

Vitrimery

Kateřina Ševčíková

Bakalářská práce
2022

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Kateřina Ševčíková**
Osobní číslo: **T18615**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Vitrimery**

Zásady pro vypracování

Bakalářská práce se zaměří na teoretickou rešerši v oblasti relativně nových materiálů, vitrimerů. Jsou to sesíťované polymery, které se však mohou zpracovávat jako termoplasty, tedy tvářením. Obsahují totiž tepelně reverzibilní chemické sesíťení umožňující vratnou změnu z pevné do kapalné fáze. Bakalářská práce by měla představit současný stav v této oblasti, zejména chemickou strukturu, tepelné chování, vlastnosti a použití.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. W. Denissen, J. M. Winne, F. E. Du Prez. Vitrimers: Permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chem. Sci.*, 2016, 7, 30. DOI: 10.1039/c5sc02223a.
2. F. I. Altuna, C. E. Hoppe, R. J. J. Williams. Epoxy vitrimers: The effect of transesterification reactions on the network structure. *Polymers*, 2018, 10, 43. doi:10.3390/polym10010043.
3. F. Meng, M. O. Saed, E. M. Terentjev. Elasticity and relaxation in full and partial vitrimer networks. *Macromolecules*, 2019, 52, 7423. DOI:10.1021/acs.macromol.9b01123.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Oponent bakalářské práce: **Ing. Simona Mrkvičková, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2023**

Termín odevzdání bakalářské práce: **19. května 2023**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 10. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Bakalářská práce pojednává o relativně nových materiálech označovaných jako vitrimery. Vitrimery jsou sesíťované materiály s dynamickými kovalentními vazbami, které jim umožňují být zpracovány jako termoplasty. Dynamická povaha vazeb jim dává skvělé vlastnosti jako samoopravitelnost, tvarovou paměť, svařitelnost a recyklovatelnost. Největší potenciál mají jako recyklovatelné kompozity a prepregy. Práce se zaměřuje na přehled doposud vyrobených vitrimerů. Nejprve přináší obecný úvod a zařazení vitrimerů v rámci polymerů. Následují kapitoly o kovalentních adaptabilních sítích a struktuře, dále vlastnostech vitrimerů s důrazem na tepelné chování a reologii. Následuje přehled o recyklaci v kontextu vitrimerů. Poslední část se zabývá jejich možnými aplikacemi.

Klíčová slova: vitrimery, kovalentní adaptabilní síť, vitrimerizace, kompozity

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with relatively new materials called vitrimers. Vitrimers are crosslinked materials with dynamic covalent bonds that allow them to be processed as thermoplastics. The dynamic nature of the bonds gives them great properties such as self-healing, shape memory, weldability and recyclability. They have the greatest potential as recyclable composites and prepregs. The work focuses on an overview of vitrimers produced so far. First, it provides a general introduction and classification of vitrimers within polymers. The following chapters on covalent adaptable networks and structure, as well as the properties of vitrimers focused on thermal behavior and rheology. The following is an overview of recycling in the context of vitrimers. The last part deals with their possible applications.

Keywords: vitrimers, covalent adaptable networks, vitrimerization, composites

Chtěla bych poděkovat vedoucí mé bakalářské práce paní Ing. Janě Navrátilové Ph.D. za cenné připomínky, rady a trpělivost. Dále mé rodině a příteli za podporu při psaní.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 DYNAMICKÉ KOVALENTNÍ VAZBY	12
1.1 DISOCIATIVNÍ CAN.....	13
1.2 ASOCIATIVNÍ CAN.....	14
2 VITRIMERY: DEFINICE A CHEMICKÁ STRUKTURA	16
2.1 CHEMICKÁ STRUKTURA.....	16
3 VÝMĚNNÉ REAKCE VITRIMERŮ	18
3.1 TRANSESTERIFIKACE	18
3.2 TRANSAMINACE	19
3.3 TRANSKARBONACE	20
3.4 TRANSKARBOMOYLACE	21
4 VLASTNOSTI	23
4.1 TEPelnÉ CHOVÁNÍ	23
4.2 REOLOGIE	25
4.2.1 Viskoelastické vlastnosti	26
4.2.2 Relaxace	27
4.3 TVAROVÁ PAMĚŤ	28
4.4 SVAŘITELNOST	29
4.5 TEORETICKÉ MODELY VLASTNOSTÍ VITRIMERŮ	30
5 RECYKLACE	31
5.1 RECYKLACE TERMOPLASTŮ NA VITRIMER	31
5.2 RECYKLACE REAKTOPLASTŮ NA VITRIMER	32
5.3 RECYKLACE VITRIMERŮ	33
6 POUŽITÍ	35
6.1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	35
6.2 KAPALNÉ KRYSTALICKÉ ELASTOMERY	36
6.3 NÁTĚRY	37
6.4 4D TISK	38
6.5 LEPIDLA	39
6.6 BIO MATERIÁLY	39
6.7 KOMERČNÍ VITRIMERY	40
6.8 DALŠÍ APLIKACE VITRIMERŮ	40
ZÁVĚR	41

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	42
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	49
SEZNAM OBRÁZKŮ	50
SEZNAM TABULEK.....	52

ÚVOD

Syntetické polymery nacházejí uplatnění takřka ve všech oborech lidské působnosti. Hlavním důvodem je příznivý poměr ceny k výkonu. Poskytují celou řadu vhodných fyzikálních a chemických vlastností v závislosti na druhu polymeru.

V současné době se klade velký důraz na recyklaci, ekologii a cirkulární ekonomiku. Tento trend má za důsledek, že se objevují nové materiály a technologie, které jsou šetrnější k životnímu prostředí. Mezi takové materiály je možné řadit i vitrimery.

Podle reakce na teplo se polymery dělí na termoplasty a reaktoplasty. Toto chování souvisí s topologií polymerních řetězců. [1]

Termoplasty jsou složeny z dlouhých lineárních a rozvětvených řetězců, které tvoří zapleteniny. Při zahřátí nad teplotu skelného přechodu (T_g) se chovají viskoelasticky a tvoří makromolekulární tok, tedy tečou (amorfní polymery) nebo tají (semikrystalické polymery). Mohou se opakovaně tavit a zpracovávat. Nejsou vhodné pro aplikace, od kterých se očekává rozměrová stabilita při vysoké teplotě, odolnost proti oděru a praskání a odolnost proti silným rozpouštědlům. [1]

Reaktoplasty obsahují sesítené trojrozměrné sítě, které potlačují difúzi polymerního řetězce působením tepla nebo rozpouštědla. To způsobuje, že jsou v podstatě nerozpustné a v rozpouštědlech pouze botnají i za zvýšené teploty. Reaktoplasty nemohou makroskopicky proudit a jakmile jsou chemicky sesíťovány, tzv. vytvrzeny, jsou prakticky nepřepřacovatelné, a proto velmi obtížně fyzikálně recyklovatelné. Uplatnění nacházejí v aplikacích vyžadujících vysokou odolnost teplotě a rozpouštědlům, a vysokou mechanickou pevnost. Příkladem mohou být nátěry, lepidla, elektronika nebo kompozity. [1]

Vitrimery kombinují vlastnosti termoplastů a reaktoplastů. Jedná se o sesíťované polymery, které ve své struktuře obsahují dynamické kovalentní křížové vazby, které se při vystavení vyšší teplotě mohou přeskupovat. Tyto vazby umožňují i fyzikální recyklaci, a zároveň zachovávají velmi dobré mechanické vlastnosti a snadné zpracování.

Při provozních teplotách se chovají jako konvenční reaktoplasty, při zpracovatelské teplotě pak tečou jako termoplasty. Vitrimery tak vytváří kompromis mezi klasickými reaktoplasty a termoplasty. [2]

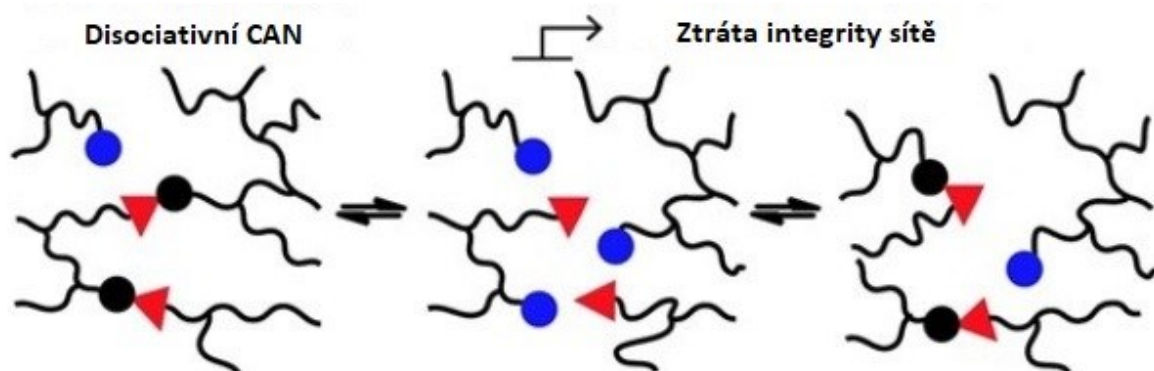
Cílem bakalářské práce je zpracovat aktuální ucelenou rešerši o dostupných typech vitrimerů, jejich struktuře, vlastnostech a použití.

I. TEORETICKÁ ČÁST

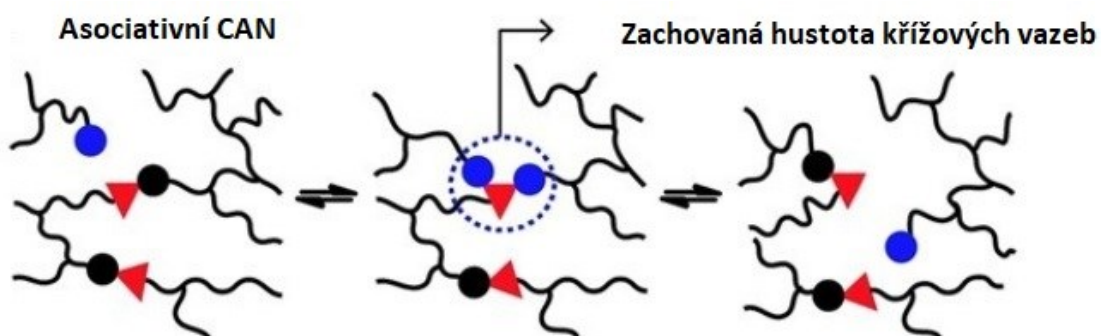
1 DYNAMICKÉ KOVALENTNÍ VAZBY

Termín dynamické vazby byl zaveden společně se supramolekulární chemií. V polymerech mohou být přítomny vazby nekovalentní a reverzibilní, například vodíkové vazby nebo kovligand koordinace. Velký potenciál mají dynamické kovalentní vazby DCN (dynamic covalent network) ve formě sítě. Tyto vazby je možné najít také pod označením kovalentní adaptabilní sítě CAN (covalent adaptable network). [3]

Kovalentní adaptabilní sítě jsou polymerní sítě obsahující vyměnitelné vazby. Umožňují makroskopický tok bez strukturálního poškození nebo ztráty vlastností materiálů. Podle mechanismu výměny vazeb se dělí na diasociativní a asociativní (Obrázek 1 a 2). [4]



Obrázek 1 Disociativní výměnný mechanismus [4]



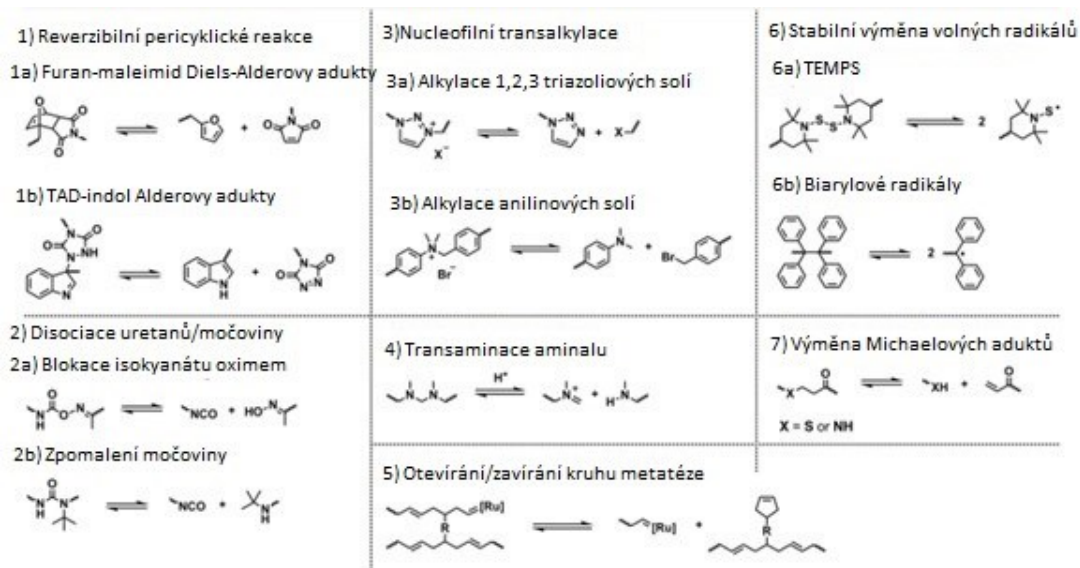
Obrázek 2 Asociativní výměnný mechanismus [4]

1.1 Disociativní CAN

V disociativních CAN dojde nejprve k přerušení kovalentní vazby a až poté se vytvoří nová kovalentní vazba na jiném místě. Přerušení vazby vede ke štěpení sítě a segmenty sítě s volnými reaktivními skupinami difundují sítí. Při setkání segmentu s reaktivní skupinou spolu reagují a vytvoří se nová vazba a síť se regeneruje. Opakuje se tedy proces disociace (přerušení vazby), difúze a asociace (vytvoření vazby). Při zániku vazby dochází k dočasnému snížení hustoty sítě způsobující pokles viskozity a změnu uspořádání sítě. Tento proces způsobuje ztrátu mechanické integrity a materiál měkne. V systému působí dvě protichůdné síly. Entropický faktor, který nutí vazby k odpojení a entalpický tlak, který tlačí k vytvoření sítě. Systém je možné ovlivnit zvýšením teploty směrem k entropii. Při dostatečně vysokých teplotách materiál depolymerizuje a mění se v kapalinu a po ochlazení se vrací zpět na pevnou látku s přechodem sol-gel. Přeskupení vazeb a degradace sítě brání úplné reformaci sítě. Problém může nastat v případě potřeby teploty vyšší, než je teplota degradace. Nejběžnějším typem disociativních sítí jsou termoreverzibilní sítě. Disociativní CAN se chovají podobně jako termoplasty s tím, že jejich přechod z pevného do kapalného stavu je výrazně prudší a řídí se Williams-Lander-Ferry modelem. [5, 6, 7]

Hlavním rozdílem mezi disociativním a asociativním mechanismem je rozpustnost. U materiálu s disociativní sítí botnající v dobrém rozpouštědle se může očekávat posunutí rovnováhy a poté je možné jeho úplné rozpuštění.

Typickým představitelem disociativních CAN je reverzibilní Diels-Alderova reakce mezi furany a maleimidy. Diels-Alderova reakce je znázorněna na Obrázku 3 spolu s dalšími disociativními výměnnými reakcemi. [6, 8]



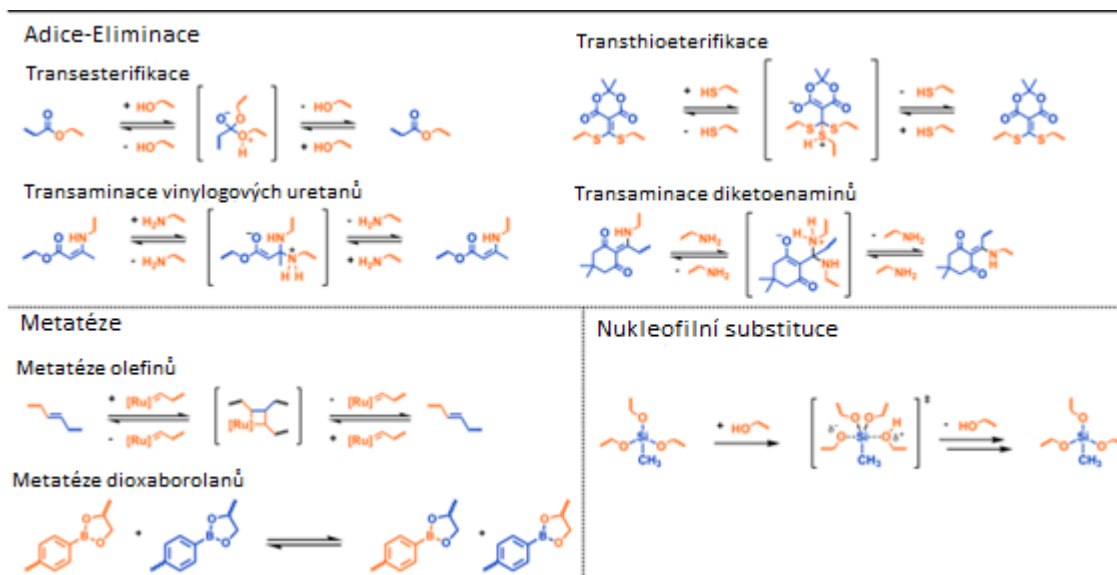
Obrázek 3 Přehled některých disociativních výměnných reakcí [6]

1.2 Asociativní CAN

První navržené asociativní CAN byli založené na foto-zprostředkovaných reakcích. Použity byly skupiny jako alylsulfidy. Reakce fungovaly s pomocí volných radikálů. Později byl navržen podobný mechanismus s trithiokarbonáty. Reakce měly zajímavý tok a relaxaci napětí, ale kvůli radikálové povaze reakcí, které vedou k ukončovacím reakcím, je životnost dynamické vazby značně omezena. [4] V roce 2011 Leibler a kol. [9] představil materiály, které rozšířily oblast adaptabilních organických polymerních sítí. Tyto sítě mohou být tepelně zpracovány v kapalném stavu bez ztráty integrity sítě s postupným poklesem viskozity při zahřívání. Postupný pokles viskozity je charakteristický pro oxid křemičitý při výrobě a zpracování skla. V organických polymerních materiálech tato vlastnost nebyla předtím nikdy pozorována. Výměnný mechanismus byl určen jako asociativní a materiály nazvány vitrimery. [9]

Výměnný mechanismus funguje na principu, kdy nová vazba vznikne a vzápětí se přeruší vazba původní. Výměna se uskutečňuje prakticky v jedné reakci a velmi rychle, proto se hustota sítě zvyšuje pouze dočasně a na velmi krátkou dobu. Hustotu sítě je proto možné zanedbat a považovat za konstantní. Díky tomu se chovají podobně jako skelný oxid křemičitý.

Důležitou vlastností je zachování hustoty sítě v celé teplotní škále i při přítomnosti rozpouštědla. Nejtypičtější výměnou reakcí je transesterifikace. Identifikovány byly i další reakce. Některé z nich jsou znázorněny na Obrázku 4. [6]



Obrázek 4 Přehled některých asociativních výměnných reakcí [6]

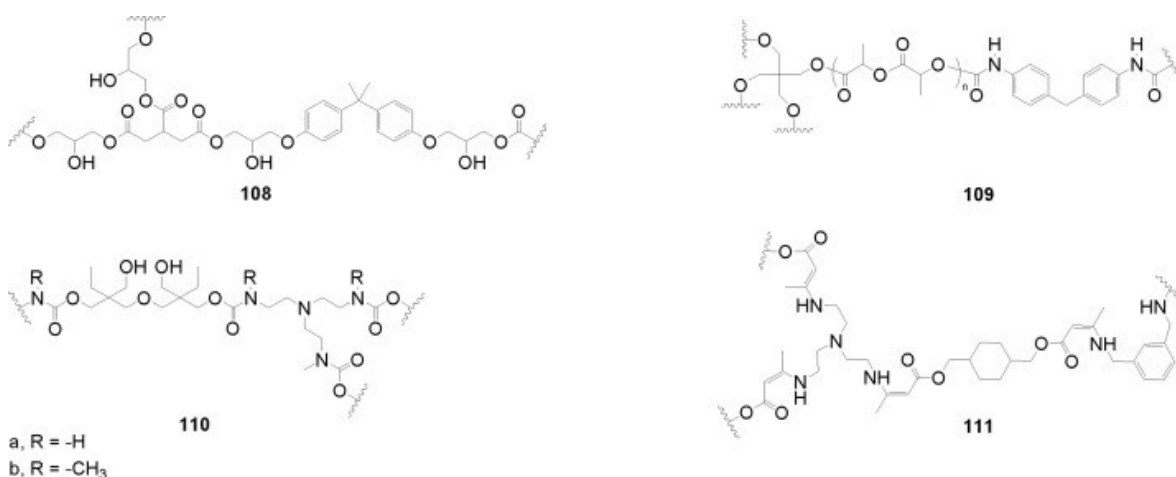
2 VITRIMERY: DEFINICE A CHEMICKÁ STRUKTURA

Vitrimery jsou definovány jako polymerní materiály, které se skládají z kovalentně vázaných řetězců tvořících organickou síť. Tato síť má schopnost měnit svou topologii prostřednictvím výměnných chemických reakcí. Výměnný mechanismus je asociativní a tepelně spouštěný. Při zahřátí pozvolně tečou podle Arrheniova zákona. Lineární Arrheniova závislost viskozity funguje jako funkce teploty a bez přechodu sol-gel. Zároveň jsou nerozpustné v chemicky inertních rozpouštědlech, a to i při zahřátí. Pouze v nich botnají. [4]

2.1 Chemická struktura

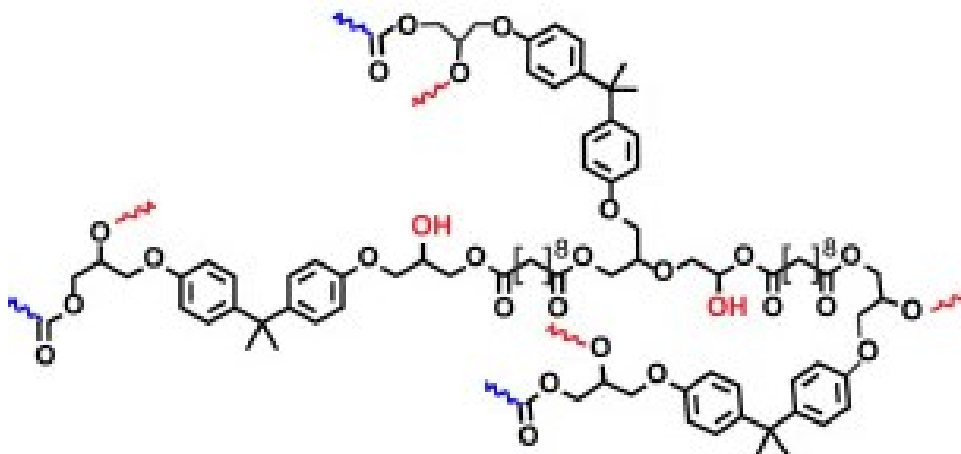
Vitrimery jsou tvořeny makromolekulární sítí ve které se mohou kovalentní vazby mezi nebo uprostřed polymerních řetězců dynamicky vyměňovat asociativním výměnným mechanismem prostřednictvím chemické reakce. Tento proces odpovídá přeskupení molekulární sítě. [8]

Přeskupení polymerní sítě umožňují vyměnitelné kovalentní vazby různé povahy. Například β -hydroxylové, vinylo-uretanové, iminové nebo karbamátové vazby (Obrázek 5). Tyto vazby jsou reaktivní a pod tepelným stimulem se dynamicky vyměňují pomocí chemické reakce jako transesterifikace a transaminace. Vitrimery úzce souvisí s reverzibilní chemií, ale ne všechny reverzibilní vazby splňují definici vitrimerů. [7,10]



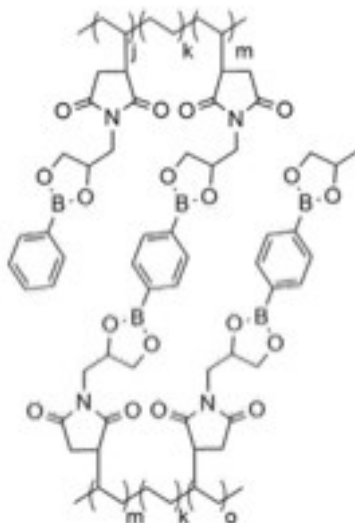
Obrázek 5 Chemické struktury polymerů nesoucích β -hydroxyesterovou (108), karbamátovou (109) a vinylo-uretanovou vazbu (110, 111) [10]

Jsou to amorfní sesíťované polymery v případě, že byly syntetizované z multifunkčních monomerů. Příklad takového vitrimeru je na Obrázku 6. [2]



Obrázek 6 Chemická struktura epoxidového vitrimeru [9]

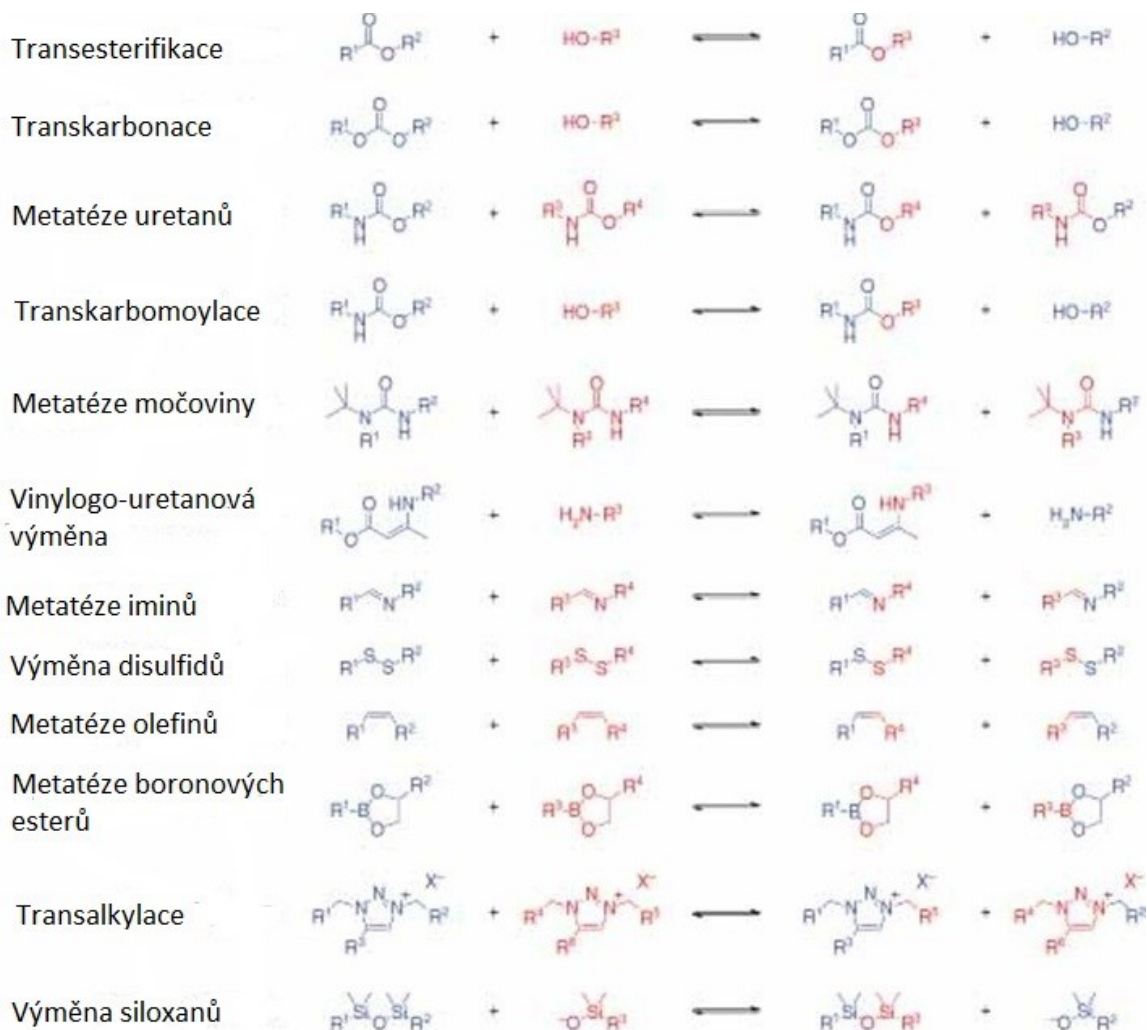
V případě že byly vyrobeny sesíťováním semikrystalických termoplastů si mohou zachovat částečně krystalinitu, která se ale snižuje s vyšší hustotou sítě. Příkladem může být polyetylenový vitrimer (Obrázek 7). [2]



Obrázek 7 Chemická struktura polyetylenového vitrimeru [11]

3 VÝMĚNNÉ REAKCE VITRIMERŮ

Povaha kovalentních adaptabilních sítí vitrimeru vyplývá z dynamické a reverzibilní výměnné reakce. [12] Na Obrázku 8 jsou vedeny reakce vedoucí ke vzniku vitrimerů. Dále v této kapitole budou podrobněji popsány některé z nich.



Obrázek 8 Přehled dynamických kovalentních reakcí použitých pro syntézu vitrimerů [12]

3.1 Transesterifikace

Transesterifikace je chemická reakce, při které dochází k výměně organické skupiny esteru za skupinu alkoholu. Typicky je katalyzována Brønstedovými kyselinami, organokovovými komplexy nebo organickými bázemi. [4] Kromě klasických katalyzátorů bylo prozkoumáno zavedení organických fosfátů a fosfonátů jako katalyzátorů do hydroxyesterových sítí, které vedou k transesterifikační výměnné reakci. Organické fosfáty a fosfonáty se jeví jako velmi

vhodné katalyzátory. Jsou vysoce rozpustné v široké škále akrylátových monomerů a neovlivňují kinetiku ani životnost fotovytvrditelných akrylátových a thiolových pryskyřic. Jejich vlastnosti je předurčují jako ideální katalyzátory pro návrh fotoreaktivních vitrimerů. [12] U transesterifikačních reakcí bývá katalyzátor používán velmi často, a to obvykle ve velkém množství. Použité katalyzátory jsou ale toxické a někdy velmi špatně mísitelné s vitrimerovými sítěmi. To omezuje jejich aplikace, a navíc hrozí pozdější vyluhování nebo deaktivace což může ohrozit pozdější přepracování a recyklaci. Proto se jeví jako výhodné vyrábět vitrimery bez použití katalyzátorů. [14] K tomuto účelu byly úspěšně použity různé strategie. Například odstranění esterových vazeb ve prospěch oxim-esterů v polyesterových vitrimerech. Poly(oxim-ester) vitrimery byly syntetizovány pomocí fotoiniciováných thioenových reakcí [15] nebo nejnověji byli zavedeny do epoxidového vitrimeru fluorované skupiny jako silné vnitřní aktivátory transesterifikační reakce bez katalyzátoru. [16]

Vývoj struktury sítě epoxidových vitrimerů během transesterifikace je možné studovat metodou statistické analýzy. V práci [17] byl analyzován roztok složený z báze diepoxidu a dikarboxylových kyselin. Numerické řešení bylo odvozeno pro reakci diepoxidu a trikarboxylové kyseliny. Transeserifikace působí jako disproportionální reakce a převádí dva lineární fragmenty na terminální a rozvětvené. Rozvětující se fragment, v tomto případě diester, účinkuje na strukturu sítě zvýšením koncentrace řetězců. [17]

Vytvrzením aminoglycidových monomerů s anhydridem kyseliny glutarové vzniká epoxy-anhydridový vitrimer. Ve struktuře aminoglycidových derivátů jsou přítomny terciální aminové skupiny, které se při tepelném vystavení přeskupují pomocí transesterifikace. [18]

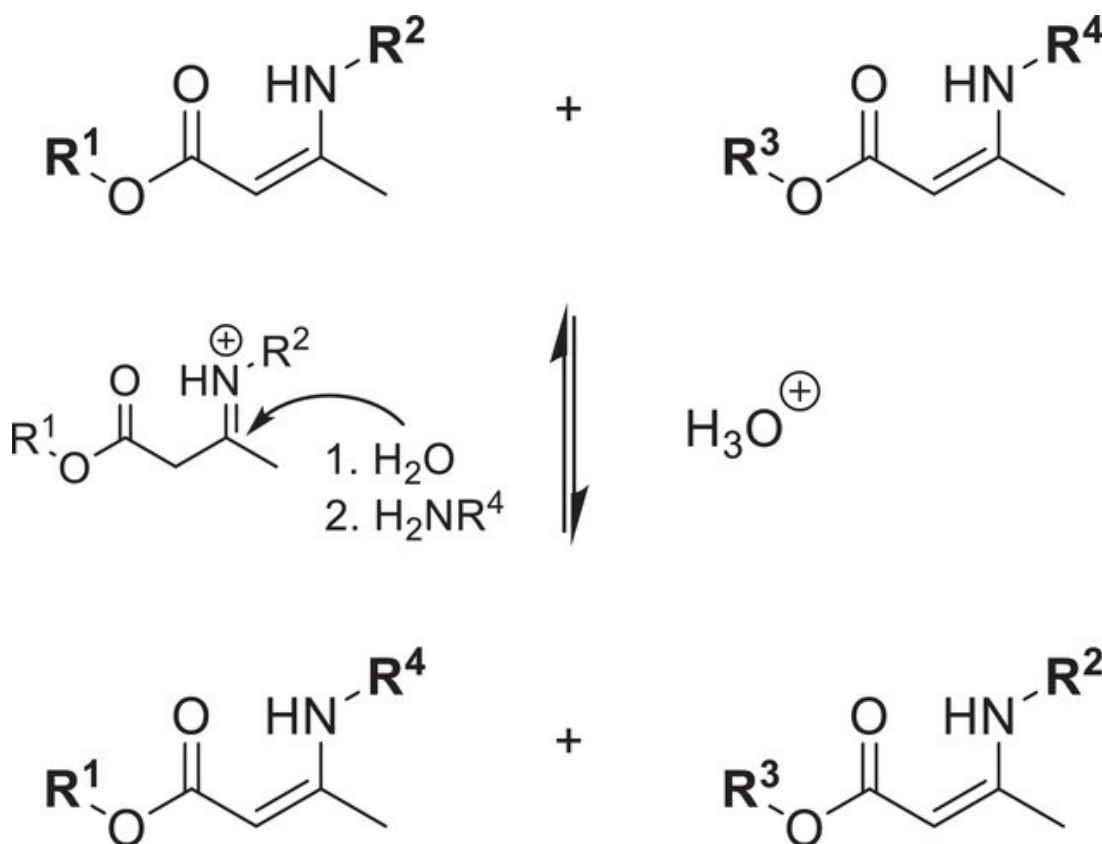
Přednost transesterifikační výměnné reakce je v dostupnosti komerčních chemikálií pro její syntézu. Problémem je splnit požadavky pro techniku zpracování takového vitrimeru, aby se mohl vyrábět a zpracovávat ve velkém. Kvůli relativně pomalé relaxaci nejsou dostatečně rychle znovu zpracovatelné. Přepracovávají se proto nejčastěji lisováním. [4]

3.2 Transaminace

Transaminace je alternativou pro transesterifikaci. Byla prozkoumána na transaminaci vinylogových uretanů a vinylogové močoviny. [4] Například acetoacetylací aromatických disulfidů vznikl vitrimer obsahující vinylogo-uretanové a vinylogo-močovinové vazby, které se vyměňovaly prostřednictvím transaminace. [19] Vinylogové uretany lze snadno připravit smícháním primárních aminů a acetoacetátů. Transaminace vyžaduje volné

aminové skupiny a je iniciována primárními aminy. Zavedením vinylové vazby vložené mezi elektron-donorový dusík a elektrony poskytuje silnou odolnost vůči hydrolyze. Nevýhodou je omezená dostupnost chemikálií a náležitá příprava materiálu. Částečná oxidace volných aminových skupin může lehce zhoršit relaxaci po přepracování vitrimery, ale i přesto je relaxace velmi dobrá. [4]

Haida a kol. [20] prozkoumal autokatalýzu zprostředkovanou kyselinou ve vinylo-uretanových vitrimerech (Obrázek 9). Autokatalýza umožňuje transaminační výměnnou reakci mezi enaminy, která je iniciována volnými aminy. Vitrimery byli připraveny blokovou polymerací hexan-1,6-diylbis(5-oxobutanoátu) a tris(2-aminoetyl) aminu. [20]

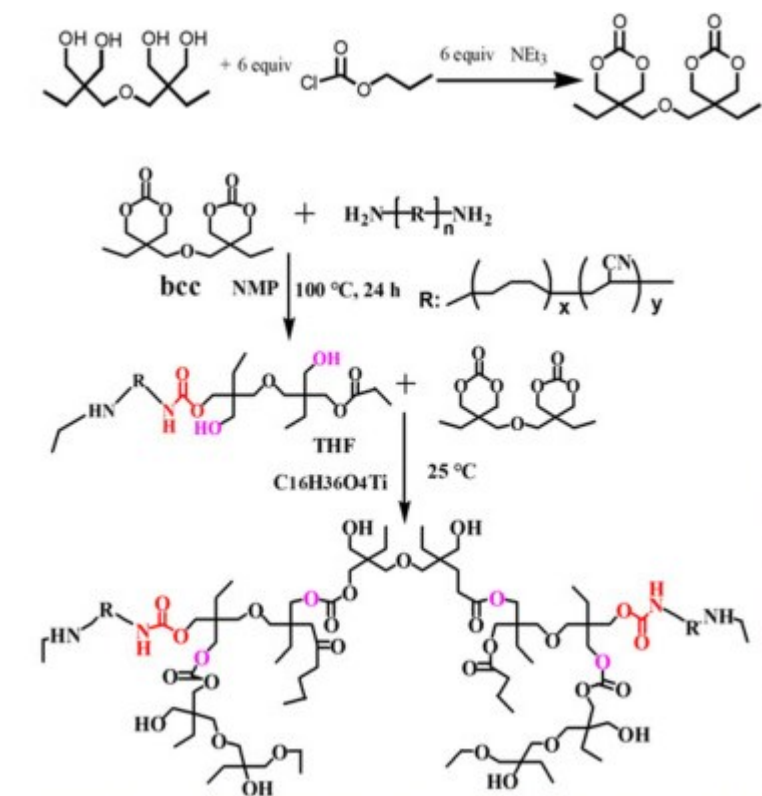


Obrázek 9 Schematické znázornění autokatalyzované transaminační výměnné reakce zprostředkované kyselinou pro vinylo-uretanové vitrimery. [20]

3.3 Transkarbonace

Transkarbonace probíhá mezi uhličitany a volnými hydroxylovými skupinami. Výměnná reakce je velmi podobná transesterifikaci. Příkladem mohou být hydroxyl-funkcionalizované polykarbonátové sítě, které se přeskupují pomocí transkarbonační výměnné reakce při zvýšených teplotách v přítomnosti katalytických alkoxidů. Rychlost

transkarbonace je možné upravit množstvím použitého katalyzátoru a koncentrací hydroxylových skupin v síti. Tyto sítě je možné hydrolyzovat a dekarbonizovat ve vodné kyselině a získá se 80 % hmotn. prekurzoru na bifunkční cyklický karbonátový monomer. Výhodou těchto sítí je lepší udržitelnost, recyklovatelnost, možnost využít monomery z biologických zdrojů, dobrá opakovaná zpracovatelnost. Nevýhodou je nízká teplota skelného přechodu blízka pokojové teplotě. [21] Wang a kol. [22] vyrobil elastomerový vitrimer na bázi neizokyanátového polyuretanu kopolymerací bis (šestičlenného cyklického karbonátu) a kapalného nitril kaučuku zakončeného aminoskupinou (Obrázek 10). Síť se přeskupovala pomocí transkarbonace mezi hydroxylovými a uhličitánovými skupinami při zvýšené teplotě. [22]

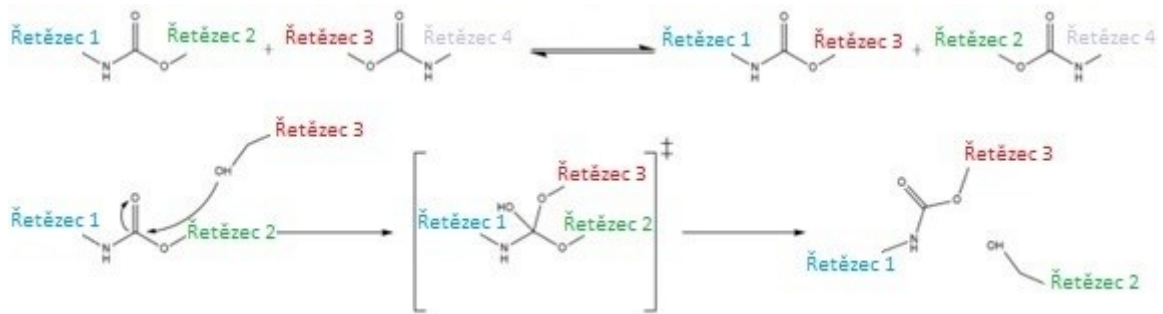


Obrázek 10 Syntéza a chemická struktura elastomerového vitrimeru na bázi neizokyanátového polyuretanu [22]

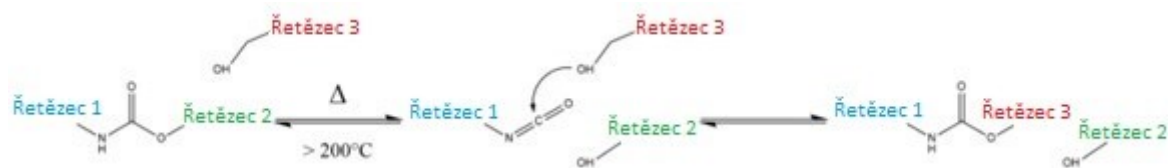
3.4 Transkarbomoylace

Transkarbomoylace karbamátových skupin může probíhat asociativní (Obrázek 11) i disociativní výměnou (Obrázek 12). Asociativní výměnná reakce může nastat buď prostřednictvím katalyzované interakce mezi dvěma odlišnými karbamátovými jednotkami

nebo nukleofilní adicí -OH skupin. Velmi často vede transkarbomoylace k disociační výměnné reakci, což je nežádoucí. Ve srovnání s transesterifikací má mnohem vyšší aktivační energii. [5]



Obrázek 11 Asociativní výměnný mechanismus transkarbomoylace [5]



Obrázek 12 Disociační výměnný mechanismus transkarbomoylace [5]

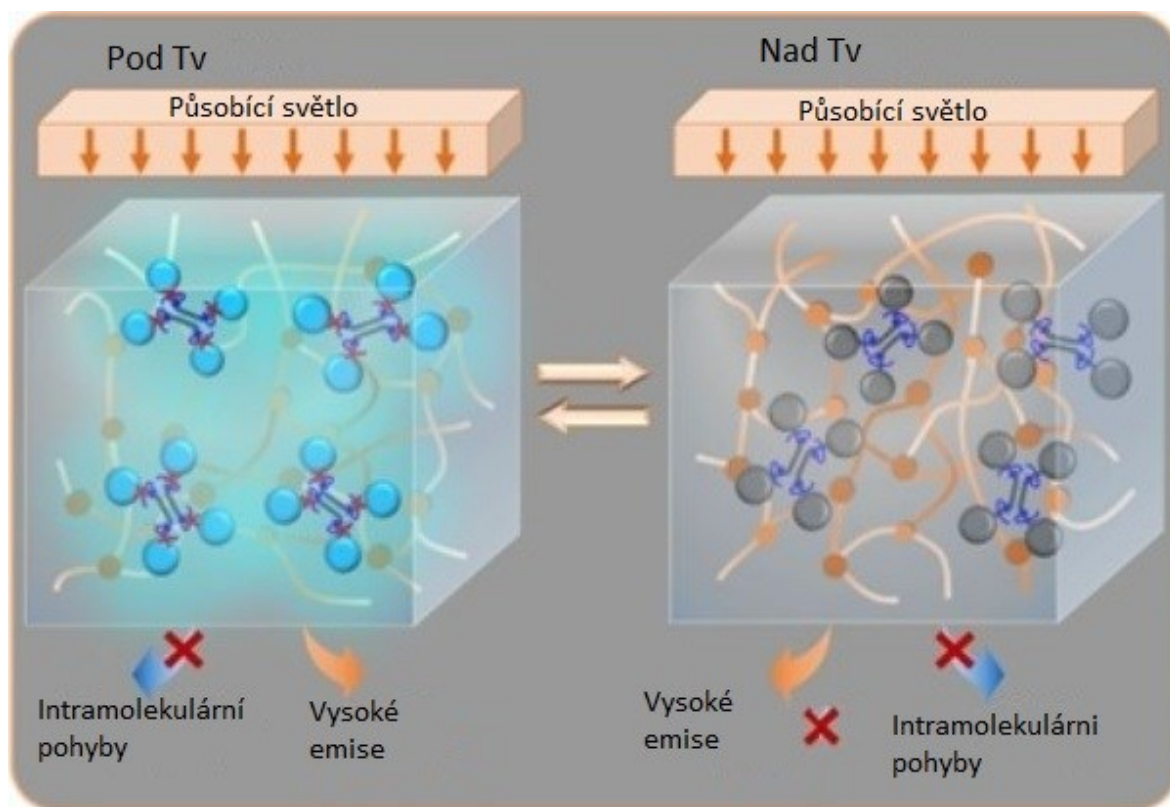
4 VLASTNOSTI

Vlastnosti vitrimerů vycházejí z chemické struktury polymerní matrice, a také z chemické reaktivity dynamických vazeb. Chemická reaktivita je tak důležitou součástí návrhu vitrimerů. U zkoumaných vitrimerových systémů byli pozorovány hlavně doba relaxace nebo aktivační energie pro viskózní tok, ale výsledky měření by měly být porovnány i s dalšími reologickými vlastnostmi, jako topologie sítě, hustota sítě, teplota skelného přechodu a dalšími parametry. [23]

4.1 Tepelné chování

Tepelné chování vitrimerů je nápadně odlišné od reaktoplastů a termoplastů. Potřebují dostatek energie k přerušení interakcí zabraňujících pohybu polymerních řetězců a umožnění přeskupení dynamických vazeb. Výměnná reakce asociativních CAN je spuštěna při vystavení dostatečně vysoké teplotě. To umožňuje rekonfiguraci sítě prostřednictvím přeskupení kovalentních vazeb, přičemž si zachová konstantní počet vazeb po celou dobu výměnné reakce a ve všech fázích plastické deformace. Po ochladnutí se rychlost reakce sníží a struktura sítě při určité teplotě tzv. zamrzne. Leibler a kol. tuto teplotu definoval jako přechodovou topologickou teplotu zamrznutí T_v . Lze ji definovat jako teplotu, při které je viskozita taveniny rovna 10^{12} Pa.s. Pod T_v se materiál chová jako standartní reaktoplast a rychlost výměny vazeb je zanedbatelná. Kromě své specifické přechodové teploty mají vitrimery teplotu skelného přechodu T_g a v případě semikrystalických vitrimerů si zachovávají teplotu tání T_m . Uspořádání T_g a T_v (a T_m) má důležité důsledky pro termomechanické chování. [24, 2]

Protože výměna sítě probíhá v celém objemu, je obtížné získat hodnotu T_v pomocí sledování reakční kinetiky. Pro měření T_v pomocí vnější síly se používá dilatometrický test, relaxační test nebo test dynamického mechanického namáhání. Nevýhodou vnější síly je, že může vyvolat posun T_v . Navíc experimentální parametry silně ovlivňují výsledky vyhodnocené extrapolací. Proto Yang a kol. [25] navrhl určení T_v pomocí luminogenů (Obrázek 13), které zavedl do vitrimeru pomocí emisní indukované agregace (AIE). Fluorescence AIE-luminogenů se mění pod a nad T_v a poskytuje přesnou metodu měření T_v bez vnější síly. Metoda navíc ukazuje nezávislost T_v na zatížení katalyzátorem. Metoda AIE je velmi citlivá a lze z ní zjistit i malé odchylky v chemické struktuře vitrimeru. Luminogeny lze do vitrimeru zavést před nebo po vytvrzení. Po vytvrzení se zavádí do nabotnalého vitrimeru. [25]



Obrázek 13 Vitrimer s luminogeny je vysoce emisní pod Tv a slabě emisní nad Tv. Pod Tv je molekula AIE omezena na intramolekulární pohyb. Zatímco nad Tv, aktivované intramolekulární rotace AIE rozkládají energii excitovaného stavu a pak oslabují jeho fluorescenční emisi [25]

Pitchard a kol. [26] zkoumal změnu Tv pod zatížením na izotropních vitrimerech a elastomerových vitrimerech z tekutých krystalů (xLCE). Z analýzy termoplastického triblokového polymeru SIS definoval Tv jako bod, kdy se entropická kontrakce kaučukové elasticity v důsledku zahřívání při zatížení změnila v nevratné plastické prodloužení. Bylo zjištěno, že Tv v izotropní fázi xLCE a v izotropních vitrimerech není závislá na napětí. Vliv přičetl katalyzátoru, který určil Tv a také tomu, že nebyl mechanicky spojen s elastickou sítí. Plastické prodloužení se zvyšovalo napětím a i teplotou. [26]

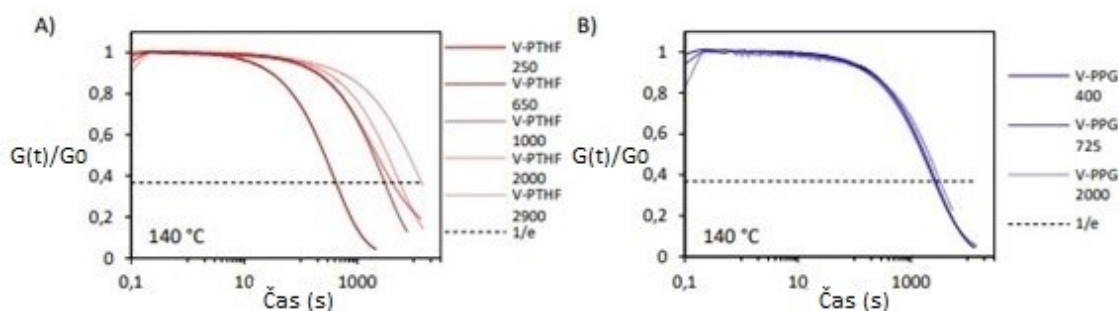
Ve vinylogních uretanových vitrimerech na bázi polyetherů byl Livem a kol. [27] prozkoumán a porovnán vztah reakce síťování a struktury vitrimera a z nich vyplývající vlastnosti. Porovnal účinky obsahu a typu síťovadla na kinetiku síťování a na mechanické a dynamické vlastnosti. Kinetiku síťování sledoval pomocí FTIR. Lineárně koreloval rychlostní koeficient s hustotou sesíťování v různých polymerních maticích. Také vytvořil korelaci mezi T_g a hustotou síťování a Tv a hustotou síťování na základě klasických teoretických modelů. Zjistil, že T_g je závislá čistě na hustotě síťování a u Tv platí, že čím je

vyšší hustota síťování nebo vyšší obsah volného aminu, tím se hodnota T_v snižuje. Dále zjistil, že použití polymerní matrice s nižší molární hmotností umožňuje syntézu sítě s vyšší hustotou síťování. V přítomnosti více primárních aminových skupin se zvyšuje rychlost dynamické výměny a zároveň se snižuje doba relaxace. Tyto poznatky mohou pomoci při návrhu udržitelných a znovu zpracovatelných vitrimerů. [27]

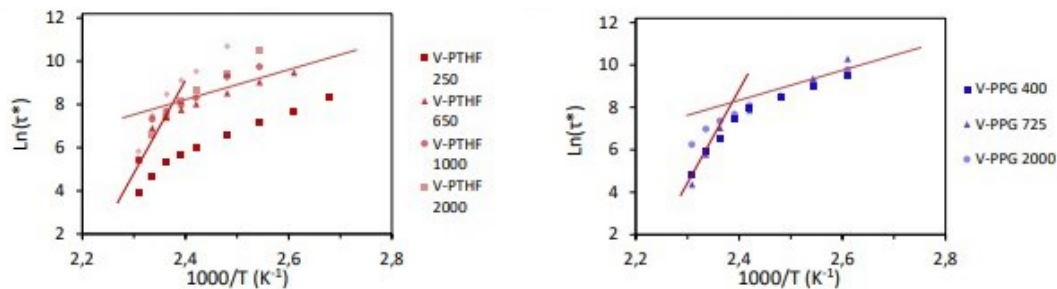
4.2 Reologie

Reologické vlastnosti vitrimerů závisí na struktuře a hustotě sítě, množství katalyzátoru, kinetice výměny vazeb, vlastní dynamice segmentů a na defektech. [28]

Spiesschaert a kol. [29] zkoumal vliv polymerní matrice na viskoelastické chování za použití vinylogních uretanových vitrimerů. Síť se přeskupovala pomocí transaminace. Zkoumal i vliv hustoty sítě pomocí dvou oligomerních diolů o různé molekulové hmotnosti. Bylo zjištěno, že hustota sítě velmi výrazně ovlivňuje aktivační energii a časy relaxace. Účinky polymerní matrice zkoumal pozorováním viskoelastických a reologických vlastností 14 různých vitrimerů odvozených od diolů s různou délkou řetězce a hydrofóbností (Obrázek 14 a 15). Délka řetězce rovněž ovlivňuje dynamické vlastnosti vitrimerů. Viskoelastické chování dále ovlivňuje polarita, solvatace a stupeň flexibility. [29]



Obrázek 14 A) a B) Experimenty s relaxací napětí při 140 °C polytetrahydrofuranových (V-PTHF) a polypropylenglykolových (V-PPG) vitrimerů (černá tečkovaná čára představuje $G(t)/G_0 = 1/e$, která definuje charakteristiku doby relaxace τ) [29]

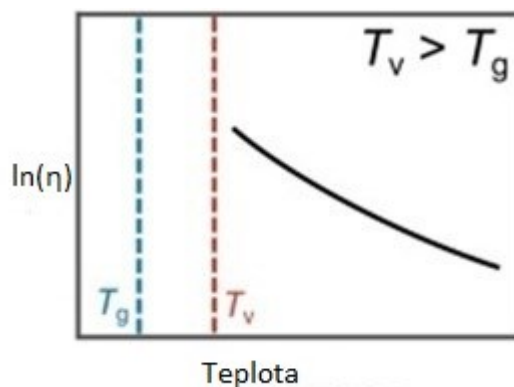


Obrázek 15 Arrheniovy grafy V-PTHF (vlevo) a V-PPG (vpravo) vitrimerů

4.2.1 Viskoelastické vlastnosti

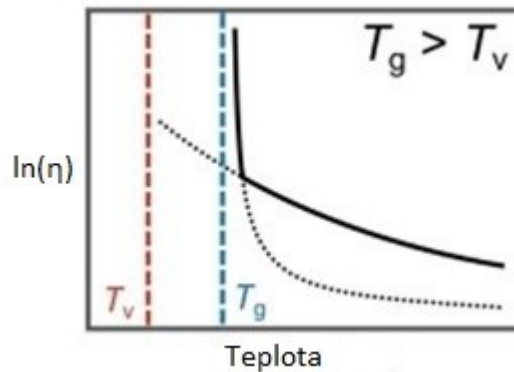
Viskoelastické chování vitrimerů lze popsat pomocí jejich přechodových teplot, a to podle relativní hodnoty T_g a T_v a v případě semikrystalického vitrimeru pomocí T_g , T_m a T_v . [2]

Pokud je T_v vyšší než T_g , pak se zvyšující se teplotou přechází ze sklovitého do kaučukového stavu, přičemž se segmenty mohou pohybovat. Celková rychlost reverzibilní reakce je pomalá a polymer je stabilní do doby, než překročí T_v , kdy dochází k výraznému zrychlení reakce a polymer změni své chování na viskoelastickou kapalinu, která podléhá Arrheniovu zákonu (Obrázek 16). [10]

Obrázek 16 Graf závislosti viskozity na teplotě pro vitrimer, který má T_g menší než T_v [2]

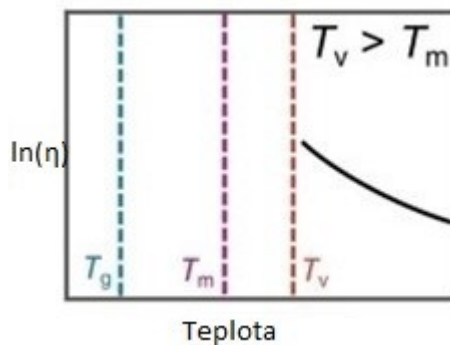
V případě, že je T_v menší než T_g , musí být dynamická reverzibilní reakce omezena, protože pod T_g se segmenty nepohybují. V tomto případě je T_v pouze hypotetickým parametrem, který se určí extrapolací relaxace. Nad T_g dochází k zrychlení reverzibilní reakce poměrně rychle, ale pohyb segmentů se pouze spustí. Nejprve se kinetika přeskupení struktury řídí

difúzí podle Williams-Landel-Ferry a až s dalším zvyšováním teploty přechází na viskózní chování podle Arrheniova zákona (Obrázek 17). [10]



Obrázek 17 Graf závislosti viskozity na teplotě pro vitrimer, který má T_g větší než T_v [2]

Semikrystalický vitrimer si kromě částečné krystalické fáze zachovává i přechodovou teplotu T_m . Nejobvyklejší případ je T_m nižší než T_v , kdy se materiál chová jako elastomer mezi T_m a T_v a při překročení T_v jako viskoelastická kapalina s chováním podle Arrheniova zákona (Obrázek 18). [2]



Obrázek 18 Graf závislosti viskozity na teplotě semikrystalického vitrimeru, ve kterém je T_v větší než teplota tání, T_m [2]

4.2.2 Relaxace

K popisu relaxace vitrimeru a plastického toku byli použity například konstituční rovnice nebo Maxwellův model. V mikroměřítku byla pro popis relaxace použita simulace molekulární dynamiky. Tato simulace předpokládala dva způsoby relaxace vitrimerů, a to tlumeným elastickým pohybem nebo přeskupením vazeb v síti.

Bylo zjištěno, že popis pomocí Maxwellova modelu, nestačí pro některé vitrimerové systémy. Typicky jsou to systémy, které jsou slabě zesíťované, mají nízkou T_g blízkou pokojové teplotě nebo se jejich příčné vazby vyměňují příliš rychle. Příčinou je jejich mnohem složitější reologie.

Pokud vitrimerový systém není homogenní, ale obsahuje heterogenní části, předpokládá se dynamika výměny vazeb ještě složitější. Například mikro a makrofázové separované polymerní systémy vykazují entalpické bariéry, které zpomalují relaxaci. [30]

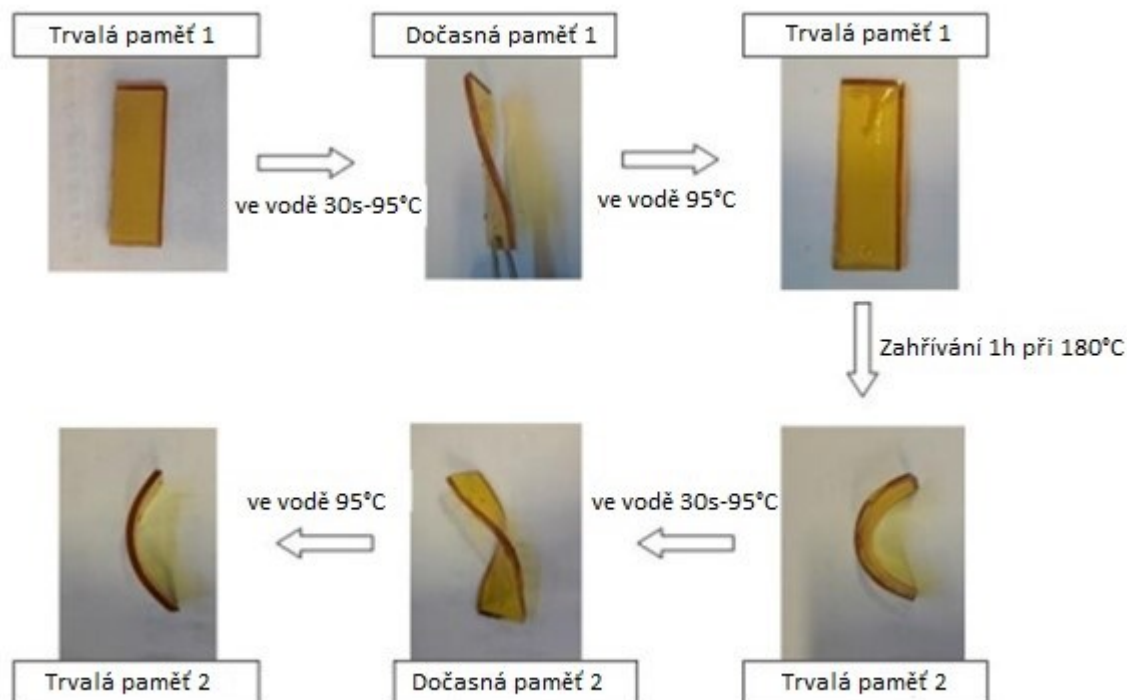
Hajj a kol. [31] zkoumal materiály s podobnou chemickou strukturou, ale různou hustotou sítě. Dokázal, že hustota síťování má významný vliv na relaxační vlastnosti vitrimerů. Relaxační časy a aktivační energie se sníží spolu s nižší hustotou sítě. [31]

4.3 Tvarová paměť

Tvarová paměť je vlastnost materiálu vrátit se do původního tvaru po vystavení například tepelnému stimulu. Využívají se k tomu přechodové teploty. Pro tuto aplikaci jsou vhodnější vitrimery, které mají T_g menší než T_v . Tvar se zakóduje při teplotě nad T_v , a poté se ochladí pod T_v . Dále se vitrimer deformuje do nového tvaru mezi T_g a T_v . Kinetika výměnné reakce je pomalá a neuvolňuje napětí. Při ochlazení pod T_g je nový tvar naprogramován a napětí je vnitřně uloženo. Pro vrácení do původního tvaru se předmět zahřeje na teplotu mezi T_g a T_v . Nový tvar lze naprogramovat při zpracování nad T_v . [12]

Guamardella a kol. [32] představil vitrimerové polythiouretanové sítě syntetizované z izokyanátových a thiolových monomerů v přítomnosti dibutylcindilarátu jako katalyzátoru. T_v byla stanovena mezi 95-132 °C v závislosti na množství katalyzátoru. Vitrimery vykazovaly dobrou tvarovou paměť, svařitelnost a vysokou optickou transparentnost. Pomocí modelových sloučenin byl určen výměnný mechanismus jako trans-thiokarbamoylace. [32]

Tvarová paměť epoxidového vitrimeru na bázi slunečnicového oleje je zobrazena na Obrázku 19. [33]

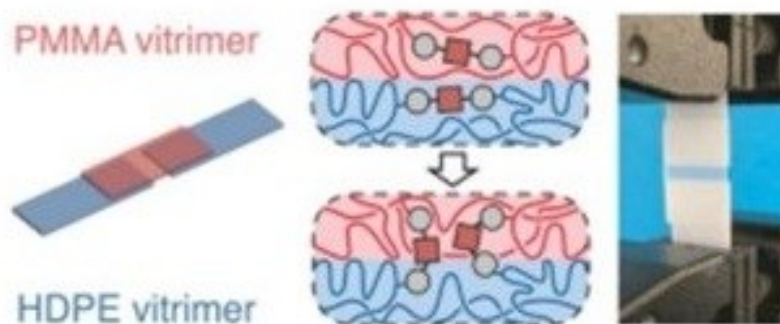


Obrázek 19 Tvarová paměť epoxidového vitrimeru [33]

4.4 Svařitelnost

Další vlastností vitrimerů je jejich svařitelnost, kdy lze spojit i materiály různé povahy. Například bylo prokázáno spojení dvou nekompatibilních materiálů, a to vysokohustotního polyetylenu (HDPE) a polymethylmetakrylátu (PMMA), které byly síťovány na vitrimery pomocí dioxaboronové dynamické příčné vazby. Při testování tlakem došlo k mechanickému porušení PMMA vitrimeru, zatímco spoj vydržel (Obrázek 20).

Svařování urychluje zvýšení teploty. Funkční skupiny na rozhraní materiálu se vyměňují, ale nespotebovávají se. Pevnost sváru závisí na koncentraci výměnných vazeb. [34]



Obrázek 20 Adheze mezi PMMA a HDPE vitrimery (vlevo schéma a vpravo fotografie)

[34]

4.5 Teoretické modely vlastností vitrimerů

Kromě experimentů byly navrženy i teoretické modely k pochopení vlastností vitrimerů. Na úrovni atomů se osvědčilo modelování pomocí reaktivních silových polí, které popisuje pouze jednu vazebnou výměnu. Pro pochopení dynamické výměny je lepší pohled z makroskopického hlediska, proto byly vyvinuty různé numerické simulační modely. Např. simulace dynamiky výměny vazeb podle Monte Carlo nebo studium hvězdicových polymerů a vlivu defektů na reologické a mechanické chování vitrimerů. [35]

Singh a kol. [36] navrhl teoretický model teplotně závislé reakční pravděpodobnosti, který byl integrován s modelováním molekulární dynamiky vitrimeru. Založen byl na empiricky pozorované reakční kinetice dynamické výměny vazeb blízko nebo nad T_v . V simulaci byl model schopný ukázat samoopravovací schopnost i úplné obnovení modulu pružnosti po ochlazení. [36]

5 RECYKLACE

Kvůli stále se zvyšující spotřebě plastů se hledají nové cesty využití plastového odpadu. Zatím existují tři hlavní způsoby nakládání s plastovým odpadem, a to skládkování, spalování a recyklace. Recyklace je proces nakládání s odpadem jako surovinou, kterou lze znovu využít pro nový výrobek. Recyklaci plastů můžeme rozdělit na mechanickou a chemickou. [37]

Mechanická recyklace spočívá ve fyzikálních principech zpracování odpadu jako řezání, drcení a mytí. Z očištěného, vysušeného a nadrceného materiálu se pak pomocí vytlačovacího stroje vytvoří regranulát v podobě peletek nebo vloček. V případě jednodruhového nekontaminovaného materiálu, který vzniká přímo jako odpad ve výrobě, je jeho recyklace nejjednodušší a zároveň nejpoužívanější. Týká se pouze termoplastů. V případě vytríděných plastů z domácností je proces recyklace složitější kvůli obsahu kontaminantů jako stopové množství organického materiálu, kyselých nečistoty apod. Je třeba počítat i se zkracováním polymerních řetězců při tepelném znovuzpracování, a tím zhoršením mechanických vlastností polymeru. V případě reaktoplastů, které nelze znovu přepracovat tvářením kvůli jejich pevně sesíťované struktuře, spočívá jejich mechanická recyklace v nadrcení na malé části, které se dále využívají jako plnivo do jiných materiálů, např. asfaltových cest. [37]

Princip chemické recyklace je v rozložení odpadního materiálu depolymerací na monomery nebo částečnou depolymerací na oligomery a jiné chemické látky. Dochází při ní ke změně struktury polymeru. Monomery se pak mohou použít pro výrobu nového polymeru. Používají se tyto metody chemické recyklace: hydrogenace, zplyňování, pyrolýza, chemická depolymerizace, termální krakování, katalytické krakování, fotodegradace, ultrazvuková degradace a degradace v mikrovlnném reaktoru. Nejrozsáhlejší výzkum je pro metody zplyňování a pyrolýzu, ale zkoumají se i jiné postupy. Hlavní nevýhodou tohoto způsobu recyklace je její vysoká cena. [37]

5.1 Recyklace termoplastů na vitrimer

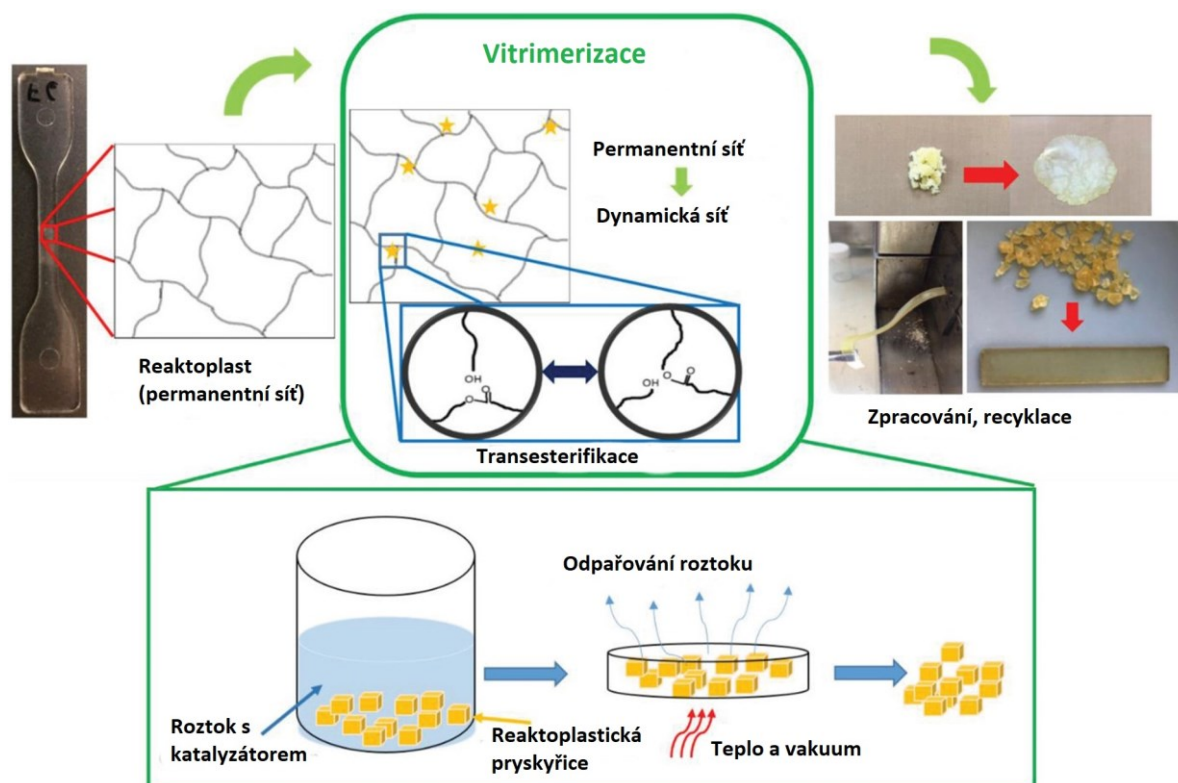
Termoplasty bývají nejčastěji recyklovány pomocí mechanické recyklace. Nový přístup jejich recyklace spočívá v jejich převedení na vitrimery. Kav a kol. [38] provedl chemickou transformaci na vitrimer polyetylen (PE) a polypropylen (PP) získaných z odpadů. Vitrimery PP a PE vykazovaly elastické chování nad bodem tání a při T_v byly schopné dynamické výměny vazeb, což umožňovalo jejich recyklaci. Nebylo potřeba znát jejich

přesné složení a nevadily ani kontaminanty, které obsahoval použitý obalový materiál. Dynamická síť vykazovala tepelně spouštěné chování tvarové paměti s 90% zotavením po několika cyklech přepracování. [38]

5.2 Recyklace reaktoplastů na vitrimer

Reaktoplasty nebo reaktoplastické kompozity lze recyklovat tepelně, chemicky nebo mechanicky. Tepelná metoda je určena hlavně pro energetické využití. Chemická recyklace spočívá v degradaci nebo depolymerizaci. Při mechanické se odpadní reaktoplasty rozemelou na malé části, které se používají jako plnivo do jiných materiálů.

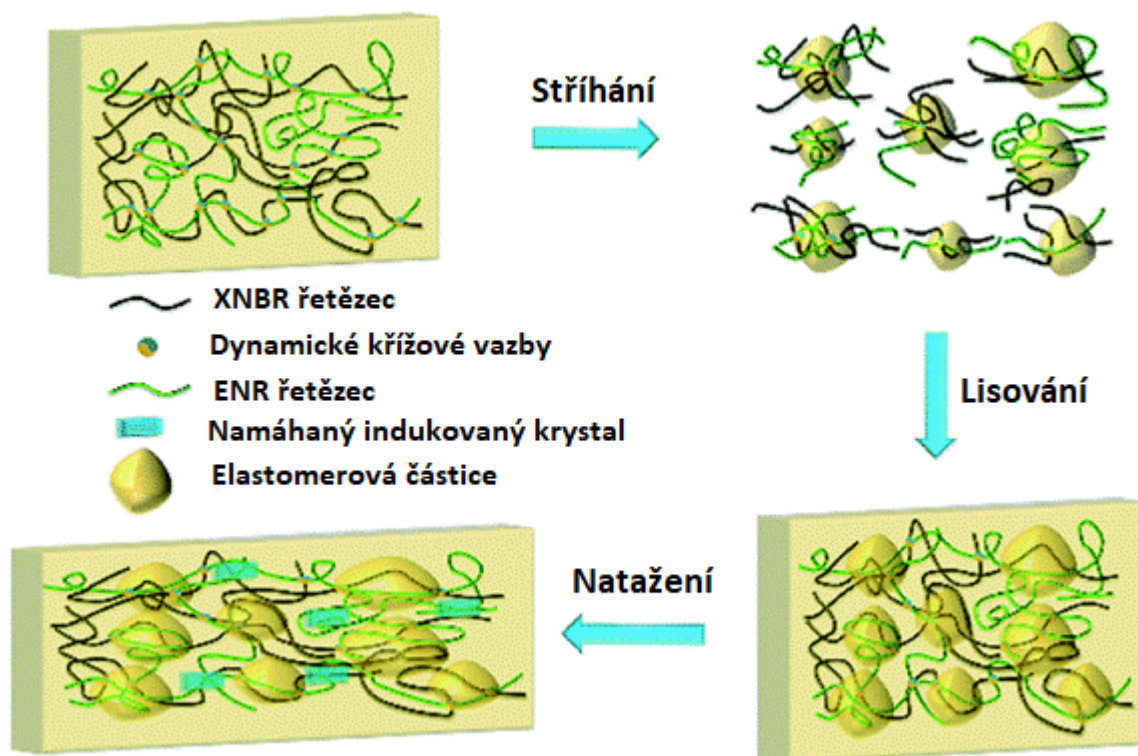
Liang a kol. [39] představil ve své práci nový způsob recyklace reaktoplastů. Pomocí procesu vitrimerizace převedl běžný reaktoplast na vitrimer (Obrázek 21). Princip spočíval v nabotnutí reaktoplastu ve vhodném rozpouštědle. Takto nabotnaný materiál umožní katalyzátoru difundovat do sítě. Po dostatečné infuzi katalyzátoru je rozpouštědlo odstraněno. Rozpouštědlo lze recyklovat také a znovu ho použít třeba na další vitrimerizaci. Katalyzátor vytvoří v reaktoplastu dynamické výměnné reakce a ten je pak možné recyklovat a přetvářet. Tento princip představil na polyuretanové a epoxidové pryskyřici.[39]



Obrázek 21 Schéma vitrimerizace [39]

5.3 Recyklace vitrimerů

Obecně se nejčastěji provádí mechanická recyklace vitrimerů, protože je výzkum zaměřen na posuzování vlivu přepracování na vlastnosti materiálu. Vzorek vitrimeru se rozemele na malé části a pak se zpracovává nejčastěji lisováním. Obvykle se po mechanické recyklaci vlastnosti lehce zhorší. V případě elastomerového vitrimeru připraveného z epoxidovaného přírodního kaučuku a karboxylovaného nitrilového kaučuku byl Wangem a kol. [40] pozorován jev zlepšujících se mechanických vlastností po třech cyklech mechanické recyklace. Tato vlastnost dosud ve vitrimerech pozorována nebyla a v tomto případě je zřejmě způsobena indukovanou krystalizací epoxidovaného přírodního kaučuku (Obrázek 22). [40]

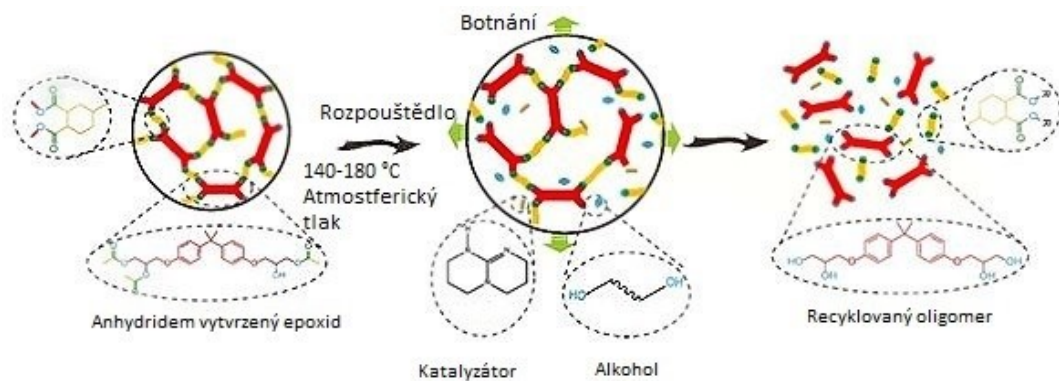


Obrázek 22 Schéma indukované krystalizace v elastomerovém vitrimeru [40]

Vitrimery lze ale recyklovat i chemicky, čehož se využívá hlavně u kompozitů, kdy lze oddělit od sebe polymerní matici a výztuž. U epoxidových dvouvrstvých kompozitních vitrimerů na bázi vanilinu bylo dokázáno pomocí Ramanovy analýzy, že morfologie a chemická struktura výztuhy v podobě uhlíkových vláken se po recyklaci nezměnila. Kompozit navíc vykazoval vyšší pevnost v tahu při přetržení a Youngův modul než kompozity s Bisfenolem A. U recyklované matrice se mechanické a tepelné vlastnosti lehce

zhoršily. Výsledky studie jsou nadějně pro získání vysoce výkonných a ekologických kompozitů. [41]

Chemická recyklace spočívá v depolymeraci například botnáním v roztoku na bázi alkoholu (Obrázek 23). [42]



Obrázek 23 Navrhovaná cesta pro chemickou recyklaci anhydridem vytvrzeného epoxidu botnáním v roztoku na bázi alkoholu [42]

Ukázka oddělení matrice od výztuže v recyklačním roztoku po dobu 2 hodin při 170 °C je na Obrázku 24. [42]



Obrázek 24 Aplikace chemické recyklace na kompozity: regenerace tkaniny z uhlíkových vláken z vrtule po namočení v recyklačním roztoku po dobu 2 hodin při 170 °C (nahore) a regenerace kovové katody z LED zapouzdřené epoxidem (dole) [42]

6 POUŽITÍ

6.1 Kompozitní materiály

Kompozit je materiál složený minimálně ze dvou chemicky či fyzikálně odlišných složek s rozdílnými vlastnostmi, které dohromady tvoří materiál s vylepšenými vlastnostmi oproti původním použitým materiálům. Reaktoplasty jsou široce používány právě v oblasti kompozitů. Dynamická povaha výměnných vazeb dává vitrimerovým kompozitům laditelné mechanické vlastnosti srovnatelné s reaktoplastickými kompozity. Navíc je lze recyklovat, svářet a znovu zpracovávat i po vytvrzení. To vše z nich dělá materiály vhodné pro náročné aplikace v různých odvětvích průmyslu. Jako výztuha se nejčastěji používají uhlíková, skleněná nebo celulózová vlákna. [12]

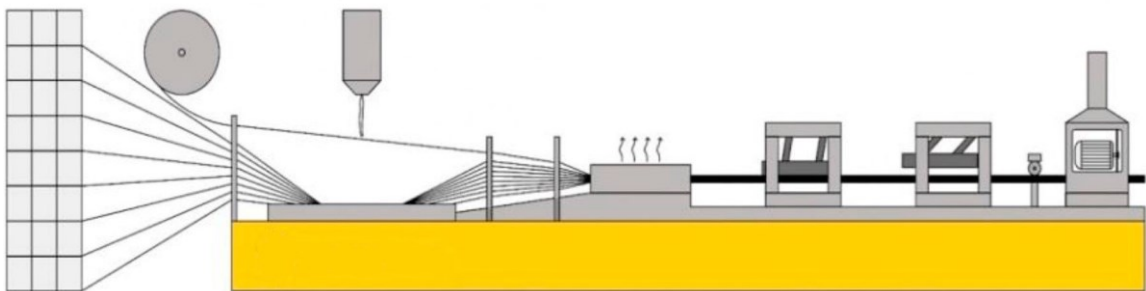
Kvůli vyladění vlastností je vhodné použít nanoplňiva. U vitrimerů byla prozkoumána nanoplňiva v podobě uhlíkových nanotrubiček nebo zlatých nanokuliček. Vitrimery s uhlíkovými nanotrubičkami jsou slibné antistatické materiály díky elektrické vodivosti. [12] Vložením mnohostěnného oligomerního silsesquioxanu jako plniva do epoxidové pryskyřice vzniká nanokompozitní vitrimer s vylepšenými vlastnostmi oproti čisté epoxidové pryskyřici i proti běžným epoxidovým vitrimerovým kompozitům. Nanokompozitní vitrimery vykazují vysokou tvárnost, pevnost v tahu a malou degradaci při recyklaci. [43]

U epoxidového kompozitu bylo prozkoumáno použití plniva aktivního uhlí z bagasy z cukrové třtiny. Disulfidové výměny podporovaly samoopravovací schopnost pozorovanou při teplotě 80 °C po dobu 5 minut (samoopravovací schopnost byla pozorována již při teplotě 70 °C po přidání aktivního uhlí). Účinnost samoopravení podle ohybových zkoušek byla 85 %. Výsledky mohou sloužit pro návrh samoopravitelných biokompozitů. [44]

Jako další plniva byl prozkoumán oxid křemičitý, oxid titaničitý nebo bentonit. [12]

Nadějná aplikace vitrimerů je v oblasti prepregů. Prepregy se skládají z výztuže v podobě vlákna, které je impregnováno polymerní matricí a částečně vytvrzeno do tzv. B-fáze. Poté se několik vrstev prepregů vloží do formy a kombinací tepla a tlaku se převede na požadovaný tvar. Nevýhodou při použití reaktoplastu je omezená trvanlivost a lepivost a s tím spojené komplikované uskladnění a přeprava. Alternativně se proto přistupovalo k nahrazení reaktoplastu termoplastem, ten sice není lepivý, ale má horší odolnost vůči tečení. Použití vitrimeru může vyřešit všechny výše uvedené problémy. [45]

Aranberri a kol. [46] vyrobil epoxidový vitrimer vhodný pro pultruzní proces. Výsledný materiál byl tepelně tvarovatelný a recyklovatelný. Použil epoxidovou pryskyřici DGBA se střední viskozitou a bis(a-aminofenyldisulfid) jako dynamické síťovadlo. Vitrimer byl založen na reverzibilní výměně aromatických disulfidů, která byla spouštěna radikálově zprostředkovaným mechanismem. Pultruze je proces převádějící vláknové výztuže a pryskyřičné matrice na hotové kompozitní díly s konstantním průřezem. Tyto kompozity mohou mít širokou škálu tvarů. Pultruze umožňuje vysoce automatizovaný a nenáročný výrobní proces. V první fázi je vláknitá výztuž v lázni impregnována kapalným polymerním roztokem. V druhé fázi jsou smáčená vlákna tažena tvarovacími vedeními do vyhřívané formy požadovaného tvaru, ve které dojde k vytvrzení. V poslední fázi se výsledný kompozit dořezává na požadovanou délku profilu. Schéma výrobního procesu pultruze je znázorněno na Obrázku 25. [46]



Obrázek 25 Schéma pultruze [46]

6.2 Kapalně krystalické elastomery

Kapalně krystalické elastomery jsou aktivní polymery se schopností přeměňovat vnější podněty na mechanickou aktivaci. Tyto materiály není snadné využívat v praxi kvůli obtížnému dosažení jednotného makroskopického uspořádání kapalných krystalů. Používají se jako velmi tenké fólie anebo pomocí dvoustupňového Finkelmana postupu se z nich vytvářejí tažná vlákna. Pokud se do nich zavedou výměnné vazby, vzniknou elastomerní vitrimery z tekutých krystalů s mnohonásobnou tvarovou pamětí. [47] Příklad mnohonásobné paměti je znázorněn na Obrázku 26 na objektu se šesti konci, kde byl každý konec přeprogramován a přetvořen do více než 20 struktur tak, aby se každý ohýbal různými směry. [48]

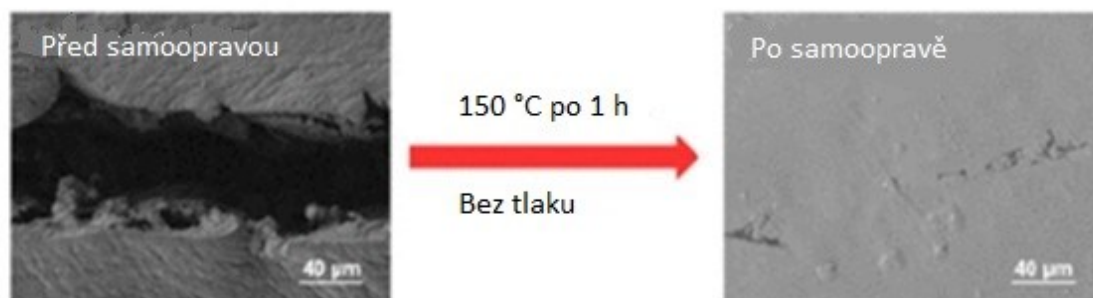


Obrázek 26 Mnohonásobná paměť na objektu s šesti konci [48]

Své uplatnění mohou nalézt v biomedicíně, inženýrství, robotice, inteligentních textiliích a v dalších odvětvích. [26]

6.3 Nátěry

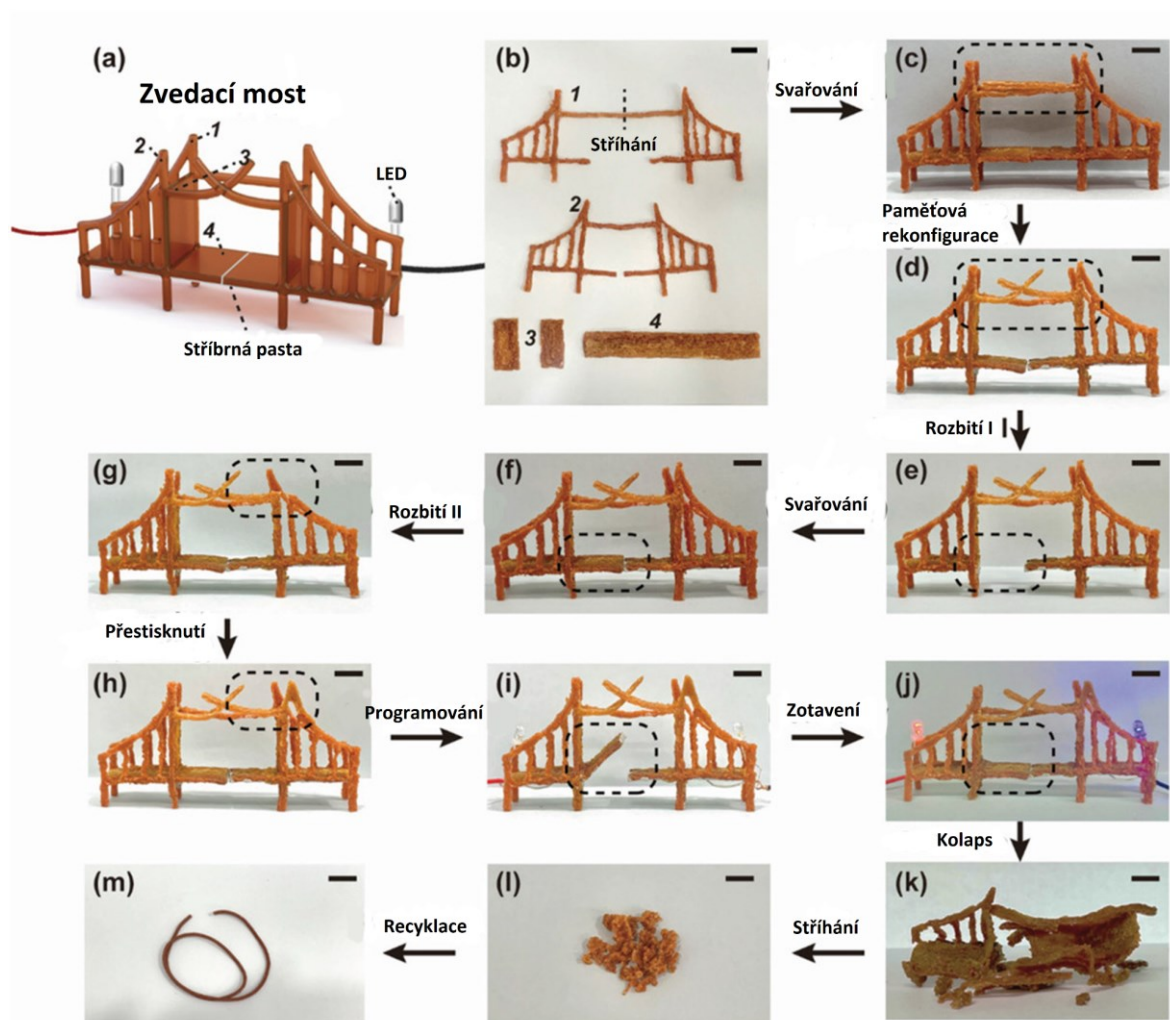
Han a kol. [49] syntetizoval epoxidový vitrimer vytvrzením hyperrozvětvených epoxidových prepolymerů s anhydridem kyseliny jantarové bez katalyzátoru. Vitrimer vykazuje vlastnosti vhodné pro aplikaci jako samoopravitelný nátěr odolný proti korozi způsobené solí nebo elektrochemickým roztokem. Vitrimer se opravil při 150 °C během 1 hodiny, jak je znázorněno na Obrázku 27. [49]



Obrázek 27 Opravovací schopnost epoxidového vitrimeru při 150 °C během 1 hodiny [49]

6.4 4D tisk

V práci Joe a kol. [50] byl syntetizován materiál vhodný pro relativně novou technologii 4D tisk, který se vyvíjí pro nanozařízení a robotiku. 4D tisk spočívá v dynamických strukturálních změnách v závislosti na čase např. objekty jsou stimulovány vnějším podnětem a jsou schopny přejít z 2D do 3D nebo se přímo transformuje konfigurace 3D objektu. Umožňuje navrhovat a řídit pohyby tištěného objektu. Příklad objektu 4D tisku a jeho multifunkčních vlastností je na Obrázku 28. Vitrimer byl vyroben z komerčně dostupného poly (ϵ -kaprolaktonu) do kterého bylo zavedeno síťovací činidlo a katalyzátory. [50]



Obrázek 28 Ukázka multifunkčních vlastností vytištěného objektu [50]

6.5 Lepidla

U vitrimerů na bázi ligninu byla objevena silná adheze srovnatelná s komerčními lepidly jako epoxidy na bázi bisfenolu A nebo epoxy-amino lepidly. Vitrimery byly znovu zpracovatelné díky výměnným acetalovým vazbám bez katalyzátoru a znovu slepeny lisováním za tepla. Přepřacovaný vitrimer byl znovu otestován a vykazoval zachování adheze z 93 %, což byla vyšší hodnota než u jiných vitrimerů na bázi ligninu. Hodí se pro náročné aplikace jako recyklovatelné lepidlo pro hliník a dřevo. [51]

Xu a kol. [52] představil vitrimery na bázi rostlinného tungového oleje. Vitrimer byl syntetizován metylesterifikací, Diels-Alderovou reakcí a epoxidační reakcí, čímž byl získán epoxidovaný tungový olej, který byl vytvrzen kyselinou citronovou. Vitrimer obsahoval hojně dynamické esterové a vodíkové vazby. Byli pozorovány samoléčivé vlastnosti, recyklovatelnost a dobrá tvarová paměť. Autoři vidí použití tohoto materiálu jako samoopravitelné a recyklovatelné lepidlo. [52]

6.6 Bio materiály

Vitrimery na biologické bázi byli vyvinuty z různých derivátů jako lignin, fruktóza nebo sójový olej, ale jejich tepelné a mechanické vlastnosti jsou srovnatelně nižší než u synteticky připravených vitrimerových materiálů. Vlastnosti vitrimerů na bio bázi se ale dají vylepšit přidáním plniv např. CNT nebo celulózovým papírem. [53]

Yang a kol. [54] vyrobil epoxidový vitrimer založený plně na biologické bázi. Vitrimer vykazoval samouzdravení, trojí tvarovou paměť a možnost znovu zpracování. Vitrimer byl syntetizován z epoxidovaného sójového oleje (ESO) a derivátu kalafuny kyseliny fumaropimarové. Výměna vazeb probíhala pomocí transesterifikace. Výměna vazeb byla potvrzena relaxací napětí. Tg vitrimerů se blížila pokojové teplotě, což mělo za následek špatné mechanické vlastnosti. Aby se zvýšila Tg a mechanické vlastnosti epoxidů na bázi rostlinných olejů, je potřeba do polymerní sítě zavést tuhé struktury. Z tohoto důvodu bylo vytvrzení ESO provedeno anhydridem kyseliny na bázi terpenů. Tg se díky tomu zvýšila na 67,2 °C. Cyklohexanové části spojené objemným isobutenylovým jádrem a dvěma metylovými substituenty zase vylepšily mechanické vlastnosti. [54]

6.7 Komerční vitrimery

Americká firma Mallinda, která vznikla v roce 2014, se specializuje pouze na vitrimery. Na trh představila v roce 2018 polyiminové vitrimerové pryskyřice Vitrimat T100 a Vitrimat T130 ve formě prepregu. Zatím byly představeny pro trh se sportovním zbožím, ale autoři vidí potenciál pryskyřic v dopravním průmyslu nebo energetice pro kompozity určené pro výrobu větrných vrtulí. Vlastnosti vitrimerových pryskyřic jsou uvedeny v Tabulce 1. [55]

Tabulka 1 Vlastnosti komerčních vitrimerů [55]

	Vitrimat T100	Vitrimat T130
Modul pružnosti v tahu (GPa)	103	114
Maximální pevnost v tahu (GPa)	0,91	1,72
Modul pevnosti v ohybu (GPa)	50	124
Smykové napětí (MPa)	45	70
Hustota vytvrzené pryskyřice	1,06	1,06
T _g (°C)	80	130

6.8 Další aplikace vitrimerů

Bowden a kol. představil nanofiltrační membránu z epoxidového vitrimeru s disulfidovými vazbami. Filtrační mechanismus fungoval na principu změny velikosti pórů při štěpení disulfidových vazeb po setkání s filtrovanou chemikálií. [56]

Zavedením funkčních skupin, které působí jako retardéry hoření, se získají vylepšené vitrimery fungující jako zpomalovače hoření. V tomto ohledu byly vyrobeny a prozkoumány epoxidové vitrimery na bázi fosfátů [57] a epoxidové vitrimery s cyklotrifosfazenovými strukturami. [58]

ZÁVĚR

Bakalářská práce se zaměřila na přehled doposud vyvinutých vitrimerových sítí. Nejvíce byla prozkoumána transesterifikace kvůli dostupnosti komerčních chemikálií, ale prozkoumány byly i jiné reakce jako transaminace, transkarbonace nebo transkarbomoylace. Výzkum se v tomto ohledu zaměřuje na pochopení dynamiky výměnné reakce a vylepšení vlastností vitrimerů, aby mohly být navrženy materiály odolné, pevné, snadno přepracovatelné a hlavně recyklovatelné.

Z hlediska recyklace je velmi zajímavý přístup převedení konvenčních reaktoplastů na vitrimer, a tím možnost jinak velmi obtížně recyklovatelného materiálu být znovu zpracován. Provedena byla i transformace termoplastu na vitrimer. Tímto způsobem bylo dosaženo zlepšení odolnosti proti tečení a odolnosti proti praskání v důsledku namáhání, aniž by byla obětována zpracovatelnost.

Kvůli riziku možného vyluhování katalyzátoru se v poslední době přistupuje k návrhu vitrimerů bez katalyzátoru. Vznikají i vitrimery čistě z přírodních zdrojů jako lignin nebo různé epoxidované oleje. V tomto případě je potřeba prozkoumat možnosti vylepšení jejich vlastností kvůli nízké T_g blízké pokojové teplotě.

Velký potenciál mají vitrimery v nahrazení dosavadních prepregů, kvůli jejich výhodě snadné přepravy a skladování. Je velmi slibné, že již byly některé vitrimerové prepregy uvedeny na trh.

Vlastnosti získané z dynamických kovalentních vazeb předurčují uplatnění vitrimerů jako recyklovatelných materiálů v mnoha odvětvích jako je letecký a automobilový průmysl, biomedicínské inženýrství nebo robotika.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

podle citační normy ČSN ISO 690

1. Lenfeld P. Technologie II. - 2. Část (Zpracování plastů). 3. vydání. *Technická univerzita v Liberci*, 2016. str. 138, ISBN 9788074943058.
2. Van Zee N., Nicolaÿ R., Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology. *Polymer Science* [online]. 2020, 104, 101233 [cit. 2022-05-03]. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101233>
3. García F. a Smulders M. M. J., Dynamic covalent polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2016, 54(22), 3551-3577 [cit. 2022-05-01]. ISSN 0887-624X. Dostupné z: doi:10.1002/pola.28260
4. Denissen W., Winne J. M. a du Prez F. E., Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chemical Science* [online]. 2016, 7(1), 30-38 [cit. 2022-03-16]. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/C5SC02223A
5. Alabiso W. a Schlögl S., The Impact of Vitrimers on the Industry of the Future: Chemistry, Properties and Sustainable Forward-Looking Applications. *Polymers* [online]. 2020, 12(8) [cit. 2022-05-05]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12081660
6. Scheutz, G. M., Lessard J. J., Sims M. B. a B. S. Sumerlin B. S., Adaptable Crosslinks in Polymeric Materials: Resolving the Intersection of Thermoplastics and Thermosets. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2019, 141(41), 16181-16196 [cit. 2022-05-05]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.9b07922
7. Elling B. R., Dichtel W. R., Reprocessable Cross-Linked Polymer Networks: Are Associative Exchange Mechanisms Desirable? *ACS cent. Sci.* [online]. 2019, 6(9), 1488–1496 [cit. 2022-05-4]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07922>
8. Winne J. M., Leibler L a du Prez F. E., Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective. *Polymer Chemistry* [online]. 2019, 10(45), 6091-6108 [cit. 2022-04-16]. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/C9PY01260E
9. Leibler L., Damien M., Capelot M., Tournilhac F., Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* [online]. 2011, 334(6058), 965-968 [cit. 2022-04-16]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1212648

10. Zhang, Z. P., Rong M. Z. a Zhang M. Q., Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: A promising innovative pathway towards new materials and new functionalities. *Progress in Polymer Science* [online]. 2018, 80, 39-93 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.03.002
11. Ricarte R. G., Tournilhac F. a Leibler L., Phase Separation and Self-Assembly in Vitrimers: Hierarchical Morphology of Molten and Semicrystalline Polyethylene/Dioxaborolane Maleimide Systems. *Macromolecules* [online]. 2019, 52(2), 432-443 [cit. 2022-03-18]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi: 10.1021/acs.macromol.8b02144
12. Van Zee, N. and Nicolaÿ, R., Vitriimer Chemistry and Applications. *Macromolecular Engineering* [online]. 2022, 1-38 [cit. 2022-05-08]. ISSN 9783527815562. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9783527815562.mme0029>
13. Moazzen, K., Rossegger E., Alabiso W., Shaukat U. a Schlögl S., Role of Organic Phosphates and Phosphonates in Catalyzing Dynamic Exchange Reactions in Thiol-Click Vitrimers. *Macromolecular Chemistry and Physics* [online]. 2021, 222(12) [cit. 2022-03-16]. ISSN 1022-1352. Dostupné z: doi:10.1002/macp.202100072
14. Cuminet, F., Caillol E., Dantras E., Leclerc E. a Ladmiral V., Neighboring Group Participation and Internal Catalysis Effects on Exchangeable Covalent Bonds: Application to the Thriving Field of Vitriimer Chemistry. *Macromolecules* [online]. 2021, 54(9), 3927-3961 [cit. 2022-03-11]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi: 10.1021/acs.macromol.0c02706
15. He, Ch., Shi S., Wang D., Helms B. A. a Russell T. P., Poly(oxime-ester) Vitrimers with Catalyst-Free Bond Exchange. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2019, 141(35), 13753-13757 [cit. 2022-02-10]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.9b06668
16. Berne D., Cuminet F, Lemouzy S., Joly-Duhamel Ch., Poli R., Caillol S., Leclerc E. a Ladmiral V., Catalyst-Free Epoxy Vitrimers Based on Transesterification Internally Activated by an α -CF₃ Group. *Macromolecules* [online]. 2022, 55(5), 1669-1679 [cit. 2022-05-10]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi: 10.1021/acs.macromol.1c02538
17. Altuna F., Hoppe C. a Williams R., Epoxy Vitrimers: The Effect of Transesterification Reactions on the Network Structure. *Polymers* [online]. 2018, 10(1) [cit. 2022-05-03]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym10010043

18. Giebler M., Sperling C., Kaiser S., Duretek I. a Schlögl S., Epoxy-Anhydride Vitrimers from Aminoglycidyl Resins with High Glass Transition Temperature and Efficient Stress Relaxation. *Polymers* [online]. 2020, 12(5) [cit. 2022-03-11]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12051148
19. Haida P., Signorato C. a Abetz V., Blended vinylogous urethane/urea vitrimers derived from aromatic alcohols. *Polymer Chemistry* [online]. 2022, 13(7), 946-958 [cit. 2022-05-11]. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/D1PY01237A
20. Haida P., a Abetz V., Acid-Mediated Autocatalysis in Vinylogous Urethane Vitrimers. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2020, 41(16) [cit. 2022-03-11]. ISSN 1022-1336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.202000273
21. Snyder R. L., Fortman D.J., de Hoe G. X., Hillmyer M. A. a Dichtel W. R., Reprocessable Acid-Degradable Polycarbonate Vitrimers. *Macromolecules* [online]. 2018, 51(2), 389-397 [cit. 2022-04-16]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.7b02299
22. Wu H., Jin B., Wang H, Wu W., Cao Z., Wu J. a Huang G., A Degradable and Self-Healable Vitrimer Based on Non-isocyanate Polyurethane. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2020, 8 [cit. 2022-04-16]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2020.585569
23. Guerre M., Taplan Ch., Winne J. M. a du Prez F. E., Vitrimers: directing chemical reactivity to control material properties. *Chemical Science* [online]. 2020, 11(19), 4855-4870 [cit. 2022-03-19]. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/D0SC01069C
24. Gablier A., Saed M. O. a Terentjev E. M., Rates of transesterification in epoxy–thiol vitrimers. *Soft Matter* [online]. 2020, 16(22), 5195-5202 [cit. 2022-04-16]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/D0SM00742K
25. Yang Y, Zhang S., Zhang X., Gao L., Wei Y. a Ji Y., Detecting topology freezing transition temperature of vitrimers by AIE luminogens. *Nature Communications* [online]. 2019, 10(1) [cit. 2022-04-16]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-019-11144-6
26. Pritchard R. H., Redmann A., Pei Z., Ji Y. a Terentjev E. M., Vitrification and plastic flow in transient elastomer networks. *Polymer* [online]. 2016, 95, 45-51 [cit. 2022-03-02]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi: 10.1016/j.polymer.2016.04.060

27. Liu J., Li J., Luo Z. a Zhou Y., Mapping crosslinking reaction–structure–property relationship in polyether-based vinylogous urethane vitrimers. *AIChE Journal* [online]. 2022, 68(4) [cit. 2022-05-16]. ISSN 0001-1541. Dostupné z: doi:10.1002/aic.17587
28. Soman B. a Evans Ch. M., Effect of precise linker length, bond density, and broad temperature window on the rheological properties of ethylene vitrimers. *Soft Matter* [online]. 2021, 17(13), 3569-3577 [cit. 2022-04-16]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/D0SM01544J
29. Spiesschaert Y., Taplan Ch., Stricker L., Guerre M., Winne J. M. a du Prez F. E., Influence of the polymer matrix on the viscoelastic behaviour of vitrimers. *Polymer Chemistry* [online]. 2020, 11(33), 5377-5385 [cit. 2022-04-16]. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/D0PY00114G
30. Ricarte R. G., Tournilhac F., Cloître M. a Leibler L., Linear Viscoelasticity and Flow of Self-Assembled Vitrimers: The Case of a Polyethylene/Dioxaborolane System. *Macromolecules* [online]. 2020, 53(5), 1852-1866 [cit. 2022-04-15]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi: 10.1021/acs.macromol.9b02415
31. Hajj R., Duval A., Dhers S. a Avérous L., Network Design to Control Polyimine Vitriimer Properties: Physical Versus Chemical Approach. *Macromolecules* [online]. 2020, 53(10), 3796-3805 [cit. 2022-04-15]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi: 10.1021/acs.macromol.0c00453
32. Gamardella, F., Guerrero F., de la Flor S., Ramis X. a Serra A., A new class of vitrimers based on aliphatic poly(thiourethane) networks with shape memory and permanent shape reconfiguration. *European Polymer Journal* [online]. 2020, 122 [cit. 2022-04-19]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109361
33. Nicolas S., Richard T., Dourdan J., Lemiègre I. a Audic J., Shape memory epoxy vitrimers based on waste frying sunflower oil. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2021, 138(36) [cit. 2022-05-10]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.50904
34. Röttger M., Domenech T., van der Weegen R., Breuillac A., Nicolaÿ R. a Leibler L., High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis. *Science* [online]. 2017, 356(6333), 62-65 [cit. 2022-03-10]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.aah5281

35. Ciarella, S, Sciortino F. a Ellenbroek W. G., Dynamics of Vitrimers: Defects as a Highway to Stress Relaxation. *Physical Review Letters* [online]. 2018, 121(5) [cit. 2022-03-10]. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.121.058003
36. Singh G. a Sundararaghavan V., Modeling self-healing behavior of vitrimers using molecular dynamics with dynamic cross-linking capability. *Chemical Physics Letters* [online]. 2020, 760 [cit. 2022-04-16]. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/j.cplett.2020.137966
37. Raju F., Recycling of Polymers [online]. Wiley, 2016 [cit. 2022-03-10]. ISBN 9783527338481. Dostupné z: doi:10.1002/9783527689002
38. Kar G. P., Saed M. O. a Terentjev E. M., Scalable upcycling of thermoplastic polyolefins into vitrimers through transesterification. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2020, 8(45), 24137-24147 [cit. 2022-05-10]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/D0TA07339C
39. Yue L., Bonab V. S., Yuan D., Patel A., Karimkhani V. a Manas-Zloczower I., Vitrimers: A Novel Concept to Reprocess and Recycle Thermoset Waste via Dynamic Chemistry. *Global Challenges* [online]. 2019, 3(7) [cit. 2022-05-10]. ISSN 2056-6646. Dostupné z: doi:10.1002/gch2.201800076
40. Wang J., Chen Sh., Lin T., Ke J., Chen T., Wu X. a Lin C., A catalyst-free and recycle-reinforcing elastomer vitrimer with exchangeable links. *RSC Advances* [online]. 2020, 10(64), 39271-39276 [cit. 2022-05-10]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D0RA07728C
41. Wang Y., Jin B., Ye D. a Liu Z., Fully recyclable carbon fiber reinforced vanillin-based epoxy vitrimers. *European Polymer Journal* [online]. 2022, 162 [cit. 2022-04-06]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110927
42. Kuang X., Zhou Y., Shi Q., Wang T. a Qi H. J., Recycling of Epoxy Thermoset and Composites via Good Solvent Assisted and Small Molecules Participated Exchange Reactions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2018, 6(7), 9189-9197 [cit. 2022-04-06]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.8b01538
43. Yang H., He Ch., Russell T. P. a Wang D., Epoxy-polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposite vitrimers with high strength, toughness, and efficient

- relaxation. *Giant* [online]. 2020, 4 [cit. 2022-05-10]. ISSN 26665425. Dostupné z: doi: 10.1016/j.giant.2020.100035
44. Krishnakumar B., Bose D., Singh M., Sugarcane Bagasse-Derived Activated Carbon-(AC-) Epoxy Vitriimer Biocomposite: Thermomechanical and Self-Healing Performance. *Journal of Polymer Science* [online]. 2021, 2021, 1-7 [cit. 2022-04-06]. ISSN 1687-9430. Dostupné z: doi:10.1155/2021/5561755
45. Denissen W., de Baere I., van Paepegem W., Leibler L., Winne J. a du Prez F. E., Vinylogous Urea Vitrimers and Their Application in Fiber Reinforced Composites. *Macromolecules* [online]. 2018, 51(5), 2054-2064 [cit. 2022-04-06]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi: 10.1021/acs.macromol.7b02407
46. Aranberri I., Landa M., Elorza E., Salaberria A. M. a Rekondo A., Thermoformable and recyclable CFRP pultruded profile manufactured from an epoxy vitriimer. *Polymer Testing* [online]. 2021, 93 [cit. 2022-04-06]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106931
47. Saed M. O., Gablier A a Terentejv E. M., Liquid Crystalline Vitrimers with Full or Partial Boronic-Ester Bond Exchange. *Advanced Functional Materials* [online]. 2019, 30(3) [cit. 2022-04-06]. ISSN 1616-301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201906458
48. Yang Y., Pei Z., Li Z, Wei Y. a Ji Y., Making and Remaking Dynamic 3D Structures by Shining Light on Flat Liquid Crystalline Vitriimer Films without a Mold. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2016, 138(7), 2118-2121 [cit. 2022-04-06]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.5b12531
49. Han J., Liu T., Zhang S., Hao Ch., Xin J., Guo B. a Zhang J., Hyperbranched Polymer Assisted Curing and Repairing of an Epoxy Coating. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2019, 58(16), 6466-6475 [cit. 2022-04-10]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi: 10.1021/acs.iecr.9b00800
50. Joe J., Shin J. a Choi Y., A 4D Printable Shape Memory Vitriimer with Repairability and Recyclability through Network Architecture Tailoring from Commercial Poly (ϵ - caprolactone). *Advanced Science* [online]. 2021, 8(24) [cit. 2022-04-10]. ISSN 2198-3844. Dostupné z: doi:10.1002/advs.202103682
51. Moreno A., Morsali M. a Sipponen M. H., Catalyst-Free Synthesis of Lignin Vitrimers with Tunable Mechanical Properties: Circular Polymers and Recoverable

- Adhesives. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2021, 13(48), 57952-57961 [cit. 2022-05-10]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.1c17412
52. Xu Y., Fu P., Dai S., Zhang H., Bi L., Jiang J. a Chen Y. Catalyst-free self-healing fully bio-based vitrimers derived from tung oil: Strong mechanical properties, shape memory, and recyclability. *Industrial Crops and Products* [online]. 2021, 171 [cit. 2022-05-10]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi: 10.1016/j.indcrop.2021.113978
53. Krishnakumar B., Bose D a Singh M., Sugarcane Bagasse-Derived Activated Carbon-(AC-) Epoxy Vitriimer Biocomposite: Thermomechanical and Self-Healing Performance. *International Journal of Polymer Science* [online]. 2021, 2021, 1-7 [cit. 2022-05-10]. ISSN 1687-9430. Dostupné z: doi:10.1155/2021/5561755
54. Yang X., Guo L., Xu X., Shang S. a Liu H., A fully bio-based epoxy vitriimer: Self-healing, triple-shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange. *Materials & Design* [online]. 2020, 186 [cit. 2022-05-10]. ISSN 02641275. Dostupné z: doi: 10.1016/j.matdes.2019.108248
55. Kissounko D. A., Taynton P., Kaffer Ch., New Material: Vitrimers Promise to Impact Composites [online]. [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://mallinda.com/wp-content/uploads/2021/09/Vitrimers-Promise-to-Impact-Composites.pdf>
56. Gilmer Ch. M. a Bowden N. B., Reactive Epoxy Nanofiltration Membranes with Disulfide Bonds for the Separation of Multicomponent Chemical Mixtures. *ACS Omega* [online]. 2018, 3(8), 10216-10224 [cit. 2022-05-10]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.8b00931
57. Liu Y., Wang B a Ma S., Phosphate-based covalent adaptable networks with recyclability and flame retardancy from bioresources. *European Polymer Journal* [online]. 2021, 144 [cit. 2022-05-10]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110236
58. Zhou L., Zhang G., Feng X., Zhang H., Li J. a Shi X., Design of a self-healing and flame-retardant cyclotriphosphazene-based epoxy vitriimer. *Journal of Materials Science* [online]. 2018, 53(9), 7030-7047 [cit. 2022-05-10]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-018-2015-z

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

kol.	kolektiv autorů
DCN	dynamické kovalentní vazby
CAN	kovalentní adaptabilní síť
T _g	teplota skelného přechodu
T _v	přechodová topologická teplota zamrznutí
T _m	teplota tání
Pa. s	Pascal-sekunda, jednotka dynamické viskozity
AIE	emisní indukovaná agregace
xLCE	elastomerové vitrimery z tekutých krystalů
V- PTHF	polytetrahydrofuranový vitrimer
V-PPG	polypropylenglykolový vitrimer
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HDPE	vysokohustotní polyetylen
PMMA	Polymethylmethakrylát
PP	polypropylen
PE	polyetylen
CNT	uhlíková nanotrubička
ESO	epoxidovaný sójový olej
GPa	giga Pascal
MPa	mega Pascal
mm	milimetr
XNBR	karboxylový nitrilový kaučuk
ENR	epoxidovaný přírodní kaučuk
LED	elektroluminiscenční dioda

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Disociativní výměnný mechanismus [4]	12
Obrázek 2 Asociativní výměnný mechanismus [4]	12
Obrázek 3 Přehled některých disociativních výměnných reakcí [6]	14
Obrázek 4 Přehled některých asociativních výměnných reakcí [6].....	15
Obrázek 5 Chemické struktury polymerů nesoucích β -hydroxyesterovou (108), karbamátovou (109) a vinylogo uretanovou vazbu (110, 111) [10]	16
Obrázek 6 Chemická struktura epoxidového vitrimeru [9]	17
Obrázek 7 Chemická struktura polyetylenového vitrimeru [11]	17
Obrázek 8 Přehled dynamických kovalentních reakcí použitých pro syntézu vitrimerů [12]	18
Obrázek 9 Schematické znázornění kyselinou zprostředkované autokatalyzované transaminační výměnné reakce pro vinylogo-uretanové vitrimery. [20].....	20
Obrázek 10 Syntéza a chemická struktura elastomerového vitrimeru na bázi neizokyanátového polyuretanu [22].....	21
Obrázek 11 Asociativní výměnný mechanismus transkarbomoylace [5].....	22
Obrázek 12 Disociativní výměnný mechanismus transkarbomoylace [5].....	22
Obrázek 13 Vitrimer s luminogeny je vysoce emisní pod Tv a slabě emisní nad Tv. Pod Tv je molekula AIE omezena na intramolekulární pohyb. Zatímco nad Tv, aktivované intramolekulární rotace AIE rozkládají energii excitovaného stavu a pak oslabují jeho fluorescenční emisi [25].....	24
Obrázek 14 A) a B) Experimenty s relaxací napětí při 140 °C polytetrahydrofuranových (V- PTHF) a polypropylenglykolových (V-PPG) vitrimerů (černá tečkovaná čára představuje $G(t)/G_0 = 1/e$, která definuje charakteristiku doby relaxace τ) [29].....	25
Obrázek 15 Arrheniovy grafy V- PTHF (vlevo) a V-PPG (vpravo) vitrimerů	26
Obrázek 16 Graf závislosti viskozity na teplotě pro vitrimer, který má Tg	26
Obrázek 17 Graf závislosti viskozity na teplotě pro vitrimer, který má Tg	27
Obrázek 18 Graf závislosti viskozity na teplotě semikrystalického vitrimeru, ve kterém je Tv větší než teplota tání, Tm [2].....	27
Obrázek 19 Tvarová paměť epoxidového vitrimeru [33]	29
Obrázek 20 Adheze mezi PMMA a HDPE vitrimery (vlevo schéma a vpravo fotografie) [34]	30
Obrázek 21 Schéma vitrimerizace [39]	32
Obrázek 22 Schéma indukované krystalizace v elastomerovém vitrimeru [40]	33
Obrázek 23 Navrhovaná cesta pro chemickou recyklaci anhydridem vytvrzeného epoxidu botnáním v roztoku na bázi alkoholu [42]	34
Obrázek 24 Aplikace chemické recyklace na kompozity: regenerace tkaniny z uhlíkových vláken z vrtule po namočení v recyklačním roztoku po dobu 2 hodin při 170 °C (nahore) a regenerace kovové katody z LED zapouzdřené epoxidem (dole) [42].....	34

Obrázek 25 Schéma pultruze [46]	36
Obrázek 26 Mnohonásobná paměť na objektu s šesti konci [48].....	37
Obrázek 27 Opravovací schopnost epoxidového vitrimeru při 150 °C během 1 hodiny [49]	37
Obrázek 28 Ukázka multifunkčních vlastností vytištěného objektu [50].....	38

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Vlastnosti komerčních vitrimerů [55].....	40
---	----

