

Preparation of lignin-based vinyllogous urethane vitrimer materials and their potential use as on-demand removable adhesives

■ Conventional thermosets rely on petrochemical products and cannot be reprocessed, recycled, or reshaped under mild conditions owing to their permanent, highly crosslinked structure.

Although some of these materials are down-cycled into lower-value products, most thermosets are incinerated and landfilled, which intensifies the problem of resource shortage and environmental pollution. In a work lead by a group of researchers of the Maastricht University, wheat straw lignin (Protobind 1000) was used as a raw material to prepare modified lignin by a non-catalytic reaction with t-butyl acetoacetate.

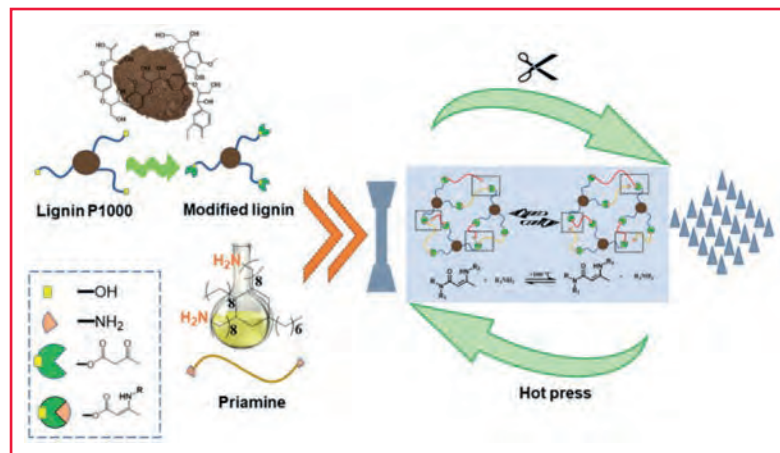
The modified lignin was cross-linked with a fatty acid diamine (Priamine™ 1075), and a fully biobased vitrimer material with a high lignin content (40–50 wt%) was successfully prepared. The mechanical properties of these vitrimers could be adjusted by changing the density of the cross-linked network inside the material, which is determined by the ratio of the modified lignin to diamine.

In the case of elevated temperatures ($>100^{\circ}\text{C}$), dynamic chemical bonds (vinyllogous urethane amine exchange) inside the material are activated, which allows the material to be recycled and reused. Rheology was used to study time- and temperature-dependent stress relaxation dynamics. Experimental results show that the relaxation time typically ranges from 104 s at 150°C to 9 s at 180°C , exhibiting rapid relaxation throughout the process without the addition of any catalyst.

A potential application of this work is in the synthesis of on-demand removable adhesives. The dry shear stress of the adhesive is 12.7 MPa (170°C , 40 bar, 0.5 h) and the wet shear strength, with a minimum strength of 3.5 MPa, is similar under different conditions. The excellent adhesive strength mainly stems from the formation of abundant hydrogen bonds and the mechanical interlocking between the adhesive and the wood.

Thanks the special solvent swelling behavior of the vitrimer material and the rapid exchange of dynamic chemical bonds of the material at high temperatures, two different pathways can be used to make removable adhesives that can be recycled again: solvent removal and heat removal methods.

This work provides a case for biobased vitrimers to promote the development and utilization of advanced biobased thermoset materials.



Preparazione di materiali vinilloghi uretano vitrimeri a base di lignina e loro uso potenziale come adesivi rimovibili su richiesta

■ I materiali termoindurenti convenzionali sono a base di prodotti petrolchimici e non possono essere riprocessati, riciclati o riformati in condizioni non aggressive a causa della loro struttura permanente, molto reticolata. Sebbene alcuni di questi materiali vengano riciclati con bassa qualità in prodotti dal valore inferiore, molti materiali termoinduriti vengono inceneriti e trasportati nelle discariche, aggravando in questo modo il problema della carenza di risorse e dell'inquinamento dell'ambiente. In un lavoro condotto da un gruppo di ricercatori dell'Università di Maastricht, è stata utilizzata la lignina di paglia di grano (Protobind 1000) come materia prima per preparare la lignina modificata mediante reazione non catalitica con t-butil-acetoacetato.

La lignina modificata è stata reticolata con la diammina dell'acido grasso (Priamine™ 1075) ed è stato preparato con successo un materiale vitrimero interamente bio, ad alto contenuto di lignina (40-50 in peso%). È stato possibile adattare le proprietà meccaniche di questi vitrimeri modificando la densità del reticolo all'interno del materiale, determinata dal

rapporto lignina modificata/diammina.

In caso di temperature elevate ($>100^{\circ}\text{C}$) si attivano i legami chimici dinamici (scambio ammina uretanica vinilloga), che consente di riciclare e riutilizzare il materiale. Per studiare la dinamica del rilassamento da sollecitazione dipendente dalla temperatura è stata utilizzata la reologia. I risultati sperimentali hanno dimostrato che i tempi di rilassamento variano tipicamente da 104 s a 150°C a 9 s a 180°C , mostrando un rilassamento rapido per tutto il processo senza dover aggiungere il catalizzatore. Un'applicazione potenziale di questo lavoro è rilevabile nella sintesi degli adesivi rimovibili su richiesta.

La sollecitazione da taglio allo stato essiccato dell'adesivo è pari a 12,7 MPa (170°C , 40 bar, 0,5 h) e la tenacità da taglio allo stato bagnato, con una resistenza al taglio minima di 3,5 MPa, è simile in condizioni differenti. L'eccellente tenacità adesiva deriva principalmente dalla formazione di abbondanti legami di idrogeno e dall'incastro meccanico fra l'adesivo e il legno. Grazie alla risposta speciale del rigonfiamento con il solvente del materiale vitrimero e il rapido scambio dei legami chimici dinamici del materiale ad alte temperature, possono essere utilizzati due percorsi che rendono gli adesivi rimovibili e riciclarli nuovamente: tecniche di rimozione del solvente e del calore. Questo lavoro fornisce un esempio dei vitrimeri bio per promuovere lo sviluppo e l'utilizzo di materiali termoindurenti bio avanzati.