση. Είναι σημαντικό να λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση του συντελεστή αποθήκευσης στην συχνότητα ταλάντωσης κατά τον υπολογισμό της T_g για τον προσδιορισμό του εύρους θερμοκρασιών χρήσης ενός πολυμερούς με την συγκεκριμένη τεχνική. Συγκεκριμένα ο συντελεστής αποθήκευσης σημειώνει πτώση σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες με γρηγορότερες παραμορφώσεις και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μειώνεται με αργότερες παραμορφώσεις.

II. Λήψη της μέγιστης τιμής του συντελεστή απώλειας E'' ή G''

Το σήμα του συντελεστή απώλειας παρουσιάζει στο διάγραμμα μια ευδιάκριτη κορυφή στην περιοχή της Υαλώδους Μετάβασης και η T_g ορίζεται απλώς ως η θερμοκρασία της κορυφής. Όταν οι συγκεκριμένες κορυφές είναι απότομες και ομαλές υπάρχει μεγαλύτερη ακρίβεια στον προσδιορισμό της T_g από τέτοια μέθοδο ενώ η πλάτυνση των κορυφών δεν είναι επιθυμητή καθώς δημιουργεί ασάφεια, ενώ μπορεί να αντιμετωπιστεί με κατάλληλες διεργασίες. Η κορυφή του συντελεστή απώλειας εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από την T_g που υπολογίζεται μέσω του συντελεστή αποθήκευσης και σε χαμηλότερες από αυτή της κορυφής του $\tan\delta$. Η κορυφή του μέτρου απώλειας έχει φυσική σημασία για την μοριακή κίνηση του πολυμερούς. Καθώς προσεγγίζεται η κορυφή, μεγάλα τμήματα του πολυμερούς κινούνται συνεργατικά με αποτέλεσμα την αύξηση της διαχεόμενης ενέργειας. Ανταγωνιστικά στην αυξημένη ιξώδη συμπεριφορά δρα το γεγονός πως σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες το υλικό παραμορφώνεται ευκολότερα. Ο συγκερασμός των δύο αυτών επιδράσεων έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφής.

III. Λήψη της μέγιστης τιμής του $\tan \delta$

Όπως με τον υπολογισμό μέσω συντελεστή απώλειας και εδώ η T_g ορίζεται ως η θερμοκρασία της ευδιάκριτης κορυφής στο διάγραμμα της $\tan \delta$ στην περιοχή της Υαλώδους μετάβασης. Η T_g που ορίζεται με αυτό τον τρόπο έχει μεγαλύτερη τιμή από αυτές των δύο προηγούμενων μεθόδων που αναφέρθηκαν. Αξίζει να σημειωθεί πως η κορυφή του $\tan \delta$ είναι το σημείο μετάβασης που το υλικό δρα με τον πιο ιξώδη τρόπο στην παραμόρφωση.[20]



Σχήμα 9: Προσδιορισμός της T_g με DMA

[<https://engineering.stackexchange.com/questions/1925/about-glass-transition-temperature-in-a-dma-scan-of-an-unknown-material>]

2.7 ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ

Το 1909 ο Prileschajew ανακάλυψε το εποξείδιο, έναν κυκλικό αιθέρα που σχηματίζει έναν εποξειδικό δακτύλιο, ο οποίος αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα, συνδεδεμένα με ένα κοινό άτομο οξυγόνου. Ως εποξειδικές ρητίνες ορίζονται προπολυμερικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους που περιέχουν πάνω από μία ομάδα εποξειδίου, όπως τα διεποξείδια, που περιέχουν δύο εποξείδια στο μόριό τους (π.χ. διγλυσιδυλαιθέρας δισφαινόλης-A) ή περισσότερες ομάδες εποξειδίου (πολυεποξείδια) και όταν πολυμερίζονται με ομοπολυμερισμό ή αντιδρώντας με σκληρυντές (αλιφατικές ή αρωματικές αμίνες, φαινόλες, πολυαμίδια κ.α.) δημιουργούν θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή με δικτυωτή δομή στις τρεις διαστάσεις. Ο τύπος της εποξειδικής ρητίνης, ο τύπος τους παράγοντα σκλήρυνσης και η διαδικασία σκλήρυνσης που ακολουθείται καθορίζουν τελικά τις ιδιότητες του πολυμερούς. Οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες που διαθέτουν, σε συνδυασμό με την χημική και θερμική ανθεκτικότητα και την δυνατότητα επεξεργασίας τους, καθιστά τις εποξειδικές ρητίνες ιδανικές σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών ως μήτρα σε σύνθετα υλικά υψηλών επιδόσεων με χρήσεις στην αεροναυπηγική και την αεροδιαστημική, ως συγκολλητικά υλικά, επιστρώσεις και εφαρμογές βιοϊατρικής.

Μεταξύ των ευρέως χρησιμοποιούμενων εποξειδικών ρητινών κάποιες από τις πιο δημοφιλείς είναι οι ακόλουθες.

- a) **Οι ρητίνες δισφαινόλης-A**, με σημαντικότερη την DGEBA η οποία δημιουργείται όταν η πρώτη αντιδρά με επιχλωροϋδρίνη παρουσία βασικού καταλύτη. Στην προσπάθεια να βελτιώσουν την αντοχή σε θραύση οι B Qi. et Al δημιούργησαν μια DGEBA με την προσθήκη nanoclay. Τα τελικά δείγματα έδειξαν αυξημένο συντελεστή ελαστικότητας αλλά μειωμένη αντοχή σε θραύση λόγω συσσωματωμάτων οπότε κρίθηκε αναγκαία η αναζήτηση άλλων μεθόδων επεξεργασίας.
- b) **Οι κυκλοαλιφατικές εποξειδικές ρητίνες (CAE)** που συντίθενται από 3'-κυκλοεξενυλομεθυλο-3-κυκλοεξενοκαρβοξυλικό οξύ με υπεροξικό οξύ. Διαθέτουν αλειφατικό μακρομόριο με κορεσμένη μοριακή δομή που προσδίδει εξαιρετική σταθερότητα σε UV ακτινοβολίες, θερμική και ηλεκτρική σταθερότητα και τις καθιστά ιδανικές για εφαρμογές που απαιτούν αντοχή στις καιρικές συνθήκες.
- c) **Οι τριλειτουργικές εποξειδικές ρητίνες** συντίθενται από τριμεθυλοπροπάνιο και επιχλωροϋδρίνη και είναι χαμηλού ιξώδους μη-κρυσταλλικά πλαστικά υλικά ενώ η σκλήρυνση γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- d) **Οι τετραλειτουργικές εποξειδικές ρητίνες.** Μία τέτοια παράγεται από 1,3 διαμινοβενζόλιο με την προσθήκη επιχλωροϋδρίνης και χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα διασύνδεσης, υψηλό μέτρο ελαστικότητας καθώς και αντοχή στην ακτινοβολία, θερμική και χημική αντοχή.
- e) **Ρητίνες Novolac.** Πρόκειται για διγλυκυλαιθέρα και έχει συντεθεί με την αντίδραση φαινολικής ρητίνης Novolac και επιχλωροϋδρίνης. Οι ιδιότητές της περιλαμβάνουν υψηλή πυκνότητα διασύνδεσης λόγω των πολλών ομάδων εποξειδίου, καλή θερμική και χημική αντίσταση. [21]

Ένα σημαντικό ζήτημα που παρουσιάζεται είναι η ψαθυρότητα που εμφανίζουν οι εποξειδικές ρητίνες η οποία οφείλεται στην ύπαρξη πολλών σταυροδεσμών και οδηγεί σε μικρή αντοχή σε κρούση και άλλες μειωμένες ιδότητες. Σε πολλές εφαρμογές, τα εποξειδικά υλικά υποβάλλονται σε μεγάλες δυνάμεις καταπόνησης, υψηλή πίεση, υψηλή θερμοκρασία, τριβή, κραδασμούς κ.λπ., οι οποίες προκαλούν μηχανικές βλάβες όπως ερπυσμό ρωγμές, θραύσεις κ.α., που μειώνουν τη διάρκεια ζωής και αυξάνουν τον κίνδυνο στην χρήση της κατασκευής με την πάροδο του κύκλου ζωής της. Ακόμη, η παρακολούθηση των μικρορωγμών και η επισκευή τους αποτελεί τρομερή πρόκληση λόγω της αδιάλυτης και άτηκτης φύσης των εποξειδικών ρητινών. Τα μη αναστρέψιμα ομοιοπολικά δίκτυα εμποδίζουν τις εποξειδικές ρητίνες από το να επανεπεξεργαστούν, να ανακυκλωθούν και να αναδιαμορφωθούν. Ως εκ τούτου, οι περισσότερες από τις φθαρμένες, κατεστραμμένες εποξειδικές ρητίνες απορρίπτονται για αποτέφρωση ή υγειονομική ταφή, γεγονός που έχει επιφέρει σοβαρές περιβαλλοντικές μολύνσεις και σπατάλη πόρων. Η επιστημονική κοινότητα στην αναζήτηση για υλικά που συνοψίζουν τις εξαιρετικές ιδιότητες θερμοσκληρυνόμενων, αντιμετωπίζοντας παράλληλα τα παραπάνω μειονεκτήματα στρέφεται στην μελέτη τεχνικών βελτίωσης υλικών όπως οι εποξειδικές ρητίνες με μία από τις πιο υποσχόμενες να είναι η ένταξη δυναμικών ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και η ανάπτυξη vitrimers.[22] , [23]

Η επιτακτική ανάγκη για πιο ανθεκτικά και έξυπνα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες και υψηλές επιδόσεις σε σχέση με αυτές των συμβατικών εποξειδικών ρητινών έχει δημιουργήσει ένα αναδυόμενο πεδίο έρευνας που ασχολείται με την δημιουργία πολυλειτουργικών ρητινών. Για την αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων των συμβατικών ρητινών όπως η ψαθυρότητα, ο

αργός ρυθμός πολυμερισμού και η μη ανακυκλωσιμότητα, υιοθετούνται τεχνικές που υπόσχονται να καταστήσουν τις συμβατικές ρητίνες πολυλειτουργικές μέσω χημικής τροποποίησης ή χειρισμών στην παρασκευή των θερμοσκληρυνόμενων ώστε να αποκτήσουν επιθυμητές ιδιότητες. Μία τέτοια τεχνική περιλαμβάνει την ενεργοποίηση αντιδράσεων μεταξύ ομάδων του πολυμερούς με σκοπό την βελτίωση της ανθεκτικότητας και της ευκαμψίας. Μία άλλη είναι η ταχείες αντιδράσεις ανταλλαγής δεσμών που επιτρέπει την αναδιαμόρφωση του υλικού, την επισκευή ρωγμών και σε κάποιες περιπτώσεις την ανάκτηση πολύτιμων αρχικών υλικών από αυτό. Άλλες προσεγγίσεις στρέφονται στην αναζήτηση διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που απαιτούν μικρότερες ενέργειες ενεργοποίησης για τον πολυμερισμό.

3.0 ΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΚΑΙ ΔΙΚΤΥΑ (CAN)

Τις τελευταίες δεκαετίες, η επιστημονική έρευνα στον τομέα των πολυμερών, στρέφεται στην δημιουργία υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτές των κοινών πολυμερών. Υλικά που συνδυάζουν ιδιότητες θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων «γεφυρώνοντας» το χάσμα μεταξύ των δύο αυτών κατηγοριών. Ιδιαίτερες προοπτικές σε αυτήν την κατεύθυνση φαίνεται να υπόσχεται η μελέτη των δυναμικών ομοιοπολικών δεσμών. Πρόκειται για δεσμούς που έχουν την ικανότητα να σπάνε και να αναδιατάσσονται και με την ενσωμάτωσή τους μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών χαρίζουν σε αυτά νέες ιδιότητες. Συγκεκριμένα, ενώ τα συμβατικά πολυμερή είναι χημικά αδρανή και η πιθανή αντιδραστικότητα θεωρείται μειονέκτημα και τείνει να ελέγχεται μέσω σταθεροποιητών, στην περίπτωση των νέων αυτών υλικών η εισαγωγή μιας επιθυμητής χημικής αντιδραστικότητας μέσω ανταλλάξιμων, αντιστρέψιμων ή προσαρμόσιμων δεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων επηρεάζει την δυναμική του πολυμερούς, προάγοντας επιθυμητές διεργασίες. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται δυναμικά συστήματα με ιδιότητες αυτοϊασης, μνήμης σχήματος, επιδιόρθωσης, αναδιαμόρφωσης κ.α..

Συγκεκριμένα, ένα υψηλά διασταυρωμένο δίκτυο μακρομορίων στο οποίο ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ ή και εντός των πολυμερικών αλυσίδων ανταλλάσσονται δυναμικά μέσω χημικών αντιδράσεων ορίζεται με έμφαση στις εφαρμογές πολυμερών ως Ομοιοπολικά Προσαρμόσιμο Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Εφαρμοσμένης Μηχανικής

Δίκτυο ή Covalent Adaptable Network (CAN). Πρόκειται για υλικά που παρά την διασταυρωμένη αρχιτεκτονική τους, προσαρμόζουν μακρομοριακά την δομή τους σε εξωτερικά ερεθίσματα όπως καταλύτης, θερμότητα, φως ή pH. Η απόκριση που θα έχουν σε αυτά εξαρτάται τόσο από τα δομικά χαρακτηριστικά της πολυμερικής μήτρας όσο και από την φύση και τον ρυθμό ανταλλαγής των δεσμών, επηρεάζοντας τις τελικές ιδιότητες του υλικού. Μια τέτοια διαδικασία χαρακτηρίζεται Αναδιάταξη Μοριακού Δικτύου ή Molecular Network Rearrangement(MNR) και περιγράφει τον τρόπο μετάβασης του δικτύου από μία κατάσταση A σε μία κατάσταση B καθορίζοντας της κινητική, τις μηχανικές και ρεολογικές ιδιότητες ενός πολυμερούς. Μια τέτοια αναδιάταξη μπορεί να προχωρήσει μέσω οποιασδήποτε από πολλές μηχανικές οδούς και η φύση της κινητικά κυρίαρχης οδού σε κάθε περίπτωση είναι καθοριστική κατά την εξέταση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών.[24]

Από μηχανικής σκοπιάς και θεωρώντας τμήματα του δικτύου ως μεμονωμένα μόρια τα οποία υφίστανται στοιχειώδεις αντιδράσεις αναδιάταξης, αγνοώντας ειδικά πολυμερικά φαινόμενα, τα MNR διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες.

3.1 ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΕΝΕΣ (CONCERTED) MNR - Η ΕΝΟΣ ΒΗΜΑΤΟΣ

Πρόκειται για την ιδανική περίπτωση όπου η μετάβαση από την κατάσταση Α στην κατάσταση Β γίνεται με ταυτόχρονη διάσπαση του παλιού δεσμού και δημιουργία νέου χωρίς αντιδραστικό ενδιάμεσο προϊόν [25]. Δεν παρατηρείται ενδιάμεση αλλά μια διατεταγμένη μεταβατική κατάσταση με προσωρινό πιο δικτυωμένο στάδιο, η οποία δεν διαθέτει θερμοδυναμική σταθερότητα. Τα δίκτυα αυτά εμφανίζουν πάντα την ίδια πυκνότητα σταυροδεσμών καθώς ο αριθμός των δεσμών θα είναι ίδιος σε κάθε πιθανή τοπολογία.

3.2 ΒΗΜΑΤΙΚΕΣ (STEPWISE) MNR - Η ΠΟΛΛΩΝ ΒΗΜΑΤΩΝ

Τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα βηματικών αντιδράσεων MNR περιλαμβάνουν δύο διαδοχικά βήματα αντίδρασης. Ένα βήμα διάσπασης δεσμού και ένα βήμα σύνθεσης δεσμού ενώ η σειρά των δύο βημάτων έχει ιδιαίτερη σημασία. Με βάση την σειρά των δύο διαδοχικών βημάτων οι βηματικές MNR διακρίνονται σε προσεταιριστικές και αποσυνδετικές ή διαχωριστικές.

3.2.1 Προσεταιριστικές (Associative) MNR

Η πορεία αναδιάταξης περιλαμβάνει την δημιουργία ενός καινούργιου δεσμού μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων και εν συνεχεία ένα βήμα εξάλειψης με την διάσπαση κάποιου άλλου.

Παρουσιάζεται λοιπόν μία ενδιάμεση κατάσταση υψηλότερης ενέργειας με αύξηση της πυκνότητας των σταυροδεσμών. Στην πράξη η αύξηση αυτή είναι μικρή και έχει αμελητέο αντίκτυπο αφού ο παλιός δεσμός διασπάται πολύ σύντομα μετά την δημιουργία νέου. Ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από παραμέτρους σχετικούς με την τοπολογία όπως το πόσο κοντά βρίσκονται οι δεσμοί που ανταλλάσσονται

3.2.2 Διαχωριστικές(Dissociative) MNR

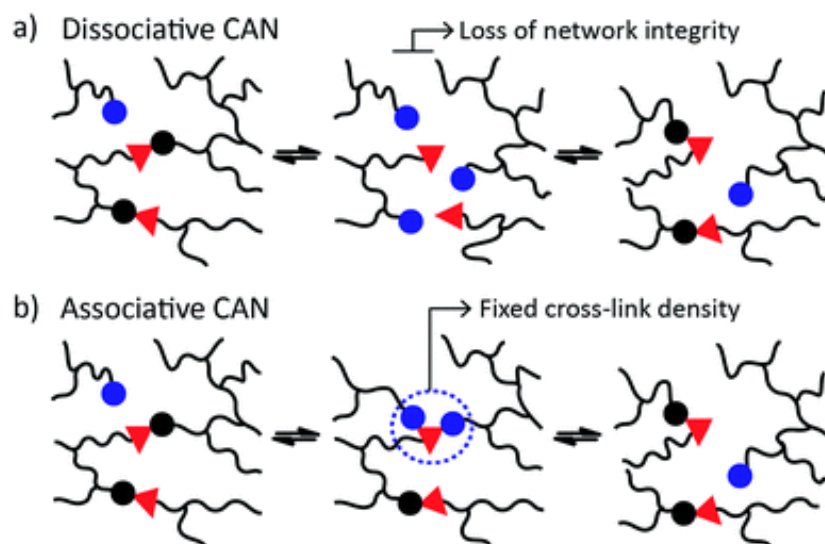
Η πορεία αναδιάταξης είναι η αντίστροφη της προσεταιριστικής αφού η διάσπαση δεσμών προηγείται της δημιουργίας νέων, με αποτέλεσμα την προσωρινή μείωση της πυκνότητας σταυροδεσμών που οδηγεί σε πτώση του ιξώδους και αναδιάταξη της τοπολογίας. Η απώλεια της δομικής ακεραιότητας είναι προσωρινή και η αντίδραση είναι αντιστρεπτή καθώς τα τμήματα των αλυσίδων που κατακερματίζονται με το σπάσιμο των δεσμών είναι σε θέση να επανασυνδεθούν χωρίς μόνιμη υποβάθμιση των ιδιοτήτων της μήτρας (με τρόπο που προσομοιάζει τα θερμοπλαστικά).

3.2.3 Τα Ομοιοπολικά Προσαρμόσιμα Δίκτυα και οι προοπτικές τους

Γίνονται εύκολα αντιληπτές οι προοπτικές που προσφέρει η ανάπτυξη υλικών που βασίζονται στην λειτουργία των CANs καθώς ελλείψει των εξωτερικών ερεθισμάτων διαθέτουν τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες των θερμοσκληρυνόμενων, γεγονός που τα καθιστά

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Εφαρμοσμένης Μηχανικής 44

κατάλληλα για εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων ενώ σε αντίθεση με τα συμβατικά θερμοσκληρυνόμενα υλικά, διαθέτουν χάρη στην δυναμική φύση των σταυροδεσμών τους την ιδιότητα της ανακυκλωσιμότητας και άλλες όπως η αυτοθεραπεία, η μνήμη σχήματος και η πλαστικότητα. Τις τελευταίες δεκαετίες η σημαντική πρόοδος της επιστημονικής κοινότητας στον τομέα των CAN έχει οδηγήσει σε πληθώρα ερευνών και δημοσιεύσεων με θέμα την ανάπτυξη σταυροδεσμών και πολυμερών ενώ εξαιρετική καινοτομία αποτελεί η εισαγωγή μίας ξεχωριστής κατηγορίας CAN, των vitrimers που αναφέρονται για πρώτη φορά από τον Leibler και την ομάδα του το 2011. [26]



Σχήμα 10: Ομοιοπολικά Προσαρμόσιμα Δίκτυα

[W. Denissen, Johan M. Winne, F. D. Du Prez (2015),

Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity]

4.0 VITRIMERS

4.1 Ο ΔΡΟΜΟΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ VITRIMERS

Ένα από τα σημαντικότερα επιτεύγματα στην πορεία της έρευνας των CAN αποτελεί η δημιουργία μίας ειδικής κατηγορίας CAN από τον Ludwik Leibler και την ομάδα του, τα ονομαζόμενα Vitrimers. Πρόκειται για CAN, τα οποία λόγω της φύσης των MNR που διεξάγονται σε αυτά, παρουσιάζουν εκτεταμένη ελαστική φάση κατά την θέρμανση με σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας που εμφανίζει εξάρτηση τύπου Arrhenius. Στην ιδιότητά τους αυτή, που προσομοιάζει εκείνη του Υαλώδους Πυριτίου (vitreous silicon) οφείλουν και το ονομά τους. Η πορεία όμως προς την ανακάλυψη αυτής της κατηγορίας CAN με τις αξιοσημείωτες ιδιότητες που θα παρουσιαστούν αναλυτικά στην συνέχεια της παρούσας εργασίας ξεκινάει λίγα χρόνια πριν και αποτελείται από καθοριστικές καινοτομίες που έθεσαν τα θεμέλια για την δημιουργία του πρώτου Vitrimer του Leibler το 2011.[27]

Οι Otto Diels και Kurt Alder ανακάλυψαν το 1928 μία αντίδραση που άνοιξε τον δρόμο για την ανάπτυξη υλικών με ικανότητα αυτοϊασης . Πρόκειται για μια αντίδραση κυκλοπροσθήκης ενώσεων με συζευγμένο σύστημα διπλών δεσμών (συνιστώσα διενίου) με ενώσεις που έχουν διπλό ή τριπλό δεσμό (διενόφιλη συνιστώσα), η οποία οδήγησε στην δημιουργία εξαμελούς δακτυλίου [28]. Η αντίδραση ονομάστηκε Diels Alder προς τιμήν των δύο χημικών και βραβεύτηκε με Nobel χημείας το 1950, ενώ έμελλε να συμβάλλει στην πρόοδο των μετέπειτα ετών για την ανάπτυξη των CAN. Ένα καλά διερευνημένο χημικό σύστημα για Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Εφαρμοσμένης Μηχανικής 47

σύνθεση διαχωριστικών ή αποσυνδεδετικών CAN (dissociative CAN) είναι η αντίδραση Diels Alder μεταξύ φουρανίων και μαλεϊμίδων. Με θέρμανση, η εξώθερμη αυτή αντίδραση γίνεται αντιστρεπτή και μετατοπίζεται στην ενδόθερμη πλευρά με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός διάσπασης/αναμόρφωσης δεσμών. Οι γρήγορες αναδιατάξεις στην τοπολογία που προκαλεί η μείωση συνδετικότητας λόγω της προσωρινής απώλειας ομοιοπολικών δεσμών κατά την θέρμανση οδηγεί σε πτώση του ιξώδους και αυξημένη ροή, προσομοιάζοντας θερμοπλαστικά υλικά. Σε ψύξη, οι σταυροδεσμοί σχηματίζονται συνήθως στην ίδια έκταση με το αρχικό υλικό επαναφέροντας τις επιθυμητές ιδιότητες θερμοσκληρυνόμενου (π.χ. ακαμψία, αδιαλυτότητα), ιδιότητα που καθιστά δυνατή την επανεπεξεργασία.

Τα πρώτα προσεταιριστικά CAN, αναπύχθηκαν από τους Bowman και Cook το 2005 και βασίστηκαν σε φωτοεπαγόμενες αντιδράσεις μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και κατακερματισμό ελεύθερων ριζών (π.χ. τμήματα σουλφιδίων αλλυλίου). Αργότερα, παρόμοιοι μηχανισμοί ανταλλαγής με παραγωγή ριζών, χρησιμοποιήθηκαν για την περαιτέρω ανάπτυξη προσεταιριστικών CAN που παρουσίασαν ενδιαφέρουσα συμπεριφορά σε χαλάρωση τάσεων και πλαστικότητα. Η φύση του μηχανισμού που χρησιμοποιήθηκε στα πρώτα αυτά προσεταιριστικά CAN, με χρήση αλυσιδωτών αντιδράσεων ριζών εμφανίζει τους περιορισμούς της μειωμένης προσαρμοστικότητας και διάρκειας ζωής καθώς οι ρίζες προκαλούν αντιδράσεις τερματισμού. Παρόλα αυτά αποτέλεσε την αφετηρία για την περαιτέρω ανάπτυξη των προσεταιριστικών CAN και την δημιουργία δυναμικών αλλά και μόνιμων δικτύων.[29]

Η μεγαλύτερη καινοτομία σε αυτή την κατεύθυνση δεν είναι άλλη από αυτήν που πέτυχε το 2011 ο Leibler και η ομάδα του όταν σκόπιμα εισήγαγε μία προσεταιριστική αντίδραση ανταλλαγής δεσμών σε ένα πολυμερικό δίκτυο προκειμένου να δημιουργήσει ένα υλικό που θα

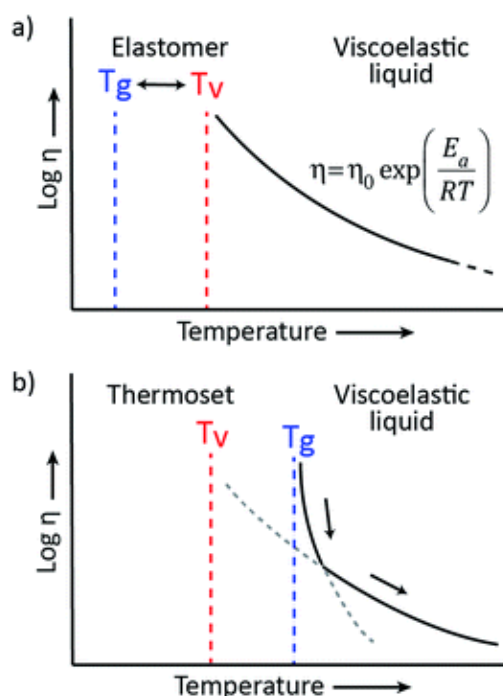
ρέει σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά θα είναι αδιάλυτο λόγω της μόνιμης φύσης του πολυμερικού δικτύου. Συγκεκριμένα, ο Leibler και η ομάδα του σχεδίασαν μία πολυεστερική ρητίνη με βάση την εποξειδική ρητίνη με ελεύθερα υδροξύλια τοποθετημένα με συνοχή δίπλα σε εστερικούς δεσμούς συνθέτοντας την ραχοκοκαλιά του πολυμερούς. Η αντίδραση έγινε παρουσία καταλύτη οξέος η βάσης Lewis που επιτάχυνε την δυναμική εναλλαγή εστερικών δεσμών μεταξύ των υδροξυλίων μέσω αντίδρασης προσθήκης-εξάλειψης εντός τους δικτύου του πολυμερούς. Έτσι δημιουργήθηκε ένα υλικό που είναι αδιάλυτο σε καλούς διαλύτες ακόμα και με θέρμανση ενώ εμφανίζει παράλληλα πλήρη χαλάρωση τάσεων σε υψηλές θερμοκρασίες με την μεσολάβηση δυναμικών ανταλλαγών. Ακόμη λόγω απουσίας παράπλευρων αντιδράσεων το υλικό δεν μπορεί να περάσει από στερεή σε μορφή gel καθώς η πυκνότητα των σταυροδεσμών δεν μειώνεται με την θέρμανση. Η εξάρτηση του ιξώδους από την θερμοκρασία που συμβαδίζει με τον βαθμό της αντίδρασης δείχνει την σύνδεση μεταξύ της δυναμικής της ιξωδοελαστικής ροής και της χημικής δυναμικής του εν λόγω υλικού που δεν είναι άλλο από το πρώτο vitrimer.

4.2 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ

Τα vitrimers όπως και τα συνήθη πολυμερή, εμφανίζουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι διακριτές αυτές περιοχές οριοθετούνται από 2 διαφορετικές θερμοκρασίες μετάβασης. Την Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης T_g και την Θερμοκρασία Μετάπτωσης σε «παγωγμένη» Τοπολογία T_v . Η θερμοκρασία T_g σηματοδοτεί την έναρξη συντονισμένης κίνησης αλυσίδων μεγάλης εμβέλειας μεταξύ επαναλαμβανόμενων μονάδων με αποτέλεσμα την μετάβαση του πολυμερούς από άκαμπτη κατάσταση σε κατάσταση που μπορεί να μορφοποιηθεί. Η θερμοκρασία μετάπτωσης σε «παγωγμένη» τοπολογία T_v , είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία η δυναμική μοριακή αναδιάταξη μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής σταυροδεσμών αυξάνεται με αποτέλεσμα την μετατροπή του πολυμερούς από ιξωδοελαστικό στερεό σε ιξωδοελαστικό υγρό. Πάνω από την θερμοκρασία αυτή η χρονική κλίμακα της ανταλλαγής δεσμών γίνεται μικρότερη από αυτή της παραμόρφωσης του υλικού και επομένως το δίκτυο μπορεί να αναδιατάσσει την τοπολογία του με αποτέλεσμα να ρέει. Λόγω της άμεσης συνάφειας που εμφανίζει η θερμοκρασία αυτή με τον ρυθμό ανταλλαγής δεσμών στο υλικό γίνεται σαφές πως εξαρτάται άμεσα από παράγοντες όπως η πυκνότητα των σταυροδεσμών, η εγγενής κινητικότητα και ακαμψία των μονομερών και η ευνοϊκή χημική συγγένεια μεταξύ τμημάτων της αλυσίδας και γενικότερα η κινητικότητα της αντίδρασης ανταλλαγής. Αξίζει να αναφερθεί πως κάτω από την θερμοκρασία αυτή τα vitrimers συμπεριφέρονται σαν θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή ενώ πάνω από αυτήν είναι εύπλαστα, επαναδιαμορφώσιμα και επανεπεξεργάσιμα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η σχέση μεταξύ των δύο αυτών θερμοκρασιών και διακρίνονται οι δύο παρακάτω περιπτώσεις: [30]

- i. $T_g < T_v$: Στην πιο συνήθη αυτή περίπτωση, το υλικό με την αύξηση της θερμοκρασίας μεταβαίνει από άκαμπτη υαλώδη κατάσταση σε μαλακή ελαστική κατάσταση (στην T_g) με δραματικές αλλαγές στις θερμομηχανικές τους ιδιότητες. Πρόκειται ωστόσο για μια τόσο αργή αντίδραση ανταλλαγής ώστε η δομή του παραμένει στην ουσία σταθερή. Στην συνέχεια, με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οι αντιδράσεις ανταλλαγής επιταχύνονται και όταν το ιξώδες φτάσει τα 1012Pas (όπως ορίστηκε για πρώτη φορά από τον Leibler) αρχίζει η αναδιάταξη της τοπολογίας ώστε το υλικό μετατρέπεται από ιξωδοελαστικό στερεό σε ιξωδοελαστικό υγρό. Σε αυτή την φάση η ροή ελέγχεται από την κινητική της ανταλλαγής των σταυροδεσμών και όταν η χρονική κλίμακα της ανταλλαγής δεσμών γίνεται μικρότερη από αυτή της παραμόρφωσης, το ιξώδες φθίνει εκθετικά σύμφωνα με την εξίσωση του Arrhenius. Αυτή είναι η συμπεριφορά του υλικού που ορίζει η Θερμοκρασία μετάπτωσης σε «παγωμένη» Τοπολογίας T_v . [31]
- ii. $T_v < T_g$: Εάν το vitrimer έχει μικρότερη T_v από T_g πρόκειται για σύστημα επιδεκτικό στην αναδιάταξη με αξιοσημείωτα χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης και αναφέρεται συνήθως σε ενσωμάτωση μίας εγγενώς γρήγορης αντίδρασης ανταλλαγής σε άκαμπτη πολυμερική μήτρα. Στην περίπτωση αυτή το δίκτυο δεν παγώνει από την κινητική της αντίδρασης καθώς η έλλειψη τμηματικών κινήσεων που συνδέεται με την υαλώδη μετάβαση αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για ιξωδοελαστική ρευστότητα. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασιακές τιμές χαμηλότερες της T_g δεν υπάρχει τμηματική κίνηση άρα δεν συμβαίνουν αντιδράσεις ανταλλαγής και το δίκτυο είναι σταθερό. Είναι φανερό πως στην περίπτωση αυτή η T_v δεν έχει φυσικό νόημα παρά είναι απλά μια θεωρητική τιμή

που προκύπτει από τις εξισώσεις Arrhenius και Maxwell καθώς η κινητική της μοριακής αναδιάταξης παρεμποδίζεται έντονα από την έλλειψη ελεύθερου όγκου και την παγωμένη τμηματική κίνηση. Όταν η θερμοκρασία σε ένα τέτοιο δίκτυο φτάσει την T_g έχουμε εκκίνηση τμηματικών κινήσεων μαζί με αντιδράσεις ανταλλαγής. Στην αρχή της θέρμανσης η κινητική του αναδιατασσόμενου δικτύου ελέγχεται από την διάχυση τμηματικών κινήσεων και εμφανίζεται απότομη μείωση του ιξώδους σύμφωνα με την εξίσωση Williams – Lander – Ferry σε μικρό εύρος θερμοκρασιών. Με περαιτέρω θέρμανση οι αντιδράσεις ανταλλαγής επικρατούν και παρατηρείται μετάβαση από κατάσταση διάχυσης, σε έλεγχο από την χημική κινητική με ρυθμό ανταλλαγής κατά Arrhenius [32]



Σχήμα 11:Θερμοκρασίες Μετάβασης των Vitrimers [W. Denissen, Johan M. Winne, F. D. Du Prez (2015),Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity]

4.3 ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ VITRIMERS

Σύμφωνα με τις ιδιαίτερες διεργασίες που συμβαίνουν σε ένα Vitrimer καθώς και τις φυσικές τους ιδιότητες, οι Denissen et al. συνόψισαν τα χαρακτηριστικά των vitrimers στα παρακάτω:[33]

- i. Ένα vitrimer αποτελείται από οργανικό δίκτυο ομοιοπολικά συνδεδεμένων αλυσίδων
- ii. Το δίκτυο εμφανίζει θερμικά επαγόμενη αναδιάταξη τοπολογίας μέσω συνεταιριστικών αντιδράσεων ανταλλαγής (με αποτέλεσμα να είναι «εύπλαστο»)
- iii. Πάνω από την T_v το ιξώδες ακολουθεί τον νόμο Arrhenius και μειώνεται εκθετικά ως συνέπεια της κυρίαρχης κινητικής των αντιδράσεων ανταλλαγής. Αυτή η ιδιότητα διακρίνει τα vitrimers από τα θερμοπλαστικά και τα διαχωριστικά CAN καθώς αυτά μεταβαίνουν από στερεή σε υγρή κατάσταση πολύ πιο απότομα σύμφωνα με το μοντέλο Williams – Lander – Ferry.
- iv. Η αδιαλυτότητα και η πυκνότητα σταυροδεσμών διατηρούνται σταθερές σε όλες τις θερμοκρασίες μέχρι την αποικοδόμηση.

Οι παραπάνω απαιτήσεις ώστε να πληροί ένα υλικό τις προϋποθέσεις του vitrimer είναι οι στοιχειώδεις όπως τις διατύπωσε ο Denissen και η ομάδα του αλλά η περαιτέρω ανάπτυξη vitrimers αφήνει ανοιχτό το ενδεχόμενο για ανάγκη μελλοντικής τροποποίησης και εμπλουτισμού τους. Για παράδειγμα η ύπαρξη διαχωριστικών CAN που πληρούν τις προδιαγραφές των vitrimers ίσως οδηγήσει στην επανεξέταση της απαίτησης των συνεταιριστικών CAN. Ακόμη, η περίπτωση υλικών όπως αυτό του Breuillac αι της ομάδας του φανερώνει πως ένα vitrimer είναι ικανό να διαλυθεί σε καλό διαλύτη λόγω χαμηλής ενέργειας

ενεργοποίησης εάν οι συνθήκες ευνοούν τις δυναμικές ανταλλαγές δεσμών θέτοντας άλλο ένα θέμα συζήτησης για την απαίτηση αδιαλυτότητας των vitrimer.[34]

4.4 ΤΡΟΠΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ VITRIMER

Παρατηρείται μια ταχεία αύξηση επιστημονικών δημοσιεύσεων που σχετίζονται με την ανάπτυξη βιτριμερών πολυμερών. Με βάση τους διαφορετικούς τύπους των αντιδράσεων δυναμικών ομοιοπολικών δεσμών στις οποίες βασίζονται, διακρίνονται οι παρακάτω τρόποι σύνθεσης Vitrimers..

4.4.1 Με χρήση καταλύτη

4.4.1.1 Μετεστεροποίηση (Transesterification)

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται αντιδράσεις μετεστεροποίησης με, αλλά και χωρίς κατάλυση. Στην πρώτη περίπτωση πρόκειται συνήθως για αντιδράσεις μετεστεροποίησης εποξειδίου και καρβοξυλικού οξέος με αποτέλεσμα την δημιουργία μορίου με επαναλαμβανόμενη μονάδα εστέρα όσο και υδροξυλική λειτουργικότητα. Παρουσία καταλύτη (πχ $Zn(OAc)_2$), σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες οι αντιδράσεις ανταλλαγής επιτρέπουν την αναδιάταξη της δομής του δικτύου ενώ γίνεται δυνατός ο έλεγχος της κινητικής μέσω του καταλύτη. Με αλλαγές στην ποσότητα και την φύση του καταλύτη, ρυθμίζονται η ενέργεια ενεργοποίησης και η T_v χωρίς διατάραξη των ιδιοτήτων του υλικού. Τέτοια υλικά εμφανίζουν

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Εφαρμοσμένης Μηχανικής 54

καλή δυνατότητα επεξεργασίας και ευκολία σύνθεσης καθώς υπάρχει διαθεσιμότητα μονομερών, επομένως μπορούν αν χρησιμοποιηθούν στην βιομηχανία. Υστερούν ωστόσο καθώς δεν εμφανίζουν μακροπρόθεσμη σταθερότητα λόγω γήρανσης, έκπλυσης των στοιχείων του καταλύτη ή υδρόλυσης του εστέρα. Ακόμη, η γρήγορη επεξεργασία τους είναι δυνατή μόνο παρουσία μεγάλης ποσότητας καταλύτη σε υψηλή θερμοκρασία. Με αντιδράσεις μετεστεροποίησης παρουσία καταλύτη έχει αναφερθεί δημιουργία σκληρής εποξειδικής ρητίνης μέσω διγλυκυδιλαιθέρα δισφαινόλης A και γλουταρικού ανιδρύτη παρουσία καταλύτη ακετυλοακετονικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{AcAc})_2$).

4.4.1.2 Μετανθράκωση (Transcarbonation)

Έχουν μελετηθεί αντιδράσεις υπερανθράκωσης για πολυκαρβονικά υλικά όπου συντέθηκαν πολυκαρβονικά βιτριμερή μέσω δις 6-μερούς κυκλικού ανθρακικού άλατος και 1,4 βουτανδιόλης παρουσία καταλύτη αλκοξειδίου. Ο καταλύτης επιταχύνει την αντίδραση σε αυξημένη θερμοκρασία. Η επανεπεξεργασία του βιτριμερούς ήταν δυνατή στους 140 βαθμούς κελσίου με το τελικό βιτριμερές να έχει το 71% του μέτρου αποθήκευσης και της αντοχής σε εφελκυσμό σε σχέση με το αρχικό. [35]

4.4.1.3 Μεταμίνωση (Transamination)

Πρόκειται για αντιδράσεις με ουρεθανικά βινυλοξέα ως ανταλλάξιμη ομάδα. Συγκεκριμένα η ανταλλάξιμη ομάδα άνθρακα-αζώτου είναι στενά συνδεδεμένη με έναν αμιδικό η ουρεθανικό δεσμό λόγω της ηλεκτρονικής σύζευξης με την καρβονυλική ομάδα με μεσολάβηση δεσμού άνθρακα-άνθρακα. Οι βινυλο- ουρεθάνες είναι σταθερές έναντι της υδρόλυσης και μπορούν να σχηματιστούν σε νερό ως διαλύτη. Η βινυλο- ουρεθανική ομάδα διαθέτει δραστηριότητα τυπικού δέκτη Michael μέσω εύκολης συζυγούς προσθήκης ομάδας αμίνης εκτοπίζοντας τον λιγότερο σταθερό διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα έναντι του πολύ πιο ισχυρού διπλού δεσμού καρβονυλίου, σε θερμοκρασίες άνω των 100 βαθμών κελσίου με καταλύτη. Παρασκευάστηκαν ακόμη πολυμερικά δίκτυα βινυλο- ουρεθάνης με πολυμερισμό με συμπύκνωση μέσω ακετοξικού οξέος και αμίνης, με απελευθέρωση νερού και αντίδραση ελαφρώς εκτός στοιχειομετρίας ώστε να υπάρχουν αρκετές ελεύθερες αμίνες προκειμένου να γίνονται ταχείες αντιδράσεις ανταλλαγής. Τα βιτριμερή που δημιουργήθηκαν είχαν καλές μηχανικές ιδιότητες και χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης. Παρατηρήθηκαν ωστόσο μικρές ποσότητες αμίνης στο δίκτυο πιθανόν λόγω οξείδωσης. [36]

4.4.2 Χωρίς Καταλύτη

4.4.2.1 Μετααλκυλίωση (Transalkylation)

Πρόσφατα, οι Drockenmuller et al. αναφέρθηκαν στην δημιουργία βιτριμερών μέσω αντιδράσεων μετααλκυλίωσης με 1,2,3 άλατα τριαζολίου, τριαζολίνες και αλυσίδες αλκυλαλογονιδίων. Το δίκτυο αυτό συντέθηκε μέσω προσθήκης μονομερών α-αζιδίου και ω-αλκυνίου με θερμική 1,3 διπολική κυκλοπροσθήκη αζιδίου αλκυλίου Huisgen και ένα ταυτόχρονο στάδιο διασταυρούμενης σύνδεσης με διλειτουργικό αλκυλιωτικό παράγοντα (που συμπεριφέρεται ως παράγοντας τετραμερισμού) όπως διωδοαλκάνια ή αλκυλομεθυλικές ενώσεις. Η κινητική της ανταλλαγής αρχίζει και τερματίζει με πυρηνόφιλη προσβολή του ανιόντος του αντιδρώντος και του τριαζολίου στα αλκυλαλογονίδια. Το δίκτυο που προέκυψε παρουσιάζει τυπική χαλάρωση τάσης κατά Arrhenius και ενέργεια ενεργοποίησης 140 KJ mol^{-1} . Ακόμη εμφανίζει καλούς χρόνους χαλάρωσης από 30 λεπτά στους 130°C έως λίγα δευτερόλεπτα στους 200. Οι ιδιότητες ροής μπορούν να ελεγχθούν μέσω επιλογής αντι-ιόντος και να οδηγηθούν σε γρηγορότερη χαλάρωση τάσης. Τα δίκτυα αυτά συνοψίζουν τα πλεονεκτήματα της σύνθεσης χωρίς διαλύτη και καταλύτη καθώς και την υψηλή λειτουργικότητα λόγω αγωγίμων ιδιοτήτων, αλλά σε σύγκριση με τους παραπάνω τρόπους σύνθεσης μειονεκτούν ως προς την δυσκολία τους να μεταφερθούν σε βιομηχανική κλίμακα λόγω των επικίνδυνων και πιο ακριβών ουσιών που χρησιμοποιούνται για την σύνθεσή τους όπως (αζίδια, αλκυλιωτικά αντιδραστήρια). [37]

4.4.2.2 Μετεστεροποίηση (Transesterification) χωρίς τη χρήση καταλύτη

Δημιουργία vitrimer με αντίδραση μετεστεροποίησης μπορεί να γίνει και χωρίς την παρουσία καταλύτη. Πρόκειται για την σύνθεση ενός υπερδιακλαδισμένου εποξειδικού δικτύου όπου το curing πραγματοποιήθηκε με υδρίδιο του οξικού οξέος (HBE). Στο δίκτυο παρατηρήθηκαν δυναμικές ανταλλαγές αλυσίδων λόγω αφθονίας υδροξυλομάδων, οι οποίες λειτουργούν ως αντιδρώντα τμήματα με υψηλές καταλυτικές ιδιότητες στην ανταλλαγή. Το δίκτυο εμφανίζει ταχύτερο ρυθμό χαλάρωσης από τα αντίστοιχα με καταλύτη λόγω της χαμηλότερης ενέργειας ενεργοποίησης σε σχέση με τις καταλυτικές αντιδράσεις μετεστεροποίησης. Το vitrimer που δημιουργήθηκε διαθέτει καλές ιδιότητες, αυτοΐασης και αυτοσυγκόλλησης όπως και εκείνα με καταλύτη, που το καθιστούν ιδανικό υλικό για επικάλυψη σε μεταλλικές πλάκες.[38]. Μία αντίδραση μετεστεροποίησης χωρίς κατάλυση που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι αυτή με σκληρυνόμενο υπερδιακλαδισμένο εποξειδικό δίκτυο με υδρίδιο του οξικού οξέος. Στο εποξειδικό δίκτυο παρατηρήθηκαν δυναμικές ανταλλαγές αλυσίδων λόγω αφθονίας υδροξυλομάδων. Οι υδροξυλομάδες λειτουργούν ως αντιδρώντα τμήματα με υψηλές καταλυτικές ιδιότητες στην ανταλλαγή. Το υλικό παρουσίασε μεγαλύτερο ρυθμό χαλάρωσης από εκείνο της μετεστεροποίησης με καταλύτη ενώ διαθέτει ιδιότητες αυτοθεραπείας και αυτοσυγκόλλησης και σκληρότητα όπως εκείνα με καταλύτη.[39]

4.4.2.3 Μεταμίνωση (Transamination) χωρίς τη χρήση καταλύτη

Έχει αναπτυχθεί βιτριμερές βινυλο- ουρεθάνης χωρίς καταλύτη το οποίο διαθέτει χαμηλότερο βαθμό χαλάρωσης τάσεων σε σύγκριση με το αντίστοιχο που δημιουργήθηκε παρουσία καταλύτη. Η σύνθεση των βινυλο- ουρεθανικών βιτριμερών γίνεται μέσω συμπύκνωσης μεταξύ ακετοακετονών και αμινών με περίσσεια αμινών μέσω στοιχειομετρίας που ευνοεί την μεταμίνωση. Η προκειμένη αντίδραση μεταμίνωσης έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην σύνθεση φθοριούχων πολυμερών όπως ο υπερφθοροπολυαιθέρας βινυλο- ουρεθάνης.

4.4.2.4 Μετακαρβαμοϋλίωση (Transcarbamylation)

Στις αντιδράσεις αυτές, οι οποίες γίνονται υπό πίεση και θερμοκρασία, η πίεση συσσωρεύεται στο μονήρες ζεύγος αζώτου που συνδέεται με τις καρβονυλικές ομάδες οδηγώντας σε ανταλλαγή. Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκε πολυδροξουρεθάνη (PHU) από δις-εξαμελές κυκλικό άλας και μία τριαμίνη. Με αύξηση της θερμοκρασίας και εφαρμογή τάσης είναι δυνατή η επανεπεξεργασία του υλικού, το οποίο εμφανίζει πολύ χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από τις πρότυπες ενώσεις (PHU). Όλες οι δικτυωμένες πολυδροξουρεθάνες που παράγονται από εξαμελή κυκλικά ανθρακικά άλατα διαθέτουν ιδιότητες τυπικού θερμοκληρυνόμενου ενώ ανακτούν έως και 80% των εφελκυστικών τους ιδιοτήτων.[40]

4.4.2.5 Δισουλφιδικοί Δεσμοί

Οι δισουλφιδικοί δεσμοί είναι ένας από τους πιο ευρέως μελετημένους τρόπους δημιουργίας vitrimers λόγω της ταχείας ανταλλαγής σε συνθήκες δωματίου καθώς και την ικανότητά του να ανταποκρίνεται σε ερεθίσματα όπως η θερμοκρασία και η υπεριώδης ακτινοβολία, ακόμη προσδίδει στα υλικά βελτιωμένη μηχανική απόδοση και δυνατότητα επανεπεξεργασίας καθώς και ιδιότητες αυτοθεραπείας . [41] Τα αρωματικά δισουλφίδια παρουσιάζουν ταχύτερη ανταλλαγή από τα αλειφατικά και έχουν μικρότερη θερμοκρασία επανεπεξεργασίας. Τα τελευταία χρόνια τα δισουλφίδια έχουν χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση βιτριμερών όπως αυτό με βάση την πολύ(ουρία-ουρεθάνη) (PUU) που συντέθηκε με backbone πολύ(προπυλενογλυκόλης) (PPG) και έναν αρωματικό δισουλφιδικό σκληρυντή, το 4-αμινοφαινυλοδισουλφίδιο (4-AFD). Η τριπροπυλενογλυκόλη και η διπροπυλενογλυκόλη αντιδρούν αρχικά με δισοκυανική ισοφορόνη (IPDI) και δημιουργούν προπολυμερή τα οποία αντιδρούν με το AFD ώστε να σχηματίσουν βιτριμερές με υψηλό ποσοστό διαφάνειας.[42] Τα βιτριμερή που δημιουργήθηκαν διαθέτουν εξαιρετική ικανότητα αυτοϊασης έως 97% καθώς και ανακυκλωσιμότητα χωρίς σημαντική απώλεια των μηχανικών ιδιοτήτων μετά την επανεπεξεργασία. Εποξειδικά vitrimers με δισουλφιδικούς δεσμούς συντίθενται επίσης μέσω αντίδρασης διγλυκιδυλαιθέρα δισφαινόλης Α και 4,4-διθειοδιβουτυρικό οξύ με καταλύτη τριαζοβικυκλοδεκένιο (TBD). Λόγω του συνδυασμού της δισουλφιδικής ανταλλαγής με την μετεστεροποίηση τα διπλά-δυναμικά αυτά vitrimers παρουσιάζουν γρηγορότερη χαλάρωση από τα τυπικά vitrimers της κάθε διαδικασίας. [43]

4.5 VITRIMERS ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΙΜΙΝΗΣ

Τα βιτριμερή με δεσμούς ιμίνης περιλαμβάνουν χημική αντίδραση μεταξύ πρωτοταγούς ιμίνης και αλδεϋδης και διαθέτουν καλή ανάκτηση των φυσικών τους ιδιοτήτων για πολλαπλούς κύκλους. Συσχετιστική ανταλλαγή συμβαίνει κατά την αντίδραση της πρωτοταγούς αμίνης με την ομάδα ιμίνης ή μέσω μετάθεσης ιμίνης μεταξύ δύο ιμινών με την παρουσία αλειφατικών ή αρωματικών αμινών ως καταλύτη ή μεταλλικού καταλύτη. Θερμικά επανεπεξεργάσιμα και ανακυκλώσιμα vitrimers προκύπτουν από τρι-λειτουργικό βουταδιένιο με λειτουργική αμίνη και αλδεϋδη. Οι μακριές αλυσίδες πολυβουταδιενίου μειώνουν τον αριθμό των σταυροδεσμών με αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης της ανταλλαγής λόγω της μειωμένης πιθανότητας προσέγγισης και σύγκρουσης των δεσμών ιμίνης. Για τον λόγο αυτό οι μεταβολές στο μέγεθος των αλυσίδων του πολυβουταδιενίου επιτρέπει την ακριβή ρύθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των βιτριμερών αφού μεταβάλλονται σύμφωνα με αυτό η ενέργεια ενεργοποίησης και η χαλάρωση τάσεων. Ακόμη, τα τελευταία χρόνια πλήθος ερευνών και δημοσιεύσεων, αναφέρουν βιτριμερή με βάση την ιμίνη που προέρχεται από εναλλακτικές πηγές βιομάζας. Μία τέτοια πηγή που προσελκύει των ενδιαφέρων των μελετών γύρω από τα πολυιμινικά vitrimers είναι η ανανεώσιμη βανιλίνη που προέρχεται από την λιγνίνη.

Τα τελευταία χρόνια η έρευνα γύρω από τα vitrimers με αντιδράσεις ανταλλαγής ιμίνης έχει οδηγήσει στην δημιουργία πολυμερών με ιδιαίτερα αξιοσημείωτες ιδιότητες των οποίων η εισαγωγή στην βιομηχανία θα αποτελούσε σημαντική καινοτομία. Η χρήση βιομάζας για αποφυγή χρήσης ορυκτών πρώτων υλών έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον καθώς πρόκειται για μία διαδικασία πιο βιώσιμη για το περιβάλλον που συντελεί στον περιορισμό της χρήσης των

πετροχημικών ενώσεων ώστε να αποφευχθεί η εξάντλησή τους. Η βανιλίνη είναι ένα παράγωγο της λιγνίνης που παράγεται μέσω αλκαλικής οξείδωσής της και χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή vitrimers τα τελευταία χρόνια.

Οι Wang et al. δημιούργησαν ένα πλήρως βιολογικής βάσης διλειτουργικό τροποποιητή ιμίνης (2VP) μέσω αντίδρασης Schiff μεταξύ βανιλίνης και μιας διακλαδισμένης διαμίνης (Priamine 1074) σε ένα δοχείο χωρίς διαλύτη. Συντέθηκε vitrimer με 70% βιομάζα όπου ο τροποποιητής 2VP αντέδρασε με ισοκυανικά εκ των οποίων το τριμερές δισοκυανικό εξαμεθυλένιο (HDI-T) έδρασε ως crosslinker και η δισοκυανική ισοφορόνη (HDPI) συνεισέφερε στην αύξηση της αλυσίδας σε μέτρια θερμοκρασία 80 °C. Η άκαμπτη αρωματική βανιλίνη και η εύκαμπτη διακλαδισμένη διαμίνη προσέδωσαν στα ιμινικά βιτριμερή μέτρια αντοχή, εξαιρετική ολκιμότητα και βέλτιστη αντοχή σε εφελκυσμό ενώ το υλικό παρουσίασε ταχεία χαλάρωση τάσεων στους 80 °C και 110 °C. Ακόμη, το υλικό εμφάνισε ιδιότητες αυτοϊασης και ανακυκλωσιμότητα στους 80 °C καθώς καυσηλή απόδοση λόγω της ταχείας μετάθεσης ιμίνης και των εύκαμπτων μοριακών αλυσίδων. Η αύξηση του μεγέθους των μοριακών αλυσίδων οδήγησε σε μειωμένη αντοχή σε εφελκυσμό, καθώς και μείωση του μέτρου αποθήκευσης και της Tg ενώ βελτιώθηκε η ολκιμότητα και η θερμική σταθερότητα[44]. Σε υλικά όπως αυτό των Wang et al., η βανιλίνη λόγω των αλδεϋδικών και φαινολικών ομάδων της που μπορούν να τροποποιηθούν εύκολα και να αποκτήσουν την κατάλληλη λειτουργικότητα. Επιπλέον, λόγω ύπαρξης του αρωματικού δακτυλίου, προσδίδει υψηλές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες.

Οι Roig et al. δημιούργησαν vitrimers διμυνοδιγλυκυδilaiθέρα με μονομερές διμίνης-διγλυκιδίου (DIDG) εξαιρετικής απόδοσης το οποίο πολυμερίστηκε με τρεις διαφορετικές

αμίνες: Jeffamines (Jeff230, JeffD400, JeffT403), με διαφορετικό αριθμό πολύ(προπυλενογλυκόλης) στη δομή τους και διαφορετική λειτουργικότητα σε στοιχειομετρικές αναλογίες. Στα μείγματα προστέθηκε τριμεθυλοπροπανικός τριγλυκιδυλαιθέρας για καλύτερη ομοιογένεια και βελτίωση των τελικών μηχανικών ιδιοτήτων. Η παρουσία εποξειδικών ομάδων στη διαμίνη έδωσε την δυνατότητα διασύνδεσης με αρκετούς σκληρυντές ενισχύοντας την δημιουργία των vitrimers. Τα τελικά βιτριμερή ήταν ανακυκλώσιμα υπό συνθήκες πίεσης σε θερμοκρασία 180 °C για 2 ώρες, χωρίς μεταβολή των θερμομηχανικών χαρακτηριστικών τους καθώς και χημικά αποικοδομήσιμα ενώ ακόμη παρουσίασαν καλές ιδιότητες αυτοσυγκόλλησης, γεγονός που τα καθιστά ικανά για χρήση σε βιομηχανικές εφαρμογές [45].

Σε συνέχεια των ερευνών για την δημιουργία αποδοτικών βιτριμερών ιμίνης και την προσπάθεια βελτιστοποίησης των ιδιοτήτων τους, οι Yuli Wang et al. [41] συνέθεσαν μια πλήρως ανακυκλώσιμη εποξική ρητινή με βάση την βανιλίνη, και μελέτησαν την επίδραση τεσσάρων διαφορετικών σκληρυντών, ενώ προχώρησαν και στην κατασκευή συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα.. Οι σκληρυντές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η 4',4'- διαμινοφαινυλομεθάνιο (DDM), διαιθυλενοτριαμίνη (DETA), ισοφοροδιαμίνη (IPDA), πολυαιθεραμίνη. Τα βιτριμερή που προέκυψαν από την αντίδραση με IPDA παρουσίασαν αυξημένη αντοχή σε εφελκυσμό κατά τη θραύση και αυξημένο μέτρο ελαστικότητας Young. Ακόμη όλα τα vitrimers που συντέθηκαν διογκώθηκαν με ευκολία σε θερμοκρασία δωματίου σε όξινο διάλυμα σε αντίθεση με αυτό που σκληρύνθηκε με DDM. Τα vitrimers που συντέθηκαν με βάση τη βανιλίνη παρουσίασαν καλές μηχανικές ιδιότητες ενώ η εύκολη ανακύκλωση των CF έδειξε πως είναι δυνατή η ανάπτυξη λειτουργικών υλικών με βάση την λιγνίνη τα οποία είναι ταυτόχρονα φιλικά προς το περιβάλλον. [46]

Στην κατεύθυνση προς την περαιτέρω διερεύνηση των ιδιοτήτων ανακύκλωσης των vitrimers ιμίνης οι Hafeezulah Memon et al. συνέθεσαν έναν σκληρυντή που περιέχει ιμίνη (ICH), μέσω συμπύκνωσης βανιλίνης και μεθυλοκυκλοεξαδιαμίνης. Δημιουργήθηκε στην συνέχεια εποξειδικό vitrimer με ICH που είχε την δυνατότητα να επανεπεξεργαστεί, να αποικοδομηθεί και να ανακυκλωθεί. Η επανεπεξεργασμένη ρητίνη εμφάνισε αυξημένο Tg και ανέκτησε το 90% της αντοχής σε εφελκυσμό σε σχέση με την αρχική. Έπειτα δημιουργήθηκαν σύνθετα τα οποία παρουσίασαν συγκρίσιμες ιδιότητες με τα συμβατικά και ήταν δυνατή η επισκευή τους. Συγκεκριμένα τα επισκευασμένα σύνθετα (από διατμητική αστοχία μεταξύ των ελασμάτων) ανέκτησαν το 92% της αντοχής σε σχέση με τα αρχικά. Ακόμη, με αποικοδόμηση της ρητίνης οι ίνες άνθρακα ανακτήθηκαν και τα προϊόντα της αποικοδόμησης επαναχρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νέων ρητινών. Τα αποτελέσματα αυτά υπογραμμίζουν τις δυνατότητες των vitrimers με βάση τις αντιδράσεις ανταλλαγής ιμινών, καθώς και τη χρήση τους σε σύνθετα υλικά[47].

5.0 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Η παρούσα βιβλιογραφική ανασκόπηση ασχολείται με τα πολυμερή υλικά ως ενίσχυση σε σύνθετα και τις νέες τάσεις στον τομέα της έρευνας. Τα ομοιοπολικά προσαρμόσιμα δίκτυα, συμπεριλαμβανομένων των vitrimers προσφέρουν μία ευέλικτη πλατφόρμα για την δημιουργία προηγμένων πολυμερικών συστημάτων με προσαρμόσιμες ιδιότητες. Η έρευνα σε αυτά, μπορεί να δημιουργήσει υλικά με μοναδικές ιδιότητες όπως η αυτοθεραπεία η μνήμη σχήματος και η ανακυκλωσιμότητα.

Η αξιοποίηση του μηχανισμού των ομοιοπολικά προσαρμόσιμων δικτύων στη δημιουργία των vitrimers, μιας πρωτοποριακής κατηγορίας θερμοσκληρυνόμενων υλικών με δυνατότητα επανεπεξεργασίας και ανακύκλωσης αποτελεί ένα σημαντικό βήμα προς την υιοθέτηση υλικών που ανταποκρίνονται στις σύγχρονες ανάγκες για βιωσιμότητα και υψηλές επιδόσεις παρέχοντας μια φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική λύση έναντι των παραδοσιακών θερμοσκληρυνόμενων.

Το μέλλον της έρευνας στον τομέα των vitrimers παρουσιάζει προοπτικές αλλά και προκλήσεις. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει ο τομέας της διερεύνησης νέων δυναμικών αντιδράσεων ανταλλαγής, της βελτιστοποίησης της σταθερότητας και της δυνατότητας επανεπεξεργασίας του υλικού. Η μετατροπή υλικών που ήδη υπάρχουν σε νέα με συμπεριφορά βιτριμερούς καθώς και η τροποποίηση θερμοσκληρυνόμενων με σκοπό την απόκτηση ιδιοτήτων

επανεπεξεργασίας αποτελούν φιλόδοξη πρακτική προς αυτήν την κατεύθυνση. Ακόμη η ενσωμάτωση βιολογικών πρώτων υλών στη σύνθεση vitrimers θα ενισχύσει περαιτέρω την βιωσιμότητά τους με αρκετές έρευνες να παρουσιάζουν τα πρώτα αισιόδοξα δείγματα του εγχειρήματος.

Συνοψίζοντας παρά το πλήθος των προκλήσεων, η προοπτική των βιτριμερών αποτελεί μια πραγματική επανάσταση στον τομέα της επιστήμης των υλικών και της βιομηχανίας του μέλλοντος. Η συνέχιση της έρευνας στον τομέα αυτόν πρόκειται να δημιουργήσει υλικά που πιθανόν να αντικαταστήσουν τα συμβατικά πολυμερή εισάγοντας νέες βελτιωμένες ιδιότητες και ανοίγοντας τον δρόμο για την προώθηση μιας πιο βιώσιμης και φιλικής προς το περιβάλλον ανάπτυξης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1) Munonyedi Kelvin Egbo, (2020), A Fundamental Review on Composite materials and some of their Application in Biomedical Engineering [<https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.07.007>]

2) Mohamed Chairi, Jalal El Bahaoui, Issam Hanafi, Francisco Mata Cabrera and Guido Di Bella (2023), Composite Materials: A Review of Polymer and Metal Matrix Composites, Their Mechanical Characterization, and Mechanical Properties

[<https://doi.org/10.5772/intechopen.106624>]

3) G. Sumithra a, Raja Narendra Reddy c, G. Dheeraj Kumar c, Shakuntala Ojha c, G. Jayachandra b, Gujjala Raghavendra (2023), Review on composite classification manufacturing and applications

[<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.637>]

4) Thomas Hanemann , Dorothée Vinga Szabó (2010), Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications

[<https://doi.org/10.3390%2Fma3063468>]

5) S. Sajan, D. Philip Selvaraj (2021), A review on polymer matrix composite materials and their applications

[<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.034>]

6) Rachid Hsissou, Rajaa Seghiri, Zakaria Benzekri, Miloudi Hilali, Mohamed Rafik, Ahmed Elharfi (2021), Polymer composite materials: A comprehensive review

[<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>]

7) Dorel Feldman, Polymer History

[<https://doi.org/10.1163/156855508X292383>]

8) Nuha Salih Mustafa, Mohammed A. Ali Omer, Mohamed E. M. Garlnab, Hamed A. Ismail (2016), Reviewing of General Polymer Types, Properties and Application in Medical Field

[<https://doi.org/10.21275/ART2016772>]

9) Ruyue Song a, Michael Berer b, Anastasia Muliana (2022), Mechanical responses of Semi-crystalline thermoplastic polymers at various temperatures

[<https://doi.org/10.1016/j.ijstr.2021.111398>]

10) N. Saba, M. Jawaid (2018), A review on thermomechanical properties of polymers and fibers reinforced polymer composites

[<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.018>]

11) Konrad Serbinowski (2021), Determination of % Crystallinity in Polymers

[<https://mcl.mse.utah.edu/determination-of-crystallinity-in-polymers>]

12) Jolanta Tomaszewska, Tomasz Sterzyński, Aneta Woźniak-Braszak, Michał Banaszak (2021),

Review of Recent Developments of Glass Transition in PVC Nanocomposites

[<https://doi.org/10.3390/polym13244336>]

13) Pooria Gill, Tahereh Tohidi Moghadam, Bijan Ranjbar (2010), Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience

[PMCID: PMC2977967]

14) Joshi Hrushikesh Anantrao ,Jangme Chandraprabhu Motichand, Bhasme Samrudhi Narhari (2017), A Review on: Glass Transition Temperature

[<https://doi.org/10.1038/s41467-020-14656-8>]

15) Renxuan Xie, Albree R. Weisen, Youngmin Lee, Melissa A. Aplan, Abigail M. Fenton, Ashley E. Masucci, Fabian Kempe, Michael Sommer, Christian W. Pester, Ralph H. Colby & Enrique D. Gomez (2020), Glass transition temperature from the chemical structure of conjugated polymers

[<https://doi.org/10.1038/s41467-020-14656-8>]

16) Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective, First Edition.

Edited by Kantesh Balani, Vivek Verma, Arvind Agarwal, Roger Narayan (2015), by John Wiley and Sons

[<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118950623.app1>]

17) María L. Cerrada (2005), Introduction to the Viscoelastic Response in Polymers

[[oai:ruc.udc.es:2183/11487](https://oai.ruc.udc.es/2183/11487)]

18) Pavan M. V. Raja & Andrew R. Barron (2021), Physical and Thermal Analysis

19) Sudeshna Patra, Pulickel M Ajayan, Tharangattu N Narayanan (2020), Dynamic mechanical analysis in materials science: The Novice's Tale [<https://doi.org/10.1093/oxfmat/itaa001>]

20) Ana X. H. Yong, Graham D. Sims, Samuel J. P. Gnanih, Stephen L. Ogin & Paul A. Smith (2017), Heating rate effects on thermal analysis measurement of T_g in composite materials [<https://doi.org/10.1080/20550340.2017.1315908>]

21) Fan-Long Jin, Xiang Li, Soo-Jin Park (2015), Synthesis and application of epoxy resins: A review [<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>]

22) Xianhui Zhao, Shun Lu, Wei Li, Shuyang Zhang, Kai Li, Kashif Nawaz, Peter Wang, Guang Yang, Arthur Ragauskas, Soydan Ozcan and Erin Webb (2022), Epoxy as Filler or Matrix for Polymer Composites [<https://doi.org/10.5772/intechopen.102448>]

23) Jaworski C. Capricho, Bronwyn Fox, Nishar Hameed (2019), Multifunctionality in Epoxy Resins [<https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1650063>]

24) ohan M. Winne, Ludwik Leibler and Filip E. Du Prez (2019), Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective [<https://doi.org/10.1039/c9py01260e>]

25) Walter Alabiso and Sandra Schlögl (2020), The Impact of Vitrimers on the Industry of the Future: Chemistry, Properties and Sustainable Forward-Looking Applications [<https://doi.org/10.3390/polym12081660>]

26) Damien Montarnal, Mathieu Capelot, Francois Tournilhac, and Ludwik Leibler (2011), Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks [<https://doi.org/10.1126/science.1212648>]

27) Jie Zheng, Zhuang Mao Png, Shi Hoe Ng, Guo Xiong Tham, Enyi Ye, Shermin S. Goh, Xian Jun Loh, Zibiao Li (2021), Vitrimers: Current research trends and their emerging applications [<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.07.003>]

- 28)** Sofia M. Morosova (2023), Recent Advances in Hydrogels via Diels–Alder Crosslinking: Design and Applications [<https://doi.org/10.3390/gels9020102>]
- 29)** Timothy F. Scott, Andre D. Schneider, Wayne D. Cook, And Christopher N. Bowman (2005), Photoinduced Plasticity in Cross-Linked Polymers [<https://doi.org/10.1126/science.1110505>]
- 30)** Weike Zou, Jianteng Dong, Yingwu Luo, Qian Zhao, Tao Xie (2017), Dynamic Covalent Polymer Networks: from Old Chemistry to Modern Day Innovations [<https://doi.org/10.1002/adma.201606100>]
- 31)** Andreas Klingler, David Reisinger, Sandra Schlögl, Bernd Wetzels, Ulf Breuer, and Jan-Kristian Krüger (2024), Vitrimers: Transition Phenomena from the Perspective of Thermal Volume Expansion and Shape (In)stability [<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c00207>]
- 32)** Yoshio Nishimura, Jaeyoon Chung, Hurik Muradyan, and Zhibin Guan (2017), Silyl Ether as a Robust and Thermally Stable Dynamic Covalent Motif for Malleable Polymer Design [<https://doi.org/10.1021/jacs.7b08826>]
- 33)** Wim Denissen, Johan M. Winne and Filip E. Du Prez (2015), Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity [<https://doi.org/10.1039/C5SC02223A>]
- 34)** Antoine Breuillac, Alexis Kassalios, and Renaud Nicolaÿ (2019), Polybutadiene Vitrimers Based on Dioxaborolane Chemistry and Dual Networks with Static and Dynamic Cross-links [<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01288>]
- 35)** Balaji Krishnakumar, R.V.S. Prasanna Sanka, Wolfgang H. Binder, Vijay Parthasarthy, Sravendra Rana, Niranjana Karak (2020), Vitrimers: Associative dynamic covalent adaptive networks in thermoset polymers [<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123820>]
- 36)** Wim Denissen, Guadalupe Rivero, Renaud Nicolaÿ, Ludwik Leibler, Johan M. Winne, Filip E. Du Prez (2015), Vinylogous Urethane Vitrimers [<https://doi.org/10.1002/adfm.201404553>]
- 37)** Mona M. Obadia, Bhanu P. Mudraboyina, Anatoli Serghei, Damien Montarnal, and Eric Drockenmüller (2015), Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C–N Bonds [<https://doi.org/10.1021/jacs.5b02653>]
- 38)** Dimitri Berne, Florian Cuminet, Sébastien Lemouzy, Christine Joly-Duhamel, Rinaldo Poli, Sylvain Caillol, Eric Leclerc, and Vincent Ladmiral (2022), Catalyst-Free Epoxy Vitrimers Based on Transesterification Internally Activated by an α -CF₃ Group [<http://dx.doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02538>]
- 39)** Jiarui Han, Tuan Liu, Cheng Hao, Shuai Zhang, Baohua Guo, and Jinwen Zhang (2018), A Catalyst-Free Epoxy Vitrimer System Based on Multifunctional Hyperbranched Polymer [<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01424>]

- 40)** David J. Fortman, Jacob P. Brutman, Christopher J. Cramer, Marc A. Hillmyer, and William R. Dichtel (2015), Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimers [<https://doi.org/10.1021/jacs.5b08084>]
- 41)** Jiancheng Luo, Zoriana Demchuk , Xiao Zhao, Ming Tian, Alexei P. Sokolov, Peng-Fei Cao (2022), Elastic vitrimers: Beyond thermoplastic and thermoset elastomers [<https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.04.007>]
- 42)** Chumeng Luo, Weichao Wang, Wei Yang, Xingyu Liu, Jun Lin, Liqun Zhang, and Shaojian He (2023), High-Strength and Multi-Recyclable Epoxy Vitrimer Containing Dual-Dynamic Covalent Bonds Based on the Disulfide and Imine Bond Metathesis [<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c04345>]
- 43)** Mao Chen, Lin Zhou, Yeping Wu, Xiuli Zhao, and Yongjun Zhang (2019), Rapid Stress Relaxation and Moderate Temperature of Malleability Enabled by the Synergy of Disulfide Metathesis and Carboxylate Transesterification in Epoxy Vitrimers [<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00015>]
- 44)** Huanbo Wang, Yuan Fu, Yue Liu, Jinpeng Li, Xianzu Sun, Tian Liu (2023), Synthesis of facilely healable and recyclable imine vitrimers using biobased branched diamine and vanillin [<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112309>]
- 45)** Adrià Roig, Pere Hidalgo, Xavier Ramis, Silvia De la Flor, and Àngels Serra (2022), Vitrimeric Epoxy-Amine Polyimine Networks Based on a Renewable Vanillin Derivative [<https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01604>]
- 46)** Yuli Wang, Bihui Jin, Dezhan Ye, Zengjin Liu (2022), Fully recyclable carbon fiber reinforced vanillin-based epoxy vitrimers [<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110927>]
- 47)** Hafeezulah Memon, Yi Wei, Liying Zhang, Qiuran Jiang, Wanshuang Liu (2020), An imine-containing epoxy vitrimer with versatile recyclability and its application in fully recyclable carbon fiber reinforced composites [<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108314>]

