

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Kaja SEITL

**KARAKTERIZACIJA CAN-OV NA OSNOVI
POLIPROPILENA GRAFTIRANEGA Z GLICIDIL
METAKRILATOM**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

KARAKTERIZACIJA CAN-OV NA OSNOVI POLIPROPILENA GRAFTIRANEGA Z GLICIDIL METAKRILATOM

Diplomsko delo

Študentka:	Kaja SEITL
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentorica:	izr. prof. dr. Irena PULKO
Somentorica:	asist. Rebeka LORBER

Slovenj Gradec, september 2024

IZJAVA

Podpisana Kaja Seidl 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

Zahvaljujem se mentorici, izr. prof. dr. Ireni Pulko in somentorici, asist. Rebeki Lorber za pomoč in vodenje skozi celoten proces izdelovanja diplomskega dela. Rada bi se zahvalila tudi družini in vsem, ki so mi nudili podporo tekom celotnega študija.

POVZETEK

Karakterizacija CAN-ov na osnovi polipropilena graftiranega z glicidil metakrilatom

Namen diplomske naloge je bila karakterizacija kovalentnih prilagodljivih mrež (CAN-ov) na osnovi polipropilena graftiranega z glicidil metakrilatom, katerim smo dodali različna zamreževala in različne katalizatorje. Kot zamreževala smo uporabili dekan-1,10-diol (DDO) in sebacilno kislino (SA) kot katalizatorje pa cinkov acetat hidrat (ZnAc), triazabiklodecen (TBD) in trifenil fosfat (TPP). Vzorci so bili pripravljene v gnetilniku pri temperaturi 165 °C, stisnjeni v stiskalnici pri 170 °C in nato ohlajeni. Tako pripravljenim vzorcem smo določili mehanske in termične lastnosti ter analizirali njihovo kemijsko sestavo. Vzorce smo okarakterizirali z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR), termogravimetrično analizo (TGA), dinamično mehansko analizo (DMA) ter diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Med vzorci, katerim smo dodali samo katalizatorje, je imel vzorec pripravljen s katalizatorjem triazabiklodecen najboljše lastnosti, saj je imel najvišji modul, najvišjo temperaturo kristalizacije in tališča. Med vzorci, katerim smo dodali zamreževalo dekan-1,10-diol, je imel najboljše lastnosti vzorec pripravljen brez katalizatorja, saj je imel najvišji modul, najvišjo temperaturo kristalizacije ter tališča, specifično toploto in talilno entalpijo. Najslabše lastnosti pa je imel vzorec pripravljen z zamreževalom dekan-1,10-diol in katalizatorjem cinkov acetat hidrat. Med vzorci pripravljenimi s sebacilno kislino je imel najboljše lastnosti vzorec pripravljen s trifenil fosfatom kot katalizatorjem. Ugotovili smo, da sebacilna kislina v kombinaciji s katalizatorjem trifenil fosfatom izboljša toplotne lastnosti. Mehanske lastnosti pa je imel najboljše vzorec pripravljen samo s sebacilno kislino brez dodanih katalizatorjev.

Ključne besede:

CAN-i, karakterizacija, zamreževalo, katalizator, TGA, DSC, DMA, FTIR.

SUMMARY

Characterisation of CANs based on polypropylene grafted with glycidyl methacrylate

The aim of this thesis was the characterization of covalent adaptable networks (CANs) based on polypropylene grafted with glycidyl methacrylate, to which various crosslinkers and catalysts were added. Decane-1,10-diol (DDO) and sebacic acid (SA) were used as crosslinkers, while zinc acetate hydrate (ZnAc), triazabicyclodecene (TBD), and triphenyl phosphate (TPP) were employed as catalysts. The samples were prepared in a kneader at 165 °C, pressed at 170 °C, and subsequently cooled. The resulting samples underwent mechanical and thermal characterization, and their chemical composition was analyzed. The characterization techniques utilized included Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), and differential scanning calorimetry (DSC). Among the samples to which only catalysts were added, the sample prepared with the triazabicyclodecene catalyst exhibited the best properties, characterized by the highest modulus and the highest crystallization and melting points. In the group of samples where the crosslinking agent decane-1,10-diol was incorporated, the sample prepared without a catalyst demonstrated the best properties, including the highest modulus, the highest crystallization and melting temperatures, the highest specific heat, and the highest melting enthalpy. Conversely, the sample prepared with the crosslinker decane-1,10-diol and the catalyst zinc acetate hydrate exhibited the poorest properties. Among the samples prepared with sebacic acid, the sample that incorporated triphenyl phosphate as a catalyst demonstrated the most favourable properties. It was found that sebacic acid in combination with the catalyst triphenyl phosphate enhanced the thermal properties. However, the sample prepared with sebacic acid alone, without the addition of catalysts, exhibited the best mechanical properties.

Keywords:

CANs, characterisation, crosslinker, catalyst, TGA, DSC, DMA, FTIR.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Kovalentne prilagodljive mreže (CAN-i)	3
2.1.1	Mehanizmi izmenjave vezi CAN-ov	4
2.1.2	Kemizem CAN-ov	5
2.1.3	Aplikacije CAN-ov	7
2.2	Recikliranje vitrimerov	8
3	EKSPERIMENTALNI DEL	10
3.1	Popis in priprava vzorcev	10
3.2	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	10
3.3	Termogravimetrična analiza (TGA)	11
3.4	Dinamična mehanska analiza (DMA)	12
3.5	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	13
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	15
4.1	Rezultati infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	15
4.2	Rezultati termogravimetrične analize (TGA)	17
4.3	Rezultati dinamične mehanske analize (DMA)	18
4.4	Rezultati diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC)	21
5	SKLEP	28
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	29
	SEZNAM SLIK	30
	SEZNAM TABEL	31
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	32
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	33
	PRILOGE	34
	Priloga 1: Termogrami TGA	34

1 UVOD

Duroplasti veljajo za zelo zanesljive polimerne materiale za visoko zmogljive aplikacije zaradi ohranjanja dimenzijske stabilnosti, kemične inertnosti in togosti v širokem temperaturnem razponu. Vendar jih po popolnem strjevanju ni mogoče preoblikovati ali predelati, zaradi česar je še vedno nerešeno vprašanje recikliranja [1].

Sredi 19. stoletja je znanstvenik Thomas Hancock natančno opisal mehanizem zamreževanja oziroma vulkanizacije gume. Zamreževanje je metoda, ki se uporablja za povezovanje polimerov v tridimenzionalno mrežo. Z zamreženjem se lahko spremenijo ali izboljšajo različne fizikalne lastnosti polimernih materialov, kot so toplotne in mehanske lastnosti ter odpornost na topila. Vendar pri konvencionalnih zamreženih materialih poteka reakcija zamreženja s trajnim kovalentnim povezovanjem polimernih verig. Tako je zamreženje nepovraten proces, zato duroplastov ni mogoče preoblikovati, predelati ali raztopiti v topilu [2].

V zadnjem desetletju je bila razvita vrsta termoplastom podobnih duroplastov imenovanih vitrimeri. Vitrimeri so velik korak v smeri združevanja lastnosti termoplastov in duroplastov. Zaradi svojih dinamičnih kovalentnih mrež lahko ohranijo mehansko stabilnost in odpornost na topila, obenem pa lahko po segrevanju zopet tečejo. Skupina kovalentnih prilagodljivih mrež ima velik potencial zaradi velike raznolikosti osnovnih komponent, ki omogočajo izmenjavo vezi. Zaradi te značilnosti lahko zanimive lastnosti, kot so samopopravljivost, možnost recikliranja in spajanje, razširijo uporabo duroplastov v smislu podaljšanja življenjske dobe, trajnosti ter na splošno izboljšane funkcionalnosti in vsestranskosti [1, 3].

Materiali s kovalentnimi prilagodljivimi mrežami imajo zadostno trdnost, saj dinamična izmenjava navzkrižnih vezi ne poteka, kadar ni zunanjih dražljajev. Pred kratkim so znanstveniki oblikovali koncept vitrimerov, tako da so v mrežno strukturo uvedli mehanizem izmenjave vezi s transesterifikacijo, ki je potekala asociativno. Za razliko od disociativnih dinamičnih kovalentnih vezi poteka izmenjava vezi v asociativnih dinamičnih kovalentnih vezeh (vitrimernih) brez ločenih korakov disociacije in reasociacije vezi. Tako lahko disociacija in reasociacija vezi potekata istočasno [2].

Zaradi specifičnih značilnosti kovalentnih prilagodljivih mrež je vedno več raziskav na njihovih področjih uporabe in njihovih lastnosti, glede na to, iz katerih materialov so pripravljeni in katere dodatke uporabimo. Zato smo to tudi preučili in predstavili v diplomskem delu. Omejili smo se na vitrimere na bazi polipropilena grafitiranega z glicidil metakrilatom.

Cilji

Glavni cilj diplomskega dela je bil ugotoviti, katere mehanske, termične in kemijske lastnosti imajo CAN-i, na osnovi polipropilena grafitiranega z glicidil metakrilatom, pripravljeni v gnetilniku z različnimi katalizatorji in zamreževali. Cilj diplomskega dela

je bil tudi ugotoviti, kako posamezna zamreževala in katalizatorji ter kombinacije le-teh vplivajo na lastnosti CAN-ov.

Sprotni cilji dela so bili:

- določiti mehanske lastnosti pripravljenih CAN-ov;
- določiti termične lastnosti pripravljenih CAN-ov;
- primerjati dobljene lastnosti CAN-ov.

Teze

Predpostavljali smo, da imajo CAN-i pripravljeni s katalizatorjem in zamreževalom boljše lastnosti kot tisti brez. Ocenjevali smo, da nekateri katalizatorji ter zamreževala vplivajo na boljše mehanske in termične lastnosti CAN-ov.

Omejitve

Pri karakterizaciji pričakujemo večjo standardno deviacijo.

V diplomskem delu smo analizirali mehanske, termične in kemijske lastnosti CAN-ov na osnovi polipropilena graftiranega z glicidil metakrilatom s pomočjo infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo, termogravimetrične analize, dinamične mehanske analize ter diferenčne dinamične kalorimetrije v laboratoriju za termično karakterizacijo. Dobljene rezultate smo okarakterizirali in jih med seboj primerjali.

2 TEORETIČNI DEL

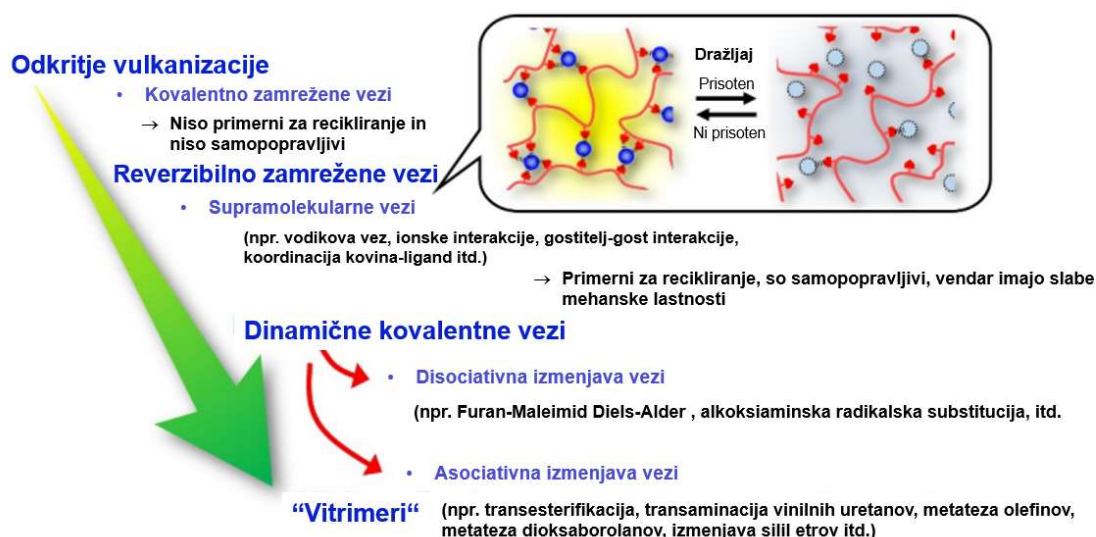
2.1 Kovalentne prilagodljive mreže (CAN-i)

Kovalentne prilagodljive mreže so polimerne mreže, pri katerih so kovalentne vezi med polimernimi verigami podvržene reverzibilnim reakcijam. Materiali s kovalentnimi prilagodljivimi mrežami so inteligentni materiali, kadar nanje deluje določen zunanji dražljaj (toplota, katalizator, svetloba, pH) - te dinamične vezi postanejo aktivne in se prekinajo ali zamenjajo z drugimi funkcionalnimi skupinami, kar omogoča polimerni mreži spremeniti svojo obliko. Ti materiali imajo vse mehanske prednosti tradicionalnih duroplastičnih materialov, hkrati pa jih lahko predelujemo in recikliramo kot termoplaste. Imajo tudi lastnosti samopopravljivosti in spomina oblike. Edinstvene kemične strukture in lastnosti teh materialov jih uvrščajo v kategorijo materialov, ki doslej niso bili uporabljeni. Kot je razvidno s slike 1, jim specifične molekularne strukture omogočajo, da tvorijo «most», ki ponazarja kombinacijo najboljših lastnosti tako termoplastov kot duroplastov [4, 5].



Slika 1: CAN-i kot povezava med termoplasti in duroplasti [4]

Razvoj zamreženih materialov (od odkritja vulkanizacije do vitrimerov) je prikazan na sliki 2. Od začetka leta 2000 so bile za izgradnjo strukture polimernih mrež uvedene supramolekularne vezi (npr. vodikove vezi, ionske vezi, koordinacija kovina-ligand in π - π interakcije). Ker so supramolekularne navzkrižne vezi reverzibilne, se lahko njihova mrežna struktura razgradi in ponovno zgradi z uporabo zunanjih dražljajev, vendar je trdnost materialov s supramolekularnimi zamreženimi vezmi na splošno veliko šibkejša od materialov s kovalentno vezanimi zamreženimi vezmi. Slaba trdnost materiala je omejila industrijsko uporabo supramolekularnih materialov, čeprav ima kombinacija šibkih fizikalnih vezi s stabilnimi kovalentnimi vezmi velik potencial za povečanje trdnosti materiala, pri čemer se lahko šibke vezi obnašajo kot «žrtvene vezi», kadar je material pod obremenitvami [2].



Slika 2: Razvoj zamreženih materialov od odkritja vulkanizacije do vitrimerov [2]

2.1.1 Mehanizmi izmenjave vezi CAN-ov

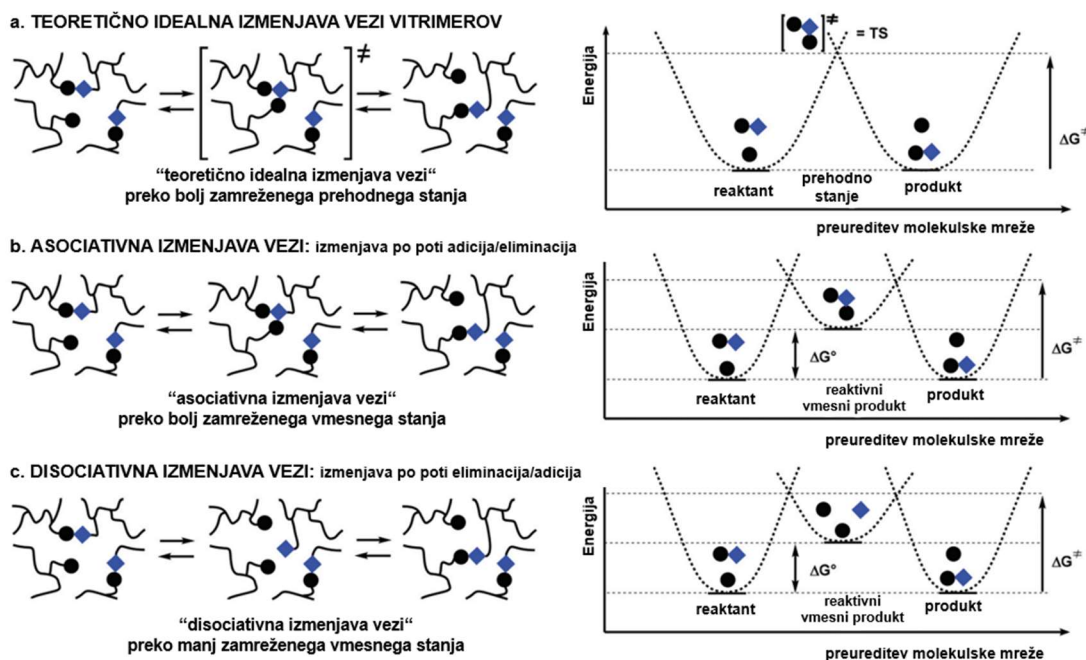
Kovalentne prilagodljive mreže imajo dva najpogostejša mehanizma izmenjave vezi - asociativno in disociativno izmenjavo. Izmenjava vezi lahko poteka tudi teoretično idealno, vendar je ta najmanj pogosta vrsta izmenjave [3].

Pri teoretično idealni izmenjavi vezi lahko nova mrežna vez nastane hkrati s prekinitvijo stare mrežne vezi brez vmesnega stanja, ki bi šlo skozi urejeno prehodno stanje, kar je prikazano na sliki 3a. Polimerne mreže, v katerih potekajo izključno usklajene preureditve, bodo tako vedno izkazovale popolnoma enako raven povezanosti ali gostote zamreženja, saj bodo imele vse možne topologije mreže enako stopnjo zamreženja [3].

Dva najbolj enostavna primera postopnih ali stopenjskih izmenjav vezi vključujeta dve zaporedni reakcijski stopnji: tvorbo vezi in cepitev vezi. Zaporedje, v katerem se ti koraki pojavijo pri dvostopenjski izmenjavi vezi, je zelo pomembno. Pri asociativni izmenjavi vezi najprej poteka vzpostavitev nove vezi in nato eliminacija, medtem ko postopek v obratnem vrstnem redu predstavlja disociativno izmenjavo vezi [3].

Pri asociativni izmenjavi vezi potek izmenjave vključuje predhodno vezavo dveh polimernih verig, kar povzroči novo kovalentno vez, ki ji sledi eliminacija, ta pa zmanjša stopnjo zamreženja, kot prikazuje slika 3b. V vmesnem stanju se tako gostota zamreženja začasno poveča, celotna hitrost reakcije pa je odvisna tudi od bližine reaktivnih mest. Ta situacija ne ustreza idealnim zahtevam glede nihanja topologije in povezljivosti, ki so podane za vitrimerne materiale, saj se lahko zamreženje pri segrevanju poveča (ker se lahko ravnotežje premakne na endotermno stran). V praksi pa je ta učinek pogosto zanemarljiv, posledično pa ima praktično konstantno gostoto zamreženja v širokem razponu pogojev [3].

Pri disociativni izmenjavi vezi ni potrebno povezovanje segmentov polimerne verige - ta se lahko odcepi sama, pri tem pa nastanejo začasno nezreagirane funkcionalne skupine. Posledično je nižja tudi stopnja zamreženja, prikazana na sliki 3c. Do zamreženja pride v drugem koraku, ki vključuje bližnjo polimerno verigo, kar povzroči celotno disociativno postopno izmenjavo vezi. Tudi ta situacija ne izpolnjuje idealnih zahtev glede nihanja topologije in poveztljivosti, saj se lahko splošna povezanost pri segrevanju občutno zmanjša. Takšno vmesno stanje z zmanjšanim zamreženjem bi moralo biti tudi entropijsko ugodnejše, zaradi česar je pomemben premik veznega ravnovesja v tem primeru bolj verjeten kot pri asociativni izmenjavi vezi [3].



Slika 3: Prikaz treh izmenjav vezi CAN-ov ter njihovih energijskih nivojev, a. teoretično idealna, b. asociativna in c. disociativna izmenjava vezi [3]

2.1.2 Kemizem CAN-ov

Kemizem CAN-ov lahko razdelimo na reakcije brez katalizatorjev in reakcije s katalizatorji, ki potekajo pri asociativnih izmenjavah vezi. V mnogih primerih lahko prisotnost katalizatorja vpliva na proces izmenjave vezi. Pri disociativni izmenjavi vezi pa lahko potekajo Diels-Alder reakcije in alkoksiaminska radikalska substitucija [2, 6].

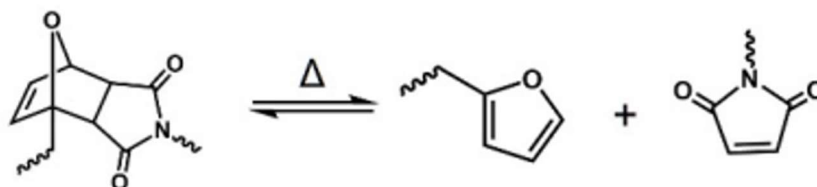
Med reakcije s katalizatorji spadajo transesterifikacija, transkarbonacija, transaminacija, vendar lahko te reakcije potekajo tudi brez katalizatorjev. Poleg teh treh pa med reakcije brez katalizatorjev spadajo še transalkilacija, transkarbamoilacija, disulfidna izmenjava in iminska izmenjava [6].

Pri Diels-Alderjevih reakcijah vez disociira s segrevanjem in se nato ponovno tvori z retro Diels-Alderjevo reakcijo, ko prenehamo z dovodom toplote. Podobno je pri alkoksiaminski radikalski substituciji, ko pri segrevanju pride do radikalske cepitve vezi,

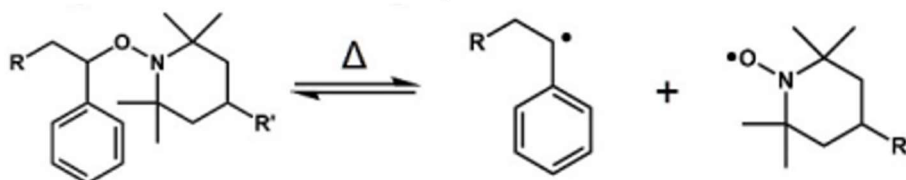
ki premakne kemijsko ravnovesje v disociirano prosto stanje, z odstranitvijo toplote pa se ravnovesje ponovno premakne v asociirano stanje. Oba tipa reakcij sta prikazana na sliki 4. V obeh primerih pride do izmenjave vezi z dodajanjem oziroma odvzemanjem toplote, kar materialom zagotavlja možnost recikliranja in samopopravljivost [2].

(a) Primer disociativne dinamične kovalentne vezi

Diels-Alder

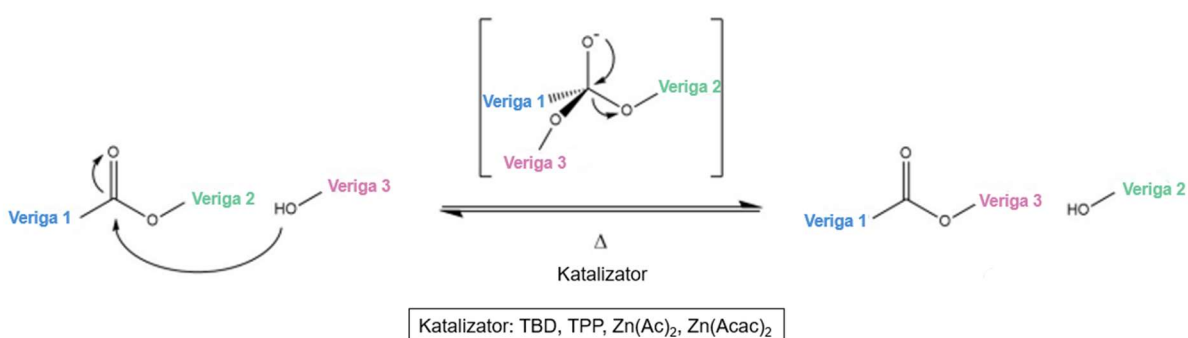


Alkoksiaminska radikalska substitucija



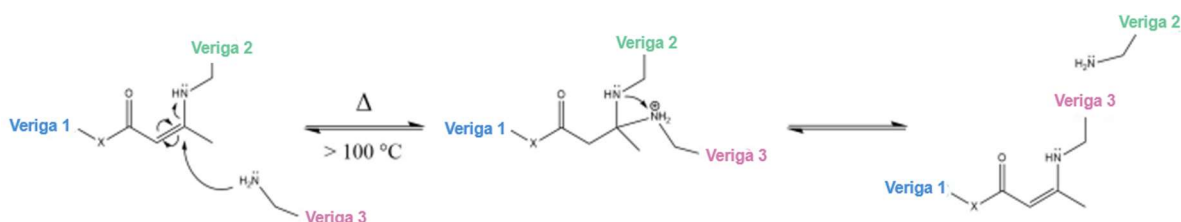
Slika 4: Primer Diels-Alderjeve reakcije in alkoksiaminske radikalske substitucije v disociativnih CAN-ih [2]

Transesterifikacija je kemijska reakcija, pri kateri se organska skupina estra zamenja z organsko skupino alkohola. To reakcijo običajno katalizirajo Bronstedove kisline, organokovinski kompleksi ali organske baze. Mehanizem transesterifikacije je prikazan na sliki 5 [1].



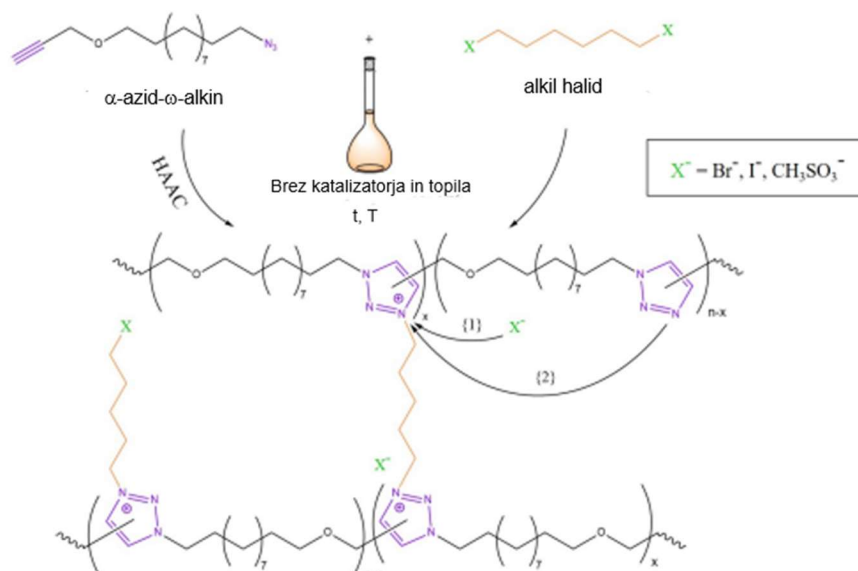
Slika 5: Mehanizem transesterifikacije [1]

Transaminacija, prikazana na sliki 6, je reakcija izmenjave, pri kateri pride do prenosa aminoskupin. Primerna je za uretane in amide. Transaminacija vitrimerov se lahko izvaja brez katalizatorja ali z uporabo kislinjskih in bazičnih dodatkov, ki vplivajo na kinetiko izmenjave [6].



Slika 6: Mehanizem transaminacije [1]

Transalkilacija je mehanizem, ki ga lahko uporabimo za pripravo ionsko prevodnih vitrimerov. Izmenjava vezi lahko poteka po dveh različnih mehanizmih, prikazanih na sliki 7. Po eni strani se lahko zamenjava verig sproži z nukleofilnim napadom proti ionu, z začasno prekinitvijo navzkrižne povezave. Druga teoretična pot vključuje usklajeno nukleofilno adicijo [1].



Slika 7: Mehanizem transalkilacije [1]

2.1.3 Aplikacije CAN-ov

Ker lahko uporaba CAN-ov poveča učinkovitost materialov, se njihova uporaba postopoma večja. Trenutno se najbolj uporabljajo za tkivna veziva, sisteme za dostavo zdravil, senzorje, 3D tisk, materiale s spominom oblike in premaze. Lahko pa se uporabljajo tudi kot inteligentni kompozitni materiali [6, 7].

Z razvojem trga za oskrbo ran so bila preučena in razvita tkivna veziva. Trenutno se v klinični medicini uporabljajo številna tkivna veziva, vendar imajo ta še vedno veliko pomanjkljivosti, na primer imajo dobre adhezijske lastnosti, vendar so slabo biokompatibilni ali pa so dobro biokompatibilni in imajo slabe mehanske lastnosti ter oprijemljivost. Za nadomestitev šivov in sponk pri različnih kirurških in kliničnih posegih želijo znanstveniki izdelati idealna tkivna veziva z dobro biokompatibilnostjo,

biorazgradljivostjo, dobrimi mehanskimi in tkivnimi adhezijskimi lastnostmi. Materiali, ki se pogosto uporabljajo kot tkivna veziva, so hidrogeli zaradi svojega fiziološkega okolja, podobnega naravnemu zunajceličnemu okolju. Študije so pokazale, da je statično zamrežen hidrogel krhek, po zlomu trajno propade in ga ni več mogoče dobro povezati s tkivom. Zato se v hidrogel dodajo CAN-i, da postane samopopravljiv in se lahko po poškodbi mreža navzkrižnih vezi ponovno zgradi in ohrani svoje lastnosti [7].

Sistemi za dostavo zdravil (DDS) so izredno pomembni za dostavo zdravil na želeni mesta, npr. tumorske celice ali tkiva. Nekateri geli se lahko uporabljajo v sistemih za dostavo zdravil in lahko zagotavljajo tudi številne prednosti, kot so preprečevanje hidrolize zdravil, zmanjšanje toksičnosti in nadzor hitrosti sproščanja zdravil. Če pa je sproščanje zdravil nezadostno ali nespecifično, se terapijska učinkovitost sistemov DDS močno poslabša. Za reševanje teh težav so bili v DDS uvedeni CAN-i, ki se odzivajo na dražljaje, kot so temperatura, pH in svetlobni dražljaji [7].

V zadnjih letih razvoj senzorske tehnologije hitro napreduje, zato se pogosto uporablja v proizvodnji in v vsakdanjem življenju. Nekateri raziskovalci so uvedli CAN-e v senzorje, da bi izkoristili reverzibilnost za doseganje boljših lastnosti. CAN-e se predvsem uporabljajo v svetlobnih senzorjih, senzorjih napetosti in biosenzorjih [7].

CAN-i se uporabljajo tudi v letalstvu, biomedicinskih napravah, robotiki in na področju haptičnih površin ali v kompozitih, zaradi svoje zmožnosti spomina oblike, saj bodo naprave naslednje generacije zahtevale materiale, ki bodo enostavno spreminjali obliko, hkrati pa bodo imeli druge pomembne lastnosti, kot so mehanska trdnost, dobre optične lastnosti in enostavno programiranje [7, 8].

CAN-e uvajajo tudi v materiale za 3D tisk za izboljšanje ekstruzije materiala in njihove učinkovitosti. Vitrimerni materiali, ki se uporabljajo za 3D tiskanje, niso povezani z njihovo stopnjo izmenjave reverzibilnih vezi, temveč z viskoznostjo materiala. Velika večina smol, ki se uporabljajo pri 3D tiskanju, so fotoobčutljivi akrilati. Oblikovanje kovalentnih navzkrižnih vezi med fotopolimerizacijo daje materialu odlične mehanske lastnosti, vendar ni ugodno za nadaljnje recikliranje in predelavo. Kombinacija prilagodljivosti CAN-ov in 3D tiskanja je znatno prispevala k napredku na področju biomedicine. CAN-i se lahko uporabljajo tudi za 4D tiskanje, ki je v bistvu 3D tiskanje izdelkov, ki po tiskanju spremenijo svojo obliko kot odziv na ustrezen dražljaj [9, 10].

2.2 Recikliranje vitrimerov

Vitrimeri so najpogostejše reciklirani na dva načina: fizikalno in kemijsko [11].

Fizikalno recikliranje vitrimerov se nanaša na neposredno uporabo tradicionalnih proizvodnih metod za mletje vitrimerov v prah ali granulato. Metode fizikalnega recikliranja vključujejo predvsem vroče stiskanje, brizganje in ekstrudiranje. Recikliranje z vročim stiskanjem poteka tako, da se vitrimere razreže na manjše kose in se jih stisne, da nastane recikliran material. Lastnosti tako recikliranih materialov se

razlikujejo glede na parametre vročega stiskanja, kot so temperatura, tlak in velikost delcev prahu. Za brizganje in ekstrudiranje recikliranih vitrimerov se najprej vitrimeri zmeljejo v granulato, ki se nato uporabi za brizganje/ekstrudiranje novih izdelkov [11].

Kemijsko recikliranje je metoda, pri kateri se uporabljajo kemična topila ali monomeri, ki razgradijo vitrimer v oligomere. Kemijsko recikliranje je bolj učinkovito kot fizikalno, saj med molekulami pride do izmenjave vezi tako, da materiale preprosto damo v ustrezna topila pod določenimi pogoji. Vendar pa je kemično recikliranje dolgotrajno in energetsko potratno, medtem ko je fizikalno bolj preprosto in lažje za upravljanje [11].

Vitrimer je mogoče reciklirati tudi s 3D tiskanjem. Znanstveniki so leta 2017 razvili pristop 3D tiskanja za vitrimerne epoksidge, prikazan na sliki 8. Pri tej metodi tiskanja se uporabljajo reakcije izmenjave vezi tipa transesterifikacije s topilom. S prilagajanjem sestave, temperature in časa pred zamreženjem je mogoče vitrimerne epoksidge natisniti v kompleksne izdelke in jih nato večkrat reciklirati, pri tem pa se natisnjeni polimerni deli raztopijo v topilu etilen glikola in ponovno uporabijo kot barva za naslednji cikel tiskanja. Pri tem pristopu ni potrebe po dodatku, ustvarjeni deli pa imajo v vsakem ciklu tiskanja skoraj enakovredne termomehanske lastnosti. Reciklirani epoksidni vitrimeri iz odpadkov se uporabljajo tudi za popravilo poškodb ali glajenje površin natisnjenih delov z izmenjavo vezi (s pomočjo etilen glikola v odsotnosti tlaka). Vendar pa so tako natisnjeni predmeti zaradi uporabljenega tehnike tiskanja s filamentom imeli precej slabo ločljivost in kakovost površine [11].



Slika 8: Recikliranje vitrimerov s 3D tiskanjem [11]

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Popis in priprava vzorcev

Vzorci so bili pripravljani v gnetilniku Brabender Plasti-Corder Lab-Station EC s komoro 50 EHT pri temperaturi 165 °C v času 20 minut ter s hitrostjo 60 vrtljajev/minuto. Vzorci so bili na osnovi polipropilena grafitiranega z glicidil metakrilatom (Graftaband PO GMA), kateremu so dodana različna zamreževala in katalizatorji.

Pripravljene vzorce na gnetilniku Brabender smo nato stisnili na stiskalnici Baopin BP-8170-B pri temperaturi 170 °C, 1 minuto brez tlaka, nato pa 0,1 minute s tlakom 1,2 MPa. Vzorci so bili potem ohlajeni na 25 °C. Pripravljene vzorce so bili uporabljeni za analizo kemijske sestave ter karakterizacijo mehanskih in termičnih lastnosti.

Tabela 1 prikazuje analizirane vzorce z uporabljenimi zamreževali in katalizatorji. Zamreževalo je bilo dodano v razmerju 1:1, glede na glicidil metakrilatne skupine. Dodatek katalizatorja je v razmerju 1:0,1, glede na količino dodanega zamreževala.

Tabela 1: Popis vzorcev

Vzorec (oznaka v diplomskem delu)	Vzorec (oznaka v laboratoriju)	Zamreževalo	Katalizator
100	822_2024_0137_100	/	/
101	822_2024_0137_101	/	Cinkov acetat hidrat (ZnAc)
102	822_2024_0137_102	Dekan-1,10-diol (DDO)	/
104	822_2024_0137_104	DDO	ZnAc
108	822_2024_0137_108	/	Triazabiklodecen (TBD)
110	822_2024_0137_110	DDO	TBD
114	822_2024_0137_114	/	Trifenil fosfat (TPP)
116	822_2024_0137_116	DDO	TPP
120	822_2024_0137_120	Sebacilna kislina (SA)	/
122	822_2024_0137_122	SA	TPP
127	822_2024_0137_127	SA	TBD
132	822_2024_0137_132	SA	ZnAc

3.2 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo je metoda, pri kateri vzorec obsevamo z infrardečo svetlobo in s tem vzbujamo atomske skupine ter s tem ugotavljamo kemijsko sestavo vzorca.

Vzorci smo testirali na infrardečem spektrometru (Perkin Elmer Specturm 65), prikazanem na sliki 9, s tehniko oslabiljene popolne odbojnosti (ATR). Posnetih je bilo 10 spektrov v območju od 600 do 4000 cm⁻¹. Rezultat je spekter povprečja teh 10 meritev.



Slika 9: Infrardeči spektrometer Perkin Elmer Spectrum 65

Tabela 2 prikazuje absorpcijske vrhove vezi, ki se pojavljajo v analiziranih vzorcih.

Tabela 2: Karakteristični absorpcijski trakovi

Valovna dolžina (cm ⁻¹)	Funkcionalna skupina/kemijska vez	Funkcionalna skupina
3300-3400	O-H	Alkohol
3000-3100	C-H	Alken
1566-1650	C=C	Aromatski obroč
1710-1690	C=O	Karboksilna kislina
1735-1745	COO-	Ester

3.3 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza se uporablja za ugotavljanje sestave polimernih materialov. Vzorec segrevamo, najprej v dušikovi in nato v kisikovi kontrolirani atmosferi. Rezultat meritve je sprememba mase v odvisnosti od temperature ali časa. Rezultat poda temperaturo razgradnje materiala, odstotek razpada materiala in vsebnost anorganskih polnil.

Vzorci smo testirali na napravi Mettler Toledo TGA/DSC 3+, prikazana na sliki 10. Vzorci smo segrevali na temperaturi od 25 °C do 600 °C v dušikovi atmosferi, nato pa od 600 °C do 900 °C v kisikovi atmosferi.



Slika 10: Mettler Toledo TGA/DSC 3+

3.4 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Dinamična mehanska analiza se uporablja za merjenje mehanskih lastnosti materiala. Rezultat je graf elastičnega modula v odvisnosti od temperature. Poda nam rezultate o modulu izgub, faktorju izgub ter dinamičnem E modulu.

Vzorci smo testirali z napravo Perkin Elmer DMA 8000, prikazana na sliki 11. Meritve smo izvajali ob začetni temperaturi 25 °C do 160 °C, s segrevanjem 2 °C/min, amplitudo 0,02 mm in statično silo 0,1 N. Uporabljena je bila prižema za natezni test.



Slika 11: Perkin Elmer DMA 8000

3.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Diferenčna dinamična kalorimetrija je metoda, s katero merimo količino toplote, ki se porabi ali sprosti med meritvijo. Vzorec nadzorovano segrevamo in ohlajamo v kontrolirani atmosferi. Z uporabo te metode pridobimo vrednosti temperature steklastega prehoda, specifične toplote, temperature kristalizacije, entalpije kristalizacije, temperature tališča in talilne entalpije.

Vzorci smo testirali na napravi Mettler Toledo DSC 2, prikazana na sliki 12. Uporabili 40 μl Al lončke. Vzorci smo najprej temperirali 5 minut na temperaturi $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in jih potem segrevali z $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, in sicer od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nato je potekal izotermni segment pri $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 minut) in ohlajanje od $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sledila je ponovitev segmentov.



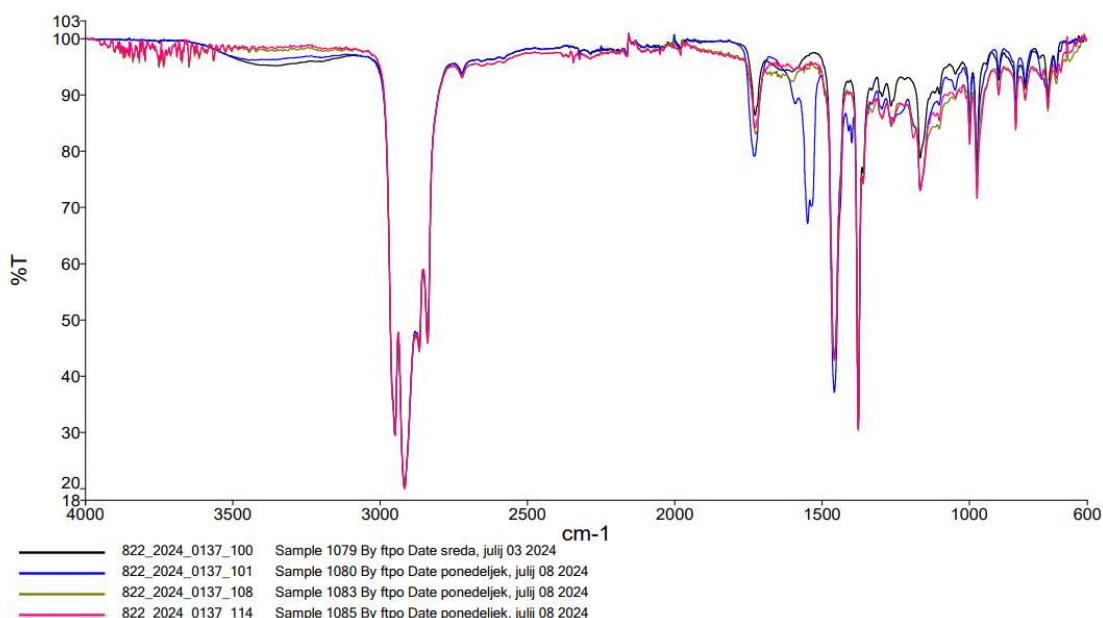
Slika 12: Mettler Toledo DSC 2

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Rezultati infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Na sliki 13 je prikazan FTIR spekter vzorcev 100, 101, 108 in 114. Vzorci so pripravljene brez zamreževala ter z različnimi katalizatorji, in sicer vzorec 100 je pripravljen brez katalizatorja, pri vzorcu 101 je bil uporabljen ZnAc, pri vzorcu 108 TBD, pri vzorcu 114 TPP.

Na spektru opazimo razliko med prepustnostjo vzorcev pri valovni dolžini 3380 cm^{-1} , značilni za vez O-H. Vzorec 100 je imel najnižjo prepustnost 95,4 %, najvišjo pa vzorec 114 z 98,6 %. Trak na tej valovni dolžini je lahko posledica prisotne vode v vzorcu. Pri 1730 cm^{-1} je trak, značilen za karbonilno skupino C=O, kjer ima vzorec 101 najnižjo prepustnost, in sicer 79,2 %. Vzorec 101 ima pri 1547 cm^{-1} vrh, značilen za vez COO⁻, ki jo najdemo v molekuli katalizatorja, s prepustnostjo 67,5 %.

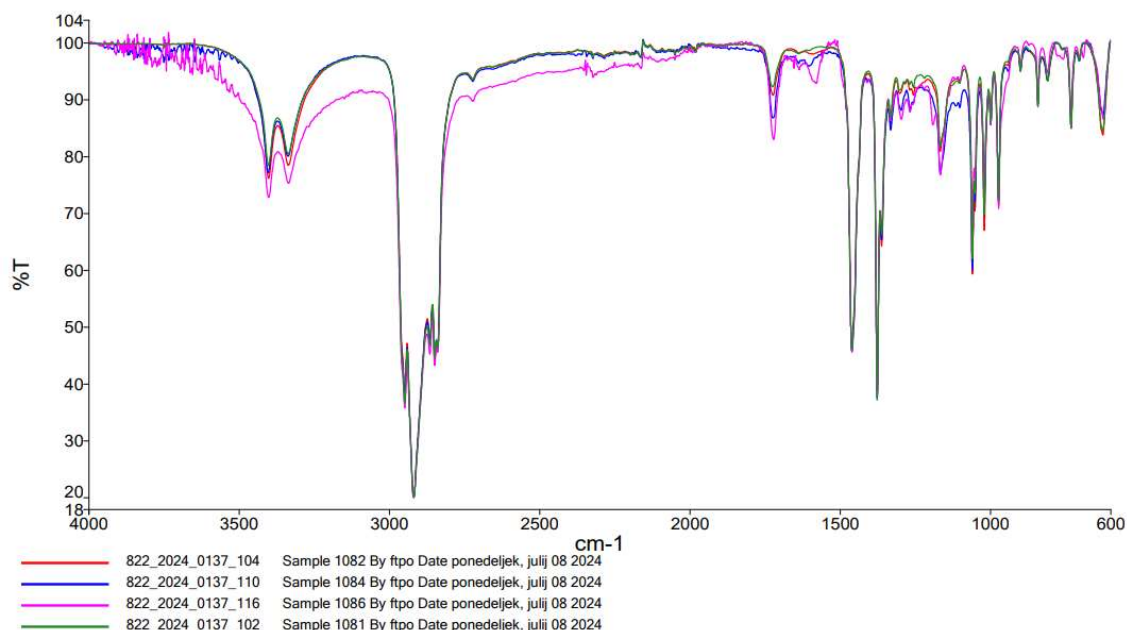


Slika 13: FTIR spekter vzorcev 100, 101, 108 in 114

Na sliki 14 je prikazan FTIR spekter vzorcev 102, 104, 110 in 116, ki so pripravljene z zamreževalom dekan-1,10-diol in različnimi katalizatorji, in sicer vzorec 102 je pripravljen brez katalizatorja, pri vzorcu 104 je bil uporabljen ZnAc, pri vzorcu 110 TBD, pri vzorcu 116 TPP.

Spekter prikazuje značilna vrhova pri 3403 cm^{-1} in 3340 cm^{-1} , ki sta absorpcijska vrhova za O-H vez. Na teh dveh vrhovih imajo vzorci različne prepustnosti. Pri 3403 cm^{-1} ima vzorec 116 najnižjo prepustnost (72,9 %), sledi mu vzorec 104 s prepustnostjo 76,2 % in vzorca 110 ter 102 s 78,6 %. Pri 3340 cm^{-1} ima vzorec 116 prepustnost 75,6 %, vzorec 104 78,7 % ter vzorca 110 in 102 80,7 %. Pri 1578 cm^{-1} ima vzorec 116 vrh, značilen za vez C=C v aromatskem obroču, ki ga najdemo v molekuli katalizatorja, s

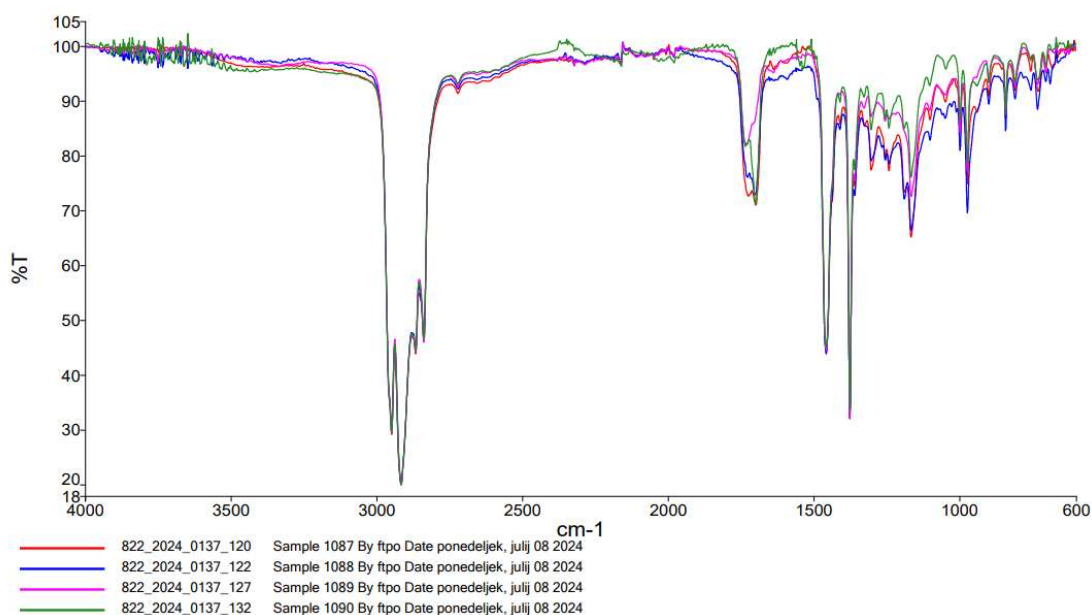
prepustnostjo 93,0 %. Opazimo lahko tudi vrhova med 3500 cm^{-1} in 3200 cm^{-1} , ki se pojavita pri uporabi DDO in ju na spektrih ostalih vzorcev ni.



Slika 14: FTIR spekter vzorcev 102, 104, 110 in 116

Na sliki 15 je prikazan FTIR spekter vzorcev 120, 122, 127 in 132, ki so pripravljene s sebacilno kislino kot zamreževalom in različnimi katalizatorji, in sicer vzorec 120 je pripravljen brez katalizatorja, pri vzorcu 122 je uporabljen TPP, pri vzorcu 127 TBD, pri vzorcu 132 ZnAc.

Razlike med prepustnostjo vzorcev lahko opazimo pri 1730 cm^{-1} in 1705 cm^{-1} , značilni za vez $\text{C}=\text{O}$ v karboksilnih kislinah. Pri valovni dolžini 1730 cm^{-1} ima vzorec 120 najnižjo prepustnost (72,8 %), najvišjo pa imata vzorca 127 ter 132 s prepustnostjo 81,9 %. Pri valovni dolžini 1705 cm^{-1} imata vzorca 120 in 132 najnižjo prepustnost 71,8 %, najvišjo pa ima vzorec 127 s 86,0 %.



Slika 15: FTIR spekter vzorcev 120, 122, 127 in 132

4.2 Rezultati termogravimetrične analize (TGA)

Tabela 3 prikazuje rezultate termogravimetrične analize vzorcev. Iz tabele je razvidno, da imajo vzorci brez dodanih zamreževal le eno temperaturo razpada. Med njimi ima vzorec 101 najvišjo temperaturo razpada (462,6 °C), najnižjo pa vzorec 114 (460,4 °C). Iz tega lahko sklepamo, da brez zamreževala katalizator ZnAc deluje najboljše, najslabše pa katalizator TPP.

Med vzorci, katerim je dodano zamreževalo dekan-1,10-diol, ima najvišjo temperaturo prvega razpada vzorec 102 pri 182,8 °C, ki nima dodanega katalizatorja. Najvišjo temperaturo drugega razpada pa ima vzorec 116 pri 463,2 °C, kateremu je dodan katalizator TPP. Najnižji temperaturi obeh razpadov sta pri vzorcu 110, pripravljenim s katalizatorjem TBD.

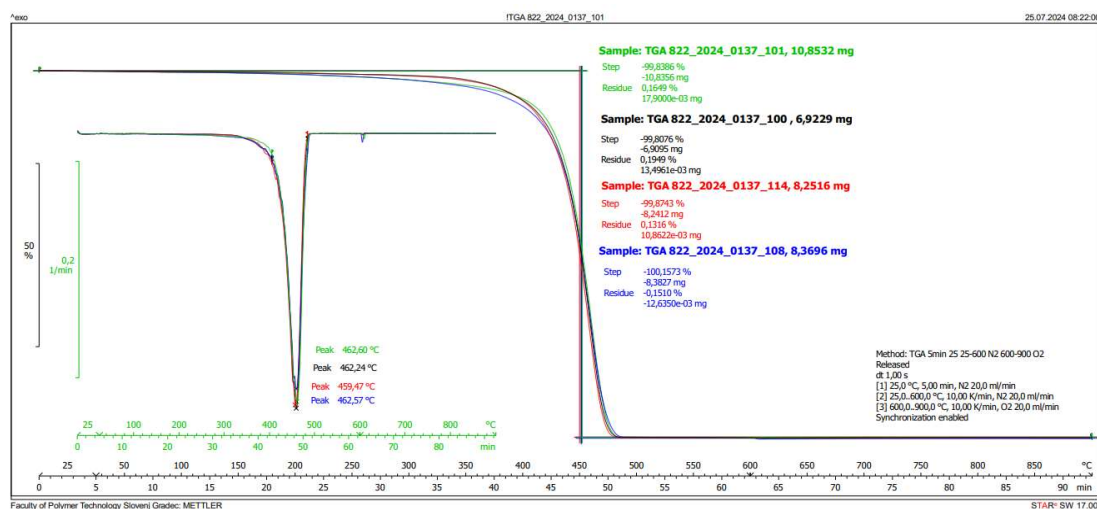
Med vzorci, katerim je dodana sebacilna kislina, ima najvišjo temperaturo prvega razpada vzorec 122, ki ima poleg SA še katalizator TPP. Vzorec 122 ima tudi najvišjo temperaturo drugega razpada, najnižjo pa ima vzorec 127, kateremu je dodan katalizator TBD.

Vzorci 104, 108, 114, 120 in 127 so razpadli popolnoma. Ostali vzorci imajo malo anorganskega ostanka, najmanj ga ima vzorec 132 z 0,1 % ostanka, največ pa vzorec 110 z 0,9 % ostanka.

Tabela 3: Rezultati TGA

Vzorec	T_{d1} (°C)	ΔY_1 (%)	T_{d2} (°C)	ΔY_2 (%)	Anorganski ostanek (%)
100	/	/	462,2	99,8	0,2
101	/	/	462,6	99,8	0,2
102	182,8	6,4	462,6	93,5	0,1
104	175,2	4,9	460,4	95,1	/
108	/	/	462,5	100	/
110	174,8	4,1	460,1	95,0	0,9
114	/	/	459,5	100	/
116	175,3	4,0	463,2	95,7	0,4
120	226,1	4,7	463,8	95,3	/
122	235,2	2,7	464,9	97,1	0,2
127	225,0	3,3	451,2	96,7	/
132	224,8	2,1	464,8	97,8	0,1

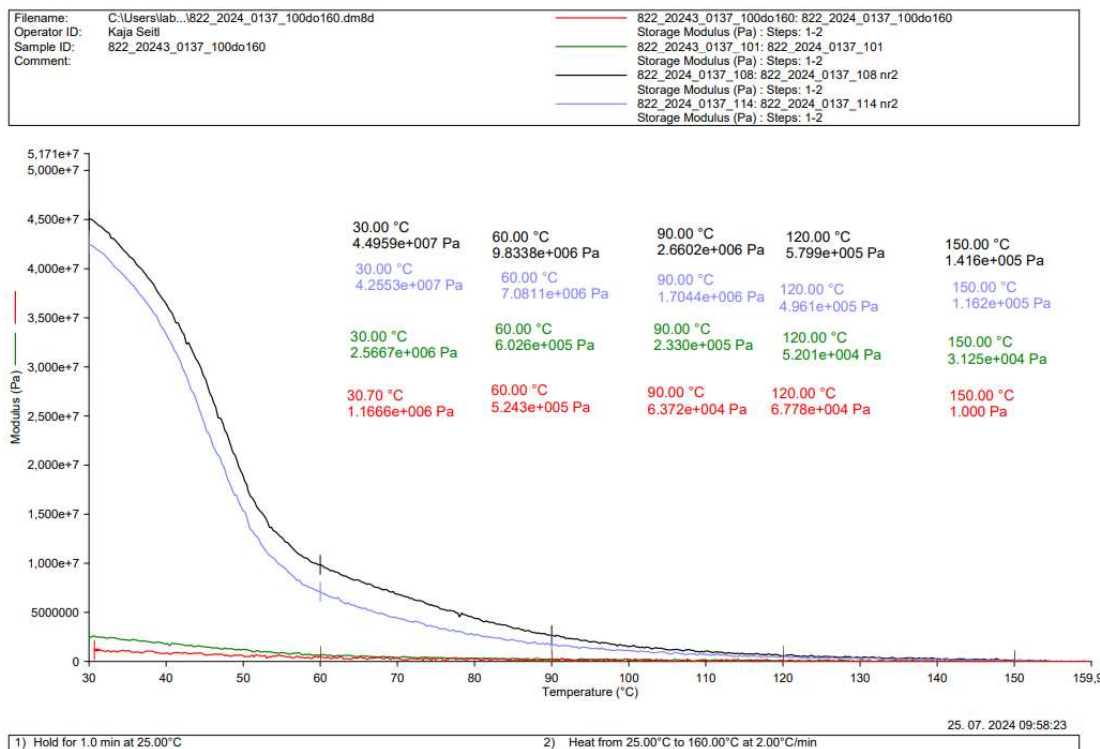
Slika 16 prikazuje primer dobljenega termograma pri analizi vzorcev. Termogrami ostalih vzorcev so priloženi v prilogi 1 (slika 32 in slika 33).



Slika 16: TGA termogram vzorcev 100, 101, 108 in 114

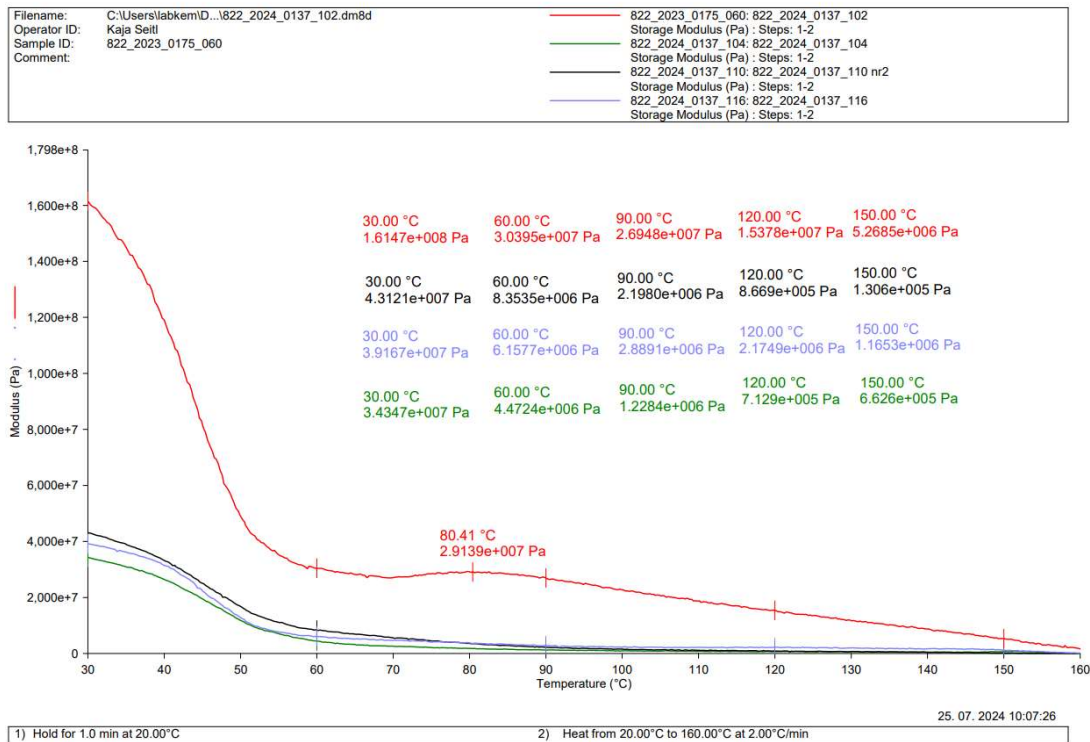
4.3 Rezultati dinamične mehanske analize (DMA)

Na sliki 17 je prikazan graf dinamične mehanske analize vzorcev 100, 101, 114 in 108. Ti vzorci pripravljeni brez zamreževala, z različnimi katalizatorji. Najvišji modul pri 30 °C ima vzorec 108 z vrednostjo 44,96 MPa. Sledi mu vzorec 114 z modulom 42,55 MPa, modula vzorcev 100 in 101 pa sta precej nižja, in sicer znašata 11,67 MPa in 25,67 MPa. Najnižjega ima vzorec brez katalizatorja (11,67 MPa), kar pomeni, da katalizatorji precej izboljšajo modul, dosti bolj, če uporabimo TBD ali TPP. ZnAc pa je modul izboljšal le za nekoliko (25,67 MPa).



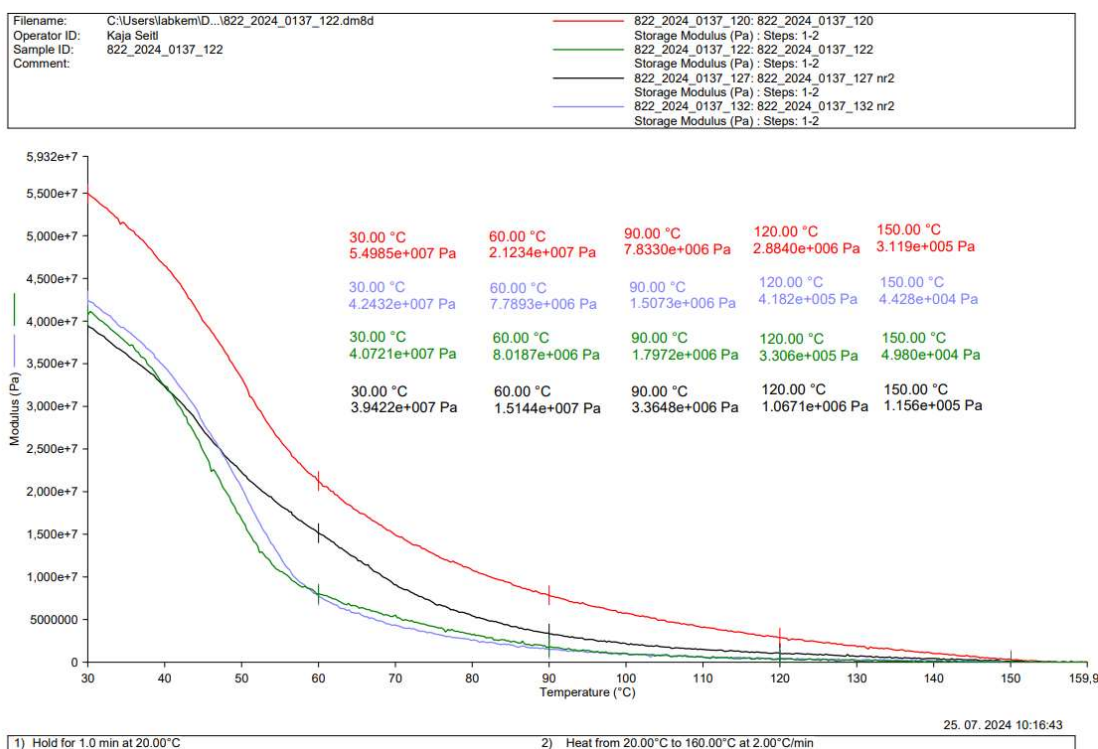
Slika 17: Graf DMA analize vzorcev 100, 101, 108 in 114

Slika 18 prikazuje graf dinamične mehanske analize vzorcev, katerim je dodano zamreževalo dekan-1,10-diol in različni katalizatorji. Najvišji modul 161,47 MPa ima vzorec 102, kateremu je dodano samo zamreževalo. Pri 60 °C vzorcu modul pada, nato pa se pri 80 °C poviša, zato lahko predvidevamo, da se je takrat vzorec dodatno zamrežil in s tem povišal modul. Moduli vzorcev 104, 110 in 116 so si med seboj podobni, najvišji modul 43,12 MPa ima vzorec 110 s katalizatorjem TBD, sledi mu vzorec 116, najnižji modul 34,35 MPa pa ima vzorec 104 s katalizatorjem ZnAc.



Slika 18: Graf DMA analize vzorcev 102, 104, 110 in 116

Slika 19 prikazuje graf dinamične mehanske analize vzorcev, katerim je dodana sebacilna kislina (kot zamreževalo) in različni katalizatorji. Najvišji modul 54,99 MPa ima vzorec 120, pripravljen samo s SA. Sledi mu vzorec 132 z modulom 42,43 MPa, ki pa ima med temperaturama 60 °C in 150 °C najnižji modul. Ravno obratno pa je pri vzorcu 127, ki ima pri 30 °C najnižji modul 39,42 MPa, med 60 °C in 150 °C pa ima višjega kot vzorca 122 in 132.



Slika 19: Graf DMA analize vzorcev 120, 122, 127 in 132

4.4 Rezultati diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC)

Tabela 4 prikazuje rezultate meritev diferenčne dinamične kalorimetrije. Iz tabele je razvidno, da imajo vzorci zelo podobne temperature steklastega prehoda, in sicer se vrednosti gibajo med -28,9 °C in -29,9 °C.

Med vzorci brez dodanega zamreževala ima vzorec 100 najvišjo specifično toploto, entalpijo kristalizacije in talilno entalpijo; ima pa najnižjo temperaturo kristalizacije in temperaturo tališča. Ravno obratne vrednosti so opazne pri vzorcu 108, z izjemo specifične toplote (najnižjo ima vzorec 101, pripravljen s katalizatorjem ZnAc). Vzorca 100 in 108 sta si obratna v vrednostih tudi pri DMA, kjer ima vzorec 100 najnižji, vzorec 108 pa najvišji modul.

Med vzorci, katerim je dodano zamreževalo dekan-1,10-diol ima najvišjo temperaturo kristalizacije vzorec 102 pri 118,2 °C. Ta vzorec ima tudi pri TGA najvišjo temperaturo razpada, pri DMA najvišji modul. Najnižjo temperaturo kristalizacije ima vzorec 104 pri 115,5 °C. Najvišjo spremembo specifične toplote imata vzorca 102 in 116, najnižjo pa vzorec 104. Najvišjo entalpijo kristalizacije ima vzorec 104, najnižjo vzorec 102, ravno obratno pa imata ta dva vzorca talilno entalpijo. Najvišjo temperaturo tališča ima vzorec 102, in sicer pri 162,7 °C.

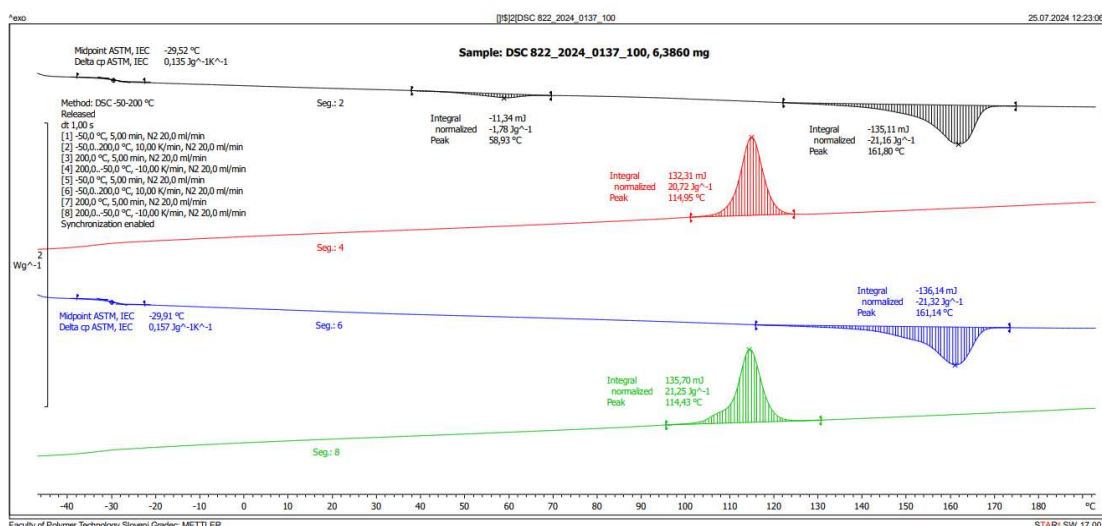
Med vzorci pripravljenimi z zamreževalom sebacilno kislino ima vzorec 132 najvišjo specifično toploto, entalpijo kristalizacije in talilno entalpijo. Najvišjo temperaturo kristalizacije in tališča pa ima vzorec 122, kar pomeni, da je katalizator TPP v

kombinaciji s sebacilno kislino izboljša temperaturi tališča in kristalizacije, katalizator ZnAc pa zviša specifično toploto ter obe entalpiji. Vzorec 122 ima pri TGA tudi najvišji temperaturi obeh razpadov, kar pomeni, da sebacilna kislina v kombinaciji s katalizatorjem TPP najbolj izboljšala toplotne lastnosti.

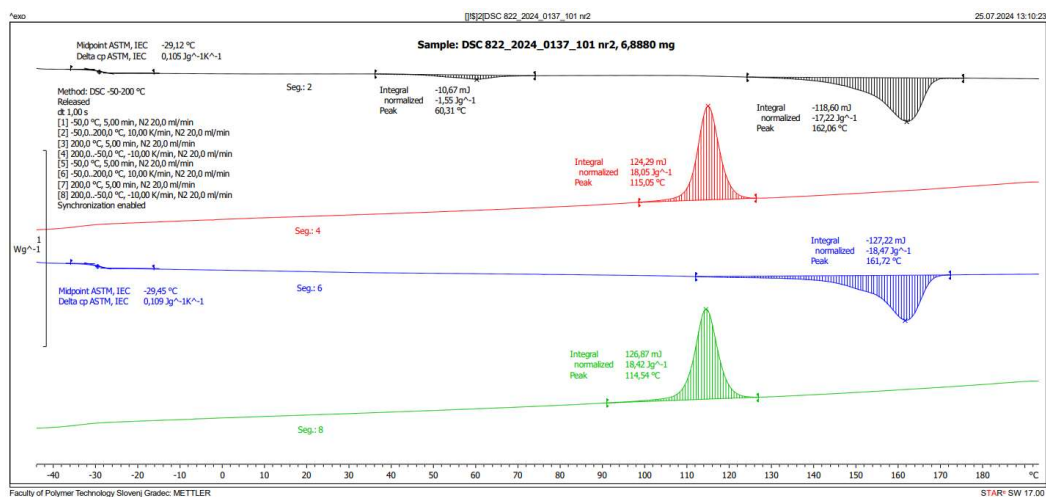
Tabela 4: Rezultati meritev DSC

Vzorec	T_g (°C)	C_p (J/gK)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
100	-29,9	0,2	115,0	20,7	161,1	21,3
101	-29,5	0,1	115,0	18,1	161,7	18,5
102	-28,9	0,1	118,2	16,5	162,7	17,3
104	-29,4	0,1	115,5	19,3	161,6	19,5
108	-29,5	0,1	118,4	17,9	162,2	18,1
110	-29,8	0,1	118,2	18,4	161,8	18,7
114	-29,4	0,1	115,8	18,8	161,8	19,2
116	-29,9	0,1	116,7	18,4	161,5	19,0
120	-29,9	0,1	116,3	16,6	161,5	16,8
122	-29,8	0,1	118,7	17,9	161,5	18,6
127	-29,5	0,1	116,5	18,9	162,1	19,2
132	-29,9	0,1	117,9	19,1	161,7	19,5

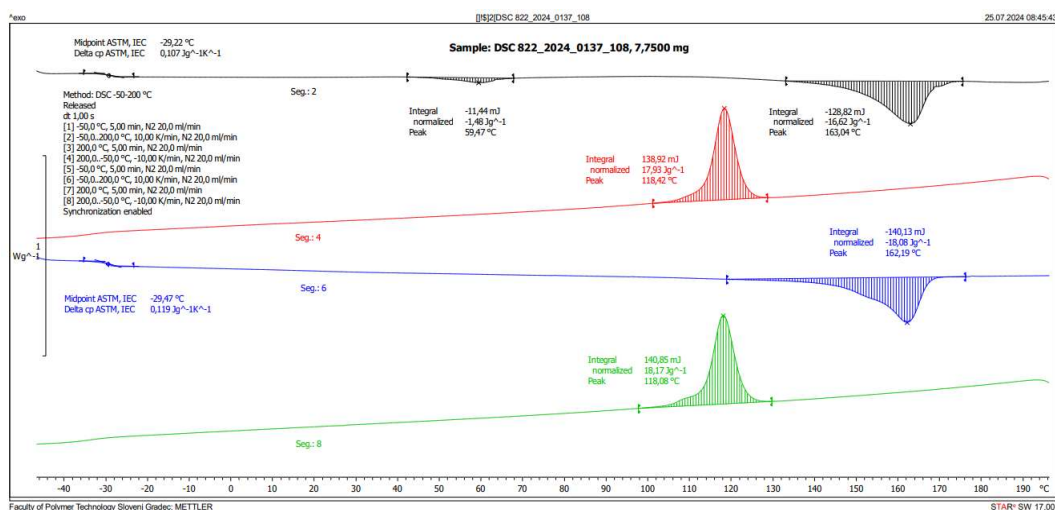
Na sliki 20 je prikazan graf meritve DSC vzorca 100, kjer lahko pri prvem segrevanju (2. segment) opazimo dve tališči, pri 58,9 °C in 161,8 °C. Sklepamo, da je tališče pri 58,9 °C zaradi dodatka v osnovnem materialu. To lahko opazimo tudi pri vzorcih 101, 108 in 114 (slika 21, slika 22 in slika 23) ki so pripravljeni brez zamreževala. Tališče pri 161,8 °C je tališče matrice in se ponavlja pri vseh analiziranih vzorcih.



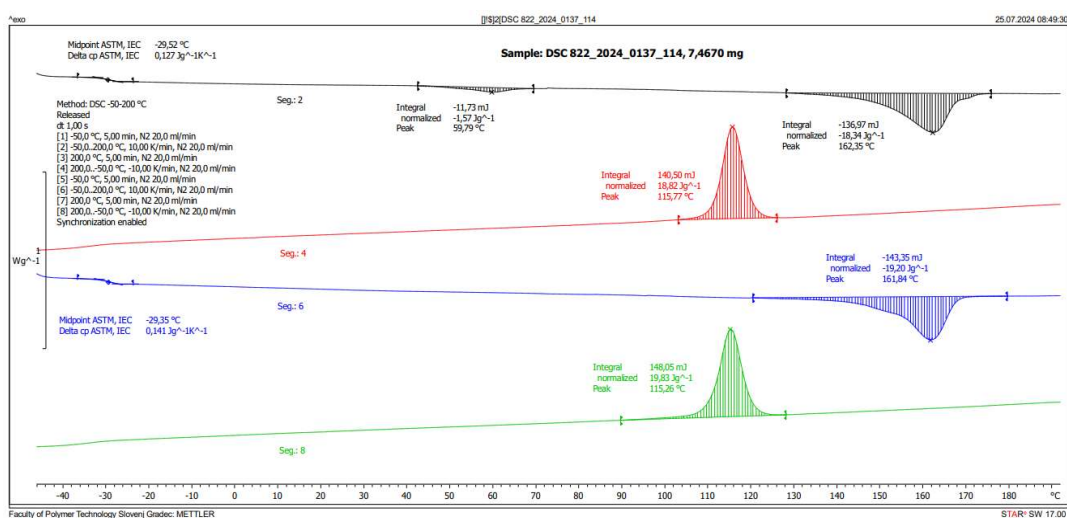
Slika 20: DSC termogram vzorca 100



Slika 21: DSC termogram vzorca 101

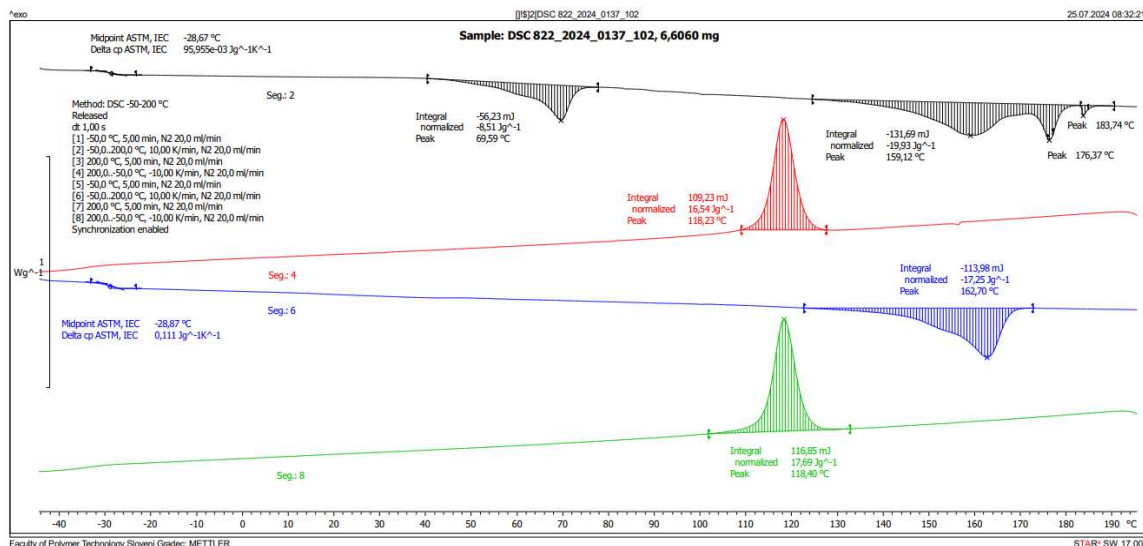


Slika 22: DSC termogram vzorca 108

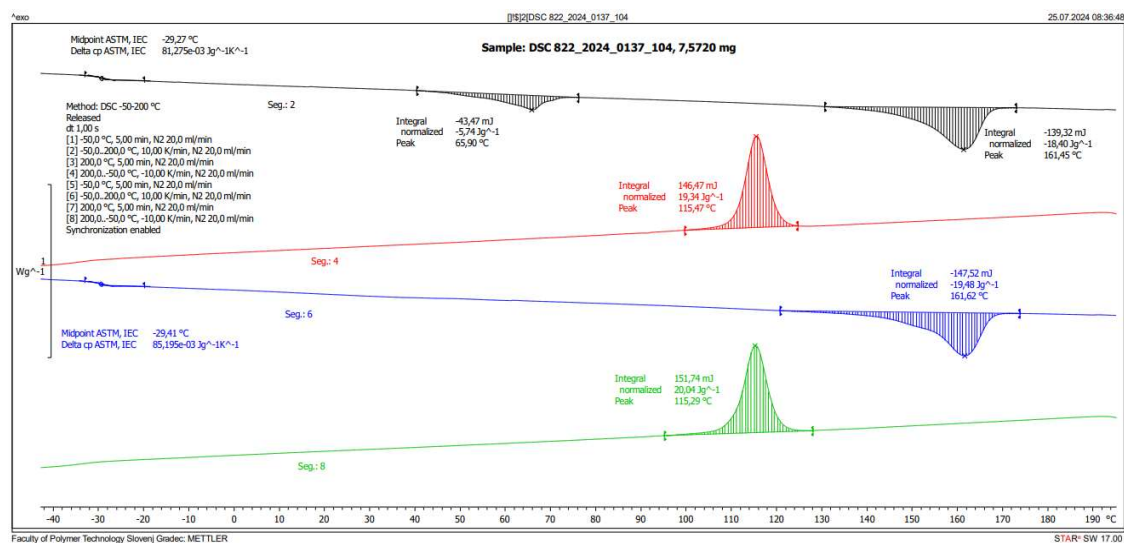


Slika 23: DSC termogram vzorca 114

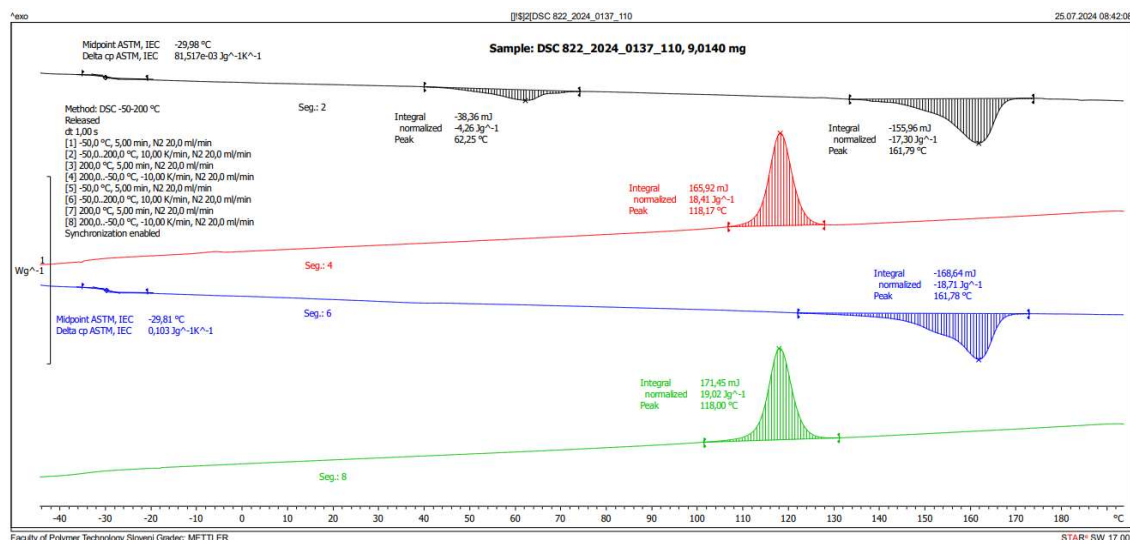
Na sliki 24 je DSC termogram vzorca 102, kjer lahko pri drugem segmentu opazimo tališče pri 69,6 °C in 159,1 °C, ki je tališče matrice. Pri 69,6 °C sklepamo, da je tališče zamreževala dekan-1,10-diola, saj je vidno pri vseh vzorcih pripravljenih z DDO pri približno isti temperaturi (slika 24, slika 25, slika 26 in slika 27).



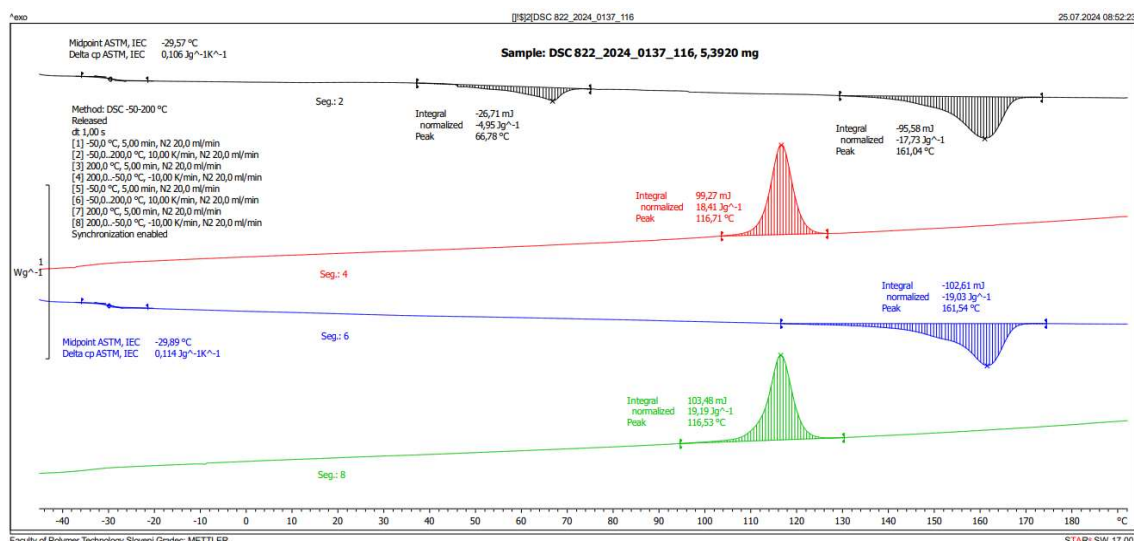
Slika 24: DSC termogram vzorca 102



Slika 25: DSC termogram vzorca 104

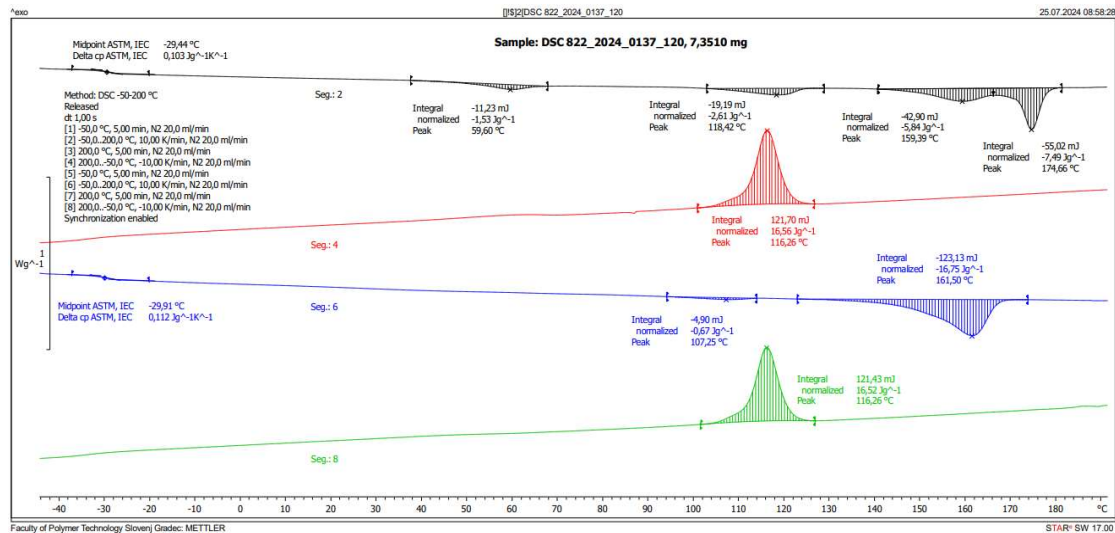


Slika 26: DSC termogram vzorca 110

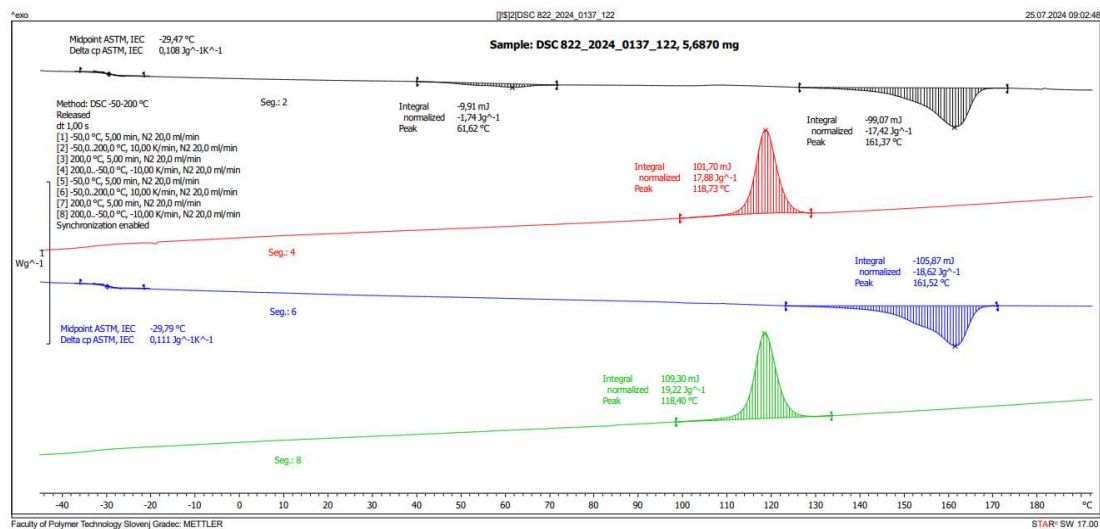


Slika 27: DSC termogram vzorca 116

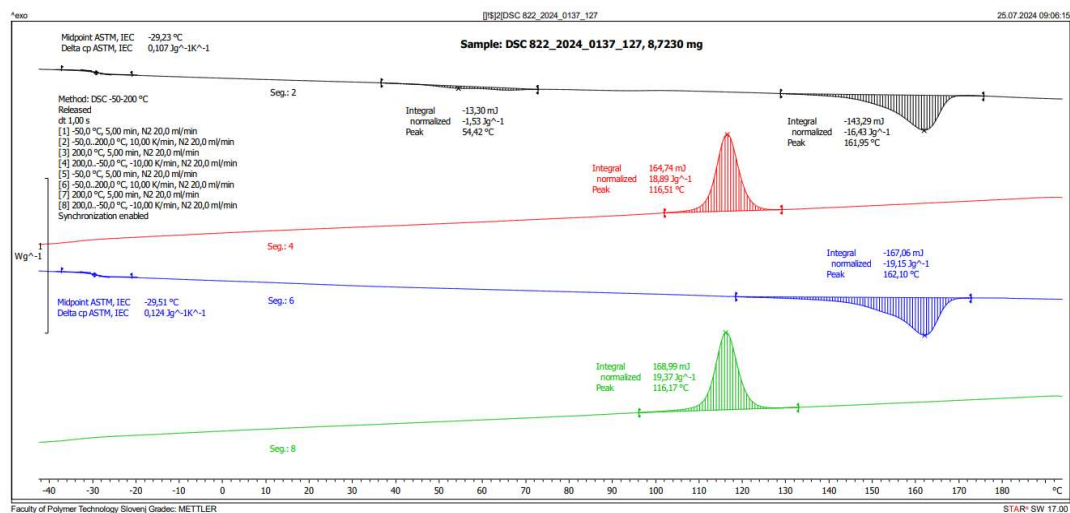
Slika 28 prikazuje graf meritve DSC vzorca 120, kjer lahko pri drugem segmentu opazimo tališče pri 59,6 °C, za katerega sklepamo, da je tališče nekega dodatka k osnovnemu materialu (vidno tudi pri vzorcu 122 na sliki 29 in vzorcu 127 na sliki 30) ter tališče pri 159,4 °C, ki je tališče matrice. Pri vzorcu 132 na sliki 31 pa tega tališča ne opazimo, kar lahko pomeni, da katalizator ZnAc lahko reagira s tem dodatkom.



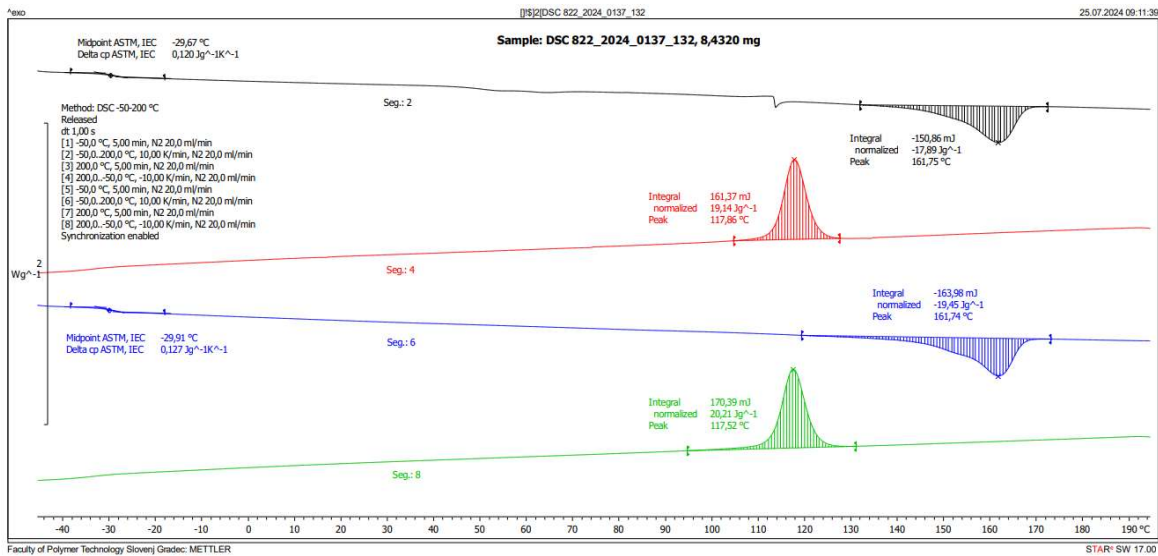
Slika 28: DSC termogram vzorca 120



Slika 29: DSC termogram vzorca 122



Slika 30: DSC termogram vzorca 127



Slika 31: DSC termogram vzorca 132

5 SKLEP

Osrednji namen diplomskega dela je bil analizirati mehanske, termične in kemijske lastnosti CAN-ov na osnovi polipropilena grafitiranega z glicidil metakrilatom ter ugotoviti, kako posamezna zamreževala in katalizatorji vplivajo na njihove lastnosti. Predpostavljali smo, da bodo imeli vzorci pripravljeni s katalizatorjem in zamreževalom boljše lastnosti kot tisti brez.

Med vzorci, kateri so bili pripravljeni samo s katalizatorji brez zamreževala, je imel najboljše lastnosti vzorec 108, pripravljen s katalizatorjem TBD, saj je imel najvišji modul, temperaturo tališča, temperaturo kristalizacije, temperaturo steklastega prehoda in modul. Na temperaturo degradacije je najboljše vplival katalizator ZnAc, najslabše pa katalizator TPP. Vzorec 100, brez zamreževala in katalizatorja, je imel najnižji modul in slabše termične lastnosti, torej so jih dodatki izboljšali. Med vzorci pripravljeni z zamreževalom DDO je imel najboljše lastnosti vzorec 102, ki je imel najvišjo temperaturo prvega razpada, temperaturo kristalizacije in temperaturo tališča. Vzorec 102 je prav tako imel najvišji modul izmed vseh analiziranih vzorcev, kar pomeni, da imajo CAN-i z zamreževalom DDO brez katalizatorjev najboljše mehanske lastnosti. Med vzorci pripravljeni s sebacilno kislino je imel najboljše lastnosti vzorec 122, pripravljen s katalizatorjem TPP, saj je imel najvišjo temperaturo prvega in drugega razpada, temperaturo kristalizacije in tališče. Zato lahko sklepamo, da sebacilna kislina s katalizatorjem TPP izboljša toplotne lastnosti, medtem ko jih katalizator TBD poslabša, saj je imel vzorec 127 najslabše lastnosti. Sklepamo, da je vzorec 102 najbolj potencialen za uporabo, glede na dobljene rezultate in ima najverjetneje najvišjo stopnjo zamreženosti.

Naši hipotezi sta potrjeni, saj so vzorci z najboljšimi lastnostmi imeli dodano zamreževalo ali katalizator ali oboje in nekateri so vplivali na boljše lastnosti CAN-ov. Vzorec 100, ki je bil pripravljen brez dodatkov, je imel najnižji modul, temperaturo kristalizacije in temperaturo tališča. Temperaturo degradacije in steklastega prehoda je imel primerljivo z ostalimi vzorci. Tako lahko potrdimo, da katalizatorji in zamreževala izboljšajo mehanske in termične lastnosti vzorcev. Mehanske lastnosti je najbolj izboljšal DDO brez dodanih katalizatorjev, termične lastnosti pa sebacilna kislina v kombinaciji s katalizatorjem TPP.

CAN-i imajo v prihodnosti velik potencial za uporabo v različnih aplikacijah, saj imajo lastnosti samopopravljivosti, spomina oblike, recikliranja in dobre mehanske ter termične lastnosti. V nadaljnjih raziskavah bi lahko raziskali, kako bi še druga zamreževala in katalizatorji vplivali na lastnosti CAN-ov in jih tako še dodatno izboljšali. Poleg tega, da jih lahko recikliramo, bi bili še bolj prijazni do okolja, če bi razvili CAN-e na osnovi obnovljivih materialov in uporabljali aditive in kemikalije, ki ne onesnažujejo okolja.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] W. Alabiso, S. Schlögl, The Impact of Vitrimers on the Industry of the Future: Chemistry, Properties and Sustainable Forward-Looking Applications, *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 1660 12 (2020) 1660. <https://doi.org/10.3390/POLYM12081660>.
- [2] M. Hayashi, Implantation of Recyclability and Healability into Cross-Linked Commercial Polymers by Applying the Vitrimer Concept, *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 1322 12 (2020) 1322. <https://doi.org/10.3390/POLYM12061322>.
- [3] J.M. Winne, L. Leibler, F.E. Du Prez, Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective, *Polymer Chemistry* 10 (2019) 6091–6108. <https://doi.org/10.1039/C9PY01260E>.
- [4] C.J. Kloxin, C.N. Bowman, Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 7161–7173. <https://doi.org/10.1039/C3CS60046G>.
- [5] F.B.L. Cougnon, A.R. Stefankiewicz, S. Ulrich, Dynamic covalent synthesis, *Chem. Sci.* 15 (2023) 879–895. <https://doi.org/10.1039/d3sc05343a>.
- [6] B. Krishnakumar, R.V.S.P. Sanka, W.H. Binder, V. Parthasarthy, S. Rana, N. Karak, Vitrimers: Associative dynamic covalent adaptive networks in thermoset polymers, *Chemical Engineering Journal* 385 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123820>.
- [7] S. Huang, X. Kong, Y. Xiong, X. Zhang, H. Chen, W. Jiang, Y. Niu, W. Xu, C. Ren, An overview of dynamic covalent bonds in polymer material and their applications, *European Polymer Journal* 141 (2020) 110094. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2020.110094>.
- [8] M.K. McBride, B.T. Worrell, T. Brown, L.M. Cox, N. Sowan, C. Wang, M. Podgorski, A.M. Martinez, C.N. Bowman, Enabling applications of covalent adaptable networks, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 10 (2019) 175–198. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-CHEMBIOENG-060718-030217/CITE/REFWORKS>.
- [9] T.X. Wang, H.M. Chen, A.V. Salvekar, J. Lim, Y. Chen, R. Xiao, W.M. Huang, Vitrimer-Like Shape Memory Polymers: Characterization and Applications in Reshaping and Manufacturing, *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 2330 12 (2020) 2330. <https://doi.org/10.3390/POLYM12102330>.
- [10] A.D. O'Donnell, S. Salimi, L.R. Hart, T.S. Babra, B.W. Greenland, W. Hayes, Applications of supramolecular polymer networks, *Reactive and Functional Polymers* 172 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105209>.
- [11] H. Zhang, J. Cui, G. Hu, B. Zhang, Recycling strategies for vitrimers, *International Journal of Smart and Nano Materials* 13 (2022) 367–390. <https://doi.org/10.1080/19475411.2022.2087785>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: CAN-i kot povezava med termoplasti in duroplasti [4].....	3
Slika 2: Razvoj zamreženih materialov od odkritja vulkanizacije do vitrimerov [2]	4
Slika 3: Prikaz treh izmenjav vezi CAN-ov ter njihovi energijski nivoji, a. teoretično idealna , b. asociativna in c. disociativna izmenjava vezi [3].....	5
Slika 4: Primer Diels-Alderjeve reakcije in alkoksiaminske radikalske substitucije v disociativnih CAN-ih [2].....	6
Slika 5: Mehanizem transesterifikacije [1]	6
Slika 6: Mehanizem transaminacije [1].....	7
Slika 7: Mehanizem transalkilacije [1]	7
Slika 8: Recikliranje vitrimerov s 3D tiskanjem [11].....	9
Slika 9: Infrardeči spektrometer Perkin Elmer Specturm 65.....	11
Slika 10: Mettler Toledo TGA/DSC 3+	12
Slika 11: Perkin Elmer DMA 8000.....	13
Slika 12: Mettler Toledo DSC 2.....	14
Slika 13: FTIR spekter vzorcev 100, 101, 108 in 114	15
Slika 14: FTIR spekter vzorcev 102, 104, 110 in 116	16
Slika 15: FTIR spekter vzorcev 120, 122, 127 in 132	17
Slika 16: TGA termogram vzorcev 100, 101, 108 in 114.....	18
Slika 17: Graf DMA analize vzorcev 100, 101, 108 in 114	19
Slika 18: Graf DMA analize vzorcev 102, 104, 110 in 116	20
Slika 19: Graf DMA analize vzorcev 120, 122, 127 in 132.....	21
Slika 20: DSC termogram vzorca 100.....	22
Slika 21: DSC termogram vzorca 101	23
Slika 22: DSC termogram vzorca 108.....	23
Slika 23: DSC termogram vzorca 114.....	23
Slika 24: DSC termogram vzorca 102.....	24
Slika 25: DSC termogram vzorca 104.....	24
Slika 26: DSC termogram vzorca 110.....	25
Slika 27: DSC termogram vzorca 116.....	25
Slika 28: DSC termogram vzorca 120.....	26
Slika 29: DSC termogram vzorca 122.....	26
Slika 30: DSC termogram vzorca 127.....	26
Slika 31: DSC termogram vzorca 132.....	27
Slika 32: TGA termogram vzorcev 102, 104, 110 in 116.....	34
Slika 33: TGA termogram vzorcev 120, 122, 127 in 132.....	34

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Popis vzorcev	10
Tabela 2: Karakteristični absorpcijski trakovi.....	11
Tabela 3: Rezultati TGA	18
Tabela 4: Rezultati meritev DSC	22

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

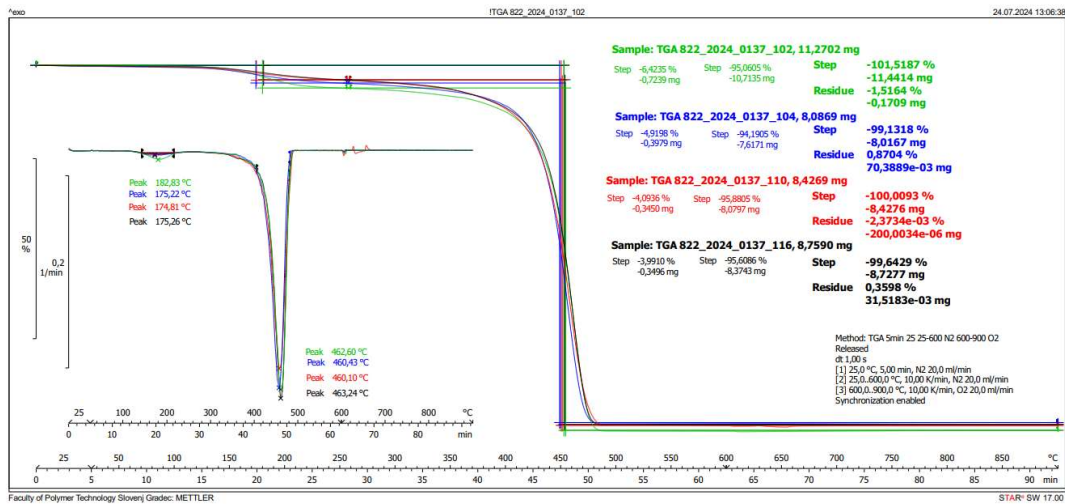
T_{d1} - temperatura prvega razpada
 ΔY_1 - razpad pri temperaturi prvega razpada
 T_{d2} - temperatura drugega razpada
 ΔY_2 - razpad pri temperaturi drugega razpada
 T_g - temperatura steklastega prehoda
 C_p - specifična toplota
 T_c - temperatura kristalizacije
 ΔH_c - entalpija kristalizacije
 T_m - temperatura tališča
 ΔH_m - talilna entalpija

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

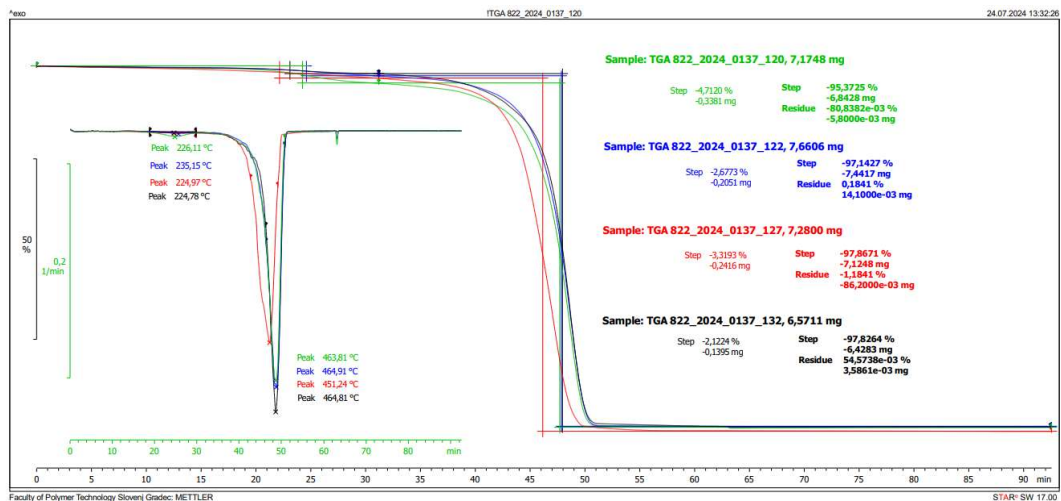
CAN-i - kovalentne prilagodljive mreže
FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo
ATR - oslabljena popolna odbojnost
TGA - termogravimetrična analiza
DMA - dinamična mehanska analiza
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija
DDS - sistemi za dostavo zdravil
DDO - dekan-1,10-diol
SA - sebacilna kislina
ZnAc - cinkov acetat hidrat
TBD - triazabiciklodecen
TPP - trifenil fosfat

PRILOGE

Priloga 1: Termogrami TGA



Slika 32: TGA termogram vzorcev 102, 104, 110 in 116



Slika 33: TGA termogram vzorcev 120, 122, 127 in 132