

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Uroš BORŠTNAR

**KARAKTERIZACIJA IN PRIMERJAVA
LASTNOSTI RAZLIČNIH SISTEMOV
PRILAGODLJIVIH KOVALENTNIH MREŽ**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, februar 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**KARAKTERIZACIJA IN PRIMERJAVA
LASTNOSTI RAZLIČNIH SISTEMOV
PRILAGODLJIVIH KOVALENTNIH MREŽ**

Magistrsko delo

Študent:	Uroš BORŠTNAR
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentorica:	izr. prof. dr. Irena PULKO
Somentorica:	asist. Rebeka LORBER

Slovenj Gradec, februar 2024

IZJAVA

Podpisani Uroš Borštnar izjavljam, da:

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

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Najprej se zahvaljujem svoji družini, ki me je ob magistrskem delu podpirala in spodbujala ter verjela vame, da mi bo uspelo.

Za vse strokovne nasvete, popravke in pomoč pri magistrskem delu se zahvaljujem svoji mentorici izr. prof. dr. Ireni Pulko in somentorici asist. Rebeki Lorber.

Nazadnje bi se rad za vse spodbude zahvalil tudi sodelavcem v podjetju Mettler Toledo, d. o. o., kjer sem bil ves čas magistrskega študija zaposlen kot servisni inženir. Še posebej bi se rad zahvalil vodji servisnega tima Deanu Brezniku in Ireni Eberl, ki sta me ves čas študija bodrila in spodbujala.

POVZETEK

Karakterizacija in primerjava lastnosti različnih sistemov prilagodljivih kovalentnih mrež

Življenja brez polimernih materialov si danes več ne predstavljamo. Glede na želene lastnosti in zahteve posameznega izdelka se odločamo za uporabo različnih polimernih materialov. Polimerne materiale v grobem delimo na termoplaste in duroplaste. Obe dve vrsti polimernih materialov imata svoje prednosti in slabosti. V zadnjem desetletju je bilo opravljenih veliko raziskav, pri katerih so raziskovalci poskušali kombinirati lastnosti duroplastov in termoplastov. Glavni razlog za razlike v lastnostih obeh skupin polimernih materialov tiči v vezeh, ki so prisotne med polimernimi verigami. Termoplasti vsebujejo zgolj sekundarne vezi, ki tem materialom omogočajo viskoelastično obnašanje nad določeno temperaturo. Glavni prednosti termoplastov sta nezahtevnost predelave in možnost recikliranja. Za zahtevnejše aplikacije so primernejši duroplasti, pri katerih so polimerne verige med sabo povezane s kovalentnimi vezmi, kar vodi do zamrežene strukture. Zamreženje materialom omogoča izboljšanje termomehanskih lastnosti in dobro kemijsko odpornost. Glavna težava pri duroplastičnih polimernih materialih je njihova ponovna uporaba. Rešitev za kombiniranje lastnosti termoplastov in duroplastov bi lahko bile prilagodljive (reverzibilne) kovalentne vezi, ki postanejo aktivne pod določenimi pogoji (svetloba, temperatura, pH). Cilj tega magistrskega dela je bila primerjava različnih sistemov prilagodljivih kovalentnih mrež. Poudarek je bil na študiju termičnih lastnosti. V izbrano polimerno matrico smo s pomočjo gnetilnika vmešali različne katalizatorje in zamreževala. Na tako pripravljenih vzorcih smo izvedli analizo vsebnosti gela, termogravimetrično analizo (TGA) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). S pomočjo preše smo iz vzorcev iz gnetilnika pridobili preoblikovane vzorce, na katerih smo izvedli termomehansko analizo (TMA) in dinamično mehansko analizo (DMA). Rezultati termičnih analiz niso imeli neposredne povezave z rezultati analize vsebnosti gela. Pri TGA-analizi smo ugotovili, da ima lahko položajna izomerija velik vpliv na potek degradacije vzorcev. Pri nobenem vzorcu s katalizatorjem in zamreževalom ni prišlo do poslabšanja poteka degradacije. Iz DSC-krivulj smo ugotovili, da z zamreževali in katalizatorji ne vplivamo bistveno na temperaturo steklastega prehoda (T_g). Pri večini vzorcev smo opazili, spremembe, ki nakazujejo, da so malein anhidridne (MA) skupine reagirale s katalizatorjem in se zamrežile. Pri DMA-analizi smo ugotovili, da z zamreževalom, ki je manj razvejano v primerjavi z razvejanim, dobimo višje vrednosti dinamičnega modula elastičnosti. Pri analiziranju vzorcev z zamreževalom s krajšo verigo smo izmerili nižje vrednosti dinamičnega modula elastičnosti v primerjavi z vzorci z daljšo verigo.

Ključne besede:

Termoplasti, duroplasti, vitrimeri, zamreževalo, katalizator.

SUMMARY

Characterization and comparison of the properties of different covalent adaptable networks

Polymer materials have become an integral part of our lives. Depending on the desired properties and requirements of the respective product, we decide to use different polymer materials. Broadly speaking, polymer materials are divided into thermoplastics and thermosets. Both types of polymer materials have their advantages and disadvantages. In the last ten years, a lot of research has been carried out and attempts have been made to combine the properties of thermosets and thermoplastics. The main reason for the differences in the properties of the two groups of polymer materials lies in the bonds that exist between the polymer chains. Thermoplastics only contain secondary bonds that enable these materials to behave viscoelastically above a certain temperature. The main advantages of thermoplastics are that they are easy to process and can be recycled. For more demanding applications, thermosets are better suited, in which the polymer chains are linked together by covalent bonds, resulting in a cross-linked structure. The cross-linking of materials enables improved thermomechanical properties and good chemical resistance. The main problem with thermoset polymer materials is their reuse. A solution to combine the properties of thermoplastics and thermosets could be flexible (reversible) covalent bonds that become active under certain conditions (light, temperature, pH). The aim of this master's thesis was to compare different systems of flexible covalent networks. The focus was on study of the thermal properties. Various catalysts and crosslinkers were mixed into the selected polymer matrix using a kneader. Gel content analyses, thermogravimetric analyses (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were carried out on the samples produced in this way. Using a press, we obtained transformed samples from the kneader, on which we performed a thermomechanical analysis (TMA) and a dynamic mechanical analysis (DMA). The results of the thermal analyzes were not directly related to the results of the gel content analysis. In the TGA analysis, we found that positional isomerism can have a major influence on the course of degradation of the samples. None of the samples with catalyst and crosslinker showed a deterioration in the degradation process. Based on the DSC curves, we were able to determine that the glass transition temperature (T_g) is not significantly influenced by crosslinkers and catalysts. In most samples, we observed changes indicating that the maleic anhydride (MA) groups reacted with the catalyst and cross-linked. In the DMA analysis, we found that higher values of dynamic modulus of elasticity were obtained with a less branched crosslinker compared to a more branched crosslinker. With samples with crosslinker with a shorter chain, we measured lower values of the dynamic modulus of elasticity than for samples with a longer chain.

Keywords:

Thermoplastics, duroplastics, vitrimers, crosslinker, catalyst.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opis in namen magistrskega dela	1
1.2	Cilji	2
1.3	Hipoteze ali trditve	2
1.4	Omejitve	3
1.5	Uporabljene metode	3
2	TEORETIČNI DEL	4
2.1	Razvoj prilagodljivih kovalentnih mrež	4
2.2	Mehanizem delovanja prilagodljivih kovalentnih mrež	5
2.2.1	Termoplasti, duroplasti in vitrimeri	5
2.2.2	Reakcijske poti preurejanja mreže	6
2.2.3	Disociativen način preurejanja	8
2.2.4	Asociativen način preurejanja	9
2.2.5	Usklajen način preurejanja	11
2.3	Lastnosti polimernih materialov s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi	12
2.3.1	Prostornina in viskoznost	12
2.3.2	Termomehanske lastnosti	15
2.3.3	Spomin oblike	19
2.3.4	Samopopravljivost	20
2.3.5	Možnost spajanja	21
2.4	Aplikacija in uporaba	22
2.4.1	Trajnostni polimeri	22
2.4.2	Poliolefini	23
2.4.3	Kompozitni in nanokompozitni materiali	24
2.5	Polipropilen (PP)	25
2.5.1	Zgodovina	25
2.5.2	Struktura	26
2.5.3	Termične lastnosti	27
3	EKSPERIMENTALNI DEL	29
3.1	Uporabljeni materiali	29
3.1.1	Ksilen za določitev topnosti oz. vsebnosti deleža gela	29
3.1.2	Osnovni material – polipropilen (PP)	29
3.1.3	Katalizatorji	29
3.1.4	Zamreževala	30
3.2	Priprava vzorcev	31
3.2.1	Priprava v gnetilniku (Brabender)	31
3.2.2	Stiskanje vzorcev na stiskalnici	31
3.3	Oznake vzorcev	33
3.4	Analiza vzorcev	34
3.4.1	Analiza vsebnosti gela	34
3.4.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	35

3.4.3	Termogravimetrična analiza (TGA)	36
3.4.4	Termomehanska analiza (TMA)	37
3.4.5	Dinamična mehanska analiza (DMA)	39
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	41
4.1	Rezultati analize vsebnosti gela	41
4.2	Rezultati TGA analize	42
4.3	Rezultati DSC analize	44
4.3.1	Vpliv predelave na lastnosti	45
4.3.2	Vpliv katalizatorja na lastnosti	46
4.3.3	Primerjava sistemov brez katalizatorjev – različni položaji funkcionalnih skupin na zamreževalu	47
4.3.4	Primerjava vzorcev, pripravljenih z zamreževali, brez dodanega katalizatorja	48
4.3.5	Primerjava vzorcev z ZNAC-katalizatorjem in zamreževali	49
4.3.6	Primerjava vzorcev s TBD-katalizatorjem in zamreževali	51
4.3.7	Primerjava vzorcev s TPP-katalizatorjem in zamreževali	52
4.4	Rezultati TMA analize	54
4.5	Rezultati DMA analize	55
4.5.1	Vpliv predelave na vzorce	57
4.5.2	Vpliv katalizatorja na vzorce	57
4.5.3	Primerjava vzorcev, pripravljenih z različnimi zamreževali	58
4.5.4	Primerjava sistemov brez katalizatorjev – različnih položajev funkcionalnih skupin	58
4.5.5	Primerjava vzorcev z ZNAC-katalizatorjem in zamreževali	59
4.5.6	Primerjava vzorcev s TBD-katalizatorjem in zamreževali	59
4.5.7	Primerjava vzorcev s TPP-katalizatorjem in zamreževali	60
5	SKLEP	62
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	64
	SEZNAM SLIK	68
	SEZNAM TABEL	71
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	72
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	73

1 UVOD

1.1 Opis in namen magistrskega dela

Polimerni materiali so se komercializirali v začetku dvajsetega stoletja in od takrat postajajo vedno pomembnejši material na tržišču. Ustrezen polimerni material za posamezen izdelek izberemo glede na zahteve področja njegove uporabe. Lastnosti polimernih materialov so določene z aplikacijo, kjer se jih uporablja. Lastnosti so močno povezane z molekulsko strukturo materiala [1]. Glavne značilnosti polimernih materialov so lahko: kemijska stabilnost, termo in elektro izolativnost, cenovna dostopnost itd. S polimernimi materiali se lahko srečamo na vsakem koraku. Najdemo jih v različnih sektorjih, kot so na primer avtomobilska industrija, elektro industrija, letalstvo, biomedicinski sektor itd. [2].

Poznamo dve skupini polimernih materialov, med katerima obstaja več razlik. Na eni strani imamo termoplaste, ki so sami po sebi primerni za recikliranje, imajo nezahtevne predelovalne pogoje in se enostavno preoblikujejo. Vse te lastnosti so povezane z nezamreženo strukturo. Nezamrežene polimerne verige omogočajo viskoelastično obnašanje nad določeno temperaturo, zato materiali nad to temperaturo tečejo in so topni v določenih topilih [3]. Na drugi strani imamo duroplaste, ki zaradi svoje zamrežene strukture ne morejo teči pri povišani temperaturi. V topilih se duroplasti ne raztapljajo, temveč nabrekajo. Stopnja nabrekanja je odvisna od stopnje zamreženja. Termično jih ne moremo ponovno predelati oz. preoblikovati. Prednosti duroplastičnih polimerov so v termo-mehanski stabilnosti, kemijski stabilnosti in odpornosti na lezenje [4]. Zaradi vseh prednosti duroplastov jih uporabljamo v visoko zahtevnih aplikacijah. Glavna pomanjkljivost pri njihovi uporabi je skrb za okolje, saj jih ne moremo zlahka ponovno predelati [5]. Omeniti velja, da poznamo tudi elastomere, ki jih lahko klasificiramo kot podvrsto duroplastov. Glavna značilnost elastomernih materialov je, da jih lahko močno deformiramo in se povrnejo v svojo prvotno obliko. Odlikujeta jih tudi žilavost in odpornost na topila [6].

V preteklem desetletju je bilo narejenih mnogo različnih raziskav, da bi zapolnili vrzel med termoplasti in duroplasti. Idealen material bi imel dobre mehanske lastnosti v širokem temperaturnem območju z možnostjo recikliranja. Glavni razlog za razlike med duroplasti in termoplasti tiči v kovalentnih vezeh med polimernimi verigami. V zadnjem času so raziskave usmerjene v kovalentne vezi, ki se pod vplivom zunanjih dražljajev (temperatura, UV-svetloba itd.) lahko prekinejo in nato ponovno vzpostavijo. S kovalentnimi prilagodljivimi mrežami, bi lahko zapolnili vrzel med termoplasti in duroplasti, kot je prikazano na sliki 1 [5].



Slika 1: Lastnost polimernih materialov s prilagodljivimi kovalentnimi mrežami je omogočen prehod med termoplastičnimi in duroplastičnimi lastnostmi pod vplivom dražljajev (npr. temperatura, svetloba itd.) [7]

Kovalentne povezave, ki to omogočajo, imenujemo prilagodljive kovalentne vezi. Polimerni materiali s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi poleg boljše reciklabilnosti omogočajo tudi nekatere druge posebne lastnosti, kot je na primer samopopravljivost [5].

Tematike o načinih izboljšanja lastnosti in povečevanja trajnosti polimernih materialov postajajo ključen cilj vedno več raziskav. Eden izmed možnih načinov izboljševanja lastnosti polimernih materialov je implementacija prilagodljivih kovalentnih mrež v polimerni matrici. V magistrskem delu smo proučili vplive prilagodljivih kovalentnih mrež na termo-mehanske lastnosti polipropilena (PP).

1.2 Cilji

Glavni cilj magistrskega dela je bila evalvacija različnih kemijskih sistemov za tvorbo prilagodljivih kovalentnih mrež v PP.

Stranski cilji so vključevali pregled literature s področja prilagodljivih kovalentnih mrež ter karakterizacijo in evalvacijo prilagodljivih kovalentnih mrež v vzorcih s PP-matrico.

1.3 Hipoteze ali trditve

Magistrsko delo je bilo napisano glede na naslednje hipoteze in trditve:

- pri pripravljenih prilagodljivih kovalentnih mrežah v PP smo predpostavili, da bomo zaradi dodatnega zamreženja opazili višjo temperaturo steklastega prehoda,
- pričakovali smo boljšo termično stabilnost zaradi nastanka dodatnih vezi med molekulami,

- pričakovali smo, da bomo dimenzijske spremembe na vzorcih pri TMA-analizi zaznavali prej zaradi spremembe topologije polimera nad določeno temperaturo (nad to temperaturo bi se prilagodljive kovalentne mreže aktivirale),
- predpostavili smo, da bomo lahko vzpostavili korelacijo med vsebnostjo gela in določenimi termičnimi lastnostmi.

1.4 Omejitve

Pričakovali smo, da se bomo pri pisanju magistrskega dela soočili z naslednjimi omejitvami:

- pri procesu nastanka vzorcev v gnetilniku lahko pride do krajšanja polimernih verig, kar bi lahko privedlo do poslabšanja termičnih in mehanskih lastnosti vzorcev,
- do poslabšanja lastnosti bi lahko prišlo tudi zaradi zmanjševanja kristaliničnosti kot posledica dodatnega zamreževanja zaradi dodatnih vezi med molekulami.

Nepričakovano smo se soočali tudi z omejitvami pri TMA in DMA analizi. Pri TMA analizi so se težave pojavile pri ponovljivosti analiz. Do težav je po vsej verjetnosti prišlo zaradi premalo zamreženih vzorcev ali pa ti niso bili ustreznih dimenzij. Slabšo ponovljivost smo opazili tudi pri DMA analizi pri izotermnih meritvah.

1.5 Uporabljene metode

Med pripravo magistrskega dela smo:

- zbrali, pregledali in proučili literaturo s področja prilagodljivih kovalentnih mrež,
- pripravili smo lastne polimere s prilagodljivimi kovalentnimi mrežami v polipropilenski polimerni matrici,
- izvedli smo termo-mehansko karakterizacijo lastnosti polimerov s prilagodljivimi kovalentnimi mrežami in ovrednotili dobljene rezultate.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Razvoj prilagodljivih kovalentnih mrež

Prilagodljive kovalentne vezi v zadnjih letih vzbujajo vedno več pozornosti. Pod določenimi pogoji omogočajo tako cepitev vezi kot tudi ponovni nastanek vezi. Razvoj kemijskih mehanizmov prilagodljivih kovalentnih mrež je prikazan na sliki 2.



Slika 2: Zgodovina razvoja prilagodljivih kovalentnih mrež [8–14]

Prvi začetki polimernih materialov s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi segajo v štirideseta leta prejšnjega stoletja. Skupina raziskovalcev je odkrila relaksacijsko obnašanje (angl. stress relaxation behaviour) zamreženih polisulfidnih gum (v obdobju od leta 1940 do leta 1949). Ugotovili so, da do relaksacije pride zaradi izmenjave disulfidnih vezi pod vplivom ionskih nečistoč [8]. V petdesetih letih prejšnjega stoletja so Grubb in raziskovalci odkrili relaksacijsko obnašanje zamreženih silikatnih gum [9]. Nato do leta 2002 nihče več ni posvečal pozornosti relaksacijskemu obnašanju zaradi prilagodljivih kovalentnih vezi [10].

Leto 2002 je bilo prelomno, saj so raziskovalci odkrili zmožnost samopopravljanja (angl. self healing) prek kemijske reakcije Diels-Alder. S to raziskavo se je zanimanje za kovalentne dinamične vezi v funkcionalnih polimerih pomembno povečalo [10]. V letu 2005 so Bowman in raziskovalci poročali o pripravi elastomerov, ki se pod vplivom svetlobe plastično preoblikujejo brez sočasnih sprememb lastnosti v materialu [11].

O prilagodljivih kovalentnih mrežah so prvič poročali leta 2010. Gre za kovalentne vezi v polimernem materialu, ki se pod vplivom temperature ali fotokemičnih dražljajev lahko prekinajo in ponovno vzpostavijo [12]. Leta 2011 so Leibler in raziskovalci predstavili epoksidne mreže, ki lahko preuredijo svojo strukturo z reakcijami izmenjave, brez da bi prišlo do depolimerizacije. Vezi so se v tej raziskavi lahko vzpostavljale in prekinjale prek transesterifikacije. Predstavili so koncept, pri katerem se vezi lahko preurejajo, ob tem pa se njihovo število med preurejanjem ne spremeni. Te materiale so poimenovali z imenom vitrimeri in so podvrsta prilagodljivih kovalentnih mrež [13].

V letu 2017 so Xie in raziskovalci glede na vse prejšnje raziskave predstavili koncept prilagodljivih kovalentnih polimernih mrež. Z umeščanjem prilagodljivih kovalentnih vezi je meja med termoplasti in duroplasti lahko zabrisana. Ko dinamične kovalentne vezi niso aktivirane, lahko ima nek termoplastičen material v določenem temperaturnem območju lastnosti duroplastov. Pri povišani temperaturi pride do aktivacije in prekinitve vezi, s čimer material pridobi lastnosti termoplastov [14].

2.2 Mehanizem delovanja prilagodljivih kovalentnih mrež

Pri konvencionalnih polimernih materialih pričakujemo, da bodo kemijsko inertni in ohranjali svojo molekulsko strukturo. Običajno se kemijski reaktivnosti izognemo oz. jo nadzorujemo z različnimi dodatki, imenovanimi stabilizatorji. V današnjem času se je to razmišljanje zaradi vse večjega zanimanja za prilagodljive polimerne sisteme spremenilo. Razvoj polimernih materialov poteka predvsem v smeri dodajanja funkcionalnosti (samopopravljivost, spomin oblike, odzivnost na dražljaje itd.) [3].

2.2.1 Termoplasti, duroplasti in vitrimeri

Polimerni materiali so pri nižjih temperaturah v amorfem ali delno kristaliničnem stanju in imajo lastnosti trdnih snovi. Glede na kemijsko strukturo lahko polimerne materiale razdelimo na termoplaste, duroplaste in vitrimere [3].

Termoplastični polimerni materiali so lahko sestavljeni iz linearnih ali razvejanih verig. Če jim dovedemo dovolj energije, se pričnejo taliti. Nad določeno temperaturo se termoplastični materiali obnašajo kot viskoelastična tekočina in tečejo. Pri hlajenju se ponovno vrnejo v steklasto stanje. Zaradi vseh teh dejstev so termoplasti idealen material za potrošniške izdelke najrazličnejših oblik in dimenzij. Ko termoplaste izpostavimo ustreznim topilom (in toploti), se lahko popolnoma raztopijo. Zaradi makromolekularnega značaja se taline termoplastov obnašajo kot viskoelastične tekočine. To še posebno velja v primerih, ko so verige dolge in prepletene [3].

Duroplastični polimerni materiali so odporni na deformacije in imajo zamreženo makromolekulsko strukturo s kovalentno mrežo po celotnem volumnu. Ko jih segrevamo nad temperaturo steklastega prehoda, se zmehčajo, vendar ne tečejo. Nad temperaturo steklastega prehoda pridobijo gumijasto elastičnost in se obnašajo kot viskoelastične trdne snovi. Gume ali elastomeri so kategorizirani kot duroplastični polimerni materiali s temperaturo steklastega prehoda pod sobno temperaturo. Tudi če duroplastični polimerni material potopimo v dobro topilo pri povišani temperaturi, se ta ne bo raztopil, temveč bo le nabrekli. Raztopila bi se le frakcija polimernih verig, ki ni povezana v polimerno mrežo. Slabost duroplastov je tudi v tem, da jih je v njihovo končno obliko treba zamrežiti. Ta postopek imenujemo utrjevanje (angl. curing) in predstavlja omejitve pri oblikovanju. Po utrjevanju imamo opravka z zamreženo strukturo, ki je ne moremo ponovno predelati [3].

Vitrimeri so tretja skupina polimernih materialov, ki jih je leta 2011 skupaj s sodelavci uvedel Leibler. Ko vitrimere segrejemo, se obnašajo kot viskoelastične tekočine. V primeru, da jih izpostavimo toplom, se bodo raztopile samo verige z nepravilnostmi in verige, ki niso dobro povezane v mrežo. Te lastnosti pri vitrimernih izvirajo iz kovalentno povezane mreže, ki lahko spreminja svojo topologijo skozi molekularno preurejanje. Ob preurejanju se število vezi ne spremeni. Prilagodljive vezi omogočajo ponovno predelavo vitrimerov [3].

Vitrimeri imajo poseben tip vezi in jih moramo ločevati od preostalih tipov prilagodljivih kovalentnih mrež. Pri segrevanju se v primeru prilagodljivih kovalentnih mrež spremeni celotna povezanost mreže, medtem ko se pri vitrimernih ta ne spremeni (število vezi ostaja konstantno) [3].

2.2.2 Reakcijske poti preurejanja mreže

Na mehanizem preurejanja vplivajo struktura makromolekulskih mrež, razporeditev zamreženja in izmenljivih vezi po polimerni verigi. Na preurejanje vplivajo tudi bližina izmenjevalnih skupin ter razpoložljivost in mobilnost katalizatorjev [3].

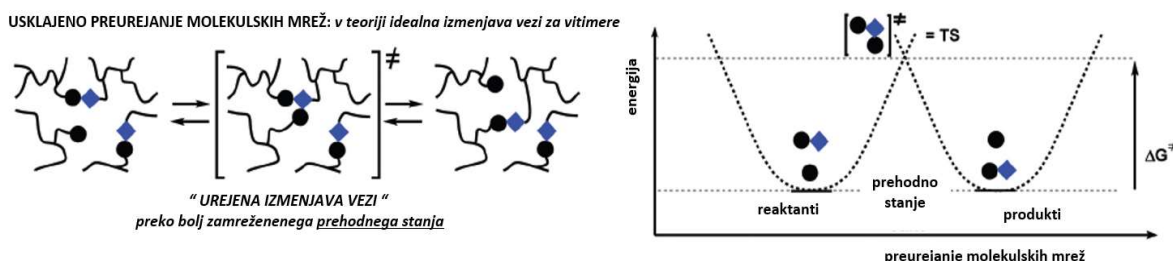
V določeni makromolekulski mreži so reakcijske poti preurejanja lahko različne. Pot preurejanja ima velik vpliv na mehanske lastnosti mreže. Način preureditve molekulske mreže določa, ali bodo vezi trajne (vitrimeri) ali reverzibilne. Na sliki 3 je prikazano preurejanje molekule [3].



Slika 3: Prikaz preureditve vezi [3]

Mehanizem preurejanja molekulskih mrež lahko razdelimo na usklajeno (angl. concerted) ali enostopenjsko preurejanje ter postopno ali večstopenjsko preurejanje.

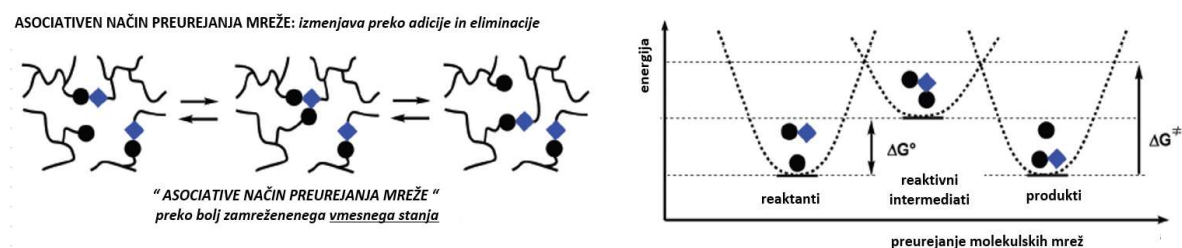
Na sliki 4 je prikazan koncept enostopenjskega urejanja molekularnih mrež [3].



Slika 4: Usklajeno preurejanje molekulskih mrež [3]

Usklajen način preurejanja je najmanj pogost. V tem načinu mehanizma preurejanja se lahko hkrati ob prekinjanju starih vezi vzpostavljajo nove. V enostopenjskem načinu preurejanja nimamo vmesnega prehodnega stanja. Polimerne mreže, ki imajo zmožnost usklajenega načina preurejanja, bodo imele vedno enako stopnjo povezanosti in gostoto zamreženja. Ta način je v primerjavi s preostalimi načini najbolj idealen. Usklajen način preurejanja molekulskih mrež omogoča lastnosti vitrimerov [3].

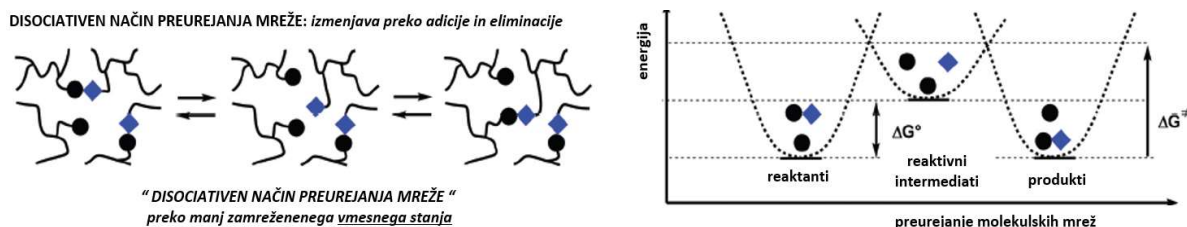
Stopenjsko preurejanje molekulskih mrež lahko razdelimo na asociativno in disociativno (angl. dissociative) preurejanje. Asociativen mehanizem preurejanja je prikazan na sliki 5.



Slika 5: Asociativen mehanizem preurejanja molekulske mreže [3]

Pri asociativnem načinu prihaja do preurejanja in reagiranja funkcionalnih skupin, kamor sta vključeni dve polimerni verig. Na ta način se ustvari nova kovalentna vez. V zadnjem koraku pride do eliminacije in nastanka nove ureditve molekulske mreže. V reakcijskem stanju pride do začasnega povečanja gostote zamreženja. S tem načinom preurejanja lahko imamo konstantno zamrežen polimer v najrazličnejših pogojih uporabe [3].

V primeru disociativnega preurejanja med preurejanjem ne prihaja do preurejanja segmentov polimernih verig, temveč pride do reakcij prekinjanja in ponovnega vzpostavljanja vezi. Disociativen način preurejanja je prikazan na sliki 6. Reakcijski fragmenti med seboj niso zamreženi. V zadnjem koraku se polimer ponovno zamreži [3].



Slika 6: Disociativen mehanizem preurejanja vezi [3]

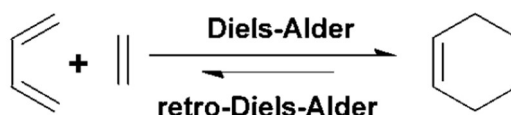
Iz slike 6 lahko razberemo, da se vezi v fazi nastanka reaktivnih intermediatov prekinejo in nato ponovno vzpostavijo v končni fazi produktov [3].

2.2.3 Disociativen način preurejanja

Disociativen način preurejanja vezi je najpogostejši mehanizem preureditve. Pri postopku preurejanja prihaja do razdelitev polimerne verige na posamezne fragmente. Mehanizem je pogost in je lahko vir degradacije. Pri cepitvi vezi običajno dobimo ionske in radikalske fragmente z visoko energijo, ki so nagnjeni k sekundarnim reakcijam. V primeru, da se cepljene vezi ne morejo več povratno povezati, pride do pojava degradacije. Kljub temu se je možno nepovratni reakciji izogniti [3].

Proces cepitve vezi polimerne verige mora biti dobro definiran na način, da se izognemo stranskim reakcijam cepitvenih fragmentov. Ena izmed najbolj znanih reakcij za nastanek neionskih fragmentov se imenuje Diels-Alderjeva reakcija [3].

Diels-Alderjeva reakcija se imenuje po profesorju Otto Dielsu in njegovem študentu Kurtu Alderju. Reakcijo sta opisala leta 1928 [15]. Leta 1950 sta za odkritje prejela Nobelovo nagrado [16].

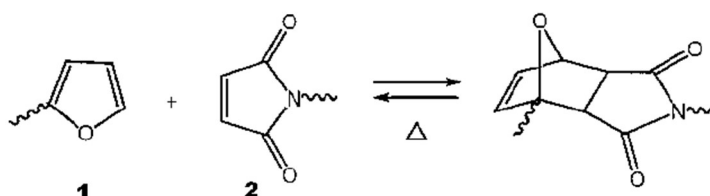


Slika 7: Mehanizem reakcije Diels-Alder [16]

Reakcija poteče med konjugiranim dienom in dienofilom, kot je prikazano na sliki 7. Mehanizem je bil patentiran leta 1969 pri podjetju DuPont [17].

Leta 2002 so Wudl in raziskovalci aplicirali mehanizem med furanskimi in maleimidnimi skupinami. Nastali polimer je imel pri sobni in nižjih temperaturah mehanske lastnosti komercialnih epoksidnih smol. Z nuklearno magnetno resonanco (NMR) so potrdili, da se pri temperaturah nad 120 °C približno 30 % vezi razklene in ob ohlajanju ponovno poveže. Mehanizem prekinitve in tvorbe vezi je reverzibilen in delovanje ne potrebuje dodatka katalizatorjev ali dodatnih monomerov.

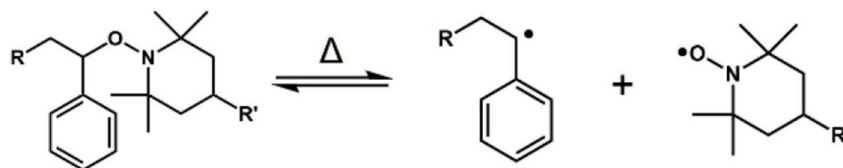
Mehanizem je bil uporabljen med furanskimi in maleimidnimi skupinami, kot to prikazuje slika 8 [10].



Slika 8: Diels-Alderjeva reakcija med furanskimi in maleimidnimi skupinami [10]

Alkoksiaminska radikalska izmenjava je reakcija, ki poteče na podoben način kot Diels-Alderjeva reakcija. Ravnotežje se pod vplivom toplote pomakne k disociativnemu

stanju in obratno ob ohlajanju – fragmenti molekule se ponovno povežejo [18]. To prikazuje slika 9.

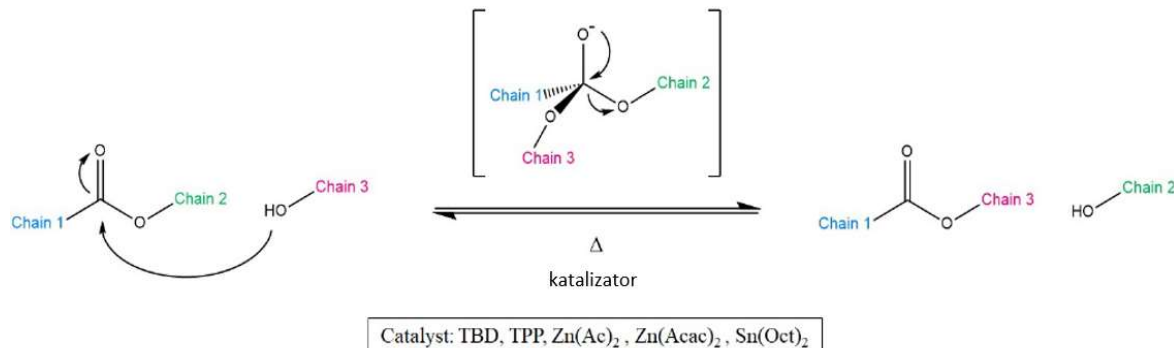


Slika 9: Alkoksiaminska radikalska izmenjava [18]

2.2.4 Asociativen način preurejanja

Asociativen način preurejanja lahko glede na literaturo poteče prek izmenjevalnih reakcij, kot so: transesterifikacija (angl. transesterification), transaminacija (angl. transamination), transkarbamoilacije (angl. transcarbamoylation), izmenjava imina-amina (angl. imine-amine exchange), izmenjava siloksan-silanolov (angl. siloxane-silanol exchange) in olefinska metateza (angl. olefin metathesis) [19].

Transesterifikacija je kemijska reakcija, pri kateri se estrska funkcionalna skupina izmenja z alkoholom. Postopek izmenjave je prikazan na sliki 10. Reakcija je navadno katalizirana z Brønstedovimi kislinami, organsko-kovinskimi kompleksi ali organskimi bazami [19].

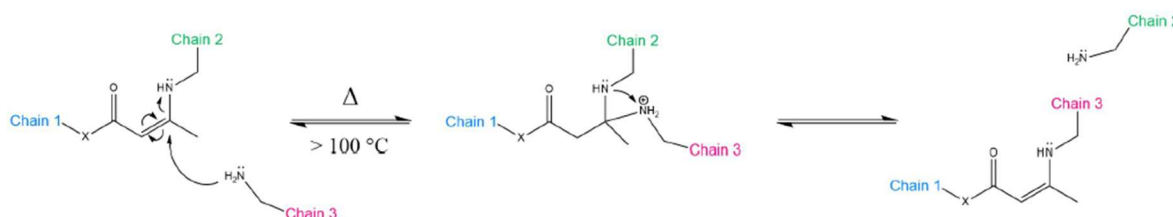


Slika 10: Predstavitev transesterifikacijskega mehanizma [19]

Kot smo že omenili, so reakcije transesterifikacije uporabili tudi Leibler in raziskovalci pri sintezi vitrimerov. Netopno epoksidno polimerno mrežo so sintetizirali z reakcijo diglicidil etra bisfenola (DGEBA) z mešanico maščobnih trikarboksilnih in dikarboksilnih kislin ob prisotnosti katalizatorja cinkovega acetata. Ponovno uporabo tako pripravljenega materiala so testirali z mletjem in ponovnim injekcijskim brizganjem. Mehanske lastnosti so bile v celoti povrnjene. Ta raziskava je bila povod za številne druge raziskave za uporabo transesterifikacije [19].

Epoksidne smole, zamrežene z reakcijo transesterifikacije, imajo pomembno uporabno vrednost pri proizvodnji elektronskih komponent, lepil, premazov in LED-diod. Uporabne so tudi kot polimerna matrica za kompozitne materiale [19].

Transaminacija spojin z dvojno vezjo ob acilni skupini predstavlja alternativo transesterifikaciji. Glavna pomanjkljivost omenjene reakcije je zahteva po daljšem času predelave. Sistemov s transesterifikacijo navadno ne moremo predelati dovolj hitro, da bi zadostili industrijskim standardom za brizganje in ekstrudiranje, ki sta najbolj razširjeni metodi predelave polimernih materialov. Težavo predstavlja čas relaksacije, ki je relativno dolg. Tako so sistemi s transesterifikacijo najbolj primerni za predelavo s stiskanjem. Denissen in sodelavci so predstavili dve študiji na uretanih in sečnini. Mehanizem študije je predstavljen na sliki 11. Črka X v enačbi označuje metilen (CH_2) in kisik. Reakcija poteče brez katalizatorjev pri temperaturi $100\text{ }^\circ\text{C}$ ali več prek mehanizma Michaelove adicije. Nukleofilni napad se zgodi na prosto aminske skupino [19].

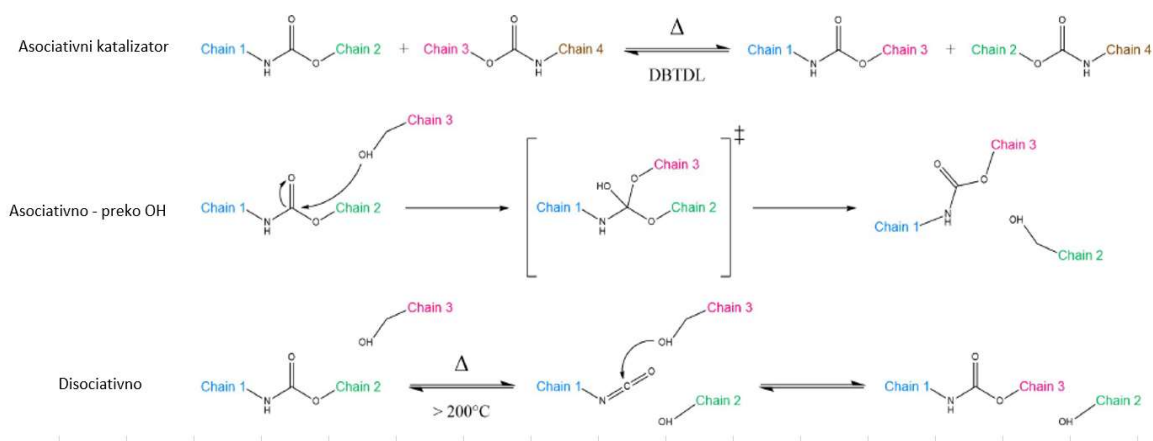


Slika 11: Mehanizem transaminacije spojin z dvojno vezjo ob acilni skupini [19]

Ker imajo uretani, sečnina in amidi šibkejšje elektrofilne skupine v primerjavi z estri, niso nagnjeni k takojšnji izmenjavi vezi. Transaminacija zahteva proste aminske skupine. Stabilnost aaminskih skupin je ključna za dolgoročno oksidativno stabilnost [19].

Denissen je skupaj s sodelavci ugotovil, da čas relaksacije pade, ko skupina X poveča oddajanje elektronov. Najdaljši čas relaksacije so imeli poliamidi, vmesnega poliuretani ($170\text{ }^\circ\text{C}$, 85 s) in najkrajšega polisečnine ($170\text{ }^\circ\text{C}$, 57 s). Z dodatkom donorja protonov (kot je na primer enostavna kislina – para – toluensulfonska kislina 0,5 – 6 mol %) se hitrost izmenjavanja vezi poveča. Na ta način se lahko doseže industrijski predelovalni standard za termoplaste [19].

Transkarbamoilacija karbamatnih skupin v poliuretanih lahko poteče na različne načine v odvisnosti od prisotnih funkcionalnih skupin. Mehanizem transkarbamoilacije je prikazan na sliki 12. Asociativen mehanizem lahko poteče prek katalizirane interakcije med dvema karbamatnima enotama ali z nukleofilno adicijo hidroksilnih skupin. V primeru asociativno katalizirane reakcije je katalizator dibutilkositrov dilaurat (DBTDL). Potek reakcije brez katalizatorja je analogen reakciji transesterifikacija [19].



Slika 12: Transkarbamoilacija uretanskih enot [19]

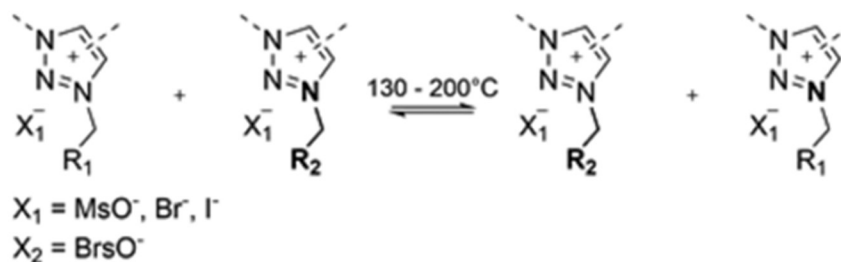
Disociativna pot je nezaželena, ker je pogosto povezana s stranskimi reakcijami. Pri disociaciji uretanska skupina razpade v izocianat in alkohol. Med reakcijo se začasno zmanjša gostota zamreženosti. Komponente lahko v primeru, da ne pride do hidrolize, ponovno reagirajo in se povežejo [19].

Ker so karbamatne skupine manj nukleofilne v primerjavi z estri, transkarbamoilacija poteče zelo počasi. Transkarbamoilacija ima v primerjavi s transesterifikacijo ($89\text{--}163\text{ kJ mol}^{-1}$) in transaminacijo ($31\text{--}129\text{ kJ mol}^{-1}$) najvišjo aktivacijsko energijo ($99\text{--}159\text{ kJ mol}^{-1}$). Za povečanje hitrosti reakcije bi morale biti predelovalne temperature nad 200°C , vendar pri teh temperaturah že potečejo neželene stranske reakcije [19].

2.2.5 Usklajen način preurejanja

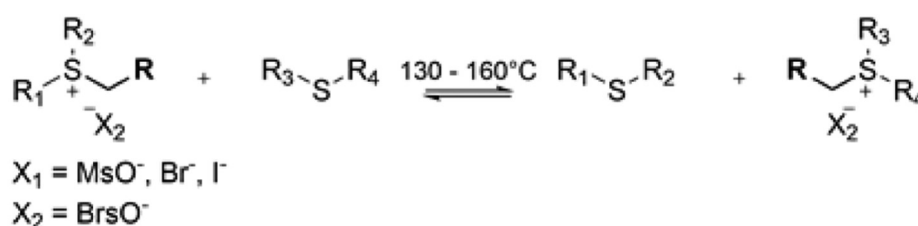
Najredkejši mehanizem preurejanja je enostopenjski usklajen način preurejanja. Posebnost tega načina je, da se vezi med preurejanjem ne prekinjajo. Med proučevanjem literature smo našli dva primera mehanizmov, ki lahko potečeta po tej poti [20].

Transalkilacija je mehanizem, ki ga lahko uporabimo pri ionsko prevodnih polimernih materialih. Mehanizem je predpostavil Drockenmuller skupaj s sodelavci leta 2015 [21]. Koncept mehanizma prikazuje slika 13. V letu 2017 so ob ponovni raziskavi ugotovili, da prihaja tudi do disociativnega stopenjskega preurejanja mreže. Ugotovili so, da do prekinitev v polimerni mreži prihaja zaradi jodovega iona [20].



Slika 13: Mehanizem transalkilacije prek vezi C-N [22]

Winne in Du Prez sta skupaj z raziskovalci leta 2017 poročala o transalkilaciji politioetrskih mrež. Mehanizem omenjene reakcije je prikazan na sliki 14 [22].



Slika 14: Mehanizem transalkilacije sulfonskih soli [22]

2.3 Lastnosti polimernih materialov s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi

2.3.1 Prostornina in viskoznost

Do večjih razlik v spremembi prostornine in viskoznosti pride, če primerjamo vitrimere na osnovi termoplastičnih materialov.

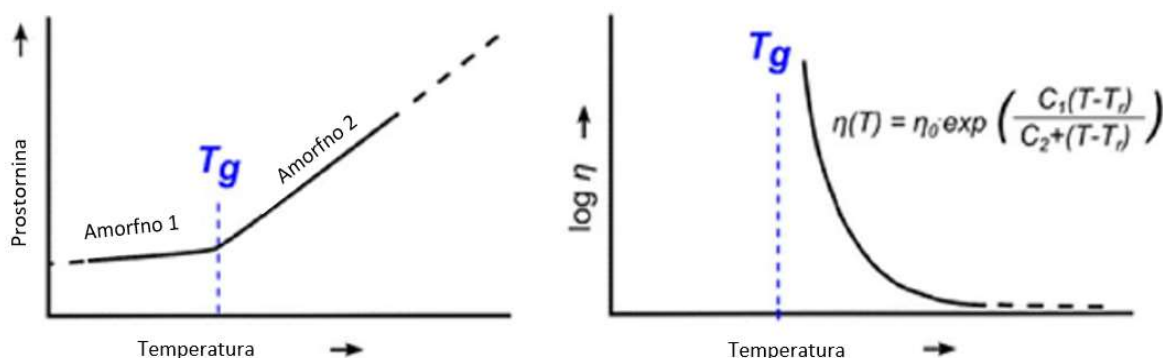
Pri termoplastičnih materialih se z višanjem temperature povečuje tudi njihova prostornina. Sprememba prostornine je najbolj zaznavna ob steklastem prehodu (T_g). Do spremembe v prostornini pride zaradi povečane gibljivosti posameznih segmentov polimerne verige [18]. Viskoznost termoplastov in polimernih materialov z disociativnim načinom preurejanja se spreminja glede na Williams-Landel-Ferryjevo enačbo [23]:

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{c_1(T-T_g)}{c_2 + (T-T_g)} \quad (1),$$

pri čemer je:

- $\eta(T)$ - viskoznost pri temperaturi, višji od steklastega prehoda,
- $\eta(T_g)$ - viskoznost pri temperaturi steklastega prehoda,
- C_1, C_2 - eksperimentalno dobljeni konstanti.

Williams-Landel-Ferryjeva enačba velja pri temperaturah, ki so višje od temperature steklastega prehoda. Spremembo prostornine in viskoznosti v odvisnosti od temperature prikazuje slika 15 [18].



Slika 15: Prikaz spremembe prostornine in viskoznosti v odvisnosti od temperature pri termoplastičnih materialih [18]

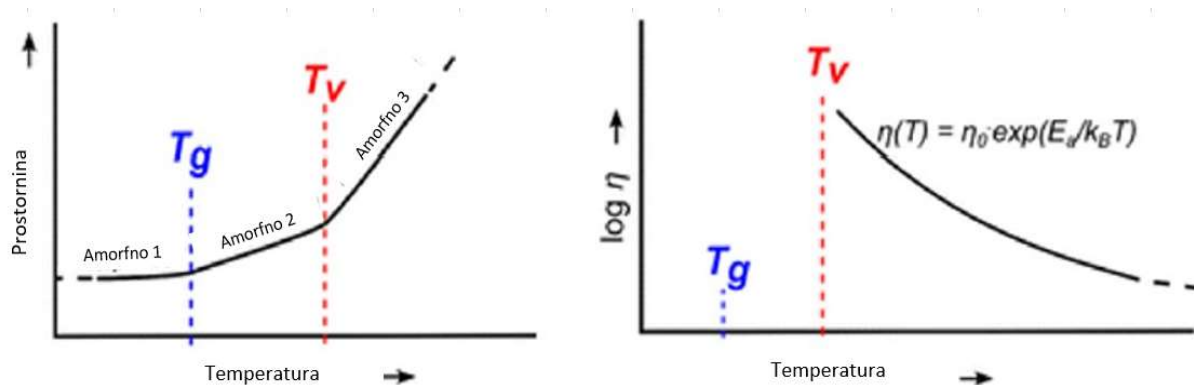
Pri vitrimernih se prostornina med segrevanjem spremeni dvakrat. Prva sprememba v prostornini se zgodi zaradi steklastega prehoda. Do druge spremembe v prostornini pride, ko se aktivira mehanizem izmenjave vezi. Temperaturo, ko se to zgodi, imenujemo vitrimerna temperatura (angl. vitrimer temperature; T_v). Nad T_v odvisnost viskoznosti ne sledi več Williams-Landel-Ferryjevi enačbi, temveč se viskoznost spreminja po Arrheniusovi enačbi [18]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2),$$

pri čemer je:

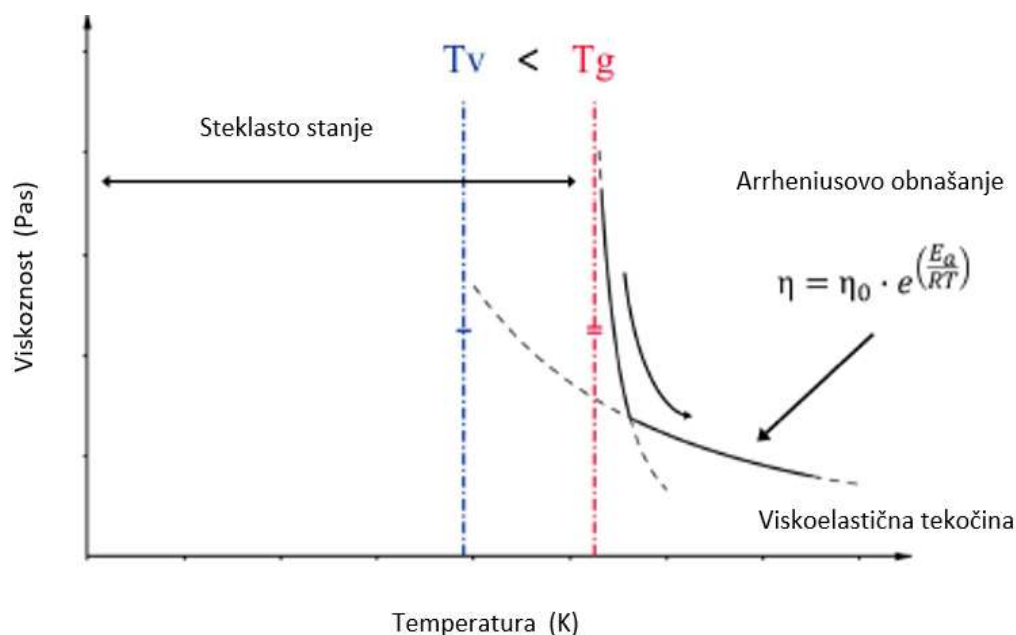
- η_0 - eksponentna konstanta,
- E_a - aktivacijska energija,
- k_B - Boltzmanova konstanta,
- T - absolutna temperatura.

Sprememba prostornine in viskoznosti v odvisnosti od temperature je prikazana na sliki 16.



Slika 16: Odvisnost prostornine in viskoznosti od temperature pri vitimerih [18]

Slika 17 prikazuje primer, ko je vitimerna temperatura višja od temperature steklastega prehoda. V redkih primerih sta temperaturi lahko obrnjeni in je vitimerna temperatura nižja od temperature T_g [19].



Slika 17: Primer spremembe v viskoznosti v odvisnosti od temperature v primeru, da je vitimerna temperatura nižja od steklastega prehoda [19]

V teh primerih je steklast prehod meja za viskoelastično obnašanje materiala. Ko je vitimerna temperatura nižja od steklastega prehoda, ta nima tako velikega fizikalnega pomena, saj je mehanizem preurejanja omejen zaradi negibljivosti segmentov [19].

V primerjavi s T_g za določitev T_v ne obstaja protokol ali eksperimentalni postopek. Vitimerno temperaturo lahko določimo s testom sprostitve napetosti (pri tem mora temperatura vzorcev preseči vitimerno temperaturo). Določiti jo je mogoče tudi z dilatometrijo in termomehansko analizo [19].

2.3.2 Termomehanske lastnosti

Maria Camila Montoya-Ospina in raziskovalci so v raziskavi zamrežili z malein anhidridom (MAH) graftiran polietilen in nato spremljali vpliv zamreženja na termične lastnosti. Pri vzorcih so spreminjali delež malein anhidrida (od 0,15 do 1,2 %). Za izdelavo vitrimerov so uporabili 4,4-ditiodianilin (DTA). Vzorce so pripravili z gnetilnikom. Za izdelavo preizkušancev za lezenje so uporabili kompresijsko stiskanje [24].

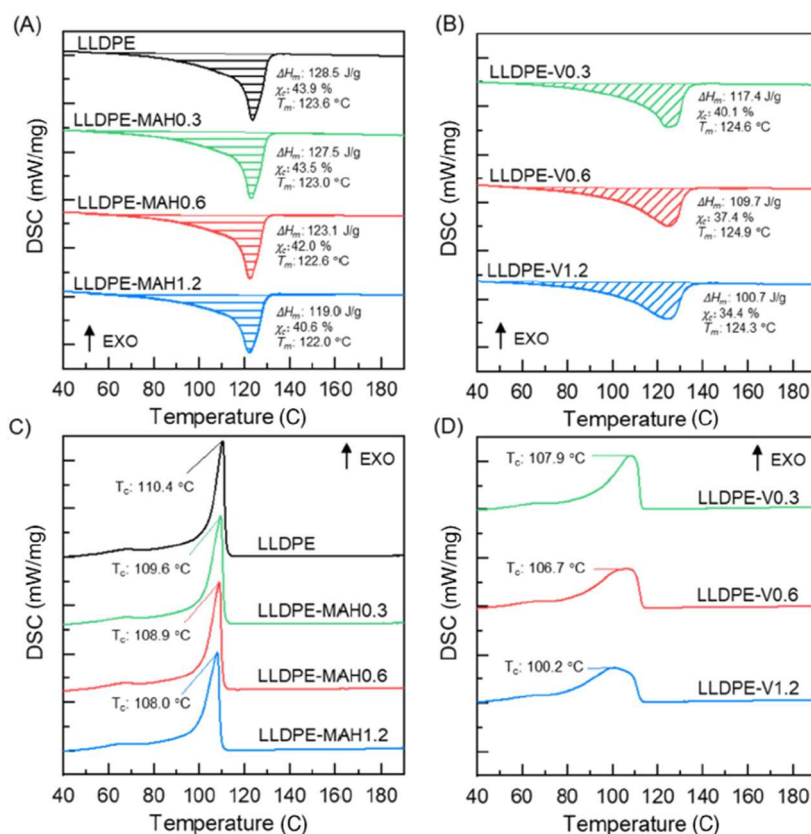
Opis vzorcev se nahaja v tabeli 1.

Tabela 1: Vzorci pri raziskavi vpliva [24]

Oznaka vzorca	Opis vzorca
LLDPE	Linearni polietilen nizke gostote
LLDPE-MAH0,3	Linearni polietilen nizke gostote, graftiran z 0,3 % maleinanhidrida
LLDPE-MAH0,6	Linearni polietilen nizke gostote, graftiran z 0,6 % maleinanhidrida
LLDPE-MAH1,2	Linearni polietilen nizke gostote, graftiran z 1,2 % maleinanhidrida
LLDPE-V0,3	Linearni polietilen nizke gostote, graftiran z 0,3 % maleinanhidrida in zamrežen v stehiometričnem razmerju MAH-DTA 1:0,5
LLDPE-V0,6	Linearni polietilen nizke gostote, graftiran z 0,6 % maleinanhidrida in zamrežen v stehiometričnem razmerju MAH-DTA 1:0,5
LLDPE-V1,2	Linearni polietilen nizke gostote, graftiran z 1,2 % maleinanhidrida in zamrežen v stehiometričnem razmerju MAH-DTA 1:0,5
HDPE-V0,6	Linearni polietilen visoke gostote, graftiran z 0,6 % maleinanhidrida in zamrežen v stehiometričnem razmerju MAH-DTA 1:0,5

Pri DSC-analizi so raziskovalci opazovali temperaturo tališča (T_m), entalpijo taljenja (ΔH_m) in stopnjo kristaliničnosti (X_c). Krivulje so prikazane na sliki 18 [24].

Ugotovili so, da se stopnja kristaliničnosti z višjim deležem dodajanja MAH zniža. Do tega pojava pride zaradi povečanja zamreženosti. Krivulji taljenja in kristalizacije zamreženih vzorcev sta bili širši, kar nakazuje spremembo v porazdelitvi kristaliničnosti. Z višanjem graftiranja in zamreževanja se je povišalo tudi tališče za približno 2 °C. Povišana temperatura tališča je lahko povezana z višjo molsko maso po zamreženju. Pri ohlajevalnih krivuljah na slikah C in D lahko razberemo manjši vrh pri 65 °C. Ta vrh pripada frakciji LLDPE z visoko stopnjo razvejanosti, ki ne more kristalizirati pri 110 °C. Vrh pri 65 °C je v enaki jakosti prisoten tudi pri vzorcih LLDPE-MAH in LLDPE-V. To pomeni, da MAH in zamreževanje po vsej verjetnosti nista imela vpliva na ta prehod [24].



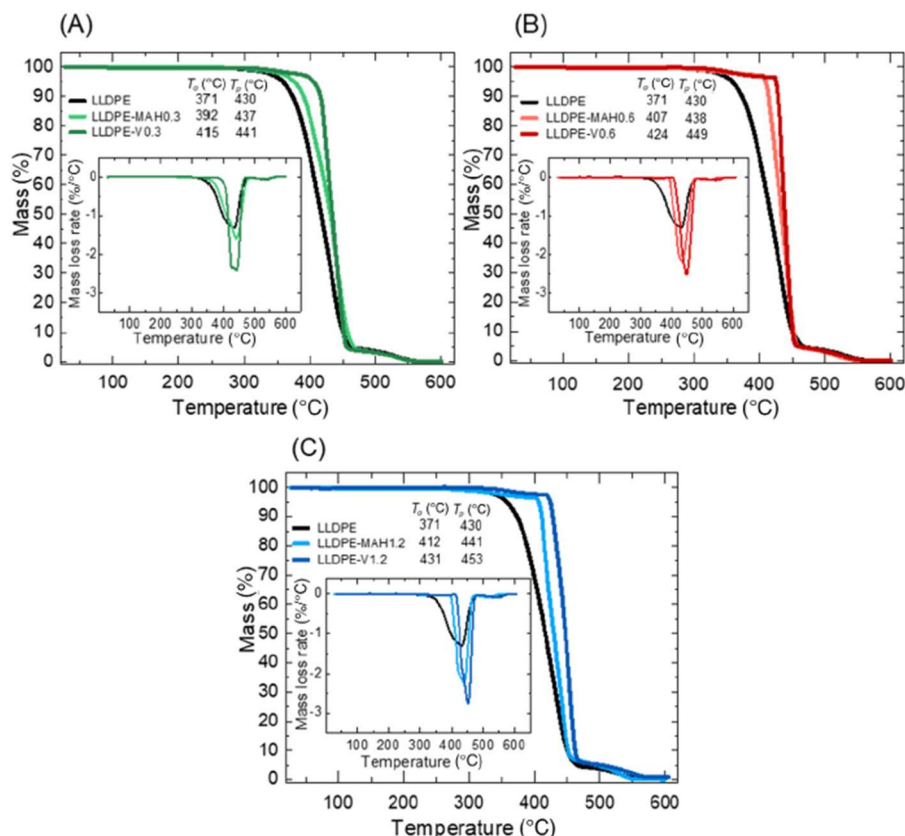
Slika 18: Krivulje DSC-meritev graftiranega in zamreženega LLDPE [24]

Slika 19 prikazuje rezultat TGA. Pri termogravimetrični analizi so opazovali začetno temperaturo degradacije (T_{onset}) in določili vrh prvega odvoda krivulje (T_d). Prek teh dveh parametrov lahko določimo začetno temperaturo degradacije in temperaturo, pri kateri je ta največja [24].

Iz rezultatov so ugotovili, da ima LLDPE najnižjo temperaturno stabilnost s T_{onset} pri 371,2 °C in T_d pri 430 °C. Graftiranje z MAH je povečalo termično stabilnost LLDPE. Parametra T_{onset} in T_d sta se z višanjem deleža MAH povečevala [24].

Hunag in ostali so v svoji raziskavi predpostavili, da pri degradaciji potekata dva nasprotujoča si procesa – cepitev verige in zamreževanje. Med termično degradacijo se tvori radikal, ki pospešuje cepitev verige. Ta pojav vodi v zmanjšanje termične stabilnosti. Hkrati se tvori tudi hidroksilna skupina, ki lahko reagira s skupino MAH in tvori zamreženo strukturo. Na ta način lahko ima material izboljšano termično stabilnost [25].

Pri materialih, ki so bili zamreženi, je prišlo do dodatnega izboljšanja termične stabilnosti. Najvišjo termično stabilnost je imel material LLDPE-V1,2 – 431,7 °C . V primerjavi z vzorcem LLDPE je bila temperatura višja za 60,5 °C. Izboljšanje termične stabilnosti lahko pripišemo višji molekularski masi in zamreženi strukturi vzorcev [24].



Slika 19: Krivulje TGA-meritev graftiranega in zamreženega LLDPE [24]

Z DMA so določili vpliv frekvenčne obremenitve na togost in dušenje vzorcev pri sobni temperaturi. Določili so kompleksni modul in $\tan \delta$. Kompleksni modul (E^*) je sestavljen iz dinamičnega modula elastičnosti (E') in modula izgub (E''). Za izračun kompleksnega modula se uporabi enačbo 3. Kompleksni modul nam poda informacijo o togosti materiala. $\tan \delta$ je razmerje med modulom izgub in dinamičnim modulom elastičnosti. Za izračun $\tan \delta$ se uporabi enačbo 4 [24].

$$E^* = E' + iE'' \quad (3),$$

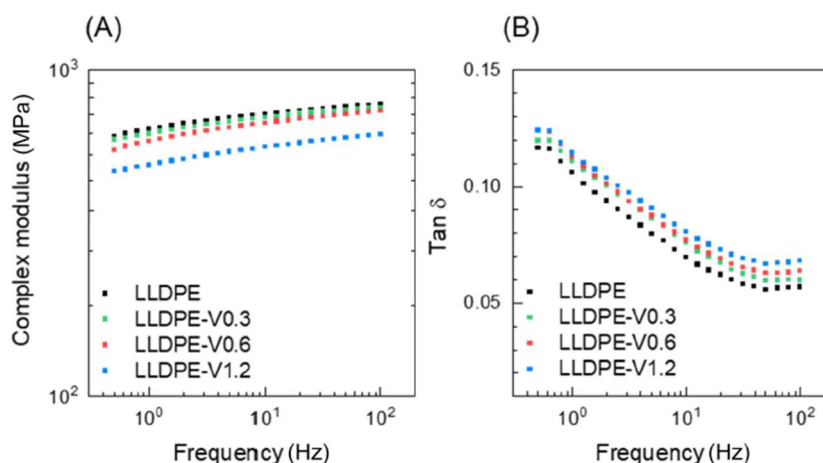
pri čemer je:

- E^* - kompleksni modul,
- E' - dinamični modul elastičnosti,
- i - imaginarna komponenta,
- E'' - modul izgub.

$\tan \delta$ je razmerje med modulom izgub in modulom shranjevanja. Za izračun $\tan \delta$ se uporabi enačbo 4. Podaja nam informacijo o sposobnosti dušenja materiala [24].

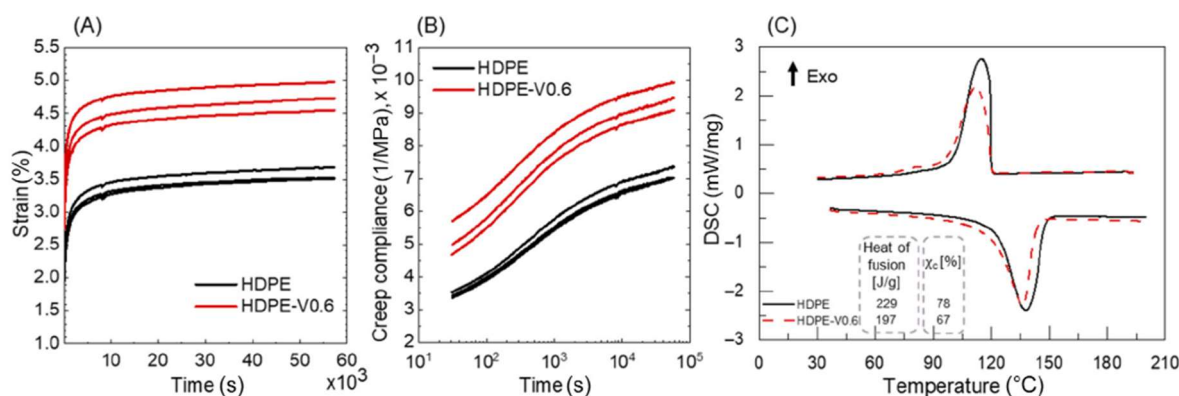
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4).$$

Rezultate raziskave prikazuje slika 20. Pri raziskavi so ugotovili, da se kompleksni modul povišuje z naraščanjem frekvence, medtem ko vrednosti $\tan \delta$ padajo. To obnašanje materiala je značilno za steklasto stanje. Z višanjem gostote zamreženja se modul znižuje. To se zgodi zaradi zmanjšane stopnje kristaliničnosti, ki je posledica zamreženja. Zmanjšanje togosti pri zamreženih vzorcih je vodilo do večje vrednosti $\tan \delta$. To pomeni, da bodo ti materiali bolj primerni za aplikacije, kjer je potrebno dušenje.



Slika 20: Krivulje DMA-meritev graftiranega in zamreženega LLDPE [24]

Pri meritvah lezenja so merili deformacijo v odvisnosti od časa. Graf lezenja vzorcev HDPE in HDPE-V0,6 je prikazan na sliki 21. Ugotovili so, da je začetni raztezek pri vzorcu HDPE-V0,6 večji v primerjavi z vzorcem HDPE. V nadaljevanju analize je bil trend lezenja podoben pri obeh materialih. To razliko lahko pojasnimo z zmanjšanjem kristaliničnosti (slika 21 C) [24].

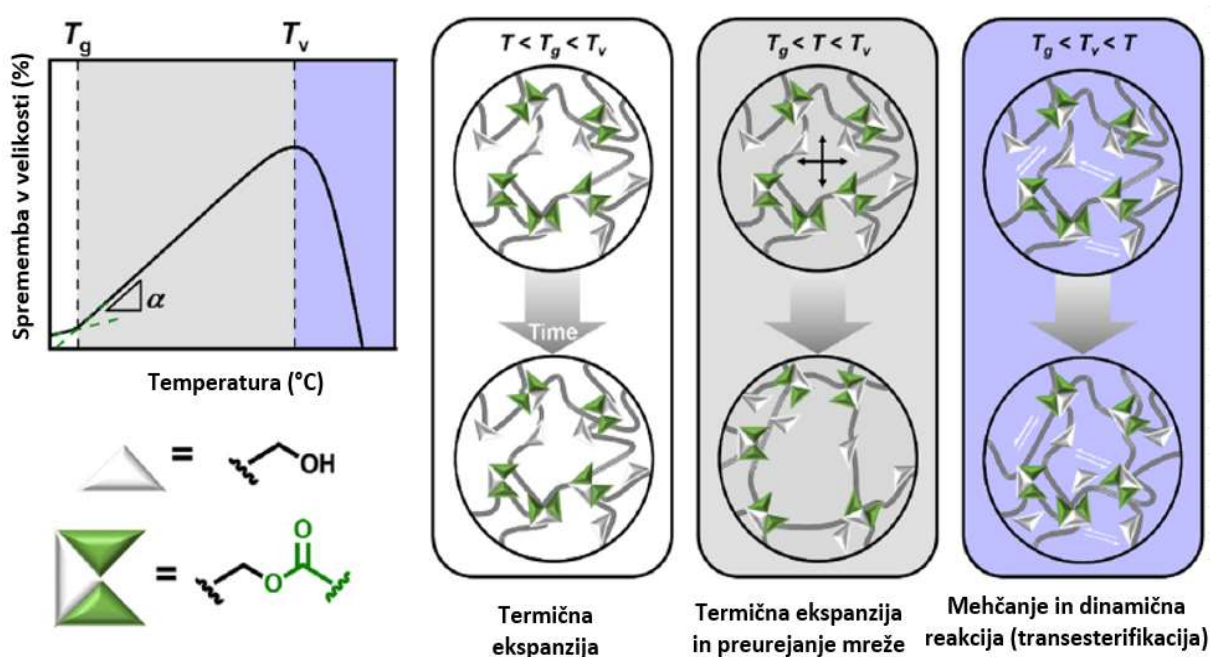


Slika 21: Meritve lezenja pri vzorcih HDPE in HDPE-V0,6 [24]

Njihove ugotovitve pri lezenju se ne ujemajo z nekaterimi drugimi raziskavami. Röttger in sodelavci so ugotovili zmanjšano hitrost lezenja pri 80°C pri vitrimerih na osnovi HDPE kljub zmanjšanju kristaliničnosti. Razlike bi lahko pripisali drugačni pripravi vzorcev. Röttger in sodelavci so uporabili postopek brizganja [26]. Med procesom brizganja so strižne sile večje in tako lahko vplivajo na orientacijo polimernih verig. Orientacija molekul vpliva na mehanske lastnosti [24].

Pri TMA lahko pričakujemo, da bomo pri vitrimernih opazili dimenzijsko spremembo pri vitrimerni temperaturi (T_v). Slika 22 prikazuje dimenzijsko spremembo glede na posamezen prehod. Prikazan graf je razdeljen na belo, sivo in vijolično področje. Belo področje pripada steklastemu stanju, sivo področje gumijastemu stanju in vijolično vitrimernemu stanju. Z zeleno in belo geometrijsko obliko sta označeni funkcionalni skupini, ki sta vpleteni v reakcijo transesterifikacije. Iz grafične predstavitev lahko razberemo, da se bo material pri vitrimerni temperaturi zmečkal in bomo zaznali dimenzijsko spremembo. Ob zmečkanju se aktivirajo dinamične vezi in poteče transesterifikacija [27].

Hubbard in sodelavci so pri raziskovanju uporabe metode TMA za določitev T_v ugotovili, da se ta znižuje z višanjem koncentracije katalizatorja. Pri meritvah so ugotovili, da je optimalna sila pri TMA-analizi 0,02 N. Pri analizah z uporabo nižjih sil so na meritve vplivale zunanje vibracije. Zaznavanje dimenzijskih sprememb je povezano s hitrostjo segrevanja pri meritvah. Pri višjih hitrostih segrevanja se poveča tudi T_v in obratno pri nižjih hitrostih segrevanja. Do tega pride, ker se molekule pri višjih hitrostih segrevanja nimajo časa preurediti. Posledično tudi reakcija esterifikacije poteče kasneje [27].



Slika 22: Grafična predstavitev dimenzijske spremembe med steklastim prehodom (T_g) in vitrimerno temperaturo (T_v) [27]

2.3.3 Spomin oblike

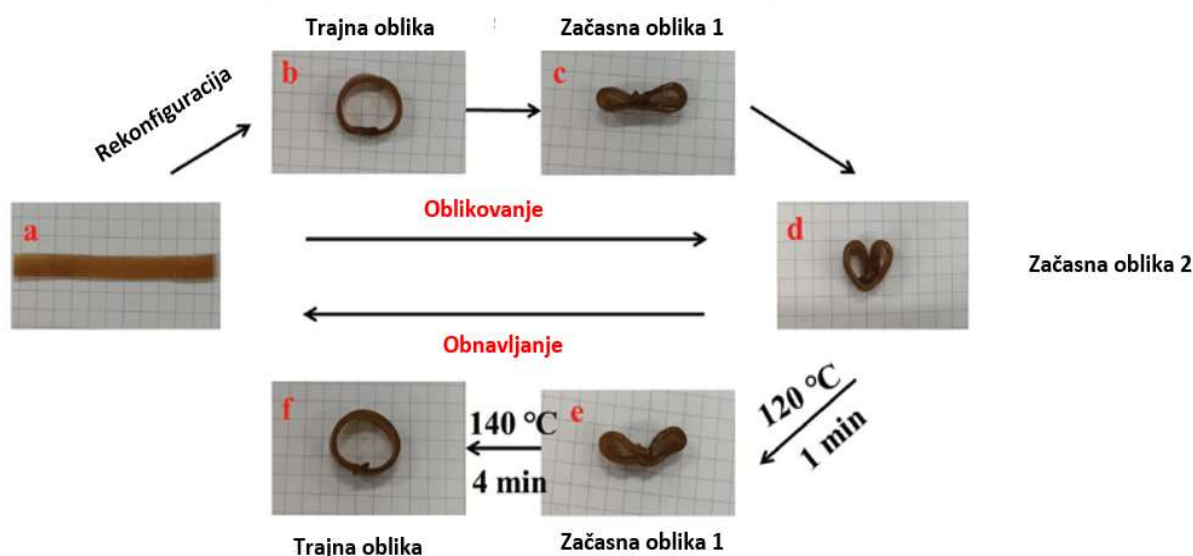
Materiali s spominom oblike so materiali, ki imajo zmožnost ohranitve začasne oblike in se nato pod zunanjimi vplivi (temperatura, pH, vlaga) vrniti v obliko pred preoblikovanjem [28].

Polimere s spominom oblike lahko pri povišanih temperaturah deformiramo in jih nato ohladimo. Oblika se pri nižjih temperaturah ohrani. V primeru, da takšen polimer ponovno segrejemo, se bo ta povrnil v svojo obliko pred preoblikovanjem. Slika 23 prikazuje primer vitrimera na osnovi polipropilena, ki so ga v raziskavi pri povišani temperaturi deformirali. Ob ponovnem segrevanju se je povrnil v svojo prvotno obliko [29].



Slika 23: Prikaz spomina oblike pri vitrimeru na osnovi polipropilena [29]

Liu in sodelavci so pri raziskovanju vitrimerov na osnovi polietilena odkrili, da je spomin oblike lahko večkratni. Vzorec na sliki 24 so deformirali pri različnih temperaturah. Predel slike, ki je označen s črko a, prikazuje osnovni vzorec, ki so ga pri 180 °C preoblikovali v obroč (b). V nadaljevanju (c) so vzorec segreli na 140 °C in ga nato ponovno preoblikovali in ohladili na 110 °C. Vzorec so še tretjič preoblikovali pri 110 °C in ga nato ohladili na 50 °C (d). S segrevanjem pri 120 °C so vzorec povrnili v začasno obliko 1 (e). Po dodatnem segrevanju pri 140 °C se je vzorec povrnil v obliko obroča (b) [30].



Slika 24: Večkratni spomin oblike pri vitrimeru na osnovi polietilena [30]

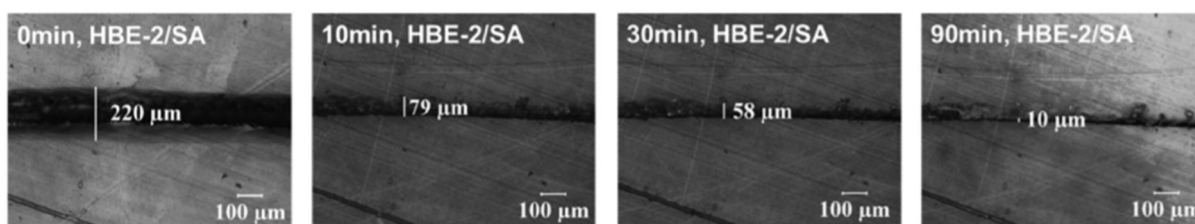
2.3.4 Samopopravljivost

Ideja o samopopravljivih materialov je razširjena v mnogih sektorjih, kot so na primer industrija premazov, biomedicina in letalstvo. Samopopravljivi materiali imajo lastnost, da se po poškodbi lahko ponovno preoblikujejo v prvotno obliko [19].

Pri polimernih materialih, ki jih pridobimo iz neobnovljivih virov, je zaželeno, da imajo čim manjši vpliv na okolje. Vpliv na okolje lahko zmanjšamo z materiali z daljšo življenjsko dobo. S samopopravljivimi materiali lahko pomembno vplivamo na okolje, saj se podaljša življenjska doba [31].

Najenostavnejši način popravljanja razpok v polimernih materialih je segrevanje, pri čemer se površina zmehta. Popravljivost je možna tudi s kapsulami, ki vsebujejo monomere in katalizatorje. Ko se material poškoduje, se snovi v kapsuli sprostijo in sprožijo postopek polimerizacije. Slabost te metode je, da se popravi ne more izvesti večkrat na istem mestu [31].

V idealnem primeru bi material lahko popravljali neomejenokrat in pri tem ohranjali njegove lastnosti. Z dinamičnimi prilagodljivimi kovalentnimi vezmi se temu cilju lahko približamo. Han in sodelavci so sintetizirali epoksidni premaz s samopopravljivimi lastnostmi. Premaz se popravlja prek reakcije transesterifikacije. Slika 25 prikazuje samopopravljivost premaza. Premaz je sam popravil razpoko v dimenzijah 220 μm pri 150 $^{\circ}\text{C}$ v 90 minutah [32].



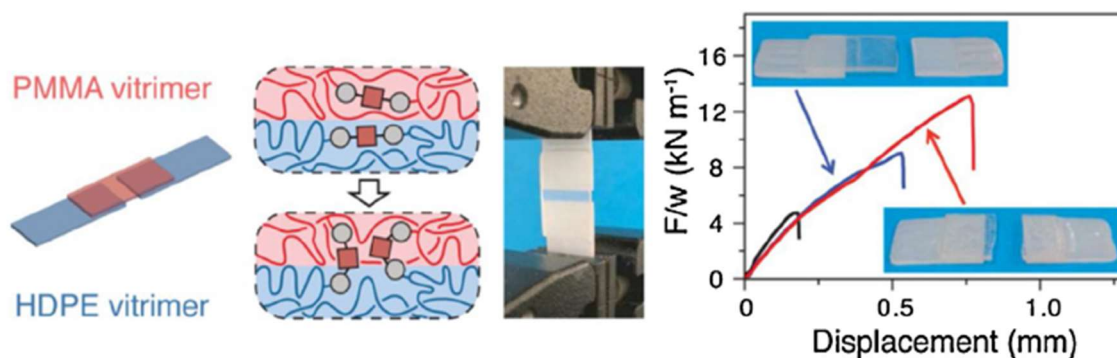
Slika 25: Samopopravljiv epoksidni premaz [32]

2.3.5 Možnost spajanja

Ena izmed pomembnih lastnosti vitrimerov je njihova zmožnost spajanja. Dober medfazni stik se doseže zaradi gibljivosti verig. Zamreženje posameznih polimernih verig vodi do močne adhezije med dvema polimernima materialoma. Zaradi Arrheniusovega obnašanja taline je posamezne materiale možno spajati brez kalupov. Na ta način se ohrani oblika posameznih predmetov [33].

Vitrimeri z višjim deležem prilagodljivih vezi omogočajo trdnejši spoj. Lastnosti spoja so odvisne tudi od temperature in deleža katalizatorja. Zavedati se moramo, da funkcionalne skupine pri spajanju niso porabljene, ampak samo izmenjane. Tako nam v primeru zloma spoja ni treba na novo pripravljati površine. Dovesti moramo samo potrebno količino toplote [33].

Vitrimere lahko spajamo med seboj, četudi osnovna materiala med seboj nista kompatibilna. Spajanje polietilena visoke gostote (HDPE) in polimetil metakrilata (PMMA) je prikazano na sliki 26. Röttger in raziskovalci so spoj naredili pri 190 $^{\circ}\text{C}$ in tlaku 11 kPa. Spoj so stiskali 20 min. Ko so vzorec mehansko obremenili, je počil PMMA in ne spoj [33].



Slika 26: Adhezija dveh vitrimerov na osnovi polietilena visoke gostote (HDPE) in polimetil metakrilata (PMMA) [33]

2.4 Aplikacija in uporaba

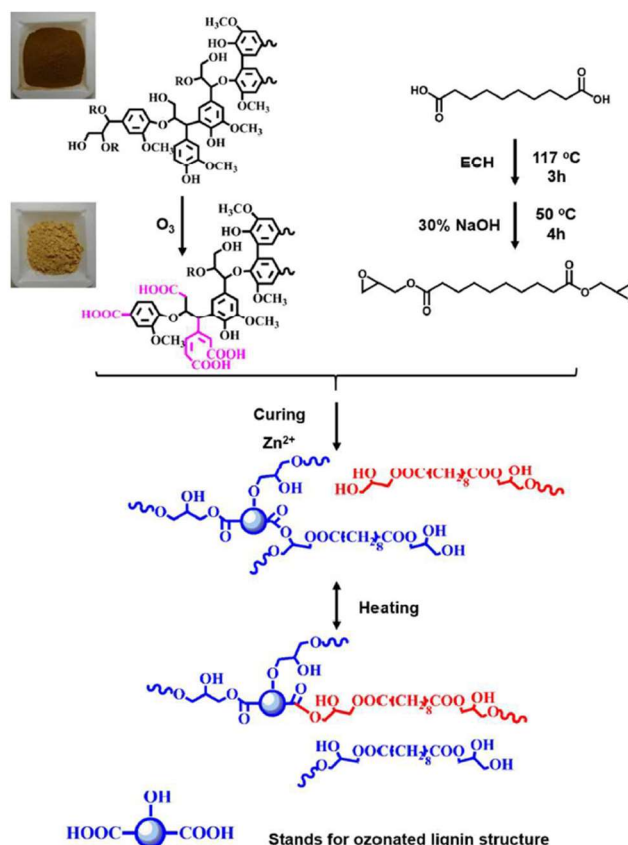
Dinamične kovalentne vezi je mogoče uporabiti na različnih področjih, kot so na primer trajnostni polimeri, epoksidne smole, elastomeri itd.

2.4.1 Trajnostni polimeri

Z naraščanjem potrebe po okolju prijaznih materialih se raziskovalci vedno bolj usmerjajo v raziskave materialov iz obnovljivih virov. Z vitrimernim konceptom materialov bi v prihodnosti lahko reciklirali duroplaste. Danes je možno narediti tudi bioosnovan vitrimerni material.

Lignin je drugi najpogostejši polimer na zemlji. Največ tehničnega materiala iz lignina nastane kot odpadke v papirni industriji. Polifenolna struktura lignina je lahko dobra osnova za alternativno formulacijo fenol-formaldehidnih smol. Omejitve uporabe tehničnega lignina predstavljajo nečistoče, zato je v procesu predelave treba vključiti termokemijske postopke, kot sta na primer metilacija in fenolacija [19].

Zhang in sodelavci so pripravili bioosnovani vitrimerni material z visokim deležem lignina. Lignin je lahko v veliko primerih nekompatibilen z drugimi materiali zaradi aromatske strukture in visoke molske mase. Kompatibilnost je možno doseči z modifikacijo. Zhang in sodelavci so pri modifikaciji uporabili ozon, s katerim so v molekularno strukturo uvedli kislinske karboksilne funkcionalne skupine. Ozoniran lignin so strdili s sebacinsko kislino (sebacic acid epoxy), pri čemer so se tvorile mreže z možnostjo izmenjave vezi. Bio osnovan vitrimer je imel zmožnost spomina oblike in samopopravljive lastnosti pri povišanih temperaturah. Na sliki 27 sta prikazani obdelava lignina z ozonom in transesterifikacija po obdelavi [34].



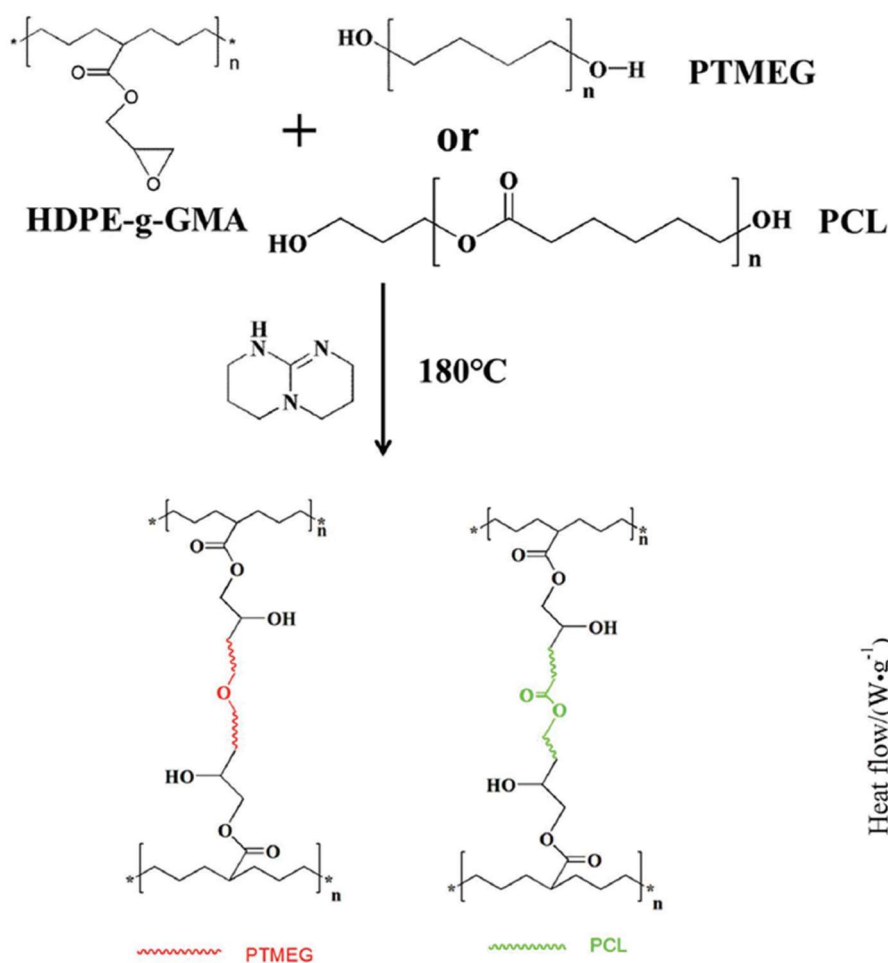
Slika 27: Transesterifikacija z ozonom obdelanega lignina [34]

2.4.2 Poliolefini

Glavnino polimerov, ki se porabijo po svetu, predstavljajo poliolefini. Kljub vsemu je implementacija prilagodljivih kovalentnih vezi pri tej skupini materialov lahko zapletena. Težave se pojavijo, ko želimo povezati reaktivne skupine na verigo [19].

Sheng in sodelavci so predstavili način z graftiranjem epoksidnih monomerov na polietilenske verige. Pri raziskavi so zamrežili polietilen z glicidilno stransko skupino. Uporabili so reakcijo s telehelično hidroksilno skupino (angl. telehelic OH-terminated cross-links) ob prisotnosti transesterifikacijskega katalizatorja. Postopek so izvedli na dvopolžnem mikroekstruderju pri 180 °C. Slika 28 prikazuje sintezo vitrimera na osnovi polietilena visoke gostote. Graftiran polietilen visoke gostote (HDPE-g-GMA) so zamrežili s politetrahidrofuranom (PTMEG) in polikaprolaktonom (PCL). Dodali so tudi transesterifikacijski katalizator 1,5,7-triazabicyclo(4,4,0)dec-5-en (TBD), ki je sprožil reakcijo med hidroksilnimi in epoksidnimi skupinami [30].

Nastali vitrimer je izkazoval lastnosti, kot sta na primer spomin oblike in izboljšana zmožnost ponovne predelave [30].



Slika 28: Sinteza vitrimernega polietilena visoke gostote [30]

2.4.3 Kompozitni in nanokompozitni materiali

Polimerom pogosto lahko izboljšamo lastnosti z dodajanjem anorganskih polnil. Na ta način lahko izboljšamo termomehanske lastnosti, obrabo in odpornost na dejavnike okolja. Ko lastnosti izboljšujemo s polnili, ki imajo velikost delcev pod 100 nm, nastale kompozite imenujemo nanokompoziti [19].

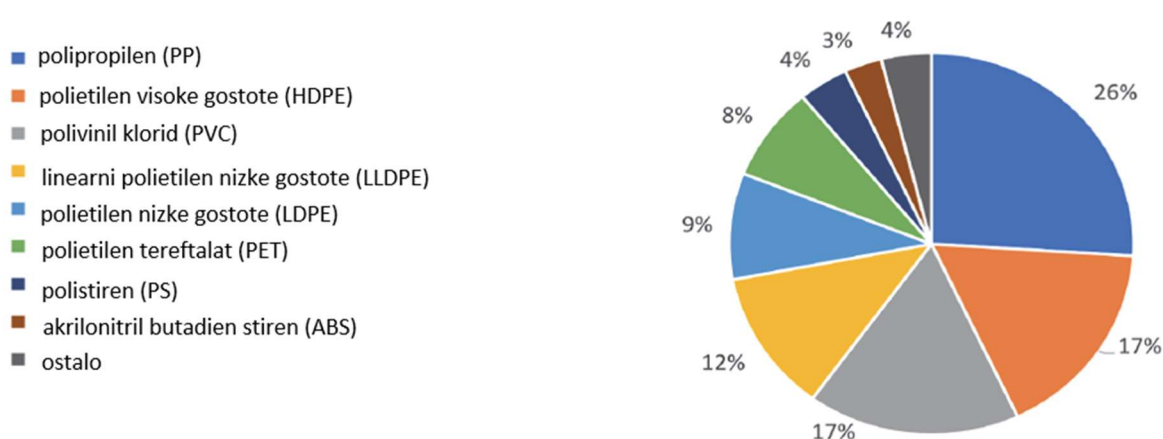
Krishnakumar in sodelavci so pri svoji raziskavi uporabili nanopolnilo grafen oksid v epoksidnem vitrimeru. V nastalem kompozitu so se v nastali mreži preurejale disulfidne vezi. Grafen oksid je v epoksidu ustvaril prazen volumen, ki je znižal temperaturo steklastega prehoda in izboljšal gibljivost molekul. Izboljšana gibljivost ima pomemben vpliv na lastnosti, kot sta samopopravljivost in spomin oblike. Tako lahko ima kompozitni material izboljšane lastnosti v primerjavi s polimerno matrico brez polnil. Opisan pristop temelji na slabši interakciji med grafen oksidom in organsko polimerno matrico [35].

Yang in sodelavci so predstavili raziskavo, kjer so kompozitu iz epoksidne smole ob prisotnosti katalizatorja TBD in sebacilne kisline izboljšali lastnosti z grafenom. Smola

brez grafena je imela sposobnost preoblikovanja prek toplotno aktivirane transesterifikacije. Z dodajanjem grafena v smolo so raziskovalci dosegli, da se je spominski učinek epoksidne smole izboljšal, saj ta omogoča pretvarjanje energije iz bližnjega infrardečega sevanja (angl. Near-Infrared-Radiation). Zaradi zmožnosti pretvarjanja energije iz svetlobe se sprošča toplota, ki pripomore k preurejanju vezi v molekulski strukturi [36].

2.5 Polipropilen (PP)

Polipropilen je eden izmed najcenejših polimerov z dobrimi predelovalnimi lastnostmi, kemijsko odpornostjo in dobrimi bariernimi lastnostmi. Najdemo ga lahko v najrazličnejših aplikacijah, kot so na primer avtomobilska industrija, tekstilna industrija, kozmetika, in kot embalažni material. V letu 2016 je polipropilen predstavljal 26 % svetovnega povpraševanja po umetnih masah (slika 29) [37].



Slika 29: Porazdelitev povpraševanja po polimerih v letu 2016 [37]

2.5.1 Zgodovina

Zgodovina poliolefinov se je pričela z odkritjem polimerizacije etilena pod nizkim tlakom v britanskem kemijskem podjetju ICI (angl. Imperial Chemical Industries) leta 1933. To odkritje je vodilo do množične proizvodnje polietilena nizke gostote (LDPE). V iskanju energijsko učinkovitejših poti proizvodnje linearnega polietilena je Karl Ziegler leta 1953 odkril nove katalizatorje na osnovi kovinskih halogenov (npr. titanov klorid) z aluminijevimi alkili (npr. trietilaluminij). Z odkritimi katalizatorji je dokazal, da je etilen možno polimerizirati do visoke molekulske mase pri zmernem tlaku in temperaturah. Pred tem odkritjem propena ni bilo možno polimerizirati do visoke molekulske mase. Kombinacije katalizatorjev na osnovi prehodnih kovin z aluminijevimi alkili imenujemo Ziegler-Natta katalizatorji [38].

Polipropilen so prvič sintetizirali leta 1951. Osnovna ideja raziskovalcev je bila, da bi iz etilena in propilena pridobili visokokakovostno gorivo. Sintezo polipropilena sta odkrila

kemika J. Paul Hogan in Robert Banks [39]. Stereoselektivno polimerizacijo izotaktičnega polipropilena sta odkrila Giulio Natta in Karl Rehn leta 1954 [38].

2.5.2 Struktura

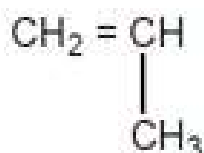
Makromolekula polipropilena je sestavljena iz 10.000–20.000 monomernih enot propilena. Sterična ureditev metilne skupine, ki se nahaja na vsakem drugem atomu ogljika, se lahko med posameznimi polipropileni razlikuje. Tako poznamo izotaktični, sindiotaktični in ataktični polipropilen. Monomerna enota polipropilena in makromolekule polipropilena z različno ureditvijo prikazuje slika 30. V primeru izotaktičnega polipropilena so vse metilne skupine obrnjene na eno stran. Pri sindiotaktičnem polipropilenu se lokacija metilne skupine izmenjuje. Če je metilna skupina pripeta naključno, se tak polipropilen imenuje ataktičen polipropilen [40].

Samo izotaktični polipropilen je uporaben za izdelke iz umetnih mas. Pri polimerizaciji izotaktičnega polipropilena se uporablja stereo specifične ali Ziegler-Natta katalizatorje [40].

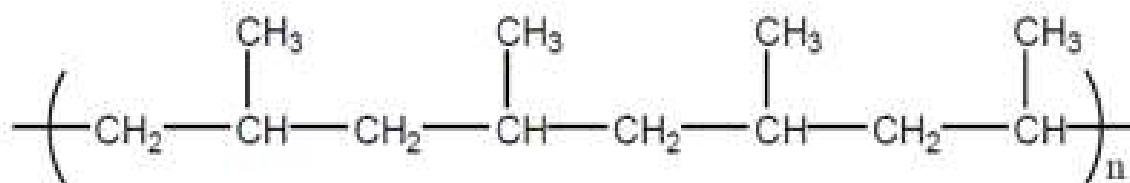
Polipropilen je stranski proizvod petrokemijske proizvodnje. Polimer sintetizirajo z adicijsko polimerizacijo. V procesu se doda toploto, iniciator ali katalizator. Molekule propilena polimerizirajo v zelo dolge makromolekule ali verige. Poznamo štiri različne postopke polimerizacije propilena [41]:

- polimerizacijo v raztopini,
- suspenzijsko polimerizacijo,
- polimerizacijo v masi (angl. bulk polymerization),
- polimerizacijo v plinski fazi.

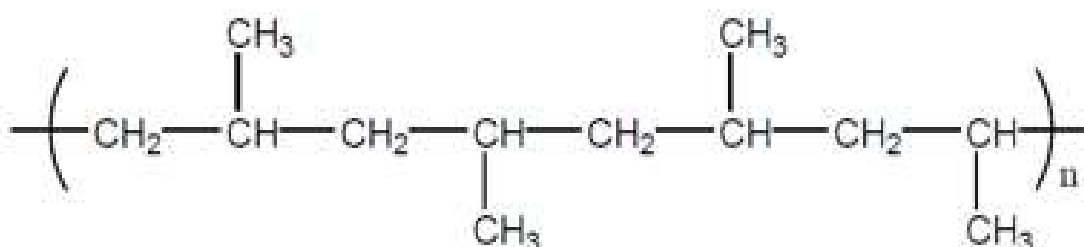
Končne lastnosti polipropilena so odvisne od vrste polimerizacije, dodatkov, molekulske mase in razporeditve molekulske mase [41].



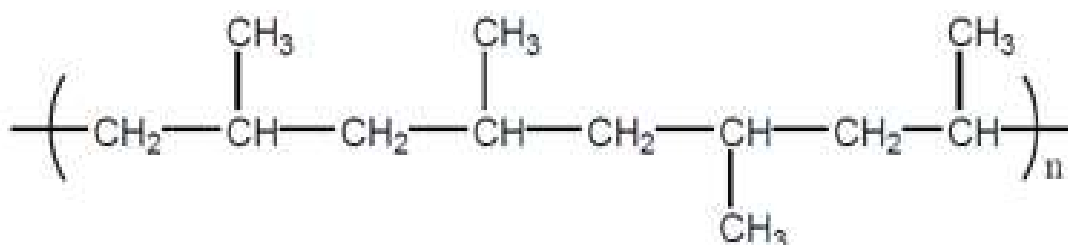
Monomerna enota polipropilena



Izotaktični polipropilen



Sindiotaktičen polipropilen



Ataktičen polipropilen

Slika 30: Monomerna enota propilena, izotaktični polipropilen, sindiotaktični polipropilen in ataktični polipropilen [41]

2.5.3 Termične lastnosti

Za razliko od kovinskih materialov so umetne mase bolj občutljive na temperaturne spremembe. Pri vseh lastnostih umetnih mas (električne, mehanske in kemijske) je pomemben podatek, pri kateri temperaturi so bile izmerjene. Termične lastnosti določene umetne mase določajo njeno uporabnost v različnem temperaturnem razponu. Tipično se polipropilen v nižjem temperaturnem območju uporablja za dele hladilnikov, kot so na primer police. V višjem temperaturnem območju se s

polipropilenom lahko srečamo pri parni sterilizaciji, posodah, primernih za mikrovalovne pečice, in delih pomivalnih strojev [40].

Mehanske lastnosti polipropilena so močno povezane s temperaturo steklastega prehoda (T_g). Pri nizkih temperaturah makromolekule ne bodo gibljive. Ko polipropilen segrevamo, molekule postanejo bolj gibljive. Nad temperaturo steklastega prehoda se umetne mase obnašajo kot žilavi in trdni materiali. Pod temperaturo steklastega prehoda imajo umetne mase trdne in steklaste lastnosti [40].

Polipropilen ima naslednje temperaturne prehode [40]:

- steklasti prehod (T_g) pri $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prehod se lahko opazi tudi pri temperaturah med 0 in $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ v odvisnosti od hitrosti segrevanja,
- tališče (T_m) med 160 in $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ v odvisnosti od hitrosti segrevanja,
- prehod rekristalizacije pri ohlajanju med 115 in $135\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Temperatura rekristalizacije je pomemben podatek pri brizganju. Ker se večina kristalizacije zgodi pri ohlajevanju, lahko na izdelkih zato nastanejo različne nepravilnosti. S pravilno nastavitvijo temperature orodja se napakam lahko izognemo [40].

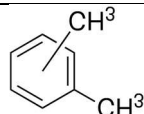
3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

3.1.1 Ksilen za določitev topnosti oz. vsebnosti deleža gela

Tabela 2 prikazuje lastnosti uporabljenega ksilena za določitev topnosti oz. vsebnosti deleža gela.

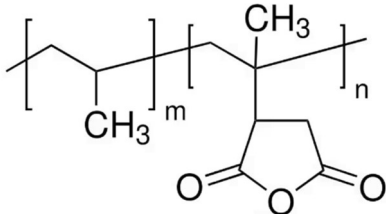
Tabela 2: Lastnosti ksilena

Ime kemikalije	Proizvajalec	Formula	Čistost
Ksilen	Sigma-Aldrich		≥75,0 %

3.1.2 Osnovni material – polipropilen (PP)

Za osnovno polimerno matrico smo izbrali polipropilen proizvajalca Exxon Mobil (Exxelor PO 1020). Exxelor PO 1020 je homopolipropilen, ki je funkcionaliziran z malein anhidridom (MA). V tabeli 3 so prikazane njegove lastnosti.

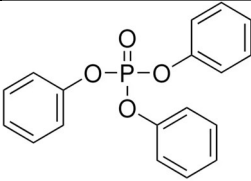
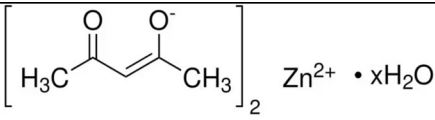
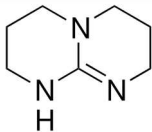
Tabela 3: Lastnosti osnovne polimerne matrice – Exxelor PO1020

Lastnost	Vrednost	Standard	Formula
Gostota	0,900 g/cm ³	Metoda ExxonMobil	
Indeks tečenja (MFR) 190°C/1,2 Kg 230°C/2,16 Kg	110 g/10min 430 g/10min	ASTM D1238	
Indeks tečenja (MFR) 190°C/1,2 Kg 230°C/2,16 Kg	110 g/10min 430 g/10min	ISO 1133	
Vsebnost hlapnih komponent	<0,30 %	AM-S 350.03	
Temperatura taljenja	162°C	Metoda ExxonMobil	
Optične lastnosti (rumenina)	<30 YI	ASTM E313	
Vsebnost maleinskih skupin	0,5-1 %	/	

3.1.3 Katalizatorji

Uporabljeni katalizatorji so navedeni v tabeli 4.

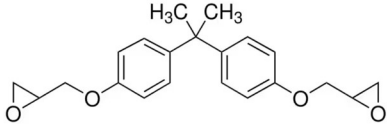
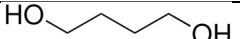
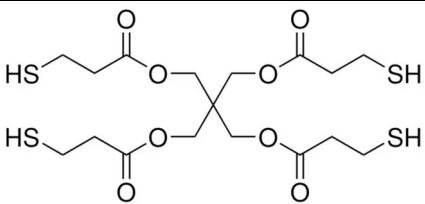
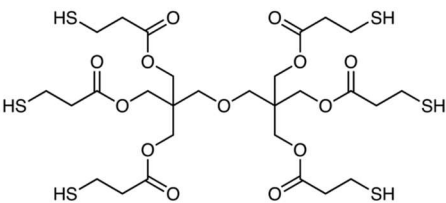
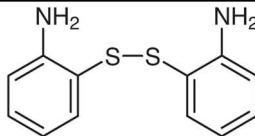
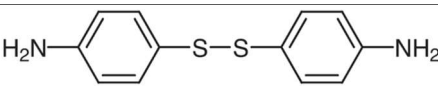
Tabela 4: Seznam uporabljenih katalizatorjev

Ime katalizatorja	Ponudnik	Formula	Čistost	Tališče (°C)
Trifenil fosfat (TPP)	Sigma-Aldrich		≥ 99 %	48–50
Cinkov acetilacetonat hidrat (ZNAC)	Sigma-Aldrich		Zn, 23–26 % EDTA-titracija	135–138
Triazabicyklodecen (TBD)	TCI		98 %	128–133

3.1.4 Zamreževala

V tabeli 5 so prikazana uporabljena zamreževala.

Tabela 5: Seznam uporabljenih zamreževal

Ime zamreževala	Ponudnik	Formula	Čistost	Tališče (°C)
Bisfenol A diglicidil eter (DGEBA)	Sigma-Aldrich		Ni podatka	40–44
1,10-dekandiol (DDO)	Merck		≥98 %	70–73
1,4-butandiol (BDO)	Sigma-Aldrich		≥99 %	16
Pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat) (PETMP)	Sigma-Aldrich		>95 %	<–40,1
Dipentaeritritol heksakis (3-merkaptopropionat) (DI PETMP)	TCI		>93,0 %	V tekoči obliki (podatek ni na voljo)
2,2'-ditiodianilin (2,2-DTA)	TCI		>98,0 %	91–95
4,4'-ditiodianilin (4,4-DTA)	TCI		>98,0 %	75–78

3.2 Priprava vzorcev

3.2.1 Priprava v gnetilniku (Brabender)

Razmerje med zamreževalom in maleinanhidridnimi skupinami je znašalo 1:1. Za vrednost maleinskih skupin smo upoštevali srednjo vrednost 0,75 % (vrednost na tehničnem listu je znašala 0,5–1 %). Količina katalizatorja je znašala 10 mol % glede na količino zamreževala. Vzorce smo pripravili v mešalniku Brabender Plasti-Corder Lab-Station EC (Mixer 50 EHT in 350 E).

Vzorce v gnetilniku smo mešali 20 minut pri 165 °C.

3.2.2 Stiskanje vzorcev na stiskalnici

Pripravljene vzorce na mešalniku Brabender smo stisnili na stiskalnici Baopin BP-8170-B. Masa posameznega vzorca je znašala 5 g. Posamezne vzorce smo položili med dva peki papirja in dve kovinski plošči, kot prikazuje slika 31.



Slika 31: Stiskanje vzorcev na preši

Vzorce na preši smo pripravili s segrevanjem do temperature 170 °C, kjer smo jih zadržali 1 minuto brez tlaka. Posamezen vzorec smo nato stiskali 0,1 minute s tlakom 1,2 MPa. Nato smo vzorce ohladili na 25 °C. Med ohlajevanjem je tlak ostal nespremenjen in je znašal 1,2 MPa. Tako pripravljene vzorci so imeli debelino v razponu od 0,15 do 0,25 mm. Slika 32 prikazuje stiskalnico.



Slika 32: Stiskalnica Baopin BP-8170-B

Po stiskanju smo pridobili tanko plast vzorca, ki je primerna za merjenje na dinamičnem mehanskem analizatorju. Vzorec iz stiskalnice prikazuje slika 33.



Slika 33: Vzorec iz stiskalnice za dinamično mehansko analizo

Zaradi slabše ponovljivosti meritev pri termomehanski analizi smo se odločili izvesti teste na debelejših vzorcih (od 2 do 3 mm). Pripravljeni so bili na hidravlični stiskalnici Collin P200PV pri 170 °C pod naslednjimi tlačnimi pogoji: 80 bar 3 min, 130 bar 20 min v vakuumu. Masa posameznega vzorca je znašala 1 g. Vzorec prikazuje slika 34.



Slika 34: Vzorec za termomehansko analizo

3.3 Oznake vzorcev

Opisi posameznih vzorcev so sestavljeni iz posameznih kratic imen katalizatorjev in zamreževal. Oznaka R označuje referenčna vzorca osnovnega materiala (PP-g-MA) v obliki granulata in po gnetenju. Vzorci, pri katerih smo analizirali vpliv katalizatorja, so označeni s črko K. Z oznako Z smo označili vzorce, pri katerih smo uporabili zamreževala. Oznaka BK označuje vzorca, pri katerih smo uporabili le zamreževalo brez katalizatorja. Pri vzorcih s katalizatorjem in zamreževalom smo uporabili oznako KZ. Vsi vzorci so navedeni v tabeli 6.

Tabela 6: Tabela vzorcev

Oznaka vzorca	Opis vzorca
R001	PP-g-MA (granulat)
R002	PP-g-MA (po gnetenju)
K001	PP-g-MA+TPP
K002	PP-g-MA+ZNAC
K003	PP-g-MA+TBD
Z001	PP-g-MA+DGEBA
Z002	PP-g-MA+DDO
Z003	PP-g-MA+BDO
Z004	PP-g-MA+PETMP
Z005	PP-g-MA+DI PETMP
BK001	PP-g-MA+2,2 DTA
BK002	PP-g-MA+4,4 DTA
KZ001	PP-g-MA+ZNAC DGEBA
KZ002	PP-g-MA+ZNAC DDO
KZ003	PP-g-MA+ZNAC BDO
KZ004	PP-g-MA+ZNAC+PETMP
KZ005	PP-g-MA+ZNAC+DIPETMP
KZ006	PP-g-MA+ TBD+DGEBA
KZ007	PP-g-MA+TBD+DDO
KZ008	PP-g-MA+TBD+BDO
KZ009	PP-g-MA+TBD+PETMP
KZ010	PP-g-MA+TBD+DIPETMP
KZ011	PP-g-MA+TPP+DGEBA
KZ012	PP-g-MA+TPP+DDO
KZ013	PP-g-MA+TPP+BDO
KZ014	PP-g-MA+TPP+PETMP
KZ015	PP-g-MA+TPP+DIPETMP

3.4 Analiza vzorcev

3.4.1 Analiza vsebnosti gela

Masa posameznih vzorcev za testiranje je znašala med 0,5 in 0,55 mg. Vzorce smo ovili v kovinsko mrežico in jih postavili v vialo s prostornino 10 mL. V vialo smo odpipetirali ksilen do roba vialo. Tako pripravljene vialo smo pokrili z gumijastimi zamaški z manjšimi luknjami in jih postavili v sušilnik. Na sušilniku smo nastavili temperaturo 120 °C. Analiza je trajala 24 ur. Med analizo smo topilo zamenjali po osmih in šestnajstih urah. Po koncu analize smo topilo odlili in izračunali delež gela.

Delež gela smo izračunali po enačbi 5:

$$w(\text{gel faze}) = \frac{m(\text{po sušenju})}{m(\text{pred sušenju})} \times 100 \% \quad (5),$$

pri čemer je:

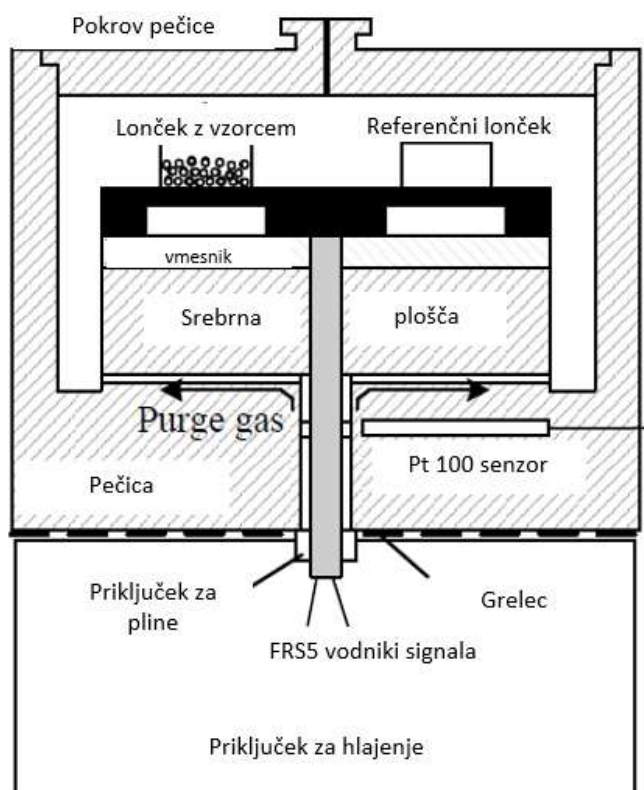
- w (*gel faze*) - masni delež gel faze,
- m (*pred sušenju*) - masa pred sušenjem,
- m (*po sušenju*) - masa po sušenju.

3.4.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Diferencialni dinamični kalorimeter (DSC) je inštrument, ki meri toplotni tok vzorca med segrevanjem in ohlajanjem. Meritve lahko izvedemo tudi izotermno (pri konstantni temperaturi). Z DSC-jem lahko zaznavamo [42]:

- endotermne in eksotermne učinke,
- vrhove prehodov in reakcijskih entalpij,
- določimo temperature pripadajočim vrhovom in učinkom,
- določimo specifično toplotno kapaciteto [42].

Na sliki 35 je prikazana merilna celica inštrumenta DSC. V celici je na eni strani lonček z vzorcem in na drugi strani prazen referenčni lonček. Tanek steklokeramični disk povezuje senzor s ploščo iz srebra. Pečica je zaščitena z inertnim zaščitnim plinom. Senzor Pt100 meri temperaturo pečice. Dno pečice je povezano s hladilnim priključkom. Senzor je povezan z dvema zlatima vodnikoma [42].



Slika 35: Sestavni deli pečice inštrumenta DSC [42]

Z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom DSC 2 proizvajalca Mettler Toledo smo izmerili fizikalne in kemijske spremembe materiala v odvisnosti od temperature. Slika 36 prikazuje diferenčni dinamični kalorimeter DSC 2 [42].



Slika 36: Diferenčni dinamični kalorimeter proizvajala Mettler Toledo DSC 2

Vzorci različnih sistemov prilagodljivih kovalentnih mrež smo stabilizirali 5 min pri temperaturi $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. V naslednjem koraku smo vzorce segrevali do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo 10 K/min , kjer smo jih ponovno stabilizirali 5 min. Nato smo vzorce z enako hitrostjo (10 K/min) ohladili na $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, kjer so se stabilizirali 5 min. Sledil je segment ponovnega segrevanja s hitrostjo 10 K/min do temperature $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, kjer smo jih stabilizirali 5 min. Vzorce smo nato s hitrostjo 10 K/min ponovno ohladili na $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Celotno analizo smo izvedli v dušikovi atmosferi s pretokom 20 mL/min .

Karakterizacijo smo izvedli na krivuljah prvega ohlajanja in drugega segrevanja. Analizirali smo vzorce, ki smo jih predelali z gnetilnikom Brabender.

3.4.3 Termogravimetrična analiza (TGA)

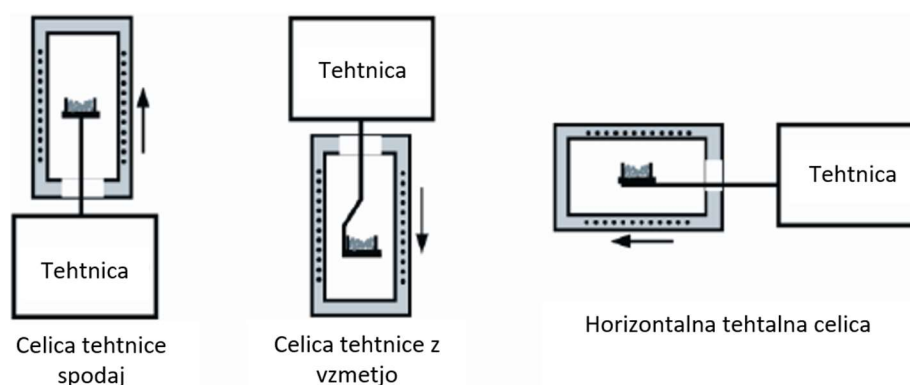
Termogravimetrična analiza (TGA) je analiza, pri kateri merimo spremembo mase vzorca v odvisnosti od temperature ali časa (v primeru, da merimo izotermno). Pogosto se za interpretacijo uporablja tudi prvi odvod termogravimetrične krivulje. Prvi odvod termogravimetrične krivulje imenujemo tudi diferencialna termogravimetrična krivulja (DTG-krivulja) [42].

Izgubo v masi na krivuljah zaznamo kot stopnico oz. vrh v primeru DTG-krivulje. Do spremembe v masi vzorca pride zaradi različnih pojavov, kot so na primer [42]:

- evaporacija hlapnih komponent; sušenje; desorpcija in adsorpcija plinov, vlage in drugih hlapnih komponent; izguba vode zaradi kristalizacije,
- oksidacija kovin v zraku ali kisiku,

- oksidacijska dekompozicija organskih snovi v zraku ali kisiku,
- termična dekompozicija v inertni atmosferi z nastankom plinskih produktov (v primeru, da gre za organske snovi, proces imenujemo piroliza),
- heterogene kemijske reakcije, ki nastanejo, ko vzorec vzamemo iz atmosfere (primer je redukcijska reakcija, ko uporabimo vodikovo atmosfero), možne so tudi reakcije, pri katerih kot produkt nastane na primer dekarboksilacija, in kondenzacijske reakcije,
- pri določenih železo magnetnih materialih se magnetne lastnosti s temperaturo lahko spremenijo (takšen prehod imenujemo Curijev prehod), prehod se lahko uporabi za preverjanje in kalibracijo inštrumenta.

Različni tipi tehtnic so prikazani na sliki 37. V današnjih časih se v večini primerov uporablja tehtnice s kompenzacijo, pri katerih se položaj vzorca med meritvijo ne spremeni niti pri izgubi mase [42].



Slika 37: Različni tipi termogravimetričnih tehtnic [42]

Tehtnico je med meritvijo treba zaščiti z inertnim zaščitnim plinom (dušik, zrak), saj bi jo korozivne snovi ob razpadu vzorca lahko poškodovale [42].

TGA-analizo smo izvedli v 70 μL lončkih iz aluminijevega oksida. Posamezne vzorce smo pri meritvah stabilizirali 5 min pri 25 °C s pretokom dušika 20 mL/min. Nato smo vzorce segrevali s hitrostjo 10 K/min do 600 °C in pretokom dušika 20 mL/min. V zadnjem delu metode smo vzorce v kisikovi atmosferi s pretokom 20 mL/min in hitrostjo segrevanja 10 K/min segreli do 900 °C.

Analizirali smo vzorce, ki smo jih dobili neposredno iz gnetilnika Brabender.

3.4.4 Termomehanska analiza (TMA)

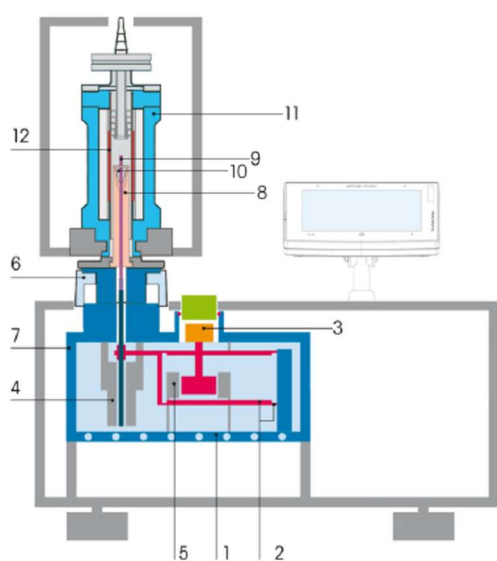
Termomehanska analiza (TMA) je lahko definirana kot meritev, pri kateri spremljamo spremembe v velikosti vzorcev v odvisnosti od temperature pod obremenitvijo. Inštrument, s katerim opravljamo tovrstne meritve, se imenuje termomehanski analizator [42].

S termomehanskim analizatorjem lahko določamo [42]:

- toplotne pojave, kot so na primer zmeščanje, penetracija, spremembe v koeficientu raztezka, nabrekanje v topilih, krčenje itd.,
- temperature, pri katerih se določen pojav zgodi,
- koeficienti raztezanja.

V primeru, da je vzorec primerne oblike, lahko z meritvijo z dinamično napetostjo določimo dinamični modul elastičnosti [42].

Za analize smo uporabili termomehanski analizator TMA/SDTA 2+ proizvajalca Mettler Toledo. Slika 38 prikazuje posamezne sestavne dele inštrumenta [42].



- 1 Vodno hlajenje
- 2 Vzporedno vodenje z upogibnimi ležaji
- 3 Utež za umerjanje
- 4 Pretvornik (LVDT)
- 5 Generator sile
- 6 Nastavitev višine
- 7 Termostatisirana merilna celica
- 8 Podpora vzorcev
- 9 Merilna sonda
- 10 Senzor temperature vzorca
- 11 Vodno hlajen plašč pečice
- 12 Gretje pečice

Slika 38: Glavni sestavni deli termomehanskega analizatorja [42]

Pri TMA-analizi je vzorec vpet med sondo in nosilcem iz stekla iz kvarca ali aluminijevega oksida. Steklo iz kvarca in aluminijev oksid imata zelo nizek linearni koeficient raztezka do temperature $1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pomembno je, da stekla iz kvarca ne segrevamo nad $1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$ zaradi kristalizacije. Keramika iz aluminijevega oksida se lahko uporablja za višje temperature. Merilna sonda se prosto pomika v vertikalni smeri in sledi dimenzijskim spremembam vzorca [42].

Senzor pomika je tipa LVDT (linearni variabilni diferencialni transformator). V tuljavi senzorja se nahaja feromagnetno jedro, ki je povezano z merilno sondo. V primeru pomika sonde se generira električni signal, ki je proporcionalen dimenzijski spremembi vzorca. Elektromagnetni linearni motor zagotavlja težo gibljivih delov in s tem definirano silo sonde na vzorec. Sila med meritvijo običajno znaša med 0 in 1 N [42].

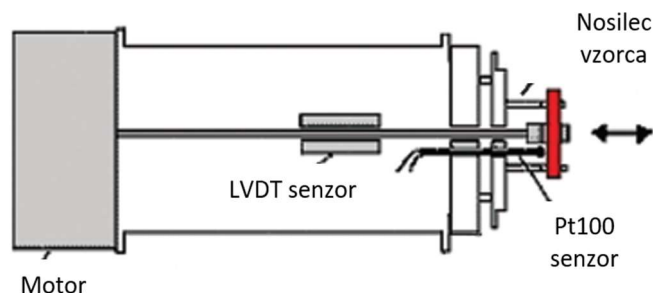
TMA-analize se pogosto izvaja brez pretoka plinov. Zaščitni plin (kot je na primer zrak ali dušik) se mora uporabiti za zaščito LVDT-senzorja in linearnega motorja. Do poškodb lahko pride zaradi korozivnih ali drugače škodljivih razpadlih produktov vzorca [42].

Vzorci pri TMA-analizi smo segrevali od 30 °C do 150 °C s hitrostjo 2 K/min. Nato smo vzorce ohladili od 150 °C do 30 °C s hitrostjo 10 K/min. Cikel segrevanja in ohlajanja smo ponovili. Karakterizirali smo rezultate prvega in drugega segrevanja. Celotno analizo smo izvedli s pretokom dušika 20 mL/min (zaščitni in reakcijski plin) in obremenitvijo vzorca 0,025 N. Analize smo izvedli v tlačnem načinu.

3.4.5 Dinamična mehanska analiza (DMA)

DMA je tehnika, pri kateri ciklično obremenimo vzorec z majhno deformacijo. Na ta način lahko spremljamo odziv materiala na napetost, frekvenco, temperaturo in atmosfero [43].

Dinamični mehanski analizator deluje na način, da na vzorec poznane geometrije prenese sinusno silo. Vzorec je lahko izpostavljen nadzorovani sili ali deformaciji. Deformacija vzorca bo odvisna od njegove togosti. Sinusna obremenitev nastane v motorju in se prek osi prenaša na vzorec, kot je to prikazano na sliki 39 [43].

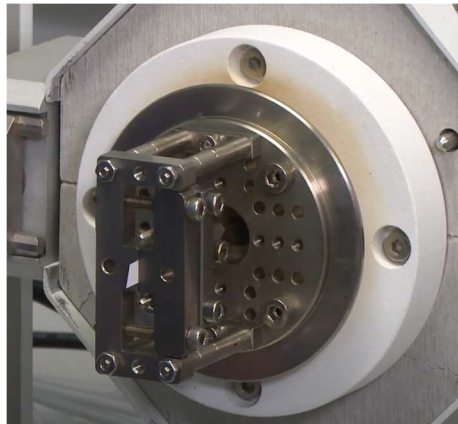


Slika 39: Prikaz strukture DMA inštrumenta [43]

Pri dinamični mehanski analizi merimo togost in sposobnost dušenja materiala. Kot rezultat analize dobimo dinamični modul (E'), modul izgub (E'') in $\tan \delta$. Modul E' nam podaja informacijo o elastičnosti materiala. Razmerje med modulom E'' in modulom E' imenujemo $\tan \delta$ in nam podaja informacijo o sposobnosti dušenja materiala [43].

Dušenje materiala je sprostitvev energije v materialu pri ciklični obremenitvi. Podaja nam informacijo o tem, kako dobro lahko nek material odda absorbirano energijo. Na rezultat vplivata temperatura in frekvenca meritve [43].

Vse vzorce smo analizirali na dinamičnem mehanskem analizatorju DMA 8000 proizvajalca Perkin Elmer. Meritve smo izvedli z nastavkom za napetostni način (angl. tension mode), kot je prikazano na sliki 40.



Slika 40: Napetostni način merjenja vzorcev

Pri meritvi smo vzorce stabilizirali 1 min pri 20 °C in jih nato s hitrostjo 4 K/min segrevali do 150 °C. Frekvenca pri metodi je znašala 1 Hz z amplitudo 0,005 mm in obremenitvijo 0,1 N.

Vzorce smo analizirali tudi izotermo 60 min pri 100 °C z obremenitvijo 2 N in amplitudami 0,012 mm, 0,015 mm in 0,02 mm.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Rezultati analize vsebnosti gela

Rezultati analize vsebnosti gela so prikazani na sliki 41. Pri testiranju sta se oba referenčna vzorca (R001 in R002) raztopila v celoti in tako ne vsebujeta gel faze. To pomeni, da med gnetenjem pri povišani temperaturi ni prišlo do zamreženja.

Pri primerjavi vzorcev s katalizatorji je imel največji delež gel faze vzorec K002 z ZNAC-katalizatorjem (38,2 %). Najnižja deleža gel faze sta imela vzorca K003 s TBD-katalizatorjem (7,5 %) in K001 s TPP-katalizatorjem (12,5 %). V primerjavi molekulske strukture ZNAC-katalizator ni imel cikličnih obročev. Iz rezultatov lahko sklepamo, da smo netopno polimerno mrežo pridobili že samo z dodatkom katalizatorja.

Pri primerjavi vzorcev z dodanim zamreževalom, vendar brez dodanega katalizatorja smo ugotovili, da ima največji delež gel faze vzorec Z005 (DI PETMP), in sicer 30,8 %. Zamreževalo DI PETMP je imelo najbolj razvejano molekulske strukturo. Najnižji delež gel faze sta imela vzorca Z003 (BDO 4,2 %) in Z002 (DDO 5,0 %). Iz teh rezultatov lahko sklepamo, da ima razvejanost zamreževala velik vpliv na zamreženje polimernih verig, saj sta bili molekuli zamreževal vzorcev Z003 in Z002 najmanj razvejani.

Iz rezultatov analize sistemov brez katalizatorjev lahko vidimo, da je imel večji delež gel faze vzorec BK001 (2,2 DTA) 20,6 %. Delež gel faze je bil pri vzorcu BK002 (4,4 DTA) 0,5 %. Molekuli obeh zamreževal sta se razlikovali v položaju aaminskih skupin na cikličnih obročih. Rezultati nakazujejo, da je delež gel faze lahko odvisen od položajne izomerije zamreževala.

Analize smo nadaljevali na vzorcih katalizatorjev v kombinaciji z zamreževali. Pri vzorcih z ZNAC-katalizatorjem smo največji delež gel faze določili pri vzorcu KZ001 (ZNAC + DGEBA). Delež gel faze je znašal 50,5 %, kar je največ izmed vseh vzorcev. Po vsej verjetnosti smo višji delež gel faze pri vzorcu KZ001 določili zaradi katalizatorja ZNAC, saj je imel tudi vzorec K002, ki je vseboval ta katalizator, določeno visoko vrednost (38,2 %). Rezultat nakazuje sinergijo med katalizatorjem ZNAC in zamreževalom DGEBA. Tako visoke vrednosti deleža gel faze pri preostalih vzorcih s katalizatorjem ni.

Tudi pri vzorcih s TBD-katalizatorjem je bil delež gel faze najvišji pri vzorcu z DGEBA zamreževalom in je znašal 44,9 %.

Pri vzorcih s TPP-katalizatorjem je imel najvišji delež gel faze vzorec KZ012 z DDO-zamreževalom (29,9 %).

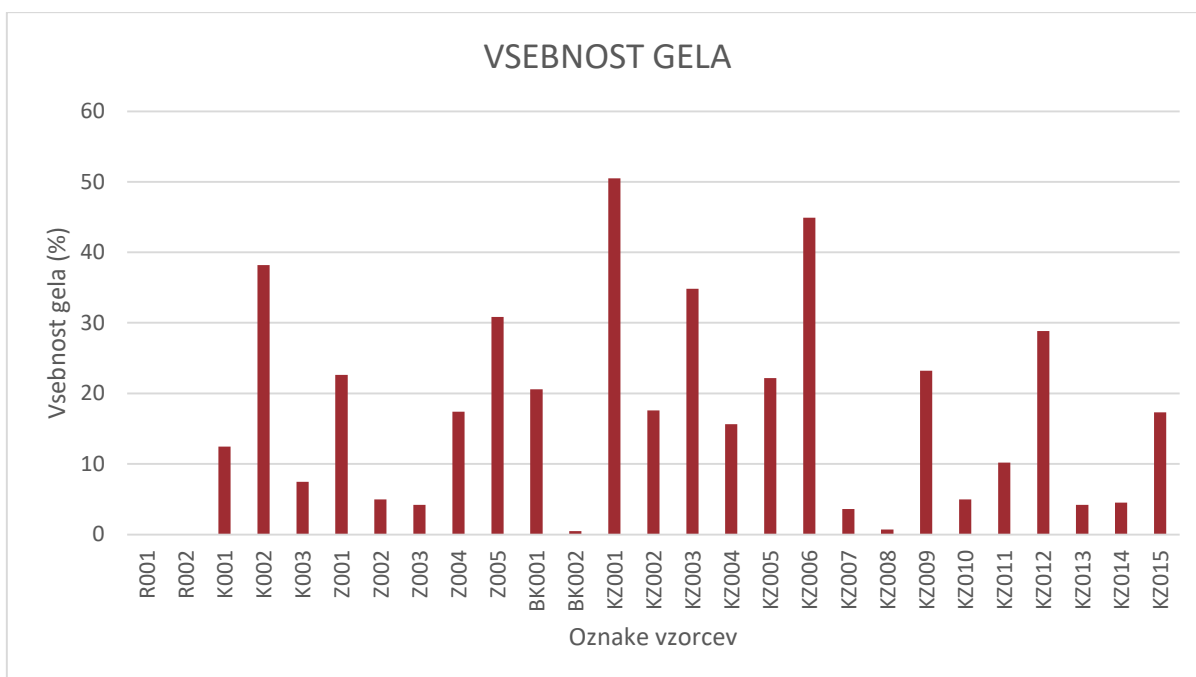
Večji delež gel faze smo določili pri kombinacijah zamreževal z ZNAC-katalizatorjem. Najnižja vrednost je bila pri vzorcu KZ004 s PETMP-zamreževalom in je znašala 15,7 %. Najnižjo vrednost gel faze smo pri vzorcih z TBD-katalizatorjem določili vzorcu KZ008, ki je vseboval zamreževalo DDO, in je znašala 0,7 %. Pri vzorcih s TPP-

katalizatorjem je imel najnižjo vrednost gel faze vzorec KZ013 z zamreževalom BDO. Vrednost je znašala 4,2 %.

Rezultati kažejo na pomembnost izbire katalizatorja, saj smo pri vzorcih s katalizatorjem in zamreževalom dosegli najvišje vrednosti gel faze ravno pri vzorcih, ki so vsebovali ZNAC-katalizator. Povezave med razvejanostjo zamreževala in deležem gel faze pri vzorcih s katalizatorjem in zamreževalom ni mogoče potrditi.

Dopuščamo tudi možnost, da se določeni materiali pri 120 °C raztopijo v večjem deležu, ker pride do razpada mreže in s tem posledično do večje topnosti.

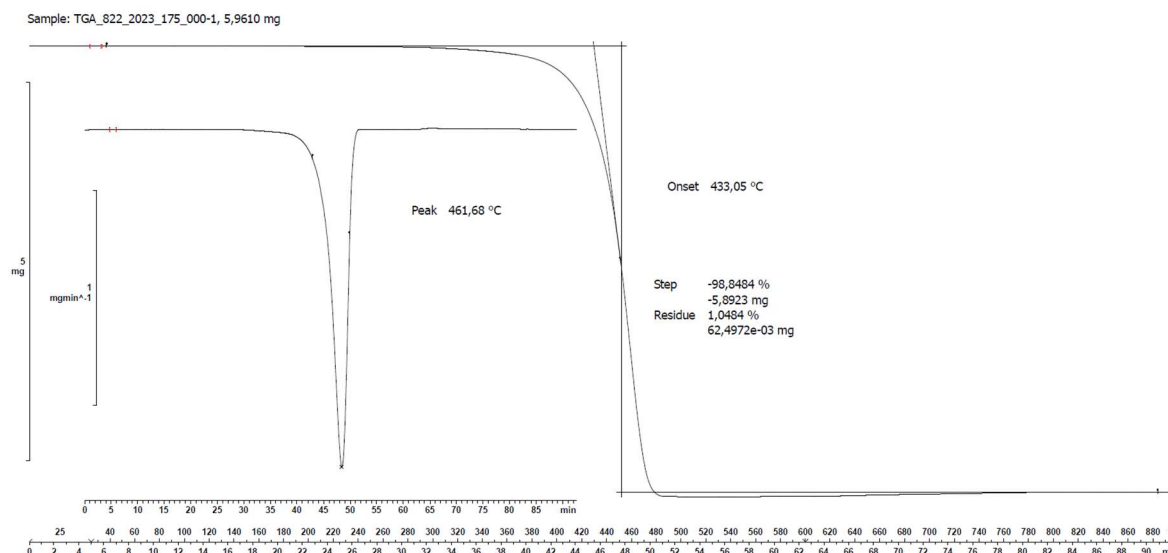
Za ugotovitev možnih odstopanj bi morali izvesti meritev na še eni paralelki vzorcev.



Slika 41: Grafični prikaz rezultatov analize vsebnosti gela

4.2 Rezultati TGA analize

Primer ovrednotene TGA-krivulje je na sliki 42. Pri analizi smo spremljali temperaturo, pri kateri je hitrost razpada največja (T_d), pričetek degradacije (T_{onset}) in ostanek vzorca po analizi. Rezultate prikazuje tabela 7.



Slika 42: Primer ovrednotene TGA-krivulje

Iz rezultatov lahko razberemo, da ni bilo razlik med vzorcem granulata in materialom po gnetenju. Ostanki vzorca po opravljenih analizah so bili med seboj primerljivi in so znašali od 0,2 do 1,5 %.

Pri vzorcih s katalizatorjem je imel vzorec K003 najvišji T_d pri 464,0 °C in T_{onset} (436,2 °C). Vzorec K003 je vseboval katalizator TBD. To pomeni, da se je s tem katalizatorjem povišala temperatura pričetka degradacije za približno 3 °C v primerjavi z referenčnima vzorcema (462 °C). Temperature so bile višje tudi pri vzorcu K002 s katalizatorjem ZNAC (463,8 °C). Vzorec K001 s katalizatorjem TPP je imel primerljive vrednosti z referenčnima vzorcema (462,1 °C).

Vsi vzorci z zamreževali so imeli povišano T_d in T_{onset} v primerjavi z referenčnima vzorcema (462,1 °C). Temperature so se najbolj povečale pri vzorcu Z001 (465,8 °C) ki je vseboval zamreževalo DGEBA. Najmanj se je povečala pri vzorcu Z005 (463,8 °C) z zamreževalom DI PETMP. Iz rezultatov lahko razberemo, da vsebnost gela ni imela neposrednega vpliva na rezultate termogravimetrične analize.

Pri primerjavi obeh sistemov brez katalizatorja lahko razberemo, da je imel vzorec BK001 (464,7 °C) izboljšane termično stabilnost v primerjavi z referenčnima vzorcema. Pri vzorcu BK002 (428,0 °C) smo opazili izrazito poslabšano termično stabilnost. Podobno smo opazili tudi pri določevanju vsebnosti gela. To lahko pripišemo položajni izomeriji aaminskih skupin na cikličnih obročih oz. vplivu sterične oviranosti zamreževala.

Skoraj vsi vzorci s katalizatorjem in zamreževalom so imeli povišane temperature začetka degradacije. Vzorca KZ005 (462,7 °C) in KZ015 (462,7 °C) sta imela primerljivo T_d in T_{onset} z referenčnima vzorcema (462,1 °C). Pri nobenem izmed teh vzorcev ni prišlo do poslabšanja termičnih lastnosti. Največje povišanje T_d smo opazili pri vzorcih KZ001 (464,9 °C), KZ010 (465,6 °C) in KZ011 (465,6 °C). Vzorca KZ001 in

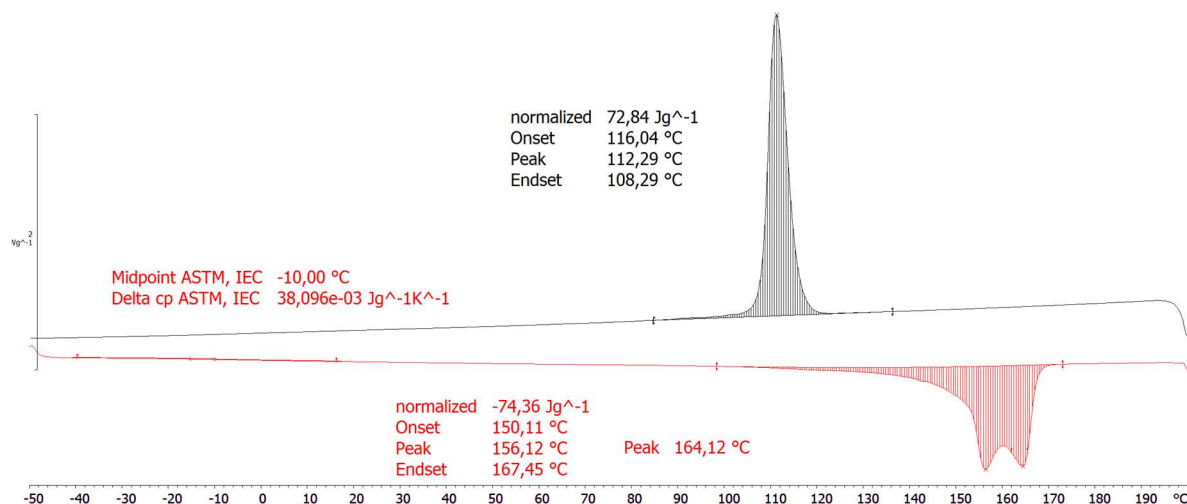
KZ011 sta vsebovala zamreževalo DGEBA. Vzorec KZ010 je vseboval zamreževalo DIPETMP. Pri vseh vzorcih, z izjemo sistemov brez katalizatorjev, ni bilo povezave med vsebnostjo gela in termičnimi lastnostmi.

Tabela 7: Rezultati termogravimetrične analize

Oznaka vzorca	$T_d(^{\circ}\text{C})$	$T_{onset} (^{\circ}\text{C})$	Ostane (%)
R001	461,7	433,1	1,0
R002	462,1	433,4	1,5
K001	462,1	433,7	0,9
K002	463,8	435,6	1,0
K003	464,0	436,2	0,6
Z001	465,8	437,9	0,7
Z002	464,6	434,0	0,7
Z003	464,4	434,6	0,3
Z004	464,3	439,7	0,4
Z005	463,8	432,5	1,0
BK001	464,7	436,4	0,9
BK002	428,0	402,2	0,9
KZ001	464,9	439,9	0,9
KZ002	464,0	435,0	0,9
KZ003	464,1	433,6	1,1
KZ004	464,3	434,5	0,6
KZ005	462,7	432,8	0,7
KZ006	464,1	436,7	1,0
KZ007	463,0	433,7	0,5
KZ008	463,5	435,8	0,2
KZ009	464,4	438,6	0,5
KZ010	465,6	438,6	0,6
KZ011	465,6	440,7	0,5
KZ012	464,1	438,4	0,6
KZ013	463,7	437,2	0,5
KZ014	464,1	436,3	0,8
KZ015	462,7	433,3	0,7

4.3 Rezultati DSC analize

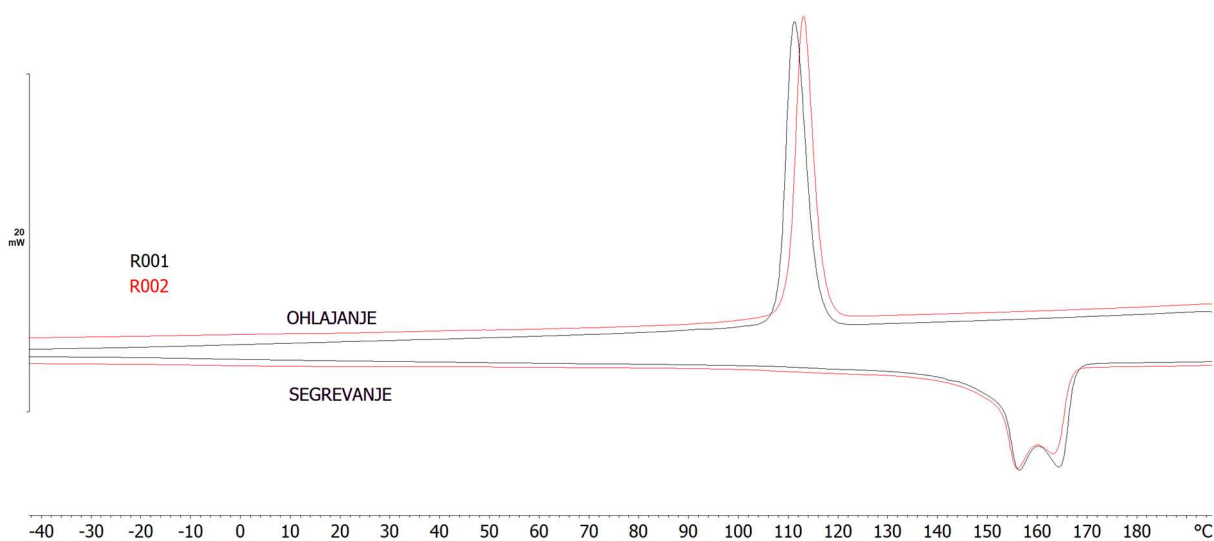
Pri DSC-analizi smo analizirali rezultate drugega segrevanja in ohlajanja (taljenja in kristalizacije). Način vrednotenja DSC-krivulj prikazuje slika 43. Med seboj smo primerjali vrhove tališč in kristalizacije, temperaturo steklastega prehoda (T_g) ter entalpijo taljenja in kristalizacije.



Slika 43: Primer vrednotenja DSC-krivulj

4.3.1 Vpliv predelave na lastnosti

Vpliv predelave na lastnosti smo določili z DSC. Rezultati za R001 in R002 so prikazani na sliki 44 in v tabeli 8. Pri analizi nas je zanimal predvsem vpliv gnetenja na vzorce.



Slika 44: Primerjava DSC-krivulj vzorcev pred in po gnetenju

Iz zbranih rezultatov v tabeli 8 lahko razberemo, da so vrednosti vzorcev (T_g , entalpije itd.) pred in po gnetenju med seboj primerljive. To pomeni, da proces priprave vzorcev ni vplival na termične lastnosti vzorca.

Tabela 8: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev pred (R001) in po predelavi (R002)

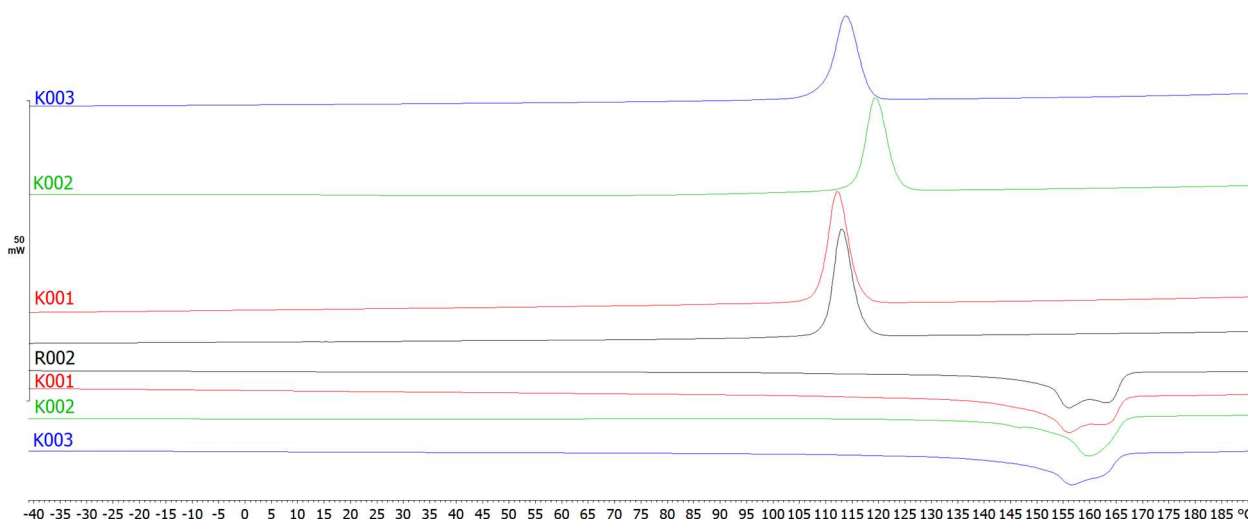
Vzorec	R001	R002
Steklast prehod – T_g (°C)	–10,0	–10,0
$T_{m,1}$ – taljenje (°C)	156,1	156,6
$T_{m,2}$ – taljenje (°C)	164,1	162,9
T_{onset} (°C) – taljenje	150,1	141,7
ΔH_m – taljenje (J/g)	74,3	77,5
T_{c1} – kristalizacija (°C)	112,3	113,9
T_{onset2} (°C) – kristalizacija	116,0	117,2
ΔH_m – kristalizacija (J/g)	–72,8	–76,2

Pri obeh vzorcih (R001 in R002) smo pri krivulji segrevanja zaznali steklast prehod pri -10 °C. Določena temperatura steklastega prehoda se ujema z vrednostjo, opisano v literaturi [40]. Prva vrhova taljenja sta se pri obeh vzorcih pojavila pri približno 156 °C. Druga vrhova smo določili pri približno 163 °C. Večjih razlik nismo opazili niti pri ohlajevalni krivulji, pri kateri smo vrhova določili pri približno 113 °C.

Pri analiziranju DSC-krivulj smo ugotovili, da ima prva krivulja segrevanja vzorca R001 samo en vrh, šele pri drugem segrevanju smo zaznali dva vrhova. Dva vrhova sta po vsej verjetnosti nastala kot posledica vpliva MA-obroča na kinetiko rekristalizacije pri taljenju [44,45].

4.3.2 Vpliv katalizatorja na lastnosti

Vpliv katalizatorja na termične lastnosti osnovne polimerne matrice prikazuje slika 45.



Slika 45: Primerjava DSC-krivulj vzorcev s katalizatorjem

Vrednosti, ki smo jih določili pri karakterizaciji, so predstavljene v tabeli 9. Iz rezultatov lahko sklepamo, da katalizator ni vplival na vrednosti steklastega prehoda. Pri vseh vzorcih je znašal približno -10 °C. Temperatura tališča je bila najvišja pri vzorcu K002 ($159,5$ °C) s katalizatorjem ZNAC. Vzorec K002 je imel tudi višji delež gel faze

(38,2 %). Iz slike 44 razberemo, da samo vzorec K002 ni imel dveh vrhov pri segrevanju. Vzorec K003 je imel vrh nakazan, vendar ga nismo določili, saj je bil za določitev premalo izrazit.

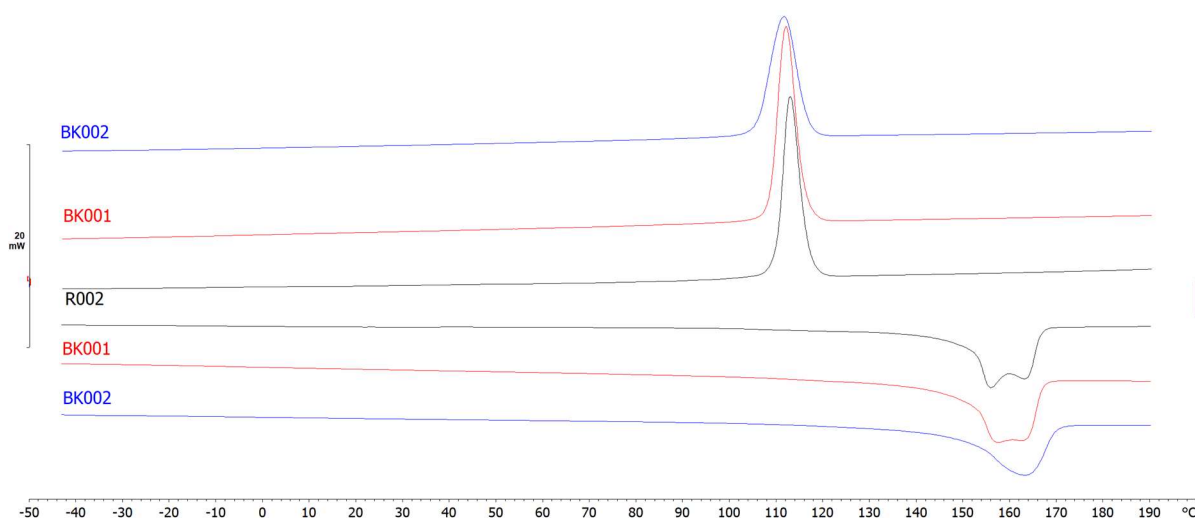
Iz navedenih rezultatov lahko sklepamo, da pri katalizatorju ZNAC pride do spremembe kinetike (re)kristalizacije pri taljenju. Glede na določeno vrednost deleža gela (38,2 %) in obliko DSC-krivulje bi lahko sklepali, da je ZNAC-katalizator povzročil zamreženje brez katalizatorja. Vrednosti entalpij taljenja in kristalizacije so bile znižane pri vzorcih K002 in K003. Pri vseh testiranih katalizatorjih lahko opazimo, da so bile temperature pričetka taljenja (T_{onset}) višje v primerjavi z vzorcem brez katalizatorja.

Tabela 9: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev s katalizatorjem

Vzorec	R002	K001	K002	K003
Steklast prehod – T_g (°C)	-10,0	-9,9	-9,6	-10,0
$T_{m,1}$ – taljenje (°C)	156,6	155,6	159,5	156,2
$T_{m,2}$ – taljenje (°C)	162,9	162,0	/	/
T_{onset} (°C) – taljenje	141,7	149,7	153,1	149,7
ΔH_m – taljenje (J/g)	77,5	78,9	71,2	68,3
T_{c1} – kristalizacija (°C)	113,9	113,2	120,3	114,6
T_{onset2} (°C) – kristalizacija	117,2	116,6	123,8	118,4
ΔH_m – kristalizacija (J/g)	-76,2	-76,1	-69,1	-66,3

4.3.3 Primerjava sistemov brez katalizatorjev – različni položaji funkcionalnih skupin na zamreževalu

Primerjavo krivulj segrevanja in ohlajanja sistemov brez katalizatorjev z različnimi položaji obročev prikazuje slika 46. Vrednosti, ki smo jih določili pri karakterizaciji, so predstavljene v tabeli 10.



Slika 46: Primerjava DSC-krivulj vzorcev BK001, BK002 in R002

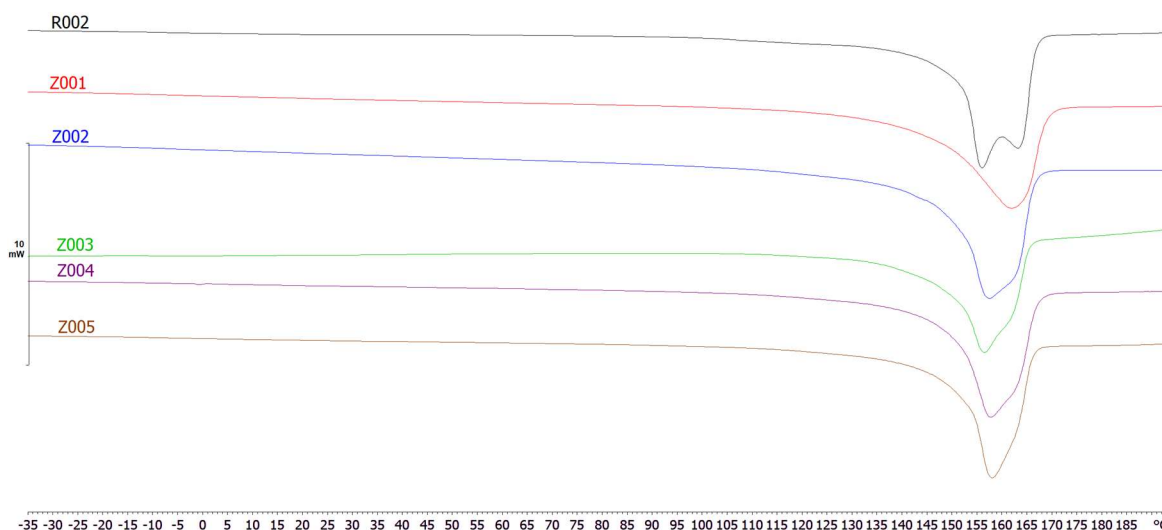
Iz slike 45 lahko razberemo, da je bila oblika krivulj kristalizacije pri vseh vzorcih primerljiva. Krivulje kristalizacije so imele podobno višino in širino zaznanega vrha. Pri taljenju lahko vidimo, da je imel vzorec BK002 samo en vrh. Vzorca BK001 in R002 sta imela dva vrhova. Samo en vrh pri taljenju bi lahko nakazoval na to, da se je zamreževalo vezalo na MA-skupine in je prišlo do zamreženja, ki ovira rekristalizacijo pri taljenju. Vzorec BK001 je imel najvišjo temperaturo ($155,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) pričetka taljenja (T_{onset}). Pri vzorcu BK001 smo opazili izboljšane termične lastnosti tudi pri TGA-analizi. Prav tako je imel večji delež gel faze vzorec BK001 (20,6 %) v primerjavi z vzorcem BK002 (0,5 %). Pri obeh vzorcih smo določili višjo temperaturo pričetka taljenja (T_{onset}). Pričetek kristalizacije (T_{onset2}) je bil med vzorci primerljiv ($116,4\text{--}117,2\text{ }^{\circ}\text{C}$). Testirani zamreževali nista imeli vpliva na entalpijo taljenja in kristalizacije.

Tabela 10: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev z zamreževalom brez katalizatorja

Vzorec	R002	BK001	BK002
Steklast prehod – T_g ($^{\circ}\text{C}$)	-10,0	-10,1	-10,2
$T_{m,1}$ – taljenje ($^{\circ}\text{C}$)	156,6	157,2	162,8
$T_{m,2}$ – taljenje ($^{\circ}\text{C}$)	162,9	162,2	/
T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$) – taljenje	141,7	155,6	149,4
ΔH_m – taljenje (J/g)	77,5	80,9	76,3
T_{c1} – kristalizacija ($^{\circ}\text{C}$)	113,9	113,2	112,3
T_{onset2} ($^{\circ}\text{C}$) – kristalizacija	117,2	116,4	117,1
ΔH_m – kristalizacija (J/g)	-76,2	-78,6	-75,2

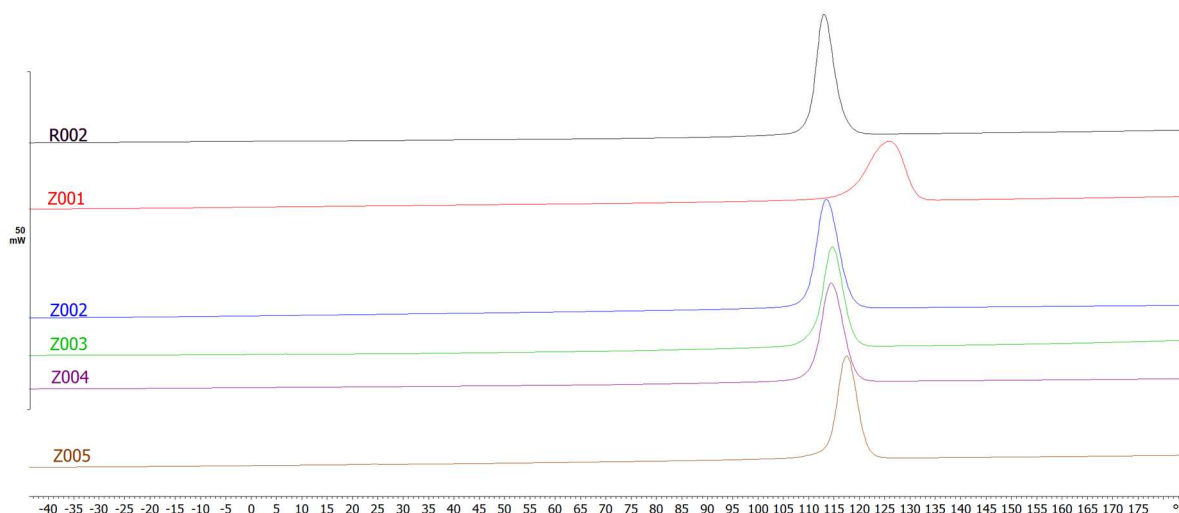
4.3.4 Primerjava vzorcev, pripravljenih z zamreževali, brez dodanega katalizatorja

Sliki 47 in 48 prikazujeta rezultate DSC-analize vzorcev z zamreževali. Iz slike 47 lahko razberemo, da je pri vseh testiranih zamreževalih prisoten en vrh taljenja. Združevanje vrhov bi lahko nakazovalo, da je prišlo do zamreženja, ki ovira rekristalizacijo pri taljenju.



Slika 47: Primerjava DSC-krivulj vzorcev z zamreževali brez dodanega katalizatorja

Na sliki 48 lahko vidimo, da je zamreževalo pri vzorcu Z001 povzročilo hitrejši pričetek kristalizacije. Čas kristalizacije je bil pri vzorcu Z001 daljši v primerjavi z ostalimi vzorci. Preostali vzorci so bili med seboj primerljivi.



Slika 48: Primerjava DSC-krivulj vzorcev z zamreževali brez dodanega katalizatorja

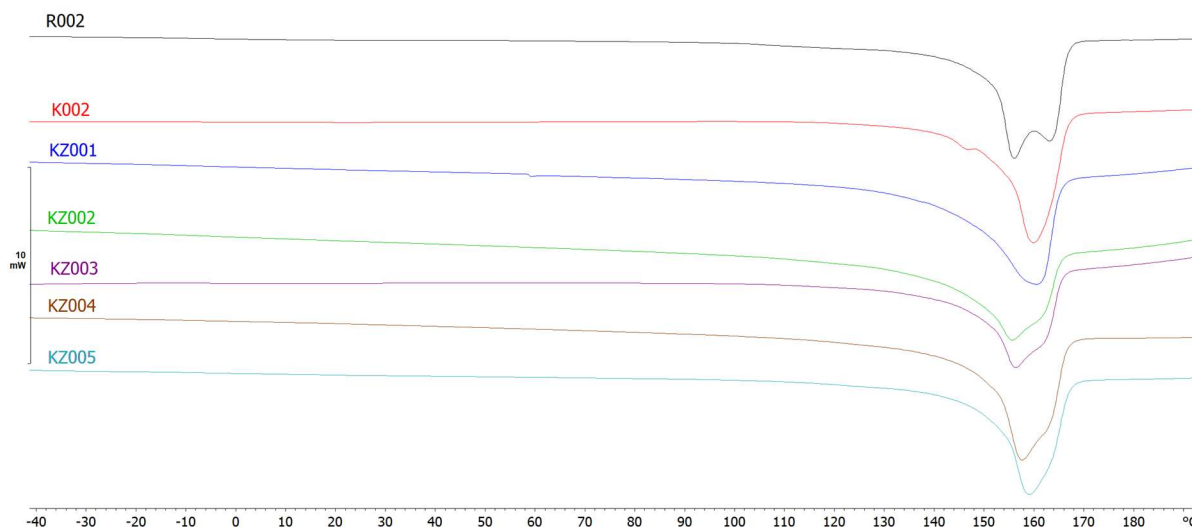
Iz tabele 11 lahko razberemo, da zamreževala niso imela vpliva na temperaturo steklastega prehoda. Vsa zamreževala so zvišala temperaturo pričetka taljenja (T_{onset}). Vrednosti entalpije taljenja in kristalizacije so se znižale vzorcem Z003, Z004 in Z005. Iz tega lahko sklepamo, da ta zamreževala zavirajo kristalizacijo. Možno je tudi, da je prišlo do premreženja, ki ovira kristalizacijo.

Tabela 11: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev z zamreževali brez dodanega katalizatorja

Vzorec	R002	Z001	Z002	Z003	Z004	Z005
Steklast prehod – T_g (°C)	-10,0	-9,9	-10,0	-10,2	-10,1	-9,7
$T_{m,1}$ – taljenje (°C)	156,6	161,5	157,1	156,3	157,5	157,6
$T_{m,2}$ – taljenje (°C)	162,9	/	/	/	/	/
T_{onset} (°C) – taljenje	141,7	144,5	150,1	148,9	149,7	151,9
ΔH_m – taljenje (J/g)	77,5	76,8	77,8	69,0	73,0	73,8
T_{c1} – kristalizacija (°C)	113,9	126,3	114,4	115,4	115,3	118,3
T_{onset2} (°C) – kristalizacija	117,2	131,3	118,4	119,0	119,2	121,7
ΔH_m – kristalizacija (J/g)	-76,2	-74,8	-73,4	-68,7	-71,4	-71,2

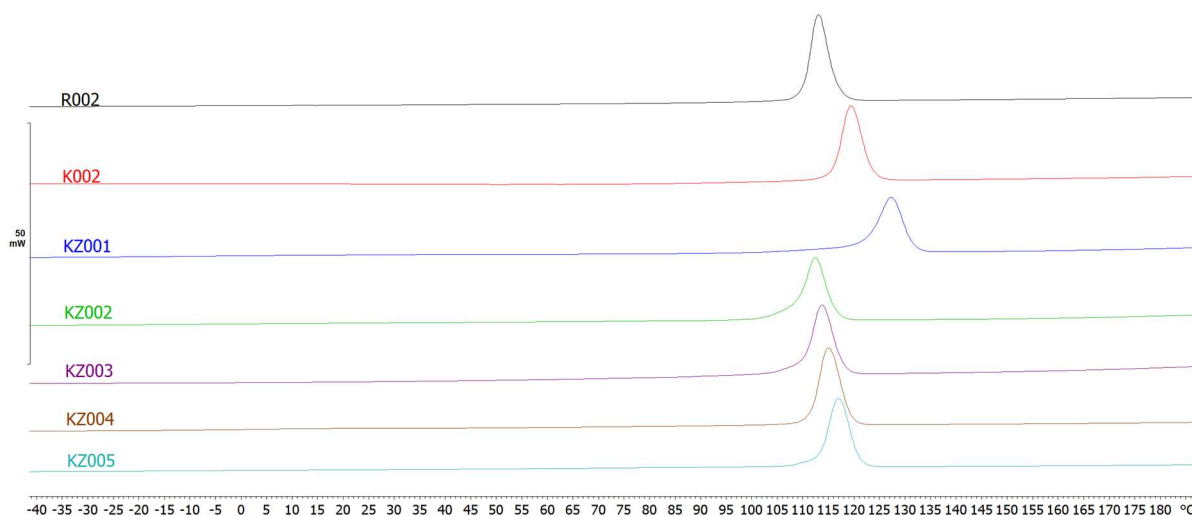
4.3.5 Primerjava vzorcev z ZNAC-katalizatorjem in zamreževali

Iz slike 49 lahko razberemo, da so pri taljenju imeli vsi vzorci samo en vrh. Rezultati nakazujejo potencialno premreženje, saj bi lahko oviralo rekristalizacijo.



Slika 49: Primerjava DSC-krivulj vzorcev z ZNAC-katalizatorjem in zamreževali

Iz slike 50 lahko razberemo, da je do kristalizacije najhitreje prišlo pri vzorcu KZ001, ki je vseboval zamreževalo DGEBA in katalizator ZNAC. Hitrejši pričetek kristalizacije smo določili tudi vzorcu, ki je vseboval samo zamreževalo brez katalizatorja. Tako lahko sklepamo, da zamreževalo DGEBA zviša temperaturo pričetka kristalizacije.



Slika 50: Primerjava DSC-krivulj vzorcev z ZNAC-katalizatorjem in zamreževali

Tabela 12 prikazuje rezultate vrednosti DSC-analize po opravljeni karakterizaciji. Razberemo lahko, da nobena kombinacija zamreževala in katalizatorja ni imela vpliva na temperaturo steklastega prehoda. Pri vseh vzorcih lahko opazimo povišano temperaturo pričetka taljenja (T_{onset}) v primerjavi z referenčnim vzorcem R002. Vsi vzorci z zamreževali so imeli znižano temperaturo pričetka taljenja (T_{onset}) v primerjavi z vzorcem, ki je vseboval le katalizator (K002). Vrednosti entalpije taljenja in kristalizacije so bile pri vseh vzorcih med vrednostma referenčnih vzorcev R002

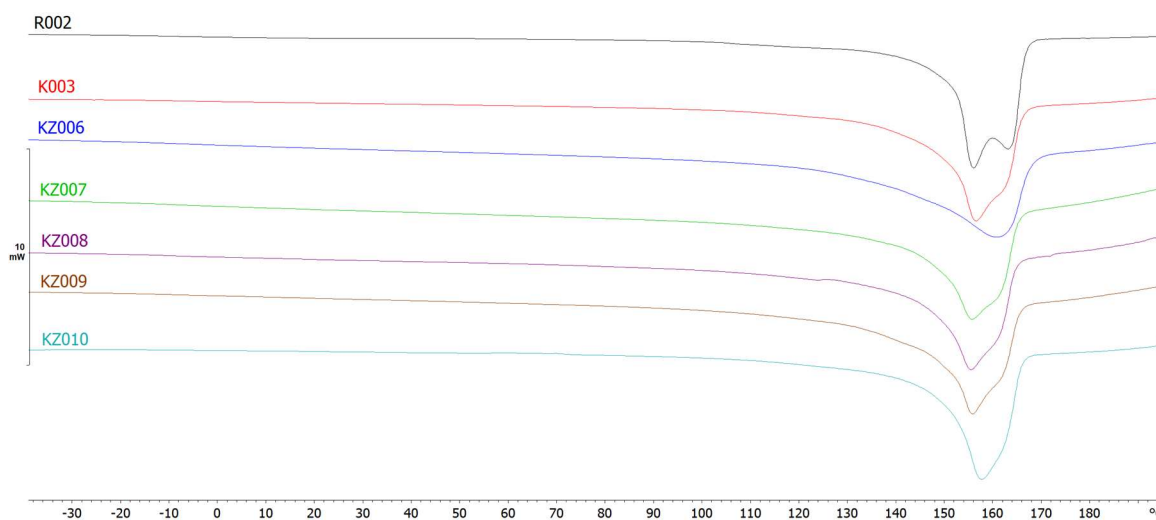
(-76,2 J/g) in K002 (-69,1 J/g). Iz tega lahko sklepamo, da je do znižanja vrednosti prišlo predvsem zaradi katalizatorja ZNAC.

Tabela 12: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev z ZNAC katalizatorjem in zamreževali

Vzorec	R002	K002	KZ001	KZ002	KZ003	KZ004	KZ005
Steklast prehod – T_g (°C)	-10,0	-9,6	-10,1	-9,9	-10,0	-9,8	-10,1
$T_{m,1}$ – taljenje (°C)	156,6	159,5	160,2	155,5	156,1	157,9	158,8
$T_{m,2}$ – taljenje (°C)	162,9	/	/	/	/	/	/
T_{onset} (°C) – taljenje	141,7	153,1	144,6	145,9	148,8	150,9	152,2
ΔH_m – taljenje (J/g)	77,5	71,2	76,2	70,7	76,3	71,84	74,5
T_{c1} – kristalizacija (°C)	113,9	120,3	128,0	113,2	114,4	115,9	117,8
T_{onset2} (°C) – kristalizacija	117,2	123,8	131,9	116,7	118,2	119,6	121,3
ΔH_m – kristalizacija (J/g)	-76,2	-69,1	-74,4	-70,6	-73,7	-71,34	-72,9

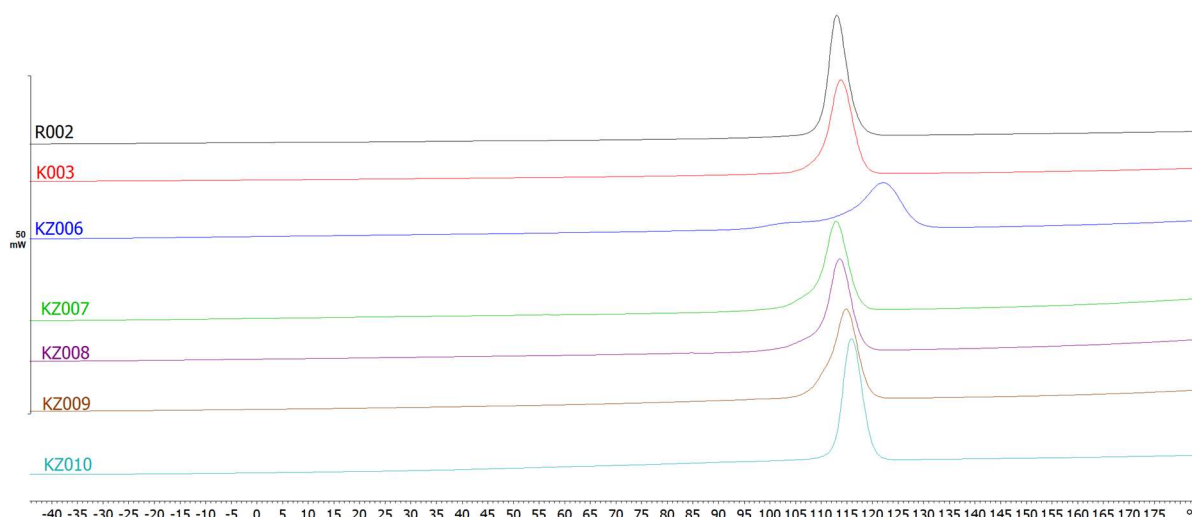
4.3.6 Primerjava vzorcev s TBD-katalizatorjem in zamreževali

Iz endotermnih krivulj na sliki 51 lahko razberemo, da so vsi vzorci s TBD-katalizatorjem in zamreževali imeli samo en vrh pri taljenju. Sklepamo lahko, da je prišlo do premreženja, ki ovira rekristalizacijo.



Slika 51: Primerjava DSC-krivulj vzorcev s TBD-katalizatorjem in zamreževali

Iz endotermnih krivulj na sliki 52 lahko razberemo, da se je kristalizacija pričela najhitreje pri vzorcu KZ006. Vzorec KZ006 je vseboval zamreževalo DGEBA. Hitrejši potek kristalizacije smo opazili tudi pri vzorcu KZ001 z enakim zamreževalom. Lahko sklepamo, da gre za vpliv višje zamreženosti z DGEBA glede na vsebnost gela.



Slika 52: Primerjava DSC-krivulj vzorcev s TBD-katalizatorjem in zamreževali

Iz tabele 13 lahko razberemo, da pri vzorcih s TBD-katalizatorjem in zamreževali ni bilo vpliva na vrednost steklastega prehoda. Do taljenja je najhitreje prišlo pri vzorcu KZ006 (137,7 °C). Vrednost pri tem vzorcu je bila nižja od referenčnih vzorcev R002 (141,7°C) in K003 (149,7 °C). Vzorec KZ010 (149,7 °C) je imel primerljiv pričetek taljenja z vzorcem K003 (149,7 °C), ki je vseboval samo katalizator. Pri preostalih vzorcih (KZ007, KZ008 in KZ009) so bile vrednosti pričetka taljenja nižje (od 146,6 °C do 147,9 °C) v primerjavi z vzorcem K003.

Nekoliko višje vrednosti entalpij smo določili pri vzorcih KZ009 (-79,8 J/g) in KZ010 (-81,0 J/g) v primerjavi z referenčnima vzorcema R002 (-76,2 J/g) in K003 (-66,3 J/g).

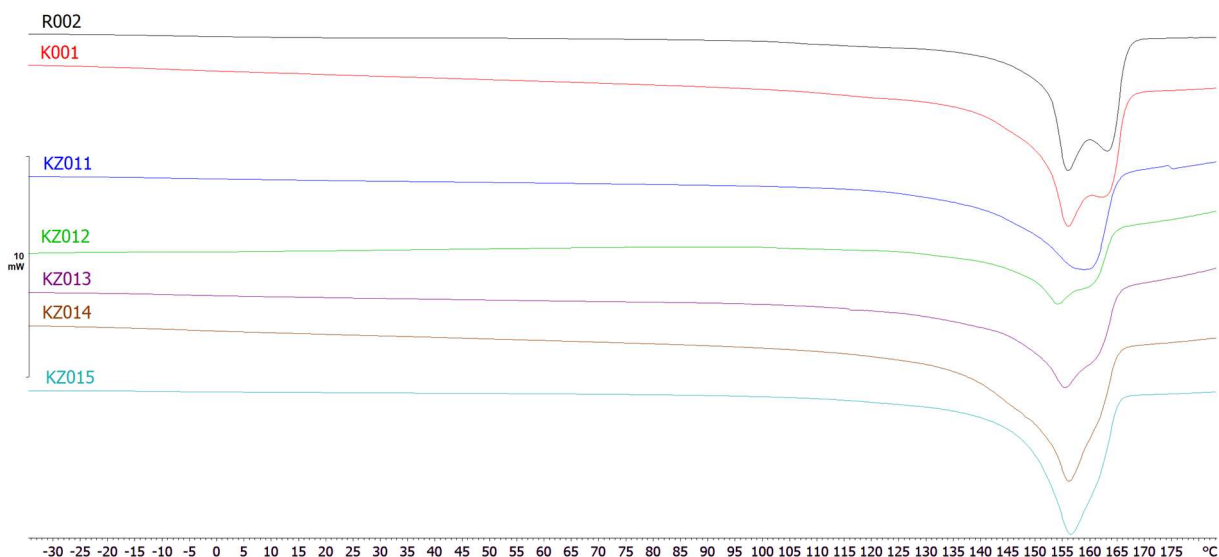
Tabela 13: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev s TBD-katalizatorjem in zamreževali

Vzorec	R002	K003	KZ006	KZ007	KZ008	KZ009	KZ010
Steklast prehod – T_g (°C)	-10,0	-10,0	-9,9	-10,0	-10,3	-10,0	-10,0
$T_{m,1}$ – taljenje (°C)	156,6	156,2	160,9	155,5	155,2	155,5	157,5
$T_{m,2}$ – taljenje (°C)	162,9	/	/	/	/	/	/
T_{onset} (°C) – taljenje	141,7	149,7	137,7	146,6	146,6	147,9	149,5
ΔH_m – taljenje (J/g)	77,5	68,3	67,9	70,6	74,0	80,7	84,4
T_{c1} – kristalizacija (°C)	113,9	114,6	122,6	113,6	114,3	115,6	117,0
T_{onset2} (°C) – kristalizacija	117,2	118,4	128,8	117,6	118,1	119,4	120,2
ΔH_m – kristalizacija (J/g)	-76,2	-66,3	-66,2	-70,3	-72,6	-79,8	-81,0

4.3.7 Primerjava vzorcev s TPP-katalizatorjem in zamreževali

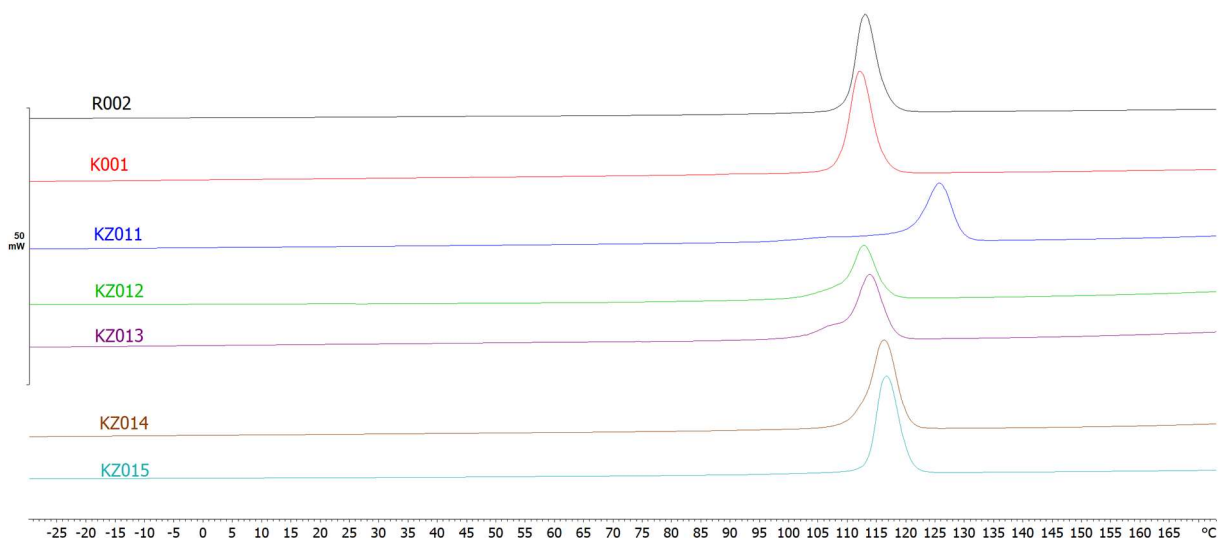
Slika 53 prikazuje taljenje vzorcev s TPP katalizatorjem in zamreževali. Iz slike lahko razberemo, da so vsa zamreževala imela vpliv na kinetiko rekristalizacije pri taljenju,

saj z uporabljenimi katalizatorji in zamreževali nismo zaznali dveh vrhov pri rekristalizaciji.



Slika 53: Primerjava DSC-krivulj vzorcev s TPP-katalizatorjem in zamreževali

Iz prikazanih krivulj na sliki 54 razberemo, da je do kristalizacije najhitreje prišlo pri vzorcu KZ011, ki je vseboval zamreževalo DGEBA in katalizator TPP.



Slika 54: Primerjava DSC-krivulj vzorcev s TPP-katalizatorjem in zamreževali

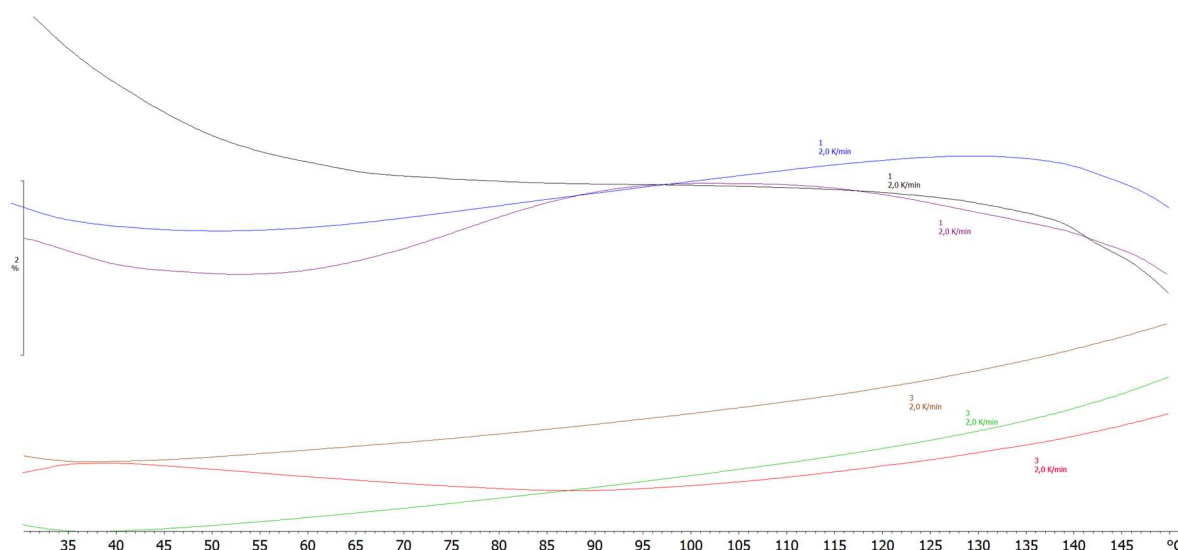
Zbrani rezultati v tabeli 14 nakazujejo, da zamreževala v kombinaciji s TPP katalizatorjem niso imela vpliva na temperaturo steklastega prehoda. Do taljenja je najhitreje prišlo pri vzorcu KZ011, ki je vseboval DGEBA zamreževalo. Pri vseh ostalih vzorcih lahko opazimo, da so se temperature pričetka taljenja (T_{onset}) povišale. Noben vzorec ni imel višje temperature pričetka taljenja v primerjavi z vzorcem s katalizatorjem. Vrednosti entalpij so bile med posameznimi vzorci primerljive (od -73,0 J/g do -76,6 J/g).

Tabela 14: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev s TPP-katalizatorjem in zamreževali

Vzorec	R002	K001	KZ011	KZ012	KZ013	KZ014	KZ015
Steklast prehod – T_g (°C)	–10,0	–9,9	–10,1	–10,0	–10,1	–10,1	–10,3
$T_{m,1}$ – taljenje (°C)	156,6	155,6	159,1	154,1	155,3	155,8	156,2
$T_{m,2}$ – taljenje (°C)	162,9	162,0	/	/	/	/	/
T_{onset} (°C) – taljenje	141,7	149,7	141,1	144,2	145,1	147,1	148,0
ΔH_m – taljenje (J/g)	77,5	78,9	74,7	76,5	74,7	76,7	79,2
T_{c1} – kristalizacija (°C)	113,9	113,2	126,4	113,3	114,5	117,1	117,6
T_{onset2} (°C) – kristalizacija	117,2	116,6	130,0	117,2	118,3	120,6	121,0
ΔH_m – kristalizacija (J/g)	–76,2	–76,1	–73,0	–75,0	–73,8	–74,9	–76,6

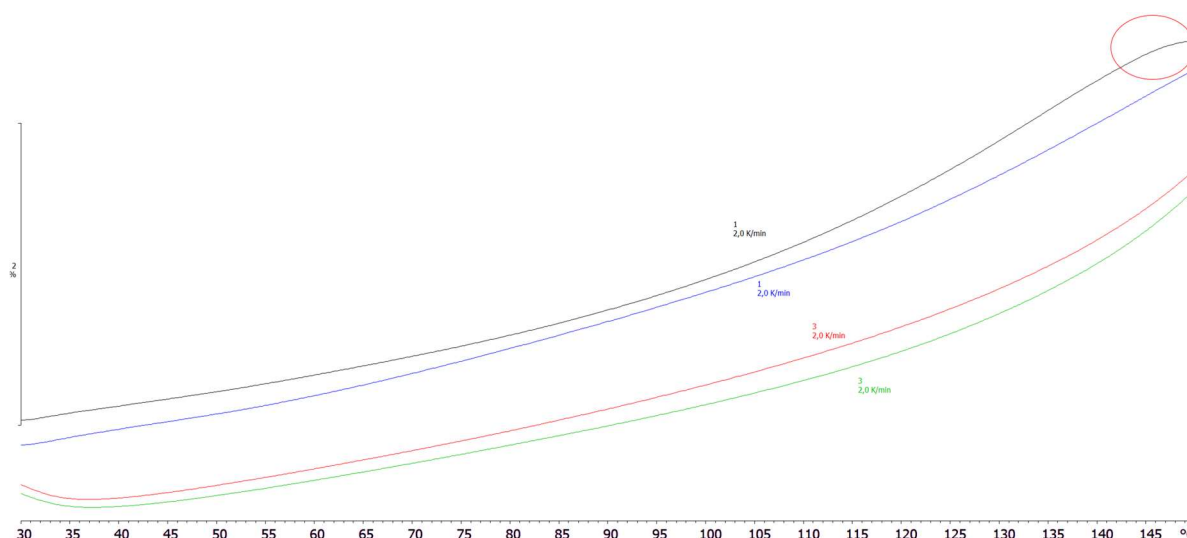
4.4 Rezultati TMA analize

TMA-analizo smo izvedli na tanjših in debelejših vzorcih iz stiskalnice. Prve meritve smo izvedli na tanjših vzorcih. Po opravljenih treh meritvah smo ugotovili, da je ponovljivost meritve preslaba. Prav tako nam ni uspelo zaznati temperature vitrimerizacije. Slika 55 prikazuje rezultat treh meritev.



Slika 55: Ponovljivost TMA-krivulj z vzorcem iz stiskalnice

Predpostavljali smo, da je do slabše ponovljivosti prišlo zaradi premajhne debeline vzorcev. Analizo smo zato ponovili na vzorcu, ki smo ga pripravili na stiskalnici z uporabo vakuumu in je imel večjo debelino. Slika 56 prikazuje rezultate analize dveh paralelk.



Slika 56: Ponovljivost TMA-krivulj z debelejším vzorcem

Iz rezultatov termomehanske analize na sliki 56 lahko razberemo, da smo z debelejším vzorcem izboljšali ponovljivost. Pri prvi paralelki smo pri prvem segrevanju opazili spremembo, ki bi lahko nakazovala temperaturo vitrimerizacije (na sliki označeno z rdečim krogom). Ker smo spremembo zaznali pri prvem segrevanju, bi jo lahko pripisali relaksaciji molekul. Pri analizi druge paralelke tega prehoda ni bilo več moč zaznati.

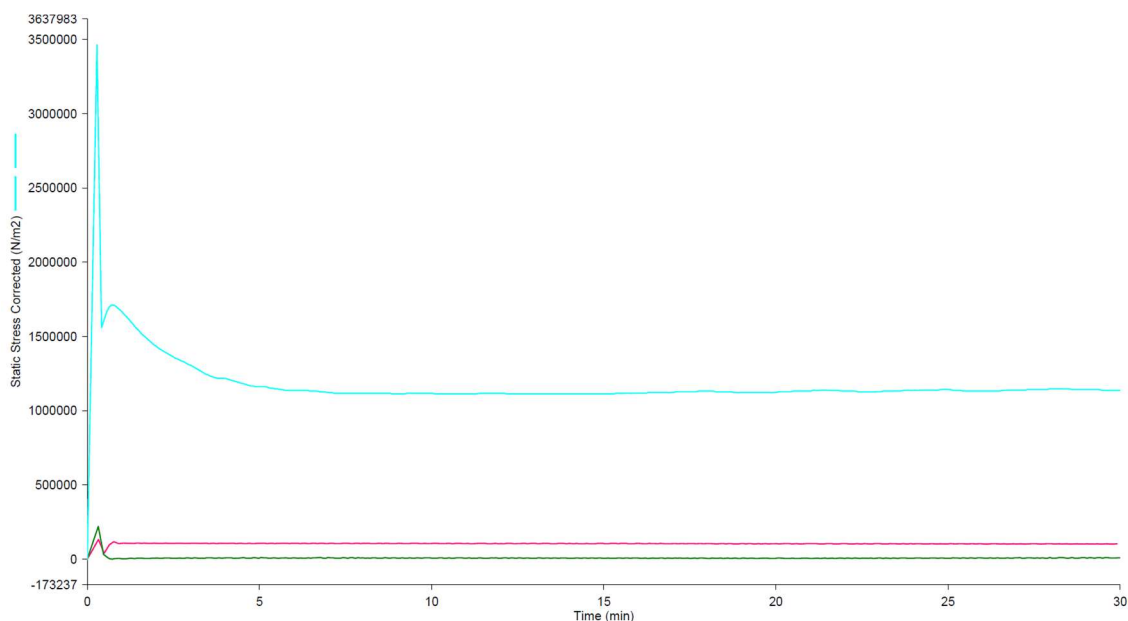
Zaradi slabe ponovljivosti in slabega zaznavanja temperature vitrimerizacije smo se odločili, da karakterizacije na preostalih vzorcih ne opravimo.

4.5 Rezultati DMA analize

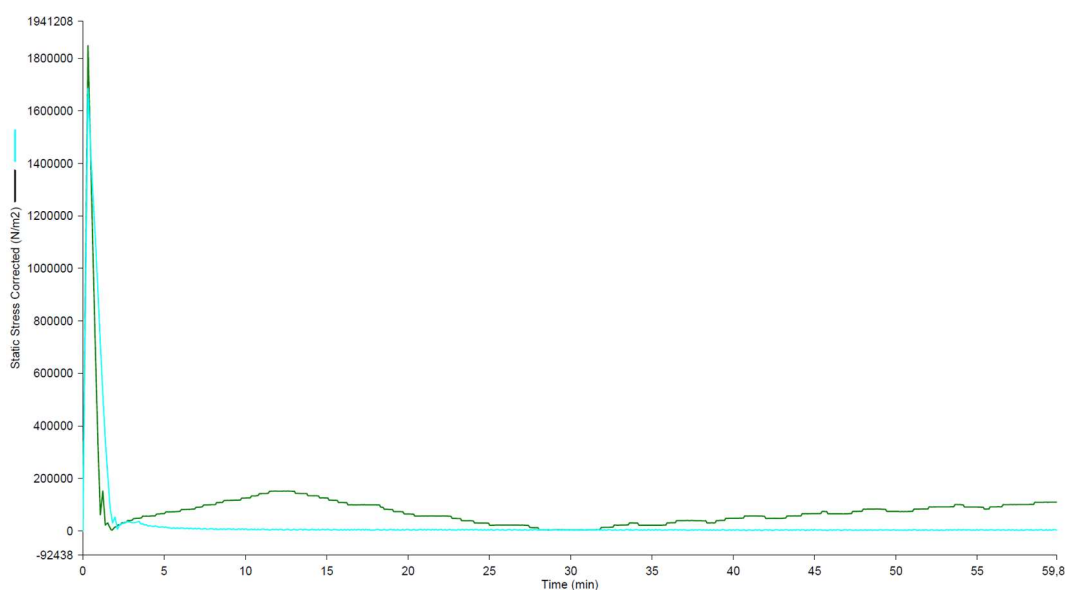
Pri dinamični mehanski analizi smo pri izotermni metodi pri 100 °C primerjali amplitude 0,012 mm; 0,015 mm in 0,02 mm. Ugotovili smo, da dobimo najboljšo krivuljo pri 0,02 mm. Krivulje prikazuje slika 57.

Pri nadaljevanju izvajanja analiz smo ugotovili, da rezultati analiz niso ponovljivi, kar prikazuje slika 58. Na slabšo ponovljivost je po vsej verjetnosti vplival način priprave vzorcev, saj vzorci niso imeli popolnoma enakih dimenzij. Slabost priprave vzorcev v stiskalnici je v tem, da nastala »palačinka« ni imela popolnoma enake debeline. Iz slike 33 je razvidno, da imajo robovi vzorca nekoliko bolj rumeno barvo. To bi lahko bila poledica neenakomerne porazdelitve toplote med stiskanjem. Obstaja možnost, da vzorci niso bili popolnoma homogeni.

Zaradi prevelikega nihanja med krivuljami smo se odločili, da karakterizacije na ta način ne nadaljujemo.

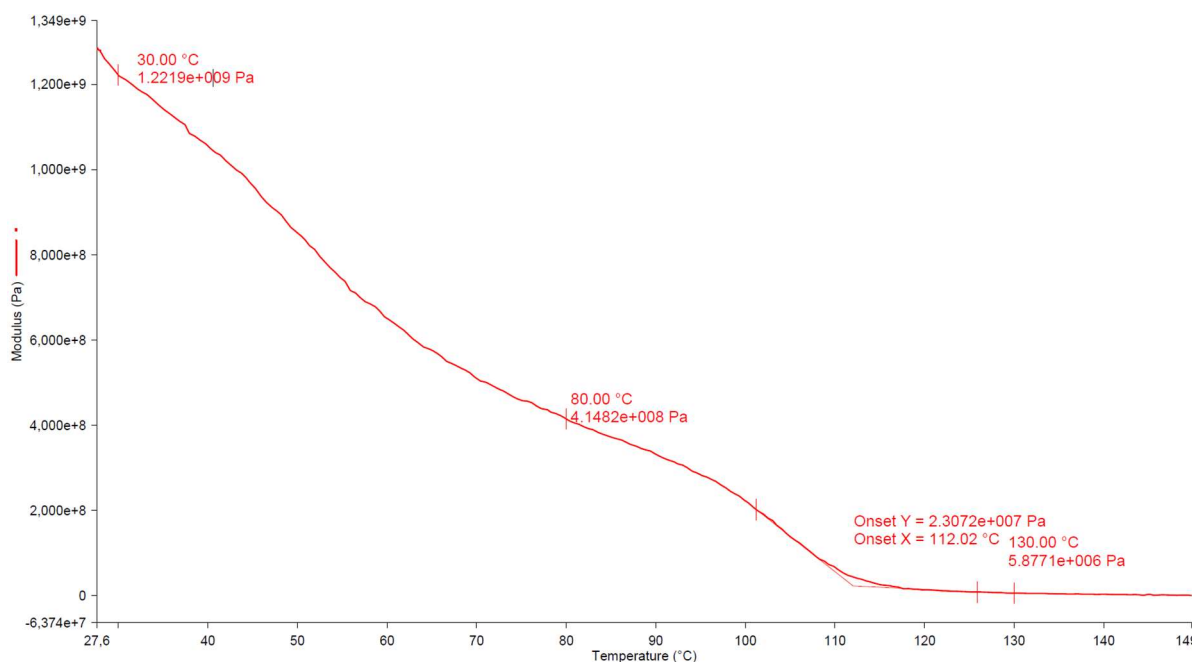


Slika 57: Primerjava krivulj, pridobljenih z uporabo različnih amplitud za referenčni vzorec R002 (zelena 0,02 mm; rdeča 0,015 mm in modra 0,012 mm)



Slika 58: Primerjava dveh krivulj vzorca KZ007 pri amplitudi 0,02 mm

Karakterizacijo vzorcev smo nadaljevali z dinamično metodo, pri kateri smo opravili karakterizacijo dinamičnega modula elastičnosti. Modul elastičnosti smo spremljali pri temperaturah 30 °C , 80 °C in 130 °C. Spremljali smo tudi pričetek prehoda (T_{onset}) na krivulji. Primer ovrednotenja DMA-krivulje prikazuje slika 59.



Slika 59: Primer karakterizacije krivulje dinamičnega modula elastičnosti

4.5.1 Vpliv predelave na vzorce

Iz tabele 15 lahko razberemo, da priprava vzorcev v gnetilniku ni imela bistvenega vpliva na vrednosti določenih modulov elastičnosti pri posameznih temperaturah.

Tabela 15: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev pred (R001) in po predelavi (R002)

Vzorec	30 °C (MPa)	80 °C (MPa)	130 °C (MPa)	T_{onset} (°C)	Onset (MPa)
R001 (PP-g-MA (granulat))	1221,9	414,8	5,9	112,0	23,1
R002 (PP-g-MA (po gnetenju))	1478,1	463,1	6,0	106,6	23,2

4.5.2 Vpliv katalizatorja na vzorce

V tabeli 16 so prikazani rezultati meritev vzorcev z različnimi katalizatorji. Višje vrednosti dinamičnega modula elastičnosti smo izmerili pri vzorcu K003 (1898,3 MPa pri 30 °C), ki je vseboval katalizator TBD. Višje vrednosti nakazujejo bolj tog material. Pri vzorcih K001 (1165,1 MPa pri 30 °C) in K002 (1151,3 MPa pri 30 °C) smo izmerili nižje vrednosti dinamičnega modula, kar pomeni, da sta bila manj toga. Prav tako so bile znižane vrednosti temperature pri začetku prehoda (T_{onset}).

Tabela 16: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev, pripravljenih s katalizatorji

Vzorec	30 °C (MPa)	80 °C (MPa)	130 °C (MPa)	T_{onset} (°C)	Onset (MPa)
R002 (PP-g-MA (po gnetenju))	1478,1	463,1	6,0	106,6	23,2
K001 (PP-g-MA+TPP)	1165,1	57,2	3,2	76,8	22,7
K002 (PP-g-MA+ZNAC)	1151,3	433,4	7,2	100,9	48,4
K003 (PP-g-MA+TBD)	1898,3	631,0	5,6	108,4	38,4

4.5.3 Primerjava vzorcev, pripravljenih z različnimi zamreževali

V tabeli 17 so prikazani rezultati meritev med vzorci s testiranimi zamreževali. Vsi vzorci so imeli znižane vrednosti dinamičnega modula v primerjavi z referenčnim vzorcem R002 (1478,1 MPa pri 30 °C). Vzorci Z001 (1324,0 MPa pri 30 °C), Z002 (1430,4 MPa pri 30 °C) in Z003 (1398,5 MPa pri 30 °C) so imeli med seboj primerljive vrednosti. Pri vzorcu Z004 smo opazili, da je nastala »palačinka« v primerjavi s preostalimi vzorcem zelo krhka, kar se ujema z določeno nizko vrednostjo modula (516,1 MPa pri 30 °C). Drugo najnižjo vrednost modula smo določili pri vzorcu Z005 (1187,4 MPa pri 30 °C), ki smo ga pripravili z najbolj razvejanim zamreževalom DI PETMP.

Tabela 17: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev, pripravljenih z zamreževali

Vzorec	30 °C (MPa)	80 °C (MPa)	130 °C (MPa)	T_{onset} (°C)	Onset (MPa)
R002 (PP-g-MA (po gnetenju))	1478,1	463,1	6,0	106,6	23,2
Z001 (PP-g-MA+DGEBA)	1324,0	432,9	4,7	112,0	1,4
Z002 (PP-g-MA+DDO)	1430,4	182,6	7,3	82,8	59,0
Z003 (PP-g-MA+BDO)	1398,5	457,4	8,0	118,5	19,9
Z004 (PP-g-MA+PETMP)	516,1	58,7	2,2	75,3	21,6
Z005 (PP-g-MA+DI PETMP)	1187,4	130,5	6,9	77,9	56,3

4.5.4 Primerjava sistemov brez katalizatorjev – različnih položajev funkcionalnih skupin

Tabela 18 prikazuje rezultate analize vzorcev sistema brez katalizatorjev. Vzorec BK001 z 2,2 DTA-zamreževalom je imel nekoliko višjo vrednost (1485,8 MPa) modula pri 30 °C v primerjavi z vzorcem BK002 (1391,0 MPa). Do razlike bi lahko prišlo zaradi položajev izomerije.

Razlike med vzorcema BK001 in BK002 so bile vidne tudi pri analizi vsebnosti gela. Višjo vsebnost gela smo določili pri vzorcu BK001 (20,6 %) in nižjo pri vzorcu BK002 (0,5 %). Sklepali bi lahko, da je prišlo do večjega zamreženja pri vzorcu BK001, vendar so izmerjene vrednosti v tabeli 18 zelo podobne referenčnemu vzorcu R002.

Tabela 18: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev, pripravljenih s sistemi brez katalizatorja

Vzorec	30 °C (MPa)	80 °C (MPa)	130 °C (MPa)	T_{onset} (°C)	Onset (MPa)
R002 (PP-g-MA (po gnetenju))	1478,1	463,1	6,0	106,6	23,2
BK001 (PP-g-MA+2,2 DTA)	1485,8	544,2	7,9	106,3	26,5
BK002 (PP-g-MA+4,4 DTA)	1391,0	538,0	50,0	133,1	13,4

4.5.5 Primerjava vzorcev z ZNAC-katalizatorjem in zamreževali

Iz tabele 19 lahko razberemo, da so vrednosti dinamičnega modula elastičnosti pri vzorcu KZ001 (1572,2 MPa pri 30 °C) višje v primerjavi z vzorcem R002 (1478,1 MPa pri 30 °C), ki ni vseboval katalizatorjev in zamreževal. Vsi vzorci razen vzorca KZ005 (1032,4 MPa pri 30 °C) so imeli višje vrednosti dinamičnega modula v primerjavi z vzorcem K002 (1151,3 MPa pri 30 °C), ki je vseboval samo katalizator. Najnižje vrednosti določenih modulov je imel vzorec KZ005, ki je vseboval zamreževalo DIPETMP.

Tabela 19: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev, pripravljenih z ZNAC-katalizatorjem in zamreževali

Vzorec	30 °C (MPa)	80 °C (MPa)	130 °C (MPa)	T_{onset} (°C)	Onset (MPa)
R002 (PP-g-MA (po gnetenju))	1478,1	463,1	6,0	106,6	23,2
K002 (PP-g-MA+ZNAC)	1151,3	433,4	7,2	100,9	48,4
KZ001 (PP-g-MA+ZNAC DGEBA)	1572,2	604,0	70,8	131,5	9,2
KZ002 (PP-g-MA+ZNAC DDO)	1565,0	375,7	3,9	94,0	32,8
KZ003 (PP-g-MA+ZNAC BDO)	1411,8	100,1	3,1	81,5	28,7
KZ004 (PP-g-MA+ZNAC+PETMP)	1485,9	554,7	8,9	108,5	17,2
KZ005 (PP-g-MA+ZNAC+DIPETMP)	1032,4	312,9	3,9	96,7	21,5

4.5.6 Primerjava vzorcev s TBD-katalizatorjem in zamreževali

V tabeli 20 so prikazani rezultati testiranja TBD katalizatorja z različnimi zamreževali. Iz zbranih rezultatov vidimo, da so nižje dinamične module elastičnosti imeli vsi vzorci v primerjavi z vzorcem, ki je vseboval samo katalizator. Vzorec KZ010 je imel znižane vrednosti dinamičnega modula (1186,7 MPa pri 30 °C) v primerjavi z referenčnim vzorcem R002 (1478,1 MPa pri 30 °C). Vzorec KZ010 je vseboval zamreževalo DIPETMP. Najvišje vrednosti dinamičnega modula je imel vzorec KZ006 (1572,4 MPa pri 30 °C) z zamreževalom DGEBA.

Tabela 20: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev, pripravljenih s TBD katalizatorjem in zamreževali

Vzorec	30 °C (MPa)	80 °C (MPa)	130 °C (MPa)	T_{onset} (°C)	Onset (MPa)
R002 (PP-g-MA (po gnetenju))	1478,1	463,1	6,0	106,6	23,2
K003 (PP-g-MA+TBD)	1898,3	631,0	5,6	108,4	38,4
KZ006 (PP-g-MA+ TBD+DGEBA)	1572,4	553,5	123,1	136,7	8,7
KZ007 (PP-g-MA+TBD+DDO)	1621,9	488,9	3,8	107,3	8,2
KZ008 (PP-g-MA+TBD+BDO)	1448,9	529,2	16,6	126,3	15,5
KZ009 (PP-g-MA+TBD+PETMP)	1407,4	538,5	8,3	119,0	11,8
KZ010 (PP-g-MA+TBD+DIPETMP)	1186,7	36,5	2,6	73,1	26,8

4.5.7 Primerjava vzorcev s TPP-katalizatorjem in zamreževali

Tabela 21 prikazuje primerjavo vzorcev, pripravljenih s TPP-katalizatorjem in različnimi zamreževali. Iz tabele lahko razberemo, da so imeli vsi vzorci nižje dinamične module elastičnosti v primerjavi z referenčnim vzorcem R002 (1478,1 MPa pri 30 °C). Vrednosti dinamičnega modula elastičnosti so bile prav tako višje pri vseh vzorcih v primerjavi z vzorcem, ki je vseboval samo katalizator. Najvišje vrednosti dinamičnega modula elastičnosti je imel vzorec KZ011 (1312,6 MPa pri 30 °C), ki je vseboval zamreževalo DGEBA.

Tabela 21: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev, pripravljenih s TPP-katalizatorjem in zamreževali

Vzorec	30 °C (MPa)	80 °C (MPa)	130 °C (MPa)	T_{onset} (°C)	Onset (MPa)
R002 (PP-g-MA (po gnetenju))	1478,1	463,1	6,0	106,6	23,2
K001 (PP-g-MA+TPP)	1165,1	57,2	3,2	76,8	22,7
KZ011 (PP-g-MA+TPP+DGEBA)	1312,6	482,3	14,5	125,7	9,8
KZ012 (PP-g-MA+TPP+DDO)	1185,6	455,1	30,4	128,0	19,5
KZ013 (PP-g-MA+TPP+BDO)	923,2	180,3	8,4	105,2	16,1
KZ014 (PP-g-MA+TPP+PETMP)	1212,5	117,3	3,3	83,0	14,7
KZ015 (PP-g-MA+TPP+DIPETMP)	1152,2	354,6	5,4	115,2	8,5

Iz navedenih rezultatov lahko vidimo, da so pri vseh treh analiziranih katalizatorjih imeli vzorci z zamreževalom DIPETMP nižje vrednosti dinamičnega modula elastičnosti v primerjavi z vzorci, ki so vsebovali zamreževalo PETMP. Tega trenda nismo opazili pri referenčnih vzorcih z zamreževali brez katalizatorjev. To nakazuje, da je z zamreževalom PETMP potrebno uporabiti tudi katalizator. Največja razlika med obema zamreževaloma (DIPETMP in PETMP) je njuna razvejanost. Iz tega lahko sklepamo, da bomo z uporabo bolj razvejanega zamreževala pridobili material z nižjim dinamičnim modulom elastičnosti, najverjetneje zaradi sterične oviranosti molekule, ki zato težje premreži polimerne verige. To pomeni, da z uporabo manj razvejanega zamreževala lahko dosežemo višje vrednosti modulov. Višje vrednosti modulov pomenijo višjo togost vzorcev. Do zvišanja togosti bi lahko prišlo zaradi višje stopnje zamreženja. Prav tako lahko opazimo, da so imeli vzorci z zamreževalom DDO višje

vrednosti modulov v primerjavi z vzorci z zamreževalom BDO. Razlika med tema dvema zamreževaloma je bila v dolžini verige. Z daljšo verigo smo pridobili rezultate z višjim dinamičnim modulom elastičnosti. Pri vseh treh testiranih katalizatorjih z različnimi zamreževali so imeli najvišje dinamične module elastičnosti vzorci z zamreževalom DGEBA, ki je najbolj reaktivno od uporabljenih.

5 SKLEP

Iz analize topnosti gela smo ugotovili, da sta se referenčna vzorca (polimerna matrica pred in po obdelavi) v ksilenu raztopila v celoti. V ksilenu netopne polimerne verige smo pridobili že zgolj z uporabo posameznega katalizatorja brez zamreževala. Glede na to lahko sklepamo, da pride do določene stopnje zamreženja že ob dodatku katalizatorja. Ko smo testirali različna zamreževala, smo najvišjo vsebnost gela določili pri vzorcu z zamreževalom DIPETMP (30,8 %). Pri vzorcih s katalizatorji je imel najvišjo vrednost gel faze vzorec s katalizatorjem ZNAC (38,2 %). Največji delež gel faze (50,5 %) smo določili pri vzorcu, pri katerem smo uporabili ZNAC-katalizator in DGEBA-zamreževalo (KZ001). Pri primerjavi sistemov brez katalizatorja smo ugotovili, da je imel višji delež gel faze (20,6 % v primerjavi 0,5 %) vzorec, ki je imel aminske skupine na položajih 2,2 (BK001). Ta ugotovitev nakazuje vpliv sterične oviranosti na potek reakcije.

Pri TGA-analizi smo ugotovili, da predelava ni imela vpliva na potek degradacije vzorcev. Pri primerjavi različnih katalizatorjev so se vrednosti pričetka degradacije najbolj povišale vzorcema s katalizatorjema TBD (436,2 °C) in ZNAC (435,6 °C). Vzorec s katalizatorjem TPP (433,7 °C) je imel primerljive vrednosti s polimerno matrico (433,4 °C). Pri testiranju različnih zamreževal smo ugotovili, da so imeli vsi vzorci zvišane vrednosti v primerjavi z referenčnima vzorcema. Vzorcema z zamreževalom DGEBA so se vrednosti najbolj povišale. Najmanjše zvišanje vrednosti smo opazili pri vzorcu z zamreževalom DIPETMP. Pri primerjavi obeh sistemov zamreževal brez katalizatorja smo ugotovili, da so se vrednosti povečale (436,4 °C) vzorcema z zamreževalom 2,2 DTA. Vrednosti pri vzorcu 4,4 DTA so se znižale (402,2 °C). Podoben trend smo opazili pri določitvi vsebnosti gela. Skoraj vsi vzorci z zamreževalom in katalizatorjem so imeli višje vrednosti v primerjavi z referenčnima vzorcema. Najvišji vrednosti smo izmerili pri vzorcih KZ001 (439,9 °C), KZ010 (438,6 °C) in KZ011 (440,7 °C). Pri vzorcih z izjemo sistemov brez katalizatorjev nismo ugotovili povezave med vsebnostjo gela in termičnimi lastnostmi.

Pri rezultatih DSC-analize nismo zaznali vpliva predelave na termične lastnosti. Vsi vzorci so imeli primerljive temperature steklastega prehoda (−10 °C). Pri drugem segrevanju smo pri obeh referenčnih vzorcih opazili dva vrhova. Ker se pri čistem PP merjenem na DSC pod istimi pogoji pri drugem segrevanju ne pojavita dva vrhova, očitno graftiranje MA-skupin promovira rekristalizacijo PP pri taljenju. Vrhova se po vsej verjetnosti združita, ko pride do zamreženja. To bi se lahko zgodilo zaradi premreženja, ki ovira rekristalizacijo. Iz rezultatov DSC-analize lahko sklepamo, da so vsa zamreževala povišala temperaturo pričetka taljenja. To bi lahko bila posledica bolj povezanih polimernih verig ali višje molske mase na račun zamreženja. Pri vseh treh testiranih katalizatorjih smo najhitrejši pričetek kristalizacije in taljenja opazili pri vzorcih z zamreževalom DGEBA. Temperature pričetka taljenja (T_{onset}) vzorcev s katalizatorjem in zamreževalom so bile v vseh primerih nižje v primerjavi z vzorcem, ki je vseboval samo katalizator.

Pri TMA-analizi nam ni uspelo zaznati temperature vitrimerizacije. Ponovljivost metode smo izboljšali z debelejšimi vzorci, vendar na krivuljah želenega prehoda vitrimerizacije ni bilo mogoče ponovljivo dokazati. Obstaja možnost, da metoda ali način meritve za te vzorce ni bil ustrezen. Možno je, da vzorci niso bili dovolj zamreženi in zaradi tega nismo mogli zaznati učinka. Rezultati so lahko bili zabrisani tudi zaradi termoplastične polimerne matrice, saj smo v obravnavanem članku v teoretičnem delu imeli duroplastično matrico. Za boljše razumevanje težav bi morali pridobiti vzorec s potrjeno temperaturo vitrimerizacije. Metodo bi nato lahko na tem vzorcu preizkusili in ugotovili, ali so potrebne prilagoditve. Iz pridobljenih rezultatov ni moč trditi, ali je bila težava v metodi ali v vzorcih.

Pri DMA-analizi smo pri izotermni metodi imeli težave s ponovljivostjo. Do težav je lahko prihajalo zaradi neenakomerne debeline vzorcev. Pri izotermni metodi bi morda ponovljivost bila boljša z vzorci, ki bi imeli večjo debelino. Pri dinamični metodi smo ugotovili, da predelava vzorca ni imela vpliva na določene vrednosti modulov. Iz rezultatov lahko vidimo, da bomo z uporabo bolj razvejenega zamreževala pridobili vzorce z nižjimi vrednostmi dinamičnega modula elastičnosti. Do tega po vsej verjetnosti pride zaradi težjega dostopa molekule do MA skupin ali pa nekompatibilnosti zamreževala s PP matrico. Iz rezultatov lahko sklepamo, da bomo z uporabo zamreževal z daljšo verigo pridobili vzorce z večjim dinamičnim modulom elastičnosti. Pri testiranju različnih katalizatorjev smo najvišje module elastičnosti določili vzorcem z zamreževalom DGEBA, ki je bilo izmed vseh najbolj reaktivno.

Hipoteze, da bodo prilagodljive kovalentne mreže vplivale na temperaturo steklastega prehoda, z opravljenimi meritvami ni možno potrditi. Izboljšane termične lastnosti smo opazili pri večini testiranih vzorcev. Povezavo med določeno vsebnostjo gela in termičnimi lastnostmi smo opazili samo pri vzorcih z zamreževaloma brez katalizatorja (BK001 in BK002). Dimenzijskih sprememb pri TMA-analizi zaradi neustreznosti vzorcev ali metode nismo mogli opaziti.

To magistrsko delo je dobra podlaga za nadaljnje raziskovanje prilagodljivih kovalentnih vezi. Pri nadaljnjem raziskovanju bi bilo treba proučiti dodatne možnosti priprave vzorcev, saj smo zaznali težave pri meritvah TMA in DMA. Boljše rezultate bi po vsej verjetnosti dosegli, če bi vzorce pripravili s postopkom ekstrudiranja in brizganja. Zanimiva bi bila tudi nadaljnja karakterizacija mehanskih lastnosti, kot so na primer natezni test, udarna žilavost itd.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] N. Zheng, Y. Xu, Q. Zhao, T. Xie, Dynamic Covalent Polymer Networks: A Molecular Platform for Designing Functions beyond Chemical Recycling and Self-Healing, *Chem. Rev.* 121 (2021) 1716–1745. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00938>.
- [2] I. Pleša, P. V. Nožinger, S. Schlögl, C. Sumereder, M. Muhr, Properties of polymer composites used in high-voltage applications, *Polymers (Basel)*. 8 (2016). <https://doi.org/10.3390/polym8050173>.
- [3] J.M. Winne, L. Leibler, F.E. Du Prez, Dynamic covalent chemistry in polymer networks: A mechanistic perspective, *Polym. Chem.* 10 (2019) 6091–6108. <https://doi.org/10.1039/c9py01260e>.
- [4] T. Liu, C. Hao, L. Wang, Y. Li, W. Liu, J. Xin, J. Zhang, Eugenol-Derived Biobased Epoxy: Shape Memory, Repairing, and Recyclability, *Macromolecules*. 50 (2017) 8588–8597. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01889>.
- [5] W. Denissen, J.M. Winne, F.E. Du Prez, Vitrimers: Permanent organic networks with glass-like fluidity, *Chem. Sci.* 7 (2016) 30–38. <https://doi.org/10.1039/c5sc02223a>.
- [6] J.P. Byrne, Rubber elasticity a simple method for measurement of thermodynamic properties, *J. Chem. Educ.* 71 (1994) 531–533. <https://doi.org/10.1021/ed071p531>.
- [7] C.J. Kloxin, C.N. Bowman, Covalent adaptable networks: Smart, reconfigurable and responsive network systems, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7161–7173. <https://doi.org/10.1039/c3cs60046g>.
- [8] M.D. Stern, A. V Tobolsky, Stress - Time - Temperature Relations in Polysulfide Rubbers, 100 (2004) 93–100.
- [9] R.C. Osthoff, A.M. Bueche, W.T. Grubb, Chemical Stress-Relaxation of Polydimethylsiloxane Elastomers, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 4659–4663. <https://doi.org/10.1021/ja01647a052>.
- [10] X. Chen, M.A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S.R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, A thermally re-mendable cross-linked polymeric material, *Science (80-.)*. 295 (2002) 1698–1702. <https://doi.org/10.1126/science.1065879>.
- [11] T.F. Scott, A.D. Schneider, W.D. Cook, C.N. Bowman, Chemistry: Photoinduced plasticity in cross-linked polymers, *Science (80-.)*. 308 (2005) 1615–1617. <https://doi.org/10.1126/science.1110505>.
- [12] 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>.
- [13] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, Silica-like malleable

- materials from permanent organic networks, *Science* (80-.). 334 (2011) 965–968. <https://doi.org/10.1126/science.1212648>.
- [14] W. Zou, J. Dong, Y. Luo, Q. Zhao, T. Xie, Dynamic Covalent Polymer Networks: from Old Chemistry to Modern Day Innovations, *Adv. Mater.* 29 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201606100>.
- [15] K.C. Nicolaou, S.A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, The Diels-Alder reaction in total synthesis, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 41 (2002) 1668–1698. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020517\)41:10<1668::AID-ANIE1668>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020517)41:10<1668::AID-ANIE1668>3.0.CO;2-Z).
- [16] M.A. Tasdelen, Diels-Alder “click” reactions: Recent applications in polymer and material science, *Polym. Chem.* 2 (2011) 2133–2145. <https://doi.org/10.1039/c1py00041a>.
- [17] Craven James M., Cardiff, Wilmington, Cross-linked thermally reversible polymers produced from condensation polymers with pendant furan groups cross-linked with maleimides, U.S. Pat. WO 3435003, March 25, 1969. 28 (1969) 131–134.
- [18] M. Hayashi, Implantation of recyclability and healability into cross-linked commercial polymers by applying the vitrimer concept, *Polymers (Basel)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/POLYM12061322>.
- [19] W. Alabiso, S. Schlögl, The impact of vitrimers on the industry of the future: Chemistry, properties and sustainable forward-looking applications, *Polymers (Basel)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/POLYM12081660>.
- [20] M.M. Obadia, A. Jourdain, P. Cassagnau, D. Montarnal, E. Drockenmuller, Tuning the Viscosity Profile of Ionic Vitrimers Incorporating 1,2,3-Triazolium Cross-Links, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703258>.
- [21] M.M. Obadia, B.P. Mudraboyina, A. Serghei, D. Montarnal, E. Drockenmuller, Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C-N Bonds, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 6078–6083. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02653>.
- [22] B. Hendriks, J. Waelkens, J.M. Winne, F.E. Du Prez, Poly(thioether) Vitrimers via Transalkylation of Trialkylsulfonium Salts, *ACS Macro Lett.* 6 (2017) 930–934. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00494>.
- [23] T.D. Khong, S.L. Malhotra, L.P. Blanchard, A study of the glass transition temperature of asphalts and their viscosity, *Rheol. Acta.* 17 (1978) 654–662. <https://doi.org/10.1007/BF01522038>.
- [24] M.C. Montoya-Ospina, H. Verhoogt, M. Ordner, X. Tan, T.A. Osswald, Effect of cross-linking on the mechanical properties, degree of crystallinity and thermal stability of polyethylene vitrimers, *Polym. Eng. Sci.* 62 (2022) 4203–4213. <https://doi.org/10.1002/pen.26178>.

- [25] 3 I-Shou Tsai³ Jiann-Wen Huang, 1 Wei-Chieh Lu, 2 Mou-Yu Yeh, 2 Chih-Hsiang Lin, Unusual Thermal Degradation of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene, Society. (2008) 1–5. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pen.21129>.
- [26] M. Röttger, T. Domenech, R. Van Der Weegen, A. Breuillac, R. Nicolaÿ, L. Leibler, High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis, Science (80-.). 356 (2017) 62–65. <https://doi.org/10.1126/science.aah5281>.
- [27] A.M. Hubbard, Y. Ren, A. Sarvestani, C.R. Picu, V. Varshney, D. Nepal, Thermomechanical analysis (TMA) of vitrimers, Polym. Test. 118 (2023) 107877. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107877>.
- [28] X. Niu, F. Wang, X. Kui, R. Zhang, X. Wang, X. Li, T. Chen, P. Sun, A.C. Shi, Dual Cross-linked Vinyl Vitrimer with Efficient Self-Catalysis Achieving Triple-Shape-Memory Properties, Macromol. Rapid Commun. 40 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/marc.201900313>.
- [29] G.P. Kar, M.O. Saed, E.M. Terentjev, Scalable upcycling of thermoplastic polyolefins into vitrimers through transesterification, J. Mater. Chem. A. 8 (2020) 24137–24147. <https://doi.org/10.1039/d0ta07339c>.
- [30] F. Ji, X. Liu, C. Lin, Y. Zhou, L. Dong, S. Xu, D. Sheng, Y. Yang, Reprocessable and Recyclable Crosslinked Polyethylene with Triple Shape Memory Effect, Macromol. Mater. Eng. 304 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/mame.201800528>.
- [31] R. Ikura, J. Park, M. Osaki, H. Yamaguchi, A. Harada, Y. Takashima, Design of self-healing and self-restoring materials utilizing reversible and movable crosslinks, NPG Asia Mater. 14 (2022) 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41427-021-00349-1>.
- [32] J. Han, T. Liu, C. Hao, S. Zhang, B. Guo, J. Zhang, A Catalyst-Free Epoxy Vitrimer System Based on Multifunctional Hyperbranched Polymer, Macromolecules. 51 (2018) 6789–6799. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01424>.
- [33] N. Van Zee, R. Nicolaÿ, N. Van Zee, R. Nicolaÿ, Vitrimers : Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology To cite this version : HAL Id : hal-03003085 Vitrimers : Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology, (2021).
- [34] S. Zhang, T. Liu, C. Hao, L. Wang, J. Han, H. Liu, J. Zhang, Preparation of a lignin-based vitrimer material and its potential use for recoverable adhesives, Green Chem. 20 (2018) 2995–3000. <https://doi.org/10.1039/c8gc01299g>.
- [35] B. Krishnakumar, R.V.S. Prasanna Sanka, W.H. Binder, C. Park, J. Jung, V. Parthasarathy, S. Rana, G.J. Yun, Catalyst free self-healable vitrimer/graphene oxide nanocomposites, Compos. Part B Eng. 184 (2020) 107647.

- <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107647>.
- [36] Z. Yang, Q. Wang, T. Wang, Dual-Triggered and Thermally Reconfigurable Shape Memory Graphene-Vitrimer Composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 21691–21699. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07403>.
- [37] W. Wang, Introductory Chapter: Polypropylene - Synthesis and Functionalization, *Polypropyl. - Polym. Charact. Mech. Therm. Prop.* (2020) 1–8. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92067>.
- [38] G. Krotkine, C. Sondern, D. Purps, B. Marczinke, R. Meyer zu Westram, W. Schoene, Polypropylene (PP), *Kunststoffe Plast Eur.* 89 (1999) 11–14.
- [39] S. STINSON, Discoverers of Polypropylene Share Prize, *Chem. Eng. News Arch.* 65 (1987) 30. <https://doi.org/10.1021/cen-v065n010.p030>.
- [40] R.C. Tripathi, Practical Guide to Polypropylene, 2002. <https://doi.org/10.1177/097133369100300101>.
- [41] Hisham A. Maddah, Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, *Am. J. Polym. Sci.* (2016). <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>.
- [42] M. Wagner, Thermal Analysis in Practice, 2017. <https://doi.org/10.3139/9781569906446.fm>.
- [43] PerkinElmer Inc., Dynamic Mechanical Analysis (DMA) - A Beginner's Guide, Introd. to DMA. (2008) 1–23. https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf.
- [44] C. Vîlcu, C. Grigoras, C. Vasile, Thermal behavior of isotactic poly(propylene)/maleated poly(propylene) blends, *Macromol. Mater. Eng.* 292 (2007) 445–457. <https://doi.org/10.1002/mame.200600425>.
- [45] K. Cho, F. Li, J. Choi, Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene blends, *Polymer (Guildf)*. 40 (1999) 1719–1729. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00404-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00404-2).

SEZNAM SLIK

Slika 1: Lastnost polimernih materialov s prilagodljivimi kovalentnimi mrežami je omogočen prehod med termoplastičnimi in duroplastičnimi lastnostmi pod vplivom dražljajev (npr. temperatura, svetloba itd.) [7]	2
Slika 2: Zgodovina razvoja prilagodljivih kovalentnih mrež [8–14]	4
Slika 3: Prikaz preureditve vezi [3]	6
Slika 4: Usklajeno preurejanje molekulskih mrež [3]	6
Slika 5: Asociativen mehanizem preurejanja molekulske mreže [3]	7
Slika 6: Disociativen mehanizem preurejanja vezi [3]	7
Slika 7: Mehanizem reakcije Diels-Alder [16]	8
Slika 8: Diels-Alderjeva reakcija med furanskimi in maleimidnimi skupinami [10]	8
Slika 9: Alkoksiaminska radikalska izmenjava [18]	9
Slika 10: Predstavitev transesterifikacijskega mehanizma [19]	9
Slika 11: Mehanizem transaminacije spojin z dvojno vezjo ob acilni skupini [19]	10
Slika 12: Transkarbamoilacija uretanskih enot [19]	11
Slika 13: Mehanizem transalkilacije prek vezi C-N [22]	12
Slika 14: Mehanizem transalkilacije sulfonskih soli [22]	12
Slika 15: Prikaz spremembe prostornine in viskoznosti v odvisnosti od temperature pri termoplastičnih materialih [18]	13
Slika 16: Odvisnost prostornine in viskoznosti od temperature pri vitrimerih [18]	14
Slika 17: Primer spremembe v viskoznosti v odvisnosti od temperature v primeru, da je vitrimerna temperatura nižja od steklastega prehoda [19]	14
Slika 18: Krivulje DSC-meritev graftiranega in zamreženega LLDPE [24]	16
Slika 19: Krivulje TGA-meritev graftiranega in zamreženega LLDPE [24]	17
Slika 20: Krivulje DMA-meritev graftiranega in zamreženega LLDPE [24]	18
Slika 21: Meritve lezenja pri vzorcih HDPE in HDPE-V0,6 [24]	18
Slika 22: Grafična predstavitev dimenzijske spremembe med steklastim prehodom (T_g) in vitrimerno temperaturo (T_v) [27]	19
Slika 23: Prikaz spomina oblike pri vitrimeru na osnovi polipropilena [29]	20
Slika 24: Večkratni spomin oblike pri vitrimeru na osnovi polietilena [30]	20
Slika 25: Samopopravljiv epoksidni premaz [32]	21
Slika 26: Adhezija dveh vitrimerov na osnovi polietilena visoke gostote (HDPE) in polimetil metakrilata (PMMA) [33]	22

Slika 27: Transesterifikacija z ozonom obdelanega lignina [34]	23
Slika 28: Sinteza vitrimernega polietilena visoke gostote [30]	24
Slika 29: Porazdelitev povpraševanja po polimerih v letu 2016 [37]	25
Slika 30: Monomerna enota propilena, izotaktični polipropilen, sindiotaktični polipropilen in ataktični polipropilen [41]	27
Slika 31: Stiskanje vzorcev na preši	31
Slika 32: Stiskalnica Baopin BP-8170-B	32
Slika 33: Vzorec iz stiskalnice za dinamično mehansko analizo	32
Slika 34: Vzorec za termomehansko analizo	33
Slika 35: Sestavni deli pečice inštrumenta DSC [42]	35
Slika 36: Diferenčni dinamični kalorimeter proizvajala Mettler Toledo DSC 2	36
Slika 37: Različni tipi termogravimetričnih tehtnic [42]	37
Slika 38: Glavni sestavni deli termomehanskega analizatorja [42]	38
Slika 39: Prikaz strukture DMA inštrumenta [43]	39
Slika 40: Napetostni način merjenja vzorcev	40
Slika 41: Grafični prikaz rezultatov analize vsebnosti gela	42
Slika 42: Primer ovrednotene TGA-krivulje	43
Slika 43: Primer vrednotenja DSC-krivulj	45
Slika 44: Primerjava DSC-krivulj vzorcev pred in po gnetenju	45
Slika 45: Primerjava DSC-krivulj vzorcev s katalizatorjem	46
Slika 46: Primerjava DSC-krivulj vzorcev BK001, BK001 in R002	47
Slika 47: Primerjava DSC-krivulj vzorcev z zamreževali brez dodanega katalizatorja	48
Slika 48: Primerjava DSC-krivulj vzorcev z zamreževali brez dodanega katalizatorja	49
Slika 49: Primerjava DSC-krivulj vzorcev z ZNAC-katalizatorjem in zamreževali	50
Slika 50: Primerjava DSC-krivulj vzorcev z ZNAC-katalizatorjem in zamreževali	50
Slika 51: Primerjava DSC-krivulj vzorcev s TBD-katalizatorjem in zamreževali	51
Slika 52: Primerjava DSC-krivulj vzorcev s TBD-katalizatorjem in zamreževali	52
Slika 53: Primerjava DSC-krivulj vzorcev s TPP-katalizatorjem in zamreževali	53
Slika 54: Primerjava DSC-krivulj vzorcev s TPP-katalizatorjem in zamreževali	53
Slika 55: Ponovljivost TMA-krivulj z vzorcem iz stiskalnice	54
Slika 56: Ponovljivost TMA-krivulj z debelejším vzorcem	55

Slika 57: Primerjava krivulj, pridobljenih z uporabo različnih amplitud za referenčni vzorec R002 (zelena 0,02 mm; rdeča 0,015 mm in modra 0,012 mm)	56
Slika 58: Primerjava dveh krivulj vzorca KZ007 pri amplitudi 0,02 mm	56
Slika 59: Primer karakterizacije krivulje dinamičnega modula elastičnosti	57

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Vzorci pri raziskavi vpliva [24]	15
Tabela 2: Lastnosti ksilena	29
Tabela 3: Lastnosti osnovne polimerne matrice – Exxelor PO1020	29
Tabela 4: Seznam uporabljenih katalizatorjev	30
Tabela 5: Seznam uporabljenih zamreževal	30
Tabela 6: Tabela vzorcev	34
Tabela 7: Rezultati termogravimetrične analize	44
Tabela 8: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev pred (R001) in po predelavi (R002)	46
Tabela 9: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev s katalizatorjem	47
Tabela 10: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev z zamreževalom brez katalizatorja	48
Tabela 11: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev z zamreževali brez dodanega katalizatorja	49
Tabela 12: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev z ZNAC katalizatorjem in zamreževali	51
Tabela 13: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev s TBD-katalizatorjem in zamreževali	52
Tabela 14: Primerjava termičnih lastnosti vzorcev s TPP-katalizatorjem in zamreževali	54
Tabela 15: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev pred (R001) in po predelavi (R002)	57
Tabela 16: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev, pripravljenih s katalizatorji	58
Tabela 17: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev, pripravljenih z zamreževali	58
Tabela 18: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev, pripravljenih s sistemi brez katalizatorja	59
Tabela 19: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev, pripravljenih z ZNAC-katalizatorjem in zamreževali	59
Tabela 20: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev, pripravljenih s TBD katalizatorjem in zamreževali	60
Tabela 21: Primerjava dinamičnega modula elastičnosti vzorcev, pripravljenih s TPP-katalizatorjem in zamreževali	60

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

ρ - gostota (kg/m^3)
 m - masa (kg)
 T_g - temperatura steklastega prehoda ($^{\circ}\text{C}$)
 T_d - temperatura, pri kateri je hitrost razpada največja ($^{\circ}\text{C}$)
 $\eta(T)$ - viskoznost pri temperaturi, višji od steklastega prehoda
 $\eta(T_g)$ - viskoznost pri temperaturi steklastega prehoda
 C_1, C_2 - eksperimentalno dobljeni konstanti
 η_0 - eksponentna konstanta
 E_a - aktivacijska energija
 k_B - Boltzmanova konstanta
 T - absolutna temperatura
 T_v - temperatura vitrimerizacije ($^{\circ}\text{C}$)
 T_m - temperatura tališča ($^{\circ}\text{C}$)
 ΔH_m - entalpija taljenja (J/g)
 X_c - stopnja kristaliničnosti (%)
 T_o - temperatura degradacije ($^{\circ}\text{C}$)
 E^* - kompleksni modul
 E' - dinamični modul elastičnosti
 i - imaginarna komponenta
 E'' - modul izgub
 W (gel faze) - masni delež gel faze
 m (pred sušenju) - masa pred sušenjem
 m (po sušenju) - masa po sušenju
 $T_{m,1}$ - vrh taljenja 1 ($^{\circ}\text{C}$)
 $T_{m,2}$ - vrh taljenja 2 ($^{\circ}\text{C}$)
 T_{c1} - vrh kristalizacije 1 ($^{\circ}\text{C}$)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

TGA - termogravimetrična analiza
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija
DMA - dinamična mehanska analiza
MA - malein anhidridne skupine
PP - polipropilen
LLDPE - linearni polietilen nizke gostote
HDPE - polietilen visoke gostote
PMMA - polimetil metakrilat
PVC - polivinil klorid
PS - polistiren
ABS - akrilonitril butadien stiren
PET - polietilen tereftalat
ICI - Imperial Chemical Industries
TPP - trifenil fosfat
ZNAC - cinkov acetalacetat hidrat
TBD - triazabiklodecen
DGEBA - bisfenol A diglicidil eter
DDO - 1,10 - dekanol
BDO - 1,4 - butandiol
PETMP - pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat)
DI PETMP - dipentaeritritol heksakis (3-merkaptopropionat)
2,2 – DTA - 2,2'-ditiodianilin
4,4 – DTA - 4,4'-ditiodianilin
DTG krivulja - prvi odvod termogravimetrične krivulje
LVDT - linearni variabilni diferencialni transformator