

University of Groningen

Biobased, thermoreversibly crosslinked polyesters

Beljaars, Martijn

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2017

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Beljaars, M. (2017). *Biobased, thermoreversibly crosslinked polyesters: A styrene-free alternative to currently employed resins*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. Rijksuniversiteit Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Thermoharder materialen worden veelal gebruikt vanwege hun uitstekende chemische resistentie en mechanische eigenschappen. De reden dat deze materialen zo goed presteren is vanwege het feit dat ze bestaan uit een driedimensionaal netwerk. Een voorbeeld van een dergelijk thermoharder zijn onverzadigde polyesterharsen welke in staat zijn dit netwerk te vormen door de *in situ* polymerisatie van styreen. Er zijn echter twee nadelen verbonden aan het gebruik van deze harsen: styreen is een toxische chemicalie waarvoor speciale voorzorgsmaatregelen nodig zijn om het te gebruiken. Verder zorgt het driedimensionale netwerk wat het materiaal zijn superieure eigenschappen geeft er tegelijk voor dat het op geen enkele wijze recycleerbaar is. Gelukkig is er door onzekerheid in olieprijzen en -beschikbaarheid en een groeiend begrip van de effecten van koolstofdioxide emissies een toename in het gebruik van materialen uit hernieuwbare bronnen. In de polymeerindustrie in het bijzonder worden grote stappen gezet om groene alternatieven voor de huidige materialen te introduceren. Hoewel dit zou kunnen resulteren in een minder toxisch alternatief voor styreen, doet deze aanpak niets om de problemen op te lossen die ontstaan aan het eind van de productlevensduur, namelijk het afval wat ontstaat na wegwerpen. Het eerste hoofdstuk van dit proefschrift geeft een overzicht van sommige van de processen die erin zijn geslaagd groene materialen te implementeren, alsook diverse strategieën om de afvalstroom aan te pakken door het mogelijk te maken de materialen te recycleren.

Hoewel de extra functionaliteit die voorkomt in de meeste groene chemicaliën meestal voor moeilijkheden zorgt, zowel in het verkrijgen van de pure uitgangsstof alsook het bedwingen van nevenreacties, kunnen ze soms ook unieke kansen bieden die anders niet mogelijk waren. Een voorbeeld hiervan is difenolzuur, een diol verkregen uit de platform-chemicalie levulinezuur wat een structurele analoge is van bisfenol A met als enig verschil een extra zuurgroep op een zijketen. Na het potentieel van difenolzuur te hebben ingezien wordt in hoofdstuk 2 de modificatie en vervolgens het inbouwen in een polyester beschreven. De modificatie bestaat uit het toevoegen van een furaan functionaliteit, gebruikmakend van de aanwezige zuurgroep. De polymerisatie

werd vervolgens uitgevoerd met tereftaloyl chloride wat resulteerde in een alternerende polyester in goede opbrengst. Aangezien elk tweede monomeer een furaan groep bevat kon het materiaal eenvoudig vernet worden door toevoeging van bismaleimide. Het bismaleimide was in staat te reageren via de Diels-Alder reactie zodat een driedimensionaal vernet product achterbleef. Vanwege het reversibele karakter van de Diels-Alder reactie kan het verkregen materiaal terug gaan naar de onvernette toestand door verhogen van de temperatuur. Helaas was de benodigde temperatuur te dicht bij de degradatietemperatuur wat resulteerde in een verlies van materiaaleigenschappen.

De degradatie van het polymeer tijdens dit ontkoppelen wordt aangepakt in hoofdstuk 3, wat de optimalisatie van reactiecondities beschrijft tijdens de polymerisatie reactie. Zoals verwacht resulteerde het toevoegen van fenol, wat dienst kan doen als ketenstopper tijdens de polymerisatie, in een korte-keten polyester. De verlaging van ketenlengte leidt tot een verlaging van de glasovergangstemperatuur van het pure polymeer, wat vervolgens de temperatuur van de ontkoppelingsreactie verlaagd. Doordat de degradatietemperatuur en de verwerkingstemperatuur verder uiteen liggen ondergaat het polymeer geen degradatie meer tijdens het verwerken. Dit is aangetoond door het succesvol hergebruiken van verbruikt polymeer door het te vermalen en opnieuw te vormen wat resulteert in nieuwe monsters met identieke materiele eigenschappen als het oorspronkelijke materiaal.

Ondanks dat het materiaal perfect herbruikbaar is, is het vernette polymeer zeer bros, wat de potentiële toepassingen beperkt. Hoofdstuk 4 beschrijft de gedane inspanningen om dit te verbeteren door de slagvastheid van het vernette polymeer te verbeteren. In dit hoofdstuk wordt de bereiding van diverse mengsels van het polyester en furaan gefunctionaliseerd EPDM rubber. De furaan functionaliteit aanwezig in beide polymeren maakt covalente interactie mogelijk door middel van de Diels-Alder reactie tussen de twee materialen in het polymeermengsel, wat voor een vermindering van het optreden van fasescheiding zorgt. In een blanco experiment waarin een niet furaan gefunctionaliseerd rubber werd toegevoegd was geen verbetering van mechanische eigenschappen zichtbaar, terwijl een correlatie tussen de hoeveelheid rubber en de slagvastheid duidelijk zichtbaar was voor het furaan gefunctionaliseerde rubber. Dit is een

sterke indicatie dat de beoogde covalente interactie tussen de twee componenten daadwerkelijk plaatsvindt.

Om de mechanische eigenschappen van het vernette polymeer verder te sturen zijn diverse formuleringen met verschillende soorten bismaleimide in verschillende verhoudingen. De resultaten zijn weergegeven in hoofdstuk 5. Na analyse van de verschillende materialen werd het duidelijk dat de vernettingsreactie mogelijk is met een breed scala aan verschillende bismaleimide moleculen. Voor alle formuleringen echter, was het duidelijk dat niet elke maleimidegroep deelneemt aan Diels-Alder koppeling met een furaangroep in het eindproduct. Zelfs wanneer slechts de helft van de hoeveelheid bismaleimide werd toegevoegd ten opzichte van de stochiometrisch benodigde hoeveelheid was er geen zichtbaar effect op de materiaaleigenschappen.

Tot slot komen in hoofdstuk 6 kort de grootste benodigde stappen aan bod die nog genomen dienen te worden op weg naar een volledig hernieuwbaar materiaal, namelijk de synthese van de voornaamste uitgangsstof: difenolzuur alsook de implementatie van het polymeer in vezel bevattende formuleringen. De synthese van dienolzuur kan erg verbeterd worden door het gebruik van een heterogene katalysator. Exploratieve experimenten hebben aangetoond dat het gebruik van een geïmmobiliseerd heteropolyzuur in combinatie met diethylaminothiol een goede kandidaat voor deze reactie kan zijn. Verder is de compatibiliteit van hernieuwbare vezelmaterialen (vlas en jute) met het polymeer getest. Aangezien het zuivere vernette polymeer te bros bleek om getest te worden op een trekbank konden er enkel kwalitatieve conclusies getrokken worden van deze formuleringen: het gebruik van vlas en jute verbeterd de sterkte van het materiaal. Ook is door het gebruik van jute matten een materiaal verkregen wat in staat was 5 kN trekkracht te weerstaan, ook een significante verbetering.

In zijn totaliteit beslaat het werk in dit proefschrift nagenoeg de hele keten van platform chemicalie levulinezuur tot een daadwerkelijk toepassing als vezel versterkte materialen. De succesvolle recycleerbaarheid en herbruikbaarheid zijn een sterke indicatie dat dit polyester een duurzaam alternatief kan zijn voor de huidige toegepaste polyesterharsen.

