

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Anže STRAHOVNIK

**ŠTUDIJ FUNKCIONALIZACIJE POLIVINIL
ALKOHOLA S FURFURILAMINOM**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

ŠTUDIJ FUNKCIONALIZACIJE POLIVINIL ALKOHOLA S FURFURILAMINOM

Diplomsko delo

Študent:	Anže STRAHOVNIK
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentorica:	izr. prof. dr. Irena PULKO

Slovenj Gradec, september 2024

IZJAVA

Podpisani Anže Strahovnik 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, 3.10.2024

Podpis:  _____

ZAHVALA

Za sprejeto mentorstvo, strokovno pomoč in prijaznost tekom celotnega diplomskega dela se iskreno zahvaljujem mentorici izr. prof. dr. Ireni Pulko.

Za pomoč pri delu v laboratoriju se iskreno zahvaljujem tudi laborantki Luciji Kotnik ter ostalim zaposlenim na Fakulteti za tehnologijo polimerov, ki so mi bili v pomoč pri eksperimentalnem delu.

Iskreno se zahvaljujem tudi svojim najbližjim, ki so mi na celotni študijski poti stali ob strani in vedno verjeli vame.

POVZETEK

Študij funkcionalizacije polivinil alkohola s furfurilaminom

V diplomskem delu smo predstavili študij priprave polivinil alkohola, funkcionaliziranega s furfurilaminom. Funkcionalizacijo smo izvedli v več fazah. Prva faza je bila reakcija polivinil alkohola z malein in ftalanhidridom. Reakcijo smo izvedli v dimetil sulfoksidu, ob prisotnosti trietilamina. V drugi fazi smo anhidridni derivat polivinil alkohola raztopili v dimetil sulfoksidu ter dodali katalizatorja ter furfurilamin. Prisotnost funkcionalnih skupin smo potrdili z infrardečo spektroskopijo. Vzorce smo okarakterizirali tudi s termogravimetrično analizo.

Ključne besede:

Polivinil alkohol, funkcionalizacija, furfurilamin, funkcionalne skupine, karakterizacija

SUMMARY

Study of functionalization of polyvinyl alcohol with furfurylamine

In the thesis, we presented the study of the preparation of polyvinyl alcohol functionalized with furfurylamine. Functionalization was carried out in several stages. The first stage was the reaction of polyvinyl alcohol with maleic and phthalic anhydride. The reaction was carried out in dimethyl sulfoxide in the presence of triethylamine. In the second phase, the anhydride derivative of polyvinyl alcohol was dissolved in dimethyl sulfoxide and the catalysts and furfurylamine were added. The presence of functional groups was confirmed by infrared spectroscopy. The samples were also characterized by thermogravimetric analysis.

Keywords:

Polyvinyl alcohol, functionalisation, furfurylamine, functional groups, characterisation

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	Polivinil alkohol	3
2.1.1	Značilnosti in zgodovina polivinil alkohola	3
2.1.2	Fizikalne lastnosti	3
2.1.3	Kemijske lastnosti	4
2.1.4	Varnost in toksičnost	4
2.2	Biopolimeri	4
2.3	Furfurilamin	5
2.4	Termoplasti	6
2.5	Duroplasti	6
2.6	Polimeri s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi	6
2.6.1	Lastnosti polimerov s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi	7
2.7	Vitrimeri	7
2.7.1	Aplikacije vitrimerov	8
3	EKSPERIMENTALNI DEL	9
3.1	Materiali	9
3.2	Izračuni	9
3.3	Priprava aparature	10
3.4	Sinteza polivinil alkoholnega derivata 1 (reagent: malein anhidrid, PVOH-MA)	11
3.5	Sinteza polivinil alkoholnega derivata 1 s 3-kratno količino reagentov	14
3.6	Sinteza polivinil alkoholnega derivata 2 (reagent: acetanhidrid, PVOH-AA)	16
3.7	Vezava furfurilamina na polivinil alkoholni derivat 1 (sinteza vzorca PVOH-MA-FFA)	17
3.7.1	Prvi poskus vezave furfurilamina na polimer	17
3.7.2	Drugi poskus vezave furfurilamina na polimer	18
3.8	Sinteza polivinil alkoholnega derivata 3 (reagent: ftalanhidrid, PVOH-FA)	19
3.9	Vezava furfurilamina na PVOH-FA (sinteza vzorca PVOH-FA-FFA)	20
3.10	Analizne metode	22
3.10.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierejevo transformacijo	22
3.10.2	Termogravimetrična analiza	22
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	24
4.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierejevo transformacijo	24
4.1.1	Študij vpliva časa reakcije na sintezo produkta PVOH-MA	24
4.1.2	Študij vpliva časa reakcije na sintezo produkta PVOH-FA	24
4.1.3	Sinteza PVOH-MA-FFA	25

4.1.4	Sinteza PVOH-FA-FFA	26
4.2	Termogravimetrična analiza	27
5	SKLEP	28
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	29
	SEZNAM SLIK	30
	SEZNAM TABEL	32
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	33
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	34

1 UVOD

1.1 Opis področja dela

V okviru diplomskega dela smo funkcionalizirati polivinil alkohol, pri čemer smo funkcionalizacijo izvedli z uporabo furfurilamina. Nastali funkcionaliziran polimer ima potencial uporabe v sistemih s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi. Materiali s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi imajo pri nizkih temperaturah lastnosti duroplastov, pri visokih temperaturah pa lastnosti termoplastov. Funkcionaliziran polimer smo pripravili iz osnovnega polimera, ki smo ga v prvi fazi funkcionalizirali z različnimi anhidridi, v nadaljevanju pa funkcionalizacijo izvedli še s furfurilaminom.

1.2 Cilji, hipoteze, omejitve

Namen

Namen diplomskega dela je študij funkcionalizacije polivinil alkohola s furfurilaminom. Izvedene so bile že številne funkcionalizacije polivinil alkohola, vendar med navedenimi funkcionalizacije s furfurilaminom nismo zasledili. Odločili smo se, da bomo funkcionalizacijo izvedli v dveh fazah, in sicer najprej z uvedbo anhidrida na polivinil alkohol, na tako funkcionaliziran polimer smo nato izvedli še vezavo furfurilamina.

Cilji

Ključni cilj diplomskega dela je bila priprava funkcionaliziranega polivinil alkohola pod različnimi pogoji, z namenom priprave materiala s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi.

Sprotni cilji dela so bili:

- izbrati primerno topilo,
- preučiti vpliv temperature,
- preučiti vpliv časa,
- preučiti vpliv količine dodanega reagenta/katalizatorja in
- karakterizirati končni produkt s FTIR (infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo) in TGA (termogravimetrična analiza)

Hipoteze ali trditve

Predpostavljali smo, da kemična reakcija poteče ob določeni temperaturi, določenem času, izbranim katalizatorju in ustreznem topilu.

Omejitve

Težave pri funkcionalizaciji so lahko nastale zaradi netopnosti polimera. Dodatne težave smo pričakovali pri čiščenju produkta.

1.3 Raziskovalne metode

Tekom priprave diplomskega dela smo:

- zbrali, pregledali in študirali literaturo s področja funkcionalizacije polivinil alkoholov, kovalentno prilagojenih mrež;
- pripravili lasten funkcionaliziran polivinil alkohol;
- izvedli testiranje lastnosti materiala s TGA in FTIR spektroskopijo.

Produkt smo pripravili na Fakulteti za tehnologijo polimerov v laboratoriju za sintezo polimernih materialov v digestoriju. Karakterizacijo in analizo končnega produkta smo izvedli v laboratoriju za termično karakterizacijo.

2 TEORETIČNI DEL

V sledečih poglavjih so predstavljene značilnosti polivinil alkohola, nekaj o biopolimerih, furfurilaminu, duroplastih in termoplastih, polimerih s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi ter vitrimerih.

2.1 Polivinil alkohol

2.1.1 Značilnosti in zgodovina polivinil alkohola

Polivinil alkohol (PVOH) je sintetični hidrofilni linearni polimer, običajno v obliki kopolimera vinil alkohola in vinil acetata, zaradi tega so strukturne lastnosti PVOH odvisne predvsem od stopnje polimerizacije in stopnje hidrolize, tj. od razmerja obeh monomerov. Zaradi reaktivnih funkcionalnih skupin je PVOH možno kemijsko modificirati, npr. esterificirati in eterificirati. Tako kemijske kot fizikalne spremenjene strukture PVOH se uporabljajo na biomedicinskem in farmacevtskem področju [1].

Polivinil alkohol sta prvič sintetizirala Hermann in Haehnel leta 1924 s saponifikacijo poli(vinil estra) v raztopini natrijevega hidroksida. Ker je vinil alkohol nestabilen in hitro tautomerira v acetaldehid, se PVOH komercialno proizvaja s hidrolizo poli(vinil acetata) (PVAc) po dvostopenjskem postopku, tj. s polimerizacijo vinil acetata s prostimi radikali v PVAc, ki ji sledi njegova hidroliza. Strukturne lastnosti PVOH so zato odvisne predvsem od molekulske mase polimera in stopnje hidrolize, tj. odstotka vinil alkohola v polimeru [1].

2.1.2 Fizikalne lastnosti

Stopnja polimerizacije v PVOH je od 500 do 5.000, kar je ekvivalentno molekulski masi od približno 20.000 do približno 200.000 daltonov. Izotaktičnost PVOH je pomemben strukturni dejavnik, ki je odvisen od izhodnih materialov in načina sinteze ter ga je mogoče določiti na primer z NMR-spektroskopijo, ne glede na to, ali je izotaktičen, sindiotaktičen ali ataktičen. PVOH, pripravljeni s polimerizacijo vinil acetata in njegovo hidrolizo, so ataktični, medtem ko lahko sindiotaktične PVOH pripravimo z radikalno polimerizacijo vinilformata, vinil pivalata in vinil trifluoroacetata [1].

Izotaktične PVOH lahko pripravimo s kationsko polimerizacijo benzil vinil etra. Lastnosti, ki jih polivinil alkohol poseduje, so povezane z načinom priprave, molekulsko maso, taktičnostjo, stopnjo polimerizacije in stopnjo hidrolize. Lastnosti, kot so viskoznost, odpornost na topila, moč adhezije, natezna trdnost in tvorba filma, se povečujejo z večanjem molekulske mase in stopnje hidrolize. Po drugi strani sta temperaturi steklastega prehoda in tališča odvisni predvsem od stopnje hidrolize in taktičnosti. Polivinil alkoholi so brez barve in vonja, se talijo pri približno 180–228 °C, pri 75–85 °C pa kažejo prehod iz steklastega v gumeno stanje. S povečevanjem stopnje hidrolize vinil acetata do vinil alkohola je struktura polimera bolj kristalinična,

kar je povezano s povečanjem jakosti medmolekularnih sil, temperaturo tališča in steklastega prehoda ter večjo topnostjo v vodi [1].

Fizikalno-kemijske lastnosti in obseg uporabe funkcionaliziranega PVOH so odvisni od napredka funkcionalizacije, tj. stopnje substitucije hidroksilnih skupin [2].

2.1.3 Kemijske lastnosti

Struktura PVOH je zaradi kristalizacije zelo stabilna in kemično inertna. Vendar na njej potekajo reakcije kot v vseh drugih sekundarnih polihidrični alkoholih. PVOH je podvržen esterifikaciji z anorganskimi in organskimi spojinami, reagira z borovo kislino in boraksom in tvori v vodi netopne ciklične estre ter podobno reagira z žveplovim trioksidom, alkan sulfonil kloridi, titanovim laktatom in titanovim sulfatom. PVOH tvori netopne gele z reakcijo s poli(akrilno kislino) in poli(metakrilno kislino) z inter-polimerno kompleksacijo [1].

PVOH se interno eterificira z izgubo molekul vode v prisotnosti mineralnih kislin ali alkalij in Michaelovo adicijo z aktiviranimi dvojnimi vezmi. PVOH lahko tvori intermolekularne in intramolekulske acetalne spojine z uporabo različnih aldehydov in se lahko kemično zamreži z uporabo difunkcionalnih aldehydov, kot sta glutaraldehid ali glioksal [1].

2.1.4 Varnost in toksičnost

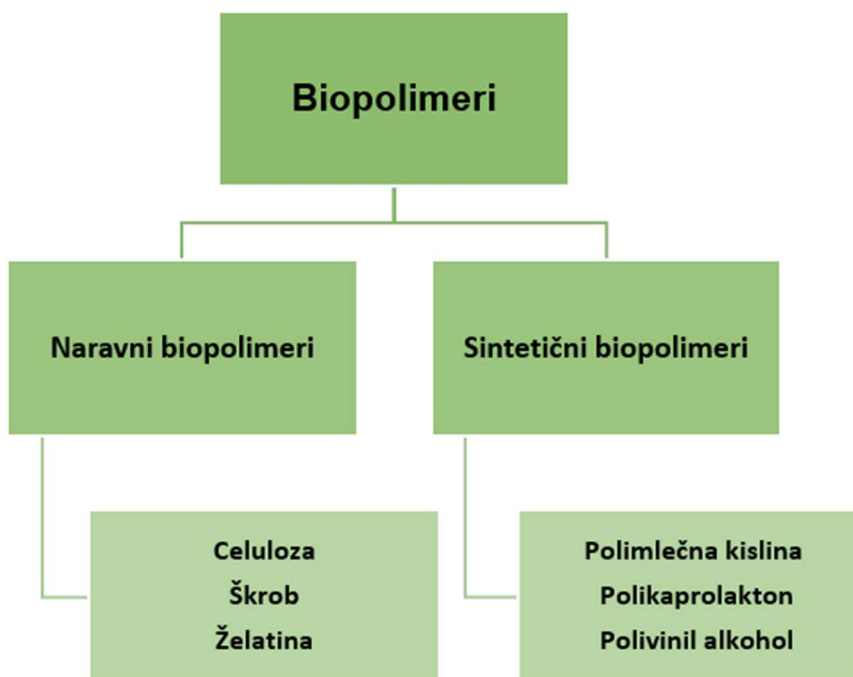
Zaradi svoje inertnosti in stabilnosti PVOH velja za varen in biokompatibilen polimer. Oralna akutna toksičnost PVOH (LD50) pri podganah in miših je 20 g/kg oziroma 14,7 g/kg. PVOH se slabo absorbira iz prebavil in se zlahka izloči iz telesa. Ugotovljeno je bilo, da se s 14C označen PVOH, ki so ga peroralno dajali podganam Fischer 344 v enkratnem odmerku 0,01 mg/kg, v 48 urah skoraj v celoti in nespremenjen izloči z blatom. V študiji bioakumulacije so bili opaženi podobni rezultati in v glavnih tkivih so odkrili 0,05 % celotnega odmerka [1].

2.2 Biopolimeri

Biopolimeri so organske snovi, ki so prisotne v naravnih virih. Izraz biopolimer izvira iz grških besed bio in polimer, ki predstavljata naravo in žive organizme. Velike makromolekule, sestavljene iz številnih ponavljajočih se enot, imenujemo (bio)polimeri. V skladu z definicijo IUPAC makromolekula opredeljuje eno samo molekulo. Biopolimeri so biokompatibilni in biorazgradljivi, zato so uporabni v različnih aplikacijah, kot so jedilne folije, emulzije, embalažni materiali v živilski industriji in kot materiali za transport zdravil, medicinski vsadki, tkivni skeleti in materiali za obloge v farmacevtski industriji [3].

Najpogostejši biopolimeri so makromolekule, ki vključujejo nukleinske kisline, beljakovine, ogljikove hidrate, lipide in ogromne nepolimerne molekule, kot so lipidi in

»makrocikli«. Poleg ponavljajočih se enot nukleinskih kislin, saharidov ali aminokislin lahko njihova molekulska osnova vsebuje različne kemijske stranske verige, ki prispevajo k delovanju molekul. Polimlečna kislina (PLA) in polihidroksialkanoati (PHA) sta dva primera biopolimerov, ki ju najdemo v mikroorganizmih ali gensko spremenjenih organizmih z uporabo tradicionalnih kemijskih metod [3]. Slika 1 prikazuje klasifikacijo biopolimerov glede na vir.



Slika 1: Klasifikacija biopolimerov glede na vir [3]

2.3 Furfurilamin

Amini, kot je furfurilamin, so s kemijskega vidika baze, ki nevtralizirajo kisline, pri čemer nastajata sol in voda. Te kislinsko-bazične reakcije so eksotermne, pri čemer je količina toplote, ki se sprosti na mol amina pri nevtralizaciji, v veliki meri neodvisna od moči amina kot baze. Amini so lahko nezdružljivi z izocianati, halogeniranimi organskimi snovmi, peroksidi, fenoli (kisli), epoksidi, anhidridi in kislimi halogenidi. Iz aminov v kombinaciji z močnimi reducenti, kot so hidridi, nastaja vnetljiv plin vodik [4].

Furfurilamini se pogosto uporabljajo kot monomeri v sintezi biopolimerov in za pripravo farmakološko aktivnih spojin, čeprav priprava po tradicionalnih sintetičnih poteh ni enostavna zaradi nastajanja stranskih produktov in občutljivosti furanovega obroča na redukcijske pogoje [5].

2.4 Termoplasti

Termoplasti so polimeri, ki so pri sobni temperaturi v trdnem agregatnem stanju, pri segrevanju se zmehčajo in sčasoma postanejo tekoči zaradi taljenja kristalov ali prekoračitve temperature steklastega prehoda (T_g) [6].

Termoplasti niso zamreženi in so taljivi pri povišani temperaturi, zato jih lahko vlijemo v kalup, da se ohladijo in strdijo v želeno obliko. Termoplaste je mogoče ponovno segrevati, reciklirati in ponovno oblikovati, ne da bi to bistveno vplivalo na lastnosti materiala. Ti materiali se uporabljajo v postopkih predelave, kot so ekstrudiranje, termoformiranje in brizganje [6].

Običajni termoplasti so polietilen, polikarbonat, polivinilklorid, polipropilen, polistiren in polietilen tereftalat, pri čemer ima vsak od njih svoje, specifične lastnosti. Na splošno velja, da imajo dobro elastičnost in trdnost. Termoplasti, ki se uporabljajo v številnih aplikacijah se lahko zaradi izpostavljenosti visokim temperaturam zmehčajo, deformirajo in izgubijo nekatere svoje fizikalne lastnosti [6].

2.5 Duroplasti

Duroplasti, imenovani tudi termoseti, se po segrevanju ali dodatku katalizatorja zamrežijo in strdijo. Običajno se proizvajajo z reakcijskim brizganjem – »reaction injection moulding« (RIM) ali brizganjem s prenosom smole – »resin transfer moulding« (RTM) in med zamreževanjem tvorijo trajne kemične vezi. Te kemične vezi med monomernimi verigami v materialu zadržujejo molekule na mestu in spreminjajo obnašanje materiala, saj preprečujejo njegovo taljenje in vrnitev v tekoče stanje. Po segrevanju duroplasti ohranjajo obliko, čeprav lahko zaradi pregrevanja razpadejo, ne da bi prešli v tekočo fazo [6].

Duroplasti so zaradi večje strukturne celovitosti in odpornosti na toploto in kemikalije idealni za uporabo v razmerah, kjer prihaja do segrevanja; na primer pri elektronskih ohišjih in napravah ali opremi za kemično predelavo. Med običajnimi duroplasti, ki so odporni na deformacije in udarce, so epoksidne smole, poliimidi in fenoli, ki se pogosto uporabljajo v kompozitih [6].

2.6 Polimeri s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi

Polimere v grobem delimo na termoplaste, duroplaste in elastomere. Posebno skupino polimerov predstavljajo polimeri s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi – »covalent adaptable networks« (CAN), ki se pri nižjih temperaturah obnašajo kot duroplasti, pri povišani temperaturi pa kot termoplasti in jih je zato možno predelovati in mehansko reciklirati. V zadnjih letih se je močno povečalo zanimanje za raziskave na področju CAN-ov [7].

2.6.1 Lastnosti polimerov s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi

Medtem ko so lastnosti tradicionalnih duroplastičnih materialov idealne za vse aplikacije, kjer se zahteva dimenzijska stabilnost, odpornost pred vplivi okolja in trajnost, so recikliranje, ponovna uporaba in postpolimerizacijska manipulacija takšnih materialov omejeni. Ključne aplikacije CAN so tiste, ki zahtevajo toplotne, mehanske in druge lastnosti, vendar ne trajnosti tipičnega duroplastičnega materiala. Potencial CAN-a kot reverzibilnega adheziva ali materiala, ki omogoča samopopravljivost, je v aplikacijah na različnih področjih, od mikroelektronike do nelinearne optike in zobozdravstvenih materialov [7].

Poleg tega imajo CAN-i po naravi sposobnost vključevanja drugih kemičnih funkcionalnosti po polimerizaciji, kar zagotavlja prilagodljivo ogrodje, ki ga je mogoče zlahka spreminjati za vključitev novih in pomembnih mehanskih in kemičnih lastnosti. Ta značilnost zasnove materiala, ki se pogosto uporablja v supramolekularni znanosti, omogoča prilagajanje vezi kemičnim in okoljskim signalom, kar omogoča dinamičen odziv, ki je značilen za nastajajoče področje "pametnih" materialov [7].

Od prve dokončne določitve strukture so polimerne mreže tradicionalno opredeljene kot kemični ali fizikalni geli zaradi strukture kovalentnih vezi ali poveztivosti, povezane s fizikalnimi asociacijami. To priročno poimenovanje je dejansko zagotovilo posplošitev fizikalno-mehanskega obnašanja teh tipov mrež; kemične gele na primer pogosto označuje nezmožnost taljenja, oblikovanja, popravljanja ali druge trajne deformacije [7].

Kljub temu je uporaba te posebne klasifikacije omejena, saj obstaja več vrst materialov, kot so Diels-Alderjeve mreže, ki so klasično opredeljene kot kemični gel, čeprav v določenih okoliščinah kažejo obnašanje, ki je bolj podobno fizikalnim gelom, odvisno od časovnega obsega poskusa in temperature. Jasno je, da klasifikacija materialov na podlagi vrste vezi brez upoštevanja dinamike vezi ne zadošča za natančno merjenje mehanskega obnašanja in značilnosti mrež [7].

2.7 Vitrimeri

Vitrimeri so inovativen razred polimerov, ki zapolnjuje vrzel med duroplastičnimi in termoplastičnimi materiali ter izkorišča najboljše lastnosti obeh. Za razliko od tradicionalnih duroplastov, ki po toplotni obdelavi ohranijo svojo obliko, se vitrimeri zaradi svoje edinstvene, dinamične kovalentne mreže pod določenimi pogoji lahko preoblikujejo in reciklirajo. To omrežje se lahko ob uporabi dražljajev, kot so toplota ali posebni katalizatorji, reverzibilno preoblikuje, pri čemer se na novo tvorijo in prekinjajo vezi [8].

Vitrimere je leta 2011 prvič predstavila francoska skupina raziskovalcev pod vodstvom profesorja Ludvika Leiblerja na Visoki šoli za industrijsko fiziko in kemijo. Prelomno delo je ponudilo nov pogled na znanost o materialih in kemijo polimerov z uvedbo

novega razreda polimerov, ki zaradi svoje edinstvene dinamične kovalentne mreže združujejo najboljše lastnosti duroplastov in termoplastov [8].

Vitrimeri, ki so nastali iz besed "vitreous" (steklu podoben) in "mer" (enota), so posebna vrsta termoreaktivnih polimerov. Za razliko od običajnih duroplastov, ki po oblikovanju in segrevanju nepovratno ohranijo svojo obliko, se vitrimeri pod določenimi pogoji lahko preoblikujejo in reciklirajo. Skrivnost tega dinamičnega obnašanja je v njihovi edinstveni mrežni strukturi, ki se lahko pod vplivom toplote ali določenih katalizatorjev preoblikuje, saj sta omogočena prekinjanje in tvorba vezi. Za razumevanje nastanka vitrimerov, je treba najprej razumeti koncept vitrimerizacije. Ta izraz se nanaša na pretvorbo običajnih duroplastov ali termoplastov v vitrimere. Postopek vključuje uvedbo dinamičnih kovalentnih vezi v polimerno mrežo [8].

V primeru duroplastov, ti materiali običajno vsebujejo zamrežene strukture, ki jih po nastanku ni mogoče preoblikovati. Z vitrimerizacijo se v te materiale vnesejo dinamične kovalentne vezi, ki jim pod določenimi pogoji, kot je na primer uporaba toplote, omogočimo, da spremenijo svojo notranjo mrežo [8].

Pri termoplastičnih materialih se pri vitrimerizaciji v običajno linearno ali rahlo razvejano strukturo polimera vnesejo kovalentne vezi. Ta sprememba omogoča, da material ohrani svojo plastičnost, hkrati zaradi zamrežene, dinamične strukture pridobi stabilnost duroplasta [8].

Postopek vitrimerizacije se običajno izvede z uporabo določenih vrst katalizatorjev ali z načrtovanjem polimera, pri katerem se že od samega začetka upošteva kemija dinamičnih vezi. To je natančen, nadzorovan postopek, ki zagotavlja pravo ravnovesje med stabilnostjo in možnostjo preoblikovanja končnega izdelka vitrimera [8].

2.7.1 Aplikacije vitrimerov

Ključna prednost vitrimerov je vezana na aplikacije, ki vključujejo samopopravljivost in možnost recikliranja. Tipičen primer vključuje izdelavo oblikovanega predmeta, opredelitev njegovih fizikalnih lastnosti in nato rezanje ali brušenje predmeta na majhne kose. Predmet se nato preoblikuje v oblikovani predmet in nato mehansko preizkusi, da se dokaže, da ima podobne lastnosti kot prvotni predmet. Stopnja mehanske obnove je običajno odvisna od časa, ki je na voljo za samopopravljivost, temperature, koncentracije katalizatorja (če je katalizator potreben) in tlaka [9].

Vitrimeri so prav tako zelo primerni za uporabo, kjer se zahteva varjenje predmetov. Oblikovanje medfaznih navzkrižnih vezi med polimernima materialoma omogoča nastanek močne vezi na medfazni površini obeh vitrimerov [9].

Samopopravljivost se nanaša na obnovitev ne le zunanje makroskopske oblike materiala, temveč tudi njegovih notranjih mehanskih lastnosti. Samopopravljivost identičnih vitrimernih ostankov je mogoče pripisati prisotnosti kovalentnih prilagodljivih vezi, ki omogočajo dinamične reakcije izmenjave verig in preureditve topologije pod zunanjimi dražljaji [10].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Materiali

Uporabili smo sledeče materiale:

- polivinil alkohol (PVOH; Proizvajalec: TCI),
- dimetil sulfoksid (DMSO; Proizvajalec: Fluka Analytical),
- trietilamin (TEA; Proizvajalec: ROTH),
- malein anhidrid (MA),
- ftalanhidrid (FA; Proizvajalec: Sigma-Aldrich),
- acetanhidrid (AA; Proizvajalec: Sigma-Aldrich),
- furfurilamin z molekulsko maso 97,12 g/mol (FFA; Proizvajalec: Sigma-Aldrich),
- dicikloheksilkarbodiimid (DCC; Proizvajalec: Sigma-Aldrich),
- N-hidroksisukcinimid (NHS; Proizvajalec: Sigma-Aldrich).

3.2 Izračuni

Prva faza je bila reakcija polivinil alkohola z malein in ftalanhidridom, kjer smo morali izračunati polovično maso malein anhidrida, da smo dobili množino malein anhidrida na 1 g polivinil alkohola, kar smo potem potrebovali pri izračunu mase furfurilamina.

Potrebno množino malein anhidrida in maso furfurilamina smo izračunali po enačbi 1. Za osnovo preračuna smo določili 1 g polivinil alkohola.

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

pri čemer je:

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

Preračunali smo množino furfurilamina, da je bila ekvivalentna množini malein anhidrida na 1 g polivinil alkohola:

$$\begin{aligned} m(\text{malein anhidrid na 1 g PVOH}) &= \frac{m(\text{malein anhidrid})}{2} = \frac{0,138 \text{ g}}{2} = 0,069 \text{ g} \\ n(\text{malein anhidrid na 1 g PVOH}) &= \frac{m(\text{malein anhidrid na 1 g PVOH})}{M(\text{malein anhidrid})} = \frac{0,069 \text{ g}}{98,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= 0,0007 \text{ mol} \\ m(\text{furfurilamin}) &= n(\text{malein anhidrid}) \times M(\text{furfurilamin}) = 0,0007 \text{ mol} \times 97,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 0,06798 \text{ g} = 67,98 \text{ mg} \end{aligned}$$

Ob uporabi dva-kratne količine polivinil alkohola smo količine anhidrida ustrezno prilagodili:

$$n(\text{dvojna množina malein anhidrida}) = 0,0007 \text{ mol} \times 2 = 0,0014 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} m(\text{acetanhidrid}) &= n(\text{dvojna množina malein anhidrida}) \times M(\text{acetanhidrid}) \\ &= 0,0014 \text{ mol} \times 102,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,1429 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m(\text{ftalanhidrid}) &= n(\text{dvojna množina malein anhidrida}) \times M(\text{ftalanhidrid}) \\ &= 0,0014 \text{ mol} \times 148,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,207 \text{ g} \end{aligned}$$

3.3 Priprava aparature

Za reakcijo funkcionalizacije smo pripravili 100 mL bučko ter nanjo namestili hladilnik. Za gretje in mešanje smo uporabili grelec z magnetnim mešalom. Za natančno merjenje temperature smo uporabili grelnik s tipalom. Aparatura je razvidna na sliki 2.



Slika 2: Aparatura za reakcijo

3.4 Sinteza polivinil alkoholnega derivata 1 (reagent: malein anhidrid, PVOH-MA)

Funkcionalizacijo smo izvedli podobno kot je navedeno v članku »*Covalent incorporation of non-chemically modified gelatin into degradable PVA-tyramine hydrogels*« s tem, da smo namesto tiramina pri reakcijah uporabili furfurilamin [11].

PVOH je higroskopičen material in ga je pred uporabo potrebno posušiti. Prav tako smo posušili tudi topilo – DMSO, in sicer z uporabo molekulskih sit. Molekulska sita smo pred uporabo sušili v sušilniku 2 h pri 100 °C. Na tako posušena sita smo dolili DMSO in tako dobili suh DMSO, ki smo ga uporabili pri reakciji (slika 3).



Slika 3: DMSO in molekulska sita v erlenmajerici

Tabela 1 prikazuje čas in temperaturo mešanja vzorcev PVOH-MA.

Tabela 1: Čas in temperatura mešanja vzorcev PVOH-MA

Vzorec – diplomska	Vzorec – laboratorij	t (h)	T (°C)
PVOH-MA-4	822_2024_0133_1_4	4	60
PVOH-MA-6	822_2024_0133_1_6	6	60
PVOH-MA-24	822_2024_0133_1_24	24	60

Nato smo pripravili grelec ter stojalo s tipalom, kot je prikazano na sliki 4 in nastavili temperaturo oljne kopeli na 60 °C.



Slika 4: Oljna kopel, grelec ter stojalo s tipalom

Med tem smo stehali 2 g PVOH, kot vidimo na sliki 5 ter nalili v bučko 11 mL DMSO.



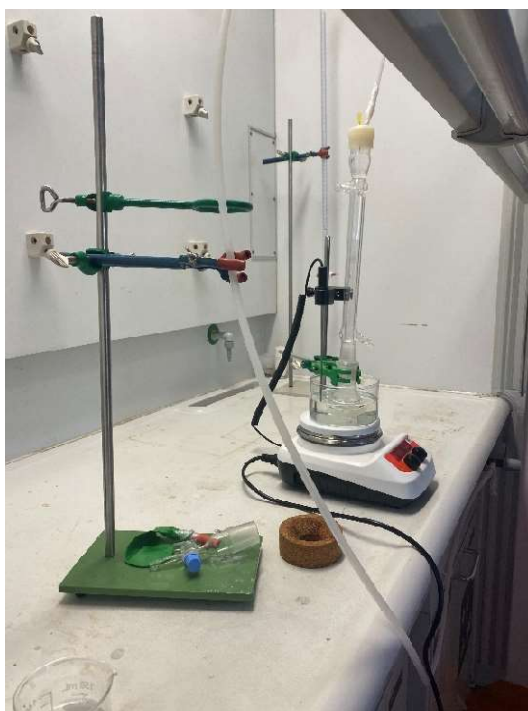
Slika 5: Stehtan polivinil alkohol (PVOH)

Na bučko smo namestili hladilnik, ter z uporabo magnetnega mešala začeli mešati, kot je prikazano na sliki 6.



Slika 6: Mešanje PVOH in DMSO

Pri tem smo komponenti prepihovali z dušikom, kot je prikazano na sliki 7.



Slika 7: Prepihovanje z dušikom

Dodali smo trietilamin (TEA) in malein anhidrid (MA) ter mešali 6 ur pri temperaturi 60 °C.

Opazili smo, da se PVOH ni popolnoma raztopil, zato smo dodali toliko DMSO, da smo dosegli popolno topnost polimera, kar je bilo v primeru 2 g PVOH doseženo pri dodatku 21 mL DMSO. Po končanem mešanju smo polimer oborili v 100 mL etanola, kot je prikazano na sliki 8 ter s tem dobili polimer, ki je prikazan na sliki 9.



Slika 8: Etanol in polimer



Slika 9: Oborjen produkt

Na tak način smo pripravili tri vzorce, in sicer smo vzorce iz reakcijske mešanice odvzeli po 4 urah (PVOH-MA-4), 6 urah (PVOH-MA-6) in 24 urah (PVOH-MA-24). Vzorce smo okarakterizirali s FTIR spektroskopijo.

3.5 Sinteza polivinil alkoholnega derivata 1 s 3-kratno količino reagentov

Po uspešni sintezi anhidridnega derivata polivinil alkohola smo reakcijo izvedli še s 3-kratno količino reagentov.

Za izvedbo reakcij smo tako uporabili naslednje mase reagentov:

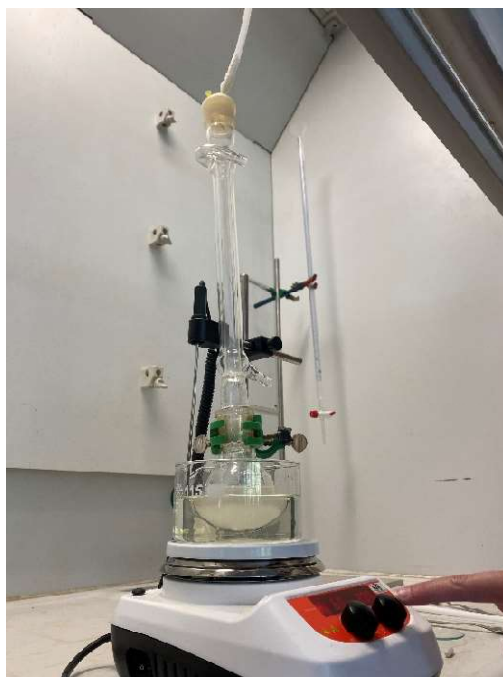
- $m(\text{PVOH}) = 2 \text{ g} \times 3 = 6 \text{ g}$
- $m(\text{MA}) = 138 \text{ mg} \times 3 = 414 \text{ mg}$
- $m(\text{DMSO}) = 21 \text{ mL} \times 3 = 63 \text{ mL}$
- $m(\text{TEA}) = 187 \text{ } \mu\text{L} \times 3 = 561 \text{ } \mu\text{L}$

Najprej smo na tehtnici stehali PVOH (slika 10) in odmerili 63 mL DMSO.



Slika 10: Stehtan PVOH

Ko smo imeli PVOH, DMSO in malein anhidrid pripravljene, smo pričeli z raztapljanjem 3-kratne količine PVOH v DMSO v dušikovi atmosferi (slika 11).



Slika 11: Mešanje reagentov

Kot pri prvi fazi, smo tudi pri večji količini reagentov dobili rjavkasto barvo raztopine, ki je bila nekoliko intenzivnejša, kot pri manjši količini reagentov, kar vidimo na sliki 12.



Slika 12: Prikaz barve raztopine PVOH-MA-3x

Po končanem mešanju smo raztopino oborili ter dobili polimer (slika 13).



Slika 13: Nastali polimer PVOH-MA-3x

3.6 Sinteza polivinil alkoholnega derivata 2 (reagent: acetanhidrid, PVOH-AA)

Želeli smo izvesti reakcijo še z drugačnim anhidridom, zato smo izbrali acetanhidrid.

Po formuli smo izračunali količino acetanhidrida, ki je 0,1429 g. Preostanek reagentov, kot so PVOH, katalizator TEA ter topilo DMSO, je ostal enak kot pri reakciji z malein anhidridom.

Mešali smo pri 60 °C za 4, 6 in 24 ur. Produkt smo oborili v etanolu.

3.7 Vezava furfurilamina na polivinil alkoholni derivat 1 (sinteza vzorca PVOH-MA-FFA)

3.7.1 Prvi poskus vezave furfurilamina na polimer

Prvo reakcijo vezave furfurilamina smo izvedli s polimerom polivinil alkoholnim derivatom 1. Najprej smo stehali 1 g polimera, kot je prikazano na sliki 14, ter v bučko, opremljeno z magnetnim mešalom dolili 6 mL DMSO.



Slika 14: Pripravljen polimer za vezavo furfurilamina

Mešali smo pri 60 °C v dušikovi atmosferi. Po popolni raztopitvi polimera v topilu, smo bučko pustili, da se ohladi. Med tem smo stehali 181 mg N,N'-dicikloheksilkarbodiimida (DCC) ter 101 mg N-hidroksisukcinimida (NHS), ki pri reakciji delujeta kot katalizatorja.

Po dodatku katalizatorjev smo reagente mešali 24 ur pri sobni temperaturi in po 24 urah dodali furfurilamin.

Po dodatku furfurilamina smo vzorčili na 4, 6 ter 24 ur. Pri prvem poskusu vezave furfurilamina na PVOH smo dodali preveč topila (DMSO) ter furfurilamin dodali pred

katalizatorjema. Navedeno je najverjetneje razlog, da nismo dobili ustreznega produkta. Slika 15 prikazuje neuspeli poskus vezave furfurilamina na polivinil alkohol.



Slika 15: Neuspeli poskus vezave furfurilamina na PVOH

3.7.2 Drugi poskus vezave furfurilamina na polimer

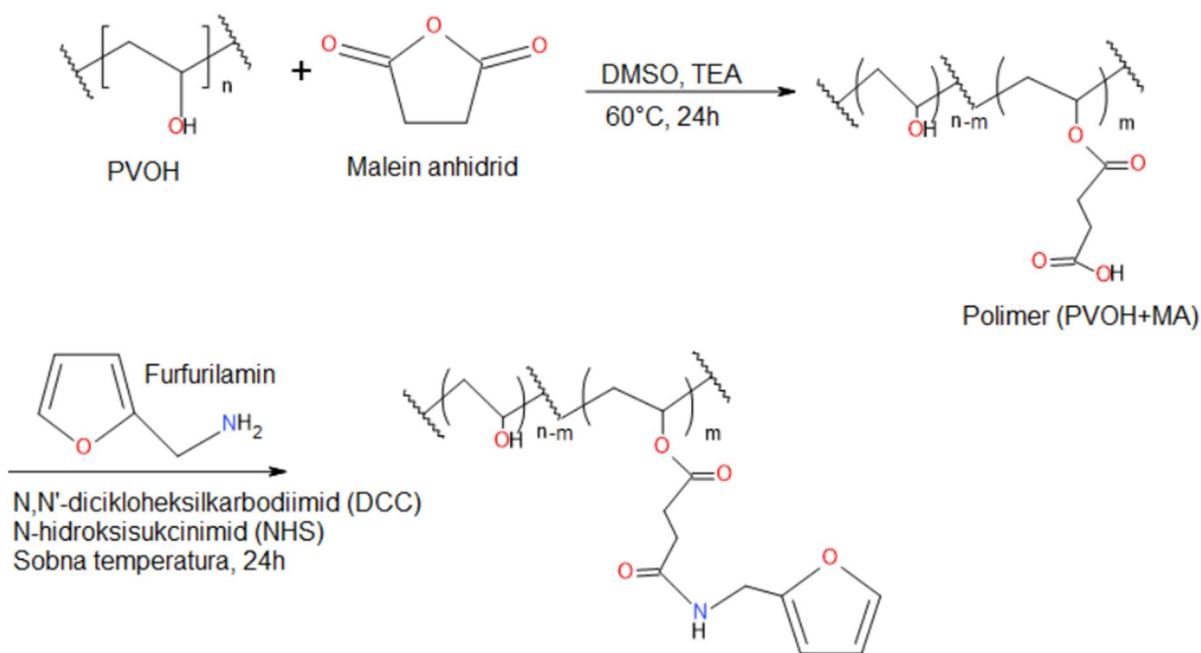
V drugem poskusu je obarjanje uspelo, kljub zelo majhni količini polimera, a vseeno zadostni količini za FTIR. Oborili smo z uporabo acetona.

Na spodnji sliki (slika 16) so prikazani vzorci polimera (PVOH+MA) z vezanim furfurilaminom po 2 urah (PVOH-MA-FFA-2), 4 urah (PVOH-MA-FFA-4), 6 urah (PVOH-MA-FFA-6) ter 24 urah (PVOH-MA-FFA-24).



Slika 16: Vzorci polimera vezanega s furfurilaminom (PVOH-MA-FFA)

Kot prikazuje slika 17 je pri tem potekla reakcija esterifikacije, ko se je malein anhidrid vezal na polivinil alkohol pod danimi pogoji. Spodnji del slike 17 prikazuje vezavo furfurilamina na polimer (PVOH+MA).



Slika 17: Sinteza PVOH-MA-FFA

3.8 Sinteza polivinil alkoholnega derivata 3 (reagent: ftalanhidrid, PVOH-FA)

V diplomskem delu smo na PVOH vezali tudi ftalanhidrid. Uporabili smo ekvimolarne količine reagentov, kot pri prejšnjih vezavah anhidrida, in sicer smo stehali 2 g PVOH in 0,207 g FA ter vse skupaj raztopili v 21 mL DMSO. Reakcijo smo izvajali 24 h (slika 18).



Slika 18: Sinteza PVOH-FA

3.9 Vezava furfurilamina na PVOH-FA (sinteza vzorca PVOH-FA-FFA)

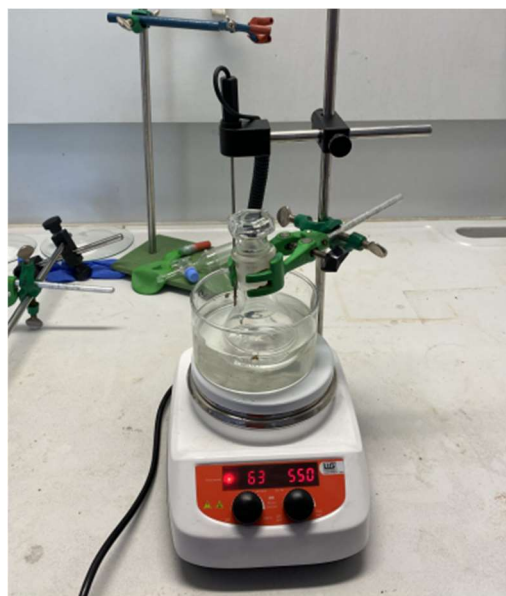
Ko smo dobili iz polivinil alkohola s ftalanhidridom polimer, smo lahko pričeli vezavo furfurilamina na polimer.

Najprej smo v vakuumski pečici posušili vzorec PVOH-FA-24 pri 70 °C. Po koncu sušenja je vzorec zgledal tako, kot prikazuje slika 19.



Slika 19: Posušen vzorec FA-24

Po sušenju smo stehtali 1 g vzorca PVOH-FA-24 ter pričeli s funkcionalizacijo. Sintezo smo izvedli pod enakimi pogoji kot pri sintezi PVOH-MA (slika 20).



Slika 20: Raztapljanje FA-4 v DMSO

Z namenom raztapljanja smo PVOH-FA v DMSO mešali pri 60 °C. Po popolni raztopitvi PVOH-FA v DMSO, smo bučko iz oljne kopeli odstranili in pustili da se ohladi. Ko se je bučka ohladila, smo stehtali 101 mg NHS in 181 mg DCC, ki sta bila uporabljena kot katalizatorja in ju dodali v bučko ter pričeli z mešanjem. Po 24 urah mešanja smo dodali še 67,98 mg furfurilamina ter čez 4 ure pričeli vzorčiti.

Po 4 urah smo že oborili prvi vzorec PVOH-FA-FFA-4, ki je prikazan na sliki 21, ki se je v primerjavi z malein anhidridom v acetonu hitreje oboril.



Slika 21: Oborjen vzorec PVOH-FA-FFA-4

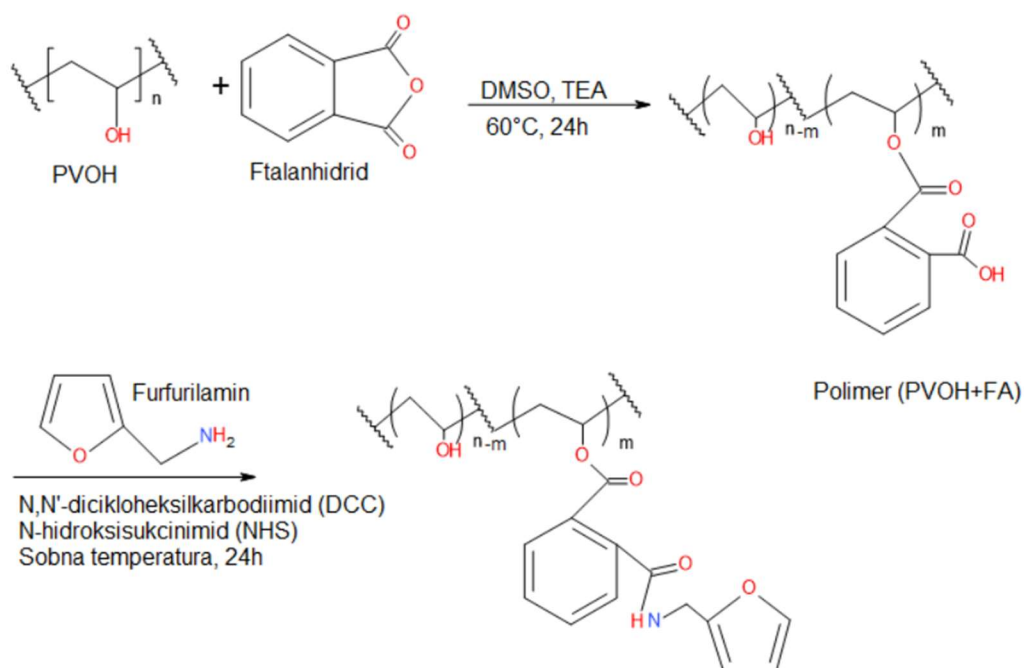
Kot prikazuje tabela 2, smo vzorca PVOH-FA-FFA mešali pri sobni temperaturi.

Tabela 2: Pogoji mešanja reagentov za PVOH-FA-FFA-4 in PVOH-FA-FFA-24

Vzorec – diplomska	Vzorec – laboratorij	t (h)	T
PVOH-FA-FFA-4	822_2024_0133_5_4	4	RT
PVOH-FA-FFA-24	822_2024_0133_5_24	24	RT

Vzorca PVOH-FA-FFA-4 in PVOH-FA-FFA-24 smo posušili v vakuumski pečici pri 70 °C, preden smo ju okarakterizirali s FTIR spektroskopijo.

Slika 22 prikazuje potek reakcije polivinil alkohola s ftalanhidridom ter furfurilaminom.



Slika 22: Sinteza PVOH-FA-FFA

3.10 Analizne metode

3.10.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierejevo transformacijo

Vzorci smo analizirali s pomočjo Perkin Elmer, Spectrum 65 ATR-FTIR spektrometra, ki je prikazan na sliki 23. 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 23: ATR-FTIR spektrometer

3.10.2 Termogravimetrična analiza

Termične lastnosti polivinil alkohola in vzorca PVOH-MA_4 smo izmerili na napravi Mettler Toledo TGA/DSC 3+, ki je prikazana na sliki 24. Vzorca smo segrevali v dušikovi atmosferi v temperaturnem območju od 40 °C do 550 °C s hitrostjo segrevanja 10 °C/min . Pretok plina je znašal 20 mL/min . Pri temperaturi 550 °C smo vzorce 5 min prepihovali s kisikom, katerega pretok je znašal 20 mL/min .



Slika 24: Termogravimetrični analizator Mettler Toledo TGA/DSC 3+

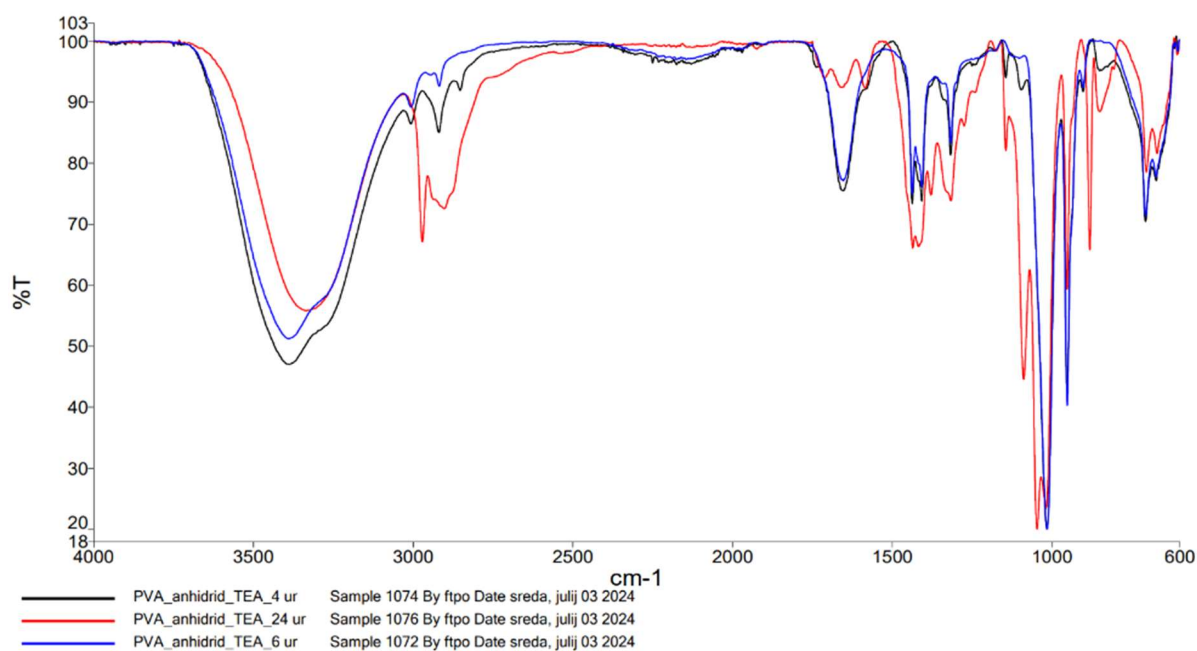
4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

4.1.1 Študij vpliva časa reakcije na sintezo produkta PVOH-MA

Vse vzorce, ki smo jih sintetizirali, smo okarakterizirali s pomočjo infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo. Pri FTIR spektroskopiji smo prvenstveno zasledovali prisotnost estrske skupine in kislinske skupine po reakciji z anhidridom ter amidne skupine po reakciji s furfurilaminom.

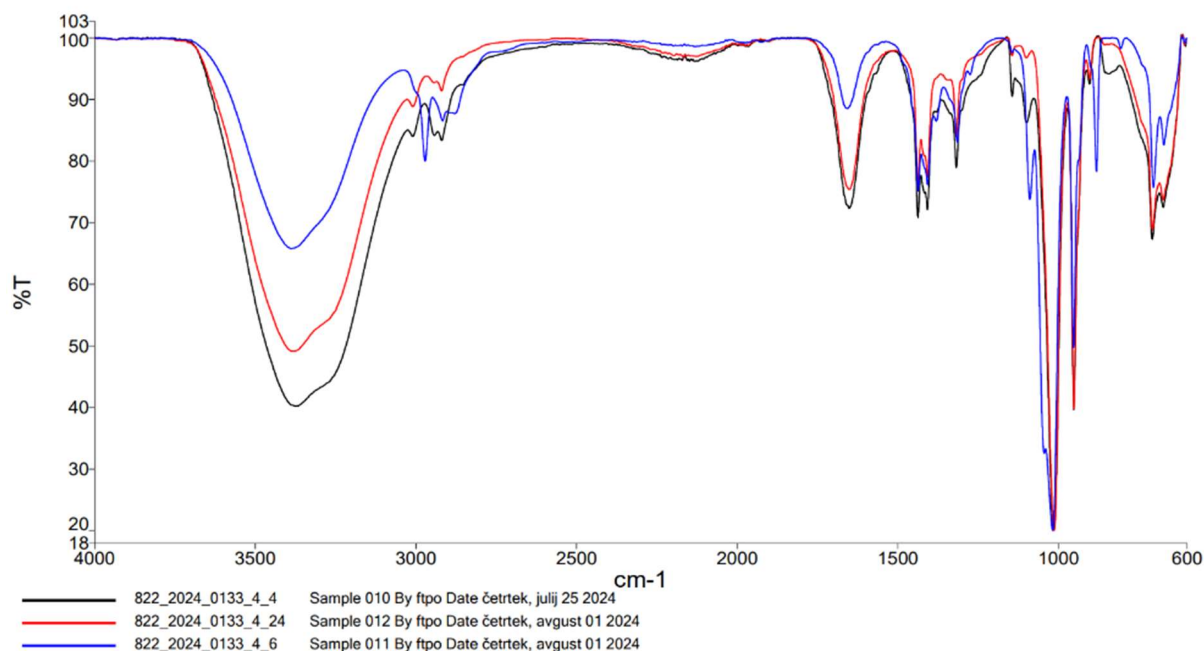
Pri vzorcu PVOH-MA smo zaznali, da se je vrh pri hidroksilni skupini (-OH) s časom zmanjšal. Prisotnost -C=O- skupine lahko potrdimo s trakom pri 1661cm^{-1} in 1710cm^{-1} . Trak pri 1173cm^{-1} potrjuje prisotnost -C-C-O- skupine in trak pri 1046cm^{-1} potrjuje prisotnost -O=C-C- skupine. S črno bravo je označen vzorec PVOH-MA-4, z modro PVOH-MA-6 ter z rdečo PVOH-MA-24. Na sliki 25 je prikazan FTIR spekter za reakcijo z malein anhidridom pri različnih časih.



Slika 25: FTIR spekter za vzorce PVOH-MA-4, PVOH-MA-6 ter PVOH-MA-24

4.1.2 Študij vpliva časa reakcije na sintezo produkta PVOH-FA

Tudi pri vzorcu PVOH-FA opazimo manjšanje jakosti hidroksilne (-OH) skupine. Iz FTIR spektra na sliki 26 vidimo, da je po 6 urah absorpcija najmanjša, po 24 urah pa največja.

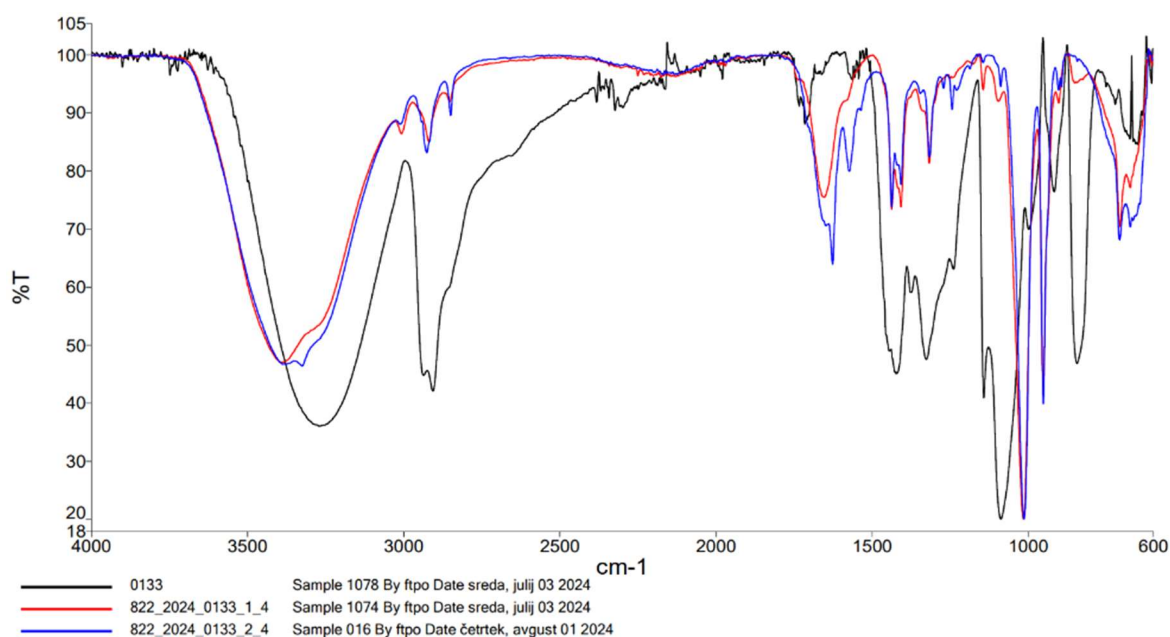


Slika 26: FTIR spekter za vzorce PVOH-FA-4 (črna), PVOH-FA-6 (modra) ter PVOH-FA-24 (rdeča)

4.1.3 Sinteza PVOH-MA-FFA

Na sliki 27 je vidno raztezanje O-H vezi pri vzorcu PVOH (črna barva), vzorcu PVOH-MA-1_4 (rdeča barva), s 3389 cm^{-1} ter vzorcu PVOH-MA-2_4 (modra barva), z vrhom traku pri 3377 cm^{-1} . To območje predstavlja prisotnost O-H vezi, kar pomeni, da vsebuje hidroksilno skupino (alkohol).

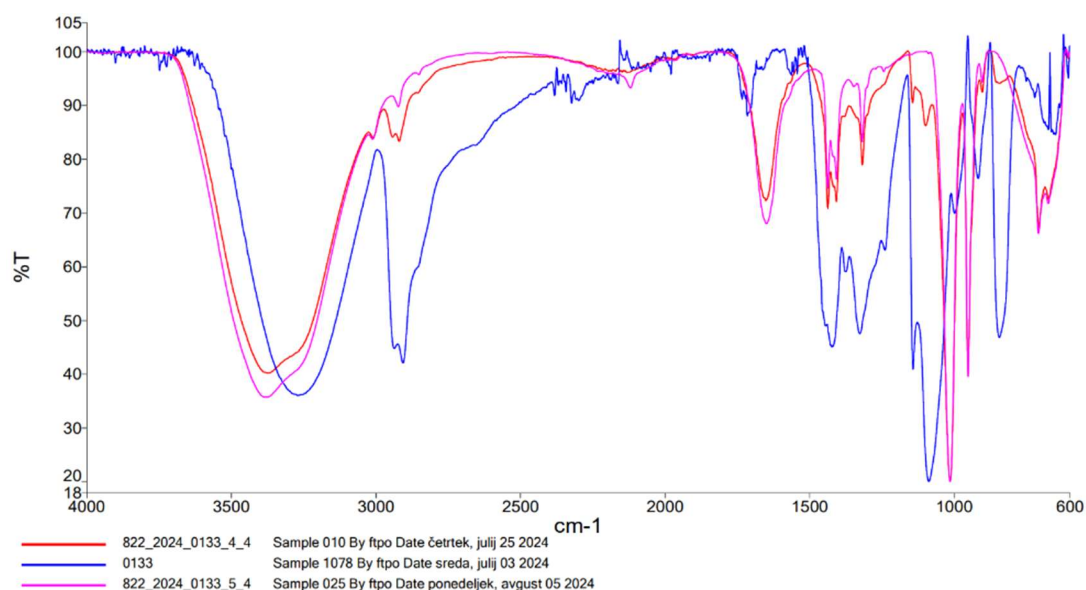
Trak pri 1666 cm^{-1} potrjuje prisotnost -C=O- skupine v amidni vezi. Traka pri 1405 cm^{-1} in 698 cm^{-1} potrjujeta prisotnost -N-H skupine. Trak pri 1274 cm^{-1} potrjuje prisotnost -C-N skupine. Na osnovi navedenega predvidevamo, da je funkcionalizacija polivinil alkohola s furfurilaminom potekla.



Slika 27: FTIR spekter za vzorce PVOH (črna), PVOH-MA-1_4 (rdeča), PVOH-MA-FFA-2_4 (modra)

4.1.4 Sinteza PVOH-FA-FFA

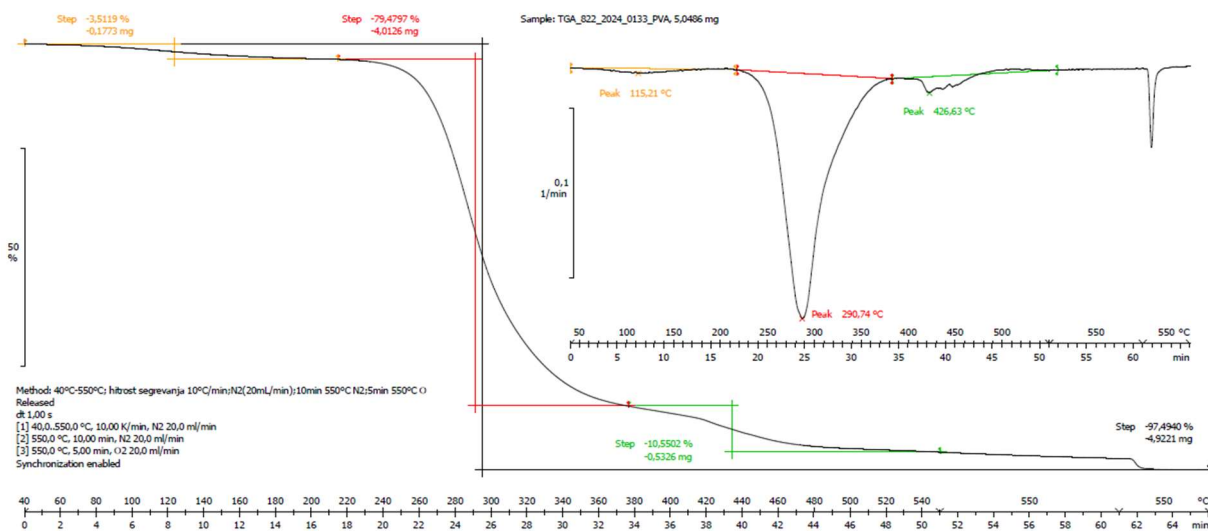
Pri vzorcu PVOH-FA, kjer smo imeli namesto malein anhidrida ftalanhidrid, je prav tako bilo zaznano raztezanje O-H vezi pri 3375 cm^{-1} in 3378 cm^{-1} . Pri vzorcu FA-FFA-4 (roza barva na grafu slike 28), kjer smo vezali furfurilamin na polimer, imamo trak pri 1650 cm^{-1} , ki potrjuje prisotnost -C=O skupine. Trakov značilnih za -C-N- in -N-H skupino pa v tem primeru nismo zaznali. Na osnovi navedenega lahko sklepamo, da ta reakcija ni potekla. Na sliki 28 je prikazan FTIR spekter vzorca s ftalanhidridom.



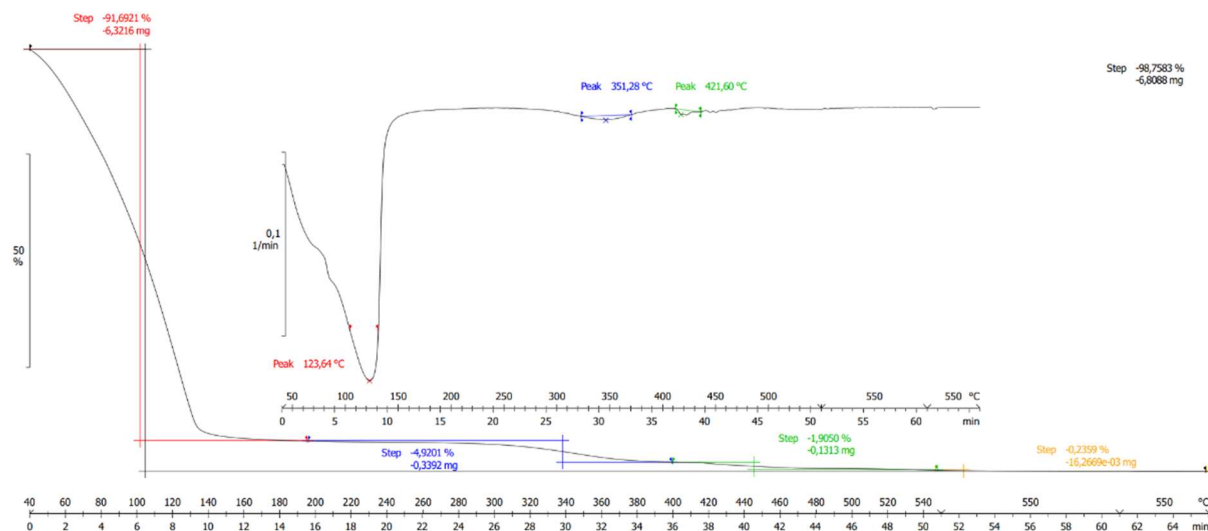
Slika 28: FTIR spekter za vzorce PVOH (modra), PVOH-FA-4 (rdeča) ter PVOH-FA-FFA-4 (roza)

4.2 Termogravimetrična analiza

S termogravimetrično analizo smo vzorcema določali temperaturo degradacije (T_d) in razpad v %, kjer smo analizirali spremembo v temperaturi degradacije. S termogravimetrično analizo smo analizirali polivinil alkohol (PVOH) ter vzorec PVOH-MA-4. Ugotovili smo, da je temperatura degradacije za vzorec PVOH pri 290,7 °C (slika 29), polivinil alkoholni derivat po vezavi malein anhidrida pa ima temperaturo razpada pri 351,3 °C (slika 30). Velik del slednjega vzorca je imel veliko zmanjšanje mase pri nizki temperaturi 123,6 °C, ki pa je posledica prisotnega topila.



Slika 29: Graf termogravimetrične analize za vzorec PVOH



Slika 30: Graf termogravimetrične analize za vzorec PVOH-MA-4

5 SKLEP

Pri diplomskem delu smo uporabili polivinil alkohol relativno visoke molekulske mase zato je bilo potrebno v prvi fazi ugotoviti, koliko topila je potrebno dodati in kakšna je primerna temperatura raztapljanja. Ugotovili smo, da je ustrezna temperatura 60 °C pri kateri se je polivinil alkohol hitro raztopil v topilu (1 g smo raztopili v 10,5 mL DMSO).

DMSO smo uporabili kot topilo pri vezavi tako malein anhidrida, kot tudi anhidrida ftalne kisline. Sintezo smo, s potrditvijo prisotnih estrskih in kislinskih funkcionalnih skupin v obeh primerih, potrdili s FTIR spektroskopijo. Tudi vezavo furfurilamina smo potrdili s FTIR spektroskopijo, s tem da smo ugotovili, da je vezava pod izbranimi pogoji potekla samo na derivatu, pri katerem smo kot reagent uporabili malein anhidrid. V primeru uporabe anhidrida ftalne kisline uspešnosti sinteze nismo potrdili.

S termogravimetrično analizo smo ugotovili, da je bil vzorec po vezavi malein anhidrida termično bolj stabilen kot izhodni polivinil alkohol.

Z izvedenimi eksperimenti smo torej potrdili uspešnost vezave malein anhidrida na polivinil alkohol in nadaljnjo vezavo furfurilamina. Vezava furfurilamina na ftalanhidridni derivat polivinil alkohola pod izbranimi pogoji ni bila uspešna. V nadaljevanju bi bilo smiselno proučiti pogoje za uspešen potek slednje reakcije in produkte uporabiti pri pripravi polimerov s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] S. Muppalaneni, Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective, *J Dev Drugs* 02 (2013). <https://doi.org/10.4172/2329-6631.1000112>.
- [2] S. Moulay, Review: Poly(vinyl alcohol) Functionalizations and Applications, *Polymer - Plastics Technology and Engineering* 54 (2015) 1289–1319. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1021487>.
- [3] J. Baranwal, B. Barse, A. Fais, G.L. Delogu, A. Kumar, Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications, *Polymers (Basel)* 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14050983>.
- [4] Furfurylamine | C₅H₇NO | CID 3438 - PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Furfurylamine#section=Reactivity-Profile> (accessed June 6, 2024).
- [5] A. Dunbabin, F. Subrizi, J.M. Ward, T.D. Sheppard, H.C. Hailes, Furfurylamines from biomass: Transaminase catalysed upgrading of furfurals, *Green Chemistry* 19 (2017) 397–404. <https://doi.org/10.1039/c6gc02241c>.
- [6] Thermoset vs Thermoplastic (What is the Difference?) - TWI, <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/thermoset-vs-thermoplastic> (accessed August 8, 2024).
- [7] C.J. Kloxin, T.F. Scott, B.J. Adzima, C.N. Bowman, Covalent adaptable networks (CANs): A unique paradigm in cross-linked polymers, *Macromolecules* 43 (2010) 2643–2653. <https://doi.org/10.1021/ma902596s>.
- [8] What is Vitrimer? - Vitrimers, <https://vitrimers.net/blog/what-is-vitrimers/> (accessed August 8, 2024).
- [9] N.J. Van Zee, R. Nicolaÿ, Vitrimer Chemistry and Applications, in: *Macromolecular Engineering*, Wiley, 2022: pp. 1–38. <https://doi.org/10.1002/9783527815562.mme0029>.
- [10] 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>.
- [11] K.S. Lim, M.H. Alves, L.A. Poole-Warren, P.J. Martens, Covalent incorporation of non-chemically modified gelatin into degradable PVA-tyramine hydrogels, *Biomaterials* 34 (2013) 7097–7105. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.06.005>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Klasifikacija biopolimerov glede na vir [3]	5
Slika 2: Aparatura za reakcijo	10
Slika 3: DMSO in molekulska sita v erlenmajerici	11
Slika 4: Oljna kopel, grelec ter stojalo s tipalom	12
Slika 5: Stehtan polivinil alkohol (PVOH)	12
Slika 6: Mešanje PVOH in DMSO	13
Slika 7: Prepihovanje z dušikom	13
Slika 8: Etanol in polimer	14
Slika 9: Oborjen produkt	14
Slika 10: Stehtan PVOH	15
Slika 11: Mešanje reagentov	15
Slika 12: Prikaz barve raztopine PVOH-MA-3x	16
Slika 13: Nastali polimer PVOH-MA-3x	16
Slika 14: Pripravljen polimer za vezavo furfurilamina	17
Slika 15: Neuspeli poskus vezave furfurilamina na PVOH	18
Slika 16: Vzorci polimera vezanega s furfurilaminom (PVOH-MA-FFA)	18
Slika 17: Sinteza PVOH-MA-FFA	19
Slika 18: Sinteza PVOH-FA	19
Slika 19: Posušen vzorec FA-24	20
Slika 20: Raztapljanje FA-4 v DMSO	20
Slika 21: Oborjen vzorec PVOH-FA-FFA-4	21
Slika 22: Sinteza PVOH-FA-FFA	21
Slika 23: ATR-FTIR spektrometer	22
Slika 24: Termogravimetrični analizator Mettler Toledo TGA/DSC 3+	23
Slika 25: FTIR spekter za vzorce PVOH-MA-4, PVOH-MA-6 ter PVOH-MA-24	24
Slika 26: FTIR spekter za vzorce PVOH-FA-4 (črna), PVOH-FA-6 (modra) ter PVOH-FA-24 (rdeča)	25
Slika 27: FTIR spekter za vzorce PVOH (črna), PVOH-MA-1_4 (rdeča), PVOH-MA-FFA-2_4 (modra)	26
Slika 28: FTIR spekter za vzorce PVOH (modra), PVOH-FA-4 (rdeča) ter PVOH-FA-FFA-4 (roza)	26

Slika 29: Graf termogravimetrične analize za vzorec PVOH	27
Slika 30: Graf termogravimetrične analize za vzorec PVOH-MA-4	27

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Čas in temperatura mešanja vzorcev PVOH-MA	11
Tabela 2: Pogoji mešanja reagentov za PVOH-FA-FFA-4 in PVOH-FA-FFA-24	21

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

m - masa (kg)

n - množina (mol)

M - molska masa (g/mol)

T_g - temperatura steklastega prehoda (°C)

T_d - temperatura degradacije (°C)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

PVOH - polivinil alkohol
PVAc - polivinil acetat
NMR - Nuclear Magnetic Resonance
LD - Lethal Dose
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
PLA - polimlečna kislina
PHA - polihidroksialkanoat
RIM - Reaction Injection Moulding
RTM - Resin Transfer Moulding
CAN - covalent adaptable networks
DMSO - dimetil sulfoksid
TEA - trietilamin
MA - malein anhidrid
DCC - dicikloheksilkarbodiimid
NHS - N-hidroksisukcinimid
FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy
RT - room temperature
FA - ftalanhidrid
FFA - furfurilamin
TGA - Thermogravimetric Analysis