

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Lan KRESNIK

**URAVNAVANJE KOVALENTNO
PRILAGODLJIVIH VEZI Z NANODELCI
ŽELEZOVEGA OKSIDA**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, november 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**URAVNAVANJE KOVALENTNO
PRILAGODLJIVIH VEZI Z NANODELCI
ŽELEZOVEGA OKSIDA**

Magistrsko delo

Študent:	Lan KRESNIK
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentorica:	doc. dr. Klementina PUŠNIK ČREŠNAR
Somentor:	asist. Janez SLAPNIK

Slovenj Gradec, november 2024

IZJAVA

Podpisani/a Lan Kresnik 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 preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, 22. 11. 2024

Podpis: 

ZAHVALA

Ob zaključku magistrske naloge bi se rad zahvalil vsem, ki so mi na kakršen koli način pomagali pri njenem nastanku. Najprej bi se iskreno zahvalil svoji mentorici doc. dr. Klementini Pušnik Črešnar za vso strokovno pomoč, usmeritve in spodbudo skozi celoten proces priprave in pisanja naloge. Vaša podpora in nasveti so bili neprecenljivi. Posebno zahvalo izrekam tudi somentorju asist. Janezu Slapniku, za vse koristne pripombe in predloge, ki so pripomogli k izboljšanju naloge. Neizmerno sem hvaležen tudi svoji družini in prijateljem za njihovo razumevanje, potrpežljivost ter moralno podporo, ki mi je pomagala premagovati izzive in vztrajati do konca. Nenazadnje bi se rad zahvalil tudi Fakulteti za tehnologijo polimerov kjer sem lahko opravil praktični del te naloge. Vsem omenjenim in tudi tistim, ki jih morda nisem izrecno navedel, a so kakorkoli pripomogli k uspešni izvedbi naloge, se iskreno zahvaljujem.

POVZETEK

Urnvananje kovalentno prilagodljivih vezi z nanodelci železovega oksida

V magistrski nalogi smo se osredotočili na raziskavo kako lahko z nanodelci železovega oksida urnvavamo dinamične kovalentne vezi, tj. strukturne lastnosti ter preučimo vplive na termične lastnosti, kakor tudi mehanske, magnetne lastnosti, in sam vpliv na spremembo površine. Tekom reakcijske ekstruzije, pri reakciji transesterifikacije smo sintetizirali polimer s kovalentno prilagodljivimi omrežji (angleško »covalent adaptable networks«) (CAN). Sintetizirali smo nanodelce železovega oksida in jih ustrezno ovrednotili. Delce smo površinsko modificirali s citronsko kislino, oleinsko kislino in z aminokislino cistein. Pripravili smo kompozite na osnovi CAN-a in nanodelcev z različnimi modifikacijami.. Rentgenska praškovna difrakcija je pokazala karakteristične uklone značilne za kristalno strukturo magnetita in maghemita. Z infrardečo spektroskopijo z oslavljenim popolnim odbojem (ATR-FTIR) smo dokazali uspešno transesterifikacijo CAN-a. Ključna razlika v strukturi je odsotnost karakteristične vibracije vezi epoksi skupine, ki potrjuje uspešnost vezave, s katero lahko v nadaljevanju predpostavimo strukturo CAN-a. ATR-FTIR analiza je prav tako potrdila uspešno funkcionalizacijo nanodelcev z različnimi površinsko aktivnimi snovmi. Karboksilatne skupine citronske kisline kompleksirajo z atomi Fe na površini nanodelcev železovega oksida, tvorijo enojno vez z vezjo C=O, jo oslabijo in premaknejo vrh na nižjo vrednost. Prisotnost dodatnih vrhov pri nanodelcih funkcionaliziranih z oleinsko kislino nakazuje kompleksacijo med železovimi atomi in karboksilnimi skupinami oleinske kisline. ATR-FTIR analiza nanodelcev, funkcionaliziranih s cisteinom, nakazuje preferenčno vezavo aaminskih skupin s površino nanodelcev – interakcije potekajo preko N-H skupin. Da opredelimo vpliv dodanih nanodelcev železovega oksida glede na površinsko modifikacijo, smo ovrednotili CAN z analizo vsebnosti gela. Izračunana vrednost vsebnosti gela, znaša 11,5 %, kar nakazuje nizek delež zamreženosti. Termogravimetrična analiza (TGA) je pokazala, da nanodelci nimajo signifikantnega vpliva na termične lastnosti kompozita. Temperatura degradacije je bila pri vseh vzorcih izmerjena na intervalu 440-460 °C. Meritve diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC) kažejo, da nanodelci delujejo kot nukleacijsko sredstvo, ampak učinek ni posebej izrazit. Mehanski testi so pokazali poslabšanje lastnosti kompozitov v primerjavi s polipropilenom s kovalentno prilagodljivimi omrežji (PP-CAN). Le dva kompozita sta imela višji modul akumulacije kot PP-CAN. Kompoziti so mehkejši od matrice in dosežejo večjo deformacijo. Pri dobljenem vzorcu ni prišlo do pretrga, kar dokazuje visoko elastičnost vseh vzorcev, kar je tudi zaželeno. Meritve magnetnih lastnosti so pokazale na superparamagnetne lastnosti kompozitov CAN-ov in hkrati nakazovale prisotno aglomeracijo nanodelcev železovega oksida v polmerni matrici CAN-a. Z meritvami površinskega zeta potenciala smo vrednotili nastale spremembe naboja na površini. Kompoziti z oleinsko kislino so izkazovali najvišjo vrednost zeta potenciala v območju nad pH 7. Z dodanimi

nanodelci železovega oksida, ki so modificirani bodisi s citronsko kislino bodisi s cisteinom, se vrednost zeta potenciala pomakne k nižjim vrednostim.

V nalogi smo tako pokazali, da z uravnavanjem pogojev sinteze PP_CAN-a s polnili kot so modificirani nanodelci železovega oksida vplivamo na spremembo strukture sintetiziranih CAN -ov in mehanskih lastnosti kakor tudi površinskega naboja. Tako sintetizirani kompoziti CAN-ov, ki izkazujejo superparamagnetne lastnosti predstavljajo potencialni napredni material tako pri recikliranju kakor tudi v medicinskih aplikacijah.

Ključne besede:

CAN, železov oksid, oleinska kislina, citronska kislina, cistein.

SUMMARY

Tuning the covalent adaptable network with the iron-oxide nanoparticles

In the master's thesis, we focused on the research of how iron oxide nanoparticles can be used to regulate dynamic covalent bonds, i.e. structural properties and examine the effects on thermal properties, as well as mechanical and magnetic properties, and the effect on the surface change itself. During the extrusion reaction, in the transesterification reaction, we synthesized a polymer with covalent adaptable networks (CAN) with. Iron oxide nanoparticles were synthesized and evaluated accordingly. The particles were surface modified with citric acid, oleic acid and the amino acid cysteine. We prepared composites based on CAN and nanoparticles with various modifications. X-ray powder diffraction showed characteristic diffractions characteristic of the crystal structure of magnetite and maghemite. Using attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-FTIR), we demonstrated the successful transesterification of CAN. The key difference in the structure is the absence of the characteristic vibration of the bond of the epoxy group, which confirms the success of the binding, with which we can further assume the structure of CAN. ATR-FTIR analysis also confirmed the successful functionalization of nanoparticles with various surfactants. Citric acid carboxylate groups complex with Fe atoms on the surface of iron oxide nanoparticles, forming a single bond with the C=O bond, weakening it and shifting the peak to a lower value. The presence of additional peaks in nanoparticles functionalized with oleic acid indicates complexation between iron atoms and carboxylic groups of oleic acid. ATR-FTIR analysis of nanoparticles functionalized with cysteine indicates preferential binding of amine groups to the surface of the nanoparticles - interactions take place via N-H groups. To define the influence of added iron oxide nanoparticles in terms of surface modification, CAN was evaluated by gel content analysis. The calculated gel content value is 11.5%, which indicates a low proportion of cross-linking. Thermogravimetric analysis (TGA) showed that nanoparticles have no significant effect on the thermal properties of the composite. The degradation temperature was measured in the range of 440-460 °C for all samples. Differential dynamic calorimetry (DSC) measurements show that the nanoparticles act as a slight nucleating agent, but the effect is not pronounced. Mechanical tests showed a deterioration of the properties of the composites compared to polypropylene with covalently adaptable networks (PP-CAN). Only 2 composites had a higher accumulation modulus than PP-CAN. Composites are softer than the matrix and achieve greater deformation. The obtained sample did not break, which proves the high elasticity of all samples, which is also desirable. Measurements of the magnetic properties showed the superparamagnetic properties of the CAN composites and at the same time indicated the presence of iron oxide nanoparticles agglomeration in the radius matrix of the CAN. Surface zeta potential measurements were used to evaluate the resulting charge changes on the surface. Composites with oleic acid showed the highest value of zeta potential in the range above pH 7. With the addition

of iron oxide nanoparticles modified with either citric acid or cysteine, the value of zeta potential shifts to lower values.

In the assignment, we showed that by regulating the synthesis conditions of PP_CAN with fillers such as modified iron oxide nanoparticles, we influence the change in the structure of the synthesized Cans and the mechanical properties as well as the surface charge. Thus synthesized composites of CANs, which exhibit superparamagnetic properties, represent a potential advanced material both in recycling and in medical applications.

Keywords:

CAN, iron oxide, oleic acid, citric acid, cysteine.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Cilji in (hipoteze) ter omejitve magistrskega dela	2
1.2	Metode magistrskega dela	3
2	TEORETIČNI DEL	5
2.1	Prilagodljiva kovalentna omrežja (CAN-i)	5
2.1.1	Sinteza CAN-ov	6
2.1.2	Odzivi na dražljaje	7
2.2	Termične, mehanske in strukturne lastnosti CAN-ov	9
2.2.1	Reverzibilnost	9
2.2.2	Sposobnost recikliranja	10
2.2.3	Mehanske lastnosti	11
2.2.4	Razgradljivost	11
2.3	Uporaba CAN-ov v različnih aplikacijah	12
2.3.1	CAN-i kot materiali krožnega gospodarstva	12
2.3.2	Recikliranje CAN-ov	12
2.3.3	CAN-i za samoobnavljanje izdelkov in uporabo lepil za večkratno uporabo	13
2.3.4	CAN-i za aplikacije sposobnosti pomnjenja oblike in pametnih aktuatorjev	15
2.4	CAN kompoziti	17
2.4.1	Napredni CAN kompoziti z dodanimi nanodelci	17
2.4.2	Uporaba kompozitov, ojačanih z vlakni	19
2.5	Magnetni nanodelci	20
2.5.1	Sintezne metode	21
2.5.2	Fizikalne lastnosti in njihova karakterizacija	22
2.6	Magnetni kompoziti na osnovi CAN-ov	23
2.6.1	Magnetne lastnosti	24
2.6.2	Najsodobnejše metode izdelave magnetnih samoobnovljivih kompozitov	25
2.6.3	Uporaba magnetnih nanokompozitov na osnovi CAN-ov	26
3	EKSPERIMENTALNI DEL	27
3.1	Uporabljeni materiali	27
3.2	Sintezne metode	27
3.2.1	Sinteza nanodelcev železovega oksida	27
3.2.2	Funkcionalizacija nanodelcev železovega oksida	28
3.2.3	Funkcionalizacija nanodelcev železovega oksida s cisteinom med precipitacijo	30
3.2.4	Priprava CAN-a na osnovi polipropilena	31
3.2.5	Priprava kompozitov na osnovi PP-CAN-a	32
3.3	Tehnike vrednotenja	35
3.3.1	Rentgenska praškovna difrakcija	35
3.3.2	Zeta potencial	36
3.3.3	Infrardeča spektroskopija z oslavljenim popolnim odbojem	36
3.3.4	Termogravimetrična analiza	37

3.3.5	Vsebnost gela	38
3.3.6	Diferenčna dinamična kalorimetrija	38
3.3.7	Dinamična mehanska analiza	38
3.3.8	Natezni preizkus	39
3.3.9	Meritev magnetnih lastnosti	39
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	40
4.1	Vrednotenje nanodelcev z rentgensko praškovno difrakcijo	40
4.2	Vrednotenje nanodelcev železovega oksida z meritvami zeta potenciala	40
4.3	Vrednotenje nanodelcev železovega oksida z ATR-FTIR spektroskopijo	41
4.4	Vrednotenje nanodelcev s termogravimetrično analizo	44
4.5	Vrednotenje kompozitov pripravljenih iz polimerne matrice PP-CAN in dodatka nanodelcev železovega oksida	45
4.6	Vrednotenje CAN-a z ATR-FTIR spektroskopijo	46
4.6.1	Vsebnost gela pri polipropilen CAN-u	47
4.6.2	Primerjava MNPs, PP_CAN in PP_CAN_MNPs_1 % ter 3 %	47
4.6.3	Primerjava MNPs_CA, PP_CAN in PP_CAN_MNPs_CA_1 % ter 3 %	48
4.6.4	Primerjava MNPs_OA, PP_CAN in PP_CAN-MNPs_1_OA% in 3 %	49
4.6.5	Primerjava MNPs_CYS_TS, PP_CAN in PP_CAN-MNPs_CYS_TS_8.5_1 % in 3 %	50
4.7	Vrednotenje kompozitov s termogravimetrično analizo	52
4.8	Vrednotenje kompozitov z diferenčno dinamično kalorimetrijo	53
4.9	Mehanske lastnosti kompozitov	55
4.9.1	Vrednotenje kompozitov z dinamično mehansko analizo	56
4.9.2	Natezni preizkus kompozitov	60
4.10	Magnetne meritve	64
4.11	Meritve površinskega zeta potenciala	66
SKLEP		68

1 UVOD

Polimere, ki se uporabljajo kot umetna tekstilna vlakna, laki, plastične mase, lahko štejemo za nekatere od ključnih materialov v zadnjih 100 letih. Polimeri oz. občasno uporabljen izraz plastika so organski polimeri, makromolekule, sestavljene iz velikega števila ponavljajočih se enot, ki nastanejo pri reakciji polimerizacije. V splošnem delimo polimere na plastomere (termoplaste), duromere (duroplaste) in elastomere. Zamreženje kot ireverzibilna reakcija je značilno pri duromerih in elastomerih, pri čemer se molekule pri duromerih popolnoma zamrežijo, pri elastomerih le delno. V splošnem duroplasti obsegajo tridimenzionalne (3D) mreže s kovalentnimi zamreženji, ki nastanejo med korakom strjevanja, tako da se celoten polimer lahko šteje za eno molekularno enoto. Na drugi strani reverzibilna sprememba pri segrevanju in ohlajanju povzroči, da šibke fizikalne sile popustijo in se pri ohlajanju zopet vzpostavijo. Termoplasti obsegajo linearne polimerne verige, ki se povezujejo predvsem z medmolekularnimi silami. Omenjena raznolikost kemijske strukture polimerov in prilagodljivost je tista, ki narekuje množično predelavo z različnimi postopki, kot so brizganje, ekstrudiranje in vroče stiskanje. Polimer je znan kot trpežen material, ki je pogosto odporen na vlago, oksidacijo in biološko razgradnjo. Medtem ko večine polimerov ni mogoče zlahka reciklirati na stroškovno učinkovit način, je termoplaste mogoče do neke mere reciklirati z mehansko obdelavo. Razvoj polimerov se osredotoča na razvoj novih materialov z ustreznimi mehanskimi in termičnimi lastnostmi, ki jih lahko ob koncu življenjske dobe ponovno uporabimo [1].

Pomemben korak k razvoju takšnih materialov je razvoj kovalentnih prilagodljivih omrežij (ang. »covalent adaptable network«, CAN). CAN-i so polimerni materiali s kovalentnimi zamreženji, ki postanejo reverzibilno dinamični, ko jih izpostavimo zunanjim pogojem, kot so toplota, katalizator, svetloba ali pH. V odsotnosti le-teh jim lahko njihova navzkrižno povezana struktura podeli lastnosti, podobne termosetu, kot sta povečana trdnost in vzdržljivost. Za razliko od duroplastov, ki jih v bistvu ni mogoče reciklirati, je CAN-e načeloma mogoče reciklirati zaradi dinamične narave njihovih navzkrižnih povezav. Poleg tega imajo CAN-i tudi lastnosti, kot so gnetljivost, sposobnost pomnjenja oblike (angleško »shape-memory polymers«, SMPs) in samoobnovljivost. V zadnjih dveh desetletjih je področje CAN-ov močno napredovalo, saj poročajo o osupljivem naboru navzkrižnih povezav, polimerov in aplikacij [2].

CAN-i ponujajo edinstveno platformo za trajnostne funkcionalne materiale z aplikacijami na področju samoobnavljanja in materialov, ki jih je mogoče reciklirati. CAN-i na primer zagotavljajo številne prednosti, vključno s [2]:

- podaljšanjem življenjske dobe materialov,
- zmanjšanjem stroškov vzdrževanja zaradi njihove samoobnavljajoče narave,
- preprečevanjem kritičnih okvar,
- zmanjšanjem količine materialov, poslanih na odlagališča, in
- omogočanjem preoblikovanja in ponovne uporabe materialov.

S CAN-i je bil dosežen pomemben napredek, vendar obstajajo številni izzivi, ki jih je treba nasloviti, da bi povečali njihovo uporabnost. Na primer, povečanje učinkovitosti samoobnavljanja, doseganje visokih stopenj samoobnavljanja, kratek čas samoobnavljanja/sprostitve, izboljšanje samoobnavljanja pri temperaturah okolja in izboljšanje mehanskih lastnosti so izzivi, ki jih je treba v prihodnosti posebej obravnavati. Če se te pomanjkljivosti uspešno odpravijo, bodo CAN-i imeli številne aplikacije v različnih zahtevnih scenarijih kot visoko zmogljivi materiali za vesoljsko, avtomobilsko industrijo, stroje, podvodno opremo itd. Poleg tega je strošek ključnega pomena za praktično uporabo, zato je težnja po raziskavah, povezanih z implementacijo CAN-ov in reverzibilnih funkcionalnih skupin v osnovnih materialih, kot so poliolefini in polistiren, vse večja [3].

Samoobnavljajoči se materiali se lahko samostojno ali pod vplivom dražljaja popravljajo po poškodbi in povrnejo izgubljene lastnosti materiala ter tako podaljšajo življenjsko dobo teh materialov. Znano je, da uravnavanje CAN-ov lahko izvedemo tudi z dodatkom anorganskih polnil in tako vplivamo na končne lastnosti tako razvitega materiala. Izboljšana gibljivost ima pomemben vpliv na lastnosti, kot sta samoobnavljanje in sposobnost pomnjenja oblike. Tako ima lahko takšen material izboljšane lastnosti v primerjavi s CAN-om brez polnil [3].

Kadar v CAN-e dodajamo magnetne (nano)delce, le-te imenujemo magnetni CAN-i. Izbor nanodelcev, oplaščenje in na drugi strani struktura polimerne matrice vplivajo na strukturne, mehanske lastnosti, kakor tudi magnetne lastnosti končno razvitega CAN-a, ter se predvsem uporabljajo v aplikacijah, kot so elektronika, robotika in zdravstvo [3].

Iz literature je razvidno, da uporaba magnetnih (nano)delcev dodatno izboljša učinkovitost samoobnavljanja materialov in struktur na medfaznem območju, saj lahko poškodovane površine vrne v stik in tako zapre poškodovani volumen. Tako je magnetne delce mogoče vgraditi v samoobnovljivo matrico in na takšen način omogočiti zapiranje velikih poškodb s samoobnavljanjem v prisotnosti zunanega magnetnega polja. Stik med poškodovanimi površinami in poravnava poškodovanih območij ostajata glavna izziva pri samoobnavljivih materialih in kompozitih [3].

Razvoj CAN-ov predstavlja eno izmed rešitev, ki sledi strategijam zelenega prehoda in predvsem naslavlja problematiko recikliranja polimernih materialov širše.

1.1 Cilji in (hipoteze) ter omejitve magistrskega dela

Cilji magistrskega dela so vezani na pripravo:

- CAN-a, polimerne matrice, osnovane iz polipropilena (PP), graftiranega z malein anhidridom (PP-g-MA) in bisfenol A diglicidil eter (DGEBA) z dodatkom katalizatorja trifenil fosfat (TPP) pri reakciji transesterifikacije,

- sintezo nanodelcev železovega oksida, oplaščenih s citronsko kislino, cisteinom in oleinsko kislino,
- pripravo magnetno odzivnih CAN-ov z dodatki nanodelcev železovega oksida.

Glavni cilj je priprava oziroma sinteza CAN-a pri reakciji transesterifikacije, omenjeni material ustrezno ovrednotiti, potrditi nastalo strukturo CAN-a ter proučiti vpliv dodanih nanodelcev železovega oksida na strukturne lastnosti, termične, mehanske, kakor tudi površinske in magnetne lastnosti. Tako je bil v nadaljevanju cilj osredotočen na sintezo nanodelcev železovega oksida in nato pripravljene delce oplaščiti z aminokislino v prvem primeru, ki v svoji strukturi poleg aminske in karboksilne vsebuje še tiolno skupino (npr. cistein) in v nadaljevanju še z oleinsko kislino ter citronsko, in tako sintetizirane nanodelce ekstrudirati v matrico CAN-a. Cilji v nadaljevanju so bili vezani na strukturne lastnosti nanodelcev, ki smo jih ovrednotili z meritvami zeta potenciala, infrardečo spektroskopijo z oslavljenim popolnim odbojem (ATR-FTIR); termične lastnosti smo ovrednotili s termogravimetrično analizo (TGA). Pripravljenim kompozitom smo ovrednotili lastnosti z ATR-FTIR, TGA, diferenčno dinamično kalorimetrijo (DCS), dinamično mehansko analizo (DMA) in z nateznim testom. Površinske lastnosti smo vrednotili s površinskim zeta potencialom. Sposobnost samoobnavljanja smo vrednotili z meritvami magnetnih lastnosti.

Hipoteze:

Predpostavljamo, da bi lahko z izbiro različnih površinsko aktivnih snovi, s katerimi bomo oplaščili nanodelce, načrtovano uravnavali strukturo CAN kompozitov, kar se bo odražalo v spremembi strukturnih, termičnih, magnetnih in površinskih lastnostih.

Omejitve:

Omejitve naloge bodo vezane na količinsko razpoložljivost CAN-ov glede na dodatke anorganskih polnil.

1.2 Metode magistrskega dela

V času priprave magistrskega dela smo:

- zbrali, pregledali literaturo s področja CAN-ov, nanodelcev železovega oksida in magnetno odzivnih CAN-ov,
- pripravili osnovno polimerno matrico CAN-a,
- sintetizirali nanodelce železovega oksida, oplaščene s citronsko kislino, aminokislino ali oleinsko kislino,
- pripravili magnetno odzivne CAN-e,
- ovrednotili CAN-e, nanodelce železovega oksida in magnetno odzivne CAN-e.

Pripravo CAN-ov pri procesu reakcijske ekstruzije, kakor tudi ovrednotenje polimernega materiala, smo izvedli na Fakulteti za tehnologijo polimerov (FTPO).

Meritve površinskih lastnosti in pripravo magnetno odzivnega CAN-a smo izvedli na Fakulteti za strojništvo, Univerze v Mariboru. Meritve magnetnih lastnosti so bile opravljene na odseku za sintezo materialov, K8 Institut Jožef Stefan.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Prilagodljiva kovalentna omrežja (CAN-i)

Polimerni materiali s prilagodljivimi kovalentnimi vezmi predstavljajo materiale s kovalentnimi zamreženji, ki postanejo reverzibilno dinamični v prisotnosti specifičnih pogojev, kot so toplota, prisotnost katalizatorja, svetlobe, pH in magnetnega polja. Definiramo jih kot materiale, pri katerih se prilagodljive kovalentne vezi pod specifičnimi pogoji prekinejo in ponovno vzpostavijo. V odsotnosti specifičnih pogojev njihova navzkrižno povezana struktura narekuje lastnosti na eni strani podobne termosetu s povečano trdnostjo in vzdržljivostjo materiala in na drugi strani termoplastu s sposobnostjo taljenja in s tem termičnega recikliranja. Vrzal med termoplastičnimi in duroplastičnimi lastnostmi tako predstavljajo materiali, osnovani iz polimerov s kovalentno prilagodljivimi vezmi. Še več, CAN-i omogočajo prehod med slednjima zaradi njihovih navzkrižnih povezav, kar vodi do recikliranja, samoobnavljanja in sposobnosti pomnjenja oblike [2].

Za razliko od termoplastov (polistiren, polietilen, polietilen tereftalat, polivinil klorid), kjer nezamrežena struktura polimernih verig, ki se povezujejo predvsem z medmolekulskimi silami, omogoča viskoelastično obnašanje in tako ponovno obdelavo pri povišani temperaturi ter recikliranje, duroplastov (melaminske smole, epoksidne smole, silikonske smole, urea-formaldehidi) zaradi njihove zamrežene strukture ni mogoče reciklirati. Slednje odlikuje večja mehanska trdnost, toplotna in kemična stabilnost v primerjavi s termoplasti [2].

Kemijske vezi (primarne in/ali sekundarne), ki se reverzibilno prekinejo in preoblikujejo, lahko razvrstimo v dinamične nekovalentne interakcije in dinamične kovalentne vezi. Za dinamične nekovalentne interakcije je značilna hitra izmenjava sekundarnih verig v njihovih mrežah. Čeprav ta hitra izmenjava nudi hitrejše lastnosti samoobnavljanja, imajo pogosto slabe mehanske lastnosti in nizko odpornost proti lezenju. Dinamične kovalentne vezi (angleško »dynamic covalent bonds«, DCB) so reverzibilne kovalentne vezi pri povišani temperaturi, vendar so stabilne pri sobni temperaturi. Mrežni materiali DCB tako postajajo vse bolj priljubljeni zaradi svoje dimenzijske stabilnosti, odličnih lastnosti samoobnavljanja in njihovega potenciala kot trajnostne alternative za običajne duroplaste ter zaradi dostopa do novih materialov. Ti CAN-i, ki v svojih omrežjih nosijo reverzibilne vezi, so razvrščeni v dve skupini, disociativni CAN-i in asociativni CAN-i. Disociativni CAN-i so tisti, kjer pride do popolnega pretrganja obstoječih verig pri segrevanju in preoblikovanja verig pri ohlajanju. Diels-Alderjeva kemija je dobro znan primer disociativnih CAN. Asociativni CAN-i so tisti, kjer se obstoječe kovalentne vezi prekinejo šele, ko nastanejo nove. Vitrimi so posebna kategorija asociativnih CAN-ov, za katere kriteriji vključujejo:

- So kovalentno vezana mreža verig;
- njihovo omrežno topologijo lahko spremenijo reakcije izmenjave, kar ima za posledico toplotno kovnost omrežja.

Zaradi teh reakcij izmenjave CAN-ov so primerni za duroplaste, ki jih je mogoče ponovno obdelati. Obseg interakcij, ki se uporabljajo za pridobitev reverzibilnosti, se hitro širi, kot je razvidno iz slike 1. Najpogostejše prijavljeni CAN-i, ki se uporabljajo za samoobnavljanje, vključujejo Diels-Alderjeve reakcije, nitrokside, acilhidrazon vezi, disulfidne vezi, hemiaminalne vezi, kot tudi tiste, ki sodelujejo pri odpiranju obroča in reakcijah trans-esterifikacije. Nekovalentna prilagodljiva omrežja (angleško »non-covalent adaptable networks«, non-CAN), kot so tista, ki temeljijo na van der Waalsovih silah, interakcijah med prehodno kovino in ligandom, interakcijah π - π , pogosto poročajo tudi o učinkovitosti samoobnavljanja. Med prijavljenimi CAN-i so poliestri, poliamidi, polikarbonati, poliuretani in polisečnine zelo zanimivi zaradi svoje široke uporabe [2,4,5].

2.1.1 Sinteza CAN-ov

Obstaja več vrst dinamičnih kovalentnih vezi in posledično obstaja več vrst CAN-ov, ki imajo sposobnost reverzibilnosti. V prejšnjem poglavju smo CAN-e razdelili na dve večji skupini: asociativne in disociativne. Ker pa je lahko ista vrsta kemijske vezi podvržena različnim mehanizmom, je potrebno materiale razvrstiti glede na vrsto dinamične vezi. Najpogostejša vrsta dinamične kovalentne izmenjave je adicijska eliminacija v ogljikovem centru, ki jo najdemo v estrih in sorodnih funkcionalnih skupinah, kot so karbamati, karbonati in karbamidi, kot tudi acetali in imini. Alternativna sorodna izmenjava je konjugirana adicija – eliminacija, ki jo kažejo vinilogni uretani in tioetri. V polionskih vitrimerih se transalkilacija pojavi v dušikovih in žveplovih centrih, medtem ko pri zamreževalcih, kot so borovi estri, silil etri in disulfidne vezi, pride do tvorbe in cepitve vezi med heteroatomami. Pri sintezi CAN-ov je potrebno poznati podrobnosti pogojev sinteze, da lahko ustrezno izberemo kemijo in navzkrižne povezave pri oblikovanju takšnih materialov.

Obstajata dve glavni strategiji za pripravo CAN-ov:

- polimerizacija večfunkcionalnih monomerov in
- zamreženje termoplastov.

Prva strategija je sestavljena iz utrjevanja mešanice večfunkcionalnih monomerov, da se ustvari mreža, ki vsebuje dinamične kovalentne vezi. V primeru procesa postopne rasti lahko dinamične kovalentne povezave nastanejo med oblikovanjem omrežja in/ali so lahko že prisotne v vsaj enem od monomerov. V nekaterih primerih lahko komercialne smole pretvorimo v vitrimere zgolj z dodajanjem ustreznega katalizatorja, ki olajša reakcije izmenjave, ali s prilagoditvijo sestave smol. V primeru polimerizacij z rastjo verige je najbolj neposredna pot izvesti kopolimerizacijo v prisotnosti bifunkcionalnega zamreževala, ki vsebuje dinamično kovalentno vez, kot so pokazali Nicolay Matyjaszewski in sodelavci za vinilne monomere [6]. To strategijo so nedavno uporabili tudi Bates et al. in pripravili poliestrske vitrimere s kopolimerizacijo 4-metilkaprolaktona z odpiranjem obroča z bis-laktonskim zamreževalcem [7]. Sinteza vitrimerov iz multifunkcionalnih monomerov zahteva, da je dinamična kovalentna

kemija združljiva z aktivnimi vrstami, vključenimi v polimerizacijo, kot tudi z različnimi monomeri v pogojih polimerizacije. Prednost tega pristopa je pridobivanje CAN-ov v enem koraku. Ena od možnih težav je potreba po odstranitvi nereagiranih monomerov ali ostankov topila iz končnega produkta. Kar zadeva postopek, ta pristop pomeni prehod od raztopine ali taline do gela ali mreže, ki je pri pogojih polimerizacije lahko dinamična ali ne [6–8].

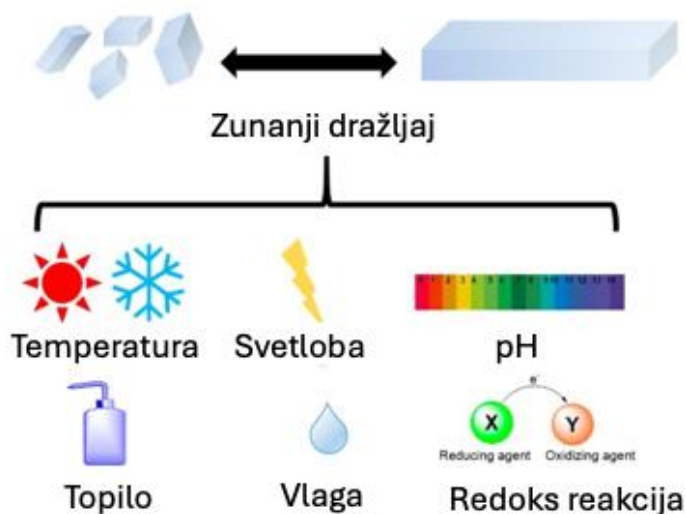
Drugi pristop je pretvorba termoplastičnih polimerov v CAN-e. Obstajata dva glavna scenarija. Pri prvem so funkcionalne skupine, vključene v degenerirano reakcijo, prisotne v osnovni verigi polimerov ali kot stranske funkcionalne skupine. Dinamične funkcionalne skupine so lahko prisotne v polimeru, kot so estrske ali končne alkoholne funkcionalne skupine poliestrov, za vitrimere, ki temeljijo na transesterifikaciji kot reakciji izmenjave, ali alkenaska vez polidienov za vitrimere, ki temeljijo na alkeniski metatezi. V nasprotnem primeru se lahko med sintezo polimerov namerno uvedejo dinamične funkcionalne skupine s kopolimerizacijo komonomera, ki vsebuje izmenljivo skupino. Nato so funkcionalni termoplastični polimeri zamreženi v CAN-e, bodisi v raztopini ali v talini, z večnamensko molekulo ali polimerom. Ta pristop ponuja največjo prilagodljivost v smislu polimernih matrik, dinamičnih vezi in pogojev sinteze [8,9].

Obstoječe termoplaste je mogoče spremeniti v CAN-e, četudi nimajo nobenih funkcionalnih skupin, ki so vključene v degenerirano reakcijo. V tem primeru se dinamične povezave uvedejo s funkcionalizacijo po polimerizaciji. Kemija, potrebna za pritrditev zamreževalcev, je odvisna od reaktivnosti matičnih polimerov in mora biti tudi združljiva z zamenljivimi povezavami. Ta postopek je še posebej privlačen, ker neposredno pretvori konvencionalne polimere v CAN-e brez spreminjanja že obstoječih in optimiziranih sintez. Vendar pa je ta pristop lahko zelo zahteven zaradi nizke reaktivnosti polimerov, ki jih je treba transformirati (npr. poliolefinov in fluoropolimerov) ali zaradi njihove nizke topnosti in/ali visoke temperature taljenja (npr. poli(etilen tereftalat) in poliamidi), ki znatno omejijo okno parametrov obdelave. V takih primerih je reaktivna ekstruzija ustrezna tehnika za doseganje te funkcionalizacije, ki običajno deluje prek reakcij, ki jih sprožijo radikali. Nicolay, Leibler in sodelavci so to strategijo uporabili za uvedbo enot dioksaborolana za pripravo HDPE vitrimerjev [8–10].

2.1.2 Odzivi na dražljaje

CAN-i delujejo na podlagi reverzibilnega odziva na dražljaje. V odsotnosti dražljajev bi morale biti kovalentne vezi v idealnem primeru statične, material pa za izpolnjevanje zahtev deluje kot običajni duroplast. Ko pa se uporabi ustrezen dražljaj, izmenjava med povezavami (tj. ponavljajoče se lomljenje in preoblikovanje kemičnih vezi) omogoča možnost gibanja med polimernimi verigami in preureditev mrežne topologije, kar na splošno povzroči spremembo makrostrukture, kot so stres/sprostitev, ponovna obdelava, preoblikovanje, samoobnovljivost in povrnitev mehanske moči. V idealnem primeru se material vrne v stanje mirovanja, ko je dražljaj odstranjen, in ponovno služi

kot duroplast. Zunanji dražljaji, ki se uporabljajo za sprožitev reverzibilnih vezi v CAN-ih, so prikazani na sliki 1 [1].



Slika 1: Zunanji dražljaji, ki se uporabljajo za sprožitev reverzibilnih vezi v CAN-i

Najpogosteje uporabljen dražljaj je temperatura. Kot predvideva Arrheniusova enačba, je kinetika kemijskih reakcij skoraj povsod odvisna od njihove temperature zaradi vnosa kinetične energije, kar vodi do večje pogostosti produktivnih trkov, kar povečuje hitrost reakcije. Poleg tega je ravnotežje številnih reakcij odvisno tudi od temperature, zlasti v primerih disociativnih CAN-ov. Zaradi univerzalnosti termične aktivacije pa aktivacijske temperature ne moremo dvigovati v nedogled, saj se lahko polimerno ogrodje tudi začne razgrajevati in lahko pride do drugih nezaželenih stranskih reakcij. Posledično mnogi termično aktivirani CAN-i uporabljajo tudi nekatere katalizatorje za selektivno spodbujanje dinamične kovalentne reakcije pri nižji temperaturi, ne da bi vplivali na druge dele polimernega ogrodja [1].

Drug privlačen dražljaj, ki bi ga lahko uporabili, je svetloba. V CAN-ih so poročali o treh glavnih razredih teh reakcij. Prvi razred je foto-inducirana ciklizacija, kot so [2 + 2] ali [4 + 4] cikloadicije. Reakcije je mogoče nadzorovati z valovno dolžino vpadne svetlobe, saj je valovna dolžina, ki spodbuja cepitev in cikloadicije, po navadi drugačna. Na primer, dimerizacija antracena [4 + 4] se pojavi pri izpostavljenosti UV v območju 360 nm, medtem ko se cepitev pojavi pri 250 nm. Drug razred teh reakcij so fotoreverzibilne cepitve radikalov, kot so alil sulfidi, disulfidi in dimetakrilati. Nedavno je bil v tiol-enskih elastomerih na osnovi tioestra razvit tudi tretji razred neradikalne fotocepitve, pri čemer je bila anionska izmenjava pospešena z izpostavljenostjo UV v prisotnosti fotobaz. Temperatura in svetloba sta tako dve komplementarni tehniki za aktiviranje dinamičnih kovalentnih vezi, pri čemer nekatera nedavna poročila združujejo obe metodi za doseg ortogonalne aktivacije [1,11,12].

Tretji dražljaj, ki ga vidimo v literaturi, je pH, ki ga lahko štejemo za posebno vrsto katalizatorja. Nekatere navzkrižne povezave, pri katerih je pH bil uporabljen kot

aktivator, vključujejo imine in acilhidrazone. Na primer, tvorba imina je običajno katalizirana pri pH približno 4, kar uravnoteži medkislinsko aktivacijo karbonila brez prekomernega protoniranja amina. Nekatere od teh vrst aktivacije so bile uporabljene v hidrogelih s samoobnovljivimi lastnostmi in tudi v aplikacijah za dostavo zdravil. Poleg zgoraj omenjenih dražljajev so proučevali tudi druge zunanje dražljaje, kot so topilo, vlaga in redoks sredstvo, ki sprožijo reverzibilne vezi v CAN-ih [1,13,14].

2.2 Termične, mehanske in strukturne lastnosti CAN-ov

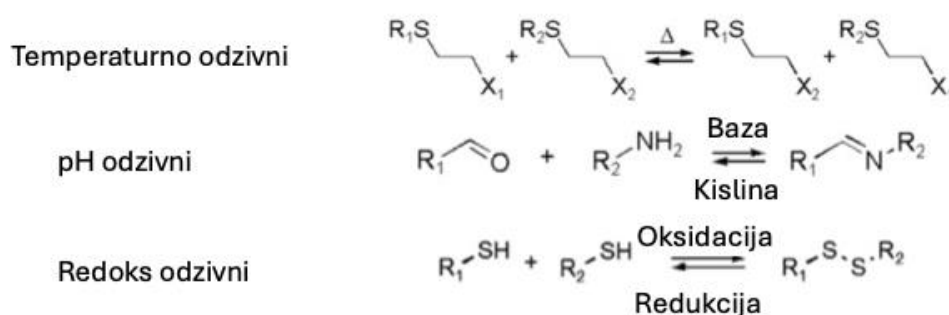
Kinetična nestabilnost dinamičnih kovalentnih vezi pod določenimi pogoji jim skupaj z njihovo obnovo daje edinstvene značilnosti, zaradi katerih se razlikujejo od drugih kovalentnih vezi. Ko so takšne vrste povezav uvedene v polimerih, dajejo materialom enake edinstvene vezivne lastnosti in lahko povzročijo pomembne nastajajoče lastnosti, ki niso prisotne v posameznih gradnikih. Tako se je pokazalo, da dinamični kovalentni polimeri izkazujejo številne edinstvene lastnosti, kot so sposobnost samoobnavljanja, možnost recikliranja, odzivnost na dražljaje, sposobnost pomnjenja oblike, razgradljivost, o čemer bomo razpravljali v naslednjih poglavjih [15–18].

2.2.1 Reverzibilnost

Tvorba reverzibilne vezi je ključna značilnost dinamične kovalentne kemije. V dinamičnem kovalentnem sistemu poteka reakcija naprej vzporedno z reakcijo nazaj in vse vrste se bodo sčasoma uredile v najbolj termodinamično stabilna stanja. V dinamičnem kovalentnem polimeru zbiranje reverzibilnih reakcij v vsaki dinamični povezavi vodi do več ravnovesij, ki jih je treba ustrezno nadzorovati, da se tvori želeni material. Reakcija tvorbe polimera bi morala torej prevladovati, bodisi z izbiro vrst reakcij in/ali gradnikov z visoko termodinamično nagnjenostjo k tvorbi produkta, bodisi z namestitvijo sekundarnih procesov, ki izpeljejo produkte iz neugodnega ravnovesja. V prvem scenariju bo material dovolj stabilen in hkrati ohranil svoje dinamične lastnosti v normalnih pogojih. To bo pripeljalo do situacije, ko se lahko ravnovesje v sistemu ponovno vzpostavi, če so polimer poškodovale zunanje sile in so se dinamične kovalentne vezi pretrgale. Načeloma bi se dinamične vezi tako preoblikovale in povrnila polimer v prvotno fizično obliko in funkcionalnost [15,19,20].

Edinstvene lastnosti dinamičnih kovalentnih polimerov so bile v zadnjih letih raziskane v številnih študijah in aplikacijah; v večini primerov so želene funkcionalnosti zasnovane tako, da izvirajo iz reverzibilnosti kovalentne vezi. Samoobnovljivost je ena izmed najbolj raziskanih tem dinamičnih kovalentnih polimerov in odličen prikaz reverzibilnosti dinamične kovalentne kemije. Konvencionalni samoobnovljivi materiali se lahko samodejno obnovijo po mehanskih poškodbah, vendar za proces celjenja potrebujejo dodatke ali inkapsulirana sredstva. Po drugi strani pa se dinamični polimeri zaradi reverzibilne narave reverzibilnih kovalentnih vezi načeloma lahko spontano povrnejo po poškodbi v prvotno obliko brez zunanjih dejavnikov. Dinamični kovalentni polimeri so tako obdarjeni s sposobnostjo samoobnavljanja, ki je bila v zadnjih letih

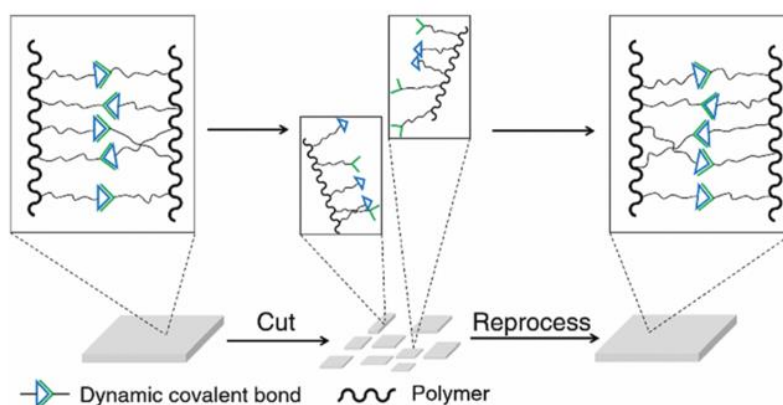
dokazana za vrsto različnih CAN-ov. Ti polimeri temeljijo na vrsti dinamičnih kovalentnih povezav, vključno z iminskimi vezmi, acilhidrazonskimi povezavami, vezmi borovega estra, Diels–Alderjevi adukti itd. Materiali, ki se uporabljajo za biološke aplikacije, kot so celične kulture in obloge za rane, so izkoristili lastnost samoobnavljanja dinamičnih kovalentnih polimerov, da dosežejo svoje specifične funkcionalnosti. Na sliki 2 lahko vidimo primere odzivov dinamičnih kovalentnih vezi [15,19,20].



Slika 2: Trije primeri odzivov dinamičnih kovalentnih vezi [15].

2.2.2 Spособnost recikliranja

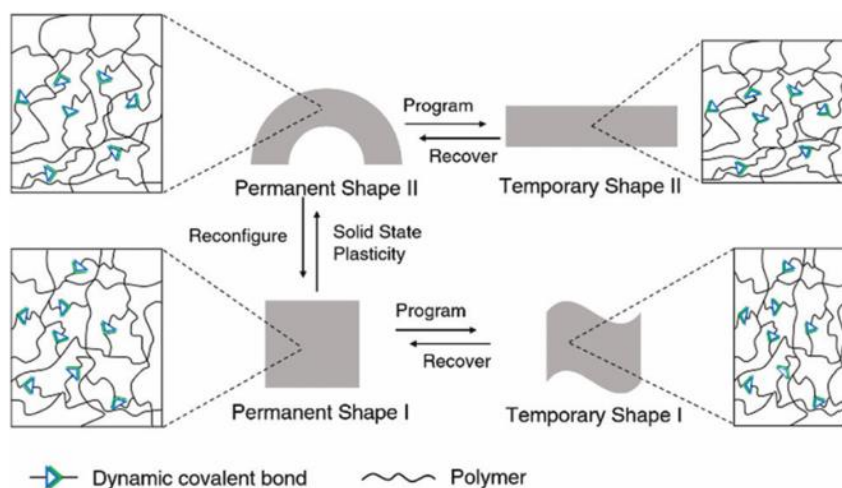
Recikliranje je še ena pomembna značilnost dinamičnih kovalentnih polimerov, ki jo ponovno omogočajo lastnosti vgrajenih reverzibilnih vezi. Običajnih kovalentnih polimerov po recikliranju ni mogoče popolnoma obnoviti v prvotne fizične strukture, ki ohranijo enake mehanske lastnosti. Nasprotno pa je veliko nekovalentnih zamreženih materialov mogoče zlahka reciklirati, vendar na splošno tvorijo manj mehansko robustne strukture. Po drugi strani pa je pri dinamičnih kovalentnih polimerih mogoče ohraniti visoko sposobnost recikliranja in robustno strukturo zaradi izbrane reverzibilne kovalentne vezi. Na sliki 3 je prikaz možnosti recikliranja dinamičnih kovalentnih polimerov [15,20].



Slika 3: Recikliranje polimera z dinamičnimi kovalentnimi vezmi [15].

2.2.3 Mehanske lastnosti

Dinamični kovalentni polimeri združujejo napredne mehanske lastnosti tradicionalnih polimerov z edinstvenimi lastnostmi dinamičnih kovalentnih vezi, kar lahko vodi do zanimivih novih učinkov in spremenjenih mehanskih lastnosti polimerov. Takšne mehanske lastnosti dinamičnih kovalentnih polimerov je mogoče uporabiti tudi v bioloških sistemih, na primer z ohranjanjem robustnih struktur v različnih okoljih. Običajni polimeri s sposobnostjo pomnjenja oblike lahko povrnejo prvotno (trajno) geometrijo potem, ko so bili prepričani (programirani) v začasno obliko. Vendar trajne oblike ni mogoče spremeniti, ko je izdelana iz togega, kovalentno zamreženega polimernega omrežja. Po drugi strani pa je mogoče prvotno geometrijo polimerov, ki vsebujejo dinamične kovalentne vezi, razmeroma enostavno preoblikovati, pri čemer se izkoristi dinamična narava vezi, kar omogoča alternativne poti programiranja. Kadar so dinamične povezave podvržene topološki preureditvi, kar vodi do učinkov plastičnosti v trdnem stanju, je mogoče trajno obliko materiala preoblikovati. To izboljša celotno zmogljivost in lahko tudi zmanjša stroške takšnih visoko zmogljivih polimerov. Druga značilnost dinamičnih kovalentnih polimerov je visoka raztegljivost. Da bi dosegli dobro raztegljivost, je pogosta strategija uvedba šibkih in krhkih vezi v mehke in raztegljive polimerne mreže. Ker je dinamične kovalentne vezi mogoče nadzorovati tako, da se zaradi šibkejše trdnosti vezi lažje pretrgajo kot njihove običajne analogne vezi, so po naravi primerne za uporabo v aplikacijah, kjer želimo povečati raztegljivost materiala. Na sliki 4 je prikazana shema preoblikovanja dinamično kovalentnih polimerov, ki imajo sposobnost pomnjenja oblike [15,20–22].



Slika 4: Shema preoblikovanja dinamično kovalentnih polimerov s sposobnostjo pomnjenja oblike [15].

2.2.4 Razgradljivost

Razgradljivost je ena najpomembnejših prednosti dinamičnih kovalentnih polimerov, kar je spet predvsem posledica relativno šibke trdnosti reverzibilnih vezi. Vsi taki polimeri se načeloma lahko razgradijo na ustrezne reakcijske komponente pod

ustreznimi pogoji, ki spodbujajo prekinitev vezi. Na primer, po analogiji s tradicionalnimi poliestri se lahko dinamerji, ki temeljijo na estrskih povezavah, običajno tudi razgradijo v razmeroma blagih hidrolitskih pogojih. Tako je razgradljivost ena od ugodnih lastnosti bioloških materialov [15].

2.3 Uporaba CAN-ov v različnih aplikacijah

CAN-i so vzbudili veliko zanimanja na nešteti področjih, kot so funkcionalno nastavljive naprave, avtomobilska industrija, mehki roboti in vesoljski promet. Z izkoriščanjem prednosti reverzibilne izmenjave kovalentnih motivov po segrevanju CAN-i s spremenljivo topologijo prikazujejo različne funkcionalnosti, vključno z recikliranjem, samoobnavljanjem, varjenjem, sproščanjem napetosti in sposobnostjo pomnjenja oblike, s čimer utirajo pot številnim priložnostim v inženirstvu za različne aplikacije. Poleg tega uvedba večfunkcionalnih delov v polimerne mreže ustvarja tudi nove napredne materiale, ki se odzivajo na več sprožilcev (kot so svetloba, pH in redoks sredstva) [1,23,24].

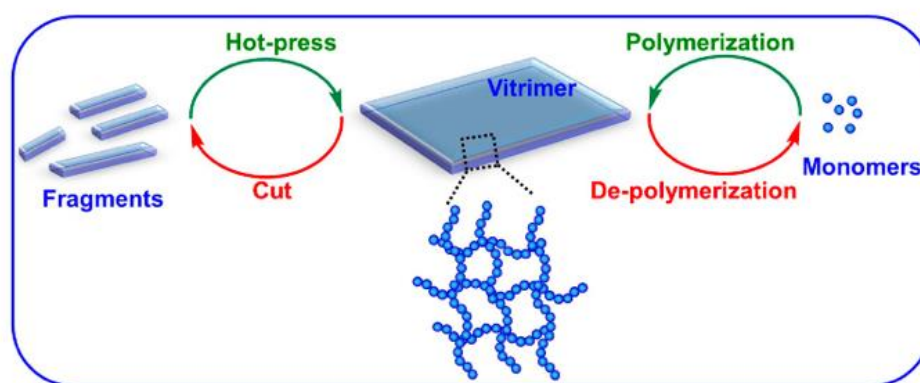
2.3.1 CAN-i kot materiali krožnega gospodarstva

Duroplastni materiali, kot so poliuretani, formaldehidne smole in epoksidne smole povzročajo vse večjo skrb za okolje zaradi svoje visoke stabilnosti, čeprav se v veliki meri uporabljajo v industriji in našem vsakdanjem življenju. Neustrezno ravnanje duroplastni odpadki včasih končajo v oceanih, kjer zaradi svoje trajnosti preprečujejo biološko razgradnjo; njihova prisotnost pogosto negativno vpliva na vodno življenje. V najboljšem primeru ravnanje z duroplastnimi odpadki običajno vključuje sežig, pri katerem se v ozračje sprostijo ogljikov dioksid in druga onesnaževala, ali odlaganje na odlagališče, kjer ostanejo dolgo časa zaradi pomanjkanja biološke razgradljivosti. Še pomembneje je, da je dolgoročno plastika izdelana iz naftnih surovin, ki je, čeprav jih je trenutno veliko, še vedno omejen vir. Zato je pretvorba teh duroplastnih materialov in/ali odpadkov, ki jih ni mogoče reciklirati, v materiale, ki jih je mogoče reciklirati za ponovno uporabo, dragocen korak za razvoj trajnostne rasti. V nadaljevanju bomo govorili o tem, kako so lahko CAN-i izvedljiva rešitev tega problema [1,25].

2.3.2 Recikliranje CAN-ov

CAN-i so potencialno sposobni delovati kot vrsta duroplastov, ki jih je mogoče reciklirati. Obstajata dva glavna mehanizma recikliranja, in sicer vroče stiskanje in raztapljanje s topilom, ki sta prikazana na sliki 5. V večini primerov je mogoče vitrimere ponovno obdelati z vročim stiskanjem njihovih drobcev ali ostankov v nov robusten integriran film za ponovno uporabo zaradi njihovih dinamičnih kovalentnih vezi. Du Prezova skupina je poročala tudi o vitrimerjih na osnovi imina, ki bi jih bilo mogoče ponovno predelati z ekstruzijo [26]. Reformirani vzorec vitrimerja vsebuje neprekinjeno mrežno arhitekturo, podobno svežemu vzorcu, in kaže primerljivo mehansko vedenje. Drugi sistem za predelavo vitrimera je depolimerizacija polimerne mreže v monomere

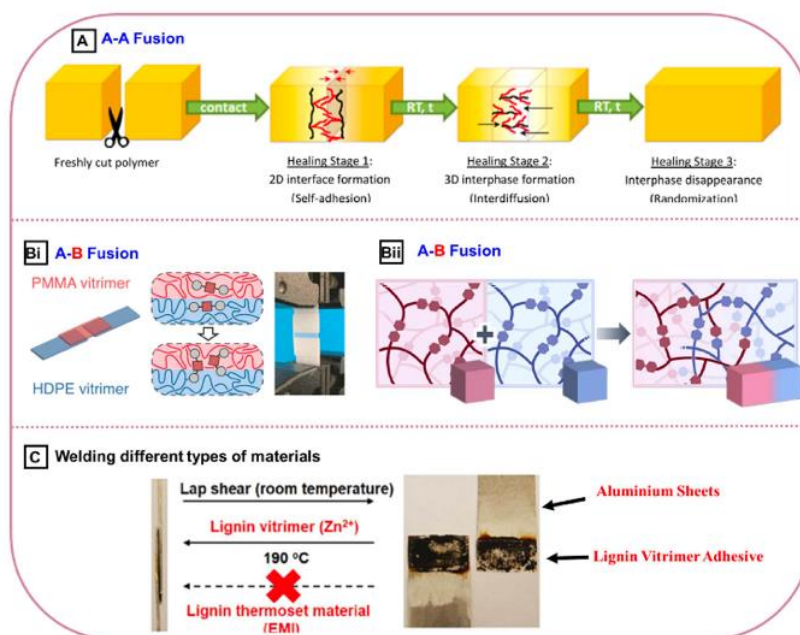
ali oligomere s topilom. Te fragmente lahko nato ponovno polimeriziramo, da ustvarimo nove vzorce vitrimerja po izhlapevanju topila. Na primer, Evans in sodelavci so razvili mrežo na osnovi poli(etilen oksida), ki vsebuje dinamične vezi estra borove kisline za transport ionov in aplikacije elektrolitov [27]. Ugotovljeno je bilo, da so mehanske lastnosti in prevodnost vitrimera odvisne od koncentracije (trifluorometansulfonil)imida (LiTFSI). Ta polimer bi lahko nato raztopili v topilu in reciklirali nazaj v prvotne monomere, ki bi jih lahko ponovno polimerizirali, da bi ustvarili nov vitrimer s primerljivo prevodnostjo. O drugem primeru so poročali Feng in sod., o uporabi 4-aminofenil disulfida kot večnamenski aaminski zamreževalec v polimerizacijskem sistemu amin-epoksi. V tem sistemu lahko segrevanje in stiskanje sprožita izmenjavo disulfidne vezi, kar povzroči preureditev mreže. Tako vroče stiskanje kot obdelava raztopine bi lahko ponovno obdelala vitrimer, da bi pridobila mehanske lastnosti, primerljive z izvirnim vzorcem. Drugi primeri obdelave raztopin vključujejo vitrimerje na osnovi boroksina, o katerih poroča Guan, in vitrimerje PDK, o katerih poroča Helms [1,26,28].



Slika 5: Shematski prikaz mehanizma recikliranja CAN-ov [1].

2.3.3 CAN-i za samoobnavljanje izdelkov in uporabo lepil za večkratno uporabo

Polimerni materiali so občutljivi na poškodbe zaradi dolgotrajne obrabe in zunanjih sil, kar vodi do padca zmogljivosti in se lahko konča s katastrofalnimi okvarami. Kot taki so polimeri z zmožnostjo samoobnavljanja razpok zelo zaželeni za podaljšanje življenjske dobe materiala s preprečevanjem usodnega strukturnega razpada, ublažitvijo težav z odpadki materiala in zmanjšanjem skupnih stroškov. Odvisno od vmesnika je mogoče doseči različne vrste samoobnavljanja in varjenja, kot so samoobnavljanje površine identične polimerne mreže, adhezija vmesnikov nezdružljivih polimernih mrež in različne vrste varjenja materialov, kar je prikazano na sliki 6 [1,29–31].



Slika 6: Shematski prikaz A) fuzije A-A, B) fuzije A-B in C) varjenja različnih vrst materialov z vitrimerji [1]

Samoobnavljanje se ne nanaša le na povrnitev zunanje makroskopske oblike materiala, ampak tudi njegovih notranjih mehanskih lastnosti (kot so modul, mehanska trdnost in žilavost). Samoobnavljanje identičnih ostankov vitrimerja je mogoče pripisati prisotnosti kovalentnih prilagodljivih vezi, ki omogočajo dinamične reakcije verižne izmenjave in preureditve topologije pod zunanjimi dražljaji. Garcia in soavtorji so pokazali, da je identičen proces samoobnavljanja polimerne mreže opravil naslednje tri korake (slika 6A) [1]. Na začetku bi potekal adhezivni proces z nastankom relativno šibke 2D medfaznega prostora. Verižna interdifuzija bi nato to medfazno interakcijo pretvorila v prostorninsko interakcijo. Končno medfaze izginejo, kar povzroči popolno zacelitev materiala. Teoretično se materiali, ki nosijo dinamične kovalentne vezi, lahko neomejeno samopopravljajo, če je celjenje nadzorovano z reverzibilnimi zamenljivimi motivi. Do danes je večina primerov samoobnovljivih polimerov razmeroma mehkih materialov, kar znatno omejuje njihovo praktično uporabo. Kot taki so vse večji raziskovalni interesi za samoobnovljive vitrimerje z visoko gibljivostjo verige, kot tudi integrirano zamreženo mrežo, ki ima za posledico odlično lastnost samoobnavljanja skupaj s togimi mehanskimi lastnostmi [1,29–31].

Učinkovito varjenje različnih polimernih materialov je zelo zanimivo na različnih področjih, vključno z mikrofluidnimi napravami, embalažo, robotiko in elektroniko. Vendar pa jih je zaradi nekompatibilnosti heterogenih navzkrižno povezanih omrežij težko sestaviti brez veznih plasti. Zanimivo je, da je v nekaterih primerih mogoče zlitje omrežij vitrimerov z različnimi strukturami doseči s spreminjanjem mrežnih površin z uporabo posebnih dinamičnih delov za spodbujanje interakcij med vmesniki (slika 6B). Uporabljena je bila metateza dioksaborolanov za pripravo vitrimerjev iz različnih polimernih substratov, vključno s PMMA, PS in celo trajno zamreženim polietilenom

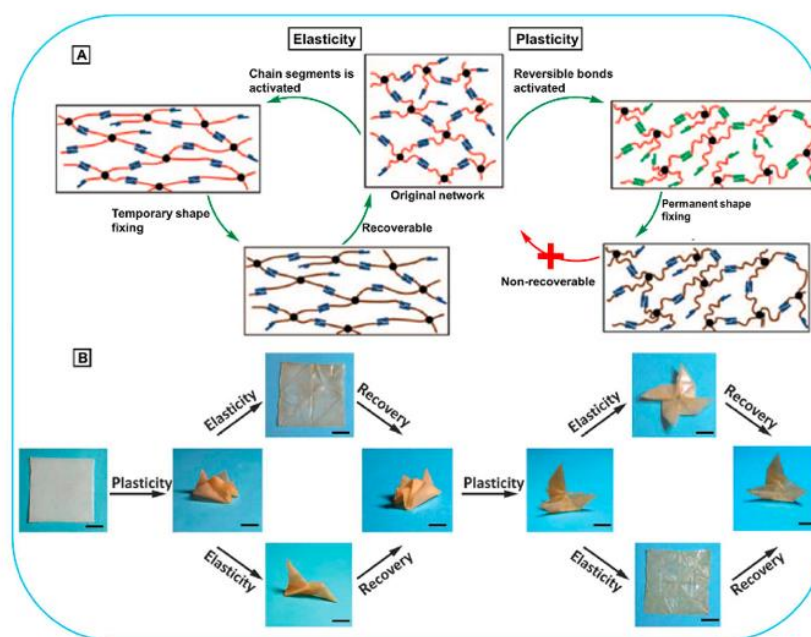
(PE) (slika 6B(i)). Zaradi prisotnosti visečih polarnih dioksaborolanov so heterogene polimerne mreže (kot sta PE in PMMA) na prvi stopnji pokazale nekaj združljivosti in adhezije. Pozneje so nastali močni kovalentni mostovi preko vmesnika in adhezija je bila dodatno povečana z robustnimi dioksaborolanskimi izmenjevalnimi reakcijami pri 190 °C pod tlakom 11 kPa. Adhezijska trdnost nastalega PE-PMMA vitrimera je po 10-minutnem varjenju dosegla okoli 11500 N/m in presegla trdnost čistega PMMA vitrimera, ko je bil čas varjenja podaljšan na 20 minut. Pred kratkim so Otsuka in sodelavci razvili novo metodo za povezovanje dveh različnih polimernih mrež z uporabo reakcije toplotne izmenjave vezi BiTEMPs (slika 6 B(ii)). Zaradi topoloških in zamenljivih delov BiTEMPs na vmesniku materiala se lahko na molekularni ravni v razsutem materialu spojita dve različni mreži. Mehansko obnašanje sestavljenih razsutih materialov je mogoče prilagoditi tudi s spreminjanjem razmerij komponent [1,29–31].

Uporaba dinamičnih izmenjevalnih reakcij za induciranje močne površinske interakcije pri preureditvi topologije ni primerna samo za polimere, ampak tudi za druge vrste materialov (kot so kovina, les, keramika in inženirska plastika), saj imajo vitrimerna lepila sposobnost varjenja na površino drugih materialov. V primerjavi s tradicionalnimi lepili (npr. epoksi smolami, fenol-formaldehidnimi smolami, organosilicijami in urea-formaldehidnimi smolami) imajo vitrimerna lepila izjemne lastnosti, vključno z visoko transparentnostjo, močnim oprijemom, odličnimi mehanskimi lastnostmi, obnovljivostjo in kemično odpornostjo. Izdelan je bil v celoti bioosnovan epoksi vitrimerni sistem (Se-EP/Oz-L) z visoko vsebnostjo lignina kot lepilo, ki ga je mogoče obnoviti (slika 6C). To toplotno odzivno vitrimerno lepilo je pokazalo izjemne lastnosti samoobnavljanja in spreminjanja oblike. Dokazali so, da je to novo vitrimerno lepilo pokazalo podobno prekrivno strižno trdnost v poskusu kohezijske odpovedi s komercialnimi lepili na osnovi epoksi za vezavo aluminijastih plošč. V nasprotju z običajnimi lepili za enkratno uporabo je vitrimerno lepilo dalo aluminijastim delom možnost, da se na zahtevo reverzibilno ločijo in ponovno povežejo zaradi robustnih reakcij transesterifikacije pri povišanih temperaturah. Drugo vitrimerno lepilo iz dinamičnega politiouretana (PTU) je bilo pripravljeno z uvedbo izmenljivih tiokarbamatnih vezi. Dobljeno transparentno PTU lepilo ima dobro vodoodpornost, možnost ponovne obdelave in izjemno sposobnost lepljenja za različne vrste materialov, vključno s steklom, kovino in lesom [1,29–31].

2.3.4 CAN-i za aplikacije sposobnosti pomnjenja oblike in pametnih aktuatorjev

Polimeri, ki imajo sposobnosti pomnjenja oblike (SMP), so edinstven razred zamreženih elastomerov, ki se ponašajo s programirljivim preoblikovanjem oblike pod zunanjimi dražljaji in imajo velik potencial v aplikacijah, vključno z biomedicinskimi napravami, pametnimi aktuatorji, robotiko, elektronskimi napravami in opremo za avtomatizacijo. Na splošno ima polimerni film z veliko spremembo modula glede na temperaturo velik potencial, da postane toplotno odziven SMP. Tradicionalni SMP-ji imajo dvojno spreminjanje oblike. Pri temperaturi nad T_g se segment polimerne verige

aktivira, da omogoči deformacijo pod zunanjo silo, kar povzroči zmanjšanje entropije sistema. Deformirana oblika bo po ohlajanju začasno fiksirana. Zaradi entropijske narave spremembe konformacije verige lahko deformirani polimer povrne prvotno obliko po ponovnem segrevanju nad T_g . To obnašanje dvojne oblike, usmerjeno k spremembi entropije, je elastičnost polimera. Drugo pomembno obnašanje polimera je plastičnost, ki je tradicionalno v nasprotju z elastičnostjo. Polimeri z dinamičnimi izmenljivimi vezmi kažejo plastičnost, saj lahko trajno rekonstruirajo obliko polimera kot odziv na zunanje sile. Polimer je najprej programiran pri temperaturi nad T_v , pri čemer se dinamična kovalentna vez dovolj aktivira, da preuredi topologijo omrežja pod zunanjo obremenitvijo. Z ohlajanjem pridobi novo trajno obliko. To topološko preureditev povzroči izmenjava kovalentne vezi brez ustrezne spremembe entropije. Te nove trajne oblike ni mogoče obnoviti in bo ostala nedotaknjena ob spremembi temperature brez zunanjih obremenitev. Na sliki 7 sta prikazani A) zasnova omrežja s toplotno različno elastičnostjo in plastičnostjo in B) manipulacija oblike s toplotno različno elastičnostjo in plastičnostjo [1,32–34].



Slika 7: A) zasnova omrežja s toplotno različno elastičnostjo in plastičnostjo in B) manipulacija oblike s toplotno različno elastičnostjo in plastičnostjo [1].

Elastična narava SMP-jev omogoča njihovo začasno fiksacijo oblike in kasnejšo obnovo na zahtevo. Toda tradicionalni SMP-ji s samo enim ciklom spreminjanja oblike ne morejo izpolniti vse večjih zahtev po geometrijsko kompleksnih večnamenskih napravah. Nasprotno pa bi vitrimere, ki združujejo tako elastičnost kot plastičnost, lahko programirali z več učinki. To omogoča nenehno premikanje materiala v različne sofisticirane in geometrično zapletene 3D strukture, ki bi lahko bile uporabne v vesoljskih in mehkih robotskih aplikacijah [1].

2.4 CAN kompoziti

Kompozitni sistemi z izboljšano zmogljivostjo in večodzivnostjo so potrebni za razvoj materialov naslednje generacije. V tem kontekstu bosta predstavljeni dve vrsti naprednih kompozitnih sistemov. Najprej se osredotočimo na CAN kompozite, ki nastanejo z vključitvijo nanopolnil v polimerno matrico (poglavje 2.4.1). V poglavju 2.4.2 bomo predstavili kompozite, ojačane z vlakni [1].

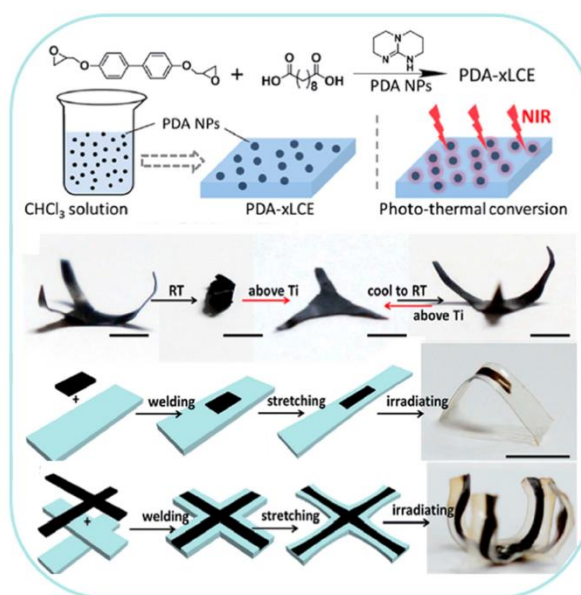
2.4.1 Napredni CAN kompoziti z dodanimi nanodelci

Nanodelci so obetavni dodatki za izboljšanje lastnosti CAN-ov. Nekateri najpogostejši nanodelci vključujejo grafen in ogljikove nanocевke (CNT, angleško »carbon nanotubes«), ki dajejo kompozitom izboljšane mehanske lastnosti in električno prevodnost. Poleg tega je mogoče zaradi fototermalnega učinka nastale kompozite konstruirati in rekonstruirati v sofisticirane 3D strukture z lokaliziranim segrevanjem. Na primer, kompozit grafen-epoksi-vitrimer z dinamičnimi kovalentnimi transestrifikacijskimi vezmi je bil razvit, da bi pokazal toplotno rekonfigurabilno sposobnost pomnjenja oblike. Nastali kompozit je pokazal stabilen spomin oblike s konstantno trdnostjo oblike in vrednostmi obnovitve ($R_f > 99\%$, $R_r > 98\%$) [1,35,36].

Razviti so bili razpršeni tekoči kristalni vitrimerji (LCV, angleško »liquid crystalline vitrimers«) iz ogljikovih nanocevk (CNT). S pomočjo disperznega sredstva so bili CNT-ji homogeno razpršeni v materialni matrici. Zaradi močnega fototermičnega učinka CNT je nastali vitrimerni kompozit z dinamično svetlobno aktiviral transesterifikacijo, kar je omogočilo gradnjo in obnovo različnih sofisticiranih 3D arhitektur pod svetlobnim obsevanjem. Poleg tega je film za lahka gospodarska vozila pokazal nastavljive toplotne, mehanske in aktivacijske lastnosti pod sijočo svetlobo brez vijakov, lepil ali kalupov.

Poleg grafena in CNT se za pripravo vitrimernih kompozitov z močnimi mehanskimi lastnostmi, možnostjo ponovne obdelave in recikliranja uporabljajo tudi druga anorganska polnila (kot so nanodelci zlata in silicijev dioksid). Nanodelci zlata (AuNR, angleško »gold nanoparticles«) so pokazali odličen fototermični učinek in lastnost absorpcije selektivnega spektra, ki jo je mogoče prilagoditi s strukturo. Učinkovito vključitev zlatih nanosfer z vitrimernimi materiali je mogoče uporabiti za pripravo svetlobno občutljivih vitrimernih kompozitov, ki se odzivajo samo na selektivno valovno dolžino, kar poveča stabilnost materiala pod vidno svetlobo. Vendar pa so zaradi visokotemperaturnega procesa strjevanja vitrimera nanodelci zlata občutljivi na agregacijo, kar ima za posledico oslabitev plazmonske resonance nanosfer. Da bi povečali stabilnost zlatih nanodelcev med postopkom vitrimerov, so Ji in sodelavci-ref. uporabili polidopamin za modificiranje zlatih nanosfer, ki bi jih bilo mogoče dobro razpršiti v epoksi vitrimerov. Zaradi močnega fototermalnega učinka s polidopaminom modificiranih zlatih nanodelcev dobljeni kompoziti nudijo učinkovito celjenje in spreminjanje oblike s svetlobo ter svetlobno usmerjeno površinsko vzorčenje in ponovno vzorčenje. Pred kratkim so bile optične lastnosti samopopravljanja

polarizacijskega filma dosežene z uporabo sinergističnega učinka med nanodelci zlata in vitrimerom. Zaradi dinamične narave transalkilacijskih reakcij C-N piridinijev v omrežju je mogoče zasnovane kompozite nenehno ponovno obdelovati pri povišanih temperaturah. Poleg anorganskih nanodelcev se za izboljšanje lastnosti vitrimnih kompozitov uporabljajo tudi organski nanodelci. V nasprotju z anorganskimi nanodelci je bilo organske nanodelce enostavno homogeno dispergirati v polimerni matriks brez kakršnega koli nadaljnjega koraka disperzije. Na sliki 8 je prikazan (na vrhu) shematski prikaz postopka, uporabljenega za pripravo vzorca PDA-xLCE in (spodaj) obnovitev in povratna aktivacija deformiranih dinamičnih 3D struktur vzorca PDA-xLCE in varjenih praznih filmov LCE/PDA-xLCE [1].



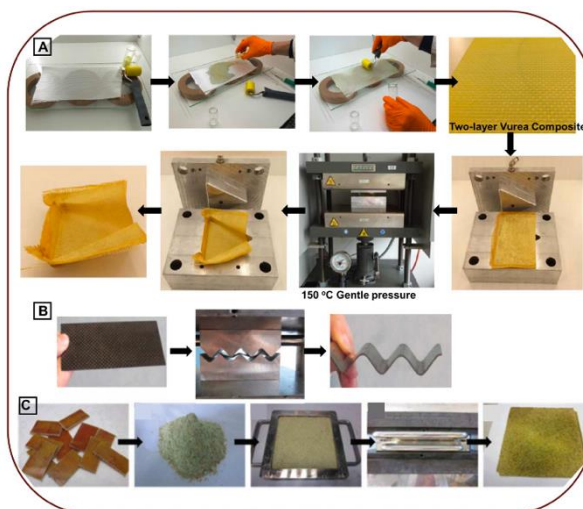
Slika 8: Shematski prikaz postopka, uporabljenega za pripravo vzorca PDA-xLCE (zgoraj) in obnovitev ter povratna aktivacija deformiranih dinamičnih 3D struktur vzorca PDA-xLCE [1]

Predvsem je bil ta vitrimerni kompozit pripravljen brez disperzijskega sredstva, modifikacije površine ali sonikacije. Izdelan je bil nov vitrimerni papir s polikarbonatom kot matrico; naravni celulozni papir je deloval kot ojačitveni okvir. S polimerizacijo monomerov in situ v celuloznem papirju je bilo mogoče v celoti zapolniti porozne strukture izvirnega papirja, kar je povzročilo robusten vitrimerni papir. Nastali vitrimerni papir nima le izjemne mehanske robustnosti in velike termične ter kemične stabilnosti, temveč je pokazal tudi različna pametna vedenja, vključno s spominom oblike, samozdravljenjem in preoblikovanjem. Celulozne nanofibrile (CNF) in vitrimerni nanodelci so bili združeni, da bi dosegli mehansko koherentne nanopapirne materiale. Dinamična transesterifikacija vitrimera na osnovi polidimetilsiloksana, pritrjenega na površino CNF. Nastali nano-papir je pokazal prožne, raztegljive in izjemne lastnosti vodoodpornosti. Poleg tega je bil ta vitrimer uporabljen za lepljenje dveh nanokompozitov kot lepilo, ki ga je mogoče ponovno obdelati. Pred kratkim je bil zasnovan multifunkcionalni karboniziran les brez lignina (CLFW)@Ni–NiS/vitrimer, kompozit z lastnostmi preoblikovanja, samozdravljenja in spomina oblike. Hibrid je bil

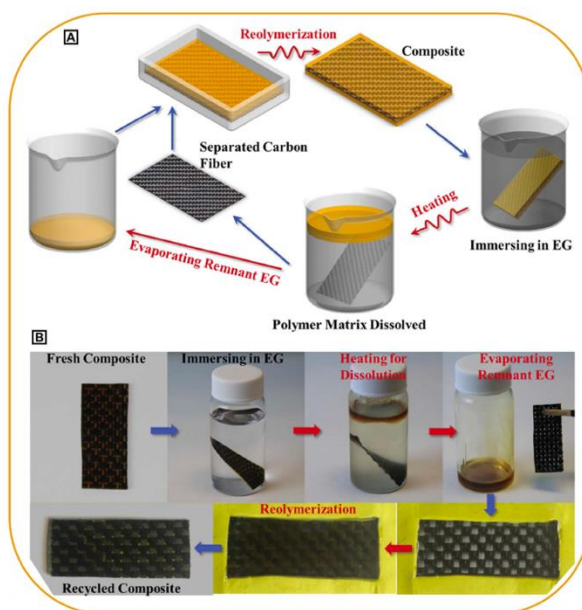
izdelan s sestavljanjem vitrimerja s superkondenzatorjem, ki ima visoko energijsko gostoto in gostoto moči ter hkrati kaže izboljšano sposobnost recikliranja, kar dokazuje velik potencial pametnih materialov na osnovi lesa za uporabo v superkondenzatorjih, katalizatorjih in senzorjih [1].

2.4.2 Uporaba kompozitov, ojačanih z vlakni

Danes so polimerni kompoziti, ojačeni z vlakni (angleško »fiber reinforced polymer composites«) (FRPC), zelo zanimivi zaradi njihove uporabe kot lahke alternative kovinam v vesoljski in avtomobilski industriji. Vendar pa so trenutni FRPC-ji dragi in jih je nemogoče reciklirati, kar povzroča neželene odpadke in onesnaževanje s povečanimi skupnimi stroški. Zato je iskanje novih materialov z robustnimi mehanskimi lastnostmi, dobro prilagodljivostjo oblike in možnostjo recikliranja, ki bi nadomestili sedanji FRPC, zelo iskano za razvoj trajnostnega gospodarstva. FRPC-ji, ki temeljijo na vitrimerih, so izjemna rešitev za to zahtevo zaradi njihove bistveno povečane mehanske trdnosti; hkrati kažejo možnost ponovne predelave, popravljivosti in recikliranja. FRPC-je je enostavno izdelati iz takoj dostopnih materialov (kot so ogljikova vlakna) in jih je zato mogoče enostavno implementirati na nešteti področjih: transport, gradbena industrija, energetika itd. Verjame se, da bo razvoj FRPC-jev zagotovil odlično možnost za proizvodnjo lahkih in učinkovitih delov za letala, avtomobile in sektorje vetrne energije. Na sliki 9 lahko vidimo A) slikovno ilustracijo priprave ploščatega kompozita Vurea in njegovega termoformiranja v trikotno obliko, B) preoblikovanje strjenega kompozitnega laminata in C) recikliranje epoksidnih kompozitov. Na sliki 10 lahko vidimo A) recikliranje kompozitov CFRP in B) eksperimentalne slike [1,37,38].



Slika 9: Slikovna ilustracija priprave ploščatega kompozita Vurea in njegovega termoformiranja v trikotno obliko, B) preoblikovanje strjenega kompozitnega laminata in C) recikliranje epoksidnih kompozitov [1].



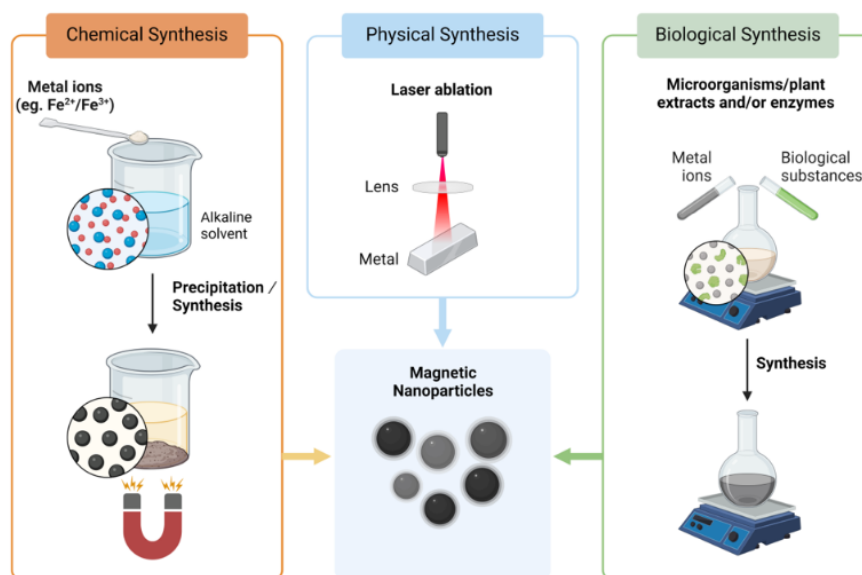
Slika 10: Postopek recikliranja kompozitov CFRP – A) shematski prikaz in B) Eksperimentalne slike [1].

2.5 Magnetni nanodelci

Z dimenzionalnega vidika lahko nanomateriale razdelimo v tri glavne razrede: dvodimenzionalni nanomateriali (2D), kot so tanki filmi, enodimenzionalni materiali (1D), ki jih ponazarjajo nanožice in nanocevke, in ničelni sistemi (0D), ki jih predstavljajo nanodelci (NP, angleško »nanoparticles«) in kvantne pike (QD, angleško »quantum dots«). V tem magistrskem delu se bomo osredotočili na poseben razred nanodelcev (NP): nanodelce železovega oksida. MNP-ji (»angleško magnetic nanoparticles«) so materiali z dimenzijami v nanometriškem območju, običajno med 1 in 100 nanometrov. V tem obsegu se pojavijo edinstvene magnetne lastnosti, ki jih razlikujejo od njihovih množičnih dvojnikov. MNP-ji predstavljajo poseben razred NP, ki lahko delujejo pod vplivom zunanega magnetnega polja kot neposredna posledica njihovih superparamagnetnih, ferimagnetnih in/ali feromagnetnih lastnosti. Njihova sinteza vključuje različne metode, namenjene nadzoru velikosti, oblike in lastnosti teh nanometrskih materialov. Običajno uporabljene metode vključujejo koprecipitacijo, sol-gel sintezo in termično razgradnjo. Velika površina MNP-jev omogoča uravnavanje površine, zaradi česar so vsestranski za različne aplikacije. Glede na njihovo uporabo v biomedicinskih aplikacijah ima prevleka ključno vlogo pri zagotavljanju povečane biokompatibilnosti MNP. Vendar pa je vrednotenje takih nanostruktur velikega pomena, ko gre za biomedicinske aplikacije. Razvitih je bilo veliko različnih tehnik, ki jih je mogoče uporabiti za ovrednotenje fizikalnih in kemijskih lastnosti MNP. Ker imajo MNP istočasno magnetne lastnosti in učinkujejo pri zaprtju v vseh treh dimenzijah, je mogoče predvideti širši nabor novih lastnosti, ki jih je mogoče izkoristiti za praktične biomedicinske aplikacije in raziskovanje temeljnih znanstvenih pojavov [39–41].

2.5.1 Sintezne metode

V zadnjem desetletju je bil dosežen pomemben napredek pri sintezi nanodelcev železovega oksida. Poudarek je bil na ustvarjanju različnih tehnik, ki so sposobne generirati MNP z določenimi lastnostmi, kot so velikost, oblika, magnetne lastnosti in koloidna stabilnost. Združljivost z živimi organizmi je zelo pomembno vprašanje, ki ga je treba obravnavati zlasti v primeru njihove uporabe v bioloških aplikacijah. Ščasoma je bil razvit širok nabor metod sinteze. Te metode sinteze lahko razdelimo na fizikalne, kemične in biološke procese, ki so prikazani na sliki 11 [39,42,43].



Slika 11: Sintezne metode priprave magnetnih nanodelcev [39]

Precipitacija in koprecipitacija izstopata kot prevladujoči sintezni metodi za izdelavo MNP-jev. Ti MNP-ji imajo regulirano velikost in magnetne lastnosti zaradi enostavnih, prilagodljivih in manj škodljivih postopkov, uporabljenih za njihovo sintezo. Poleg tega so ti pristopi varni, ekonomični in zahtevajo nižjo temperaturo sinteze v primerjavi z alternativnimi konvencionalnimi metodami. Precipitacija in koprecipitacija sta še posebej primerni, kadar obstaja potreba po proizvodnji velikih količin nanokristalitov. V tipičnem se kovinski ioni uporabijo za raztapljanje v topilu in za tvorbo raztopine, ki vsebuje te kovinske ione, ki se bo nadalje uporabila za proizvodnjo MNP. Skupna ponazoritev MNP, sintetiziranih s temi metodami, so Fe_3O_4 ali $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP, pridobljeni iz železovih (Fe^{2+}) in železovih (Fe^{3+}) soli, raztopljenih v alkalni raztopini. Tipična sestava vključuje razmerje 2:1 soli Fe^{2+} in Fe^{3+} , bodisi pri sobni temperaturi ali pri povišani (80–85 °C). Ko se reakcija konča, se na dnu reaktorja tvori oborina železovega oksida. Lahko ga pridobimo s centrifugiranjem ali magnetno izolacijo. Pričakovano območje pH za nastalo oborino je med 7,5 in 14. Omeniti velja, da je sinteza te vrste MNP-jev močno odvisna od virov kovinskih ionov in dejavnikov, kot so temperatura, pH in ionska moč reakcijskega medija. Pravzaprav je večina komercialno dostopnih nanodelcev železovega oksida (IONP) sintetizirana z uporabo zgoraj omenjenih metod [39,42–44].

2.5.2 Fizikalne lastnosti in njihova karakterizacija

S kemijskega vidika karakterizacija MNP vključuje določanje njihove sestave, strukture in površinskih lastnosti. Za pridobitev takšnih informacij je mogoče uporabiti različne analitične tehnike. Običajno MNP vsebujejo magnetne materiale, kot so železov oksid, magnetit, maghemit, lahko pa vsebujejo tudi druge materiale, kot so kobalt, nikelj ali zlitine. Takšni nanodelci so običajno prevlečeni s kremenom, površinsko aktivnimi snovmi ali biokompatibilnimi materiali (npr. polimeri). Ti premazi zagotavljajo biokompatibilnost, funkcionalnost in stabilnost. Površinske lastnosti narekujejo površinski naboj, interakcije med nanodelci in premazom, oksidacijsko stanje in učinkovitost segrevanja MNP. Razumevanje reaktivnosti in interakcij med NP-ji in drugimi entitetami je bistveno za takšne aplikacije [39].

Infrardeča (FT-IR) spektroskopija s Fourierjevo transformacijo zagotavlja informacije o molekularni sestavi, funkcionalnih skupinah in kemičnih vezeh, prisotnih na površini MNP-jev. Ta tehnika je še posebej uporabna za preučevanje površinske funkcionalizacije nanodelcev. Vrhovi v spektru se lahko dodelijo določenim funkcionalnim skupinam, kar zagotavlja informacije o ligandih ali površinsko aktivnih snoveh, pritrjenih na površino NP. Prav tako lahko identificira kemične vezi, ki so prisotne v sistemu, kar raziskovalcem omogoča, da opredelijo sestavo materiala [39,45].

Rentgenska praškovna difrakcija (XRD, angleško X-ray diffraction) se uporablja za analizo razporeditve atomov v magnetnem jedru, kar omogoča vpogled v njihovo kristalno strukturo. Ponuja informacije o razporeditvi kristalov, razdalji med njihovimi rešetkami in dimenzijah kristalitov. Ti dejavniki so ključni pri določanju magnetnega obnašanja teh snovi [39].

Magnetni nanodelci so postali ključno orodje na biomedicinskem področju, ki pomembno preoblikuje različne diagnostične in terapevtske metode. Zaradi svojih značilnih magnetnih lastnosti, kot tudi združljivosti z biološkimi sistemi in zmožnostjo spreminjanja na površini, so ti materiali zelo primerni za široko paleto aplikacij, vključno z magnetno resonanco (MRI), ciljnim dajanjem zdravil in tudi za zdravljenje raka. Prilagodljivost MNP-jev je v njihovi zmožnosti reagiranja na zunanja magnetna polja, kar omogoča natančno regulacijo in manipulacijo znotraj bioloških sistemov. Ta lastnost je še posebej ugodna pri tarčnih terapijah, saj omogoča neposredno dajanje zdravil ali terapevtskih sredstev na določene lokacije, s čimer se zmanjša pojav neželenih učinkov po celem telesu. Poleg tega njihova uporaba pri diagnostičnem slikanju, in sicer pri povečanju kontrasta MRI, olajša izboljššan in bolj zapleten vid notranjih telesnih struktur, kar pomeni, da lahko dosežemo večjo diagnostično natančnost [39,46].

2.6 Magnetni kompoziti na osnovi CAN-ov

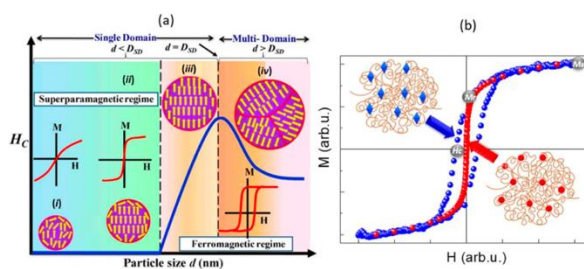
Nanodelci železovega oksida in magnetni kompoziti kažejo spremembe v svojih lastnostih, strukturah ali položajih/gibanju kot odgovor na uporabo zunanega magnetnega polja ali kot posledico inherentnih magnetnih lastnosti. To je v zadnjih desetletjih pritegnilo pozornost številnih raziskovalcev za izkoriščanje za širok nabor različnih aplikacij. Odziv magnetnega kompozita je odvisen od vrste in strukture uporabljenega magnetnega polnila, lastnosti materiala in interakcije med magnetnim polnilom in inertno matrico. Trdomagnetni (nano)delci so lahko trajno magnetizirani z zunanjim magnetnim poljem, medtem ko mehki magnetni (nano)delci izgubijo magnetizacijo po odstranitvi zunanega magnetnega polja. Magnetni polimerni (nano)kompoziti so ustvarjeni z uporabo različnih polnil z magnetnimi delci z različnimi magnetnimi lastnostmi in obdelani z različnimi fizikalnimi in kemijskimi tehnikami, kar vodi do različnih morfologij nanokompozitov in različnih stopenj kompleksnosti v njihovih odzivih na uporabljena magnetna polja [3,47,48].

Samoobnovljivi materiali so v zadnjih desetletjih pritegnili veliko raziskovalnega zanimanja. Izkazujejo sposobnost, da obnovijo svoje funkcionalne lastnosti s celjenjem nastalih poškodb, s čimer podaljšajo svojo življenjsko dobo ter življenjsko dobo predmetov in struktur, izdelanih iz teh samozdravilnih materialov. Ločimo lahko dva bistveno različna mehanizma zdravljenja. Zunanji materiali za samoobnavljanje temeljijo na zdravilnem sredstvu, ki je shranjeno v votlih vlaknih, kapsulah ali mikrovaskularnih mrežah, ki posnemajo srčno-žilne sisteme v naravi. Ko ti rezervoarji zaradi mehanskih poškodb počijo, se zdravilno sredstvo izloči iz rezervoarjev in zapolni poškodovani volumen. Po strjevanju, običajno po kemijski reakciji, se mehanske lastnosti materiala obnovijo. Zunanji mehanizmi samoobnavljanja se skoraj izključno uporabljajo za duroplaste in sorodne kompozitne materiale. Druga možnost je, da je zdravilna sposobnost intrinzičnih materialov za samoobnavljanje neločljivo povezana s kemičnimi strukturami materialov. Intrinzični samoobnovljivi polimeri imajo reverzibilne kovalentne vezi (npr. reverzibilna cikloadicija, metateza ali reakcije izmenjave) ali nekovalentne interakcije (kot so vodikove vezi ali ionske interakcije), vgrajene v njihov polimer mrežne strukture. Te reverzibilne vezi in interakcije se prekinejo prednostno in na reverzibilen način ob mehanski preobremenitvi. Po odstranitvi mehanske obremenitve se lahko te vezi preoblikujejo bodisi avtonomno bodisi ob uporabi ustreznega dražljaja, kot je toplotno ali svetlobno obsevanje. Intrinzični sistemi za celjenje se uporabljajo za duroplaste, elastomere in izvedene kompozite. Pri duroplastih je običajno toplotni sprožilec potreben za ustvarjanje verižne segmentne mobilnosti, ki je potrebna za učinkovito celjenje nastale poškodbe, medtem ko kovalentno zamrežena struktura omogoča avtonomno obnavljanje poškodb v elastomerih. V zvezi s tem ima formulacija samoobnovljivih magnetnih kompozitov potencial za rešitev večjih vprašanj na posameznih področjih magnetnih materialov in sorodnih aplikacij ter na razvijajočem se področju samoobnovljivih materialov [3].

2.6.1 Magnetne lastnosti

Magnetne lastnosti samobnovljivih magnetnih kompozitov izvirajo iz magnetnih (nano)delcev, ki se uporabljajo za pripravo kompozitov, in njihove disperzije v polimerni matrici. Lastnosti magnetnih (nano)delcev so odvisne od njihove kemije in tudi od uporabljene metode sinteze, saj ta določa obliko, velikost (razporeditev) in kristalno strukturo delcev. Magnetne lastnosti materialov najdejo svoj izvor v orbitalnem in spinskem gibanju elektronov ter v tem, kako medsebojno delujejo. Najboljši način za predstavitev različnih vrst magnetizma je opisovanje odziva materialov na zunanje magnetno polje. Običajno jih delimo na diamagnetne, paramagnetne, feromagnetne, ferimagnetne in antiferomagnetne materiale [3].

Histerezne zanke se uporabljajo za preučevanje magnetnih lastnosti materialov pod vplivom zunanjega magnetnega polja. Kot je prikazano na sliki 12, je mogoče nasičeno magnetizacijo (M_s), remanenčno magnetizacijo (M_r) in koercitivno polje (H_c) pridobiti iz histereznih zank. Na sliki 12 je prikazana (a) shema, ki prikazuje učinke velikosti delcev s spremembami H_c in M_s , od majhnih supermagnetnih nanodelcev do večdomenskih magnetnih nanodelcev in (b) histerezne zanke trdih (levo) in mehkih (desno) samozdravilnih magnetnih kompozitov pri isti temperaturi. (i) Nanodelci, manjši od 3 nm, kažejo super magnetno obnašanje s $H_c = 0$ in zmernimi vrednostmi M_s zaradi velikega prispevka paramagnetnih atomov na površini delca. (ii, iii) Z večanjem velikosti delcev se podaljšujejo relaksacijski časi, kar stabilizira blokirano stanje in povečuje H_c . (iv) Nazadnje, nad kritično velikostjo za nastanek ene domene se delci večdomenski, kar povzroči zmanjšanje H_c . Nasičena magnetizacija (M_s), remanenčna magnetizacija (M_r) in koercitivnost (H_c) so označeni s sivimi polnimi kroglicami [3,47,48].



Slika 12: Shema, ki prikazuje učinke velikosti delcev s spremembami H_c in M_s ter histerezne zanke magnetnih kompozitov [3]

Prva vrednost ustreza magnetizaciji, ko so vsi momenti delcev poravnani vzdolž zunanjega uporabljenega magnetnega polja in je pridobljena z linearnim prilagajanjem območja visokega polja krivulje histerezne zanke. Drugi ustreza preostali magnetizaciji, ko se uporabljeno magnetno polje odstrani. Končno H_c ustreza magnetnemu polju, ki ga je treba uporabiti za preklic magnetizacije vzorca. Magnetni (nano)delci so sestavljeni iz magnetnih domen, ki so regije z enakomerno magnetizacijo, ločene z domenskimi stenami in ki pomagajo zmanjšati magnetostatično energijo. Med magnetnimi materiali sta feromagnetna in

ferimagnetna najbolj izbrana sistema za pripravo magnetnih kompozitov, ker kažejo spontano magnetizacijo v odsotnosti magnetnega polja zaradi popolne ali delne vzporedne poravnave njihovih magnetnih momentov. Če je prostornina delca dovolj majhna, je lahko sestavljen iz ene same magnetne domene (sliko 12a). Zaradi svoje majhne prostornine se delci z eno domeno običajno obnašajo superparamagnetno, kar pomeni, da toplotna energija zadostuje za spontano spremembo magnetizacije delcev, kar vodi do odsotnosti preostale magnetizacije v odsotnosti magnetnega polja. Vendar pa bo v prisotnosti magnetnega polja prišlo do neto statistične poravnave magnetnih momentov, ki je analogna paramagnetu, vendar z višjim magnetnim momentom, ki je lahko do 104-krat večji kot pri atomskem paramagnetu. Če navedemo nekaj primerov, superparamagnetni nanodelci železovega oksida (SPION, ang. superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION)), sestavljeni iz Fe_3O_4 ali $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, so bili obsežno raziskani za uporabo v zdravstvu, npr. kot kontrastna sredstva za slikanje z magnetno resonanco (MRI), sistemi za dostavo zdravil ali antene za magnetno hipertermijo, zaradi njihove nizke toksičnosti in dobrih magnetnih lastnosti [3,47,48].

2.6.2 Najsodobnejše metode izdelave magnetnih samoobnovljivih kompozitov

Samoobnovljive magnetne kompozite je mogoče pripraviti z vključitvijo magnetnih (nano)delcev, ki vsebujejo feromagnetne ali ferimagnetne materiale, v samoobnovljive polimerne matrice, kot so mehki elastomeri ali polimeri s sposobnostjo pomnjenja oblike. Sestava, vsebina in površinska funkcionalizacija vgrajenih magnetnih (nano)delcev so ključni dejavniki, ki določajo učinkovitost nanokompozitov. Uporaba trdih magnetnih feritnih (nano)delcev v robotiki je pritegnila veliko pozornosti zaradi njihove nizke magnetne prepustnosti pod močnimi magnetnimi polji, kar povečuje programirljivost materiala. Magnetni odziv magnetnih samoobnovljivih nanokompozitov se običajno poveča z vsebnostjo delcev. Vendar pa sta agregacija delcev in ločevanje faz običajna ozka grla, ki omejujejo obremenitev delcev. Končno lahko dodatek anorganskih in organskih molekul na površino delcev uvede nove funkcionalnosti v končni material in poveča disperzijo delcev v polimerni matrici [3,49].

Doslej sta bili sprejeti dve glavni strategiji za spodbujanje samoobnavljanja nanokompozitov: avtonomno in neavtonomno. Neavtonomni pristop temelji na zunanjih posegih, kot je induktivni učinek segrevanja pod zunanjim dražljajem, na primer induciranim z izmeničnim magnetnim poljem za magnetne (nano)delce ali bližnjo infrardečo svetlobo za absorberje svetlobe. Lokalna toplota, proizvedena iz teh procesov, omogoča različne vrste strategij samoobnavljanja, kot je taljenje termoplastične faze, olajšanje izmenjave kemičnih vezi ali aktiviranje reverzibilnih reakcij. Ta pristop je prinesel magnetne samoobnovljive kompozite z dobrimi samoobnovljivimi in mehanskimi lastnostmi, vendar kaže omejitve zahteve po uporabi zunanjega dražljaja. Avtonomno zdravljenje ne zahteva človeškega posredovanja in temelji bodisi na vgrajenem zdravilnem sredstvu, ki se samostojno sprosti ob mehanski poškodbi rezervoarja, v katerem je shranjeno, bodisi na intrinzičnem samoobnovljivem potencialu polimernih matric, ki vključujejo dinamične kovalentne vezi ali nekovalentne

interakcije, ki lahko reformo pri temperaturi uporabe. Dinamične kovalentne kemije vključujejo Diels-Alderjeve (DA) reakcije, izmenjavo vezi na osnovi disulfida, imina in bora. Nekovalentne kemije se nanašajo na vodikove vezi, ionske interakcije, vez med kovino in ligandom, elektrostatične interakcije in π - π vezi. Vendar pa je vredno omeniti, da razlika med tema dvema strategijama ni vedno jasna in da mnogi intrinzični samoobnovljivi sistemi potrebujejo povišanje temperature, da dosežejo popolnoma ozdravljeno stanje, kar je na primer mogoče inducirati z magnetno induktivnim segrevanjem kot kombinacijo teh dveh strategij. Geometrija in sestava materiala določata končne funkcionalnosti magnetnih samoobnovljivih kompozitov. Na splošno lahko mešanje in disperzijo magnetnih (nano)delcev v polimerni matrici uporabimo za izdelavo preprostih 2D in 3D geometrij. Metode aditivne proizvodnje omogočajo izdelavo kompleksnih struktur v kratkem času, vendar z višjimi proizvodnimi stroški. [3,50,51].

2.6.3 Uporaba magnetnih nanokompozitov na osnovi CAN-ov

V obsežnem naboru dobro uveljavljenih aplikacij, ki uporabljajo magnetne mehke materiale in samoobnavljajoče polimere, so dokazali, da imajo magnetni kompoziti boljše lastnosti z združevanjem obeh funkcij v enem samem sistemu. Pravilna zasnova in izdelava dinamičnih reverzibilnih polimerov skupaj s primerno disperzijo magnetnih polnil v matrici omogoča ustvarjanje objektov z odzivnostjo na več dražljajev, visoko fleksibilnostjo in žilavostjo. Magnetni delci omogočajo odziv na magnetna polja, zato magnetno samoobnavljanje postane zanimiva izbira za nove najsodobnejše tehnološke ali biomedicinske aplikacije. Magnetno gibanje mehkih aktuatorjev je mogoče doseči z uporabo zunanega magnetnega polja. Nastale magnetne kompozite je mogoče uporabiti na primer za minimalno invazivno kirurgijo ali manipulacijo občutljivih predmetov. Segrevanje na daljavo pod vplivom magnetnega sistema na visokofrekvenčno izmenično magnetno polje je lahko dodatna spodbuda za povečanje učinkovitosti zdravljenja samozdravilnih materialov. To je zaželeno skupaj s polimeri, ki kažejo dinamično reverzibilnost, za prostoročne aplikacije, kot je sprožilna dostava zdravil ali manipulacija s tekočimi površinami s podaljšanim servisnim časom. Poleg tega spajanje električnih in magnetnih polnil izkorišča pripravo kompozitov z večnamenskim odzivom. Hitre preiskave samoobnovljive fleksibilne elektronike lahko izkoristijo magnetizem za spodbujanje njihove učinkovitosti za tehnološke aplikacije, kot so prilagodljivi senzorji, naprave za shranjevanje energije in sistemi za zaščito pred elektromagnetnimi motnjami (EMI) [3,52,53].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Eksperimentalni del magistrske naloge je sestavljen iz nabora različnih postopkov priprave nanodelcev železovega oksida in kompozitov CAN-a na osnovi PP.

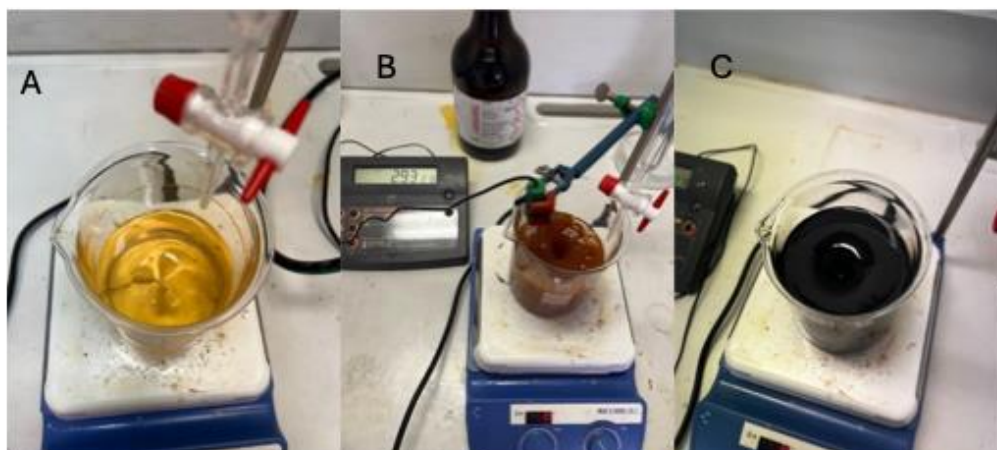
V eksperimentalnem delu smo uporabili naslednje kemikalije:

- železov (II) sulfat, proizvajalec Honeywell,
- železov (III) sulfat, proizvajalec Sigma-Aldrich,
- L-cistein, 98+%, proizvajalec Thermo Scientific,
- oleinska kislina, proizvajalec TCI, čistost 97 %,
- citronska kislina, proizvajalec Sigma-Aldrich,
- amonijak, proizvajalec Sigma-Aldrich,
- trifenil fosfat, proizvajalec Sigma-Aldrich,
- bisfenol A, proizvajalec Sigma-Aldrich, čistost 97 % in
- PP-g-MA, proizvajalec Exxon Mobil (Exxelor PO 1020).

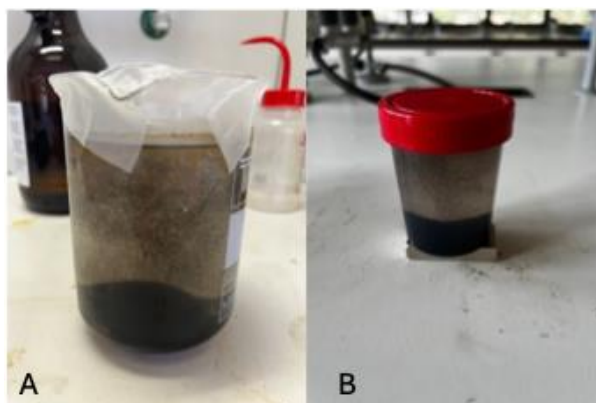
3.2 Sintezne metode

3.2.1 Sinteza nanodelcev železovega oksida

V 1000 mL čašo smo zatehtali 3,75 g železovega (II) sulfat heptahidrata in 2,97 g železovega (III) sulfat hidrata. V čašo smo dolili 500 mL destilirane vode in počakali, da se sulfata raztopita. Pripravili smo raztopino amonijaka v vodi – 3 mL amonijaka se raztopi v 150 mL destilirane vode. V čašo smo postavili pH meter. Raztopino amonijaka smo po kapljicah dodajali v čašo, da se je pH zvišal na 3. Takšen pH smo vzdrževali 30 minut. Nato smo dodali 250 mL čistega amonijaka in pustili mešati 30 minut. Na dno čaše smo postavili magnet in počakali, da se delci posedejo. Preostalo tekočino smo odlili, odstranili magnet in nanodelce spirali z destilirano vodo. To smo ponovili 5-krat: s tem smo znižali pH vrednost na 10. Na sliki 13 lahko vidimo sulfata raztopljen v 500 mL vode, (B) dodajanje raztopine amonijaka in vzdrževanje pH vrednosti in (C) dodatek 250 mL amonijaka in mešanje. Na sliki 14 lahko vidimo (A) posedanje nanodelcev na magnet in (B) končni produkt sinteze nanodelcev železovega oksida.



Slika 13: (A) sulfata, raztopljena v 500 mL vode, (B) dodajanje raztopine amonijaka in vzdrževanje pH vrednosti in (C) dodatek 250 mL amonijaka in mešanje.

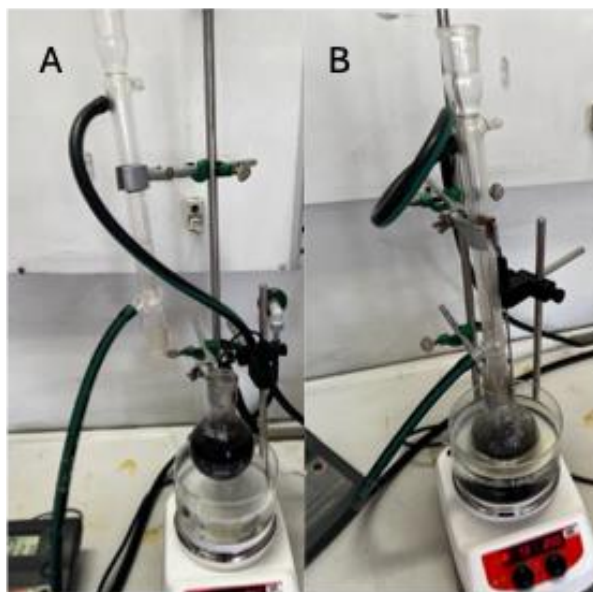


Slika 14: (A) posedanje nanodelcev na magnet in (B) končni produkt nanodelcev.

3.2.2 Funkcionalizacija nanodelcev železovega oksida

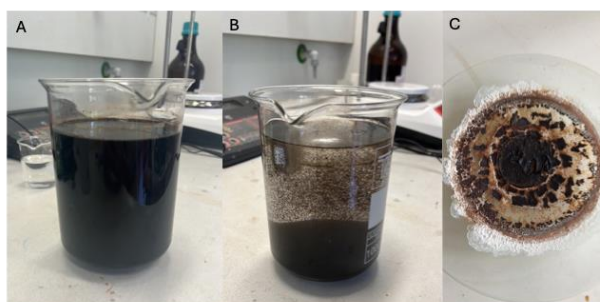
Nanodelce železovega oksida smo funkcionalizirali s cisteinom, oleinsko in citronsko kislino. Posamezni postopki so razloženi v nadaljevanju.

Funkcionalizacija s citronsko kislino: v bučko smo dodali oziroma prelili suspenzijo nanodelcev železovega oksida. V bučko smo dodali 9,5 mL citronske kisline in izmerili pH vrednost, ki je bila približno 5,5. Pripravili smo hladilnik in mešali 90 minut na temperaturi 80 °C. Po 90 minutah smo bučko ohladili in s pomočjo amonijaka uravnali pH na približno 10. Suspenzije smo prelili na urno steklo in sušili v pečici. Sestava steklovine (A) in postopek funkcionalizacije (B) sta prikazana na sliki 15.



Slika 15 (A) Sestava steklovine in (B) potek funkcionalizacije

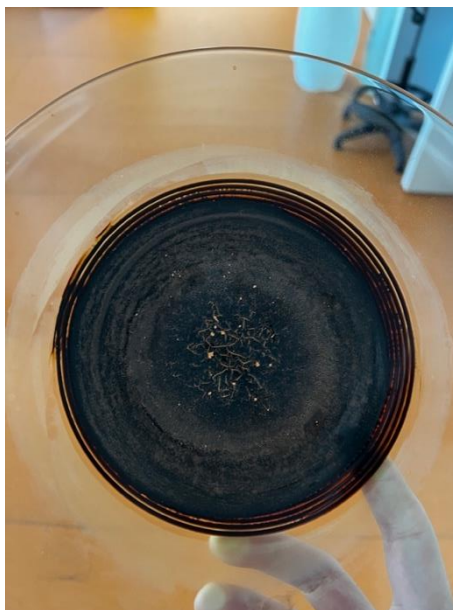
Funkcionalizacija z oleinsko kislino: v 1000 mL čašo smo zatehtali 3,75 g železovega (II) sulfat heptahidrata in 2,97 g železovega (III) sulfat hidrata. V čašo smo dolili 500 mL destilirane vode in počakali, da sta se sulfata raztopila. Pripravili smo raztopino amonijaka v vodi – 3 mL amonijaka se raztopi v 150 mL destilirane vode. V čašo smo postavili pH meter. Raztopino amonijaka smo kapljicah dodajali v čašo, da se je pH zvišal na 3. Takšen pH se vzdržuje 30 minut. Po 30 minutah smo postopoma dodali 3 g oleinske kisline (kontinuirno dodajanje poteka približno 30 minut). Nato smo dodali 250 mL amonijaka in celotno raztopino mešali 2 uri pri temperaturi 70 °C. Nanodelci se po končani sintezi niso posedli, zato smo v čašo dolili 100 mL nasičene solne raztopine, kar je povzročilo, da so se nanodelci lahko posedli na magnet. Suspenzijo nanodelcev smo nato prelili na urno steklo in v pečici posušili. Slika 16 prikazuje (A) končano sintezo, pri kateri se nanodelci niso posedli na magnet, (B) suspenzijo po dodatku nasičene solne raztopine in (C) posušene nanodelce.



Slika 16: (A) končana sinteza z neposedlimi nanodelci, (B) suspenzija po dodatku nasičene solne raztopine in (C) posušeni nanodelci

Funkcionalizacija s cisteinom: v bučko smo dodali oziroma prelili suspenzijo nanodelcev železovega oksida (vzeli smo celotno suspenzijo od 1 sinteze nanodelcev). V bučko smo dodali 2,09 g cisteina (0,01725 mol) in s pomočjo pH metra

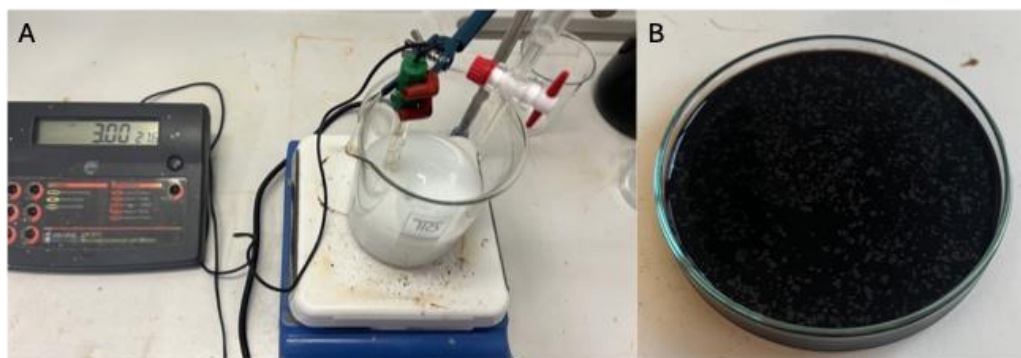
umerili vrednost pH na 8.5. Pripravili smo hladilnik in raztopino mešali 90 minut pri temperaturi 80 °C. Po končani reakciji smo bučko ohladili in suspenzijo prelili na urno steklo ter dali sušiti v pečico. Na sliki 17 lahko vidimo rezultat sinteze – posušene nanodelce železovega oksida funkcionalizirane s cisteinom.



Slika 17: Posušeni nanodelci funkcionalizirani s cisteinom

3.2.3 Funkcionalizacija nanodelcev železovega oksida s cisteinom med precipitacijo

Nanodelce smo funkcionalizirali s cisteinom s tako imenovanim »one step« postopkom, kjer smo dodajali cistein med sintezo. V čašo smo zatehtali ustrezno količino železovega (III) sulfata in ga raztopili v 500 mL vode. Nato smo v čašo dodali 2,09 g cisteina in mešali. Z raztopino amonijaka in pH metrom smo uravnali pH na 3 in pustili mešati 30 minut. Nato smo dodali ustrezno količino železovega (II) sulfata in pustili mešati še 20 minut. Po končanih 20 minutah smo dodali 250 mL amonijaka in vse skupaj mešali 30 minut. Kot pri magnetnih nanodelcih smo suspenzijo spirali z destilirano vode in nanodelce v pečici posušili. Na sliki 18 lahko vidimo postopek sinteze kjer smo uravnavali pH vrednost na 3 (A) in vzorec, preden smo ga sušili (B). Zaradi veliko različnih spremenljivk in velikega števila vzorcev smo se odločili, da na teh vzorcih ne bomo izvajali analiz.



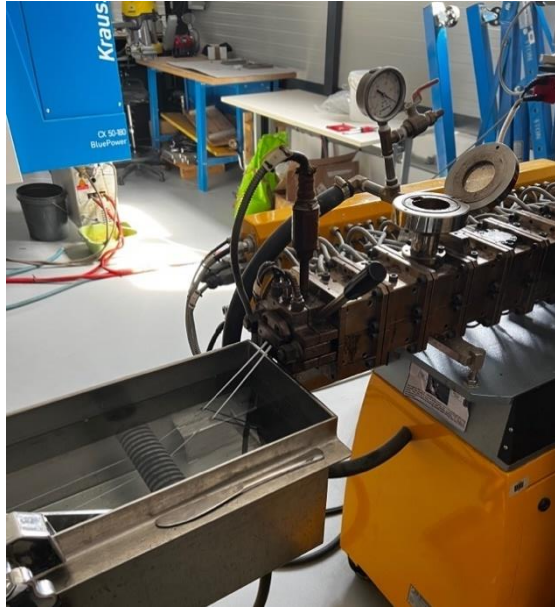
Slika 18: (A) postopek sinteze in (B) nesušen vzorec sinteze

3.2.4 Priprava CAN-a na osnovi polipropilena

Za pripravo CAN-a smo kot osnovo uporabili polipropilen, graftiran z maleinanhidridom (PP-g-MA); proizvajalec je Exxon Mobil, oznaka Exxelor PO 1020 z vsebnostjo maleinskih skupin 0,5-1 %. Prav tako smo uporabili dva dodatka – bisfenol A diglicidil eter (DGEBA) in trifenil fosfat (TPP). CAN je bil pripravljen z metodo ekstrudiranja. Za ekstrudiranje smo uporabili korotirajoči dvopolžni ekstruder Labtech LTE 20-24 s premerom polžev 20 mm in L/D razmerjem 44. Pripravila se je mešanica posameznih sestavin: 2 kg PP-g-MA, 104,17 g DGEBA in 9,98 g TPP. Ta mešanica se je nato ekstrudirala. V tabeli 1 je prikazan temperaturni profil ekstrudiranja. Hitrost polžev je bila 50 min^{-1} . Na sliki 19 lahko vidimo nastajanje CAN-a pri prehodu skozi šobo ekstruderja.

Tabela 1: Temperaturni profil ekstrudiranja PP-CAN-a

Šoba	Cona 10	Cona 9	Cona 8	Cona 7	Cona 6	Cona 5	Cona 4	Cona 3	Cona 2	Cona 1
230 °C	230 °C	225 °C	220 °C	220 °C	220 °C	215 °C	215 °C	210 °C	205 °C	200 °C



Slika 19: Postopek ekstrudiranja

3.2.5 Priprava kompozitov na osnovi PP-CAN-a

Priprava kompozitov na osnovi PP-CAN-a z nanodelci železovega oksida je potekala s postopkoma ekstrudiranja in brizganja. Ekstrudiranje je potekalo na Fakulteti za strojništvo Univerze v Mariboru na ekstruderju znamke Thermo Scientific Process 11. Pripravljenih je bilo 11 različnih vzorcev, ki so prikazani v tabeli 2.

Tabela 2: Poimenovanje vzorcev: nanodelcev železovega oksida, funkcionaliziranih nanodelcev železovega oksida CAN-a in CAN-ov z dodanimi nanodelci

Ime vzorca	Obrazložitev
MNPs	Nanodelci železovega oksida
MNPs_CYS_TS_8.5	Nanodelci železovega oksida, funkcionalizirani s cisteinom pri pH 8.5 (two-step)
MNPs_CA	Nanodelci železovega oksida, funkcionalizirani s citronsko kislino
MNPs_OA	Nanodelci železovega oksida, funkcionalizirani z oleinsko kislino
PP_CAN	CAN, osnovan iz PP
PP_CAN_MNPs_1 %	CAN, osnovan iz PP, z dodatkom 1 % nanodelcev železovega oksida
PP_CAN_MNPs_3 %	CAN, osnovan iz PP, z dodatkom 3 % nanodelcev železovega oksida
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 %	CAN, osnovan iz PP, z dodatkom 1 % nanodelcev železovega oksida, funkcionaliziranih s cisteinom (two step)
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %	CAN, osnovan iz PP, z dodatkom 3 % nanodelcev železovega oksida, funkcionaliziranih s cisteinom (two step)
PP_CAN_MNPs_CA_1 %	CAN, osnovan iz PP, z dodatkom 1 % nanodelcev železovega oksida, funkcionaliziranih s citronsko kislino
PP_CAN_MNPs_CA_3 %	CAN, osnovan iz PP, z dodatkom 3 % nanodelcev železovega oksida, funkcionaliziranih s citronsko kislino
PP_CAN_MNPs_OA_1 %	CAN, osnovan iz PP, z dodatkom 1 % nanodelcev železovega oksida, funkcionaliziranih z oleinsko kislino
PP_CAN_MNPs_OA_3 %	CAN, osnovan iz PP, z dodatkom 3 % nanodelcev železovega oksida, funkcionaliziranih s citronsko kislino

Za vsak vzorec smo uporabili 50 g materiala. Za PP_CAN smo torej uporabili 50 g materiala. Za ostale vzorce smo uporabili 49,5 g PP_CAN-a in 0,5 g polnila (1 %) in 48,5 g PP_CAN-a ter 1,5 g polnila (3 %). Temperaturni profil ekstruderja je prikazan v tabeli 3. Hitrost polžev je znašala 75 min^{-1} .

Tabela 3: Temperaturni profil ekstrudiranja

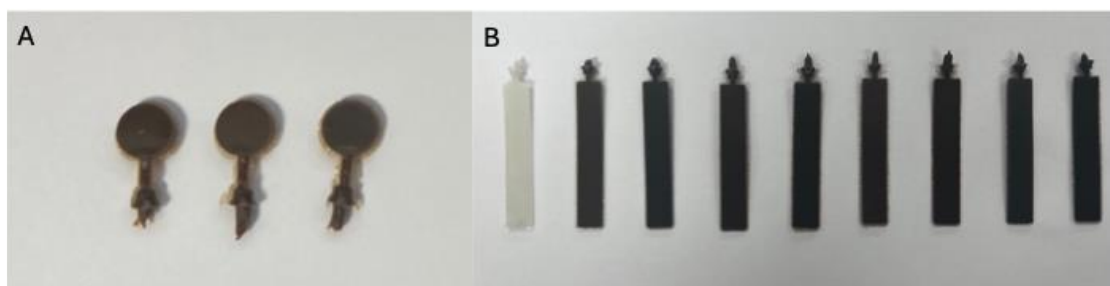
Šoba	Cona 8	Cona 7	Cona 6	Cona 5	Cona 4	Cona 3	Cona 2
215 °C	220 °C	225 °C	230 °C	230 °C	225 °C	215 °C	210 °C

Pridobljen granulat smo uporabili za brizganje diskov, ploščic in epruvet, s katerimi smo kasneje opravili karakterizacijo. Brizganje je bilo izvedeno na Fakulteti za strojništvo Univerze v Mariboru na brizgalnem stroju HAAKE MiniJet Pro Piston Injection Molding System. Pogoji brizganja so bili za vse vzorce enaki in so prikazani v tabeli 4.

Tabela 4: Pogoji brizganja vzorcev

Temperatura brizganja	210 °C
Temperatura orodja	60 °C
Tlak brizganja	500 MPa
Čas brizganja	5 s
Naknadni tlak	45 MPa
Čas naknadnega tlaka	10 s

Na sliki 20 lahko vidimo (A) nabrizgane diske in (B) nabrizgane ploščice. Leva (bela) ploščica predstavlja vzorec PP_CAN; ostali so kompoziti. Na sliki 21 lahko vidimo primer nabrizganih epruvet.



Slika 20: (A) nabrizgani diski in (B) nabrizgane ploščice



Slika 21: Primer nabrizganih epruvet

3.3 Tehnike vrednotenja

Lastnosti nanodelcev in kompozitov smo ovrednotili z različnimi metodami. Strukturne lastnosti nanodelcev smo ovrednotili z rentgensko praškovo difraktometrijo (XRD) in z ATR-FTIR. Termične lastnosti smo ovrednotili s TGA in DSC, površinske lastnosti z meritvami zeta potenciala in magnetne lastnosti z meritvami magnetizacije.

3.3.1 Rentgenska praškova difrakcija

XRD je nedestruktivna analitska metoda, primerna za kvalitativno in kvantitativno analizo trdnih snovi. Uporablja se predvsem za opredelitev kristalnih/kristaliničnih materialov. Dobimo informacije o kristaliničnosti, dimenziji in obliki celic kristalov ter medatomskih razdaljah med ravninami mreže. Rentgenska difrakcija temelji na konstruktivni interferenci monokromatskih rentgenskih žarkov in vzorca. Interakcija vpadnih žarkov z vzorcem pri vpadnem kotu θ povzroči konstruktivno interferenco (in difrakcijski žarek), ko so izpolnjeni pogoji Braggovega zakona. Valovanje se uklanja na ovirah, katerih velikost je enakega reda velikosti kot valovna dolžina valovanja. Dimenzije celic kristalov so v Å ali nm in na takšnih ovirah se uklanjajo rentgenski žarki. Pri tej metodi obseva rentgenski žarek površino vzorca pod kotom θ . Med obratovanjem se vzorec sinhrono vrti s polovično hitrostjo detektorja, tako da je kot med virom žarkov in vzorcem vedno enak kotu med vzorcem in detektorjem. Pri vsakem kotu θ se rentgenski žarki "odbijejo", sipajo od površine. Če je fazni zamik med različnimi rentgenskimi žarki enak večkratniku valovne dolžine (vrh enega vala sovpada z vrhom drugega vala), se žarki okrepijo (konstruktivna interferenca), sicer pa se izničijo (destruktivna interferenca). Kjer se valovi okrepijo, se v rentgenskem spektru pojavijo vrhovi. Rezultat meritve je difraktogram, ki prikazuje intenziteto svetlobe v odvisnosti od uklonskega kota [54].

Meritve so bile izvedene na napravi Difraktometer D8 advance, opremljenii z Ni filtriranim sevanjem Cu-K α , pri hitrosti skeniranja 0,24° na minuto. Vzorci XRD so bili pridobljeni v območju od 10 do 60 stopinj (2θ).

3.3.2 Zeta potencial

Zeta potencial je električni potencial na drsni ravnini. Ta ravnina je vmesnik, ki ločuje mobilno tekočino od tekočine, ki ostane pritrjena na površino. Zeta potencial je znanstveni izraz za elektrokinetični potencial v koloidnih disperzijah. V literaturi o koloidni kemiji se običajno označuje z grško črko zeta (ζ), torej ζ -potencial. Običajne enote so volti (V) ali pogostejše milivolti (mV). S teoretičnega vidika je zeta potencial električni potencial v medfazni dvojni plasti (DL) na lokaciji drsne ravnine. Z drugimi besedami, zeta potencial je potencialna razlika med disperzijskim medijem in stacionarno plastjo tekočine, pritrjeno na razpršene delce. Zeta potencial je posledica neto električnega naboja v območju, ki ga omejuje drsna ravnina. Zato se pogosto uporablja za kvantifikacijo velikosti naboja. Vendar zeta potencial ni enak Sternovemu potencialu ali električnemu površinskemu potencialu v dvojni plasti, ker sta definirana na različnih lokacijah. Takšne predpostavke o enakosti je treba uporabljati previdno. Kljub temu je zeta potencial pogosto edina razpoložljiva pot za karakterizacijo lastnosti dvojne plasti [55].

Zeta potencial je pomemben in lahko merljiv indikator stabilnosti koloidnih disperzij. Vrednost zeta potenciala kaže stopnjo elektrostatičnega odbijanja med sosednjimi, podobno nabitimi delci v disperziji. Ko je potencial majhen, prevladujejo privlačne sile in delci posedajo in/ali se flokulirajo. Torej so koloidi z visokim zeta potencialom (negativnim ali pozitivnim) električno stabilizirani, medtem ko koloidi z nizkim zeta potencialom težijo k koagulaciji ali flokulaciji. Zeta potencial se lahko uporablja tudi za oceno pKa kompleksnih polimerov, ki jih je sicer težko natančno izmeriti z običajnimi metodami. To lahko pomaga pri preučevanju ionizacijskega obnašanja različnih sintetičnih in naravnih polimerov v različnih pogojih in lahko pomaga pri določanju standardiziranih pragov pH raztapljanja za polimere, ki se odzivajo na pH [55].

3.3.3 Infrardeča spektroskopija z oslabljenim popolnim odbojem

Pri spektroskopskih metodah merimo intenziteto (jakost) absorpcije ali emisije elektromagnetnega (EM) valovanja vzorcev polimerov, polimernih materialov in/ali dodatkov, ki jih obsevamo s svetlobo ali žarki v izbranem območju EM valov. Ko svetloba (UV, vidna, IR) prehaja skozi analizirani vzorec, se absorbirajo različni deli EM spektra z različno intenziteto – v odvisnosti od molekularne strukture obsevanega vzorca. Tako lahko absorpcije svetlobe pri zaznanih valovnih dolžinah interpretiramo (razložimo) z molekulsko sestavo in strukturo analiziranega vzorca. Infrardeča svetloba je del elektromagnetnega spektra med območjem vidne svetlobe in mikrovalovi. Organske molekule absorbirajo infrardečo svetlobo in jo pretvorijo v energijo molekulskih vibracij, raztezanja in upogibanja. Različne vrste vezi oz. različne funkcionalne skupine absorbirajo infrardečo svetlobo različnih valovnih dolžin. IR spekter podaja prepustnost (T , %) ali absorbanco (A , %) na ordinati kot funkcijo valovne dolžine svetlobe (λ , μm) ali valovnega števila (ν , cm^{-1}). Fotoni infrardečega sevanja z valovnimi dolžinami od 2,5 do 50 μm imajo dovolj veliko energijo, da vzbudijo

nihanja atomov v molekulah. Atomi v molekulah lahko nihajo na več načinov: vzdolžno, simetrično, asimetrično, prečno. Število možnih nihanj narašča z velikostjo molekule, zato so lahko IR spektri velikih molekul zelo zapleteni in je tako skoraj nemogoče določiti, kateremu nihanju ustreza določen absorpcijski trak. V IR spektrih se največkrat uporablja namesto valovne dolžine valovno število (ν), ki je recipročna vrednost valovne dolžine, izražena v cm^{-1} . Ko zaradi molekulskega nihanja pride do spremembe v dipolnem momentu vezi, so po interakciji z elektromagnetnim valovanjem v infrardečem območju spektra svetlobe možni prehodi med različnimi energijskimi nivoji. Nihanja (vibracije) povežemo z deformacijami vezi, med katerimi so najenostavnejše raztezanje (simetrično in asimetrično) in upogibanje v ravnini (striženje, zibanje – planarna rotacija) in zunaj ravnine (zvijanje, klanjanje). IR spekter je grafični zapis prepustnosti (transmitance) ali absorpcije IR svetlobe. Vsak absorpcijski trak ustreza deformaciji določene vezi in je značilen za posamezno vez. IR spekter rišemo v odvisnosti od valovne dolžine IR svetlobe ali valovnega števila [56]. Največkrat za polimere uporabljamo območje valovnih števil med 4000 in 600 cm^{-1} [56].

Za karakterizacijo naših vzorcev smo uporabili FTIR spektrometer Perkin Elmer, Spectrum 65 z ATR tehniko pri naslednjih pogojih:

- območje valovnih števil FTIR meritev: 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1} ,
- število posnetkov na meritev: 10 in
- ločljivost (resolucija): 4 cm^{-1} .

3.3.4 Termogravimetrična analiza

TGA je analizna tehnika, s katero spremljamo spremembo mase (izgubo ali prirastek) kot funkcijo temperature (med programiranim segrevanjem ali ohlajanjem vzorca) ali časa (izotermni pogoji) v izbrani atmosferi (dušik, zrak, kisik ipd.). Aparat sestavlja pečica z merilno celico, ki jo prepihujemo z izbranim plinom in izredno natančna tehnika. Kvantitativno določamo izgubo vlage, topila, mehčala, nezreagiranih monomerov, razgradnjo polimerov, njihovo pirolizo ali oksidacijo, določamo delež anorganskih polnil ipd. Za boljšo definicijo maksimalnih hitrosti razpada uporabimo derivativno TGA oz. DTG (prvi odvod TGA krivulj). DTG krivulje imajo vrhove z maksimalno višino v prevojnih točkah TGA krivulj [57].

Za karakterizacijo smo uporabili termogravimetrični analizator z DSC signalom Mettler Toledo, TGA/DSC 3+. Vzorec smo zadržali 5 minut pri temperaturi 25 °C v dušikovi atmosferi (pretok 20 mL/min); nato smo vzorec segrevali do temperature 600 °C s hitrostjo 10 K/min v dušikovi atmosferi. Na koncu smo vzorec segrevali od 600 °C do 900 °C s hitrostjo 10 K/min v kisikovi atmosferi.

3.3.5 Vsebnost gela

Masa posameznih vzorcev za testiranje je znašala med 0,5 mg 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 1:

$$w(\text{gel faze}) = \frac{m(\text{po sušenju})}{m(\text{pred sušenju})} \times 100 \%, \quad (1),$$

pri čemer je:

- $w(\text{gel faze})$ - masni delež gel faze,
- $m(\text{pred sušenju})$ - masa pred sušenjem,
- $m(\text{po sušenju})$ - masa po sušenju.

3.3.6 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Z instrumentalnimi termičnimi tehnikami merimo toplotne lastnosti materialov. Merimo, kako se spreminjajo lastnosti v odvisnosti od temperature/časa. Rezultat meritev je termogram vzorca, iz katerega lahko določimo steklaste prehode, tališča, degradacije, fazne prehode, prisotnost nečistoč, vlago itd. Med najpomembnejšimi instrumentalnimi termičnimi tehnikami je DSC. Poznamo dve vrsti kalorimetrov: s kompenzacijo moči (power-compensated DSC) in DSC, ki meri razliko v toplotnem toku (heat flux DSC). Temperaturno območje meritev je od -100 do 600 °C. Z DSC dobimo več vrst informacij: T_g , T_m , specifično toploto – C_p , talilno entalpijo (ΔH_m), entalpijo kristalizacije (ΔH_c), entalpijo polimerizacije ali zamreževanja (ΔH_r) ali razpada (ΔH_d). Z DSC določimo količino toplote, ki se ali porabi (endotermna sprememba) ali sprosti (eksotermna sprememba) med fizikalno ali kemijsko spremembo vzorca. DSC je kvantitativna metoda [57].

Za karakterizacijo naših vzorcev smo uporabili diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo, DSC 2. Vzorce smo ohladili na 0 °C in jih segrevali do 200 °C s hitrostjo 10 K/min. Vzorec smo nato ponovno ohladili na 0 °C in ponovno segreli do 200 °C. Pretok dušika je znašal 20 mL/min.

3.3.7 Dinamična mehanska analiza

DMA je metoda, pri kateri obremenimo vzorec in opazujemo njegov odziv. Obremenitev je lahko sinusna, konstantna ali spreminjajoča se s konstantno hitrostjo. Odziv je funkcija temperature in časa. Napetost v dinamičnem testu je kompleksna napetost, ki je sestavljena iz elastične in viskozne komponente. Dinamični elastični modul je modul akumulacije energije, ki nam poda informacije o sposobnosti ohranjanje energije

materiala. Viskozni modul je modul izgub, ki je energija, ki se pretvori v toploto – izgubljena energija. S to metodo določamo viskoelastične lastnosti kot funkcijo T , t , orientacije ... Določamo temperaturo steklastega prehoda, ugotavljanje vpliva polnila, določevanje stopnje zamreženja, lezenja, časa/temperature zamreženja, ugotavljanje gibanj molekul pod temperaturo steklastega prehoda itd. [57].

Za karakterizacijo naših vzorcev smo uporabili dinamični mehanski analizator Perkin Elmer, DMA 8000. Meritve smo izvedli z nastavkom za natezno obremenitev. Vzorce smo stabilizirali 1 minuto pri 27 °C in jih nato segrevali do 150 °C s hitrostjo 2 K/min. Frekvenca pri metodi je znašala 1 Hz z amplitudo 0,01 mm.

3.3.8 Natezni preizkus

Natezno testiranje, znano tudi kot testiranje napetosti, je temeljni znanstveni in inženirski preskus materialov, pri katerem je vzorec izpostavljen nadzorovani napetosti, dokler se ne poruši. Lastnosti, ki se neposredno merijo z nateznim preskusom, so končna natezna trdnost, pretržna trdnost, največji raztezek in zmanjšanje površine. Na podlagi teh meritev je mogoče določiti tudi naslednje lastnosti: Youngov modul, Poissonovo razmerje, mejo tečenja in karakteristike deformacijskega utrjevanja. Za pridobivanje mehanskih lastnosti izotropnih materialov se najpogosteje uporablja enoosno natezno testiranje. Nekateri materiali uporabljajo dvoosno natezno testiranje. Glavna razlika med temi preskusnimi stroji je v tem, kako se materiali obremenijo [57].

Za karakterizacijo naših vzorcev smo uporabili trgalni stroj Shimadzu, AG-X plus 10 kN, skladno s standardom ASTM D638 IV. Razmak med čeljusti je znašal 65 mm.

3.3.9 Meritev magnetnih lastnosti

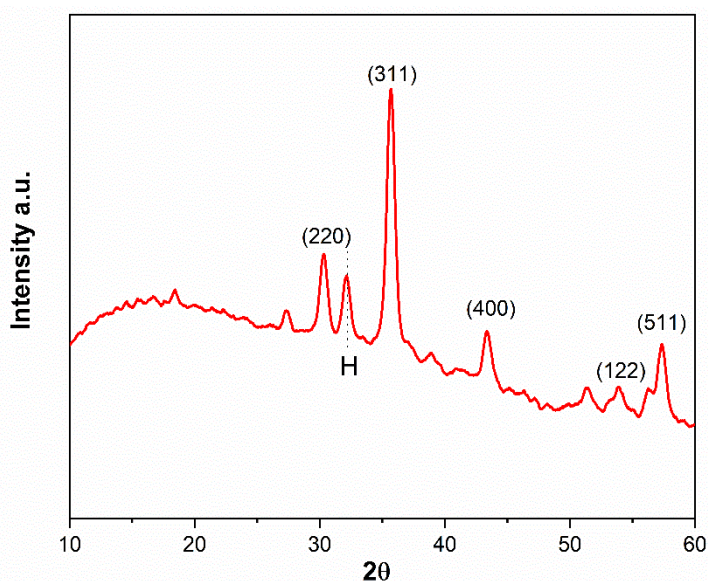
Odziv CAN-ov z dodanimi nanodelci železovega oksida smo vrednotili z vidika magnetnih lastnosti. Magnetizacije CAN-ov v odvisnosti jakosti magnetnega polja smo merili z magnetometrom z vibrirajočim vzorcem Lake Shore 7307 VSM pri magnetnem polju od 1T do 1T.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Kako lahko z nanodelci železovega oksida uravnavamo dinamične kovalentne vezi, tj. strukturne lastnosti, termične lastnosti, kakor tudi mehanske, magnetne lastnosti, in vplivamo na spremembo površine, se bomo osredotočili v tem poglavju. Da razumemo vpliv dodatka nanodelcev, ki so oplaščene bodisi s citronsko kislino, oleinsko kislino bodisi ali s cisteinom, je potrebno načrtovati med sintezo in funkcionalizacijo in le-te ustrezno ovrednotiti, tj. tako oplaščene nanodelce železovega oksida kakor tudi CAN-e in CAN-e z dodanimi nanodelci.

4.1 Vrednotenje nanodelcev z rentgensko praškovno difrakcijo

XRD analiza nanodelcev železovega oksida je pokazala karakteristične uklone, značilne za spinelno strukturo (slika 22). Spinelno strukturo izkazuje dva železova oksida, magnetit (Fe_3O_4) in maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). V spektru je bilo opaziti tudi karakteristični uklon za hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (H) [58]. Slika 27 prikazuje vrhove pri 2θ pri 30,1, 35,5, 42,6 in 57,0, ki jih lahko pripišemo difrakciji na ravninah (220), (311), (400) in (511) [58].

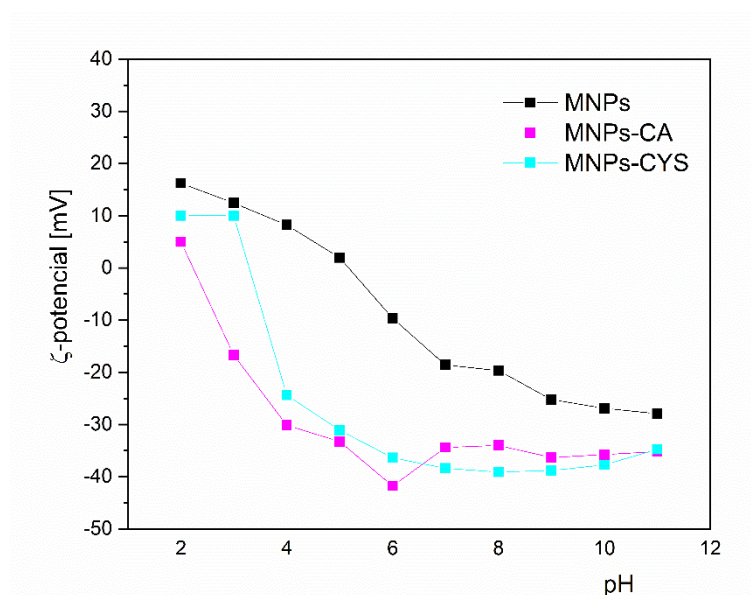


Slika 22: Difraktogram nanodelcev železovega oksida v območju merjenja.

4.2 Vrednotenje nanodelcev železovega oksida z meritvami zeta potenciala

Površina adsorbiranih funkcionalnih skupin s CA, CYS, OA predstavlja mesto potencialnih interakcij z osnovno matrico oziroma CAN-om. Da bi podrobneje razumeli vpliv površinskih funkcionalnih skupin na interakcije s CAN-om, smo ovrednotili nanodelce železovega oksida ter funkcionalizirane nanodelce železovega oksida z vidika površinskih lastnosti koloidnih disperzij. Zeta potencial nanodelcev dispergiranih v polarnem topilu kot funkcija pH določa površinski naboj, kot je predstavljeno na spodnji sliki (slika 23). Meritve zeta potenciala kažejo, da se izoelektrična točka počasi

spreminja z dodatkom CA in CYS. Izoelektrična točka nanodelcev železovega oksida je v območju ok. 5.6; z adsorbirano citronsko kislino se izoelektrična točka pomakne k nižjim vrednostim pH, tj. v območju ok. pH 2, medtem ko se izoelektrična točka nanodelcev z adsorbirano aminokislino cistein pomakne ok. pH 3. Pričakovati je, da se molekule CA povežejo na površino nanodelcev s karboksilnima skupinama. Tako ostane prosta karboksilna skupina na površini; le-ta izkazuje negativni naboj po celotnem območju merjenja od izoelektrične točke naprej. Po drugi strani pa nanodelci, ki imajo na površini adsorbirano aminokislino cistein, izkazujejo negativno nabito površino, kar kaže na prisotnost površinskih S-H in COOH skupin. Nanodelci železovega oksida izkazujejo izoelektrično točko ok. pH = 6; v kislem imajo pozitivni naboj zaradi prisotnosti OH^{2+} skupin, v bazičnem pa negativnega zaradi prisotnosti O⁻ skupin.

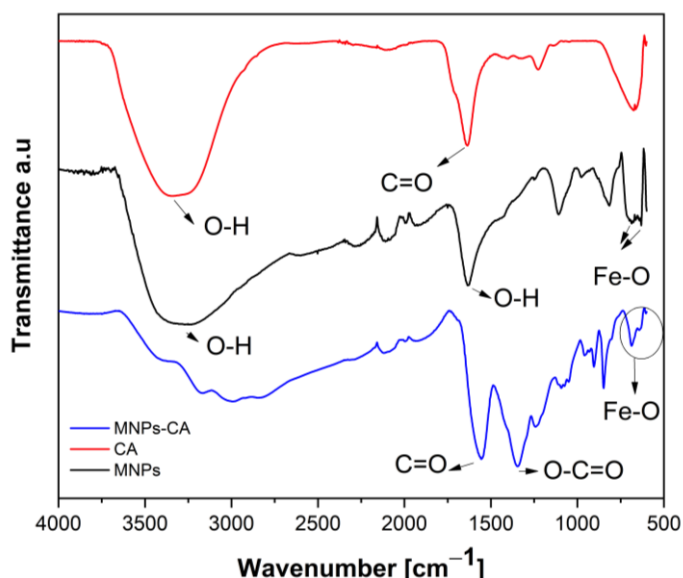


Slika 23: Primerjava meritev zeta potenciala nanodelcev železovega oksida v odvisnosti od pH vodne suspenzije za nanodelce z adsorbirano citronsko kislino (MNPs-CA) in cisteinom (MNPs-CYS).

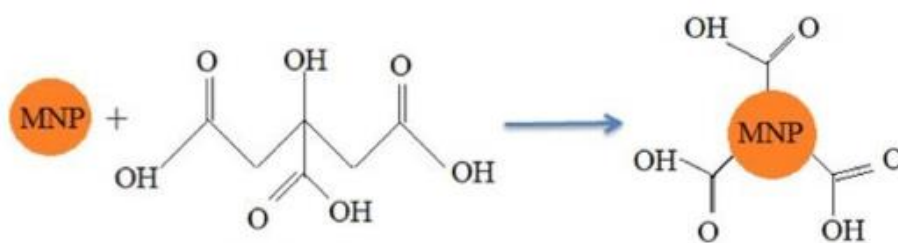
4.3 Vrednotenje nanodelcev železovega oksida z ATR-FTIR spektroskopijo

Na sliki 24 so primerjalno ovrednoteni ATR-FTIR spektri nanodelcev železovega oksida, citronske kisline, nanodelcev železovega oksida, oplaščenih s citronsko kislino. V območju merjenja od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} izkazuje citronska kislina karakteristične vrhove pri $3316,6\text{ cm}^{-1}$ (raztezanje O-H vezi), $1637,3\text{ cm}^{-1}$ (raztezanje C=O vezi) in pri $1226,5\text{ cm}^{-1}$, čemur lahko pripišemo raztezanje vezi C-O [59]. Karakteristični vrhovi, značilni za nanodelce železovega oksida, se pojavijo pri vrednostih $3306,3\text{ cm}^{-1}$ (O-H raztezanje), $1638,8\text{ cm}^{-1}$ (O-H vez) in $631,6\text{ cm}^{-1}$, kar predstavlja značilno nihanje vezi Fe-O. V ATR-FTIR spektrih s citratom funkcionaliziranih nanodelcev železovega oksida se pojavijo novi intenzivni absorpcijski vrhovi pri 1552 in 1348 cm^{-1} ter manj intenzivni vrhovi pri $1244,6$ in $1050,8\text{ cm}^{-1}$. Vrh citronske kisline $1637,3\text{ cm}^{-1}$, ki ga je mogoče pripisati raztezni vibraciji C=O iz skupine COOH, se pri MNPs_CA premakne

v intenzivni pas pri približno 1552 cm^{-1} . To razkriva, da se karboksilatne skupine citronske kisline kompleksirajo z atomi Fe na magnetitni površini in naredijo delno enojno vez z vezjo C=O, jo oslabijo in premaknejo raztežno frekvenco na nižjo vrednost. Poleg tega vibracijski vrhovi pri 1348 , $1244,6$ in $1050,8\text{ cm}^{-1}$ v MNPs_CA ustrezajo simetričnemu raztezanju COO^- , simetričnemu raztezanju C-O in OH skupin citronske kisline. Predvidevamo lahko, da se citronska kislina veže na površino železovega oksida z absorpcijo karboksilatnih, tj. citratnih ionov [59]. Na sliki 25 je prikazana shema vezave citronske kisline na površini nanodelcev.



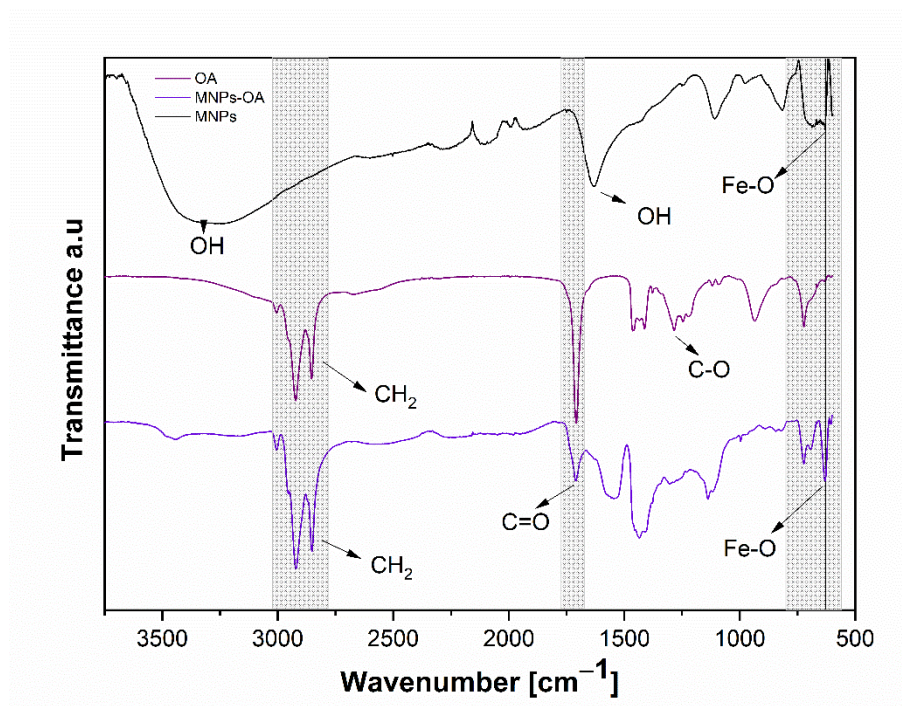
Slika 24: Primerjava MNPs, CA in MNPs_CA.



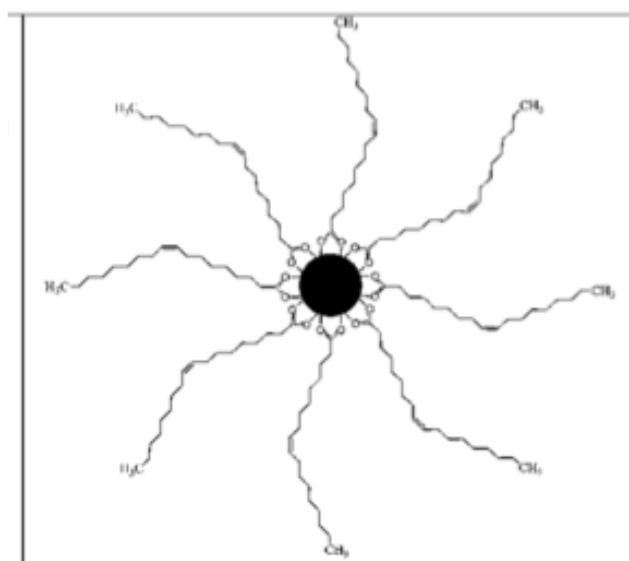
Slika 25: Shematski prikaz vezave citronske kisline na površini nanodelca [59].

Ali se preferenčno vezane funkcionalne skupine oleinske kisline vežejo bodisi s polarnim bodisi z nepolarnim delom na površino nanodelcev železovega oksida, bomo predstavili v nadaljevanju. Na sliki 26 lahko vidimo ATR-FTIR spektre nanodelcev železovega oksida, oleinske kisline in nanodelcev železovega oksida, funkcionaliziranih z oleinsko kislino. Spekter oleinske kisline kaže dve značilni področji nihanja vezi pri 2921 in $2855,3\text{ cm}^{-1}$, ki ustrezata simetričnemu CH_2 raztezanju oziroma asimetričnemu CH_2 raztezanju [60]. Intenzivni pas pri 1709 cm^{-1} je pripisan asimetričnemu raztešku C=O, pas pri 1285 cm^{-1} pa ustreza raztešku C-O. Pas pri 935 cm^{-1} predstavlja O-H razteg v ravnini oziroma zunaj ravnine. Pri nanodelcih železovega

oksida, oplaščenih z oleinsko kislino, spekter kaže spremembe v položaju karakterističnih nihanj, ki ustrezajo simetričnemu -CH_2 raztezku in asimetričnemu CH_2 raztezanju, ki se premakneta na 2924 oziroma 2854,2 cm^{-1} . Intenzivnost pasu pri 1708 cm^{-1} , značilnem za oleinsko kislino, se pri MNPs-OA bistveno zmanjša. Pojavita se dva nova pasova na območju med 1560 in 1460 cm^{-1} , ki ju pripisujemo asimetričnemu COO oziroma simetričnemu COO raztezanju. Prisotnost teh pasov je posledica kompleksacije med železovimi atomi in karboksilatnimi skupinami oleinske kisline [60]. Karakteristični vrh pri vrednosti 634,88 cm^{-1} (Fe-O vez) sovpada z vrhom pri nanodelcih. Na sliki 27 vidimo shematski prikaz vezave oleinske kisline na nanodelec.

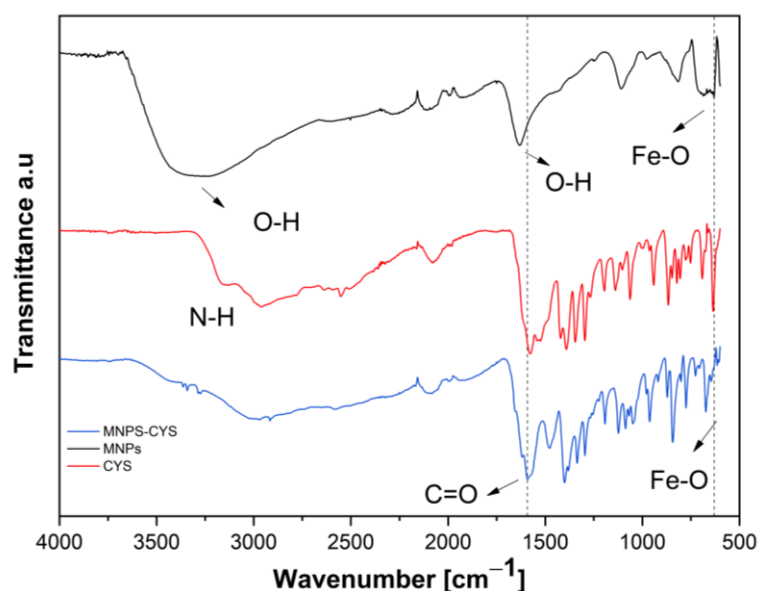


Slika 26: FTIR spektri MNPs, OA in MNPs_OA.

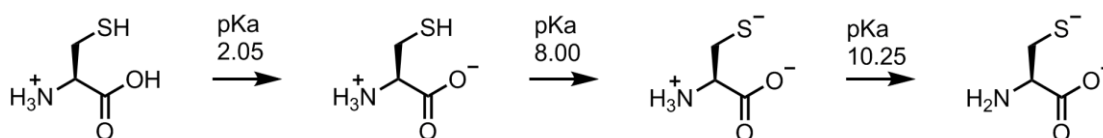


Slika 27: Shematski prikaz vezave oleinske kisline na nanodelec [60].

Na sliki 28 je prikazana primerjava ATR-FTIR spektrov nanodelcev železovega oksida, cisteina in nanodelcev železovega oksida, funkcionaliziranih s cisteinom. Aminokislina cistein, MNPs in MNPs-CYS imajo svoje značilne vibracijske pasove. Značilna pasova pri $634,88\text{ cm}^{-1}$ (MNPs) in $645,21\text{ cm}^{-1}$ (MNPs_CYS) sta pripisana raztezanju Fe-O in potrjujeta nastanek železovega oksida. Pasova pri 1637 in 3316 cm^{-1} sta značilna za raztezne in upogibne vibracije O-H adsorbiranih molekul vode na površini nanodelcev železovega oksida. Za cistein sta značilna dva vrhova pri $1389,3$ in 1577 cm^{-1} , ki kažeta na simetrične in asimetrične raztezne vibracije skupin COO. Pri cisteinu je širok pas s središčem pri 2960 cm^{-1} posledica prisotnosti skupine NH_2 . Tudi pas pri 2549 cm^{-1} potrjuje prisotnost skupine S-H [61]. Po površinski funkcionalizaciji nanodelcev s cisteinom so v vzorcu prisotni vsi značilni pasovi nanodelcev železovega oksida in cisteina. Rezultati ATR-FTIR kažejo na preferenčno vezavo protoniranih aaminskih skupin s površino negativno nabitih delcev železovega oksida, kar potrjuje tudi meritev zeta potenciala, torej način interakcije poteka preko N-H skupin. Za ponazoritev je v spodnji sliki (slika 29) predstavljen shematski prikaz pKa vrednosti amonikisline cistein.



Slika 28: FTIR spektri MNPs, CYS in MNPs_CYS



Slika 29: pKa vrednosti aminokisline cistein.

4.4 Vrednotenje nanodelcev s termogravimetrično analizo

Nanodelce železovega oksida in na funkcionalizirane nanodelce smo ovrednotili z vidika termičnih lastnosti. Izvedli smo TGA analizo, ker smo želeli ugotoviti delež vezave kislin na nanodelce železovega oksida. Rezultati so zbrani v tabeli 5.

Tabela 5: Rezultati TGA analize

Ime vzorca	T_{d1} (°C)	ΔY_1 (%)	T_{d2} (°C)	ΔY_2 (%)	Ostaneček (%)	Saje (%)
MNPs	100	2,8	/	/	97,2	1
MNPs_OA	247,3	9,8	365	25,4	61,7	2,8
MNPs_CA	158	6,4	237	21,0	62,5	0,9
MNPs_CYS_TS_8.5	242	15,1	317	25,1	56,4	3,2

Posamezne oznake v tabeli so razložene v nadaljevanju:

- T_{d1} - prva temperatura degradacije,
- ΔY_1 - delež prvega razpada,
- T_{d2} - druga temperatura razpada in
- ΔY_2 - delež drugega razpada.

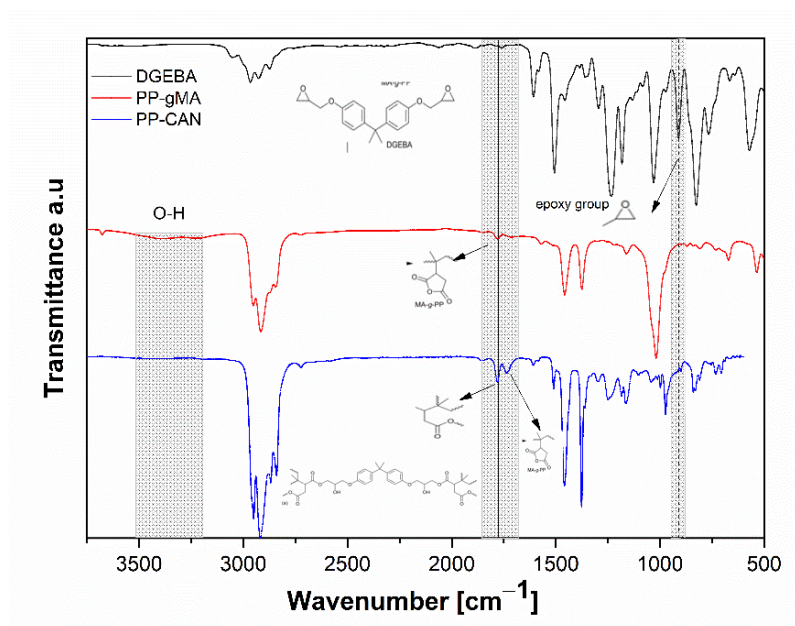
Na podlagi zbranih rezultatov lahko vidimo, da pri nanodelcih železovega oksida ne pride do izrazitega termične razgradnje vzorca, kar je tudi pričakovano, ker smo vzorce segrevali do temperature 900 °C, kar je prenizka temperatura za razpad nanodelcev. Celotni razpad nanodelcev je 2,8 %, kar pomeni, da 97,2 % celotnega vzorca predstavljajo nanodelci. Predvidevamo, da 2,8 % predstavlja površinsko vezano vodo ali posamezne nečistoče v vzorcu. Ostali vzorci kažejo višje deleže razpadov. MNPs_OA ima 61,7 % ostanka in 2,8% saj. Preostalih 35,5 % predstavlja razpad oleinske kisline, ki ima prvi vrh razpada pri približno 247,30 °C in drugi vrh razpada pri 365 °C. Vzorec MNPs_CA ima podobne vrednosti razpada kot MNP_OA. Ostanek znaša 62,5 % kar predstavljajo nanodelci železovega oksida. Ostali delež predstavlja razpad citronske kisline. Citronska kislina ima širok razpon razpada med 170 in 500 °C. Opazili smo dva vrhova razpada pri temperaturah 158 in 237 °C. Enako velja za vzorec MNPs_CYS_TS_8.5, ki ima 56,4 % ostanka, kar predstavljajo magnetni nanodelci in 3,28 % saj, ki razpadejo po preklopu na kisik. 40,3 % razpadlega vzorca predstavljajo cistein, voda in nečistoče v vzorcu. Cistein ima temperaturno območje razpada v območju 185 in 300 °C, kar lahko potrdimo z vrhovoma na termogramu pri temperaturah 242 in 317 °C.

4.5 Vrednotenje kompozitov pripravljenih iz polimerne matrice PP-CAN in dodatka nanodelcev železovega oksida

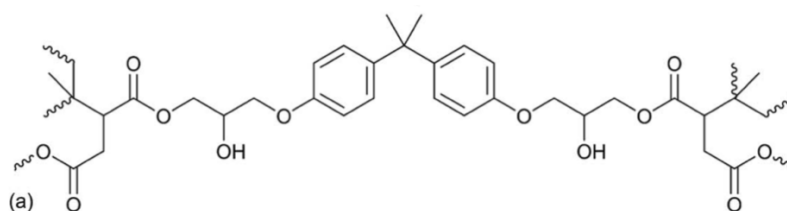
Nanodelci železovega oksida, oplaščeni s citrsko kislino, aminokislino ali z oleinsko kislino, so dodani polimerom CAN-a z namenom uravnavanja dinamičnih vezi. V nadaljevanju bomo predstavili vplive dodanih nanodelcev na strukturne lastnosti, termične lastnosti, mehanske lastnosti. Za namen samoobnovljivosti takšnega materiala je ključno poznavanje vpliva magnetizacije omenjenih kompozitov in vedenje, ali dodatek delcev prispeva k spremembi površine, na katerih se omenjeni procesi samoobnavljajna najbolj pogosto pojavijo.

4.6 Vrednotenje CAN-a z ATR-FTIR spektroskopijo

Na sliki 30 je prikazana primerjava FTIR spektrov DGEBA, PP-g-MA in PP_CAN. Strukturo DGEBA lahko potrdimo z ustreznimi absorpcijskimi vrhovi, ki se ujemajo s tistimi, ki jih lahko najdemo v literaturi [62]. Absorpcijski vrh pri vrednosti $2967,9\text{ cm}^{-1}$ predstavlja C-H raztezanje. Vrh pri vrednostih $1510,7\text{ cm}^{-1}$ in $828,65\text{ cm}^{-1}$ nakazuje prisotnost aromatskega ogljika. Absorpcijski vrh pri vrednosti 1242 cm^{-1} dokazuje prisotnost aromatskega etra in vrh pri vrednosti 1035 cm^{-1} dokazuje prisotnost aromatskega ogljika ter elifatski eter. PP-g-MA ima karakteristične vrhove pri naslednjih vrednostih. Raztezanje C-H pri vrednostih $2952,4\text{ cm}^{-1}$, $2921,4\text{ cm}^{-1}$ in $2841,3\text{ cm}^{-1}$, deformacija CH_2 in CH_3 pri vrednostih 1459 cm^{-1} in $1376,4\text{ cm}^{-1}$. Vidimo lahko tudi upogibanje vezi C-C pri vrednosti $1164,5\text{ cm}^{-1}$, ki predstavlja matrico polipropilena. Vzorec PP-g-MA vsebuje tudi anhidridno skupino pri vrednosti $1784,6\text{ cm}^{-1}$, kar dokazuje, da je graftiranje maleinanhidrida na polipropilen bilo uspešno. PP-CAN vsebuje vse karakteristične vrhove kot sam PP-g-MA. Ključna razlika v strukturi je odsotnost karakteristične vibracije epoksi skupine, ki potrjuje uspešnost vezave, s katero lahko predpostavimo spodnjo strukturo CAN-a, ki se sklada s podatki iz literature [63]. Na sliki 31 lahko vidimo shematski prikaz strukture CAN-a v trdni obliki.



Slika 30: Primerjava FTIR spektrov DGEBA, PP-g-MA in PP_CAN



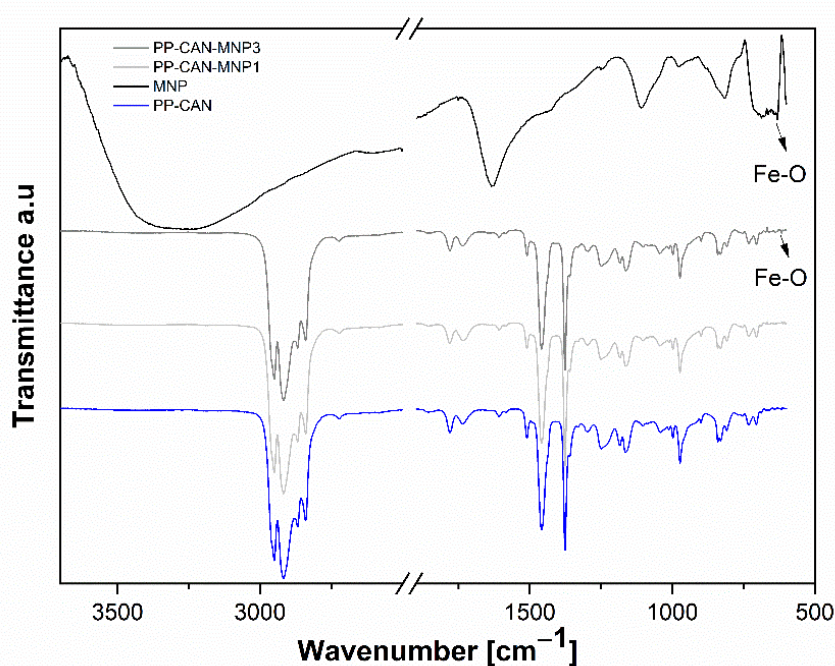
Slika 31: Struktura CAN-a

4.6.1 Vsebnost gela pri polipropilen CAN-u

Optimalna vsebnost gela je običajno v vmesnem območju, kjer obstaja ravnotežje med zadostno gostoto zamreženja (ki zagotavlja mehansko celovitost) in mobilnostjo verige (ki omogoča samoobnovljivost). S pomočjo enačbe, ki smo jo zapisali pri eksperimentalnem delu, smo izračunali vsebnost gela v našem PP_CAN-u in ta je znašal 11,5 %. Pri ostalih vzorcih vsebnosti gela nismo merili, ker smo predpostavili, da imajo tudi ostali vzorci podobno vrednost (ker je pri vseh uporabljen izhodni PP_CAN). Ravnotežje med gostoto zamreženja in mobilnostjo verige zagotavlja, da ima polimer dovolj dinamičnih vezi, da je podvržen reakcijam izmenjave vezi ter hkrati ohranja strukturno celovitost. Za številne sisteme CAN-ov je optimalna vsebnost gela običajno od 50 % do 80 % polimerne mreže [64]. Ta razpon omogoča, da je mreža dovolj zamrežena, da ohrani trdnost in vzdržljivost, vendar ne tako močno zamrežena, da bi omejevala mobilnost polimernih verig, kar je ključnega pomena za samoobnovljivost. Na podlagi naših rezultatov lahko vidimo, da je v našem vzorcu bistveno manjša vsebnost gela, kot pa je zaželeno. Razlog za to je neoptimalna izbira zamreževala ali katalizatorja, s katerim ne dobimo visoke stopnje zamreženosti.

4.6.2 Primerjava MNPs, PP_CAN in PP_CAN_MNPs_1 % ter 3 %

Na sliki 32 vidimo primerjavo FTIR spektrov MNPs, PP_CAN, PP_CAN_MNPs_1 % in PP_CAN_MNPs_3 %. Karakteristični vrhovi, značilni za nanodelce železovega oksida, se pojavijo pri vrednostih $3306,3\text{ cm}^{-1}$ (O-H raztezanje), $1638,8\text{ cm}^{-1}$ (O-H vez) in $631,58\text{ cm}^{-1}$, kar predstavlja značilno nihanje vezi Fe-O. V splošnem se pri vzorcu PP_CAN pojavijo karakteristični vrhovi, značilni za raztezanje CH in CH₂ ter CH₃ deformacije ter vrh v območju 1748 cm^{-1} , ki pripada simetričnim vzdolžnim nihanjem karbonilne in estrske skupine [63]. Primerjava karakterističnih vrhov PP_CAN-a in PP_CAN_MNPs_1 % ne pokaže razlik. Karakteristični vrhovi, ki se pojavijo pri PP_CAN-u, se pojavijo tudi pri kompozitu z 1 % nanodelcev železovega oksida. Pri kompozitu PP_CAN_MNPs_1 % se ne pojavi vrh, ki je značilen za Fe-O vez, kar je lahko posledica bodisi majhne količine nanodelcev v polimeru bodisi se delci ne dispergirajo po celotni matrici CAN-a homogeno, torej v večini se dispergirajo v sredici in ne površini, kjer je območje merjenja karakterističnih vibracij vezi značilnih za nanodelce železovega oksida. Primerjava karakterističnih vrhov PP_CAN-a in PP_CAN_MNPs_3 % nakazuje pomembno razliko, in sicer karakteristični vrh Fe-O pri vrednosti 630 cm^{-1} , ki ga PP_CAN nima.

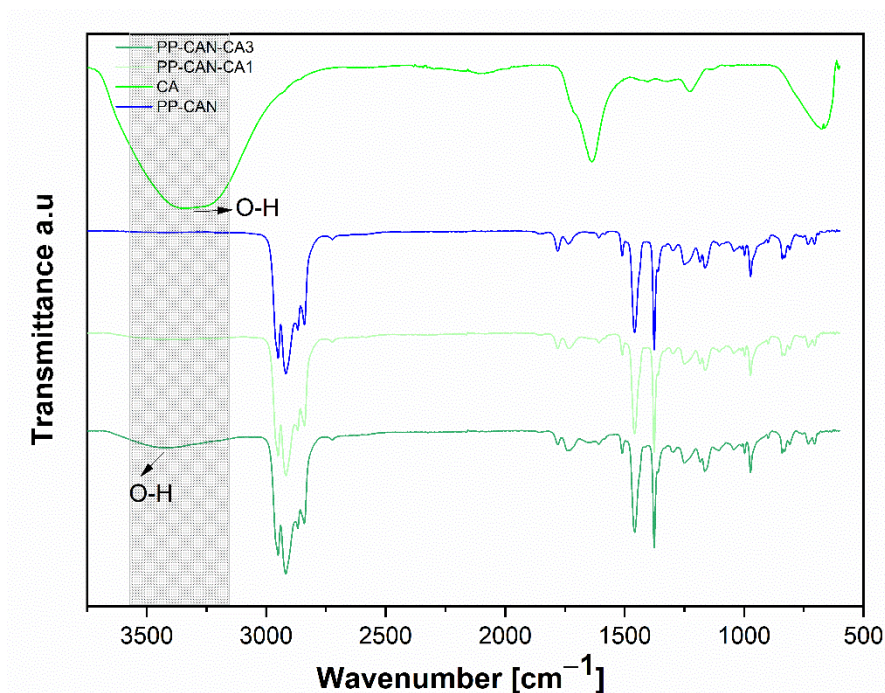


Slika 32: FTIR spektri MNPs, PP_CAN, PP-CAN-MNPs_1 % in PP-CAN-MNPs_3 %

4.6.3 Primerjava MNPs_CA, PP_CAN in PP_CAN_MNPs_CA_1 % ter 3 %

Na sliki 33 lahko vidimo primerjavo spektrov MNPs_CA, PP_CAN, PP_CAN_MNPs_CA_1 % in PP_CAN_MNPs_CA_3 %. FTIR spekter nanodelcev železovega oksida, funkcionaliziranih s citronsko kislino, izkazuje več absorpcijskih vrhov. Najvidnejši vrh za nanodelce železovega oksida je posledica razteznih vibracij Fe-O, ki jih običajno opazimo okoli 580–650 cm^{-1} . Natančen položaj se lahko nekoliko razlikuje glede na specifično obliko železovega oksida in njegovo okolje. Karboksilatne skupine citronske kisline lahko medsebojno delujejo s površino magnetnih nanodelcev, kar lahko povzroči premik ali razcep vrha raztezanja C=O. Do tega premika pride, ker se lahko karboksilne skupine vežejo na površino nanodelcev, pogosto na kelatni ali premostitveni način [63]. Asimetrično in simetrično raztezanje COO^- : če je citronska kislina deprotonirana in tvori karboksilatne ione (COO^-), ko se veže na nanodelce, lahko opazite vrhove okoli 1400–1600 cm^{-1} (asimetrično raztezanje) in 1300–1400 cm^{-1} (simetrično raztezanje) [63]. Pri kompozitih opazimo značilne vrhove polipropilena (PP): C-H raztezanje: okoli 2950–2850 cm^{-1} , kar ustreza asimetričnemu in simetričnemu raztezanju skupin CH_2 in CH_3 . Upogibanje CH_2 : okoli 1460 cm^{-1} in CH_3 Upogibanje: okoli 1375 cm^{-1} . C-C raztezanje: okoli 800–1200 cm^{-1} , s specifičnimi vrhovi okoli 973 cm^{-1} in 840 cm^{-1} , povezani z izotaktično obliko polipropilena. Zaradi prisotnosti nanodelcev železovega oksida lahko opazimo raztezno nihanje Fe-O okoli 580–650 cm^{-1} . Ta vrh se lahko prekriva z drugimi vibracijami z nižjim valovnim številom. Zaradi funkcionalizacije nanodelcev s citronsko kislino lahko v kompozitih opazimo dodatne vrhove. O-H raztezanje: širok pas okoli 3200–3550 cm^{-1} zaradi hidroksilnih skupin, vezanih na vodik. C=O raztezanje: močan vrh okoli 1700 cm^{-1} , povezan s skupinami karboksilne kisline. C-O raztezanje: vrhovi okoli 1200–1300 cm^{-1}

in $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, povezani s skupinami estra in alkohola. C-H raztezanje v $-\text{CH}_2-$ skupinah: okoli $2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ (prekrivanje z vrhovi PP). Zaradi interakcije med komponentami lahko pride do premikov v vrhovih. Interakcija med magnetnimi nanodelci, citrsko kislino in polipropilenom lahko povzroči premike ali spremembe v intenzivnosti značilnih vrhov, zlasti v $\text{C}=\text{O}$ območju raztezanja zaradi možnih interakcij z nanodelci. V spektru FTIR polipropilena z magnetnimi nanodelci, prevlečenimi s citrsko kislino, so posebej vidne tipične karakteristične vibracije vezi značilne za PP, v kombinaciji z izrazitimi značilnimi karakterističnimi vibracijami citrsko kisline in nanodelcev železovega oksida. Kakršna koli interakcija med temi komponentami lahko vodi do premikov ali sprememb v intenzivnosti določenih vrhov.

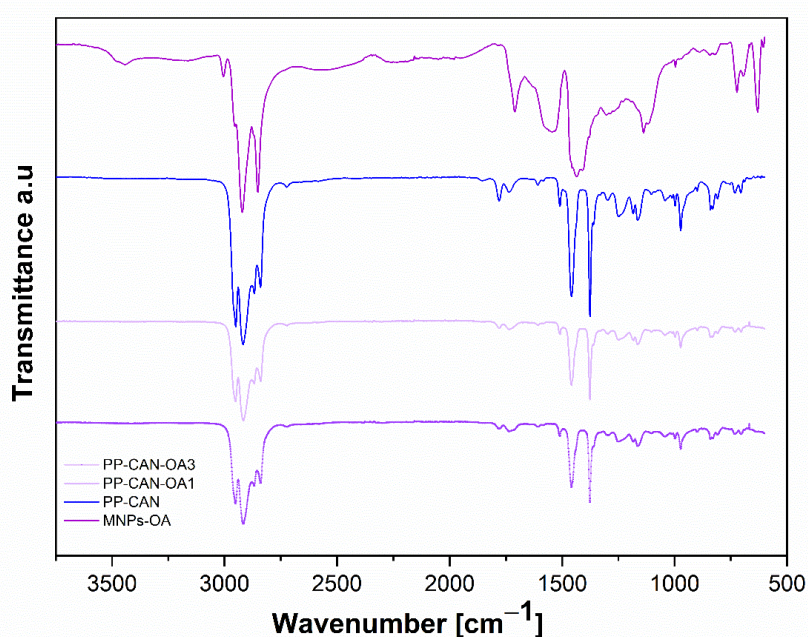


Slika 33: FTIR spektri MNPs_CAN, PP_CAN, PP_CAN_MNPs_CA_1 % in PP_CAN_MNPs_CA_3 %

4.6.4 Primerjava MNPs_OA, PP_CAN in PP_CAN-MNPs_1_OA% in 3 %

Na sliki 34 lahko vidimo primerjavo spektrov MNPs_OA, PP_CAN, PP_CAN_MNPs_OA_1 % in PP_CAN_MNPs_OA_3 %. Karakteristični vrh pri $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ustreza C-H raztezanju skupine $\text{CH}=\text{CH}$, ki dokazuje dvojno vez v oleinski kislini [63]. Vrh pri vrednosti $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ pomeni prisotnost $\text{C}=\text{O}$ raztezanja karboksilnih kislin, ki so prisotne v oleinski kislini. Izrazit vrh pri $1460\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ pomeni raztezanje C-H vezi v skupini CH_2 , ki so prisotne v oleinski kislini. Drugi izrazit vrh se pojavi pri vrednosti $1160\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$, ki je posledica raztezanja C-O vezi v karboksilni skupini. Prav tako opazimo še dva izrazita vrhova pri vrednostih 720 cm^{-1} (upogibne vibracije C-H zunaj ravnine, ki so povezane z dvojno vezjo oleinske kisline) in 630 cm^{-1} (raztezanje vezi Fe-O, ki dokazuje prisotnost nanodelcev železovega oksida) [63]. V spektru PP_CAN-a, ki vsebuje nanodelce, funkcionalizirane z oleinsko

kislino, prevladujejo vrhovi, ki so značilni za polipropilen. To so značilni vrhovi pri vrednostih 2950 cm^{-1} (C-H raztezanja skupin CH_2 in CH_3), 1450 cm^{-1} in 1370 cm^{-1} (C-H raztezanje) ter območje $1150 - 1300\text{ cm}^{-1}$ (C-C raztezanje in deformacija C-H vezi). Prav tako lahko vidimo dodatne vrhove, povezane z oleinsko kislino, podobne tistim v spektru z oleinsko kislino prevlečenih nanodelcev železovega oksida, ampak so manj intenzivni. To so predvsem vrhovi pri 1750 cm^{-1} (raztezanja C=O skupin, ki so prisotne v oleinski kislini), 1210 cm^{-1} (raztezanje C-O vezi, ki je prisotna v oleinski kislini) in 720 cm^{-1} (C-H raztezanje izven ravnine, ki je značilno za oleinsko kislino). Prisotni so tudi vrhovi, povezani z magnetnimi nanodelci, vendar so bistveno manj intenzivni, ker so ti nanodelci prevlečeni in razpršeni v polipropilenski matrici. Vidimo lahko zelo majhen vrh pri vrednostih 630 cm^{-1} , ki nakazujejo prisotnost Fe-O vezi.

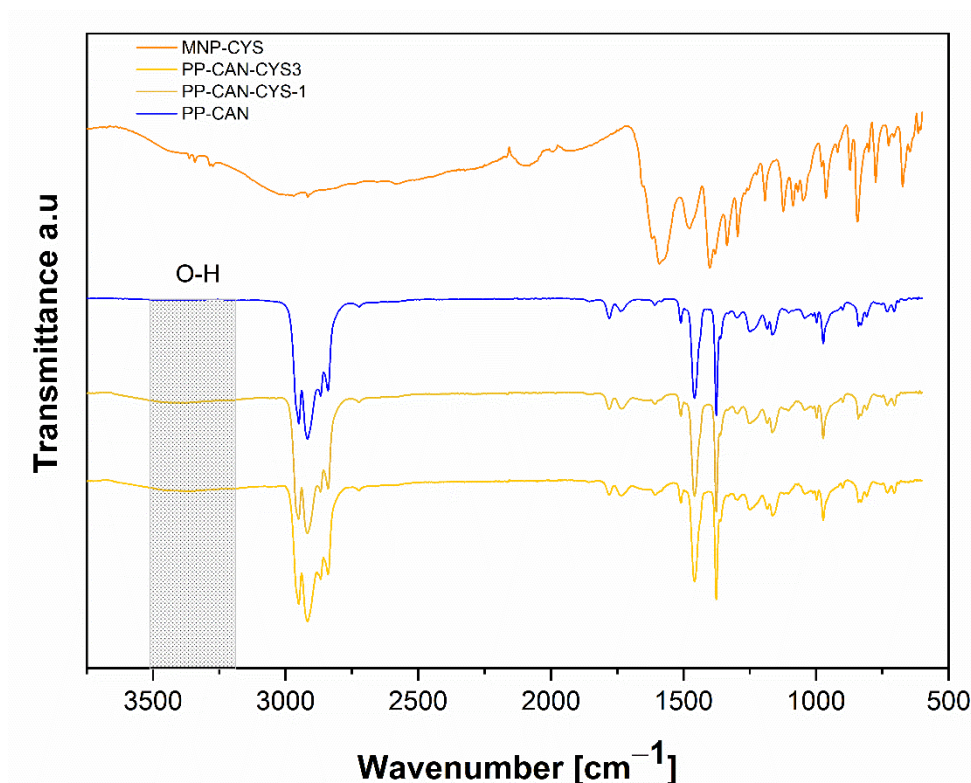


Slika 34: FTIR spektri MNPs_OA, PP_CAN, PP_CAN_MNPs_OA_1 % in PP_CAN_MNPs_OA_3 %

4.6.5 Primerjava MNPs_CYS_TS, PP_CAN in PP_CAN-MNPs_CYS_TS_8.5_1 % in 3 %

Na sliki 35 lahko vidimo primerjavo spektrov MNPs_CYS_TS, PP_CAN, PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 % in PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %. Karakteristični območje pri vrednostih $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$ dokazuje prisotnost raztezanja N-H skupin. Te skupine v kompozitih niso prisotne. Intenziven vrh pri vrednosti 1600 cm^{-1} dokazuje prisotnost C=O skupin, ki so značilne za karboksilne skupine v cisteinu [63]. Ta vrh je pri ostalih treh vzorcih premaknjen na območje 1650 cm^{-1} . Vrh pri približno 1650 cm^{-1} je na splošno povezan z razteznimi nihanji C=O, ki so pogosti v karbonilnih spojinah, kot so aldehidi, ketoni in karboksilne kisline. Vzorec PP_CAN tukaj kaže močan vrh, kar kaže na znatno vsebnost karbonila. Zasenčeno

območje okoli $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ustreza razteznim vibracijam O-H, kar kaže na prisotnost hidroksilnih skupin. Modri spekter (PP-CAN) kaže močan, širok vrh v tem območju, značilen za skupine O-H, ki so verjetno posledica vode ali nihanja O-H vezi. Drugi vzorci kažejo zmanjšanje intenzivnosti tega vrha, kar kaže na manj hidroksilnih skupin, kar zmanjša izpostavljenost vlagi. Oba kompozita izkazujeta karakteristični vrh na območju $1650 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, kar ustreza raztezanju C=O karboksilnih skupin v cisteinu in dokazuje prisotnost cisteina v kompozitu. PP_CAN in oba kompozita izkazujejo karakteristične vrhove pri vrednostih 1450 cm^{-1} in 1350 cm^{-1} (C-H raztezanje), ki so značilni za polipropilen, ki jih vzorec MNPs_CYS_TS nima.



Slika 35: MNPs_CYS_TS, PP_CAN, PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 % in PP_CAN_MNPs_CYS_YS_8.5_3 %.

Z ATR-FTIR analizo smo potrdili, da dodatek nanodelcev železovega oksida vpliva na spremenjene strukturne lastnosti PP-CAN-ov. V primeru dodatka neoplaščenih nanodelcev železovega oksida potrdimo vibracije, značilne za nihanje Fe-O vezi, kar potrjuje prisotnost nanodelcev v matrici PP-CAN. Ker v večini v območju merjenja ni bilo zaznati premikov vibracij, značilnih za pos. funkcionalne skupine, ki v splošnem označujejo nastanek kovalentne vezi, lahko sklepamo, da nanodelci delujejo le kot vključki. Drugače se pokaže pri dodajanju nanodelcev, ki so oplašeni s CA. V strukturi, vrednoteni z ATR-FTIR spektroskopijo, se poleg značilnih vibracij vezi, značilnih za funkcionalne skupine PP-CAN, namreč pojavi še značilen vrh za raztezanje O-H skupin, ki pa se pojavi v nižjih valovnih številih, kar lahko razložimo z nastankom vodikove vezi med nanodelci železovega oksida s CA na površini in bodisi OH bodisi COOH skupin PP-CAN-a. Kompoziti, ki vsebujejo nanodelce, funkcionalizirane z OA,

imajo karakteristične vrhove, s katerimi lahko potrdimo nihanje Fe-O, kar dokazuje prisotnost nanodelcev v matrici. Toda pri kompozitih in PP-CAN-u ni opaziti razlik na FTIR spektrih, kar pomeni, da med nanodelci in matrico ni prišlo do kemijskih reakcij. Podobno velja za kompozite, ki so funkcionalizirani s cisteinom. Tudi tukaj lahko potrdimo vibracije Fe-O vezi, ampak med kompoziti in PP-CAN-om ne opazimo razlik pri njihovih karakterističnih vrhovih.

4.7 Vrednotenje kompozitov s termogravimetrično analizo

Na vzorcih od kompozitov smo izvedli TGA meritve. Posamezni rezultati so zbrani v spodnji tabeli (tabela 6).

Tabela 6: Rezultati TGA analiz

Vzorec	IDT (°C)	T_d (°C)	ΔY_1 (%)	R_d (1/min)	Saje (%)	Ostanek (%)
PP_CAN	441,5	464,2	98,1	0,23	0,99	0,87
PP_CAN_MNPs_1 %	443,2	466,5	98,4	0,24	1,28	0,32
PP_CAN_MNPs_3 %	443,5	467,4	93,7	0,24	0,85	5,45
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 %	438,8	467,1	95,5	0,24	1,53	2,91
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %	440,7	466,9	97,0	0,23	1,44	1,54
PP_CAN_MNPs_CA_1 %	442,2	467,9	90,01	0,25	1,7	8,29
PP_CAN_MNPs_CA_3 %	437,6	464,2	94,9	0,22	1,24	3,82
PP_CAN_MNPs_OA_1 %	425,0	456,4	97,7	0,19	0,82	1,48
PP_CAN_MNPs_OA_3 %	441,0	466,2	93,7	0,23	1,49	4,75

Na podlagi rezultatov lahko vidimo, da ima PP_CAN temperaturo razpada (T_d) približno 464,27 °C (– temperatura degradacije). Začetna temperatura razpada (*ang.* initial degradation temperature (IDT)) se začne pri temperaturi 441,52 °C. Pri vzorcu pride do razpada, pri katerem razpade večina vzorca (ΔY_1 – delež razpada). 98,14% PP_CAN-a razpade pri segrevanju do 600 °C. Po preklopu na kisik in segrevanju do 900 °C razpade še dodatnih 0,99 % vzorca kar predstavlja saje. Ostanek predstavlja 0,87 % celotnega vzorca, kar nakazuje prisotnost anorganskih snovi v vzorcu. Hitrost razpada (R_d) znaša 0,23 1/min.

Kompoziti imajo nekoliko višjo temperaturo razpada, ki se giblje med 464,27 °C in 467,98 °C; izjema je vzorec PP_CAN_MNPs_OA_1 %, ki ima nižjo temperaturo razpada. IDT kompozitov je na intervalu med 437 in 444 °C. Pri vseh kompozitnih vzorcih pride do enega razpada. Kompoziti imajo nekoliko nižje deleže razpada, od 90 % do 98,4 %, in imajo višji delež ostanka (izjema je PP_CAN_MNPs_1 %). Višji deleži ostanka so lahko posledica nanodelcev železovega oksida, ki niso razpadli v območju merjenja pri termogravimetrični analizi. Kompoziti z večjimi deleži polnila imajo tudi višji odstotek neizgorelih komponent, kar je tudi pričakovano – višji delež polnila pomeni višji delež nanodelcev, ki ne razpadejo pri TGA analizi. Pri TGA analizi

se ne opazijo bistvene razlike pri rezultatih. Na podlagi rezultatov lahko potrdimo, da naša polnila ne vplivajo na kinetiko razpada kompozita na osnovi PP_CAN-a.

4.8 Vrednotenje kompozitov z diferenčno dinamično kalorimetrijo

Na kompozitih smo naredili DSC meritve. Posamezni rezultati so zbrani v tabeli 7.

Tabela 7: Rezultati DSC analiz

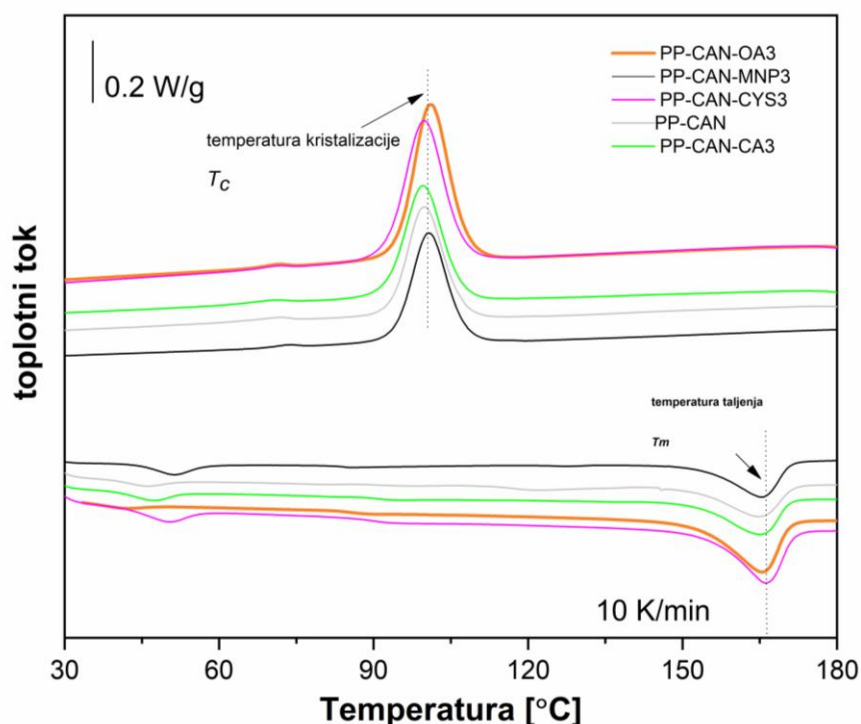
	$T_{c,p}$ (°C)	$T_{c,o}$ (°C)	$\Delta T_{c1/2}$ (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	$\Delta T_{m1/2}$ (°C)	ΔH_m (J/g)
PP_CAN	106	112	6,4	14,1	162,9	11,5	-14,2
PP_CAN_MNPs_1 %	107	112	5,6	13,2	162,7	11,2	-13,4
PP_CAN_MNPs_3 %	106	112	5,7	14,5	162,2	11,6	-14,6
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 %	106	112	5,7	14,4	162,6	11,6	-14,5
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %	106	112	6,0	13,4	162,6	11,6	-13,5
PP_CAN_MNPs_CA_1 %	105	111	6,1	13,2	164,0	11,5	-13,4
PP_CAN_MNPs_CA_3 %	106	112	5,8	14,1	162,4	11,5	-14,2
PP_CAN_MNPs_OA_1 %	106	111	5,7	12,6	163,0	11,3	-12,7
PP_CAN_MNPs_OA_3 %	107	113	6,0	13,6	162,5	11,2	-13,6

Pomen posameznih simbolov je prikazan v nadaljevanju:

- $T_{c,p}$ - temperatura kristalizacije,
- $T_{c,o}$ - začetek kristalizacije,
- $\Delta T_{c1/2}$ - širina vrha pri kristalizaciji,
- ΔH_c - entalpija kristalizacije,
- T_m - temperatura tališča,
- $\Delta T_{m1/2}$ - širina vrha pri taljenju,
- ΔH_m - talilna entalpija.

PP_CAN ima temperaturo kristalizacije pri temperaturi 106 °C. Začetek kristalizacije se začne pri temperaturi 112 °C, entalpija pa znaša 14,1 J/g. Taljenje PP_CAN-a se začne pri temperaturi 149,8 °C, temperatura tališča pa znaša približno 162,9 °C. Talilna entalpija sovпада z entalpijo kristalizacije in znaša -14,2 J/g. Kompoziti imajo zelo podobne temperature kristalizacije. Tako majhne razlike so lahko posledica meritvene napake in ne moremo trditi, da nanodelci zvišajo ali znižajo temperaturo kristalizacije. Omenjeni kompoziti imajo ožje vrhove kristalizacije (5,7 – 6 °C v primerjavi s PP_CAN-om, ki ima vrednost 6,4 °C). Magnetni nanodelci lahko služijo kot nukleacijsko sredstvo, ki povzroči nastanek nukleacijskih jeder, ki zmanjšajo širino kristalizacije. Talilna entalpija kompozitov se giblje med 13 in 14,5 J/g. Kompoziti imajo podobno temperaturo tališča, kot jo ima PP_CAN. Rezultati so na intervalu 162 – 164 °C. Na podlagi rezultatov lahko sklepamo, da dodatek nanodelcev železovega oksida in nanodelcev funkcionaliziranih z različnimi kislinami, ne vpliva na taljenje polimera.

Majhno odstopanje se pojavi pri širini vrha kristalizacije, kar je lahko posledica nukleacijskega učinka nanodelcev. Za natančnejše rezultate bi bilo treba narediti več paralelnih meritev za vsak vzorec. Na sliki 36 so prikazane DSC krivulje vzorcev PP_CAN, PP_CAN_OA_3 %, PP_CAN_MNPs_3 %, PP_CAN_CA_3 % in PP_CAN_CYS_3 %. Vidimo lahko primerjavo njihovih temperatur kristalizacije in temperatur taljenja.

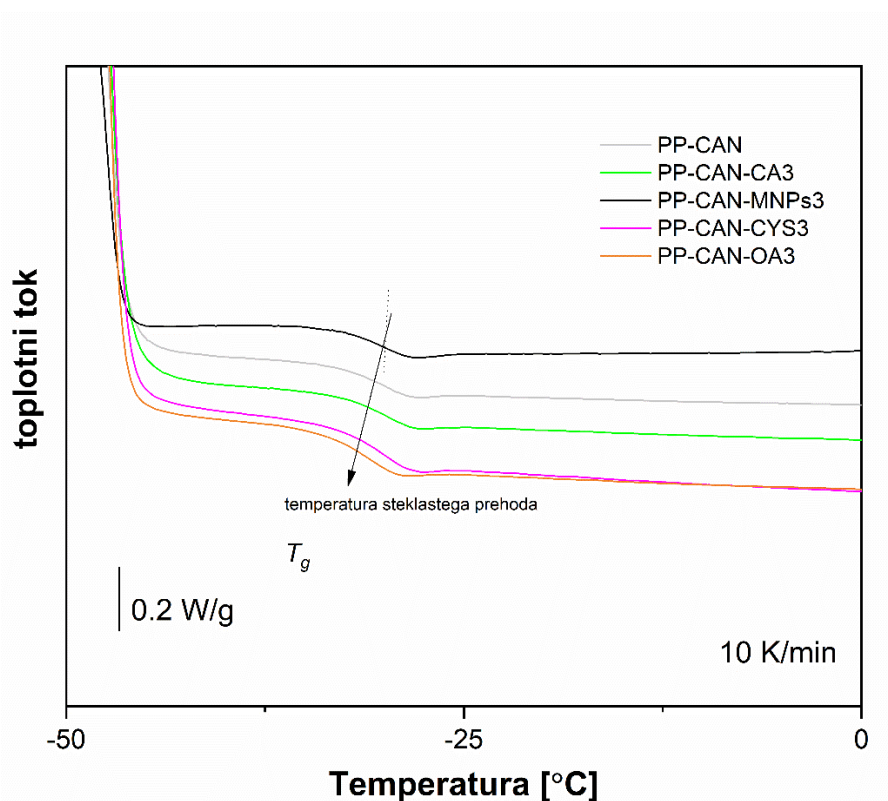


Slika 36: DSC krivulje kristalizacije in taljenja

Na sliki 37 lahko vidimo prikazane DSC krivulje vzorcev PP_CAN, PP_CAN_OA_3 %, PP_CAN_MNPs_3 %, PP_CAN_CA_3 % in PP_CAN_CYS_3 %, na katerih lahko vidimo temperaturo steklastega prehoda. Na podlagi slike lahko vidimo, da imata vzorca PP_CAN_CYS_3 % in PP_CAN_OA_3 % nižji T_g v primerjavi s PP_CAN-om. T_g vzorcev PP_CAN_MNPs_3 % in PP_CAN_CA_3 % sovпада s T_g vrednostjo polimera. Prisotnost magnetnih nanodelcev v polimerni matrici lahko zniža T_g polimera zaradi več razlogov, povezanih z interakcijami med polimernimi verigami in nanodelci in vpliva na samo mobilnost. Površina magnetnih nanodelcev lahko medsebojno deluje s polimernimi verigami, kar vodi do spremenjene dinamike v polimerni matrici

i. Če je interakcija med nanodelci in polimernimi verigami šibka, se lahko mobilnost polimernih verig poveča. Ta povečana mobilnost povzroči nižjo vrednost T_g . Vključitev nanodelcev v polimer lahko poveča prosti volumen znotraj polimerne matrice. Povečan prosti volumen omogoča polimernim verigam, da se gibljejo bolj prosto, kar vodi do zmanjšanja T_g . Porazdelitev nanodelcev znotraj polimerne matrice prav tako igra vlogo. Če so nanodelci dobro dispergirani, lahko učinkovito spremenijo dinamiko polimerne verige. Če pa se nanodelci aglomerirajo, lahko ustvarijo lokalizirana

območja nižje ali višje gostote, kar lahko različno vpliva na T_g . V primerih, ko nanodelci zmanjšajo celotno strukturno celovitost ali ustvarijo več prostega volumna, se T_g običajno zniža.



Slika 37: Temperatura steklastega prehoda vzorcev

Izkaže se, da dodatek nanodelcev železovega oksida bistveno ne vpliva na termične lastnosti. Razpad PP-CAN-ov z dodanimi funkcionaliziranimi nanodelci poteka v območju razpada med 440 in 460 °C. Nanodelci ne vplivajo na hitrost razpada, saj je pri vseh vzorcih hitrost zelo podobna. Najvišji delež razpada ima PP-CAN, ker ta vzorec ne vsebuje nobenih nanodelcev. Pri ostali vzorcih ostanek (torej del, ki ni razpadel) predstavljajo predvsem nanodelci železovega oksida, ki ne razpadejo pri tako nizkih temperaturah. Ostanek lahko tudi predstavljajo nereagirane komponente in kisline, ki se niso vezale na kompozit. Prav tako dodatek ne vpliva na taljenje PP-CAN-a. Pri kristalizaciji se opazi zelo majhna sprememba pri širini vrha, kar lahko nakazuje nukleacijski učinek nanodelcev železovega oksida. Dodatki ne vplivajo na taljenje materiala; pri vseh vzorcih se taljenje giblje okoli temperature 160-165 °C.

4.9 Mehanske lastnosti kompozitov

Polimerni materiali so običajno kategorizirani kot duroplasti ali termoplasti glede na tečenje materiala, pri povišanih temperaturah. Termoplasti se pod konstantno napetostjo nenehno nenehno deformirajo skozi čas. Makroskopsko obnašanje termoplasta izhaja iz zmožnosti polimernih verig, da se gibljejo druga mimo druge in je le začasno omejeno s šibkimi fizičnimi vezmi, prepletanji in zasedenim volumnom. Po

dovolj dolgem času se bodo začasne fizične vezi pretrgale in preoblikovale. Običajna metoda ocenjevanja linearnih mehanskih lastnosti (tj. pri majhnih deformacijah) je spremljanje napetosti materiala kot funkcije uporabljene nihajne deformacije (tj. dinamična mehanska analiza). S spreminjanjem frekvence uporabljene obremenitve opazujemo odziv materiala v različnih časovnih obdobjih [65].

Viskoelastični materiali so tisti, ki imajo tako viskozne kot elastične lastnosti. Viskoelastičnost je znana tudi kot neelastičnost, ki je prisotna v sistemih, ki so podvrženi deformaciji. Viskozni materiali, kot so med, polimerna talina itd., se upirajo strižnemu toku (strižni tok je v trdnem telesu, gradient sile strižne napetosti skozi telo) in deformacija, tj. deformacija materialov, ki jo povzroči obremenitev, je linearna s časom, ko je uporabljena napetost. Strižna napetost je stanje napetosti, kjer je napetost vzporedna ali tangencialna na površino materiala, v nasprotju z normalno napetostjo, ko je napetost pravokotna na površino. Ena od pomembnih lastnosti polimernih materialov je njihovo viskoelastično obnašanje. To pomeni, da je polimer elastičen, saj se po obremenitvi zaradi uporabe obremenitve lahko obnovi. Po drugi strani pa so polimeri viskozni zaradi svoje sposobnosti lezenja po obremenitvi. Viskoznost viskoelastične snovi daje snovi hitrost deformacije, odvisno od časa. V primeru popolnoma elastičnih materialov ni opaziti disipacije energije, ko se obremenitev uporabi in nato odstrani. Vendar viskoelastična snov izgubi energijo, ko se uporabi obremenitev in se nato odstrani. Na krivuljah napetost-deformacija je opazna histereza znotraj območja zanke, ki je enaka izgubljeni energiji med obremenitvenim ciklom. Ker je viskoznost odpornost na toplotno aktivirano plastično deformacijo, bo viskozen material izgubil energijo skozi obremenitveni cikel. Plastična deformacija povzroči izgubo energije, kar ni značilno za reakcijo čisto elastičnega materiala na obremenitveni cikel. Viskoelastičnost lahko obravnavamo kot molekularno preureditev, ko poteka proces napetosti in deformacije. Pravzaprav, ko je polimer obremenjen, verige utrpijo spremembo svojih položajev, kar je znano kot lezenje [27].

Polipropilen in posledično tudi PP_CAN sta viskoelastična materiala, kar pomeni, da imata lastnosti elastičnosti in viskoznosti. Kadar je material izpostavljen obremenitvi, na primer pri DMA analizi ali pri nateznem preizkusu, pride do delne deformacije materiala oziroma lezenja materiala (viskozna komponenta) in hkrati do delne obnovitve materiala (elastična komponenta).

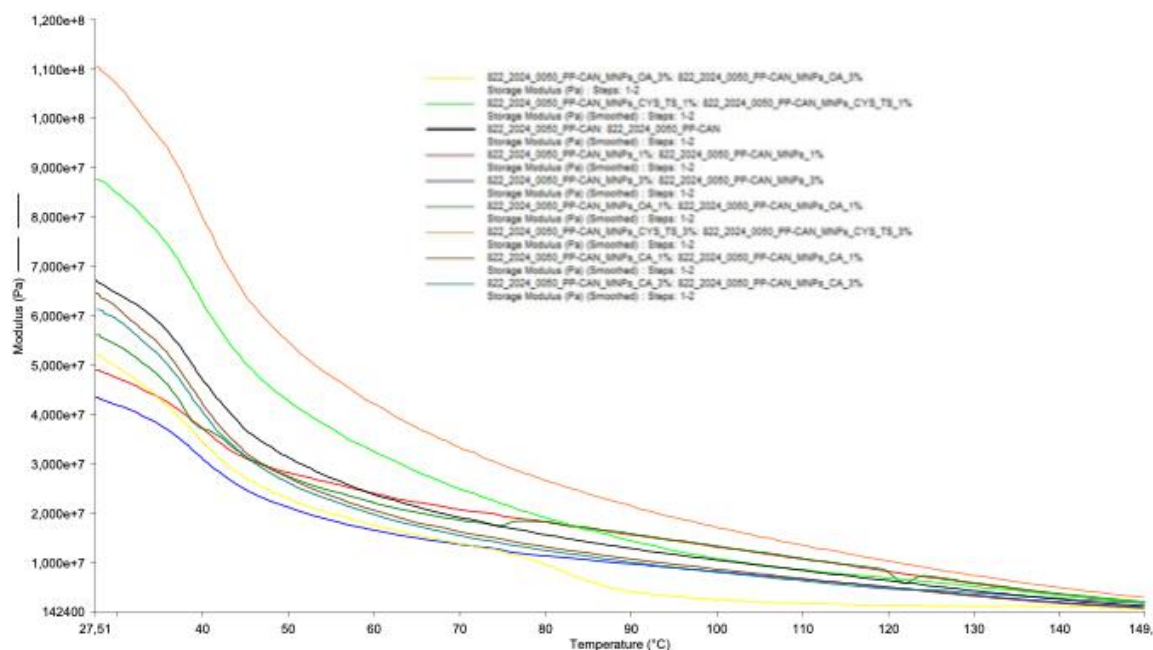
4.9.1 Vrednotenje kompozitov z dinamično mehansko analizo

Opravili smo DMA analizo in v nadaljevanju so prikazani rezultati. V tabeli 8 so prikazani rezultati DMA analize za module akumulacije pri 3 različnih temperaturah. Prikazane so vrednosti modula akumulacije (E') pri temperaturah 30 °C, 80 °C in 150 °C. Na sliki 38 so prikazani moduli akumulacije za vse vzorce. Na podlagi spodnje slike lahko vidimo, da imata samo dva vzorca višji dinamični modul kot pa PP_CAN. To sta vzorca PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 % in PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %.

To je lahko posledica dobre porazdelitve nanodelcev v PP_CAN-u, ki lahko povečajo dinamični modul. Ostali vzorci imajo nižje module v primerjavi s PP_CAN-om. Najnižji modul imata vzorca PP_CAN_MNPs_3 % in PP_CAN_MNPs_OA_3 %. Vzorec PP_CAN_MNPs_OA_3 % ima bistveno slabše lastnosti pri povišani temperaturi v primerjavi z ostalimi vzorci. Magnetni nanodelci lahko znižajo modul polimera iz več razlogov, ki so običajno povezani z načinom interakcije nanodelcev s polimerno matriko. Pogost razlog sta slaba disperzija in aglomeracija. Če magnetni nanodelci niso enakomerno dispergirani, se nagibajo k združevanju v aglomerate. Ti lahko ustvarijo šibke točke v polimerni matrici, kar zmanjša sposobnost materiala za učinkovito prenašanje obremenitev. Prisotnost teh koncentracij napetosti lahko zmanjša modul kompozita. Nehomogena struktura: slaba disperzija vodi do neenakomerne porazdelitve nanodelcev, kar ustvarja območja v polimeru, ki so manj ojačana. Ta nehomogenost lahko povzroči zmanjšano splošno togost, kar se odraža kot nižji modul akumulacije. Razlog za manjše vrednosti so lahko tudi šibke medfazne interakcije: če se magnetni nanodelci ne vežejo s kovalentno vezjo s polimerno matriko, je prenos obremenitve med polimernimi verigami in nanodelci neučinkovit. To pomanjkanje učinkovitega prenosa obremenitve zmanjša ojačitveni učinek nanodelcev, kar vodi do nižjega modula akumulacije.

Tabela 8: Modul akumulacije vzorcev

Ime vzorca	E' (30 °C) (MPa)	E' (80 °C) (MPa)	E' (130 °C) (MPa)
PP_CAN	64	16	4
PP_CAN_MNPs_1 %	47	18	6
PP_CAN_MNPs_3 %	42	11	3
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 %	85	19	5
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %	107	27	7
PP_CAN_MNPs_CA_1 %	62	13	3
PP_CAN_MNPs_CA_3 %	60	13	4
PP_CAN_MNPs_OA_1 %	54	18	6
PP_CAN_MNPs_OA_3 %	50	10	1



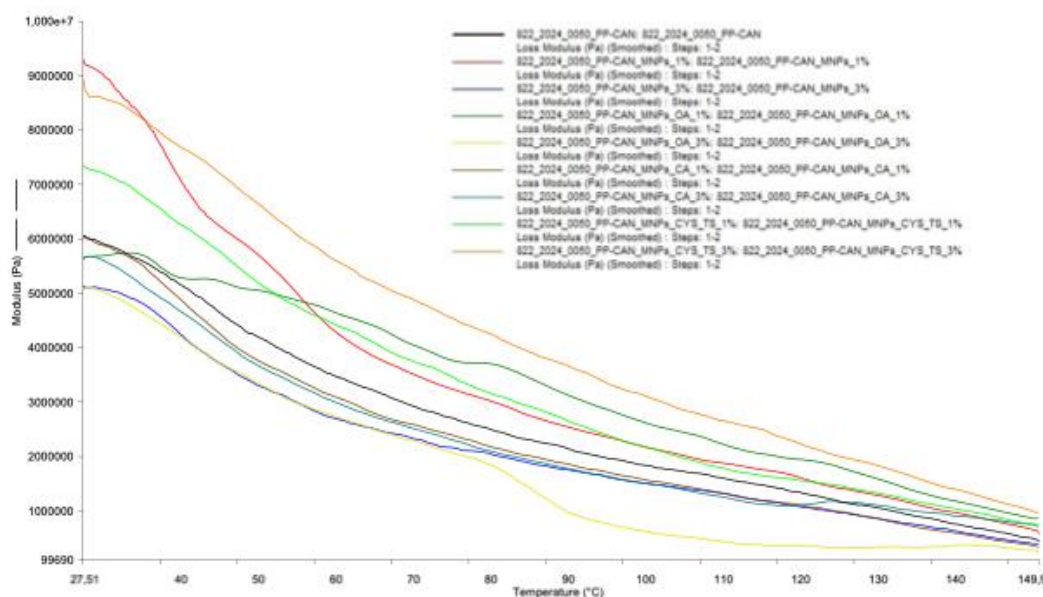
Slika 38: Modul akumulacije vzorcev

V tabeli 9 so prikazani rezultati DMA analize za module izgub pri treh različnih temperaturah. Prikazane so vrednosti modula izgub (E'') pri temperaturah 30 °C, 80 °C in 150 °C. Na sliki 39 pa lahko vidimo grafični prikaz modulov izgub za vse vzorce. Modul PP_CAN-a znaša 5,8 MPa pri 30°C, 2,41 MPa pri 80 °C in 1,02 MPa pri 130 °C. PP_CAN_MNPs_1 %, PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 % in PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 % imajo izrazito večje module izgub v primerjavi s PP_CAN-om. Ostali vzorci imajo podobne ali nekoliko nižje vrednosti. Največje razlike se pojavijo pri povišanih temperaturah, kjer ima večina kompozitov nižje vrednosti, kar pomeni, da pri segrevanju kompoziti izgubijo več energije kot PP_CAN. Nanodelci lahko znižajo modul izgube polimera zaradi več razlogov, ki so običajno povezani s tem, kako ti nanodelci medsebojno delujejo s polimerno matriko. Modul izgube je merilo sposobnosti materiala, da razprši energijo kot toploto, ko je izpostavljen nihajni obremenitvi, in več mehanizmov lahko povzroči zmanjšanje te lastnosti. Omejena mobilnost polimerne verige: magnetni nanodelci – zlasti če so dobro razpršeni in močno integrirajo s polimerno matriko – lahko omejijo mobilnost polimernih verig. Ta omejitev lahko zmanjša notranje trenje med polimernimi verigami, kar je glavni vir disipacije energije. Posledično se modul izgube zmanjša, ker postane material manj učinkovit pri pretvarjanju mehanske energije v toploto. Učinek ojačitve: če nanodelci povečajo skupno togost polimera, lahko material pod obremenitvijo kaže manjšo viskozno deformacijo, kar vodi do nižjega modula izgube. Ta učinek je bolj izrazit pri materialih, kjer nanodelci ustvarijo bolj togo mrežo, kar zmanjša viskozni (dušilni) odziv. Zmanjšani mehanizmi dušenja: prisotnost magnetnih nanodelcev lahko spremeni mikrostrukturo polimera na način, ki zmanjša učinkovitost notranjih mehanizmov dušenja, kot je zdrs molekul ali preureditev verige. Če nanodelci

povzročijo, da so polimerne verige tesneje zapakirane ali poravnane, je manj možnosti za disipacijo energije, kar vodi do nižjega modula izgub. Inhibirano segmentno gibanje: Če nanodelci omejujejo segmentno gibanje polimernih verig, zlasti blizu temperature steklastega prehoda (T_g), lahko material kaže nižji modul izgube. To je zato, ker segmentno gibanje pomembno prispeva k disipaciji energije v polimerih. Slaba disperzija in aglomeracija: če magnetni nanodelci niso dobro razpršeni in namesto tega tvorijo agregate, lahko ti agregati delujejo kot togi vključki v polimerni matrici. Ti togi vključki ne prispevajo k disipaciji energije in lahko celo ovirajo sposobnost polimera, da učinkovito razprši energijo, kar povzroči nižji modul izgube. Povečana krhkost: slabo razpršeni nanodelci lahko vodijo do bolj krhkih območij v polimeru, kar zmanjša sposobnost polimera, da razprši energijo prek viskoznih mehanizmov, s čimer se zmanjša modul izgube.

Tabela 9: Moduli izgub kompozitov

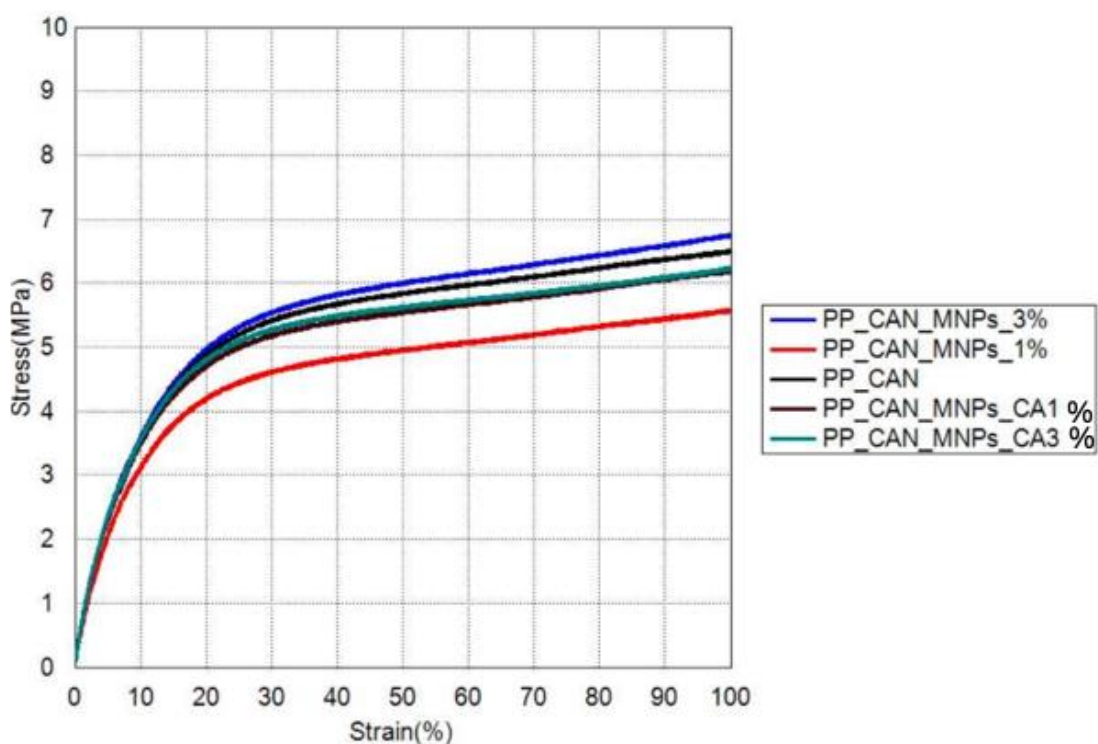
	E'' (30 °C) (MPa)	E'' (80 °C) (MPa)	E'' (130 °C) (MPa)
PP_CAN	5,8	2,4	1,0
PP_CAN_MNPs_1 %	8,7	3,0	1,2
PP_CAN_MNPs_3 %	4,9	2,0	8,4
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 %	7,0	3,1	1,3
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %	8,4	4,2	1,7
PP_CAN_MNPs_CA_1 %	5,8	1,9	0,8
PP_CAN_MNPs_CA_3 %	5,7	2,0	1,0
PP_CAN_MNPs_OA_1 %	5,8	3,6	1,5
PP_CAN_MNPs_OA_3 %	5,0	1,7	0,3



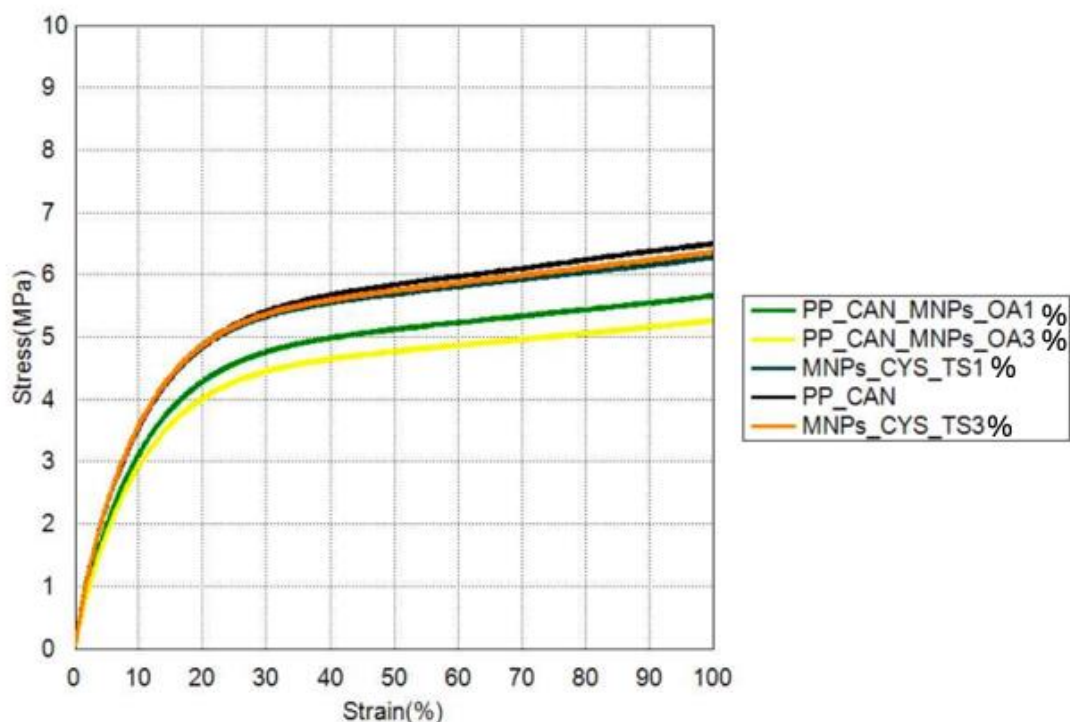
Slika 39: Modul izgub kompozitov

4.9.2 Natezni preizkus kompozitov

Na vzorcih smo izvedli natezne preizkuse in rezultati so prikazani v spodnjih tabelah. Pri nateznih preizkusih se vzorci niso pretrgali, kar nakazuje njihovo elastičnost in prožnost. Za boljše rezultate bi bilo potrebno povečati pomik oziroma izvesti test skladno s standardom, ki je namenjen za elastomerne materiale. Prav tako smo pri nateznem preizkusu bili omejeni z velikostjo trgalnega stroja. Z večjo napravo bi lahko dosegli večji raztezek, ki bi lahko tudi privedel do pretrga naših vzorcev. Na slikah 40 in 41 sta prikazana grafa napetost/deformacija, kjer lahko vidimo, da ni prišlo do pretrga pri nobenem vzorcu.



Slika 40: Graf napetost/deformacija



Slika 41: Graf napetost/deformacija

V tabeli 10 so prikazana povprečja in standardne deviacije za natezne module posameznih vzorcev. Na sliki 52 lahko vidimo grafični prikaz elastičnega modula. PP-CAN ima povprečni elastični modul 49 MPa. Vsi kompoziti imajo nižje vrednosti elastičnega modula. Največje odstopanje se pojavi pri vzorcih PP_CAN_MNPs_1 %, PP_CAN_MNPs_OA_1 % in PP_CAN_MNPs_OA_3 %. Slabše lastnosti so lahko posledica notranjih napetosti v vzorcu. Najbolj primerljive rezultate imata vzorca PP-CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 % in PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %. PP-CAN z nanodelci kaže nižji modul elastičnosti v primerjavi s PP-CAN-om zaradi več ključnih dejavnikov, povezanih z interakcijo med polimerno matrico in nanodelci. Mejna stran med magnetnimi nanodelci in polipropilensko matrico je lahko šibka ali slabo povezana. Ta šibek vmesnik morda ne bo učinkovito prenesel napetosti iz matrice na nanodelce, kar vodi do zmanjšanja skupne togosti kompozitnega materiala. Magnetni nanodelci se zaradi svojih magnetnih lastnosti nagibajo k aglomeraciji, kar vodi do neenakomerne disperzije v polipropilenski matrici. Aglomerirani nanodelci ustvarjajo koncentracije napetosti, ki lahko povzročijo lokalizirano plastično deformacijo in tako zmanjšajo skupni modul elastičnosti. Vnos nanodelcev lahko spremeni kristalno strukturo polipropilena. Zmanjšanje kristaliničnosti ali spremembe v morfologiji lahko vodijo do mehkejšega materiala z nižjim modulom elastičnosti. Prisotnost trdih nanodelcev v mehkejši matrici lahko vodi do koncentracij napetosti okoli delcev pod mehansko obremenitvijo. Te koncentracije napetosti lahko sprožijo mikrorazpoke, kar povzroči prezgodnjo deformacijo in s tem zmanjšanje efektivne togosti materiala. Na splošno kombinacija šibke medfazne vezi, aglomeracije delcev in sprememb v mikrostrukturi polimera ter porazdelitvi napetosti prispeva k opaženemu zmanjšanju modula elastičnosti.

Tabela 10: Elastični modul vzorcev

Ime vzorca	Povprečna vrednost (MPa) in standardna deviacija
PP_CAN	49 ± 3
PP_CAN_MNPs_1 %	31 ± 5
PP_CAN_MNPs_3 %	45 ± 12
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 %	48 ± 5
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %	49 ± 7
PP_CAN_MNPs_CA_1 %	46 ± 3
PP_CAN_MNPs_CA_3 %	49 ± 6
PP_CAN_MNPs_OA_1 %	35 ± 2
PP_CAN_MNPs_OA_3 %	31 ± 3

V tabeli 11 so rezultati napetosti pri 50 % deformaciji, v tabeli 12 pa rezultati napetosti pri 300 % deformaciji. PP_CAN ima višje napetosti v primerjavi z vsemi ostalimi vzorci. Vrednosti ostalih vzorcev se gibljejo med 4,9 – 5,7 MPa (50 % deformacija) in med 8,3 – 10 MPa (300 % deformacija). Standardne deviacije so majhne, kar pomeni, da imajo vzorci posameznih paralelk podobne rezultate. Podobno kot pri elastičnem modulu imajo vzorci PP_CAN_MNPs_3 %, PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 % in PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 % najboljše mehanske lastnosti v primerjavi z ostali kompoziti in se tudi najbolj približajo vrednostim osnovnega materiala. Nižjo vrednost napetosti pri deformaciji, opaženo pri kompozitih v primerjavi s PP_CAN-om, lahko pripišemo naslednjim dejavnikom: magnetni nanodelci, če so vključeni v polipropilensko matriko, lahko povečajo togost materiala. To je zato, ker lahko nanodelci omejijo gibanje polimernih verig, zaradi česar je material manj prožen in bolj odporen na deformacije. Posledično ima kompozitni material manjšo obremenitev pri enaki obremenitvi ali deformaciji v primerjavi s čistim polipropilenom. Interakcija med magnetnimi nanodelci in polipropilensko matriko lahko vodi do povečanega prenosa obremenitve med polimerom in nanodelci. Nanodelci lahko delujejo kot koncentratorji napetosti, kjer se obremenitev učinkoviteje prenese na toge nanodelce, kar zmanjša obremenitev polimerne matrice. Če so magnetni nanodelci dobro razpršeni v polipropilenski matrici, lahko učinkovito ojačajo material. Če pa se nanodelci nagibajo k aglomeraciji, lahko to ustvari področja znotraj kompozita, ki so bolj toga od okoliške matrike, kar prispeva k heterogeni porazdelitvi napetosti. V obeh primerih prisotnost nanodelcev na splošno povzroči zmanjšanje skupne obremenitve materiala. Prisotnost nanodelcev lahko zmanjša gibljivost polimernih verig, zlasti v amorfnih regijah polipropilena. To zmanjšanje gibljivosti verige lahko privede do tršega kompozitnega materiala, ki se manj deformira pod uporabljeno obremenitvijo, kar ima za posledico nižjo deformacijo pri določeni obremenitvi. Če povzamemo, prisotnost magnetnih nanodelcev v polipropilenu poveča togost materiala in omeji deformacijo, kar vodi do nižje vrednosti deformacije pri 50 % deformaciji v primerjavi s čistim polipropilenom.

Tabela 11: Napetost pri 50 % deformaciji

Ime vzorca	Povprečna vrednost (MPa) in standardna deviacija
PP_CAN	$6 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_1 %	$5 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_3 %	$6 \pm 0,4$
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 %	$6 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %	$6 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_CA_1 %	$5 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_CA_3 %	$6 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_OA_1 %	$5 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_OA_3 %	$5 \pm 0,1$

Tabela 12:: Napetost pri 300 % deformaciji

Ime vzorca	Povprečna vrednost (MPa) in standardna deviacija
PP_CAN	$10 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_1 %	$8 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_3 %	$10 \pm 0,4$
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 %	$9 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %	$10 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_CA_1 %	$10 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_CA_3 %	$10 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_OA_1 %	$9 \pm 0,1$
PP_CAN_MNPs_OA_3 %	$8 \pm 0,1$

V tabeli 13 so prikazani rezultati deformacije pri 50 %. Tako kot pri ostalih parametrih ima tudi tukaj PP_CAN najvišjo vrednost, ki znaša 22 MPa. Najbolj se približajo vzorci PP_CAN_MNPs_3 %, PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 % in PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %. Najslabše lastnosti ima vzorec PP_CAN_MNPs_OA_3 %. Na sliki 63 je grafični prikaz povprečnih vrednosti deformacije pri 50 %.

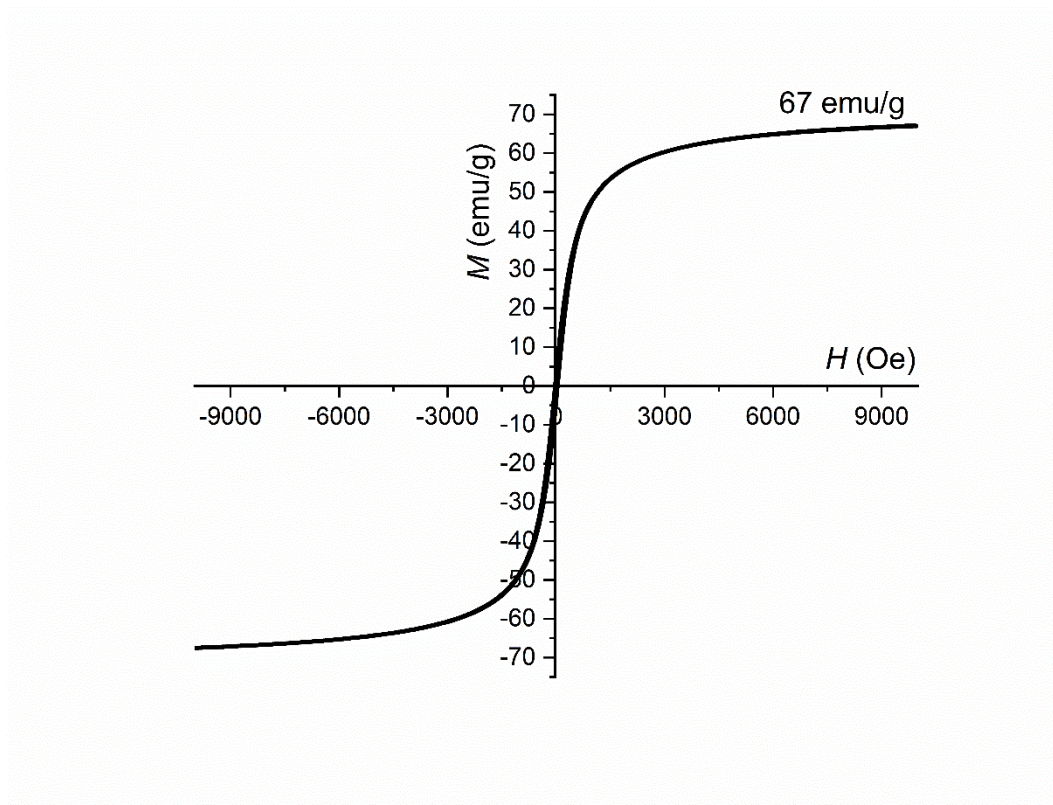
Tabela 13: Deformacija pri 50 %.

Ime vzorca	Povprečna vrednost (MPa) in standardna deviacija
PP_CAN	22 ± 0,1
PP_CAN_MNPs_1 %	18 ± 0,1
PP_CAN_MNPs_3 %	20 ± 0,4
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 %	19 ± 0,1
PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_3 %	19 ± 0,1
PP_CAN_MNPs_CA_1 %	18 ± 0,4
PP_CAN_MNPs_CA_3 %	19 ± 0,1
PP_CAN_MNPs_OA_1 %	18 ± 0,1
PP_CAN_MNPs_OA_3 %	16 ± 0,1

S pridobljenimi rezultati lahko potrdimo, da pri večini vzorcev, ki vsebujejo nanodelce, pride do poslabšanja mehanskih lastnosti. Pri dinamičnem mehanskem preizkusu imata le dva vzorca, ki vsebujeta nanodelce, funkcionalizirane s cisteinom, višji dinamični modul kot pa PP-CAN. Vsi ostali kompoziti imajo nižje vrednosti dinamičnega modula. Dodatek nanopolnil nekoliko poslabša mehanske lastnosti PP-CAN-a, kar smo tudi dokazali z meritvami nateznega testa. Dodatek polnila zmehča matrico in posledično zmanjša elastični modul vzorca. Podobno se pojavi tudi pri ostalih lastnostih. Vsi vzorci so prožni in elastični, kar lahko dokažemo s tem, da pri nobenem vzorcu ni prišlo do pretrga oziroma do porušitve. To je tudi zaželeno – dobra elastičnost je ena izmed lastnosti, ki jih potrebujemo za uporabo CAN-ov v konkretnih aplikacijah.

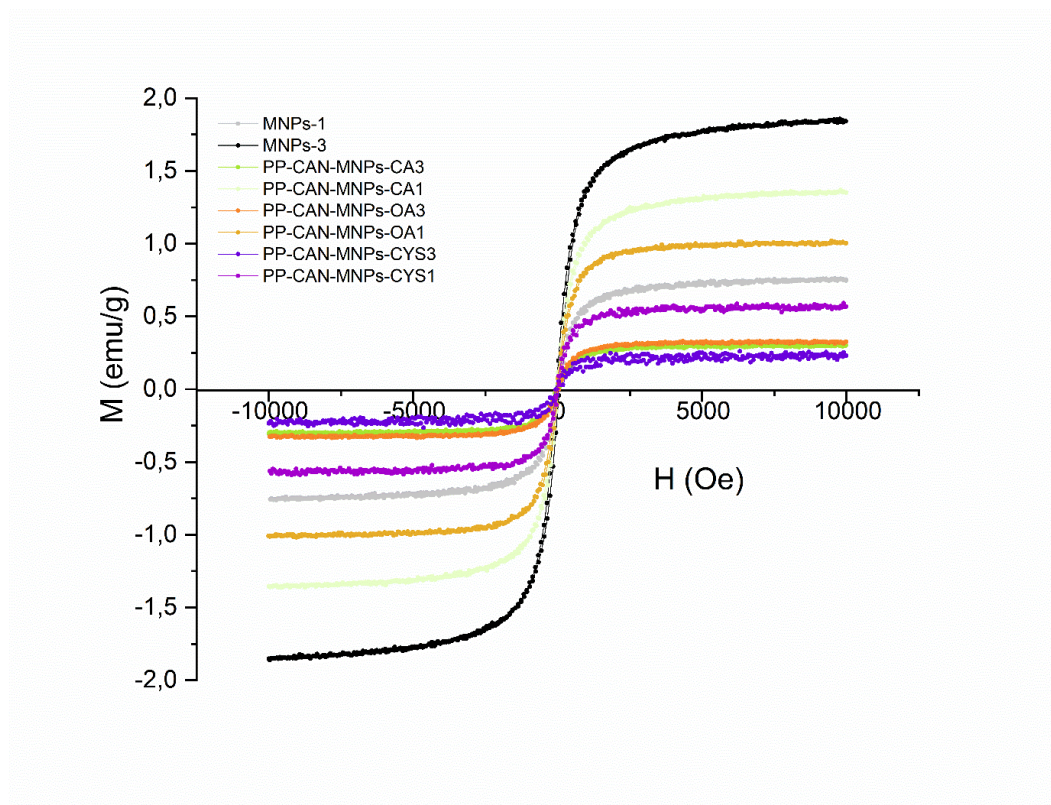
4.10 Magnetne meritve

Znano je, da so nanodelci železovega oksida sintetizirani s koobrarjanjem in ustreznim razmerjem izhodnih soli, železovih sulfatov po svoji strukturi mešanica maghemita in magnetita. Za omenjene je značilno, da v odvisnosti od velikosti nanodelcev izkazujejo superparamagnetne lastnosti. Pomeni, da ostanejo magnetni momenti atomov urejeni, medtem ko se usmeritev magnetnega momenta celotnega nanodelca hitro spreminja pod vplivom termične energije. V odsotnosti magnetnega polja superparamagnetni delci ne izkazujejo magnetizacije; njihova remanenca je enaka 0. Dobimo sigmoidno obliko krivulje M-H, kot prikazuje slika 42.



Slika 42: Odziv superparamagnetnih nanodelcev železovega oksida v zunanjem magnetnem polju.

Nanodelci železovega oksida, bodisi funkcionalizirani bodisi ne, so dodani kot vodilo za zunanje dražljaje, s katerimi bi potencialno lahko izvajali proces samoobnavljanja na površini pod zunanjim magnetnim poljem. Na sliki 43 so prikazane krivulje magnetizacije v odvisnosti od magnetnega polja za PP-CAN, kateremu so dodani nanodelci železovega oksida, oplašeni s CA, LYS in OA. Oblika krivulj nakazuje superparamagnetne delce. Izkaže se, da vrednost nasičene magnetizacije narašča z dodanim deležem nanodelcev neodvisno od vrste oplaščenega materiala. Znano je, da z naraščanjem velikosti nanodelcev nasičena magnetizacija narašča. Na podlagi omenjenega gre sklepati na pojav aglomeracije z naraščanjem dodatka nanodelcev v matrico polimera PP-CAN.

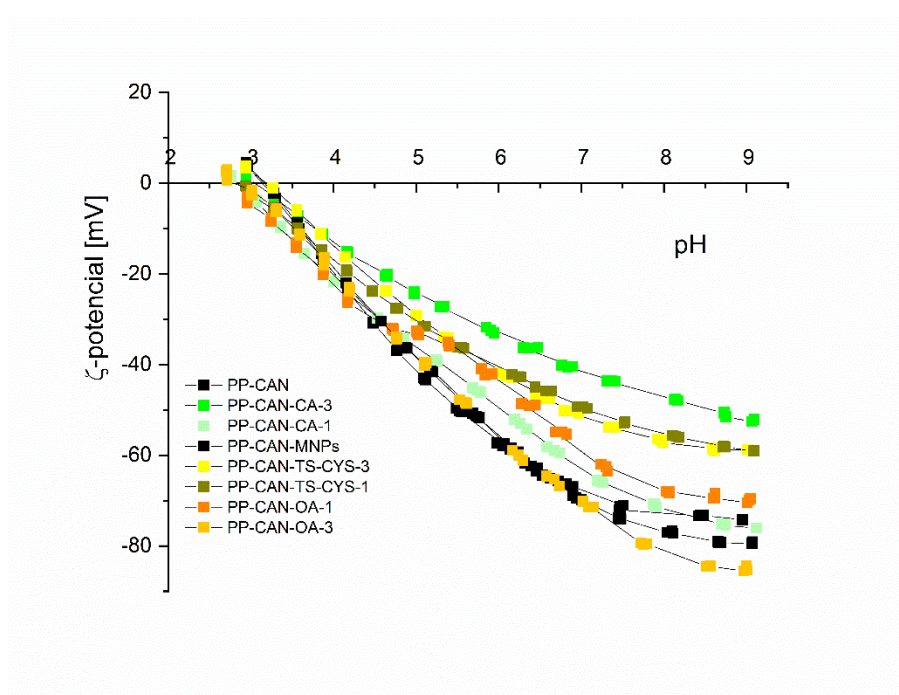


Slika 43: Odziv funkcionaliziranih nanodelcev železovega oksida v matrici PP-CAN v zunanjem magnetnem polju.

4.11 Meritve površinskega zeta potenciala

Proces samoobnavljanja pod zunanjim magnetim poljem z dodanimi nanodelci se po navadi zgodi na površini poškodbe. Pomembno je, da so dodani nanodelci dispergirni tudi na površini polimerne matrice, kjer bodo sodelovali pri procesu samoobnavljanja. V ta namen smo, da potrdimo oz. ovržemo vpliv dodanih nanodelcev na površini PP-CAN, material ovrednotili z vidika površinskih lastnosti, meritev površinskega zeta potenciala. Na sliki 44 so prikazani rezultati površinskih meritev zeta potenciala. Rezultati na sliki 44 prikazujejo zeta potencial v odvisnosti od pH. Splošni trend za vse vzorce kaže zmanjšanje vrednosti zeta potenciala, z naraščajočim pH od 2 do 9. Pri nizki vrednosti pH, je vrednost zeta potenciala bližje izoelektrični točki ali rahlo pozitiven. Ko pH narašča, postaja vrednost zeta potenciala vedno bolj negativna pri vseh kompozitih. PP-CAN predstavlja referenco in kaže dosledno zmanjšanje zeta potenciala z naraščanjem pH kar kaže na prisotnost negativno nabitih (deprotoniranih) funkcionalnih skupin kot so karboksilne skupine kot je prikazano na sliki 31. Kompozita PP_CAN_CA_3 % in PP_CAN_CA_1 % izkazujeta bolj postopno upadanje zeta potenciala in ostajata manj negativna v primerjavi z drugimi vzorci, ko se pH poveča. To kaže na bolj hidrofilen površinski naboj. Vzorec PP_CAN_MNP je podoben referenčnemu PP_CAN, vendar kaže nekoliko spremenjene vrednosti pri določenih pH točkah zaradi vpliva magnetnih nanodelcev. Vzorca PP_CAN_MNPs_TS_CYS_3 % in PP_CAN_TS_CYS_1 prav tako izkazujeta zmanjšanje vrednosti zeta potenciala z

naraščanjem pH, vendar sledita trendu, podobnemu izhodiščnemu vzorcu (PP_CAN). Vzorca PP-CAN_OA_1 % in PP_CAN_OA_3 % izkazujeta najbolj negativen zeta potencial v območju pH. Razlike v zeta potencialu med vzorci kažejo spremembe površinske funkcionalizacije nanodelcev, ki vplivajo na površinski naboj kompozita. Vzorci z manj negativnimi zeta potenciali pri višjem pH (kot sta PP_CAN_CA_3 % in PP_CAN_CA_1 %) kažejo na prisotnost bolj hidrofilne površine zaradi prisotnosti karboksilnih funkcionalnih skupin. Na drugi strani pa bolj negativne vrednosti zeta potenciala za PP_CAN_OA_1 % in PP_CAN_OA_3 % kažejo, da s funkcionalizacijo nanodelcev železovega oksida z oleinsko kislino vplivamo na nastanek bolj hidrofobne površine. Meritve površinskega zeta potenciala nam pomagajo razumeti, kako funkcionalizacije površine nanodelcev vplivajo na vrednost zeta potencial in s tem na površinske lastnosti materialov kot sta hidrofilnost in hidrofobnost.



Slika 44: Površinska meritev zeta potenciala

SKLEP

Razvoj polimerov gre v smer razvoja novih vrst plastike z duroplastno trdnostjo in vzdržljivostjo, ki pa jih je ob koncu življenjske dobe mogoče ponovno obdelati. Slednje predstavlja ključni dejavnik pri razvoju krožnega gospodarstva, pri katerem bi izdelki ob koncu svoje življenjske dobe lahko postali surovina za druge materiale ali bili ponovno uporabljeni na druge načine. Pomemben korak k razvoju takšnih materialov je razvoj kovalentnih prilagodljivih omrežij oziroma CAN-ov. Dinamični kovalentni polimeri izkazujejo številne edinstvene lastnosti, kot so sposobnost samoobnavljanja, možnost recikliranja, odzivnost na dražljaje, sposobnost pomnjenja oblike, razgradljivost itd. To pomeni, da so lahko takšni materiali nekateri izmed ključnih materialov prihodnosti, kjer želimo zmanjšati število odpadkov, zmanjšati porabo fosilnih goriv, podaljšati življenjsko dobo izdelkov itd. Kadar v CAN-e dodajamo magnetne (nano)delce, le-te imenujemo magnetni CAN-i. Iz literature je razvidno, da uporaba magnetnih (nano)delcev dodatno izboljša učinkovitost samoobnavljanja materialov in struktur na medfaznem območju, saj lahko poškodovane površine vrne v stik in tako zapre poškodovani volumen.

Glavni cilj magistrskega dela je bila priprava CAN-a z reakcijo transesterifikacije in omenjeni material ustrezno ovrednotiti ter tako potrditi nastalo strukturo CAN-a. V nadaljevanju je bil cilj osredotočen na sintezo soobarjanja, s katero smo želeli sintetizirati nanodelce železovega oksida, pripravljene delce nato funkcionalizirati z oleinsko kislino, citronsko kislino in cisteinom in na koncu smo sintetizirane nanodelce želeli ekstrudirati v matrico CAN-a. Želeli smo raziskati, kako lahko z nanodelci železovega oksida uravnavamo dinamične kovalentne vezi, tj. strukturne lastnosti, termične lastnosti, kakor tudi mehanske, magnetne lastnosti, in kako lahko vplivamo na spremembo površine.

XRD analiza nanodelcev železovega oksida je pokazala karakteristične uklone, značilne za spinelno strukturo. Spinelno strukturo izkazujeta dva železova oksida, magnetit (Fe_3O_4) in maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). V spektru je bilo opaziti tudi karakteristični uklon za hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (H).

Z ATR-FTIR spektroskopijo smo potrdili in dokazali uspešno pripravo CAN-a na osnovi polipropilena. Analiza in primerjava karakterističnih vrhov polipropilena graftiranega z malein anhidridom, zamreževala (DGEBA) in PP-CAN-a je pokazala odsotnost karakteristične vibracije epoksi skupine, kar potrjuje uspešnost vezave med PP-g-MA in DGEBA. S tem podatkom vemo, da smo dosegli cilj priprave polimera s kovalentno prilagodljivimi vezmi. Vsebnost gela, ki smo jo izračunali (10 %) za naš CAN ustreza vrednostim v literaturi.

Uspešno funkcionalizacijo nanodelcev železovega oksida z oleinsko kislino, citronsko kislino in cisteinom lahko potrdimo z ATR-FTIR spektroskopijo. Vrh citronske kisline $1637,3\text{ cm}^{-1}$, ki ga je mogoče pripisati raztezni vibraciji $\text{C}=\text{O}$ iz skupine COOH , se pri MNPs_CA premakne v intenziven pas pri približno 1552 cm^{-1} . To razkriva, da se

karboksilatne skupine citronske kisline kompleksirajo z atomi Fe na magnetitni površini in naredijo delno enojno vez z vezjo C=O, jo oslabijo in premaknejo raztežno frekvenco na nižjo vrednost. Predvidevamo lahko, da se citronska kislina veže na površino magnetita z absorpcijo karboksilatnih, tj. citratnih ionov. Pri nanodelcih železovega oksida, oplaščenih z oleinsko kislino, spekter kaže spremembe v položaju karakterističnih nihanj, ki ustrezajo simetričnemu -CH₂ raztežku in asimetričnemu CH₂ raztezanju, ki se premakneta na 2924 oziroma 2854,2 cm⁻¹. Intenzivnost pasu pri 1708 cm⁻¹, značilnega za oleinsko kislino, se pri MNPs_OA bistveno zmanjša. Pojavita se dva nova pasova na območju med 1560 in 1460 cm⁻¹, ki ju pripisujemo asimetričnemu COO oziroma simetričnemu COO raztezanju. Prisotnost teh pasov je posledica kompleksacije med železovimi atomi in karboksilatnimi skupinami oleinske kisline. Po površinski funkcionalizaciji nanodelcev s cisteinom so v vzorcu prisotni vsi značilni pasovi čistih magnetnih nanodelcev in cisteina. Rezultati ATR-FTIR kažejo na preferenčno vezavo protoniranih aaminskih skupin s površino negativno nabitih delcev železovega oksida, kar potrjuje tudi meritev zeta potenciala; način interakcije pa poteka preko N-H skupin.

Z ATR-FTIR spektroskopijo smo želeli raziskati vpliv nanodelcev na interakcije v CAN-u. Karakteristični vrhovi, značilni za nanodelce železovega oksida, se pojavijo pri vrednostih 3306,3 cm⁻¹ (O-H raztezanje), 1638,8 cm⁻¹ (O-H vez) in 631,58 cm⁻¹, kar predstavlja značilno nihanje vezi Fe-O. V splošnem se pri vzorcu PP_CAN pojavijo karakteristični vrhovi, značilni za raztezanje CH in CH₂ ter CH₃ deformacije, ter vrh v območju 1748 cm⁻¹, ki pripada simetričnim vzdolžnim nihanjem karbonilne in estrske skupine. Izjema je vzorec, ki vsebuje 3 % MNPs_CA, saj lahko opazimo dodaten karakteristični vrh pri vrednosti 3306 cm⁻¹, ki predstavlja O-H raztezanje. Ta vrh se sklada z vrhom nanodelcev, funkcionaliziranih s citronsko kislino.

Termogravimetrična analiza nanodelcev ni pokazala bistvenih razlik med vzorci. Nanodelci pri temperaturi do 900 °C ne razpadejo. Razpadejo le voda, kisline (vezane in nevezane) ter nečistoče. Pri kompozitih pride do TGA razpada pri temperaturi okoli 460 °C, pri kateri razpade večina vzorca. Ostanek predstavljajo nanodelci. Med posameznimi vzorci ni opaziti izrazitih razlik. Nanodelci imajo majhen nukleacijski učinek v kompozitu, kar lahko vidimo na DSC analizi, vendar so razlike majhne. Nanodelci ne vplivajo na spremembo temperature taljenja ali na entalpijo. S pomočjo rezultatov lahko potrdimo, da nanodelci ne vplivajo na termične lastnosti PP-CAN-a.

Rezultati mehanskih testov nakazujejo, da pri večini vzorcev, ki vsebujejo nanodelce, pride do poslabšanja mehanskih lastnosti. Pri dinamičnem mehanskem preizkusu imata le dva vzorca, ki vsebujeta nanodelce, funkcionalizirane s cisteinom, višji dinamični modul kot pa PP-CAN. Vsi ostali kompoziti imajo nižje vrednosti dinamičnega modula. Dodatek nanopolnil tudi nekoliko poslabša mehanske lastnosti PP-CAN-a, kar smo tudi dokazali z meritvami nateznega testa. Dodatek polnila zmehča matrico in posledično zmanjša elastični modul vzorca. Podobno se pojavi tudi pri ostalih lastnostih. Vsi vzorci so prožni in elastični, kar lahko dokažemo s tem, da pri dobljenem vzorcu ni prišlo do pretrga oziroma do porušitve. To je tudi zaželeno – dobra

elastičnost je ena izmed lastnosti, ki jih potrebujemo za uporabo CAN-ov v konkretnih aplikacijah.

Z meritvami magnetnih lastnosti smo dokazali, da imamo superparamagnetne nanodelce. Izkaže se, da vrednost nasičene magnetizacije narašča z dodanim deležem dodnih nanodelcev neodvisno od vrste oplaščenega materiala. Znano je, da z naraščanjem velikosti nanodelcev nasičena magnetizacija narašča. Iz omenjenega gre sklepati na pojav aglomeracije z naraščanjem dodatka nanodelcev v matrico polimera PP-CAN.

Uspešna sinteza CAN-a in izbira polnila lahko privede do uporabe novih materialov, ki bi se lahko uspešno uporabljali v prihodnosti. Razvoj CAN-ov predstavlja eno izmed rešitev, ki sledi strategijam zelenega prehoda in predvsem naslavlja problematiko recikliranja polimernih materialov širše.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] J. Zheng, M. Png, S.H. Ng, G.X. Tham, E. Ye, S. Goh, X.J. Loh, Z. Li, Vitrimers: current research trends and their emerging applications, 2021.
- [2] A. Khan, N. Ahmed, M. Rabnawaz, Covalent adaptable network and self-healing materials: Current trends and future prospects in sustainability, *Polymers (Basel)* 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/POLYM12092027>.
- [3] K. Cerdan, C. Moya, P. Van Puyvelde, G. Bruylants, J. Brancart, Magnetic Self-Healing Composites: Synthesis and Applications, *Molecules* 27 (2022). <https://doi.org/10.3390/molecules27123796>.
- [4] B. Zhang, Z.A. Digby, J.A. Flum, E.M. Foster, J.L. Sparks, D. Konkolewicz, Self-healing, malleable and creep limiting materials using both supramolecular and reversible covalent linkages, *Polym Chem* 6 (2015) 7368–7372. <https://doi.org/10.1039/c5py01214g>.
- [5] P. Chakma, D. Konkolewicz, Dynamic Covalent Bonds in Polymeric Materials, *Angewandte Chemie - International Edition* 58 (2019) 9682–9695. <https://doi.org/10.1002/anie.201813525>.
- [6] R. Nicolaÿ, J. Kamada, A. Van Wassen, K. Matyjaszewski, Responsive gels based on a dynamic covalent trithiocarbonate cross-linker, *Macromolecules* 43 (2010) 4355–4361. <https://doi.org/10.1021/ma100378r>.
- [7] J.L. Self, N.D. Dolinski, M.S. Zayas, J. Read De Alaniz, C.M. Bates, Brønsted-Acid-Catalyzed Exchange in Polyester Dynamic Covalent Networks, *ACS Macro Lett* 7 (2018) 817–821. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00370>.
- [8] N.J. Van Zee, R. Nicolaÿ, Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology, *Prog Polym Sci* 104 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101233>.
- [9] J.P. Brutman, P.A. Delgado, M.A. Hillmyer, Polylactide vitrimers, *ACS Macro Lett* 3 (2014) 607–610. <https://doi.org/10.1021/mz500269w>.
- [10] M. Röttger, T. Domenech, R. Van Der Weegen, A. Breuillac, R. Nicolaÿ, L. Leibler, High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis, 2017. <http://science.sciencemag.org/>.
- [11] J.F. Xu, Y.Z. Chen, L.Z. Wu, C.H. Tung, Q.Z. Yang, Dynamic covalent bond based on reversible photo [4 + 4] cycloaddition of anthracene for construction of double-dynamic polymers, *Org Lett* 15 (2013) 6148–6151. <https://doi.org/10.1021/ol403015s>.
- [12] Y. Li, Y. Zhang, O. Rios, J.K. Keum, M.R. Kessler, Photo-responsive liquid crystalline epoxy networks with exchangeable disulfide bonds, *RSC Adv* 7 (2017) 37248–37254. <https://doi.org/10.1039/c7ra06343a>.

- [13] U. Haldar, K. Bauri, R. Li, R. Faust, P. De, Polyisobutylene-based pH-responsive self-healing polymeric gels, *ACS Appl Mater Interfaces* 7 (2015) 8779–8788. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01272>.
- [14] P. Zhang, F. Deng, Y. Peng, H. Chen, Y. Gao, H. Li, Redox- and pH-responsive polymer gels with reversible sol-gel transitions and self-healing properties, *RSC Adv* 4 (2014) 47361–47367. <https://doi.org/10.1039/c4ra08189g>.
- [15] Y. Zhang, Y. Qi, S. Ulrich, M. Barboiu, O. Ramström, Dynamic covalent polymers for biomedical applications, *Mater Chem Front* 4 (2020) 489–506. <https://doi.org/10.1039/c9qm00598f>.
- [16] M.M. Iftime, S. Morariu, L. Marin, Salicyl-imine-chitosan hydrogels: Supramolecular architecturing as a crosslinking method toward multifunctional hydrogels, *Carbohydr Polym* 165 (2017) 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.027>.
- [17] Y. Liu, J.M. Lehn, A.K.H. Hirsch, Molecular Biodynamers: Dynamic Covalent Analogues of Biopolymers, *Acc Chem Res* 50 (2017) 376–386. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00594>.
- [18] U. Hauptbibliothek, / Zentralbibliothek, Z. Journal, O.R. Cromwell, J. Chung, Z. Guan, Subscriber access provided Malleable and self-healing covalent polymer networks through tunable dynamic boronic ester bonds, 2015. <http://pubs.acs.org>.
- [19] M.E. Belowich, J.F. Stoddart, Dynamic imine chemistry, *Chem Soc Rev* 41 (2012) 2003–2024. <https://doi.org/10.1039/c2cs15305j>.
- [20] F. García, M.M.J. Smulders, Dynamic covalent polymers, *J Polym Sci A Polym Chem* 54 (2016) 3551–3577. <https://doi.org/10.1002/pola.28260>.
- [21] Z. Fang, N. Zheng, Q. Zhao, T. Xie, Healable, Reconfigurable, Reprocessable Thermoset Shape Memory Polymer with Highly Tunable Topological Rearrangement Kinetics, *ACS Appl Mater Interfaces* 9 (2017) 22077–22082. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b05713>.
- [22] S.H. Kim, S.H. Lee, J.E. Lee, S.J. Park, K. Kim, I.S. Kim, Y.S. Lee, N.S. Hwang, B.G. Kim, Tissue adhesive, rapid forming, and sprayable ECM hydrogel via recombinant tyrosinase crosslinking, *Biomaterials* 178 (2018) 401–412. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.04.057>.
- [23] Y. Zhu, J. Zhang, Q. Wu, M. Chen, G. Huang, J. Zheng, J. Wu, Three-Dimensional Programmable, Reconfigurable, and Recyclable Biomass Soft Actuators Enabled by Designing an Inverse Opal-Mimetic Structure with Exchangeable Interfacial Crosslinks, *ACS Appl Mater Interfaces* 12 (2020) 15757–15764. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02722>.
- [24] C.J. Rhodes, Plastic pollution and potential solutions, *Sci Prog* 101 (2018) 207–260. <https://doi.org/10.3184/003685018X15294876706211>.

- [25] 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>.
- [26] C. Taplan, M. Guerre, J.M. Winne, F.E. Du Prez, Fast processing of highly crosslinked, low-viscosity vitrimers, *Mater Horiz* 7 (2020) 104–110. <https://doi.org/10.1039/c9mh01062a>.
- [27] S. Boncel, A. Kolanowska, A.W. Kuziel, I. Krzyżewska, Carbon Nanotube Wind Turbine Blades: How Far Are We Today from Laboratory Tests to Industrial Implementation?, *ACS Appl Nano Mater* 1 (2018) 6542–6555. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01824>.
- [28] K. Jin, L. Li, J.M. Torkelson, Recyclable Crosslinked Polymer Networks via One-Step Controlled Radical Polymerization, *Advanced Materials* 28 (2016) 6746–6750. <https://doi.org/10.1002/adma.201600871>.
- [29] K. Yu, A. Xin, Q. Wang, Mechanics of self-healing polymer networks crosslinked by dynamic bonds, *J Mech Phys Solids* 121 (2018) 409–431. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.08.007>.
- [30] E.B. Stukalin, L.H. Cai, N.A. Kumar, L. Leibler, M. Rubinstein, Self-healing of unentangled polymer networks with reversible bonds, *Macromolecules* 46 (2013) 7525–7541. <https://doi.org/10.1021/ma401111n>.
- [31] J. Tang, L. Wan, Y. Zhou, H. Pan, F. Huang, Strong and efficient self-healing adhesives based on dynamic quaternization cross-links, *J Mater Chem A Mater* 5 (2017) 21169–21177. <https://doi.org/10.1039/c7ta06650c>.
- [32] Q. Zhao, W. Zou, Y. Luo, T. Xie, Shape memory polymer network with thermally distinct elasticity and plasticity, *Sci Adv* 2 (2016). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501297>.
- [33] N. Zheng, Z. Fang, W. Zou, Q. Zhao, T. Xie, Thermoset Shape-Memory Polyurethane with Intrinsic Plasticity Enabled by Transcarbamoylation, *Angewandte Chemie* 128 (2016) 11593–11597. <https://doi.org/10.1002/ange.201602847>.
- [34] Y. Wu, Y. Yang, X. Qian, Q. Chen, Y. Wei, Y. Ji, Liquid-Crystalline Soft Actuators with Switchable Thermal Reprogrammability, *Angewandte Chemie - International Edition* 59 (2020) 4778–4784. <https://doi.org/10.1002/anie.201915694>.
- [35] H. Zhang, H. Han, X. Xu, Dynamic and regional constructive electromagnetic protecting materials made by MWNT/Fe₃O₄/poly pyrrole doped vitrimers, *Compos Sci Technol* 158 (2018) 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.02.003>.
- [36] P. Yan, W. Zhao, L. Jiang, B. Wu, K. Hu, Y. Yuan, J. Lei, Reconfiguration and shape memory triggered by heat and light of carbon nanotube–polyurethane

- vitriimer composites, *J Appl Polym Sci* 135 (2018). <https://doi.org/10.1002/app.45784>.
- [37] K. Yu, Q. Shi, M.L. Dunn, T. Wang, H.J. Qi, Carbon Fiber Reinforced Thermoset Composite with Near 100% Recyclability, *Adv Funct Mater* 26 (2016) 6098–6106. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602056>.
- [38] H. Memon, Y. Wei, L. Zhang, Q. Jiang, W. Liu, An imine-containing epoxy vitriimer with versatile recyclability and its application in fully recyclable carbon fiber reinforced composites, *Compos Sci Technol* 199 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108314>.
- [39] G.F. Stiufiuc, R.I. Stiufiuc, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Use in Biomedical Field, *Applied Sciences (Switzerland)* 14 (2024). <https://doi.org/10.3390/app14041623>.
- [40] B. Shen, S. Sun, Chemical Synthesis of Magnetic Nanoparticles for Permanent Magnet Applications, *Chemistry - A European Journal* 26 (2020) 6757–6766. <https://doi.org/10.1002/chem.201902916>.
- [41] S. Majidi, F.Z. Sehrig, S.M. Farkhani, M.S. Goloujeh, A. Akbarzadeh, Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles, *Artif Cells Nanomed Biotechnol* 44 (2016) 722–734. <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.982802>.
- [42] A. Ali, T. Shah, R. Ullah, P. Zhou, M. Guo, M. Ovais, Z. Tan, Y.K. Rui, Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications, *Front Chem* 9 (2021). <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>.
- [43] G.G. Flores-Rojas, F. López-Saucedo, R. Vera-Graziano, E. Mendizabal, E. Bucio, Magnetic Nanoparticles for Medical Applications: Updated Review, *Macromol* 2 (2022) 374–390. <https://doi.org/10.3390/macromol2030024>.
- [44] N. Kritika, I. Roy, Therapeutic applications of magnetic nanoparticles: recent advances, *Mater Adv* 3 (2022) 7425–7444. <https://doi.org/10.1039/d2ma00444e>.
- [45] K. Wu, J. Liu, V.K. Chugh, S. Liang, R. Saha, V.D. Krishna, M.C.J. Cheeran, J.P. Wang, Magnetic nanoparticles and magnetic particle spectroscopy-based bioassays: A 15 year recap, *Nano Futures* 6 (2022). <https://doi.org/10.1088/2399-1984/ac5cd1>.
- [46] N. Malhotra, J.S. Lee, R.A.D. Liman, J.M.S. Ruallo, O.B. Villaflore, T.R. Ger, C. Der Hsiao, Potential toxicity of iron oxide magnetic nanoparticles: A review, *Molecules* 25 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25143159>.
- [47] S. Wu, W. Hu, Q. Ze, M. Sitti, R. Zhao, Multifunctional magnetic soft composites: A review, *Multifunctional Materials* 3 (2020). <https://doi.org/10.1088/2399-7532/abcb0c>.

- [48] B. García-Merino, E. Bringas, I. Ortiz, Synthesis and applications of surface-modified magnetic nanoparticles: progress and future prospects, *Reviews in Chemical Engineering* 38 (2022) 821–842. <https://doi.org/10.1515/revce-2020-0072>.
- [49] H. Muradyan, D. Mozhdghi, Z. Guan, Self-healing magnetic nanocomposites with robust mechanical properties and high magnetic actuation potential prepared from commodity monomers: Via graft-from approach, *Polym Chem* 11 (2020) 1292–1297. <https://doi.org/10.1039/c9py01700c>.
- [50] N.C. Sanoh, G.M. Salazar, D.P. Penaloza, Magnetic biopolymeric hydrogel composite material with self-healing attribute, *Biointerface Res Appl Chem* 11 (2021) 14881–14888. <https://doi.org/10.33263/BRIAC116.1488114888>.
- [51] V.K. Thakur, M.R. Kessler, Self-healing polymer nanocomposite materials: A review, *Polymer (Guildf)* 69 (2015) 369–383. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.04.086>.
- [52] D. Wanasinghe, F. Aslani, G. Ma, D. Habibi, Review of polymer composites with diverse nanofillers for electromagnetic interference shielding, *Nanomaterials* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10030541>.
- [53] C. Liang, Z. Gu, Y. Zhang, Z. Ma, H. Qiu, J. Gu, Structural Design Strategies of Polymer Matrix Composites for Electromagnetic Interference Shielding: A Review, *Nanomicro Lett* 13 (2021). <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00707-2>.
- [54] M. Žigon, Karakterizacija polimerov in polimernih materialov - XRD, 2022.
- [55] A. Serrano-Lotina, R. Portela, P. Baeza, V. Alcolea-Rodriguez, M. Villarroel, P. Ávila, Zeta potential as a tool for functional materials development, *Catal Today* 423 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.004>.
- [56] M. Žigon, Karakterizacija polimerov in polimernih materialov - spektroskopske tehnike, 2022.
- [57] M. Huskić, Termična karakterizacija 2021-22, (2021).
- [58] S. Shukla, A. Jadaun, V. Arora, R.K. Sinha, N. Biyani, V.K. Jain, In vitro toxicity assessment of chitosan oligosaccharide coated iron oxide nanoparticles, *Toxicol Rep* 2 (2015) 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2014.11.002>.
- [59] S. Shatooti, M. Mozaffari, G. Reiter, D. Zahn, S. Dutz, Heat dissipation in Sm³⁺ and Zn²⁺ co-substituted magnetite (Zn_{0.1}Sm_xFe_{2.9-x}O₄) nanoparticles coated with citric acid and pluronic F127 for hyperthermia application, *Sci Rep* 11 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96238-2>.
- [60] B.I. Kharisov, H.V.R. Dias, O. V. Kharissova, A. Vázquez, Y. Peña, I. Gómez, Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-Aqueous solvents: Recent trends, *RSC Adv* 4 (2014) 45354–45381. <https://doi.org/10.1039/c4ra06902a>.

- [61] S. Dolci, V. Ierardi, M. Remskar, Z. Jagličić, F. Pineider, A. Boni, G. Pampaloni, C.A. Veracini, V. Domenici, Chemical-physical properties, morphology, and magnetic investigations on new cystine functionalized ultra-small super-paramagnetic iron-oxide nanoparticles, *J Mater Sci* 48 (2013) 1283–1291. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6871-7>.
- [62] S. Meure, D.Y. Wu, S.A. Furman, FTIR study of bonding between a thermoplastic healing agent and a mendable epoxy resin, *Vib Spectrosc* 52 (2010) 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2009.09.005>.
- [63] G.P. Kar, M.O. Saed, E.M. Terentjev, Scalable upcycling of thermoplastic polyolefins into vitrimers through transesterification, *J Mater Chem A Mater* 8 (2020) 24137–24147. <https://doi.org/10.1039/d0ta07339c>.
- [64] 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>.
- [65] G. Ligia, R. Deodato, Physicochemical behavior and supramolecular organization of polymers, Springer Netherlands, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9372-2>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Zunanji dražljaji, ki se uporabljajo za sprožitev reverzibilnih vezi v CAN-i	8
Slika 2: Trije primeri odzivov dinamičnih kovalentnih vezi [15].	10
Slika 3: Recikliranje polimera z dinamičnimi kovalentnimi vezmi [15].	10
Slika 4: Shema preoblikovanja dinamično kovalentnih polimerov s sposobnostjo pomnjenja oblike [15].	11
Slika 5: Shematski prikaz mehanizma recikliranja CAN-ov [1].	13
Slika 6: Shematski prikaz A) fuzije A-A, B) fuzije A-B in C) varjenja različnih vrst materialov z vitrimerji [1]	14
Slika 7: A) zasnova omrežja s toplotno različno elastičnostjo in plastičnostjo in B) manipulacija oblike s toplotno različno elastičnostjo in plastičnostjo [1].	16
Slika 8: Shematski prikaz postopka, uporabljenega za pripravo vzorca PDA-xLCE (zgoraj) in obnovitev ter povratna aktivacija deformiranih dinamičnih 3D struktur vzorca PDA-xLCE [1]	18
Slika 9: Slikovna ilustracija priprave ploščatega kompozita Vurea in njegovega termoformiranja v trikotno obliko, B) preoblikovanje strjenega kompozitnega laminata in C) recikliranje epoksidnih kompozitov [1]	19
Slika 10: Postopek recikliranja kompozitov CFRP – A) shematski prikaz in B) Eksperimentalne slike [1]	20
Slika 11: Sintezne metode priprave magnetnih nanodelcev [39]	21
Slika 12: Shema, ki prikazuje učinke velikosti delcev s spremembami H_c in M_s ter histerezne zanke magnetnih kompozitov [3]	24
Slika 13: (A) sulfata, raztopljena v 500 mL vode, (B) dodajanje raztopine amonijaka in vzdrževanje pH vrednosti in (C) dodatek 250 mL amonijaka in mešanje	28
Slika 14: (A) posedanje nanodelcev na magnet in (B) končni produkt nanodelcev	28
Slika 15 (A) Sestava steklovine in (B) potek funkcionalizacije	29
Slika 16: (A) končana sinteza z neposedlimi nanodelci, (B) suspenzija po dodatku nasičene solne raztopine in (C) posušeni nanodelci	29
Slika 17: Posušeni nanodelci funkcionalizirani s cisteinom	30
Slika 18: (A) postopek sinteze in (B) nesusen vzorec sinteze	31
Slika 19: Postopek ekstrudiranja	32
Slika 20: (A) nabrizgani diski in (B) nabrizgane ploščice	34
Slika 21: Primer nabrizganih epruvet	35
Slika 22: Difraktogram nanodelcev železovega oksida v območju merjenja	40

Slika 23: Primerjava meritev zeta potenciala nanodelcev železovega oksida v odvisnosti od pH vodne suspenzije za nanodelce z adsorbirano citronsko kislino (MNPs-CA) in cisteinom (MNPs-CYS).	41
Slika 24: Primerjava MNPs, CA in MNPs_CA	42
Slika 25: Shematski prikaz vezave citronske kisline na nanodelec [59]	42
Slika 26: FTIR spektri MNPs, OA in MNPs_OA	43
Slika 27: Shematski prikaz vezave oleinske kisline na nanodelec [60]	43
Slika 28: FTIR spektri MNPs, CYS in MNPs_CYS	44
Slika 29: pKA vrednosti aminokisline cistein.	44
Slika 30: Primerjava FTIR spektrov DGEBA, PP-g-MA in PP_CAN	46
Slika 31: Struktura CAN-a	46
Slika 32: FTIR spektri MNPs, PP_CAN, PP-CAN-MNPs_1 % in PP-CAN-MNPs_3 %	48
Slika 33: FTIR spektri MNPs_CAN, PP_CAN, PP_CAN_MNPs_CA_1 % in PP_CAN_MNPs_CA_3 %	49
Slika 34: FTIR spektri MNPs_OA, PP_CAN, PP_CAN_MNPs_OA_1 % in PP_CAN_MNPs_OA_3 %	50
Slika 35: MNPs_CYS_TS, PP_CAN, PP_CAN_MNPs_CYS_TS_8.5_1 % in PP_CAN_MNPs_CYS_YS_8.5_3 %.	51
Slika 36: DSC krivulje kristalizacije in taljenja	54
Slika 37: Temperatura steklastega prehoda vzorcev	55
Slika 38: Modul akumulacije vzorcev	58
Slika 39: Modul izgub kompozitov	59
Slika 40: Graf napetost/deformacija	60
Slika 41: Graf napetost/deformacija	61
Slika 42: Odziv supparamagnetnih nanodelcev železovega oksida v zunanjem magnetnem polju.	65
Slika 43: Odziv funkcionaliziranih nanodelcev železovega oksida v matrici PP-CAN v zunanjem magnetnem polju.	66
Slika 44: Površinska meritev zeta potenciala	67

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Temperaturni profil ekstrudiranja PP-CAN-a	31
Tabela 2: Poimenovanje vzorcev: nanodelcev železovega oksida, funkcionaliziranih nanodelcev železovega oksida CAN-a in CAN-ov z dodanimi nanodelci	33
Tabela 3: Temperaturni profil ekstrudiranja	34
Tabela 4: Pogoji brizganja vzorcev	34
Tabela 5: Rezultati TGA analize	45
Tabela 6: Rezultati TGA analiz	52
Tabela 7: Rezultati DSC analiz	53
Tabela 8: Modul akumulacije vzorcev	57
Tabela 9: Moduli izgub kompozitov	59
Tabela 10: Elastični modul vzorcev	62
Tabela 11: Napetost pri 50 % deformaciji	63
Tabela 12:: Napetost pri 300 % deformaciji	63
Tabela 13: Deformacija pri 50 %.	64

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

ρ - gostota (kg/m^3)

m - masa (kg)

T_{d1} - prva temperatura degradacije ($^{\circ}\text{C}$)

ΔY_1 - delež prvega razpada (%)

T_{d2} - druga temperatura razpada ($^{\circ}\text{C}$)

ΔY_{Y2} - delež drugega razpada (%)

IDT - začetna temperatura razpada ($^{\circ}\text{C}$)

R_d - hitrost razpada (1/min)

$T_{c,p}$ - temperatura kristalizacije ($^{\circ}\text{C}$)

$T_{c,0}$ - začetek kristalizacije ($^{\circ}\text{C}$)

$\Delta T_{c1/2}$ - širina vrha pri kristalizaciji ($^{\circ}\text{C}$)

ΔH_c - entalpija kristalizacije (J/g)

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

$\Delta T_{m1/2}$ - širina vrha pri taljenju ($^{\circ}\text{C}$)

ΔH_m - talična entalpija (J/g)

E' - modul akumulacije (MPa)

E'' - modul izgub (MPa)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

ISO - International Standard Organisation

FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov

CAN - kovalentno prilagodljiva omrežja

SMPs - sposobnost pomnjenja oblike

PP - polipropilen

DGEBA - bisfenol A diglicidil eter

TPP - trifenil fosfat

ATR-FTIR - infrardeča spektroskopija z oslabljenim popolnim odbojem

TGA - termogravimetrična analiza

DMA - dinamična mehanska analiza

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

CYS - cistein

CA - citronska kislina

OA - oleinska kislina

MNPs - magnetni nanodelci

XRD - rentgenska praškovna difrakcija