

# Vitrimerni materijali

---

**Ačkar, Petra**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:041494>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-03**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Petra Ačkar**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2018.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Petra Ačkar**

**VITRIMERNI MATERIJALI**

**Voditelj rada: prof. dr. sc. Elvira Vidović**

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**prof. dr. sc. Elvira Vidović**

**prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić**

**dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić**

**Zagreb, rujan 2018.**

## ***Zahvala***

*Mentorici prof .dr. sc. Elviri Vidović zahvaljujem na izboru teme, stručnom vodstvu, strpljenju i ukazanom povjerenju prilikom izrade ovog rada.*

*Također bih se htjela zahvaliti svima koji su bili uz mene tijekom preddiplomskog studija, a posebno onima koji su imali vjere u mene čak i onda kada sam u samu sebe sumnjala jer bez njihove podrške danas ne bih bila tu gdje jesam.*

## SAŽETAK

Vitrimerni materijali su nova klasa polimernih materijala, građom su organske mreže čiji se razmještaj veza može promijeniti temperaturno aktiviranim reverzibilnim reakcijama preslagivanja veza. Mehanizam preslagivanja je asocijativan pa ne dolazi do depolimerizacije pri višim temperaturama te gustoća mreže i broj veza ostaju nepromijenjeni. Cilj ovoga rada bio je dati uvid u strukturu i svojstva vitrimera te mogućnosti njihove primjene. Viskoelastično ponašanje vitrimera opisuju dvije temperature prijelaza: temperatura staklastog prijelaza (označava prijelaz između staklastog i gumastog stanja mreže) i temperatura vitrifikacije (označava prijelaz iz viskoelastične krutine u viskofluid pri čemu dolazi do kidanja i formiranja veza). Iznad temperature vitrifikacije dolazi do postepenog smanjenja viskoznosti u skladu s Arrheniusovim zakonom, a to ponašanje je karakteristično za staklastu siliku prema kojoj su, upravo zbog tog svojstva, dobili ime (lat. *vitreus*- staklast, transparentan). Osim smanjenja viskoznosti s temperaturom, karakteristike vitrimernih materijala su relaksacija naprezanja, mogućnost reprocesiranja, preoblikovanja, recikliranja, prisjetljivost oblika, samoobnova i otpornost na otapala. Svojim ponašanjem obuhvaćaju karakteristike termoseta i termoplasta i stoga predstavljaju idealnu ekološku zamjenu za plastiku.

**Ključne riječi:** vitrimer, reakcije preslagivanja veza, vitrifikacija, relaksacija naprezanja, recikliranje, samooporavak

## **ABSTRACT**

Vitrimer materials are a new class of polymer materials which consist of organic networks whose topology can be rearranged by thermally activated bond exchange reactions. The exchange mechanism is associative, therefore no depolymerization occurs upon heating and the cross-link density and number of bonds are both preserved. The aim of this work was to give insight into the vitrimer structure and its properties along with their application possibilities. Viscoelastic behaviour of vitrimers can be described by two transition temperatures: the glass-transition temperature (describing the transition between glassy and rubbery state of network) and the vitrification temperature (describing the transition between viscoelastic solid and viscoelastic liquid while bonds are being broken and formed). Above the vitrification temperature, a gradual decrease in viscosity following Arrhenius law can be observed, which is a behavioral characteristic of silica by which Vitrimers were named after (lat. *vitreus* - glassy, vitreous). Besides the Arrhenius gradual viscosity decrease, vitrimers are characterized by stress relaxation, reprocessing, remoulding, recycling, memory shape effect, self-healing and insolubility. Since their behaviour reflects both thermoset and thermoplast behaviours, they represent an ideal ecological replacement for plastics.

**Keywords:** vitrimer, bond exchange reactions, vitrification, stress relaxation, recycling, self-healing

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. STRUKTURA I DOBIVANJE VITRIMERNIH MATERIJALA .....	3
2.1. DINAMIČKO UMREŽAVANJE .....	3
2.1.1. Osnovni mehanizam preslagivanja veza .....	5
2.2. DOBIVANJE VITRIMERA .....	6
2.2.1. Transesterifikacija .....	6
2.2.2. Transaminacija .....	8
2.2.3. Transkarbonacija .....	8
2.2.4. Transalkilacija .....	9
2.2.5. Metateza dioksaborolana .....	10
3. SVOJSTVA .....	11
3.1. Temperaturni prijelazi u vitrimernim materijalima .....	11
3.2. MEHANIČKA SVOJSTVA .....	18
3.2.1. Relaksacija naprezanja (Stress relaxation) .....	19
3.2.2. Puzanje .....	20
3.2.3. Prisjetljivost oblika (Shape memory effect) .....	21
3.2.4. Samooporavak i zacjeljivanje vitrimera (Self-healing) .....	22
3.2.5. Recikliranje .....	24
3.3. Zavarivanje .....	24
3.4. Kemijska svojstva .....	25
3.4.1. Otpornost na otapala .....	25
4. UPORABA I BUDUĆI TRENDVI .....	26
5. ZAKLJUČAK .....	28
6. POPIS SIMBOLA .....	29
7. LITERATURA .....	30
ŽIVOTOPIS .....	33

## 1. UVOD

Polimeri su spojevi vrlo velikih molekulskih masa čija je primjena u mnogim poljima neizbježna, a razumijevanje njihovih mehaničkih svojstava omogućava razvoj novih materijala boljih uporabnih svojstava te dužeg životnog vijeka.

Prema toplinskim svojstvima sintetski polimeri se dijele na termoplaste (plastomere) i termosete (duromere). Termoplaste karakterizira topljivost i mogućnost višestrukog taljenja bez promjene kemijskog sastava i strukture što nije slučaj kod termoseta koji će zbog svoje umrežene strukture pod utjecajem visokih temperatura degradirati, ali ih odlikuju dobra mehanička svojstva i otpornost na otapala.

2011. godine Ludwik Leibler i njegovi suradnici predstavili su novu klasu polimernih materijala – vitrimere (vitrimerni materijali) koji se ne mogu svrstati ni pod termoplaste ni pod termosete već objedinjuju njihova svojstva. Leibler i suradnici kreirali su netopive i lako obradive epoksi mreže poprečno povezanih lanaca koje se mogu preslagivati reverzibilnim reakcijama izmjene veza, a da pri tome ne dođe do depolimerizacije, odnosno do razaranja strukture. Sintezu su proveli transesterifikacijom diglicidiletera bisfenola A (DGEBA) i mješavinom masnih di- i trikarboksilnih kiselina uz cinkov acetat  $[Zn(Ac)_2]$  kao katalizator [1].

Materijali sačinjeni od takvih mreža poprečno povezanih lanaca pokazuju postepeno smanjenje viskoznosti tijekom grijanja koje prije nije opaženo u organskim polimernim materijalima, a karakteristično je za staklastu siliku po kojoj su i dobili naziv „vitrimeri“ (lat. *vitreus* - staklast, transparentan). [2]

Dakle, vitrimerni materijali građeni su od organskih kovalentnih poprečno vezanih mreža čiji se razmještaj može mijenjati pri čemu dolazi do relaksacije i tečenja materijala, a ukupan broj veza ostaje nepromijenjen. Do tečenja materijala dolazi iznad temperature vitrifikacije,  $T_v$ , a ispod te temperature doći će do prijelaza iz elastične krutine u tvrdo staklo što je analogno staklastom prijelazu kod klasičnih termoseta i elastomera. [3] Ukratko rečeno, vitrimeri se pri višim temperaturama ponašaju kao viskoelastične kapljevine (viskofluidi), a pri nižim temperaturama kao klasični termoseti.



Jedno od zanimljivijih svojstava koje će u ovome radu biti obrađeno jest sposobnost samooporavka (samozacjeljivanja) vitrimera. Naime, samozacjeljivanje vitrimera može biti potaknuto temperaturom ili fotokemijski u sustavima koji podliježu takvoj pobudi. [1]

Činjenica da vitrimeri kombiniraju prednosti termoplasta i termoseta te sposobnost popravljanja njihova oštećenja povišenom temperaturom i mogućnost beskonačnog recikliranja čine ih idealnim materijalima budućnosti i ekološki prihvatljivom zamjenom za plastiku.



**Slika 1.** Vitrimeri - materijali budućnosti [4]

## **2. STRUKTURA I DOBIVANJE VITRIMERNIH MATERIJALA**

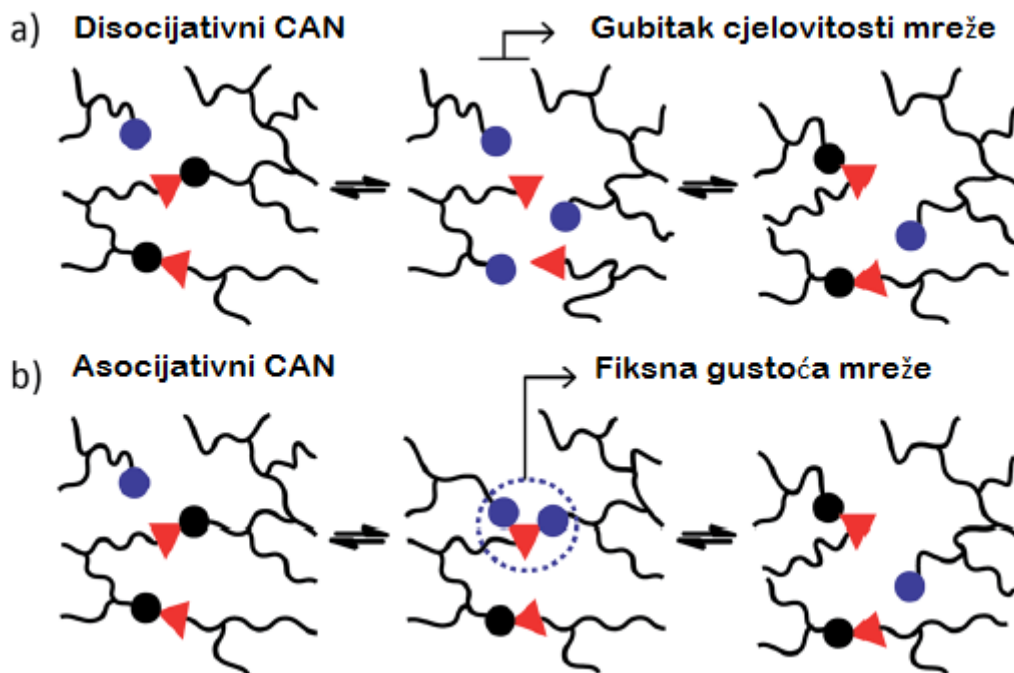
### **2.1. DINAMIČKO UMREŽAVANJE**

Termoseti imaju čestu primjenu kao materijali jer se odlikuju čvrstoćom, otpornošću na otapala i razne kemikalije te dobrim mehaničkim svojstvima koja ovise o temperaturnim promjenama kao i elastičnim ponašanjem (uzrokovanim kovalentnim vezama koje čine mrežu) pri naprezanju. Proces umreženja je ireverzibilan i jednom nastali umreženi polimer nije podložan daljnjoj promjeni oblika obzirom da je netopljiv i ne može se taliti jer će pri visokim temperaturama degradirati što predstavlja veliki problem kada je riječ o uporabnim svojstvima.

Trajni, nepromjenjivi oblik i struktura uvjetovana kovalentnim vezama predstavljaju ograničenje primjeni takvih materijala. Općenito ih nije moguće izmijeniti, reciklirati, ponovno prerađivati te imaju ograničenu sposobnost promjene strukture i prostornog rasporeda. [5]

Prethodno navedena ograničenja mogu se prevladati dinamičkim umrežavanjem, odnosno povezivanjem pomoću izmjenjivih, reverzibilnih kemijskih veza. Reverzibilnost kovalentnih veza može biti potaknuta vanjskim utjecajem kao što su temperatura ili svjetlost. Tečenje materijala bez razaranja strukture i gubitka mehaničkih svojstava može biti postignuto međusobnim preslagivanjem kemijskih veza na različitim mjestima u makromolekuli. Polimerne mreže izgrađene takvim preslagivanjem veza poznate su pod nazivom CANs (Covalent Adaptable Networks) i mogu se, ovisno o mehanizmu preslagivanja, podijeliti u dvije skupine: disocijativne i asocijativne (Slika 2.).

Kod disocijativnog mehanizma prvo dolazi do kidanja kemijskih veza, a zatim do ponovnog povezivanja na drugome mjestu. Vitrimeri su građeni od mreža u kojima dolazi do asocijativnog mehanizma kod kojeg se kemijska veza jednog mjesta kida dok se na drugome mjestu nova veza formira pri čemu su broj veza i gustoća mreže stalni. [2]



**Slika 2.** CAN mreže dijele se na (a) disocijativne i (b) asocijativne ovisno o mehanizmu preslagivanja koji se može odvijati sa ili bez privremenog gubitka gustoće mreže [2]

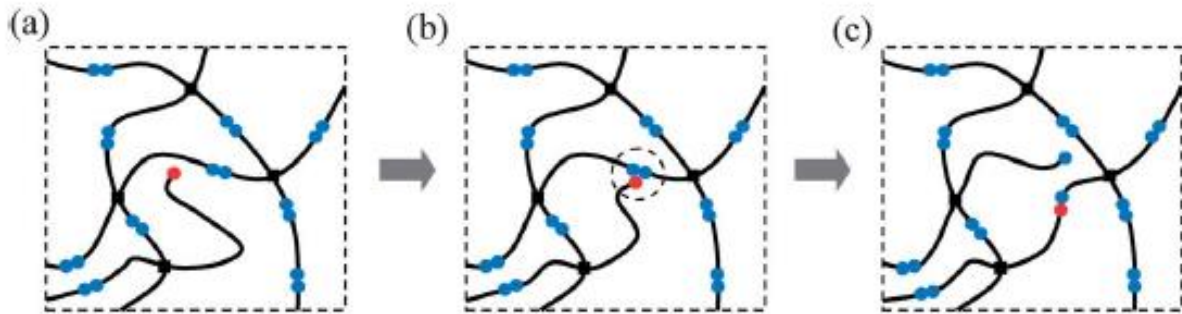
Dakle, CAN su polimerne mreže u kojima poprečne veze podliježu reverzibilnim reakcijama preslagivanja potaknutim vanjskim utjecajem. Objedinjuju mehaničke prednosti klasičnih termoseta i mogućnost promjene strukture, a samim time oblika i svojstava. Asocijativne CAN mreže prvi puta spomenute su 2005. godine, a odvijaju se najčešće kataliziranim trans- reakcijama kao što su npr. transesterifikacija i transaminacija. CAN mreže asocijativnog mehanizma izmjene veza karakterizira stalna gustoća mrežne strukture i kod njih neće doći do depolimerizacije uslijed zagrijavanja.

Idealne reakcije preslagivanja veza za dobivanje vitrimera imaju kinetiku koja se može predvidjeti ili kontrolirati, mogu se odvijati u širokom temperaturnom rasponu, stabilne su pri oštrim uvjetima te se lako primjenjuju na polimerne mreže.

Mana CAN mreža jest to što se jednom promijenjena struktura ne može fiksirati već će ona biti podložna daljnjim promjenama ukoliko je izložena utjecajima okidača izmjene (npr. temperatura). [2, 5]

### 2.1.1. Osnovni mehanizam preslagivanja veza

Preslagivanje veza u polimernim mrežama može biti postignuto raznim kemijskim reakcijama, ali sve se one baziraju na jednom zajedničkom mehanizmu prikazanom na Slici 3.



**Slika 3.** Shema mehanizma preslagivanja veza: (a) prije preslagivanja, (b) intermedijer, (c) nakon preslagivanja. Kružićima su prikazane veze podložne preslagivanju [6]

Kako bi do preslagivanja došlo, potrebno je imati aktivnu skupinu na jednom polimernom lancu te vezu podložnu preslagivanju na drugome lancu. Oni zajedno tvore intermedijer koji se potom razdijeli na novi lanac i novu aktivnu skupinu. Dakle, jedan lanac se kida, a drugi se formira te se pritom aktivna skupina sa pokidanog lanca prenese na novonastali lanac. Ukoliko je makromolekula u trenutku preslagivanja veza bila podvrgnuta naprezanju, doći će do gubitka energije naprezanja te će se preslagivanje odvijati u stanju relaksacije što je energetski povoljnije. Takva reakcija prikazuje se jednadžbom



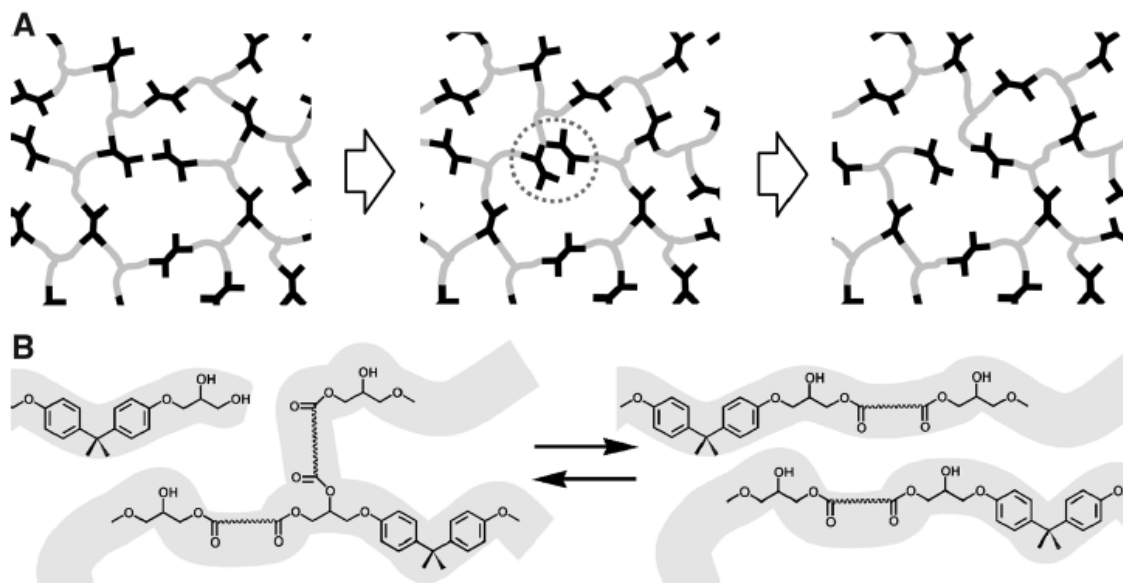
(pri čemu je  $S_c$  stanje naprezanja, a  $R_c$  relaksirano stanje) i ireverzibilna je (nakon relaksacije ne vraća se u stanje pod naprezanjem). Reakcija će biti reverzibilna kada je početno stanje  $R_c$  te tada neće doći do gubitka energije naprezanja (jer naprezanja nije niti bilo), a mreža će prolaziti kroz niz energetski ekvivalentnih konfiguracija s različitim razmještajem. Relaksacija naprezanja jedno je od prepoznatljivih svojstava vitrimera. [6]

## 2.2. DOBIVANJE VITRIMERA

Kao što je već navedeno, asocijativne mreže koje grade vitrimere dobivaju se trans-reakcijama. Prva primijenjena i najčešće istraživana reakcija jest transesterifikacija. Osim transesterifikacije koja je katalizirana reakcija, istraživane su razne trans-reakcije za koje nije potrebno primijeniti katalizator kao i one koje se odvijaju uz katalizator.

### 2.2.1. Transesterifikacija

Leibler i suradnici su kao reakciju preslagivanja koristili reakciju transesterifikacije kod koje dolazi do zamjene esterske skupine sa hidroksilnom (Slika 4. (B)). Kao reaktante koristili su diglicidilester bisfenola A (DGEBA) i smjesu masnih dikarboksilnih i trikarboksilnih kiselina, kao što je u uvodu ovoga rada već spomenuto. Kako bi konačan produkt imao i – OH i esterske skupine, uzet je stehiometrijski omjer epoksi/COOH 1:1. Prije nastanka konačnog produkta, sudionici reakcije tvore intermedijer što je bitno jer tada ne dolazi do depolimerizacije (Slika 4. (A)). [1]

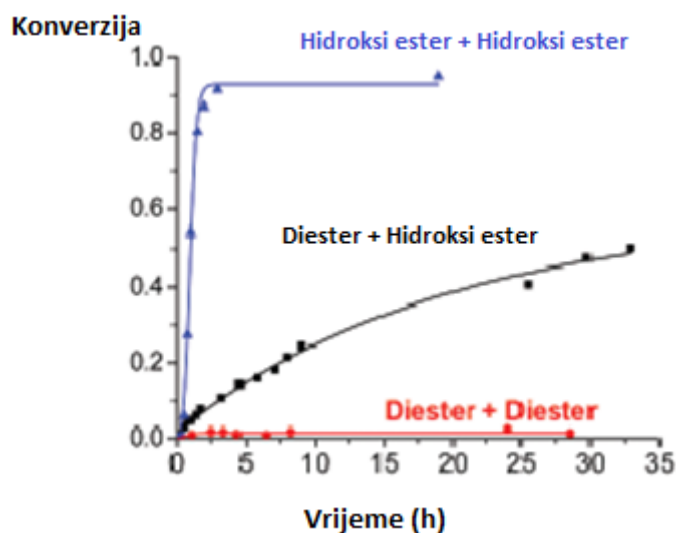


**Slika 4.** Preslagivanje strukture reakcijama preslagivanja veza. (A) shematski prikaz mreže tijekom procesa izmjene veza; ukupan broj veza ostaje nepromijenjen; (B) Preslagivanje putem transesterifikacije u hidroksi-esterskim mrežama [1]

Postoji niz katalizatora kojima se može utjecati na kinetiku reakcije transesterifikacije, a u ovom specifičnom slučaju kao katalizator korišten je cinkov acetat  $[Zn(Ac)_2]$ .

Infracrvenom spektroskopijom potvrđeno je da se broj esterskih veza ne mijenja prilikom zagrijavanja. Trajnost veza ispitana je i potvrđena izlaganjem produkta jakim otapalima pri čemu nije došlo do otapanja već samo do bubrenja čak i kad su uzorci bili uronjeni u otapalo tijekom dužeg vremenskog perioda i pri višim temperaturama. [1]

Istraživanja su pokazala da je prisutnost hidroksilnih skupina ključna za odvijanje reakcije transesterifikacije. Pod istim katalitičkim uvjetima testirane su reakcije transesterifikacijskog preslagivanja između dva hidroksi estera, između  $\beta$ -hidroksi estera HE i diestera DE te između dva diestera DE1 i DE2. Potpuno preslagivanje postignuto je unutar 2 sata između dva hidroksiestera, između  $\beta$ -hidroksi estera HE i diestera DE došlo je do 50%-tnog preslagivanja tek nakon 30 sati dok između dva diestera nije došlo do preslagivanja unutar 24 sata (Slika 5.). [7]

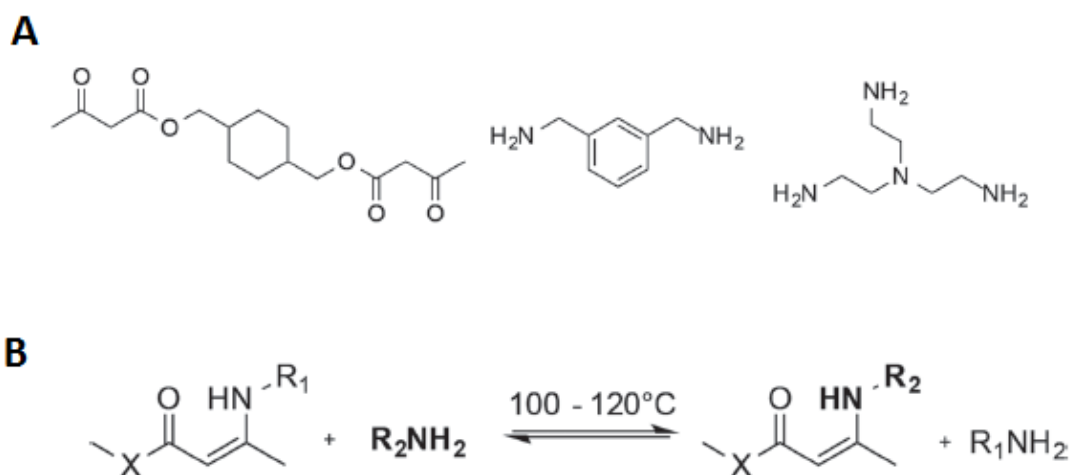


**Slika 5.** Prikaz konverzije kroz vrijeme za: dva diestera (crveno), diester i hidroksiester (crno), dva hidroksiestera (plavo) [7]

Općeprihvaćeni mehanizam epoksi-anhidridnih reakcija opisuje te reakcije kao polimerizacije epoksida i anhidrida otvaranjem prstena. U prvom koraku dolazi do otvaranja prstena anhidrida pomoću katalizatora ili hidroksilne skupine pri čemu nastaju monoester i karboksilna kiselina. U drugom koraku novonastala karboksilna kiselina otvara prsten epoksida pri čemu nastaju diester i regenerirana hidroksilna skupina. U suvišku epoksida na kraju reakcije dolazi do homopolimerizacije inicirane hidroksilnim skupinama. [7]

### 2.2.2. Transaminacija

Poli(vinil-uretanske) mreže dobiju se polimerizacijom u masi (bulk polimerizacija) preko reakcije kondenzacije monomera acetoacetata i amina uz oslobađanje vode. Blagim odstupanjem od stehiometrije dobije se suvišak amina u polikondenziranim mrežama. Suvišak slobodnih amina bitan je za ostvarivanje brzih reakcija transaminacije bez katalizatora pri temperaturama višim od 100°C. Vitrimeri dobiveni transaminacijom pokazuju mehanička svojstva slična epoksi vitrimerima te su prvi vitrimeri dobiveni bez prisustva katalizatora. [8]

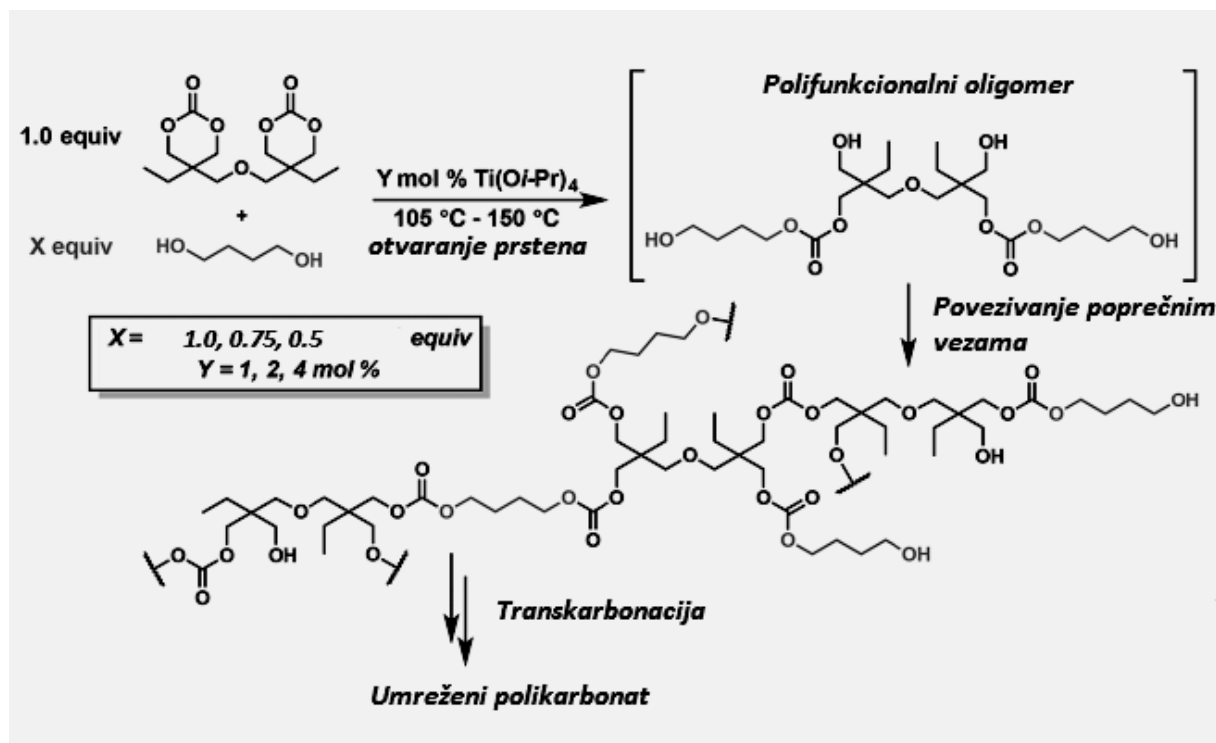


**Slika 6.** (A) Monomeri korišteni za sintezu (s lijeva na desno): cikloheksan-dimetanol-(bis)acetoat, *m*-ksililen-diamin, tris(2-aminoetil)amin (B) Opći mehanizam transaminacije za dobivanje vitrimera [8]

### 2.2.3. Transkarbonacija

Analogno transesterifikaciji, karbonati podliježu reakcijama preslagivanja putem transkarbonacije pomoću slobodnih hidroksilnih skupina pri višim temperaturama uz prisustvo Ti(IV) katalizatora. U jednom istraživanju [9] sintetizirana je nova vrsta vitrimera čije su dinamičke mreže građene od polikarbonata i hidroksilnih skupina. Pri sintezi kao reaktanti korišteni su bis(šesteročlani ciklički karbonat) (bCC) i 1,4-butandiol (BD), a kao katalizator uzet je titan(IV) izopropoksid. Šesteročlani karbonati podložni su polimerizaciji otvaranjem prstena jer imaju visoku napetost prstena. Polimerizacija se odvija pri višim

temperaturama i uz prisustvo hidroksilnog inicijatora kao što je butandiol. Omjer karbonata prema hidroksilnim skupinama u mrežama identičan je omjeru monomera jer svako otvaranje prstena ili reakcija transkarbonacije utroše jednu, a oslobode drugu hidroksilnu skupinu.



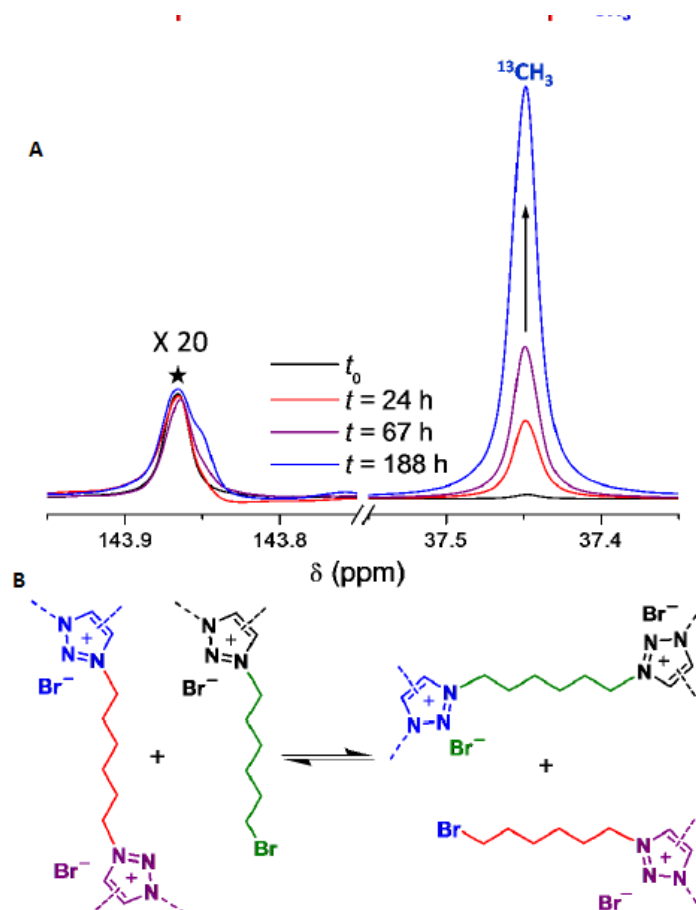
**Slika 7.** Reakcija bis(šesteročlanog ciklokarbonata) i 1,4-butandiola; nastaju umrežene polikarbonatne mreže [9]

U ovakvim vrstama mreža mehanička svojstva, odnosno stupanj transkarbonacije, mijenjaju se prilagođavanjem količine monomera i katalizatora. Pomoću etilen-glikola ili kiselo katalizirane hidrolize mogu se razgraditi do oligomera. [9]

#### 2.2.4. Transalkilacija

Transalkilacijom se alkilna skupina jednog reaktanta prebacuje na drugi. Kvantitativnom  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopijom dokazan je proces transalkilacije zagrijavanjem (188 sati pri 110 °C) u masi 1,2,3 triazolnih ionskih kapljevina sa suviškom  $^{13}\text{C}$  jodometana ( $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ ). Na Slici 8. (A) vidi se pojačanje signala pri 37,45 ppm koje označava zamjenu  $\text{CH}_3$  skupine sa  $^{13}\text{CH}_3$  na N-3 poziciji te potvrđuje da se transalkilacija odvija kovalentnom razmjenu C-N veza. Predloženi mehanizam reakcije prikazan je na Slici 8. (B). [10]





**Slika 8.** (A) rezultati  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopije (B) predloženi mehanizam transalkilacije [10]

Transalkilacija se također može provoditi na trialkilsulfonijevim solima. Istraživanja su pokazala da sulfonijeve soli i tioeteri pri sobnoj temperaturi razmjenjuju alkilne lance bez upotrebe aditiva i katalizatora. Politioeterske mreže mogu se dobiti izravnom fotopolimerizacijom tiolena iz čega se dalje mogu dobiti vitrimeri parcijalnom alkilacijom tioetera (1-10%) do odgovarajućih trialkilsulfonijevih soli. Dobiju se poliionske mreže koje se mogu preoblikovati brzim reakcijama transalkilacije. [11]

### 2.2.5. Metateza dioksaborolana

Dodatak dioksaborolana kao aditiva može promijeniti komercijalne polimere sa glavnim lancem na osnovi C-C veza u vitrimer. Tako dobiveni vitrimeri mogu se obrađivati poput termoplasta i postavljaju temelje proizvodnji plastike koja se može reciklirati bez potrebe za prethodnim sortiranjem. Dioksaborolani su spojevi sa peteročlanim cikličkim strukturama koji sadrže C-O-B-O-C vezu te su temperaturno i kemijski otporni i tolerantni prema mnogim

funkcionalnim skupinama. Pri blagim temperaturama skloni su brzim reakcijama metateze bez potrebe za katalizatorima (shema mehanizma metateze može se vidjeti na Slici 9.). Metateze se mogu odvijati ili direktno ili uzastopnim transesterifikacijama dioksaborolana uz dodatak diola u tragovima. Tako se mogu dobiti npr. PMMA vitrimeri, HDPE vitrimeri, PS vitrimeri i dr. sa mnogo poželjnijim svojstvima (jaka otpornost na otapala, otpornost na okolišne utjecaje, olakšana obradivost) u odnosu na polimere iz kojih su dobiveni. [12]



**Slika 9.** Shema reakcije metateze [12]

### 3. SVOJSTVA

Svojstva materijala su posljedica kemijskog sastava i strukture materijala te se pomoću njih određuje područje primjene materijala kao i pogodan način prerade. Kemijsko ponašanje polimernih materijala opisuju postojanost, topljivost, permeabilnost i gorivost. Postojanost polimernih materijala na različite utjecaje naziva se otpornost, odnosno stabilnost, a najčešće se ispituje postojanost na toplinske utjecaje, mehanička naprezanja, kemikalije i UV-zračenje. [13] Ovisno o načinu postanka, vitrimeri se po nekim svojstvima blago razlikuju, ali kao „dominantna“ svojstva, odnosno ona koje materijal mora imati kako bi se uopće mogao smatrati vitrimerom su dinamičke veze,  $T_v$ , postepeni pad viskoznosti prema Arrheniusovom zakonu i relaksacija naprezanja.

#### 3.1. Temperaturni prijelazi u vitrimernim materijalima

Ako polimeru dovodimo energiju izvana, doći će do promjene statičke strukture u dinamičku. Termomehanička krivulja predstavlja odziv materijala na djelovanje temperature. Kao deformacijska (fizička) stanja, prema termomehaničkoj krivulji razlikuju se [14] :

- staklasto, kristalno
- viskoelastično ili gumasto
- viskofluidno ili kapljevito stanje.

Staklasto, kristalno i viskoelastično fizičko stanje odgovaraju čvrstom faznom stanju dok viskofluidno stanje odgovara kapljevitom faznom stanju. U staklastom i kristalnom stanju prisutno je samo vibracijsko gibanje atoma oko ravnotežnog položaja i nema pokretljivosti ni segmenata ni čitavih makromolekula. Energija toplinskog gibanja segmenata u viskoelastičnom stanju dovoljno je velika za savladavanje potencijalne barijere interakcije s drugim segmentima. Velika gibanja segmenata i čitavih makromolekula prisutna su u viskofluidnom stanju zbog povećanog toplinskog utjecaja. Zagrijavanjem polimera povećava se pokretljivost najprije segmenata, a zatim lanaca te linearni čvrsti polimer prelazi iz staklastog, odnosno kristalnog stanja, u viskoelastično pri temperaturi  $T_g$  te u viskofluidno stanje pri temperaturi  $T_i$ . Kristalasti polimeri, osim  $T_g$  amorfni područja, imaju i talište  $T_m$ , odnosno kristalište  $T_k$ . [15]

Staklasto stanje je čvrsto stanje polimernih materijala pri kojem nema gibanja makromolekule, odnosno to je stanje amorfne tvari ispod njene temperature staklastog prijelaza  $T_g$ . [16]

Za vitrimere su karakteristične niske temperature staklastog prijelaza koje se uglavnom kreću ispod 100 °C. U Tablici 1 prikazani su rasponi staklišta nekih vitrimera uz navedene odgovarajuće načine dobivanja i reaktante od kojih su dobiveni.

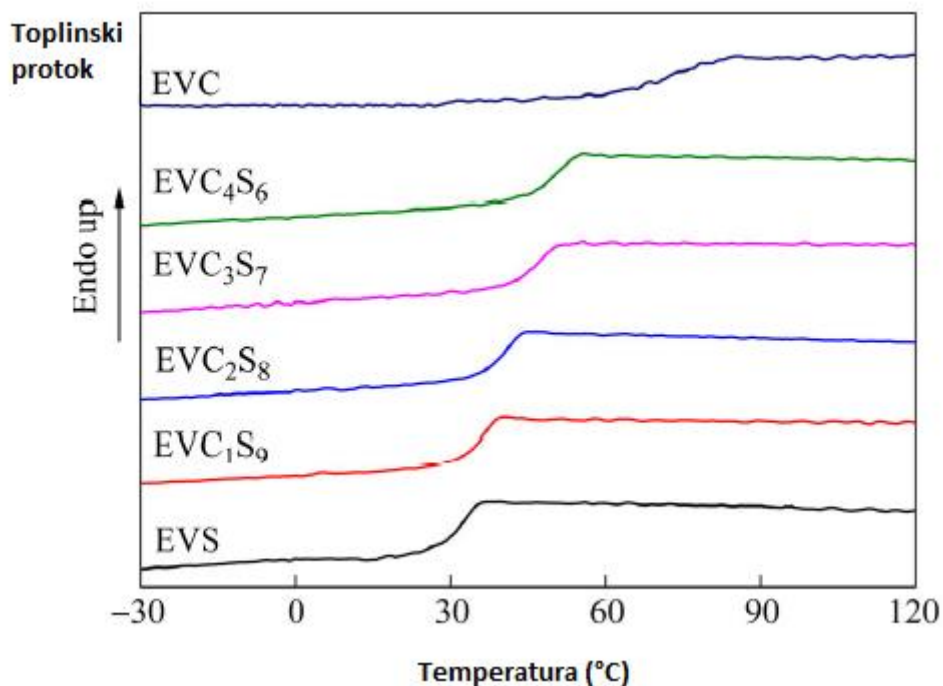
**Tablica 1.** Rasponi staklišta nekih vitrimera [17]

<b>Dobivanje</b>	<b>Temperatura zacjeljivanja ( °C)</b>	<b>Reaktanti</b>	<b><math>T_g</math> ( °C)</b>
<b>Transesterifikacija</b>	>150	Epoksidirano sojino ulje, limunska kiselina	0-30
<b>Transalkilacija</b>	>130	1,4-bis(2(prop-2-in-1- iloksi)etoksi)benzen, 4,4-bis(azidometil)-1,1-bifenil, 1,6-dibromoheksan	90-100
<b>Transalkilacija</b>	>130	$\alpha$ -azid- $\omega$ -alkin 1,6-dibromoheksan	-39-3
<b>Transesterifikacija</b>	>130	Dimerne i trimerne kiseline, BPA epoksi	0-20
<b>Transesterifikacija</b>	>130	Glutarni anhidrid, BPA epoksi	60-80
<b>Transaminacija</b>	>100	Monomeri amina i acetoamida	100-110
<b>Izmjena disulfida</b>	>130	Epoksi izosorbid, 4,4'-disulfandiildianilin	40,6
<b>Transkarbamoilacija</b>	>150	Bis(ciklokarbonat), tris(2- aminoetil)amin	50-55

Temperatura staklastog prijelaza nekih vitrimera može se povisiti ako se vitrimer pripravlja uz što veći sadržaj karboksilne kiseline. U jednom istraživanju epoksi vitrimeri sintetizirani su zagrijavanjem (eng. *curing*) DGEBA sa sebacinskom kiselinom (SA) i 1,4-cikloheksandikarboksilnom kiselinom (CHDA) uz prisustvo 1,5,7-triazbiciklo[4.4.0]dek-5-ena (TBD) kao katalizatora. Sintetizirana su četiri vitrimera koja sadrže CHDA i SA u masenim omjerima 1/9, 2/8, 3/7 i 4/6 te su, sukladno omjerima, nazvani EVC<sub>1</sub>S<sub>9</sub>, EVC<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, EVC<sub>3</sub>S<sub>7</sub> i EVC<sub>4</sub>S<sub>6</sub>.

Kao faktori za usporedbu sintetizirani su vitrimeri koji se sastoje samo od DGEBA i SA (nazvan EVS) i DGEBA i CHDA (nazvan EVC).

Iz Slike 10. vidi se da EVS ima  $T_g$  pri 31,1 °C, a EVC pri 81,7 °C. Također je vidljivo da se povećanjem udjela CHDA  $T_g$  vitrimera pomiče prema višim vrijednostima.

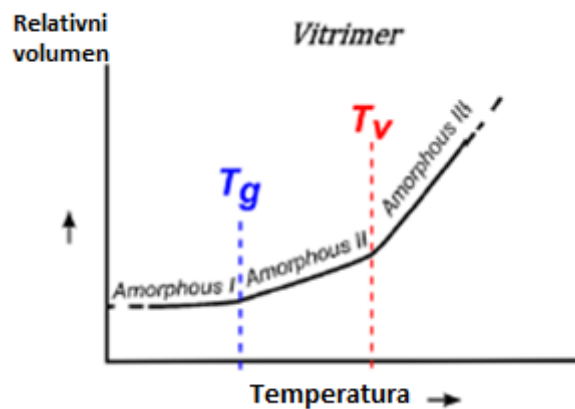


**Slika 10.** DSC termogram pojedinih vitrimera [18]

Vitrimer bez CHDA je pri sobnoj temperaturi bio praktički u gumastom stanju i ponašao se elastično. Dodatkom CHDA u udjelu manjem od 20 wt%, temperature staklastog prijelaza vitrimera bile su približno 10 °C veće od sobne temperature. Povećanjem sadržaja CHDA na 30 ili više wt%, vitrimeri su prelazili u tvrdu i krutu plastiku zbog viših temperatura staklastog prijelaza. [18]

Vitrimeri, osim temperature staklišta, imaju i temperaturu vitrifikacije,  $T_v$ , koja se definira kao točka u kojoj elastično stanje uslijed temperaturne promjene prelazi u plastično pri čemu dolazi do kidanja i formiranja poprečnih veza između lanaca u makromolekuli, a potom i do „zamrzavanja“ razmještaja veza.  $T_v$  je jedna od ključnih karakteristika vitrimera. Temperatura staklastog prijelaza uglavnom je niža od temperature vitrifikacije. Uslijed grijanja, vitrimer iz staklastog stanja prelazi u viskoelastično ( $T_g < T < T_v$ ), a potom u viskofluidno stanje

( $T > T_v$ ) (slika 11.). Kao točku prijelaza obično se uzima postizanje viskoznosti od  $10^{12}$  Pa s [2, 19].



**Slika 11.** Temperaturni prijelazi vitrimernih materijala [20]

Iznad temperature staklišta, viskoznost termoplastičnog polimera slijedi WLF zakon (Williams-Landel-Ferry) dok se kod vitrimera iznad temperature vitifikacije promjena viskoznosti ponaša prema Arrheniusovom zakonu. (Slika 12. , jednadžbe 2 i 3). [20]

WLF jednadžba:

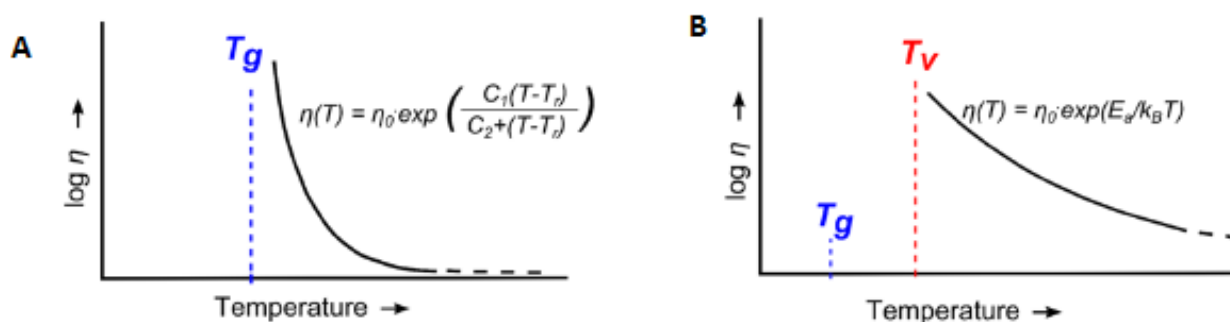
$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{C_1(T-T_r)}{C_2+(T-T_r)}\right) \quad (2)$$

Arrheniusova jednadžba:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp(E_a/k_B T) \quad (3)$$

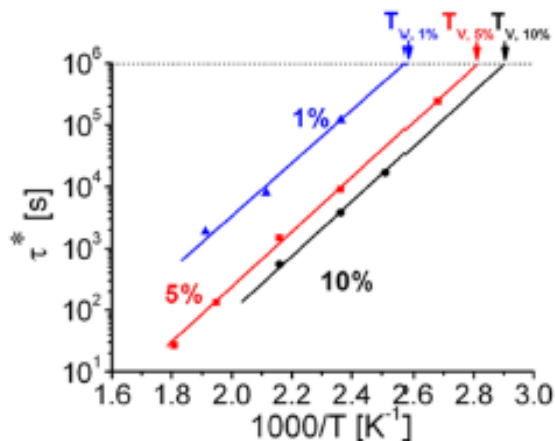
Williams–Landel–Ferryjeva (WLF) jednadžba pruža poluempirijsku poveznicu između faktora pomaka  $a_T$  i temperature, pri temperaturama bliskim staklištu,  $T_g$ .  $C_1$  i  $C_2$  u jednadžbi su empirijske konstante (ovise o vrsti polimera i vrijede za ograničeni temperaturni raspon od  $T_g$  do otprilike  $T_g + 50$  K),  $T$  je mjerna temperatura, a  $T_r$  je referentna temperatura (uglavnom  $T_g$ ). [35] Postepeni pad viskoznosti prema Arrheniusovom zakonu pri višim temperaturama je jedna od važnijih karakteristika vitrimera, karakteristična za čvrsto staklo, i upravo je to

svojtvo ono što razlikuje vitrimere od termoplastičnih i materijala sačinjenih od disocijativnih veza.



**Slika 12.** Promjena viskoznosti s temperaturom (A) termoplastičnog polimera slijedi WLF zakon (B) vitrimera slijedi Arrheniusov zakon [20]

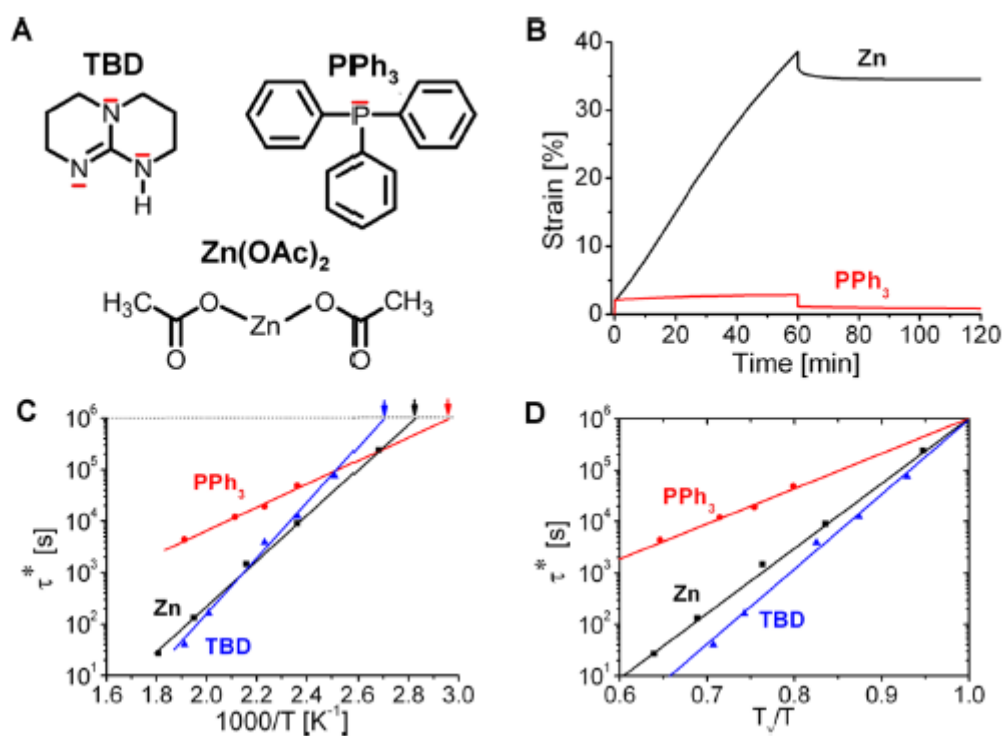
Na  $T_v$  može se utjecati gustoćom umreženja, intrinzičnom krutošću monomera [2] te vrstom i koncentracijom katalizatora. Leibler je eksperimentima utvrdio da se pri većim koncentracijama katalizatora,  $T_v$  i vrijeme relaksacije pomiču prema nižim vrijednostima (Slika 13.).



**Slika 13.** Arrheniusov graf dobivenih vremena relaksacije za 1 mol %, 5 mol % i 10 mol % Zn(OAc)<sub>2</sub> [20]

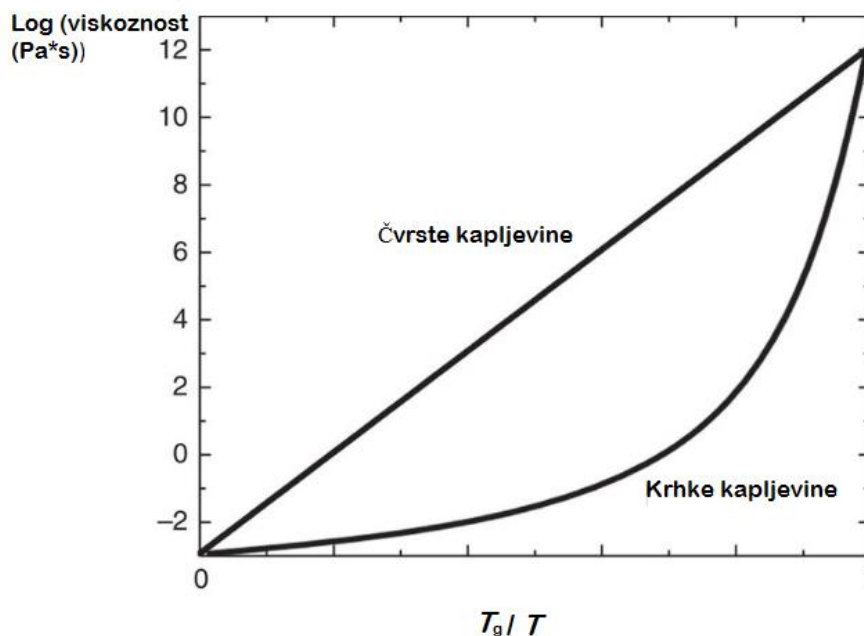
Razni katalizatori mogu utjecati na reakcije transesterifikacije. Što je katalizator učinkovitiji, reakcije preslagivanja veza će biti brže, a viskoznost niža. Leibler i suradnici su ispitali i usporedili utjecaje katalizatora trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>) i 1,5,7-triazbiciklo[4.4.0]dek-5-ena (TBD) (struktura na slici 14.A) sa utjecajem cinkovog acetata (Zn(OAc)<sub>2</sub>) na brzinu razmjene

kemijskih veza. Proveli su test puzanja za 5 mol %  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  i 5 mol %  $\text{PPh}_3$  pri identičnim uvjetima (200 °C, opterećenje od 0,1 MPa tijekom 60 min). Testom puzanja može se odrediti učinkovitost katalizatora pri određenoj temperaturi. Kao rezultat, dobivena su vrlo različita viskoelastična ponašanja: uzorak pripremljen pomoću cinkovog katalizatora pokazao je zaostalu deformaciju od 35% dok se uzorak pripremljen pomoću  $\text{PPh}_3$  vratio u prvobitan oblik (Slika 14. (B)). Također su mjerili vremena relaksacije pri raznim temperaturama za tri gore navedena katalizatora u istim koncentracijama. Promjene s temperaturom slijedile su Arrheniusov zakon. Pri višim temperaturama manja relaksacijska vremena postigli su  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  i TBD koji su pogodniji katalizatori za reakcije transesterifikacije u odnosu na katalizator  $\text{PPh}_3$ . DSC mjerenjima utvrđeno je da je  $T_g$  ista pri uporabi bilo kojeg od tri ispitivana katalizatora dok je  $T_v$  za svaki katalizator drugačija. Različitost aktivacijskih energija vidljiva je na Slici 14. (D) u Angellovom grafikonu krhkosti normaliziranom za  $T_v$  [19] Angell je pretpostavio da se temperaturne ovisnosti viskoznosti različitih kapljevine mogu opisati pomoću koncepta krhkosti. Prema Angellovom konceptu, kapljevine s Arrheniusovom temperaturnom ovisnosti (konstantnim energijama aktivacije) su čvrste i one su dobri staklotvorci dok su one kapljevine koje odstupaju od Arrheniusove ovisnosti krhke i loši staklotvorci. Sve kapljevine u nekoj mjeri odstupaju od Arrheniusove ovisnosti pri temperaturama oko  $T_g$ , ali to je puno izraženije za krhke kapljevine. (Slika 15.) [21]





**Slika 14.** (A) Strukture ispitivanih katalizatora (B) Test puzanja i relaksacije za Zn i PPh<sub>3</sub> katalizatore (C) Arrheniusov graf vremena relaksacije za tri ispitivana katalizatora (D) Angellov grafikon normaliziran za  $T_v$  [20]



**Slika 15.** Angellov grafikon – usporedba čvrstih i krhkih kapljevine [21]

### 3.2. MEHANIČKA SVOJSTVA

Mehanička otpornost materijala određena je njegovim mehaničkim svojstvima. Potrebno je ispitati intenzitet, trajanje i način svih mogućih opterećenja koja će se pojaviti prilikom upotrebe materijala, odnosno kako bi se odredila njegova primjena. Osnovni je cilj da se tijekom eksploatacije ne pojavi lom, odnosno trajna ili plastična deformacija. Opterećenje (naprezanje) može biti statičko (konstantno tijekom vremena ili sa zanemarivim prirastom), dinamičko (promjena intenziteta tijekom vremena) ili udarno. Način opterećenja (naprezanja) može biti na vlak, tlak, savijanje ili uvijanje. Ispitivanja se mogu provoditi u uvjetima povišene odnosno snižene temperature ili u korozivnom mediju. [22] Deformacija je proporcionalna uloženom naprezanju i može biti:

- elastična
- viskoelastična
- plastična ili viskozno tečenje [15]

### 3.2.1. Relaksacija napreznja (Stress relaxation)

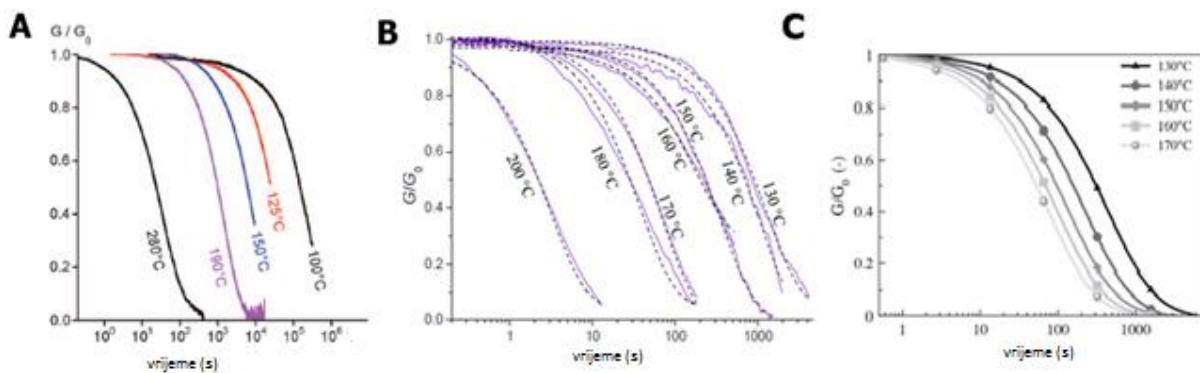
Jedno od karakterističnih svojstava vitrimera jest oporavak od unutarnjih napreznja pri velikim temperaturama, a da im se pri tome oblik ne promijeni.

Relaksacija napreznja definira se kao promjena napreznja s vremenom pri konstantnoj deformaciji i temperaturi. Kada se materijal naglo podvrgne napreznju, njegova početna deformacija manifestirat će se kao elastična jer u tako kratkom vremenu veće kinetičke jedinice ne uspiju dati svoj doprinos deformaciji. [15] Brzina kojom se vitrimer oporavlja od napreznja proporcionalna je brzini reakcija kojima dolazi do preslagivanja veza.

Kada se vinil-uretanski vitrimeri podvrgnu torzijskom napreznju od 1%, pri svakoj od ispitivanih temperatura uočen je potpuni oporavak od napreznja (Slika 16. (C)). Vremena relaksacije određena su prema Maxwellovom modelu za viskozne kapljevine pri 37% ( $1/e$ ) normaliziranog modula relaksacije. Raspon vremena relaksacije kretao se od 550 s pri 130 °C do 85 s pri 170 °C. [8]

Prvi vitrimeri na kojima je oporavak od napreznja proučavan bili su epoksi vitrimeri (Slika 16. (A)). [1] Za oporavak epoksi vitrimera bitna je prisutnost katalizatora. Povećanjem udjela katalizatora, raste i brzina oporavka. [23]

Na Slici 16. (B) vidi se da vitrimeri dobiveni transalkilacijom relaksiraju u rasponu vremena od 30 min pri 130 °C do par sekundi pri 200 °C. [10]



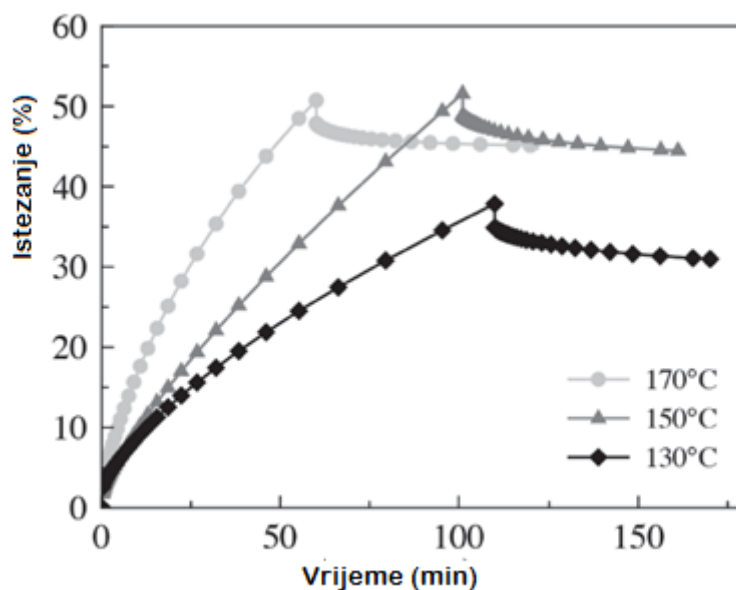
**Slika 16.** Oporavak od napreznja za (A) epoksi vitrimere [1], (B) vitrimere dobivene transalkilacijom [10], (C) vinil-uretanske vitrimere [8]

Polilaktidni vitrimeri se znatno brže oporavljaju od napreznja u odnosu na poliesterske vitrimere. [24]

### 3.2.2. Puzanje

Vitrimeri su značajno podložni puzanju što je poprilično nepoželjno ako bi mijenjali elastomere u primjeni. [2] Puzanje je ireverzibilan toplinski aktiviran proces deformacije materijala koji nastaje u uvjetima dugotrajnog djelovanja konstantnog opterećenja pri povišenoj temperaturi. [22] Ispitivanjem puzanja dobije se uvid u ponašanje materijala obzirom na čvrstoću i deformaciju pri dugotrajnom opterećenju. Ispitivanje se provodi na puzalicama koje rade pri povišenim temperaturama te može biti dugotrajno (nekoliko mjeseci) ili skraćeno (nekoliko sati). Uzorak se optereti konstantnim naprezanjem te rasteže do točke kada se materijal više ne može oduprijeti daljnjoj deformaciji te se lomi. Pri skraćenom ispitivanju opterećenje se ukloni nakon nekog vremena te odredi doprinos trenutačne, povratne i nepovratne deformacije pri puzanju. [15]

Slika 17. pokazuje (skraćeni) test na puzanje vinil-uretanskih vitrimera pri tri različite temperature (130 °C, 150 °C i 170 °C). Materijal se prvo elastično deformirao, a nakon te inicijalne elastične deformacije nastupilo je puzanje. Nakon rasterećenja, došlo je do djelomičnog oporavka pri čemu je zaostala trajna deformacija. [8]



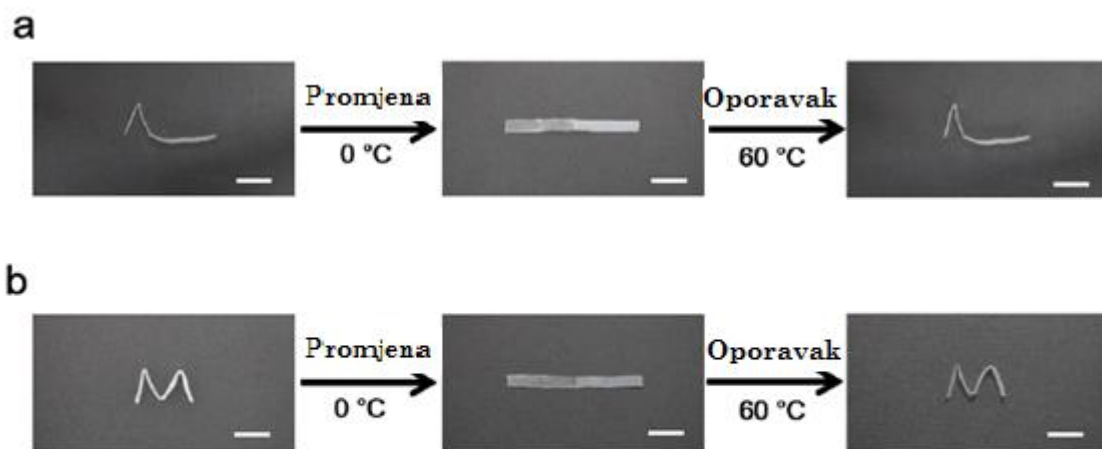
Slika 17. Dijagram puzanja za vinil-uretanske vitrimere [8]

Na pojavu puzanja u vitrimerima može se značajno utjecati ako se u strukturu ukomponira mali dio „trajno“ umreženih veza (statičke mreže). Ukoliko je taj udio ispod limitirajućeg, može se postići drastično smanjenje puzanja, a da se pri tome ne izgube svojstva prerade s

potpunim očuvanjem gustoće mreže. Ako je pak taj udio iznad limitirajućeg, materijal gubi vitrimerna svojstva, ne može se prerađivati i nije niti dovoljno čvrst da podnese ispitivanje na puzanje. [25]

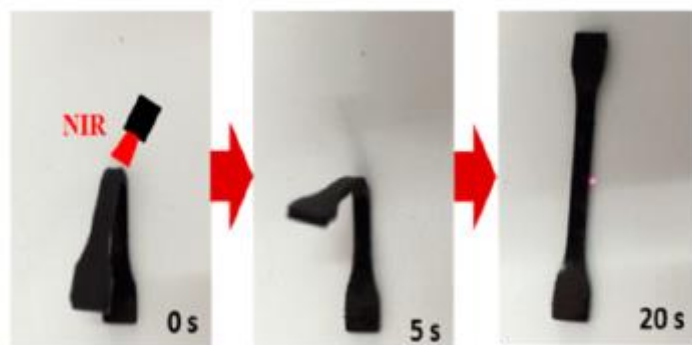
### 3.2.3. Prisjetljivost oblika (Shape memory effect)

Polimeri sa svojstvom prisjetljivosti oblika su mehanički aktivni materijali koji u sebi imaju „programiran“ odnosno „upamćen“ trajan oblik. Nakon deformiranja zauzimaju privremeni oblik te se potaknuti vanjskim utjecajem kao što su toplina, svjetlost, otapalo i sl. vraćaju u oblik koji su „upamtili“ kao trajan. Prisjetljivošću oblika doprinose umrežena struktura i elastični prijelazi kao što su kristalizacija i vitrifikacija. Demonstracija prisjetljivosti oblika može se vidjeti na Slici 18.: dva uzorka poli(urea-uretana) imala su različite početne (trajne) oblike (prvi oblik pod A) i prvi oblik pod B) na slici). Oba uzorka podvrgnuta su promijeni oblika te potom zagrijana na 60 °C. Nakon zagrijavanja oba uzorka su se vratila svaki u svoj trajan oblik. [26]



**Slika 18.** Prisjetljivost oblika poli(urea-uretana) [26]

Epoksi vitrimerima može se dodati grafen koji ima ulogu konvertera energije pa tako pretvara energiju NIR zračenja (infracrveno zračenje bliskog područja, eng. *Near infrared*) u toplinsku energiju potrebnu za pokretanje procesa prisjetljivosti. Slika 19. prikazuje kako se savinuti uzorak unutar 20 sekundi izlaganja zračenju vratio u svoj trajan oblik. [27]



**Slika 19.** Prisjetljivost oblika grafen-epoksi vitrimera aktivirana NIR zračenjem [27]

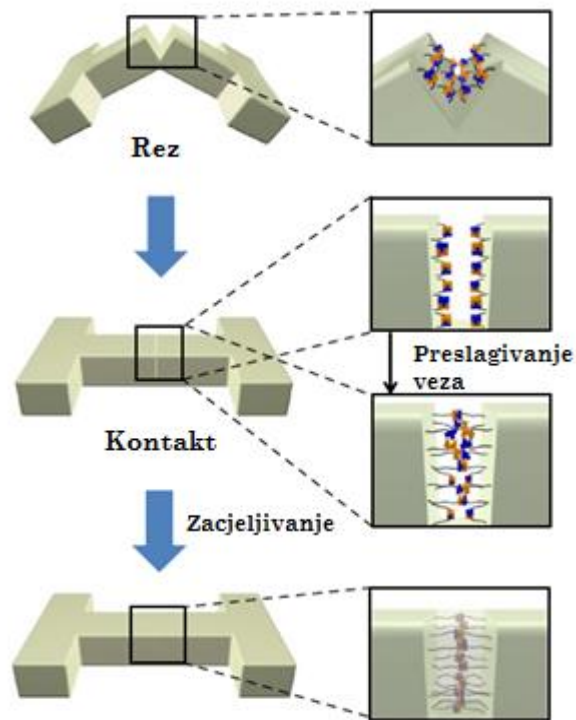
### **3.2.4. Samooporavak i zacjeljivanje vitrimera (Self-healing)**

Vanjska i unutarnja oštećenja u materijalu mogu rezultirati nepopravljivom štetom što znači da taj materijal postaje neuporabljiv. Korištenje materijala sa samoobnavljajućim svojstvima može riješiti probleme otpada, produžiti životni vijek i izdržljivost materijala. [28] Materijali sa svojstvom samoobnavljanja mogu se potpuno ili djelomično oporaviti nakon nanesenog oštećenja. Biološki materijali odlikuju se svojstvom samoobnavljanja i regeneracije funkcije nakon što je na njima nastalo oštećenje uslijed vanjskog mehaničkog naprezanja dok sintetički materijali to svojstvo uglavnom nemaju.

Obzirom na okidač i prirodu procesa, samoobnavljajući materijali dijele se na autonomne kojima je samo oštećenje „okidač“ za pokretanje procesa oporavka te vanjski podražaj nije potreban i na neautonomne kojima su ipak potrebni vanjski podražaji tipa topline ili svjetlosti.

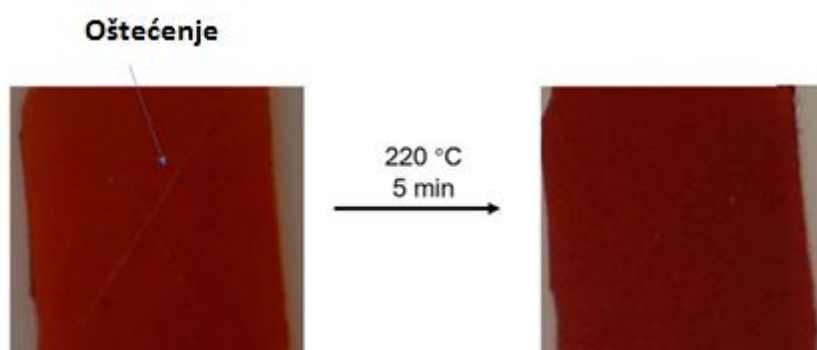
Samoobnavljajući materijali također se dijele na intrinzične i ekstrinzične. Ekstrinzičnim materijalima je potrebno ugraditi dodatnu komponentu (kao što su npr. mikro- ili nanokapsule) u matricu kako bi mogli zacijeliti, a intrinzičnim materijalima vanjski posrednik nije potreban. [29]

Samooporavak polimera može se postići reverzibilnim vezama, kao što je slučaj kod vitrimera, te je takvim mehanizmom moguće izvršiti neograničen broj zacjeljenja. [28] Takav proces prikazan je ilustracijom na Slici 20.



**Slika 20.** Prikaz samoobnove vitrimera pomoću reverzibilnih veza [30]

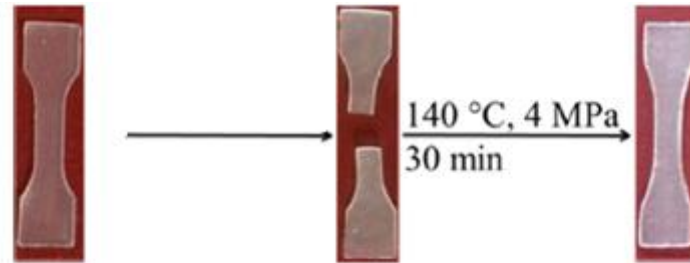
Slika 21. prikazuje uzorak bioepoksi vitrimera na čiju je površinu nanescena ogrebotina te potom zaliječena tako što je uzorak podvrgnut temperaturi od 220 °C pri čemu je konstantno bio pritisnut između dvije metalne pločice. [23]



**Slika 21.** Lijevo: oštećeni uzorak Desno: zacjeljenje uzorka nakon 5 minuta [17]

Primjer zacjeljivanja vitrimera pomoću povišene temperature i tlaka prikazan je na Slici 22. Prelomljeni polilaktidni vitrimeri stavljeni su u kalup pri temperaturi od 140 °C (ispod

temperature tališta) i tlaku od približno 4 MPa. Nakon 30 minuta, izvađeni su iz kalupa i ohlađeni na sobnu temperaturu. [31]



**Slika 22.** Zacjeljivanje polilaktidnog vitrimera [31]

### 3.2.5. Recikliranje

Briga za okoliš podrazumijeva gospodarenje otpadom i od suvremenih materijala zahtijeva dobru mogućnost recikliranja pri kraju njihova životnog vijeka. Recikliranje je poželjno svojstvo i sa ekonomskog aspekta jer tada otpad služi kao lako dostupna sirovina.

Termoseti i njihovi kompoziti nalaze široku primjenu u svakodnevnom životu, ali njihova nemogućnost recikliranja predstavlja sve veći problem. Za razliku od termoplasta koji se lako otope i preoblikuju u kalupu, termoseti su umreženi i nemaju to svojstvo. [32]

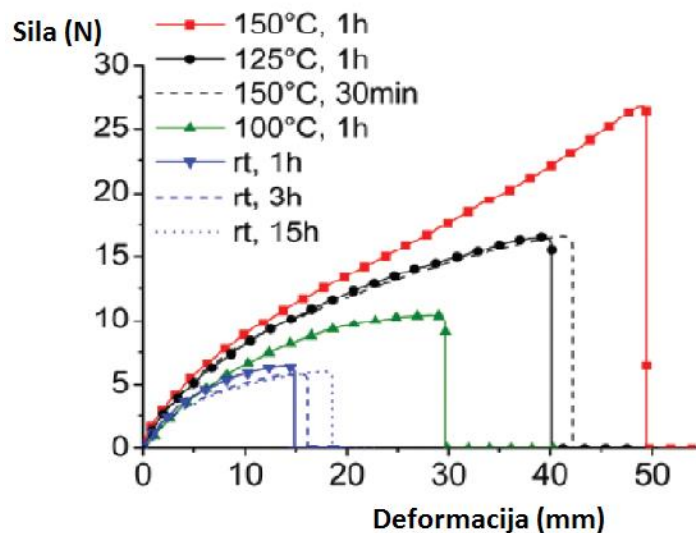
Vitrimeri imaju odlična svojstva recikliranja i preoblikavanja kalupima. Kao jedna od metoda recikliranja koristi se mljevenje u fini prah, a zatim ukalupljivanje kompresijom pri visokim temperaturama. Također se mogu reciklirati pomoću hidrolize ili alkoholize također pri visokim temperaturama pri čemu dolazi do depolimerizacije mreža zbog kidanja esterskih veza. Svako ispitivanje recikliranja provedeno je nekoliko puta za isti uzorak i svaki put su rezultati pokazali kako nije došlo do promjene mehaničkih niti kemijskih svojstava. [1, 8]

### 3.3. Zavarivanje

Sposobnost zavarivanja vitrimera je potrebno izdvojiti kao jedno posebno svojstvo jer se uglavnom odnosi na metale. Zavarivanje je postupak spajanja dva (jednaka ili slična)

materijala pomoću topline ili pritiska tako da spojište s graničnim predjelima čini homogenu cjelinu. [35]

Slika 23. pokazuje rezultate smičnog testa zavarenih vitrimera (vitrimeri su dobiveni transesterifikacijom) kako bi se vidjela efikasnost zavarivanja. Vitrimeri su zavareni pod istovremenim utjecajem temperature i pritiska, a krivulje na slici prikazuju vitrimere zavarene pri različitim temperaturama u različitim vremenskim rasponima. Zavarivanje pri dužim vremenskim periodima dovelo je do potpunog oporavka mehaničkih svojstava. Potrebno je napomenuti kako se jednako dobro mogu zavarivati ako se zavarivanje provodi pri 2 različite temperature, ali sa prilagođenim vremenom zavarivanja pa će tako jednosatno zavarivanje pri temperaturi od 125 °C i polusatno zavarivanje pri 150 °C imati jednak učinak. To znači da se vitrimeri, za razliku od termoplasta, mogu zavarivati pri većim temperaturnim rasponima. [7]



**Slika 23.** Smični test uzoraka zavarenih pri različitim temperaturama i vremenima zavarivanja

[7]

### 3.4. Kemijska svojstva

#### 3.4.1. Otpornost na otapala

Vitrimeri su uglavnom netopljivi materijali. Istraživanja su provedena kako bi se utvrdila topljivost u vodi i jakim otapalima. U jakim otapalima bubre, ali se ne otapaju čak niti pri visokim temperaturama i dugim vremenima. [1, 10, 11] Jedina poznata iznimka su



polikarbonatni vitrimeri koji su podložni depolimerizaciji pomoću kiselo katalizirane hidrolize ili u alkoholnim otapalima. [9]

#### **4. UPORABA I BUDUĆI TRENDVI**

Vitrimeri se mogu primijeniti tamo gdje se trenutno koristi plastika, npr. u konstrukcijama zrakoplova, kacigama za bicikle ili daskama za surfanje.

S ekološkog, ali i ekonomskog aspekta vitrimeri su obećavajući materijali budućnosti zbog svoje neograničene mogućnosti recikliranja i reprocessiranja. Obzirom na to da je njihov „popravak“ vrlo jednostavan, uz pomoć povišene temperature, vitrimeri su i sa socijalnog aspekta dobri materijali jer samoobnova uvelike olakšava njihovu primjenu i upotrebu.

Tek se unazad par godina počela istraživati konkretna primjena vitrimera. Fokus većine istraživanja još uvijek je na otkrivanju novih načina sinteze vitrimera te na poboljšanju njihovih svojstava.

Leibler trenutno radi na vitrimerima za medicinsku primjenu. Medicinska primjena vitrimera podrazumijeva nanogelove bazirane na vodi koji bi povezivali biološka tkiva, odnosno ponašali se kao organsko ljepilo u kirurškim procedurama gdje šivanje nije najsigurnija opcija. [4]

Kirurške tehnike zatvaranja rana su poprilično invazivne i obuhvaćaju postupke kao što su šivanje i klamanje što može rezultirati sekundarnim oštećenjem tkiva, infekcijama, curenjem fluida, ali i lošim estetskim rezultatima. Takve tehnike su izrazito nepogodne pri osjetljivim operacijama kao što su vaskularne, nervne i okularne operacije. Unatoč svojim manama, te tehnike su još uvijek dominantne zbog nedostatka neinvazivnih tehnika rekonstrukcije tkiva. Kako bi se uporaba invazivnih tehnika smanjila ili u potpunosti eliminirala, kao jedna od opcija prepoznati su tkivni adhezivi. Adheziv se nanosi preko cijelog kontaktnog područja što isključuje lokalizaciju napreznja tako što se ono raspoređuje između dvije oštećene površine. Lako se nanose, mogu spajati materijale koji nisu slični, onemogućuju izljev fluida, jeftini su i ne narušavaju estetiku te uzrokuju minimalno (ako uopće ikakvo) oštećenje tkiva. [33]

Vitrimeri također mogu poboljšati loša svojstva vlaknima obogaćenih termosetnih kompozita. Za tu svrhu sintetiziran je novi epoksi vitrimerni sustav baziran na reverzibilnim razmjena

aromatskih disulfida. Tako pripremljeni vlaknima obogaćeni kompoziti pokazali su svojstva karakteristična za epoksi vitrimere kao što su reprocesiranje, oporavak i recikliranje. Ovakav pristup predstavlja korak naprijed ka izradi vlaknima obogaćenih kompozita sa poboljšanim funkcionalnim svojstvima. [34]

Dodatkom oligoanilina u vitrimer dobije se materijal koji može pružati odgovor na čak šest različitih podražaja: svjetlost, toplinu, pH, napon, redoks kemikalije i metalne ione te ima šest karakterističnih svojstava: prisjetljivost oblika, mogućnost zavarivanja, zacjeljivanje, recikliranje, elektrokromizam i adsorpciju metalnih iona. Pomoću svjetlosti se mogu zavariti ili zacijeliti, prisjetljivost oblika može biti inducirana promjenom pH, a materijali su sposobni istovremeno obavljati više funkcija. Tako poboljšani vitrimer (tzv. ACAT-vitrimer) može se, između ostaloga, koristiti kao izolacija na žicama. ACAT-vitrimer omota se oko bakrene žice te mu se krajevi zatale zagrijavanjem. Oblik tako izolirane žice može se lako mijenjati pomoću svjetla. Pukotine na izolacijama mogu biti iznimno opasne. Velike pukotine na ovakvoj izolaciji mogu se lako popraviti toplinskim ili svjetlosnim zavarivanjem. Izolacija od ACAT-vitrimera jednostavno se može zguliti sa žice te potom reciklirati. ACAT-vitrimeri su jeftini materijali koji bi se mogli masovno proizvoditi i naći primjenu u mnogim područjima. [37]

## 5. ZAKLJUČAK

Zbog svojih dinamičkih mreža koje se mogu presložiti povišenjem temperature, vitrimeri se mogu lako preoblikovati, reciklirati i zacijeliti. Preslagivanje mreža visokom temperaturom s proizvodnog aspekta je poželjno svojstvo jer se na tako jednostavan način mogu dobiti materijali različitih oblika koji se lako modificiraju. Međutim, to bi moglo ograničiti primjenu vitrimernih materijala pri visokim temperaturama jer se mreže ne mogu fiksirati već će svaki put pri visokim temperaturama doći do reakcija prepraspodjele veza, a samim time i preslagivanja mreže.

Vitrimeri pružaju odličnu alternativu plastici koja je danas u širokoj uporabi. Za razliku od predmeta izrađenih od obične plastike koji postaju neuporabljivi nakon što se slome, predmeti izrađeni od vitrimera moći će lako biti zacijeljeni te ponovno upotrebljivi. Mogu se neograničeno reciklirati bez gubitka mehaničkih svojstava. Mogućnosti primjene vitrimera su vrlo raznolike: primjene u medicini pri liječenju tkiva, izrada dijelova vozila (aviona i automobila), izolacije, ambalažni materijali, svakodnevni predmeti (mobiteli, igračke) itd.

## 6. POPIS SIMBOLA

bCC – bis(šesteročlani ciklički karbonat)

BD – butadien

CANs – Covalent Adaptable Networks – polimerne mreže građene vezama koje se međusobno mogu izmjenjivati

CHDA – 1,4-cikloheksan-dikarboksilna kiselina

DGEBA – diglicidileter bisfenola A

HDPE – (eng. *High-density polyethylene*); polietilen visoke gustoće

NIR – (eng. *near-infrared*), infracrveno zračenje bliskog područja

PMMA – poli(metil metakrilat)

PS - polistiren

SA – sebacinska kiselina

TBD - 1,5,7-triazbiciklo[4.4.0]dek-5-en

$T_g$  – temperatura staklastog prijelaza, staklište

$T_k$  – temperatura kristalizacije, kristalište

$T_m$  – temperatura taljenja, talište

$T_v$  – temperatura vitifikacije

## 7. LITERATURA

1. D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks, *Science* 334, 965 (2011);
2. W. Denissen, J. M. Winne, F. E. Du Prez, Vitrimers: permanent organic networks with glasslike fluidity, *Chem. Sci.*, 2016, 7, 30
3. A. Jurowska, K. Jurowski Vitrimers – the miracle polymer materials combining the properties of glass and plastic?, *CHEMIK*, **69**, 7, 389–394 (2015)
4. <https://www.plasticstoday.com/materials/how-smart-polymers-are-healing-patients-and-planet/136069196946112> (datum pristupa: 28.08.2018.)
5. J. Kloxin, C. N. Bowman Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7161 (2013)
6. R. Long, H. J. Qi, M. L. Dunn Modeling the mechanics of covalently adaptable polymer networks with temperature-dependent bond exchange reactions, DOI: 10.1039/c3sm27945f
7. M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler, Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets, 7664 *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 7664–7667
8. Denissen, W.; Rivero, G.; Nicolay, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vinylogous urethane vitrimers. *Adv. Funct. Mater.*, **25**(16), 2451–2457. (2015)
9. R. L. Snyder, D. J. Fortman, G. X. De Hoe, M. A. Hillmyer, W. R. Dichtel, Reprocessable Acid-Degradable Polycarbonate Vitrimers, *Macromolecules*, **51**, 389–397 (2018)
10. M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, A. Sergeï, D. Montarnal, E. Drockenmuller Reprocessing and recycling of highly cross-linked ion-conducting networks through transalkylation exchanges of C-N bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, Just Accepted Manuscript • 15 Apr (2015)
11. B. Hendriks, J. Waelkens, J. M. Winne, F. E. Du Prez Poly(thioether) Vitrimers via Transalkylation of Trialkylsulfonium Salts *ACS Macro Lett.*, **6**, 930–934 (2017)
12. M. Röttger, T. Domenech, R. van der Weegen, A. Breuillac, R. Nicolaÿ, L. Leibler, High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis, Röttger et al., *Science* **356**, 62–65 (2017)
13. Z. Hrnjak Murgić, Nastavni materijali kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2018.)
14. E. Govorčin Bajsić, Nastavni materijali kolegija Struktura i svojstva polimernih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2018.)

15. Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*, Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split, 2010. str. 54, 55, 57, 123, 124, 126
16. I. ŠMIT: Definicije naziva koji se odnose na kristalne polimere, *Kem. Ind.* 62 (11-12) 417–448 (2013)
17. T. Liu, C. Hao, S. Zhang, X. Yang, L. Wang, J. Han, Y. Li, J. Xin, J. Zhang A Self-Healable High Glass Transition Temperature Bio-Epoxy Material Based on Vitrimer Chemistry **Supporting Information**
18. Chen, J. H.; An, X. P.; Li, Y. D.; Wang, M.; Zeng, J. B. Reprocessible Epoxy Networks with Tunable Physical Properties: Synthesis, Stress Relaxation and Recyclability. *Chinese J. Polym. Sci.*, **36(5)**, 641–648. (2018)
19. R. H. Pritchard , A. Redmann , Z. Pei , Y. Ji , E. M. Terentjev , Vitrification and plastic flow in transient elastomer networks, *Polymer* **95** 45e51 (2016)
20. M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac, L. Leibler, Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition *ACS Macro Lett.* **1**, 789–792 (2012)
21. N.A. Mauro, M. Blodgett, M.L. Johnson, A.J. Vogt, K.F. Kelton, A structural signature of liquid fragility, *Nat. Com.* **5**, 4616 (2014)
22. D. Čorić, Ž. Alar Odabrana poglavlja iz mehaničkih svojstava materijala, Interna skripta Fakulteta strojarstva i brodogradnje šk.g. 2014./2015. str. 5, 11, 25
23. T. Liu, C. Hao, S. Zhang, X. Yang, L. Wang, J. Han, Y. Li, J. Xin, J. Zhang, A Self-Healable High Glass Transition Temperature Bioepoxy Material Based on Vitrimer Chemistry, *Macromolecules* XXXX, XXX, XXX–XXX
24. Brutman, J. P.; Delgado, P. A.; Hillmyer, M. A. Polylactide Vitrimers. *ACS Macro Lett.* 2014, **3**, 607–610.
25. L. Li, Xi Chen, K. Jin, J. M. Torkelson, Vitrimers Designed Both To Strongly Suppress Creep and To Recover Original Cross-Link Density after Reprocessing: Quantitative Theory and Experiments, *Macromolecules* **51(15)**, 5537-5546, (2018)
26. Z. Fang, N. Zheng, Q. Zhao, T. Xie, Healable Reconfigurable Reprocessable Thermoset Shape Memory Polymer with Highly Tunable Topological Rearrangement Kinetics, **Supporting information**
27. Z. Yang, Q. Wang, T. Wang, Dual-Triggered and Thermally Reconfigurable Shape Memory Graphene-Vitrimer Composites *ACS Applied Materials and Interfaces* **8(33)**, 21691-21699 (2016)
28. K. Imato, A. Takahara, H. Otsuka, Self-Healing of a Cross-Linked Polymer with Dynamic Covalent Linkages at Mild Temperature and Evaluation at Macroscopic and Molecular Levels, *Macromolecules* XXXX, XXX, XXX–XXX

29. Hager, M. D., Greil, P., Leyens, C., van der Zwaag, S., Schubert, U. S.: Self-Healing Materials, *Adv. Mater.*, **22**, 5424–5430 (2010)
- )
30. H. Ying, Y. Zhang J. Cheng, Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers, *NATURE COMMUNICATIONS* | 5:3218 | DOI: 10.1038/ncomms4218
31. J. P. Brutman, P. A. Delgado, M. A. Hillmyer Supplemental Information for Polylactide Vitrimers
32. S.J. Pickering Recycling technologies for thermoset composite materials—current status, *Composites: Part A* **37** 1206–1215 (2006)
33. V. Bhagat M. L. Becker, Degradable Adhesives for Surgery and Tissue Engineering, *Biomacromolecules* **18**(10), 3009-3039 (2017)
34. A. Ruiz de Luzuriaga, R. Martin, N. Markaide, A. Rekondo, G. Cabañero, J. Rodríguez I. Odriozola, Epoxy Resin with Exchangeable Disulfide Crosslinks to Obtain Reprocessable, Repairable and Recyclable Fiber-Reinforced Thermoset Composites, *Mater. Horiz.*, **3**, 241-247 (2016)
35. <http://struna.ihjj.hr/naziv/zavarivanje/13288/#naziv> (datum pristupa: 30.08.2018.)
36. J. Macan: Glosar naziva vezanih uz toplinska i termomehanička svojstva polimera, *Kem. Ind.* 64 (5-6) (2015) 263–282
37. Q. Chen, X. Yu, Z. Pei, Y. Yang, Y. Wei Y. Ji, Multi-stimuli responsive and multi-functional oligoaniline-modified vitrimers *Chem. Sci.*, **8**, 724–733 (2017)

## **ŽIVOTOPIS**

Petra Ačkar [REDACTED] Osnovnu školu pohađala je u Sikirevcima, a daljnje školovanje nastavila je u Slavonskom Brodu upisavši opći smjer Gimnazije Matija Mesić. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu upisala je 2014. godine, smjer Kemija i inženjerstvo materijala.