

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Lucija KOTNIK

**FUNKCIONALIZACIJA POLI(ETILEN-KO-
AKRILNE KISLINE) S FURFURILAMINOM**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, junij 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

FUNKCIONALIZACIJA POLI(ETILEN-KO- AKRILNE KISLINE) S FURFURILAMINOM

Diplomsko delo

Študentka:	Lucija KOTNIK
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentorica:	izr. prof. dr. Irena PULKO

Slovenj Gradec, junij 2024

IZJAVA

Podpisana Lucija Kotnik izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____ Podpis: _____

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorici izr. prof. dr. Ireni Pulko za vso strokovno pomoč in svetovanje pri opravljanju diplomskega dela ter za čas, ki mi ga je posvetila.

Zahvaljujem se asist. Rebeki Lorber za pomoč in vodenje pri urejanju grafov.

Zahvaljujem se tudi družini, ki mi je omogočila študij in me podpirala ter spodbujala skozi vsa leta študija. Hvala za potrpežljivost in spodbudne besede.

Zahvalila bi se še vsem ostalim, ki so mi kakorkoli pomagali, me spodbujali in mi svetovali pri opravljanju diplomskega dela.

POVZETEK

Funkcionalizacija poli(etilen-ko-akrilne kisline) s furfurilaminom

V diplomski nalogi smo predstavili prilagodljive kovalentne vezi in vitrimere. Funkcionalizacijo poli(etilen-ko-akrilne kisline) smo izvedli v več fazah. Prvi korak je bila reakcija med poli(etilen-ko-akrilno kislino), ki smo jo raztopili v tetrahidrofuranu in tionil kloridom. Reakcija je uspešno potekla in smo na mesto klora, v naslednjem koraku, vezali furfurilamin. Prav tako smo na polimer vezali še bismaleimid. Pri končnem vzorcu smo izvedli reverzibilno reakcijo, s katero smo želeli potrditi prisotnost prilagodljivih vezi. Prisotnost funkcionalnih skupin smo smo potrdili z infrardečo spektroskopsko analizo in vzorce okarakterizirali s termogravimetrično analizo ter diferenčno dinamično kalorimetrijo.

Ključne besede:

Diels-Alder, prilagodljive kovalentne vezi, vitrimeri, FTIR, TGA, DSC.

SUMMARY

Functionalization of poly(ethylene-co-acrylic acid) with furfurylamine

In the thesis, we presented adaptable covalent bonds and vitrimers. The functionalization of poly(ethylene-co-acrylic acid) was performed in several stages. The first step involved the reaction between poly(ethylene-co-acrylic acid), dissolved in tetrahydrofuran, and thionyl chloride. The reaction was successful. In the next step, furfurylamine was attached to the chlorine site. We also attached bismaleimide to polymer. A reversible reaction was performed on the final sample to confirm the presence of adaptable bonds. The presence of functional groups was confirmed by infrared spectroscopy analysis, and the samples were characterized by thermogravimetric analysis and differential dynamic calorimetry.

Keywords:

Diels-Alder, flexible covalent bonds, vitrimers, FTIR, TGA, DSC.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opis področja dela	1
1.2	Cilji, hipoteze, omejitve	1
1.3	Raziskovalne metode	2
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Polietilen (PE)	3
2.1.1	Vrste PE	3
2.1.2	Lastnosti PE	4
2.1.3	Predelava PE	4
2.2	Funkcionalizacija	4
2.3	Termoplasti, duroplasti in prilagodljive kovalentne mreže	5
2.3.1	Termoplasti	5
2.3.2	Duroplasti	5
2.3.3	Prilagodljive kovalentne mreže	6
2.4	Diels-Alderjeve reakcije (DA)	7
2.4.1	Klik kemija	9
2.4.2	Uporaba reakcije »klik« furan/maleimid Diels - Alder za sintezo funkcionalnih spojin	10
2.5	Uporabljene metode	11
2.5.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo in oslabljenim popolnim odbojem (FTIR-ATR)	11
2.5.2	Termogravimetrična analiza (TGA)	11
2.5.3	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	12
3	EKSPERIMENTALNI DEL	13
3.1	Materiali	13
3.2	Izračuni	13
3.3	Priprava aparature	14
3.4	Funkcionalizacija	15
3.4.1	Reakcija med PEAA in furfurilaminom	15
3.4.2	Reakcija med PEAA, tionil kloridom, furfurilaminom in bismaleimidom	15
3.5	Analizne metode	20
3.5.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo	20
3.5.2	Termogravimetrična analiza	20
3.5.3	Diferenčna dinamična kalorimetrija	21
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	22
4.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo in oslabljenim popolnim odbojem	22
4.2	Termogravimetrična analiza	25
4.3	Diferenčna dinamična kalorimetrija	28

5 SKLEP	32
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	33
SEZNAM SLIK	35
SEZNAM TABEL	36
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	37
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	38

1 UVOD

1.1 Opis področja dela

V zadnjem času so raziskave na tematiko prilagodljivih kovalentnih mrež (angl. covalent adaptable networks - CAN) vse pogostejše. Te tematike smo se lotili tudi v tem diplomskem delu. Pripravili smo material s prilagodljivimi kovalentnimi mrežami, ki ima pri nižjih temperaturah lastnosti duroplastov, pri višjih temperaturah pa lastnosti termoplastov. Takšen polimer se lahko večkrat predeluje in mehansko reciklira, pri tem pa ne izgubi svojih lastnosti. To so polimeri, ki lahko pod določenimi pogoji preurejajo kemijske vezi brez razgradnje ali izgube mehanskih lastnosti. Koncept CAN-ov je relativno nov in predstavlja napredek na področju polimernih materialov, saj omogoča izdelavo trajnostnih, samopopravljivih in recikliranih polimernih sistemov. Nov material smo pripravili iz osnovnega polimera in dveh reagentov (tionil klorid in furfuralamin), da smo dobili prilagodljive kovalentne mreže, smo dodali še bismaleimid.

1.2 Cilji, hipoteze, omejitve

Namen

Namen diplomskega dela je funkcionalizirati poli(etilen-ko-akrilno kislino) s furfuralaminom in takšen polimer zamrežiti z bismaleimidom. Kot je razvidno iz literature takšna raziskava še ni bila izvedena in analizirana. Funkcionalizirano poli(etilen-ko-akrilno kislino) smo analizirali s spektroskopsko tehniko - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR spektroskopija), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in termogravimetrično analizo (TGA). Tako smo določili, pod katerimi pogoji poteče vezava furfuralamina na kislinski del poli(etilen-ko-akrilna kislina) in kakšne termične lastnosti imajo vzorci.

Cilji

Glavni cilj dela je bilo ugotoviti, pod katerimi pogoji potečejo reakcije.

Sprotni cilji dela so bili:

- določiti primerno topilo,
- uporabiti najprimernejši katalizator,
- proučiti vpliv časa in temperature na produkt reakcije,
- analizirati končni produkt s FTIR spektroskopijo, DSC in TGA metodo.

Hipoteze ali trditve

Predvidevali smo, da bo reakcija potekla ob uporabi primerne topila. Prav tako smo predvidevali, da bo imelo topilo ključno vlogo pri poteku reakcije, saj mora omogočiti učinkovito raztapljanje reagentov in zagotoviti ustrezne pogoje za reakcijo.

Omejitve

Pri delu smo pričakovali težave pri določevanju primerne topila. Težave smo pričakovali tudi ob poteku sinteze, kjer lahko nastanejo neželeni produkti.

1.3 Raziskovalne metode

Tekom priprave diplomskega dela smo:

- zbrali, pregledali in študirali literaturo s področja funkcionalizacije, Diels-Alder kemijskih reakcij, kovalentnih mrež in vezi,
- pripravili vzorce,
- izvedli funkcionalizacijo,
- izvedli FTIR spektroskopijo,
- izvedli DSC analizo,
- izvedli TGA analizo.

S poskusi topnosti smo raziskali, v katerem topilu je kopolimer najbolj topen. To topilo smo uporabili pri funkcionalizaciji kopolimera. Sintezo smo izvedli v digestoriju. Ko je bila sinteza končana, smo produkt centrifugirali, ostanek topila izločili s sušenjem v pečici oziroma v vakuumski pečici. S FTIR spektroskopijo smo analizirali polimer in potrdili, ali je sinteza potekla. Z DSC in TGA metodo smo določili termične lastnosti produkta.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Polietilen (PE)

Polietilen spada med delnokristalinične termoplaste, kar pomeni, da je del njegove strukture amorfen, del pa kristaliničen. Lastnost takšnih materialov je, da pri povišani temperaturi (nad temperaturo tališča - T_m) preidejo v tekoče agregatno stanje. V tekočem stanju je konformacija molekul naključna, struktura polimera pa amorfna. S počasnim ohlajanjem polimera iz amorfne faze del makromolekul kristalizira [1].

Je najbolj poznana in običajna plastika z zelo preprosto strukturo. Sestavljen je torej iz vodika in ogljika. Spada v skupino plastike, imenovano poliolefini, za monomere je značilna dvojna vez in visoka reaktivnost [1].

PE sintetiziramo s polimerizacijo etilena ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Nizka stopnja kristaliničnosti povzroči nizko gostoto polietilena, visoka stopnja kristaliničnosti pa visoko gostoto polietilena. Polietilen z nizko gostoto označimo kot LDPE (polietilen nizke gostote), z visoko pa HDPE (polietilen visoke gostote). Poleg teh dveh polimernih spojin pa poznamo še polietilen srednje gostote (MDPE), polietilen zelo visoke molekulske mase (UHMWPE) in linearni polietilen nizke gostote (LLDPE) [1].

Za polietilene z nižjo molekulsko maso je značilna visoka fluidnost (masni pretok taline - MFR), kar pomeni, da so primerni za obdelavo z brizganjem. Za polietilene z višjo molekulsko maso je značilna nizka fluidnost. Ti polimeri so primerni za obdelavo z ekstrudiranjem in vročim preoblikovanjem [1].

Polietilen odlikuje nizka cena, kemična nereaktivnost, enostavnost obdelave in odlične mehanske lastnosti v območju nizkih temperatur ($T_g = -100\text{ °C}$) [1].

2.1.1 Vrste PE

Polietilen nizke gostote (LDPE) je razvejan, z dolgimi stranskimi verigami. Gostota se giblje med 910 in 930 kg/m^3 , tališče polimera je od 105 do 115 °C . Stopnja kristaliničnosti je nižja kot pri drugih PE ($44 - 55\%$) in je žilav. Uporaben je v temperaturnem območju od -50 do 80 °C [2].

Polietilen visoke gostote (HDPE) je linearen polimer, njegova gostota pa je 940 do 970 kg/m^3 , stopnja kristaliničnosti je $70 - 90\%$, tališče je pri temperaturi $\approx 135\text{ °C}$. HDPE je bolj trd in manj prepusten za pline kot LDPE, kemično je bolj obstojen in ima visok modul elastičnosti. Uporabljamo ga v temperaturnem območju od -50 do 120 °C [2].

Linearni polietilen nizke gostote (LLDPE) je razvejan PE s kratkimi stranskimi verigami. Gostota je 915 do 940 kg/m^3 , stopnja kristaliničnosti je visoka (do 70%). Temperatura tališča se giblje okoli 115 °C . LLDPE je žilav in hkrati trden material [2].

Polietilen z visoko molsko maso (UHMWPE) ima molsko maso od $3 - 6 \times 10^6$ g/mol. Gostota polimera znaša 940 kg/m^3 , stopnja kristaliničnosti znaša 45 %, tališče ima pri $\approx 135 \text{ }^\circ\text{C}$. Spada med inženirske polimere, obstojen je proti obrabi (manjši koeficient trenja) in proti degradaciji [2].

2.1.2 Lastnosti PE

Ker ima polietilen enostavno strukturo, lahko kristalizira. Stopnja kristaliničnosti je odvisna od razvejanosti in se giblje med 40 in 90 %. Komerčni PE ima gostoto $910 - 980 \text{ kg/m}^3$ [2].

Mehanske lastnosti so odvisne od stopnje kristaliničnosti in so boljše za PE z višjo stopnjo kristaliničnosti (HDPE). S povečevanjem gostote linearno narašča modul elastičnosti, povečuje se trdota, slabša se udarna žilavost. Na mehanske lastnosti vpliva tudi molska masa. PE uporabljamo nad T_g (pod $-40 \text{ }^\circ\text{C}$) in pod T_m [2].

PE je obstojen na večino kemikalij, razen oksidativne kisline in halogene. Pri sobni temperaturi je obstojen na topila, pri temperaturah nad $100 \text{ }^\circ\text{C}$ se topi le v nekaterih ogljikovodikih in kloriranih topilih. Obstojen je v vodi [2].

2.1.3 Predelava PE

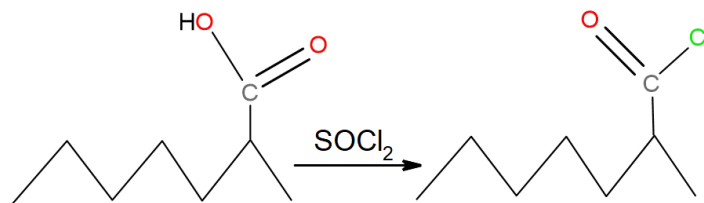
Polietilen je eden najpogosteje uporabljenih polimernih materialov, ki se uporablja v embalaži. Glavni vir za sintezo PE je nafta [2].

Pred predelavo polietilenu primešamo razne dodatke. Ker ni polaren, se dodatki (modifikatorji, antioksidanti, pigmenti ...) težko vmešajo v PE, zato jih navadno dodajamo v obliki koncentrata [2].

Dva najpomembnejša postopka predelave sta ekstrudiranje (folije, profili, cevi ...) in brizganje [2].

2.2 Funkcionalizacija

V kemiji se funkcionalizacija nanaša na proces uvajanja funkcionalnih skupin na molekulo. Funkcionalne skupine so specifične kemijske molekule, ki imajo značilne lastnosti in lahko funkcionalizirani molekuli dajo edinstvene značilnosti. S funkcionalizacijo molekule lahko kemiki spremenijo njeno reaktivnost, topnost in druge lastnosti. Funkcionalizacijo alkanov lahko dosežemo z reakcijo substitucije, pri kateri atom ali skupina atomov nadomesti atom (v alkanih je to vodikov atom) v prvotni molekuli. Primer substitucijske reakcije je reakcija med PEAA in tionil kloridom (slika 1) [3].



Slika 1: Reakcija med PEAA in tionil kloridom [3]

2.3 Termoplasti, duroplasti in prilagodljive kovalentne mreže

2.3.1 Termoplasti

Termoplastični polimeri so linearni ali razvejani. Ko dovedemo dovolj toplotne energije, se termoplastični polimeri stalijo. Ko jih segrejejo nad določeno temperaturo, se ti materiali obnašajo kot viskoelastična tekočina. Pri ohlajanju se material ponovno strdi. Zaradi teh lastnosti, se lahko termoplasti večkrat predelujejo [4].

Termoplastične materiale je lažje reciklirati zaradi njegovih sposobnosti večkratne predelave. Zaradi tega, je ta plastika boljša za okolje. Postopek utrjevanja termoplastov vključuje mehčanje peletov. Postopek taljenja in strjevanja je popolnoma reverzibilen, saj ne pride do kemičnih reakcij. Ta lastnost omogoča recikliranje termoplastov brez bistvenega vpliva na fizikalne lastnosti materialov zaradi njihove kemične odpornosti [5].

Poznamo amorfne in kristalinične termoplaste. Med kristalinične termoplaste na primer spadata polietilen in polipropilen. Med amorfne termoplaste na primer spadata polistiren in polivinilklorid. Našteti polimeri se tudi med najpogosteje uporabljenimi polimeri [5].

Termoplasti ponujajo številne prednosti pred drugimi materiali, tako v smislu njihove možnosti recikliranja, kot njihove praktičnosti. Nekatere glavne prednosti termoplastov so [5]:

- večkrat jih je mogoče ponovno uporabiti,
- so manj škodljivi za okolje,
- enostavno jih je predelati in oblikovati,
- so lahki (imajo nizko gostoto) in trdni in
- so cenovno ugodni.

2.3.2 Duroplasti

Duroplasti so specifičen razred polimerov, ki tvorijo dobro definirane, ireverzibilne, kovalentne mreže, ki težijo k rasti skozi proces utrjevanja. Kemijska reakcija se lahko pojavi bodisi zaradi segrevanja bodisi zaradi dodajanja utrjevalnega sredstva.

Kemijska reakcija povzroči nastanek zamreženja med njegovimi komponentami in daje duroplastu močno in togo strukturo, ki se lahko doda drugim materialom za povečanje trdnosti. Duroplasti imajo izboljšano dimenzijsko stabilnost, saj so odporni na procese obrabe polimerov, kot na primer raztapljanje, lezenje ali razpoke, ki nastanejo zaradi topil [6].

Nastanejo, ko dve ali več komponent kemično reagirajo med seboj v okolijskih pogojih, ali ko jih inducira sevanje/toplota in ob tem tvorijo močno zamreženo mrežo. Nastajanje duroplastov je nepovraten proces, duroplasti pa so običajno trdi in togi. Imajo tudi višjo temperaturno obstojnost. Ob izpostavljenosti visoki temperaturi se ti materiali ne bodo deformirali [7].

2.3.3 Prilagodljive kovalentne mreže

Prilagodljive kovalentne mreže (angl. Covalent Adaptable Networks) so zamreženi polimeri z dinamičnimi kovalentnimi vezmi, ki omogočajo, da združujejo lastnosti duroplastov in možnost recikliranja termoplastov. Zaradi svoje stabilnosti in možnosti ponovne predelave, so ti polimerni materiali postali zelo zanimivi za reševanje okolijskih problemov. Njihove lastnosti samopopravljivosti in odzivanja na dražljaje omogočajo uporabo v številnih aplikacijah (lepila, ki imajo možnost recikliranja, pametni aktuatorji ...). Slabost polimerov s prilagodljivimi kovalentnimi mrežami je, da so večinoma izdelani iz naftnih virov [8].

Vključitev prilagodljivih kovalentnih mrež med polimernimi verigami prinaša nove lastnosti polimerom, zlasti pri toplotnih odzivih, možnostih obdelave in sposobnostih recikliranja. Tako v zadnjih letih hitro narašča zanimanje za načrtovanje in sintezo monomerov in zamreževal, ki jih je mogoče uporabiti kot reaktivne organske gradnike za sintezo polimerov s prilagodljivimi polimernimi mrežami [4].

CAN-i so reverzibilni ob izpostavljenosti zunanjim dražljajem, kot sta toplota in svetloba. To omogoča, da ima material dobre mehanske lastnosti v okolijskih pogojih. Ob aktivaciji z ustreznimi dražljaji je material mogoče ponovno predelati in reciklirati, saj združuje želene lastnosti duroplastov in termoplastov [8].

Ključne lastnosti takšnih polimerov je torej njihova možnost samopopravljivosti in ponovne predelave, kar omogoča recikliranje samih polimerov. To daje možnost, da običajne duroplaste, ki jih ni mogoče reciklirati, lahko zamenjamo s CAN-i in s tem zmanjšamo količino odpadkov. Nekateri CAN-i se lahko tudi primerjajo z možnostjo recikliranja termoplastov. Večina termoplastov izgubi svojo mehansko zmogljivost po približno 10 mehanskih recikliranjih, medtem ko je CAN-e možno ponovno predelati/reciklirati, brez izgube termičnih in mehanskih lastnosti [8].

Vitrimeri

Leta 2011 je vitrimerne materiale skupaj s sodelavci uvedel Leibler. V zadnjem času so vitrimerni materiali pritegnili veliko pozornosti kot nov razred obnovljive plastike, saj izkazujejo potencial trdnosti, vzdržljivosti in kemične odpornosti. Zaradi svojih lastnosti se skoraj lahko primerjajo s tradicionalnimi termoplasti. Ob koncu življenjske dobe produktov z vitrimeri jih je možno reciklirati. To je posledica njihove kemične strukture, saj imajo vitrimeri prilagodljive kovalentne mreže, ki dajejo stabilnost med ponovno obdelavo. Njihovo razmerje med viskoznostjo in temperaturo je podobno razmerju steklastega silicijevega dioksida [9].

Vitrimeri so spojine s trajnimi kemijskimi mrežami z dinamičnimi kovalentnimi vezmi, ki omogočajo spreminjanje topologije omrežja ob ohranjanju konstantnega števila kemijskih vezi v sistemu pri vseh temperaturah, ki so nižje od temperature razgradnje. Dinamične kovalentne vezi so reverzibilne in lahko hitro dosežejo termodinamično ravnovesje kot odziv na dražljaj. Pri degenerativnem procesu so kemične snovi enake na obeh straneh, termodinamična konstanta ravnovesja pa je po definiciji nič. To pomeni, da sta hitrosti reakcije izmenjave naprej in nazaj enaki pri vseh temperaturah. Ta značilnost zagotavlja vitrimerom konstantno število kemičnih vezi ne glede na temperaturo. Po drugi strani, pa so življenjska doba dinamičnih vezi in lastnosti vitrimerov močno odvisni od temperature. Vitrimeri se tako lahko s toplotno sproženim in reverzibilnim prehodom pretvorijo iz viskoelastične trdne snovi v viskoelastično tekočino, pri tem pa ohranijo konstantno število vezi. Ta značilnost razlikuje vitrimere od disociativnih dinamičnih mrež, pri katerih se zmanjša število povezav z višjo temperaturo in zagotavlja vitrimerom različne termomehanske lastnosti [10].

Sposobnost tečenja vitrimerov omogoča materialom ponovno obdelavo in s tem recikliranje. Pri tipični izvedbi recikliranja se vzorec razreže ali zmelje na majhne koščke in se kasneje predela v nov vzorec, ki se oceni s fizikalno-kemijskimi in mehanskimi lastnostmi. Običajno se izvede več ciklov karakterizacije, možnost reciklaže se oceni s primerjavo lastnosti med recikliranimi vitrimeri in začetnim materialom. Največkrat se upoštevajo naslednje lastnosti: temperatura steklastega prehoda, modul elastičnosti, toplotna stabilnost, natezne lastnosti in vsebnost gela [10].

2.4 Diels-Alderjeve reakcije (DA)

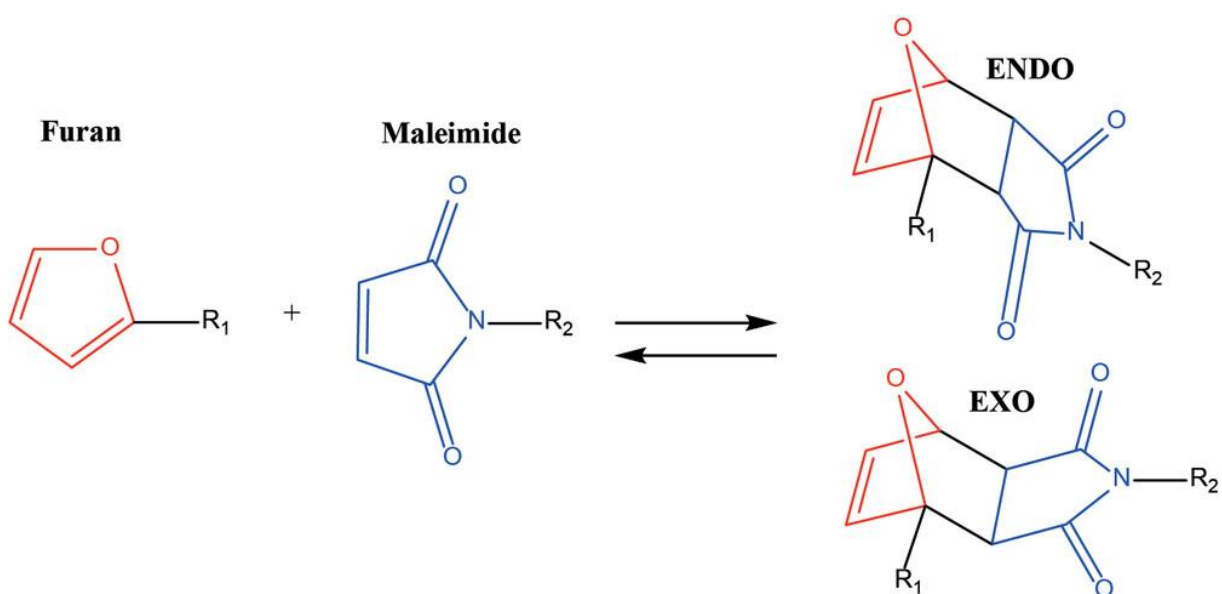
Duroplasti so razred polimerov, ki so močno zamreženi in mehansko trdi. Prav njih je zelo težko reciklirati, brez da bi jih segregovali na degradacijske temperature ali jih uporabili kot polnila po mletju. Uporaba termoreverzibilnih reakcij klikov omogoča recikliranje duroplastov po koncu uporabe določenega izdelka. Reakcije klikov so ogljično ekonomične, kar pomeni, da ob poteku reakcije ne pride do tvorbe stranskih produktov. Dve priljubljeni reakciji klikov sta tiol-enska reakcija in cikloadicija Diels-Alder. Cikloadicija je še posebej priljubljena DA reakcija. To je reakcija med maleimidno in furansko skupino. Njegova široka uporaba je pripisana dejstvu, da sta

tako maleimidna kot furanska skupina bioosnovani. Lahko jih dobimo iz furfuraldehida. Maleimid dobimo tako, da najprej oksidiramo furfuraldehid v anhidrid maleinske kisline, čemur sledi dodajanje maleinskega anhidrida primarnemu aminu. Enostavnost izvajanja DA reakcij je še en razlog za njegovo priljubljenost. Iz literature je razvidno, da je možno z lahkoto modificirati molekule furana in maleimida v obstoječe polimere na biološki osnovi, kot so npr. olja [11].

Najpreprostejša oblika DA predstavlja reakcijo med cikličnim konjugiranim dienom ene molekule in dvojno vezjo druge ciklične molekule, kjer pride do nastanka nove ciklične spojine. Reaktivnost diena se poveča, če je monomer omejen na bolj reaktivno cis konfiguracijo [12].

Ena od prvih DA polimerizacij je bila reakcija med 2-vinil-1,3-butadienom in p-benzokinonom, da je nastal lestvičasti polimer [12].

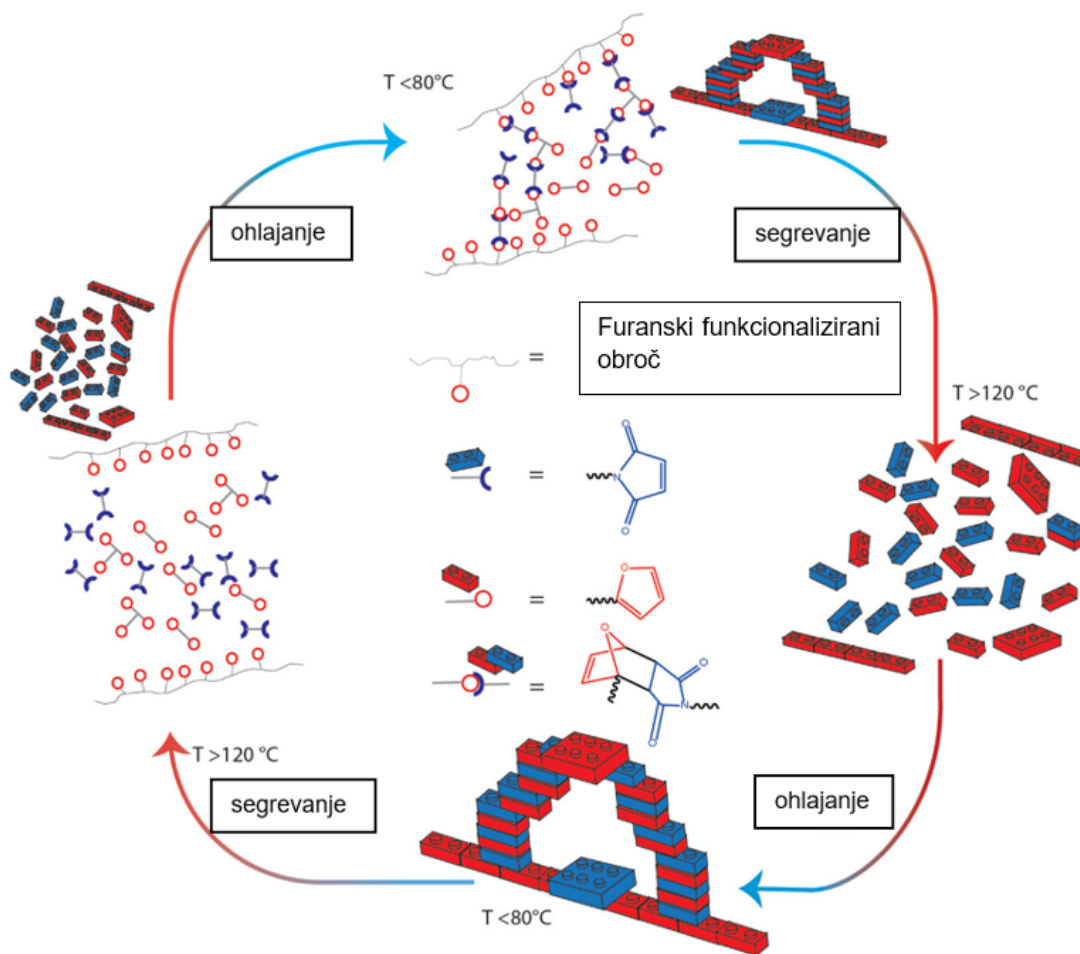
Cikloadicija med maleimidom in furanom je prikazana na sliki 2. Ta DA reakcija ima za produkt dva stereokemično različna adukta, znana kot endo in exo adukt [11].



Slika 2: Cikloadicija maleimida in furana [11]

Morda je najbolj privlačna značilnost te specifične reakcije reverzibilnost pri rahlo povišanih temperaturah in dejstvo, da se to dogaja relativno hitro v primerjavi z drugimi DA reakcijami. Gradniki za take materiale se lahko razlikujejo po funkcionalnosti in strukturi, vendar morajo vsebovati spojino z vsaj tremi funkcionalnimi skupinami, da se tvorijo medsebojno povezane mreže [11].

Slika 3 prikazuje načelo »od zibelke do zibelke«, ki je končni cilj uporabe teh materialov. Končni cilj je čim manjša izguba trdnosti materiala po več stopnjah recikliranja. Izziv pri recikliranju je omejiti/preprečiti stranske reakcije, ki lahko škodujejo reverzibilnemu značaju ali mehanskim lastnostim teh materialov [11].



Slika 3: Princip recikliranja funkcionalnih mrež furan/maleimid [11]

Ta kemija je zelo uporabna in ima potencial pri različnih aplikacijah, kot je robotika, biomedicinske naprave, samopopravljivi zaščitni premazi itd. [11].

Več študij dokazuje njihovo sposobnost samopopravljivosti s testi obnovitve prask s pomočjo blagega segrevanja na mestu poškodbe. Samopopravljivost je ob zadostni mobilnosti verig posledica sposobnosti ustvarjanja novih kovalentnih vezi pri povišanih temperaturah [11].

2.4.1 Klik kemija

Klik kemijo je v petdesetih letih prejšnjega stoletja odkril Huisgen, izraz »klik kemija« pa je skoval Sharpless [13].

Logika, ki je za klik kemijo, je preprosta [14]:

- molekule z novimi lastnostmi so potrebne na različnih področjih,
- takšne lastnosti lahko izhajajo iz spajanja majhnih molekul.

Ta zamisel - da lahko dobra kemija omogoči ustvarjanje kemičnih spojin, je spodbudila velik obseg prizadevanj na številnih področjih, vključno z znanostjo o materialih,

površini, analizo kemijo, kemijsko biologijo in razvojem zdravil. Ker je metode za ustvarjanje vezi pravzaprav težko odkriti, sta dve področji sočasno pripeljali do razvoja novih kemijskih reakcij [14].

Klik kemija predstavlja reakcijo za sintezo polimerov s stopenjsko polimerizacijo. Čeprav veliko reakcij imenujemo 'klik', je primarna reakcija klika Huisgenovo reakcija, kjer gre za z bakrom katalizirano spajanje alkina z azidom. Pri tem se tvori izključno 1,2,3 - triazolna enota. Reakcije klika potekajo brez eliminacije stranskega produkta majhne molekule, zato je ta reakcija razvrščena kot poliadiacijska polimerizacija. Poleg tega pride do reakcije klika v skoraj vseh topilih in pri razmeroma nizkih temperaturah. Reakcije klika so posebej primerne za stopenjsko polimerizacijo, kjer so lahko polimeri linearni, razvejani in hiperrazvejani. Polimeri s stopenjsko polimerizacijo, sintetizirani s klik kemijo, se imenujejo politriazoli [13].

Derivati furana izvirajo iz obnovljivih virov in bodo zato verjetno igrali vse večjo vlogo v trajnostnih pristopih k (zeleni) kemiji. Cikloadicija med dienom in dienofilom, ki običajno nosita alkenilni del, poteka prek usklajenega mehanizma in je eden najprivlačnejših članov družine klik kemije. Prav tako je pri reakciji pomembna vloga topil, Lewisovih/Brønstedovih kislin ali baz, ki pa služijo kot katalizator. Pomembna je tudi vloga vode, ki služi kot medij, vključno z vodnimi emulzijami [15].

2.4.2 Uporaba reakcije »klik« furan/maleimid Diels - Alder za sintezo funkcionalnih spojin

Reakcija med furanom in maleimidom je vrsta reakcije Diels - Alder. Reakcija poteka med furanom in maleimidom, pri čemer nastane šestčlenski ciklični produkt. Reakcija je selektivna in daje monosubstituirane produkte z visoko stopnjo izkoristka. Poleg tega je reakcija zelo hitra in poteka pri sobni temperaturi. Reakcija klik furan/maleimid Diels - Alder se uporablja za sintezo različnih funkcionalnih spojin, vključno s [16]:

- fotokromatskimi spojinami - to so snovi, ki spreminjajo barvo pod vplivom svetlobe. Uporabljajo se v optičnih aplikacijah, kot so sončna očala in zaslone. Na primer, v študiji so znanstveniki uporabili reakcijo za sintezo fotokromatske spojine, ki je spremenila barvo iz modre v rumeno pod vplivom svetlobe;
- fluorescentnimi spojinami - to so snovi, ki oddajajo svetlobo, ko se vzbujene z drugim virom svetlobe. Uporabljajo v bioloških in medicinskih aplikacijah, kot so označevanje celic in odkrivanje bolezni. Na primer, v študiji so znanstveniki uporabili reakcijo za sintezo fluorescentne spojine, ki je bila za označevanje celic raka;
- katalizatorji - to so snovi, ki pospešujejo kemijske reakcije. Uporabljajo v različnih industrijah, kot so petrokemija in farmacija. Na primer, v študiji so znanstveniki uporabili reakcijo za sintezo katalizatorja, ki je bil uporabljen za zmanjšanje emisij izpušnih plinov.

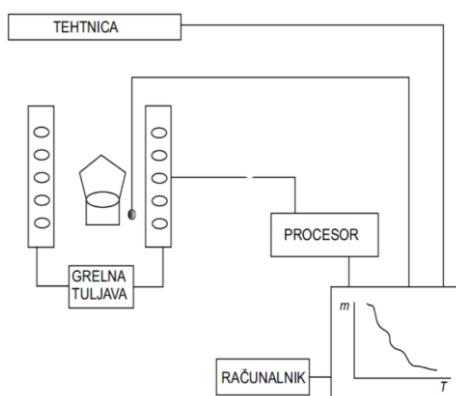
2.5 Uporabljene metode

2.5.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo in oslabljenim popolnim odbojem (FTIR-ATR)

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) je hitra in enostavna spektroskopska tehnika. Tehnika temelji na identifikaciji funkcionalnih skupin v molekulah, kjer te skupine pri različnih valovnih dolžinah vibrirajo (z raztezanjem ali upogibanjem na različne načine). Te vibracije in njihova intenzivnost (% transmisije) se izrišejo glede na frekvenco svetlobe (cm^{-1}), ki ji je vzorec izpostavljen, in tako dobimo spekter FTIR. Deli spektra FTIR so značilni za vsako spojino (to se imenuje območje prstnih odtisov) [17]. Uporablja se za identifikacijo organskih, polimerov in nekaterih anorganskih materialov. Naprava, ki se uporablja za analizo, pošlje infrardeče sevanje na vzorec, ki absorbira del sevanja, del tega pa odda. Absorbirano sevanje se pretvori v rotacijsko/vibracijsko energijo, s pomočjo molekul vzorca. Detektor zazna signal, ki predstavlja spekter vzorca. Ta tehnika je klasična tehnika, ki se pogosto uporablja v farmacevtski, premazni in polimerni industriji, ker je hitra, nedestruktivna in zahteva minimalno pripravo vzorcev [18].

2.5.2 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza (TGA) je analizna tehnika, pri kateri spremljamo maso (izgubo ali prirastek) kot funkcijo temperature ali časa v izbrani atmosferi (dušik, kisik, zrak ...). Aparat sestavlja pečica z merilno celico, ki jo prepihujemo s plinom in zelo natančna tehnika (slika 4). S to metodo določamo izgubo vlage, topila, mehčala, nezreagirane monomere, razgradnjo polimerov, določimo lahko delež anorganskega ostanka itd. [19].



Slika 4: Shematski prikaz delovanja termogravimetrične aparature [19]

2.5.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je kvantitativna metoda, s katero merimo toplotne prehode. Z DSC določimo količino toplote, ki se sprosti ali porabi (eksotermna ali endotermna sprememba) med fizikalno ali kemijsko spremembo vzorca [19].

Termično zgodovino polimerov določimo tako, da pri analizi vzorec dvakrat segrevamo [19]:

- pri prvi meritvi določimo termično zgodovino vzorca (prvo segrevanje),
- vzorec ohladimo in ga ponovno segrejemo (druga meritev), kjer določimo lastnosti materiala.

Z DSC metodo lahko merimo fizikalne lastnosti, fizikalne prehode in kemijske lastnosti (tabela 1) [19].

Tabela 1: Uporabnost DSC za karakterizacijo polimerov [19]

Fizikalne lastnosti
Specifična toplotna kapaciteta
Fizikalni prehodi
Tališče, temperatura kristalizacije, tekoče kristalni prehodi
Izhlapovanje, sublimacija, sušenje
Steklasti prehod, mehčanje
Prehodi trdno-trdno
Tekoči kristali
Analiza čistosti
Kemijske lastnosti
Razpad, degradacija, piroliza, oksidacija, stabilnost
Sestava, vsebnost (vlage, polnila, pepela)
Reakcijska kinetika, entalpija reakcije
Zamreževanje, vulkanizacija
Oksidativna stabilnost
Kompatibilnost: polimerne mešanice, kopolimeri

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Materiali

Poli(etilen-ko-akrilna kislina) (PEAA) s 5 % vsebnostjo akrilne kisline (Sigma Aldrich). Tionil klorid z molsko maso 118,97 g/mol (čistost 99 %, Sigma Aldrich). Furfurilamin z molekulsko maso 97,12 g/mol (čistost 100 %, Sigma Aldrich). 4,4' - bismaleimide difenilmetan z molekulsko maso 358,35 g/mol (čistost 96 %, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd). Tetrahidrofuran (čistost 95 %, Thermo Fisher scientific).

3.2 Izračuni

Potrebno količino mase reagenta smo izračunali po enačbi 1.

$$n = \frac{m}{M} \quad (1),$$

pri čemer je:

- n - množina (mol),
- m - masa (g),
- M - molska masa (g/mol).

Za izvedbo eksperimentov smo uporabili 1 g polimera in potrebno količino reagentov izračunali glede na vsebnost kislinskih enot v molekuli polimera. Furfurilamin smo dodali v 1,5 kratnem molskem prebitku.

$$n(\text{akrilne kisline}) = \frac{m(\text{akrilne kisline})}{M(\text{akrilne kisline})} = \frac{0,15 \text{ g}}{72,06 \text{ g/mol}} = 0,0021 \text{ mol}$$

$$n(\text{furfurilamina}) = n(\text{akrilne kisline}) * 1,5 = 0,0021 \text{ mol} * 1,5 = 0,0031 \text{ mol}$$

$$m(\text{furfurilamina}) = n(\text{furfurilamina}) * M(\text{furfurilamina}) = 0,0031 \text{ mol} * 97,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,3 \text{ g}$$

Izračunali smo, da znaša masa furfurilamina na 1 g polimera 0,3 g.

V spodnjem preračunu smo izračunali maso reagenta (furfurilamina in tionil klorida) glede na skupno maso, ki je znašala 2 g. Maso smo povečali na 2 g, ker smo tako dobili več uporabnega produkta. Izračunano maso tionil klorida smo dodali PEAA, da smo na osnovni polimer najprej vezali klor nato pa še furfurilamin.

$$m(\text{reagenta}) = 2 * m(\text{furfurilamina/tionil klorida}) = 2 * 0,3 \text{ g} = 0,6 \text{ g}$$

Preračun mase kislinskega klorida in furfurilamina, kjer je skupna masa 1 g. Pri tem smo upoštevali vsebnost kislinskega dela v PEAA, ki znaša 5 masnih % in upoštevali smo 1,5 x večjo množino furfurilamina glede na množino kislinskega klorida.

$$n(\text{kislinskega klorida}) = \frac{m(\text{kislinskega klorida})}{M(\text{kislinskega klorida})} = \frac{0,05 \text{ g}}{90,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0006 \text{ mol}$$

$$n(\text{furfurilamina}) = n(\text{kislinskega klorida}) * 1,5 \text{ mol} = 0,0006 \text{ mol} * 1,5 \text{ mol} = 0,0009 \text{ mol}$$

$$m(\text{furfurilamina}) = n(\text{furfurilamina}) * M(\text{furfurilamina}) = 0,0009 \text{ mol} * 97,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,0874 \text{ g}$$

Preračun mase bismaleimida glede na skupno maso, ki je 1 g.

$$n(\text{bismaleimida}) : n(\text{akrilne kisline}) = 1 : 2$$

$$n(\text{bismaleimida}) = \frac{m(\text{akrilne kisline})}{M(\text{akrilne kisline})} = \frac{0,05 \text{ g}}{72,063 \text{ g/mol}} = 6,94 * 10^{-4} \text{ mol}$$

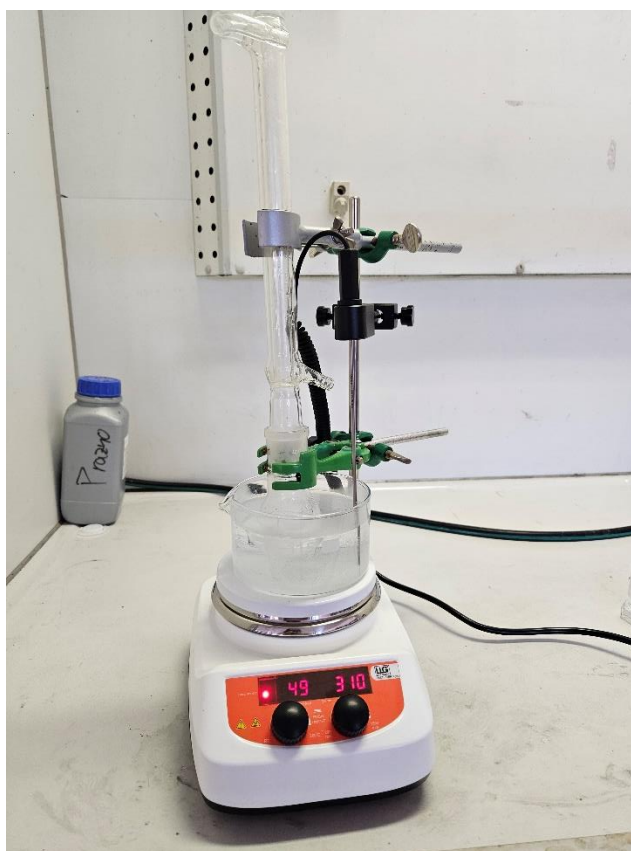
$$n(\text{bismaleimida}) = \frac{n(\text{akrilne kisline})}{2} = \frac{6,94 * 10^{-4} \text{ mol}}{2} = 3,47 * 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(\text{bismaleimida}) = n(\text{bismaleimida}) * M(\text{bismaleimida}) = 3,47 * 10^{-4} \text{ mol} * 358,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,1243 \text{ g}$$

Za skupno maso (0,2 g) vzorca z dodanim bismaleimidom, smo izračunali dodatek bismaleimida, in sicer 0,025 g.

3.3 Priprava aparature

Za funkcionalizacijo smo pripravili bučko, ki smo jo opremili s hladilnikom. Potrebovali smo grelec z magnetnim mešalom, ki je poskrbel za nemoteno ohranjanje temperature reakcije in mešanje vzorca. Aparatura je prikazana na sliki 5.

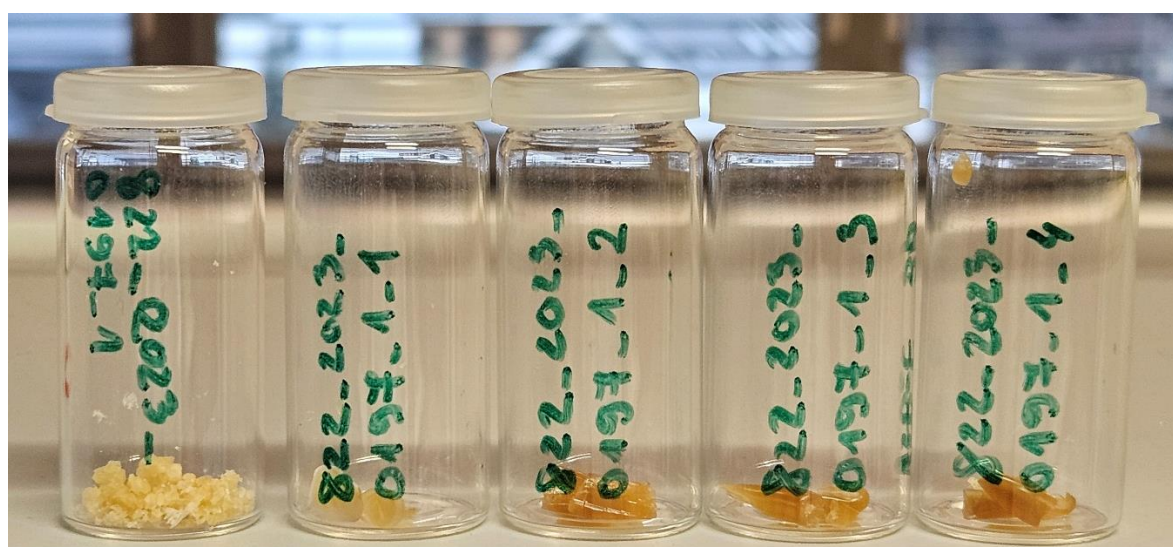


Slika 5: Aparatura za funkcionalizacijo polimera

3.4 Funkcionalizacija

3.4.1 Reakcija med PEAA in furfurilaminom

Prvi preizkus je bila direktna sinteza PEAA s furfurilaminom. Stehtali smo 1 g PEAA in 0,3 g furfurilamina. Da smo našli ustrezno topilo, smo izvedli poskuse topnosti v različnih topilih (diaminobutan, toluen, voda, aceton, propan in tetrahidrofuran). PEAA smo najuspešneje raztopili v tetrahidrofuranu (THF), zato smo ga uporabili pri nadaljnjih reakcijah. Raztopini polimera in THF smo nato dodali furfurilamin. Sinteza je potekala v vodni kopeli (slika 5) pri 50 °C, 24 h. Po končani sintezi so se vzorci (1, 1_1, 1_2, 1_3, 1_4, 1_5 in 1_6) sušili v pečici pri različnih temperaturah in različnem času. Vsi podatki sušenja so prikazani v tabeli 2. Vzorci so prikazani na sliki 6.



Slika 6: Vzorci PEAA in furfurilamina

Tabela 2: Čas in temperatura sušenja PEAA s furfurilaminom - vzorec 1

Vzorec 1	t (h)	T (°C)
822_2023_0917_1_1	1	120
822_2023_0917_1_2	2	120
822_2023_0917_1_3	3	120
822_2023_0917_1_4	4	120
822_2023_0917_1_5	24	120
822_2023_0917_1_6	2	210

3.4.2 Reakcija med PEAA, tionil kloridom, furfurilaminom in bismaleimidom

V naslednjem preizkusu smo v 50 mL bučko stehtali 0,7 g PEAA in dodali THF. Polimer smo mešali in raztapljali približno 20 min pri sobni temperaturi. Ko se je PEAA raztopil, smo dodali 0,3 g tionil klorida. Reakcija je potekala pri temperaturi 50 °C, in sicer 24 h. V tabeli 3 so prikazani podatki o poteku reakcij pri različnem času poteka reakcij. Na sliki 7 vidimo produkt po končani reakciji. Vzorec smo posušili v vakuumski pečici, da

smo odstranili topilo. Posušen vzorec je prikazan na sliki 8. Sušenje je potekalo pri 70 °C. V tabeli 4 so prikazani časi sušenja vzorca.



Slika 7: Produkt PEAA in tionil klorida



Slika 8: Posušen produkt PEAA in tionil klorida

Tabela 3: Pogoji sinteze s tionil kloridom – vzorec 2

Vzorec 2	t (h)	T (°C)
822_2023_0917_2_1	18	50
822_2023_0917_2_2	22	50
822_2023_0917_2_3	20	80
822_2023_0917_2_4	24	50

Tabela 4: Čas sušenja vzorca 2 v vakuumski pečici

Vzorec 2	t (h)	T (°C)
822_2023_0917_2_1	2	70
822_2023_0917_2_2	4	70
822_2023_0917_2_3	/	/
822_2023_0917_2_4	2	70

1 g vzorca smo ponovno raztopili v THF-u in izvedli še reakcijo s furfurilaminom, katerega masa je bila 0,3 g. Reakcija je potekala v vodni kopeli, pri temperaturi 50 °C in času 2 h. Vzorec smo prav tako posušili v vakuumski pečici, in sicer pri temperaturi 70 °C in času 1 h.

Pogoji sinteze so prikazani v tabeli 5, prav tako so prikazani čas in temperatura sušenja v naslednji tabeli 6.

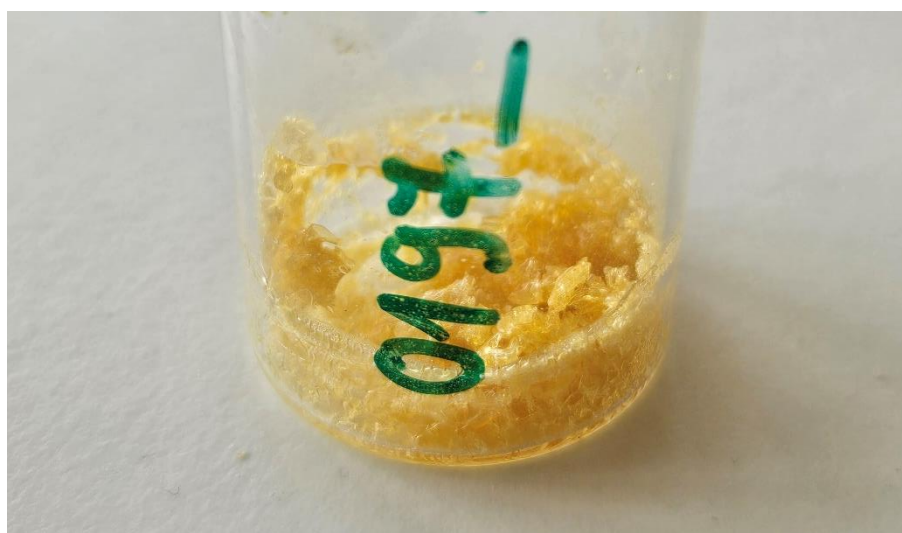
Tabela 5: Pogoji sinteze za vzorec 3

Vzorec 3	t (h)	T (°C)
822_2023_0917_3_1	2	50
822_2023_0917_3_2	2	50

Tabela 6: Čas sušenja vzorca 3 v vakuumski pečici

Vzorec 3	t (h)	T (°C)
822_2023_0917_3_1	1	70
822_2023_0917_3_2	premalo produkta	/

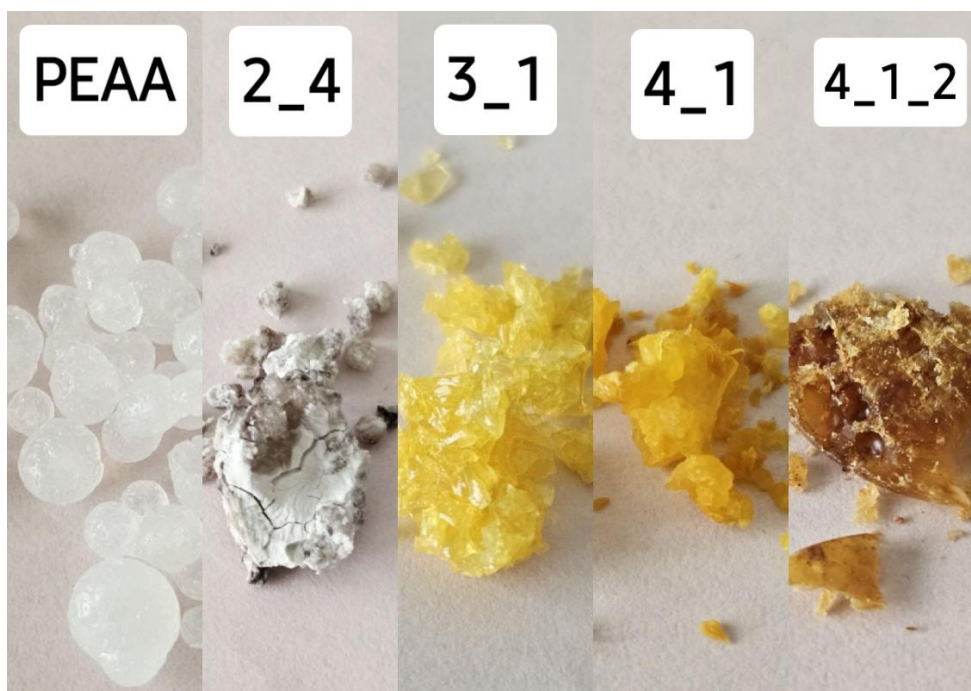
Od vzorca 3, na katerega smo vezali furfurilamin, smo odvzeli 0,2 g produkta. Zadnja reakcija na vzorcu je potekla še z bismaleimidom, katerega masa je znašala 0,025 g. Reakcija je potekala pri temperaturi 50 °C in pri času 1 h. Vzorec smo sušili 1 h v vakuumski pečici pri 70 °C, prav tako zato, da smo odstranili topilo iz vzorca. Od končnega vzorca (4_1), smo odvzeli 0,1 g vzorca in ga segrevali v pečici pri 120 °C, 20 min, da so se vezi med seboj prekinile. Končni produkt je prikazan na sliki 9. Na levi strani slike 10 vidimo končni produkt z bismaleimidom, na desni strani pa enak produkt, katerega vezi smo prekinili v pečici (4_1_2). Na sliki 11 so prikazane spremembe vzorcev po vsaki reakciji.



Slika 9: Končni produkt



Slika 10: Reverzibilna reakcija



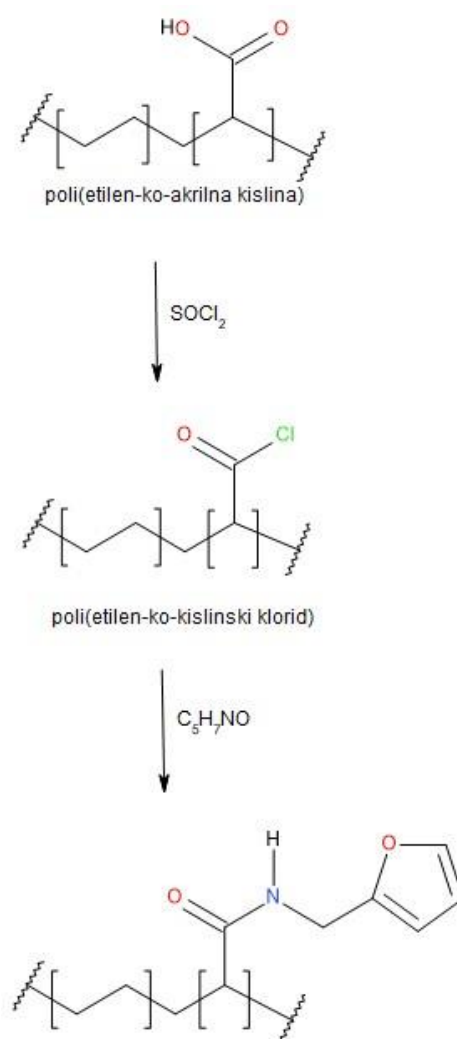
Slika 11: Sprememba vzorcev po vsaki reakciji

V tabeli 7 so prikazana imena vzorcev, njihovi reagenti in topilo.

Tabela 7: Opredelitev vzorcev

Ime vzorca	Reagenti	Topilo
822_2023_0917_1	poli(etilen - ko - akrilna kislina) + furfurilamin	THF
822_2023_0917_2	poli(etilen - ko - akrilna kislina) + tionil klorid	THF
822_2023_0917_3	822_2023_0917_2 + furfurilamin	THF
822_2023_0917_4	822_2023_0917_3 + bismaleimid	THF

Reakcija je torej najprej potekla s tionil kloridom, kjer se je atom klora vezal na kislinski del spojine in zamenjal hidroksilno skupino. V naslednji fazi je potekla substitucija atoma klora s furfurilaminom, pri čemer je nastala amidna vez. Potek reakcije je prikazan na sliki 12.

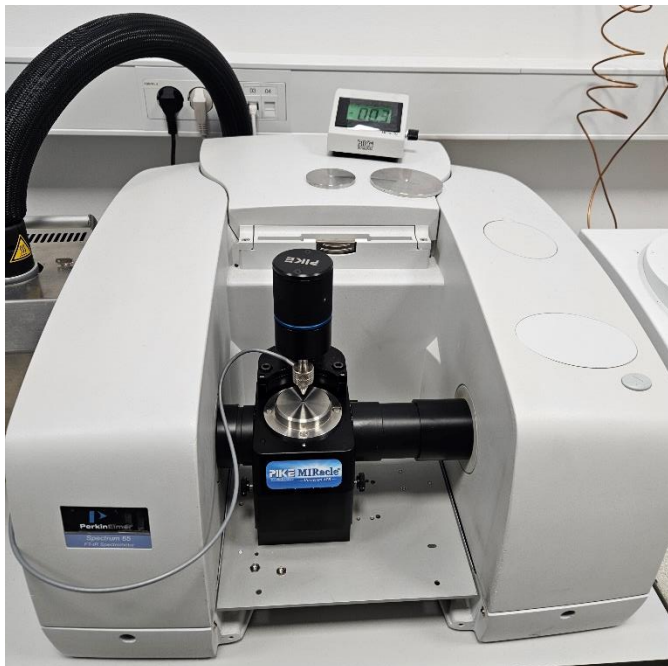


Slika 12: Potek reakcij

3.5 Analizne metode

3.5.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

Vzorci smo analizirali s pomočjo ATR-FTIR spektrometra (slika 13), znamke Perkin Elmer, Spectrum 65. Obsevanje z infrardečo svetlobo je bilo v območju valovnih števil od 600 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} . Rezolucija je znašala 4 cm^{-1} .



Slika 13: ATR-FTIR spektrometer

3.5.2 Termogravimetrična analiza

Analizo termodinamskih lastnosti smo izvedli na napravi Mettler Toledo TGA/DSC 3+ (slika 14). Lonček, ki smo ga uporabili je bil $40\ \mu\text{L}$. Vzorci smo segrevali v dušikovi atmosferi v temperaturnem območju od $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo segrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pretok plina je znašal $20\text{ mL}/\text{min}$. Pri temperaturi $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, smo vzorce 5 min preprihovali s kisikom, katerega pretok je znašal $20\text{ mL}/\text{min}$.



Slika 14: Termični gravimetrični analizator Mettler Toledo TGA/DSC 3+

3.5.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Termične lastnosti naših vzorcev smo določali na napravi Mettler Toledo DSC 2 (slika 15). Uporabili smo 40 μ L lončke, ki smo pokrili s pokrovčkom, ki smo mu predhodno naredili tri luknjice. Vzorce smo segrevali v dušikovi atmosferi od -60 do 200 $^{\circ}\text{C}$. Segrevali smo jih s hitrostjo 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in pretokom 20 mL/min . Pri 200 $^{\circ}\text{C}$ je sledil izotermni segment, ki je trajal 5 min, po tem času, pa so se vzorci z isto hitrostjo še ohlajali na -60 $^{\circ}\text{C}$. Vzorce smo segrevali in ohlajali dvakrat, pri tem smo karakterizirali njihovo prvo ohlajanje in drugo segrevanje.

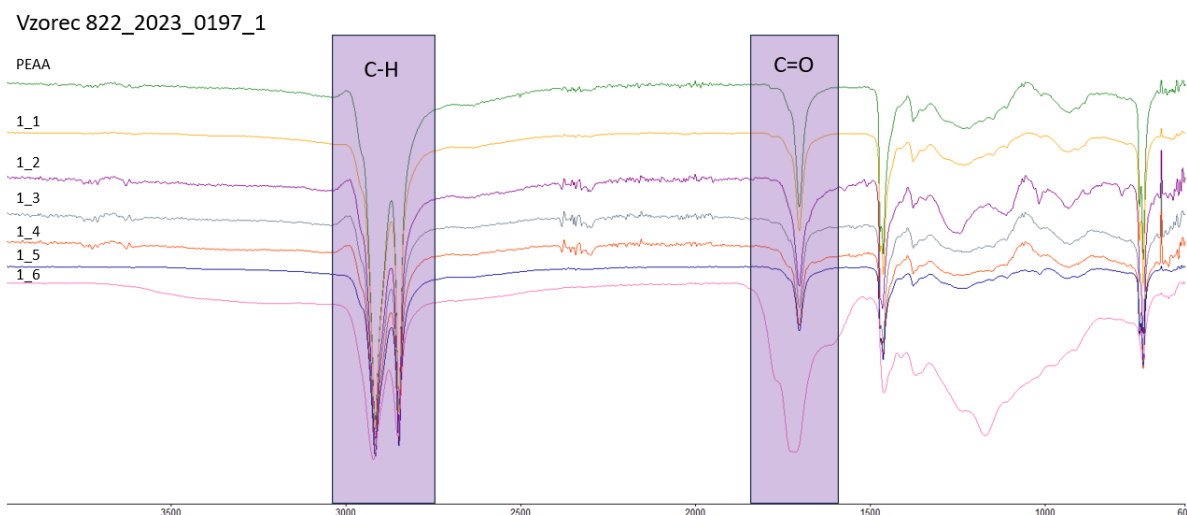


Slika 15: Diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo DSC 2

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

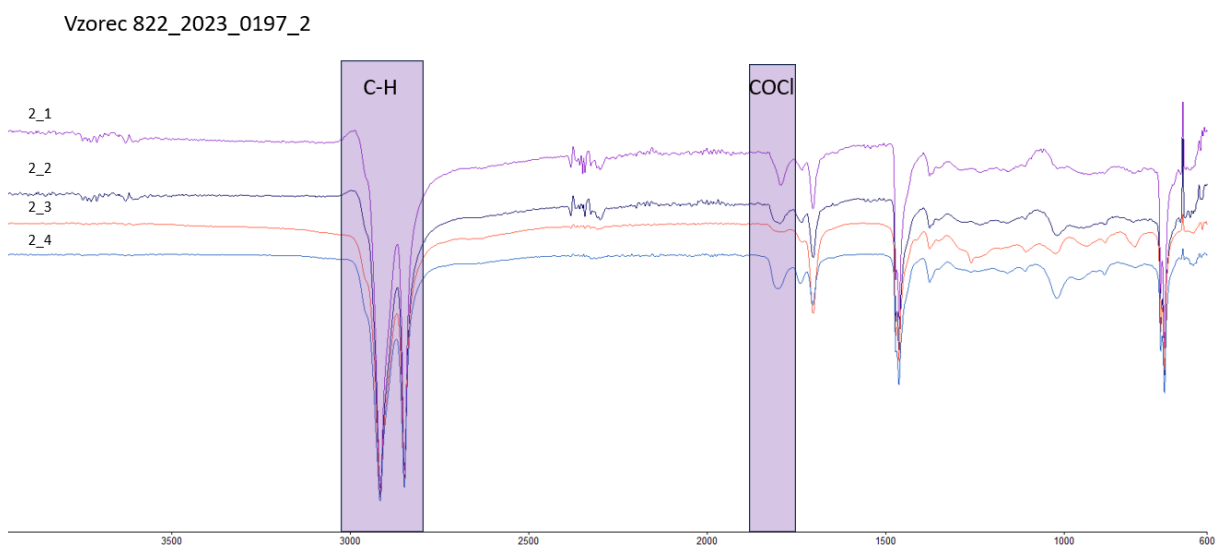
4.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo in oslabljenim popolnim odbojem

Po vsaki reakciji, smo vzorce analizirali s FTIR spektroskopijo. Rezultati analize so prikazani v tabeli 8. Pri vzorcu 1, smo po analizi potrdili vsebnost C=O in O-H vezi. Vidimo lahko, da direktna reakcija PEAA in furfurilamina ni potekla (slika 16). Vibracija dvojne vezi C=O ima vrh pri 1716 cm^{-1} .



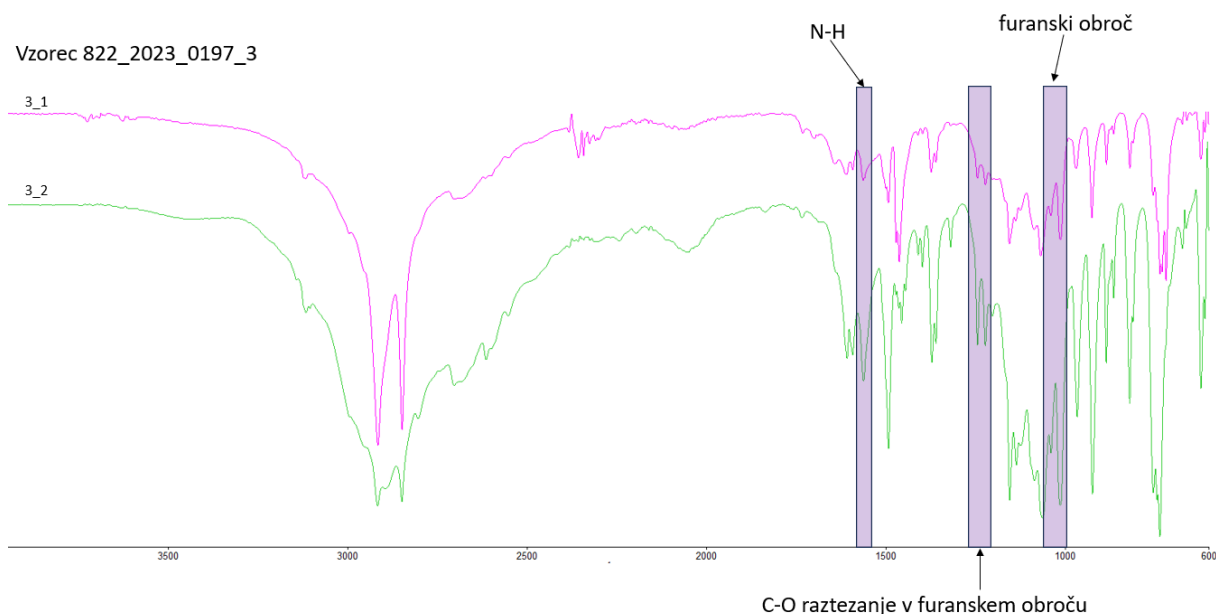
Slika 16: FTIR meritev - vzorec 1

Pri drugem vzorcu (vzorec 2) vidimo prisotno C-Cl vez, ki potrjuje, da je reakcija med PEAA in tionil kloridom potekla. To vidimo na sliki 17. Najpomembnejši vrh spektra je pri valovnem številu 1805 cm^{-1} , ki nakazuje na COCl vez. Pri valovnem številu v območju spektra med 2840 cm^{-1} in 2920 cm^{-1} , vrhovi ustrezajo raztezanju C-H vezi.



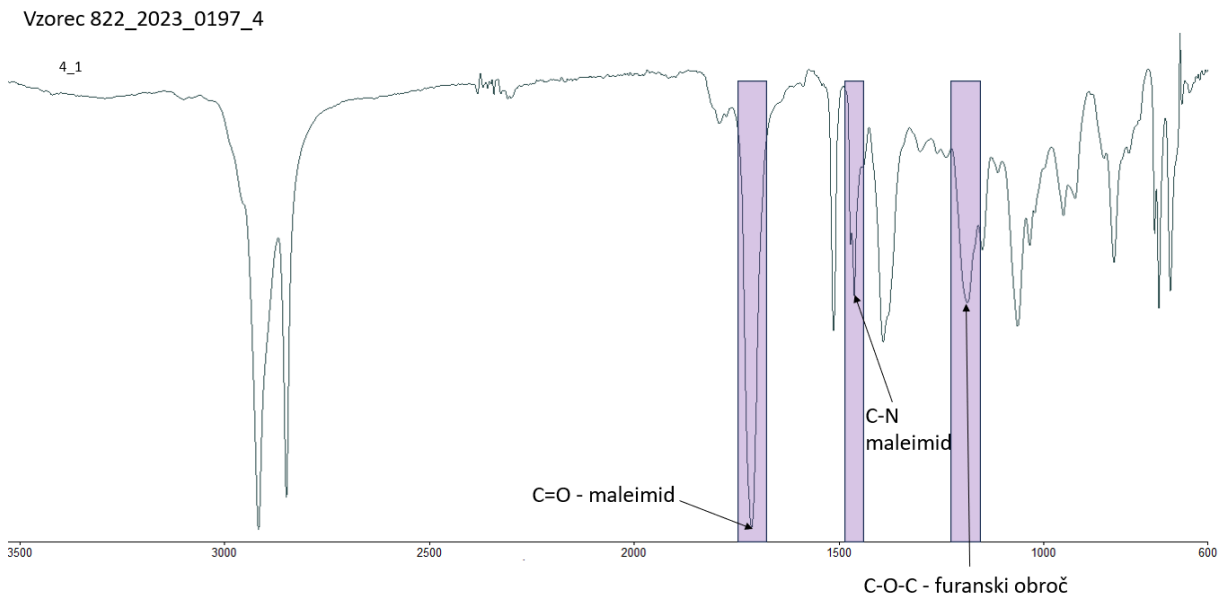
Slika 17: FTIR meritev - vzorec 2

Pri vzorcu 3, kjer smo vzorcu 2 dodali furfurilamin, je FTIR analiza pokazala vezi med vodikom in dušikom ter pristnost furana. Na sliki 18 lahko vidimo FTIR graf za vzorec 3. Absorpcijska vrhova med 1490 cm^{-1} in 1600 cm^{-1} ustrezata aromatskim razteznim C=C vibracijam. N-H pas, ki je amidni pas sekundarnih aminov, ni tako zelo intenziven, tudi zaradi svoje trans konfiguracije, vrh pa se kaže pri 1563 cm^{-1} . Vrhovi med 1010 cm^{-1} in 1090 cm^{-1} kažejo na simetrično širjenje in krčenje furanskega obroča, vrhova pri 1223 cm^{-1} in 1245 cm^{-1} pa ustrezata raztezanju C-O vezi v furanskem obroču.



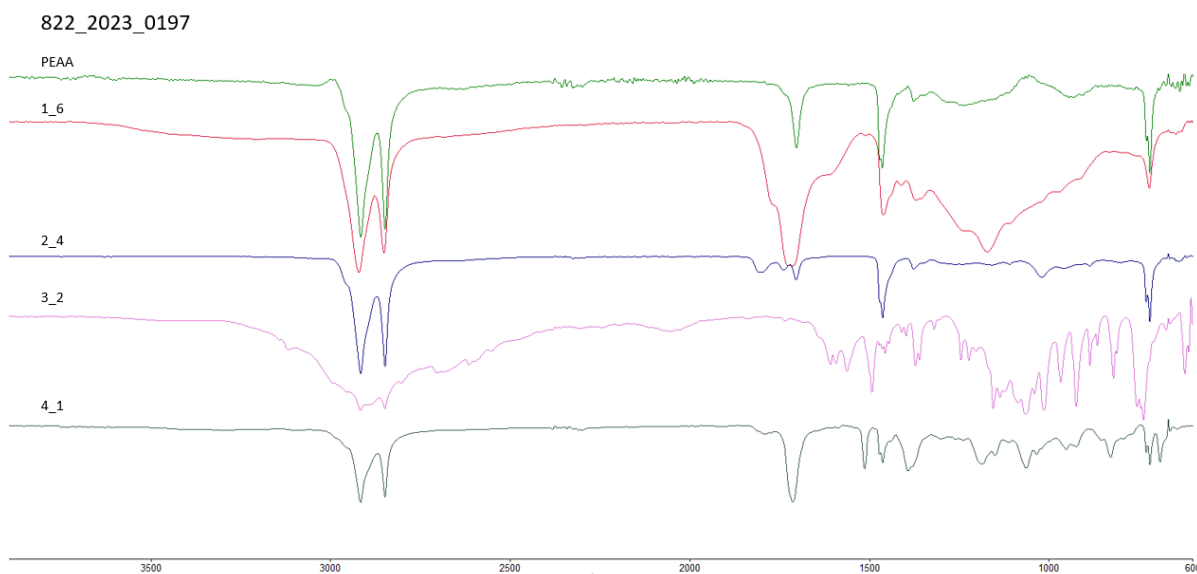
Slika 18: FTIR meritev - vzorec 3

Vzorcju 3, ki mu je bil dodan bismaleimid, smo zmerili FTIR spekter (slika 19), kjer je nastala vez z bismaleimidom. Absorpcijski vrh pri 1329 cm^{-1} ustreza raztezanju C-N vezi v maleimidnem obroču. C-O-C vez, ki se nahaja v furanskem obroču, je absorpcijo kazala pri 1186 cm^{-1} , raztezanje C=O vezi v maleimidnem obroču pa ima vrh pri 1713 cm^{-1} . Asimetrično C-H raztezanje vezi ima vrha pri 2848 cm^{-1} in 2916 cm^{-1} . Pomembnejša vez je še C=C vez v maleimidu, ki ima vrh pri 1064 cm^{-1} in je najpomembnejša lastnost bismaleimidov.



Slika 19: FTIR meritev - vzorec 4

Na sliki 20 lahko vidimo primerjavo vzorcev po vsaki reakciji.



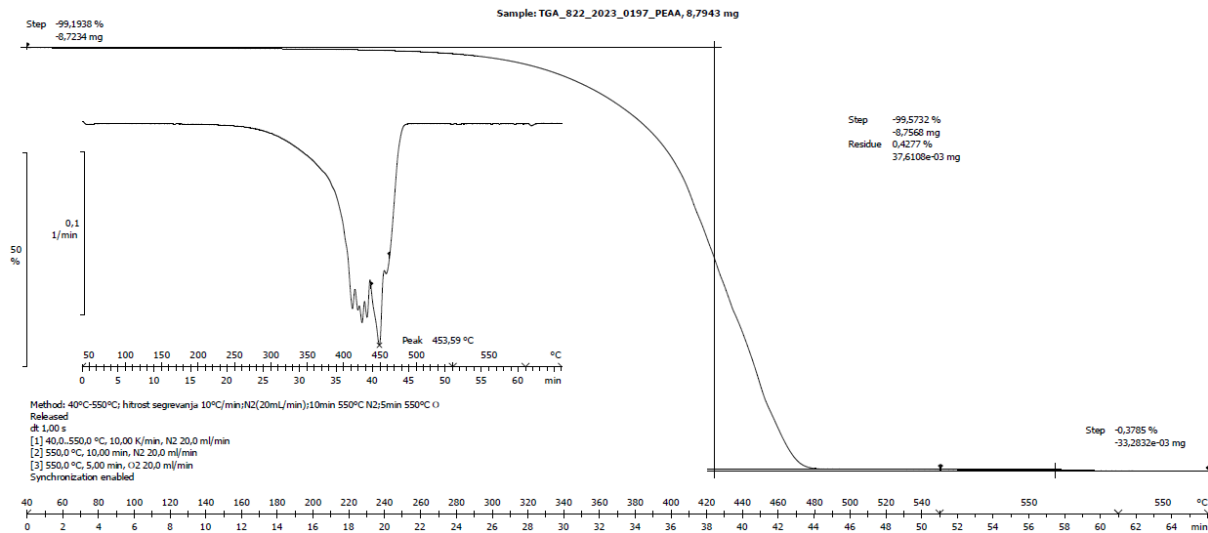
Slika 20: Primerjava vzorcev

Tabela 8: Rezultati FTIR analize

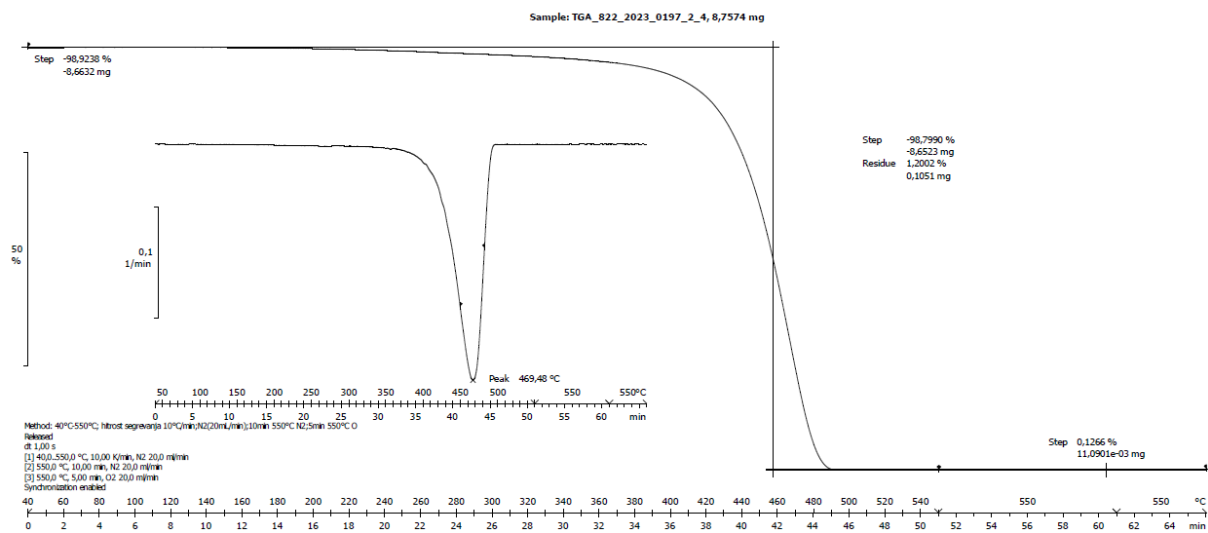
vzorec	valovno število (cm ⁻¹)	kemijska skupina/vez
1_6	1716	vibracija dvojne vezi C=O
	1369	upogibanje O-H vezi
	1462	
2_4	2848	raztezanje O-H vezi
	2916	
	1805	COCl vez
3_1	1563	N-H pas (sekundarni amin)
	1493	aromske C=C raztezne vibracije
	1595	
	1013	simetrično širjenje in krčenje furanskega obroča
	1040	
	1089	
	1223	C-O raztezanje v furanskem obroču
1245		
4_1	1713	C=O raztezanje v maleimidnem obroču
	1392	raztezanje C-N vezi v maleimidnem obroču
	1513	raztezanje C=C v aromatičnem obroču
	1064	C=C raztezanje vezi v maleimidu
	2848	C-H asimetrično raztezanje
	2916	
	1186	C-O-C vez v furanskem obroču

4.2 Termogravimetrična analiza

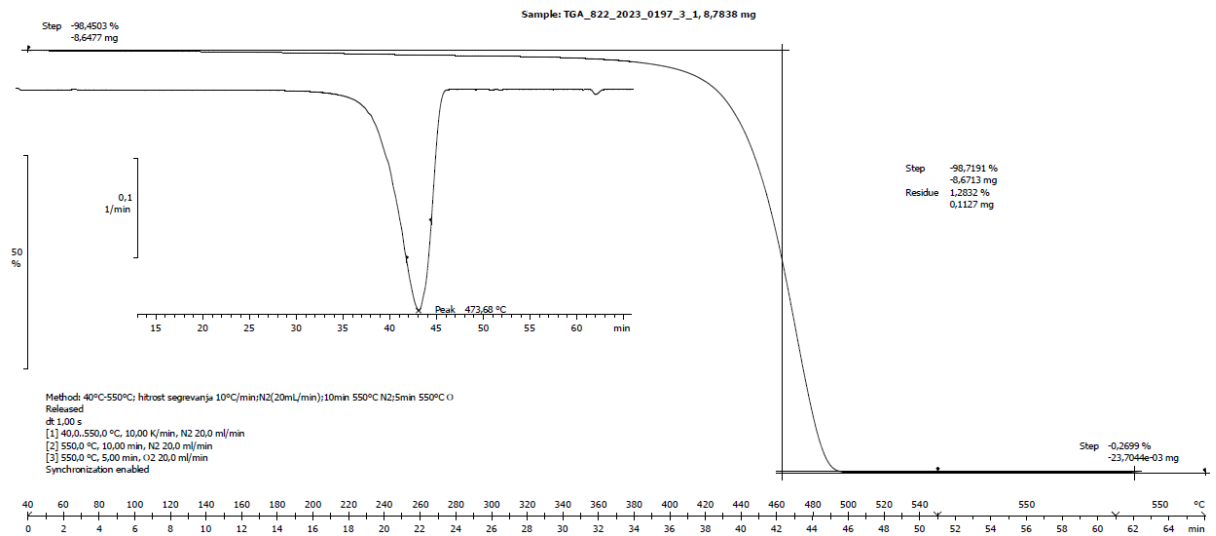
S termogravimetrično analizo smo vzorcem določali temperaturo degradacije (T_d) in razpad v %, kjer smo analizirali spremembo v temperaturi degradacije. Na slikah 21, 22, 23, 24 in 25 so prikazani grafi TGA analize, v tabeli 9 so zbrani podatki o analizi.



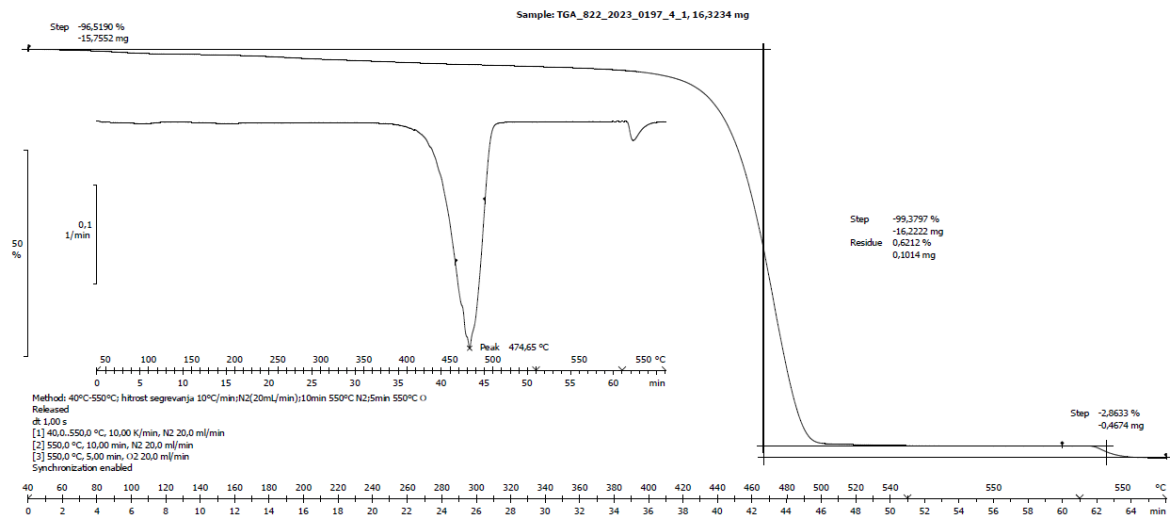
Slika 21: TGA graf za vzorec PEAA



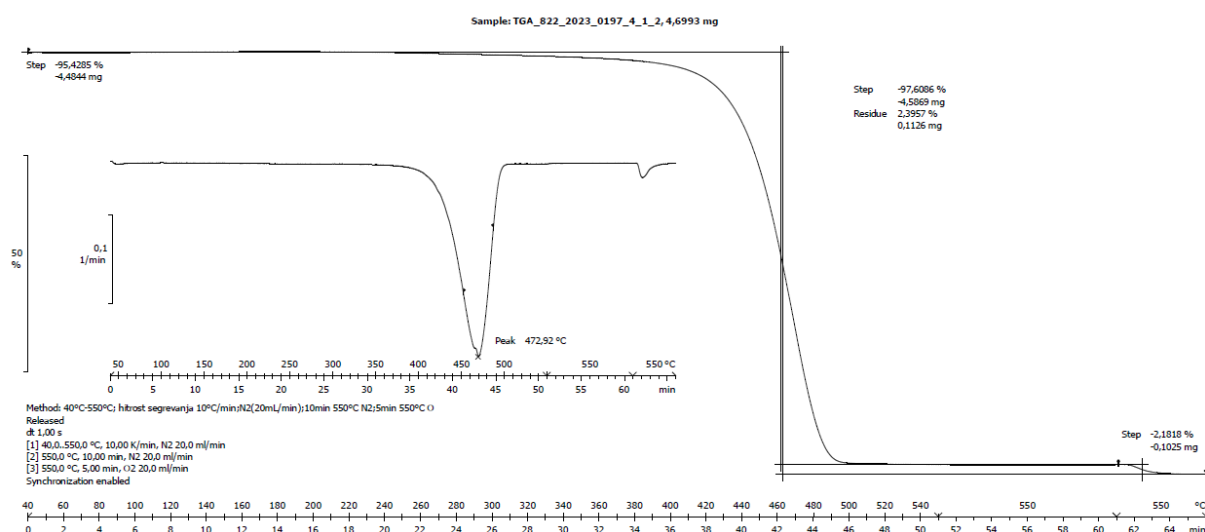
Slika 22: TGA graf za vzorec 2_4



Slika 23: TGA graf za vzorec 3_1



Slika 24: TGA graf za vzorec 4_1



Slika 25: TGA graf za vzorec 4_2

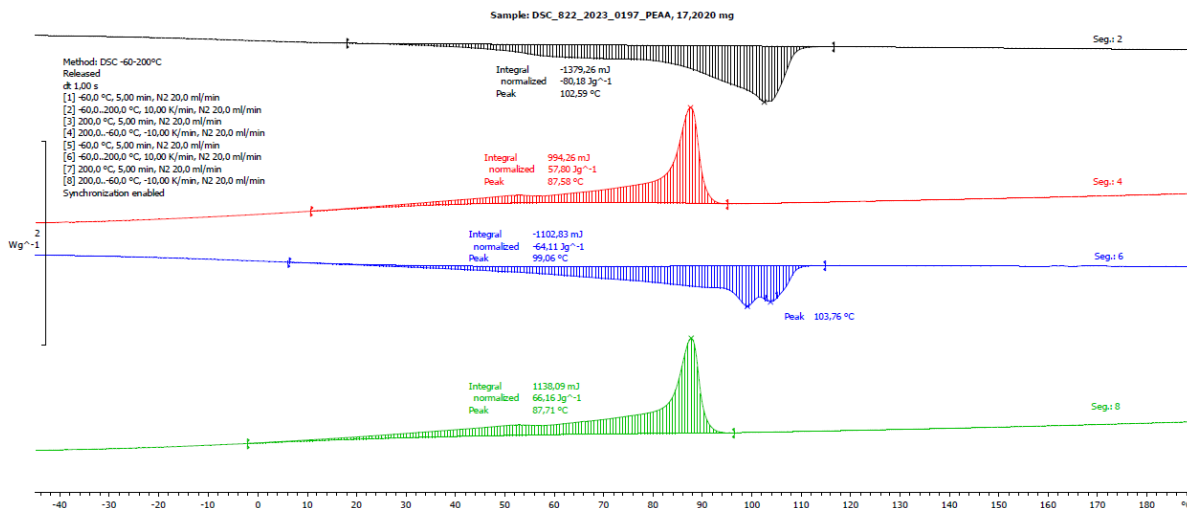
Tabela 9: Zbrani rezultati TGA analize

Vzorec	T_d (°C)	Razpad v dušikovi atmosferi (%)
PEAA	453,6	99,2
2_4	469,5	98,9
3_1	473,7	98,5
4_1	474,7	96,5
4_1_2	472,9	95,4

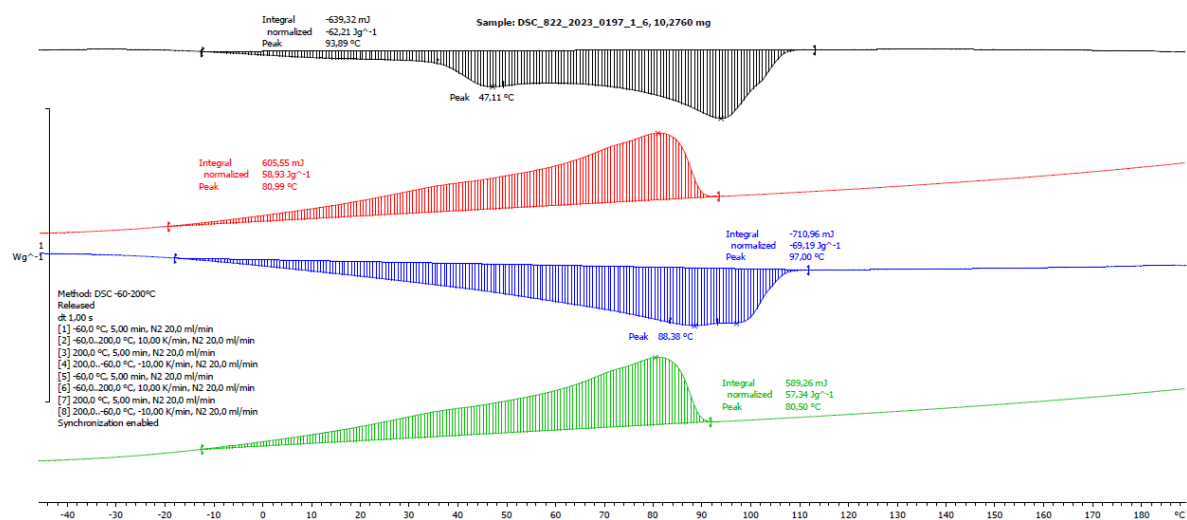
Iz rezultatov lahko razberemo, da se je temperatura degradacije po vsaki reakciji višala in je razlika v T_d med PEAA in vzorcem 4_1 okoli 21 °C. T_d se je torej zvišala za 21 °C, pri reverzibilni reakciji pa se je T_d znižala za 1,8 °C. T_d končnega vzorca je torej znašala 474,7 °C, T_d po reverzibilni reakciji pa 472,9 °C.

4.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija

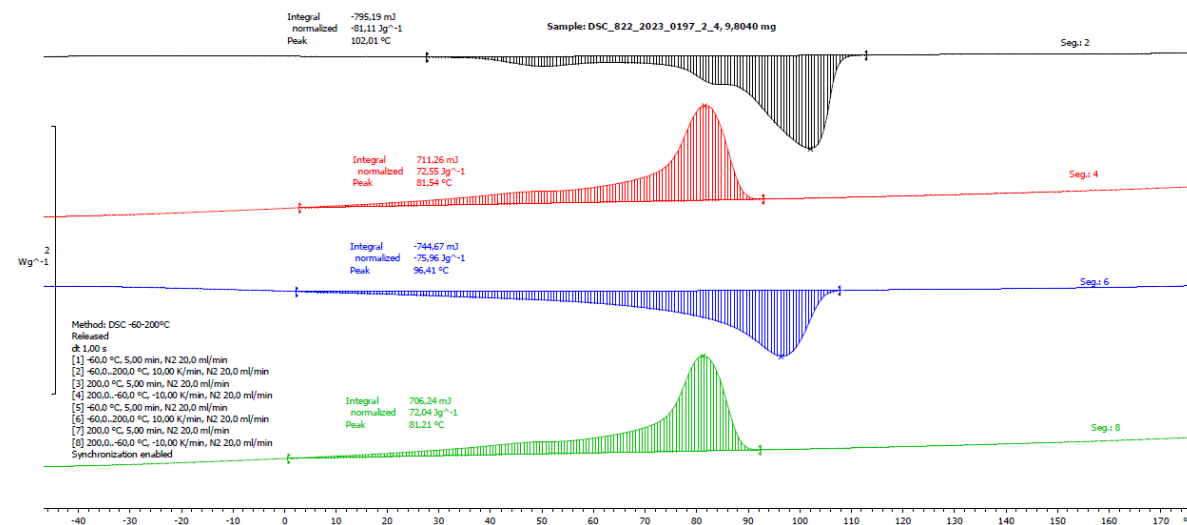
Z analizo diferenčne dinamične kalorimetrije smo pridobljenim vzorcem izmerili temperaturo tališča. Na slikah 26, 27, 28, 29, 30 in 31 so prikazani grafi vzorcev po DSC analizi, v tabeli 10 pa so zbrani podatki o rezultatih vseh vzorcev.



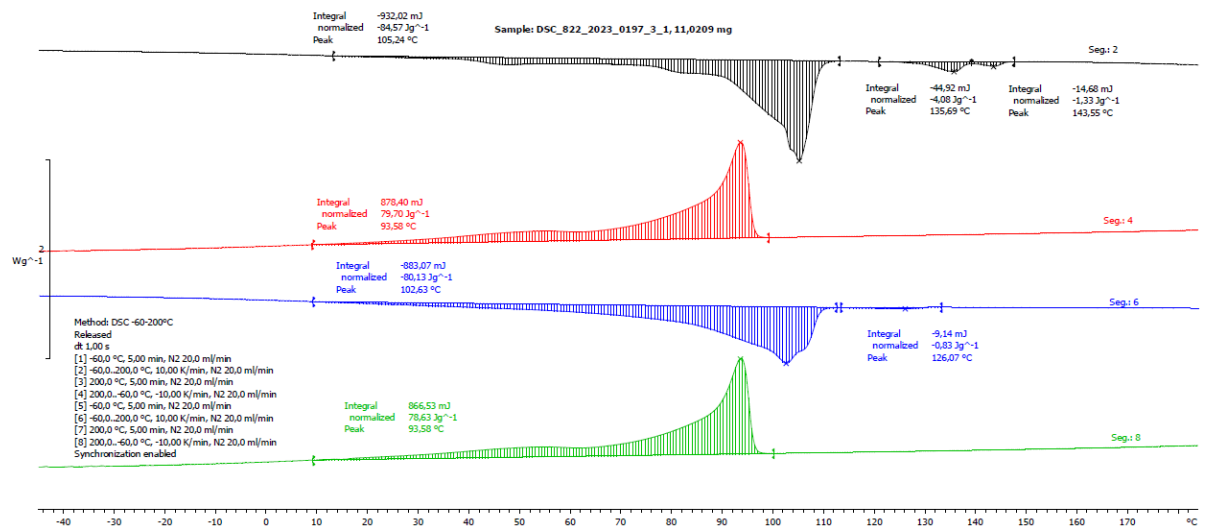
Slika 26: DSC graf za vzorec PEEA



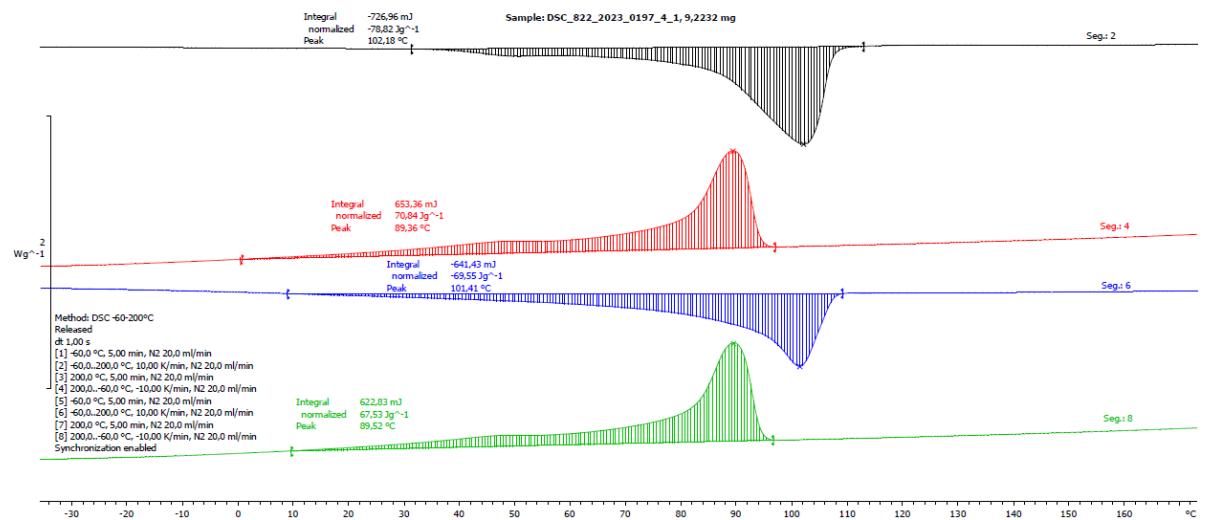
Slika 27: DSC graf za vzorec 1_6



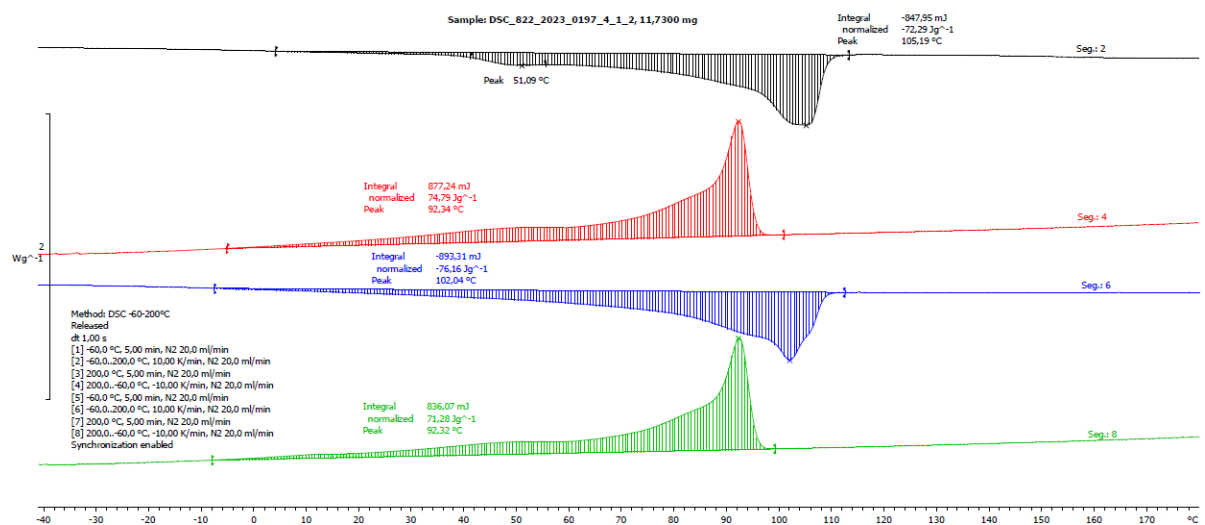
Slika 28: DSC graf za vzorec 2_4



Slika 29: DSC graf za vzorec 3_1



Slika 30: DSC graf za vzorec 4_1



Slika 31: DSC graf za vzorec 4_1_2

Tabela 10: Zbrani rezultati DSC analize - 1. segrevanje

Vzorec	T_m (°C)
PEAA	99,0
1_6	97,0
2_4	96,4
3_1	102,6
4_1	101,4
4_1_2	102,0

Kot je razvidno iz analize, je temperatura tališča nihala po vsaki reakciji. Pri reakciji s tionil kloridom se je T_m rahlo znižala, a se je po reakciji s furfurilaminom spet zvišala. T_m končnega produkta pred reverzibilno reakcijo znaša 101,5 °C, T_m po reverzibilni reakciji pa znaša 102 °C, torej je sprememba v temperaturi le za 0,5 °C, kar je zanemarljiva razlika. Med PEAA in končnim produktom je razlika v T_m za 2,5 °C.

5 SKLEP

Prilagodljive kovalentne mreže omogočajo vzdržljivost duroplastov in možnost recikliranja termoplastov. Omogočajo tudi lastnosti samopopravljivosti in odzivanja na dražljaje, zaradi česar so materiali s CAN mrežami postali zanimivi za širši trg.

Pri izvajanju eksperimentalnega dela diplomskega dela smo morali določiti primerno topilo, v katerem se je raztapljala PEAA. Najprimernejše topilo je bil tetrahidrofuran, v njem se je PEAA raztopil v približno 20 min. Pri delu s tionil kloridom smo morali biti zelo pazljivi, saj je kemikalija zelo reaktivna in občutljiva na vlago. S FTIR analizo smo spremljali reakcije in določili vrhove. Ker so glavni vrhovi ustrezali funkcionalnim skupinam oz. vezem, smo potrdili, da so reakcije uspešno potekle. Z DSC in TGA metodo smo določili temperaturne lastnosti vzorcem. Končni vzorec je imel temperaturo tališča pri 101 °C, isti vzorec po poteku reverzibilne reakcije je imel za 0,5 °C višjo temperaturo tališča. Reverzibilna reakcija je potekla uspešno, saj se je vzorec, ko smo ga dali v pečico, stalil, kasneje se je vrnil v prvotno stanje. Da bi to lahko dokazali, bi morali uporabiti dinamično mehansko analizo (DMA). Temperatura degradacije, ki smo jo določili s TGA metodo, se je pri končnem vzorcu zvišala za 21 °C in je znašala 474,7 °C. Vzorec po reverzibilni reakciji je imel za 1,8 °C nižjo T_d glede na vzorec 822_2023_0197_4_1.

Najprimernejša temperatura za izvajanje funkcionalizacije v prvi fazi (reakcija med PEAA in tionil kloridom) je znašala 50 °C. Prav tako so vse nadaljnje reakcije potekale pri enaki temperaturi, razen vzorec 2_3, kjer je prišlo do napake pri nastavitvi temperature reakcije. Reakcija je potekla 24 h, kar je bil najprimernejši čas poteka reakcije, saj je iz FTIR grafa razvidno, da je pri tem vzorcu najbolj izrazit vrh, ki označuje COCl vez. V drugi fazi (reakcija s furfurilaminom) smo izvedli sintezo pri 50 °C in času 2 h, kar se je prav tako izkazalo za primerne pogoje sinteze. V tretji fazi (reakcija z bismaleimidom) je reakcija potekala pri 50 °C, in sicer 1h. Tudi ti pogoji so ustrezni za sintezo.

Kot je razvidno iz analiz, je bila funkcionalizacija uspešna. Kljub uspešnim rezultatom, bi bilo treba poiskati primernejše topilo za produkt med PEAA, tionil kloridom in furfurilaminom, saj vzorca ni bilo mogoče raztopiti v tetrahidrofuranu. Vzorec smo poskušali raztopiti v soxhletovem aparatu, kjer smo ga raztapljali približno 4 h, ampak se vzorec ni popolnoma raztopil, je zgolj nabrekal. V nadaljevanju bi bilo smiselno poiskati ustrezne pogoje za direktno vezavo bismaleimida na PEAA.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] I.Č.D.G. A. Rogić, Polimeri i polimerne tvorevine, in: 2008: pp. 31–32.
- [2] zasl. prof. dr. Majda Žigon, Uvod v polimere, Kemijski inštitut, Ljubljana, 2006.
- [3] PETER ATKINS, LORETTA JONES, Chemical Principles 5th Edition, Publisher: Clancy Marshall (2010). <https://archive.org/details/AtkinsChemicalPrinciples5thEdition/page/n39/mode/2up> (accessed December 11, 2023).
- [4] J.M. Winne, L. Leibler, F.E. Du Prez, Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective, *Polym Chem* 10 (2019) 6091–6108. <https://doi.org/10.1039/C9PY01260E>.
- [5] UBQ Materials, Thermoplastics 101, (2022). <https://www.ubqmaterials.com/blog-post/thermoplastics/> (accessed February 16, 2024).
- [6] M.A.A. AlMaadeed, D. Ponnamma, A.A. El-Samak, Polymers to improve the world and lifestyle: physical, mechanical, and chemical needs, *Polymer Science and Innovative Applications: Materials, Techniques, and Future Developments* (2020) 1–19. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816808-0.00001-9>.
- [7] V.R. Sastri, Materials Used in Medical Devices, *Plastics in Medical Devices* (2022) 41–64. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85126-8.00015-1>.
- [8] S. Kamarulzaman, Z.M. Png, E.Q. Lim, I.Z.S. Lim, Z. Li, S.S. Goh, Covalent adaptable networks from renewable resources: Crosslinked polymers for a sustainable future, *Chem* 9 (2023) 2771–2816. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2023.04.024>.
- [9] J. Zheng, Z.M. Png, S.H. Ng, G.X. Tham, E. Ye, S.S. Goh, X.J. Loh, Z. Li, Vitrimers: Current research trends and their emerging applications, *Materials Today* 51 (2021) 586–625. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2021.07.003>.
- [10] N.J. Van Zee, R. Nicolaÿ, Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology, *Prog Polym Sci* 104 (2020) 101233. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2020.101233>.
- [11] P. van den Tempel, F. Picchioni, R.K. Bose, Designing End-of-Life Recyclable Polymers via Diels–Alder Chemistry: A Review on the Kinetics of Reversible Reactions, *Macromol Rapid Commun* 43 (2022) 2200023. <https://doi.org/10.1002/MARC.202200023>.
- [12] Malcolm P. Stevens, *Polymer chemistry an introduction*, Oxford University Press, 1999.
- [13] M. Zhang, S.M. June, T.E. Long, J. Kong, Principles of Step-Growth Polymerization (Polycondensation and Polyaddition), Reference Module in

- Materials Science and Materials Engineering (2016).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.01410-7>.
- [14] N.K. Devaraj, M.G. Finn, Introduction: Click Chemistry, *Chem Rev* 121 (2021) 6697–6698.
https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.1C00469/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR1C00469_0001.GIF.
- [15] A. Gandini, The furan/maleimide Diels–Alder reaction: A versatile click–unclick tool in macromolecular synthesis, *Prog Polym Sci* 38 (2013) 1–29.
<https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2012.04.002>.
- [16] N.K.S. in J.-F.N. K. C. Nicolaou, *Click Chemistry: A Practical Guide to Functional Group Transformations*, Wiley-VCH, 2002.
- [17] N.N. Daéid, FORENSIC SCIENCES | Systematic Drug Identification, *Encyclopedia of Analytical Science: Second Edition* (2005) 471–480.
<https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00197-7>.
- [18] EUROLAB, Analiza spektroskopije FTIR, (2024).
<https://www.laboratuar.com/sl/testler/kimyasal-testler/ftir-spektroskopii-analizleri/> (accessed February 14, 2024).
- [19] zasl. prof. dr. Majda Žigon, *Preizkušanje in karakterizacija polimernih materialov ter zagotavljanje kakovosti*, (2022).

SEZNAM SLIK

Slika 1: Reakcija med PEAA in tionil kloridom [3]	5
Slika 2: Cikloadicija maleimida in furana [11]	8
Slika 3: Princip recikliranja funkcionalnih mrež furan/maleimid [11]	9
Slika 4: Shematski prikaz delovanja termogravimetrične aparature [19]	11
Slika 5: Aparatura za funkcionalizacijo polimera	14
Slika 6: Vzorci PEAA in furfurilamina	15
Slika 7: Produkt PEAA in tionil klorida	16
Slika 8: Posušen produkt PEAA in tionil klorida	16
Slika 9: Končni produkt	17
Slika 10: Reverzibilna reakcija	18
Slika 11: Sprememba vzorcev po vsaki reakciji	18
Slika 12: Potek reakcij	19
Slika 13: ATR-FTIR spektrometer	20
Slika 14: Termični gravimetrični analizator Mettler Toledo TGA/DSC 3+	21
Slika 15: Diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo DSC 2	21
Slika 16: FTIR meritev - vzorec 1	22
Slika 17: FTIR meritev - vzorec 2	22
Slika 18: FTIR meritev - vzorec 3	23
Slika 19: FTIR meritev - vzorec 4	24
Slika 20: Primerjava vzorcev	24
Slika 21: TGA graf za vzorec PEAA	26
Slika 22: TGA graf za vzorec 2_4	26
Slika 23: TGA graf za vzorec 3_1	27
Slika 24: TGA graf za vzorec 4_1	27
Slika 25: TGA graf za vzorec 4_2	28
Slika 26: DSC graf za vzorec PEAA	29
Slika 27: DSC graf za vzorec 1_6	29
Slika 28: DSC graf za vzorec 2_4	29
Slika 29: DSC graf za vzorec 3_1	30
Slika 30: DSC graf za vzorec 4_1	30
Slika 31: DSC graf za vzorec 4_1_2	30

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Uporabnost DSC za karakterizacijo polimerov [19]	12
Tabela 2: Čas in temperatura sušenja PEAA s furfuralaminom - vzorec 1	15
Tabela 3: Pogoji sinteze s tionil kloridom – vzorec 2	16
Tabela 4: Čas sušenja vzorca 2 v vakuumski pečici	16
Tabela 5: Pogoji sinteze za vzorec 3	17
Tabela 6: Čas sušenja vzorca 3 v vakuumski pečici	17
Tabela 7: Opredelitev vzorcev	19
Tabela 8: Rezultati FTIR analize	25
Tabela 9: Zbrani rezultati TGA analize	28
Tabela 10: Zbrani rezultati DSC analize - 1. segrevanje	31

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

T_d - temperatura degradacije ($^{\circ}\text{C}$)

T_m - temperatura tališča ($^{\circ}\text{C}$)

T_g - temperatura steklastega prehoda ($^{\circ}\text{C}$)

n - množina (mol)

m - masa (g)

M - molska masa (g/mol)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

PE - polietilen

LDPE - polietilen nizke gostote

HDPE - polietilen visoke gostote

MDPE - polietilen srednje gostote

UHMWPE - polietilen zelo visoke molekulske mase

LLDPE - polietilen zelo nizke gostote

MFR - masni pretok taline

3D - tridimenzionalno

CAN - kovalentne prilagodljive mreže

DA - Diels - Alder

FTIR - ATR - Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo in oslabljenim popolnim odbojem

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

TGA - termogravimetrična analiza

PEAA - poli(etilen-ko-akrilna kislina)

THF - tetrahidrofuran