

Polymerization
Quarterly, 2024
Volume 14, Number 3
Pages 46-57
ISSN: 2252-0449

Vitrimers: A New Class of Polymeric Materials with Exchangeable Covalent Bonds

Hamidreza Khalafi, Morteza Ehsani*, and Hossein Ali Khonakdar

Department of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI),
P.O. Box 14975/112, Tehran, Iran

Received: 20 March 2024, Accepted: 20 June 2024

Abstract

Based on thermal behavior, polymers are divided into two main categories: thermoplastics and thermosets. Vitrimers are a new class of polymers that simultaneously have the desired mechanical/chemical properties of thermosets and the reprocessability of thermoplastics. They are covalent networks that can change their topology through reversible bond exchange reactions. The viscoelastic behavior of vitrimers is described using two transition temperatures. The first one is the usual glass transition temperature, T_g , between the glassy and rubbery states of polymer networks. The second transition temperature is derived from the cross-link exchange reactions of the network, where the transition from viscoelastic solid to viscoelastic liquid occurs at a temperature denoted as the topology freezing transition temperature. When vitrimers are heated above the topology freezing transition temperature, they can flow slightly like thermoplastics. In this state, the total crosslink density remains constant, but the rate of bond exchange increases with temperature. This leads to a gradual decrease in viscosity with temperature, which differs from the relatively abrupt drop in viscosity associated at the melting transition of thermoplastic materials. Based on their viscoelastic behavior, vitrimers are capable to provide unique properties such as repairing, reshaping, and recycling. However, these materials also experience limitations such as low scalability, high cost, and low mechanical properties. In this paper, after explaining the above-mentioned issues, two applications of vitrimers in the preparation of reversible adhesives and durable prepreps are investigated.

Key Words

vitri-
mer,
thermosetting polymer,
exchangeable covalent bond,
topology freezing temperature,
prepreg

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.ehsani@ippi.ac.ir

ویتریمرها: دسته جدیدی از مواد پلیمری با پیوندهای کووالانسی تبادل پذیر

حمیدرضا خلفی، مرتضی احسانی*، حسین علی خنکدار

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند پلیمرها، صندوق پستی ۱۴۹۷۵/۱۱۲

دریافت: ۱۴۰۳/۱/۱، پذیرش: ۱۴۰۳/۳/۳۱

پلیمرها براساس رفتار گرمایی به دو دسته اصلی گرماسخت و گرمانرم تقسیم می‌شوند. ویتریمرها دسته جدیدی از مواد پلیمری هستند که به‌طور هم‌زمان خواص مکانیکی-شیمیایی مطلوب گرماسخت‌ها و قابلیت فرایندپذیری گرمانرم‌ها را دارند. آن‌ها شبکه‌های کووالانسی هستند که می‌توانند توپولوژی خود را از طریق واکنش‌های برگشت پذیر تبادل پیوند تغییر دهند. رفتار گران‌روکشسانی ویتریمرها با استفاده از دو دمای انتقال توصیف می‌شود. اولین مورد، دمای معمول انتقال شیشه‌ای میان حالت‌های شیشه‌ای و لاستیکی شبکه پلیمری است. دمای انتقال دوم از واکنش تبادل پیوندهای عرضی شبکه ناشی می‌شود، جایی که در آن انتقال از جامد گران‌روکشسان به مایع گران‌روکشسان رخ می‌دهد و به‌عنوان دمای انجماد توپولوژی تعریف می‌شود. هنگامی که ویتریمرها به بیش از دمای انجماد توپولوژی گرم شوند، می‌توانند مانند گرمانرم‌ها کمی جریان یابند. در این حالت، چگالی کل اتصالات عرضی ثابت می‌ماند. اما سرعت تبادل پیوند با دما افزایش می‌یابد. این موضوع به کاهش تدریجی گران‌روی با دما منجر می‌شود که با کاهش نسبتاً ناگهانی گران‌روی در دمای ذوب مواد گرمانرم متفاوت است. ویتریمرها براساس رفتار گران‌روکشسانی آن‌ها، می‌توانند قابلیت‌های ویژه‌ای مانند ترمیم، تغییر شکل و بازیافت داشته باشند. با این حال، این مواد محدودیت‌هایی مانند مقیاس‌پذیری کم، هزینه زیاد و خواص مکانیکی ضعیف را نیز تجربه می‌کنند. در این مقاله، پس از تشریح موارد فوق، دو کاربرد ویتریمرها در تهیه چسب‌های برگشت‌پذیر و پیش‌آغشته‌های بادوام بررسی شده است.

چکیده



حمیدرضا خلفی



مرتضی احسانی



حسین علی خنکدار

واژگان کلیدی

ویتریمر،
پلیمر گرماسخت،
پیوند کووالانسی تبادل‌پذیر،
دمای انجماد توپولوژی،
پیش‌آغشته

مقدمه

در یک طبقه‌بندی جامع، پلیمرها به دو دسته کلی گرماسخت و گرمانرم تقسیم می‌شوند. پلیمرهای گرماسخت به دلیل پایداری ابعادی، خواص گرمایی و مکانیکی و نیز مقاومت شیمیایی عالی، گزینه استفاده در کاربردهای بی‌شماری هستند. با این حال، لزوم گذراندن فرایند پخت برگشت‌ناپذیر و تشکیل شبکه‌های کووالانسی دائمی، قابلیت‌هایی مانند شکل‌دهی یا بازفرآوری، تعمیر و بازیافت را از این دسته از پلیمرها سلب می‌کند. این موضوع به‌عنوان مهم‌ترین عامل محدودکننده در افزایش کاربرد گرماسخت‌ها از گذشته تا به امروز، مطرح بوده است. در مقابل، گرمانرم‌ها با وجود داشتن خواص مکانیکی، گرمایی و شیمیایی ضعیف‌تر، ذوب‌پذیر بوده و قابلیت شکل‌دهی مجدد را دارند که این مسئله باعث گسترش استفاده از این مواد در صنایع مختلف شده است [۱].

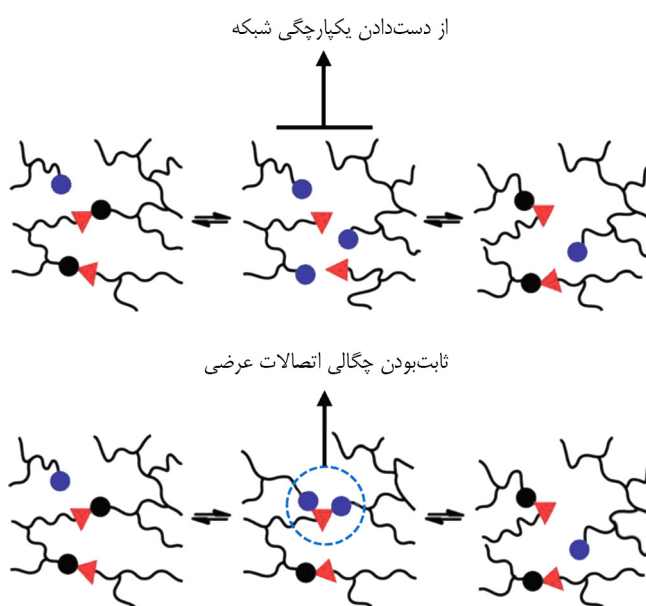
افزودن ویژگی‌هایی مانند شکل‌پذیری به شبکه‌های پلیمری دارای پیوند عرضی یا همان گرماسخت‌ها، با استفاده از پیوندهای شیمیایی تبادلی‌پذیر راهکار جذابی برای افزایش کاربری آنهاست. شبکه‌های پلیمری دارای پیوندهای تبادلی‌پذیر، به‌عنوان شبکه‌های کووالانسی تطبیق‌پذیر (covalent adaptable networks, CANs) شناخته می‌شوند. شبکه‌های کووالانسی تطبیق‌پذیر بسته به نوع سازوکار تبادل به دو گروه تقسیم می‌شوند. گروه اول از سازوکار تبادل تفکیکی پیروی می‌کنند. در این تبادل، گروه‌های شیمیایی ابتدا شکسته شده و سپس در مکان دیگری تشکیل می‌شوند (شکل ۱ الف). گروه دوم از سازوکار تبادل پیوند تجمعی میان زنجیرهای پلیمر بهره می‌گیرند. در این گروه با شکسته شدن پیوندهای عرضی اصلی، در همان زمان پیوندهای کووالانسی جدید در نقاط دیگری تشکیل می‌شوند (شکل ۱ ب) [۲].

یک روش شیمیایی شناخته‌شده برای سنتز و طراحی شبکه‌های کووالانسی تطبیق‌پذیر تفکیکی واکنش دیلز-آلدر (Diels-Alder) میان فوران‌ها و مال‌ایمیدهاست. به‌محض گرمادهی، واکنش تشکیل پیوند عرضی که به‌طور متوسط ۵ kcal/mol تا ۱۰ kcal/mol گرما آزاد می‌کند، برگشت‌پذیر می‌شود. انتقال موازنه شیمیایی به‌سمت گرماگیر به تفکیک پیوندهای شبکه منجر می‌شود. در این سامانه‌ها، گرما دو اثر دارد:

۱- جابه‌جا کردن تعادل به‌سمت گسست پلیمری و افزایش سرعت شکستن؛

۲- بازتشکیل پیوندها.

مزیت چنین پیوندهای برگشت‌پذیر این است که هر دو اثر مزبور در راستای جریان یافتن و در نتیجه ایجاد قابلیت فرایندپذیری عمل



شکل ۱- انواع شبکه‌های کووالانسی تطبیق‌پذیر با سازوکار: (الف) تفکیکی و (ب) تجمعی [۲].

می‌کنند. بنابراین، چنین موادی به دلیل کاهش اتصالات عرضی می‌توانند به بازآرایی توپولوژی (رهایی از تنش و جریان یافتن) بسیار سریعی دست یابند. از دست دادن موقتی پیوندهای عرضی و یکپارچگی شبکه، موجب کاهش ناگهانی گرانروی می‌شود که در مواد گرمانرم به‌طور معمول مشاهده می‌شود. به‌محض خنک‌سازی، پیوندهای عرضی، معمولاً به همان میزان مواد اولیه، مجدداً تشکیل می‌شوند. بنابراین، خواص مطلوب گرماسخت‌ها، مانند سختی و حل‌ناپذیری در دمای کاربری، حفظ و دگرباره به‌کار گرفته می‌شود. در این روش، پیوندهای عرضی پویا امکان بازفرآوری شبکه‌های پلیمری را نیز فراهم می‌سازند [۲]. با این حال، سامانه‌های مبتنی بر تعادل شیمیایی میان پیوندهای در حال شکستن و بازتشکیل به حلال حساس‌اند. زیرا در مجاورت حلال، تعادل شیمیایی به‌سمت گسست پلیمری و حل شدن شبکه جابه‌جا می‌شود [۳]. همچنین در سامانه‌های مزبور با از دست رفتن یکپارچگی شبکه، تغییرات ابعادی و حجمی درخور توجهی نیز رخ می‌دهد.

گروه دوم از شبکه‌های کووالانسی تطبیق‌پذیر، شبکه‌های پلیمری هستند که براساس سازوکارهای تبادل تجمعی عمل می‌کنند. این شبکه‌ها، نه تنها با گرمادهی دچار گسست پلیمری نمی‌شوند، بلکه چگالی اتصالات عرضی آنها ثابت باقی می‌ماند، به‌طوری که پیوندهای کووالانسی تنها هنگامی می‌شکنند که پیوندهای دیگری تشکیل شده باشد. ساختار این شبکه‌ها دائمی و پویاست [۴، ۵].

در سال ۲۰۱۱ میلادی، Leibler و همکاران [۳] با افزودن کاتالیزگر

جدول ۱- مقایسه شبکه‌های دیلز-آلدر با ویتیرمها.

شبکه حاصل از واکنش دیلز-آلدر	شبکه ویتیرمی
پیوند عرضی موقت دارد.	پیوند عرضی دائمی دارد.
گرمادهی به گسست پلیمر منجر می‌شود.	گرمادهی به گسست پلیمر منجر نمی‌شود.
افت گرانروی به‌طور ناگهانی اتفاق می‌افتد.	افت گرانروی به‌طور تدریجی اتفاق می‌افتد.
کاهش اتصالات عرضی اتفاق می‌افتد.	چگالی اتصالات عرضی ثابت است.
نسبت به حلال در زمان گرمادهی حساس است.	نسبت به حلال بی‌اثر حتی با گرمادهی مقاوم است.

واکنش تبادل استری به شبکه‌هایی برپایه پلی‌استر اپوکسی-اسید یا اپوکسی-انیدرید، دسته‌جدیدی از شبکه‌های کووالانسی تطبیق‌پذیر تجمعی را شناسایی کردند. شبکه‌های پلی‌آل-پلی‌استر حاصل از این واکنش‌های تبادل استری، دارای پیوندهای کووالانسی دائمی هستند و در عین حال گرانروی آن‌ها با گرمادهی به‌طور تدریجی کاهش می‌یابد. این خاصیت یا ویژگی شبیه سیلیکای شیشه‌ای است که هیچ‌گاه در مواد پلیمری آلی مشاهده نشده است [۳،۵]. از این رو، Leibler و همکاران این دسته از مواد را ویتیرم نام نهادند. پس از آن، هر ماده پلیمری که بتواند چنین خواصی را بروز دهد، تحت نام ویتیرم معرفی می‌شود. مقایسه شبکه‌های دیلز-آلدر با ویتیرمها در جدول ۱ نشان داده شده است.

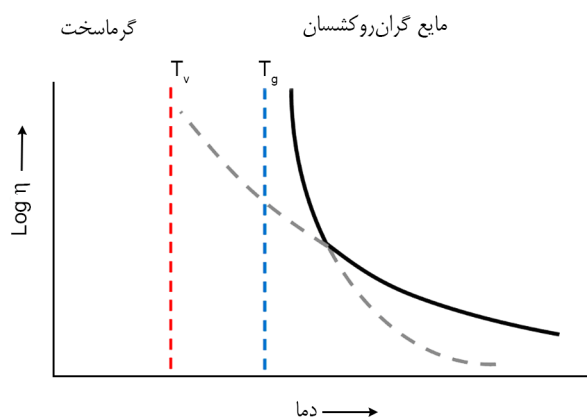
رفتار گرانروکشسانی ویتیرمها

رفتار گرانروکشسانی ویتیرمها با استفاده از دو دمای انتقال، شرح داده می‌شود. یکی از آن‌ها دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) معمول، میان ناحیه شیشه‌ای و لاستیکی شبکه‌های پلیمر بوده که شروع محدوده نسبتاً طولانی آن با حرکت مولکولی هماهنگ است. دمای انتقال دوم از واکنش‌های تبادل پیوندهای عرضی شبکه سرچشمه می‌گیرد. هنگامی که مقیاس زمانی مقیاس زمانی واکنش‌های تبادل پیوند کوتاه‌تر از مقیاس زمانی تغییر شکل مواد شود، شبکه می‌تواند توپولوژی آن را بازآرایی کند که در نهایت موجب جریان یافتن می‌شود. بنابراین، انتقال از جامد گرانروکشسان به مایع گرانروکشسان در دمایی رخ می‌دهد که به آن دمای انجماد توپولوژی (T_v) گفته می‌شود. دمای این انتقال به‌طور قراردادی برای ویتیرمها، دمایی است که در آن گرانروی کمتر از 10^{12} Pa.s باشد. دمای T_v در آزمایشگاه با روش انبساط‌سنجی قابل اندازه‌گیری است، زیرا شبکه بازآرایی شده ضریب انبساط بیشتری نسبت به شبکه ثابت دارد [۳،۶]. هنگامی که شبکه قابلیت تغییر توپولوژی را از طریق واکنش‌های تبادل پیوند

می‌یابد، مواد تنش‌ها را رها می‌کنند و جاری می‌شوند. این در حالی است، تعداد پیوندها در زمان ثابت و بدون تغییر است. میزان دمای انجماد توپولوژی مانند دمای انتقال شیشه‌ای نیز به سرعت سرد کردن بستگی دارد. اندازه‌گیری انبساط گرمایی ویتیرمها این وابستگی را اثبات می‌کند [۷۸].

به این نکته باید توجه کرد، دمای انتقال T_v نوعی انتقال گرانرو به ژل کشسان نیست. تعداد پیوندهای عرضی در پلیمرها در نزدیکی نقطه ژل شدن، افزایش می‌یابد. اما در ویتیرمها، تعداد پیوندها تغییر نمی‌کند و به عبارت دیگر دور از آستانه شبکه‌شدگی یا نقطه ژل قرار دارد. گفتنی است، با وجود جریان‌یابی شبکه در فراتر از دمای T_v ، این مواد به دلیل ثابت ماندن تعداد پیوندها همچنان نامحلول هستند [۷].

مذاب پلیمر بی‌شکل هنگام سرد شدن، دست‌خوش انتقال شیشه‌ای می‌شود. در نزدیکی دمای انتقال شیشه‌ای، پلیمر به‌طور ناگهانی سفت می‌شود و گرانروی آن مطابق قانون Williams-Landel-Ferry (WLF) افزایش می‌یابد (شکل ۲الف). در مقابل، ویتیرمها نزدیک دمای T_g دست‌خوش تغییر تدریجی گرانروی مطابق معادله آرنیوس می‌شوند (شکل ۲ب). در مثال شکل ۲، شبکه ویتیرم T_g کمتر از T_v دارد. با گرمادهی از دمای زیر T_g تا دمای بین T_g و T_v جامد شیشه‌ای دچار نوعی انتقال به ناحیه لاستیکی می‌شود و به عنوان الاستومر رفتار می‌کند. از آنجا که واکنش تبادل بسیار آرام است، ساختار شبکه اساساً تثبیت شده است. تنها در گرمادهی بیشتر، واکنش‌های تبادل سرعت می‌گیرند و در دمای فراتر از T_v انتقال الاستومر به مایع گرانروکشسان جریان‌یافته انجام می‌پذیرد. این انتقال به‌طور عمده با سینتیک تبادل پیوند عرضی پایش می‌شود و نوعی کاهش گرانروی آرنیوسی شکل نشان می‌دهد [۷]. در مثال بعدی (شکل ۳)، واکنش تبادل ذاتاً سریع در بستر پلیمری با T_g بیش از T_v انتظار می‌رود. در چنین مواردی، T_v از طریق

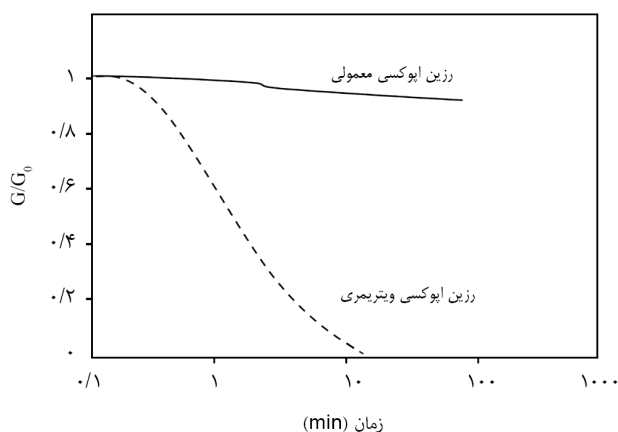


شکل ۳- نمودار گرانروی برحسب دما برای پلیمر ویتیریمی با T_g بیش از T_v [۲].

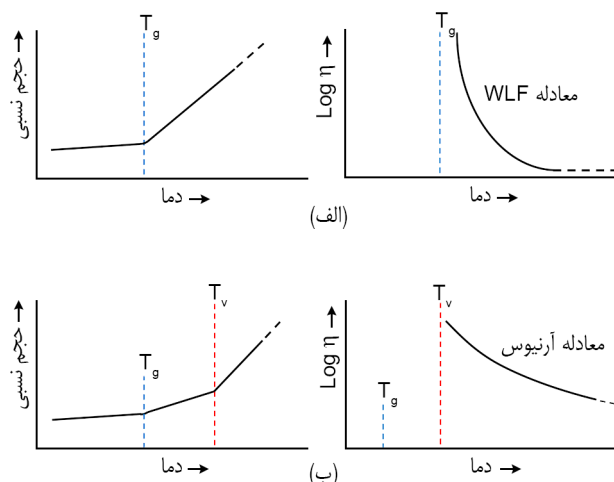
دیگر آسایش از تنش سریع است. این قابلیت در عمل موجب ایجاد قابلیت‌هایی چون بازفرآوری و شکل‌پذیری می‌شود. در شکل ۴، مقایسه آسایش از تنش نرمال‌شده برای رزین اپوکسی ویتیریمی و رزین اپوکسی معمولی در دمای 160°C نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، رزین اپوکسی معمولی برخلاف رزین اپوکسی ویتیریمی رهایی از تنش درخور توجهی ندارد. نکته دیگر اینکه رهایی از تنش سریع برای ویتیریم در هر دمایی رخ نمی‌دهد [۹]. در شکل ۵ منحنی‌های رهایی از تنش نرمال‌شده برای یک رزین اپوکسی ویتیریمی در دماهای مختلف نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، آسایش از تنش سریع در دمای 80°C اتفاق نمی‌افتد، زیرا این دما در محدوده دمایی زیر T_g رزین اپوکسی مثال قرار دارد. در محدوده دماهای بیش از T_g



شکل ۴- مقایسه منحنی آسایش از تنش نرمال‌شده برای رزین اپوکسی ویتیریمی و رزین اپوکسی معمولی در دمای 160°C [۹].



شکل ۲- مقایسه نمودارهای تغییرات حجم و گرانروی برحسب دما در: (الف) پلیمر گرمانرم و (ب) ویتیریم [۷].

برون‌یابی آزمون‌های خزش و آسایش از تنش محاسبه می‌شود. در این حالت، انتقال T_v یک انتقال فرضی است. هر چند شبکه در نهایت به‌وسیله سینتیک واکنش کاملاً منجمد نیست، اما در دمای زیر T_g حرکت‌های قطعه‌ای (segmental motion) اتفاق نمی‌افتد. در نتیجه، هیچ واکنش تبادل نیز نمی‌تواند رخ دهد و شبکه ثابت است. با گرمادهی تا بیش از ناحیه انتقال شیشه‌ای مواد، حرکت‌های بخشی به‌تدریج آغاز می‌شود. این در حالی است که واکنش‌های تبادل در این لحظه سریع هستند. از این رو، به‌صورت ماکروسکوپی انتقال T_v شبیه انتقال شیشه‌ای ظاهر می‌شود.

سینتیک بازآرایی شبکه در فراتر از دمای T_g ، ابتدا در اختیار نفوذ قرار دارد و بازآرایی توپولوژی شبکه تحت سلطه حرکات بخشی است که در نهایت موجب رفتار گرانروی مطابق معادله WLF می‌شود. سینتیک بازآرایی با افزایش گرما در نقطه معینی از رژیم در اختیار نفوذ به واکنش‌های تبادل تغییر می‌کند. واکنش‌های تبادل از معادله آرنیوس پیروی می‌کنند، بنابراین زمان آسایش از تنش و نیز گرانروی هم با معادله آرنیوس تصدیق می‌شوند [۲].

برای طراحی مواد ویتیریم، در نظر گرفتن هر دو دمای انتقال مهم است. برای اکثر کاربردها، ویتیریم‌ها باید در بازه دمایی مدنظر مانند شبکه‌های گرماسخت معمولی (به‌عنوان مثال بدون خزش درخور توجه) رفتار کنند و تنها با گرمادهی به بازآرایی شبکه با جریان‌یابی ماکروسکوپی بی‌خطر تخریب ساختاری منجر شود.

محاسبه دمای انجماد توپولوژی

یکی از مشخصه‌های ویتیریم‌ها، زمان آسایش کوتاه و به‌عبارت

$$\eta = G \times \tau^* \quad (4)$$

در این معادله، η گرانشی و برای ویتریمرها در دمای T_v برابر 10^{12} Pa.s در نظر گرفته می‌شود. همچنین، G با استفاده از معادله (۵) به دست می‌آید [۱۲]:

$$G = E'/(2+2\nu) \rightarrow G_{(\nu=0.5)} = E'/3 \quad (5)$$

در این معادله، ν نسبت پواسون و E' مدول کشسانی است. نسبت پواسون برای لاستیک‌ها برابر ۰/۵ بوده و مدول کشسانی نیز از تجزیه مکانیکی دینامیکی (DMA) تعیین می‌شود. پس از محاسبه τ^* ، دمای T_v به آسانی از معادله (۳) تعیین می‌شود.

انواع ویتریمرها

تاکنون سامانه‌های ویتریمری متنوعی شناسایی شده‌اند. این موضوع همچنان به عنوان موضوع جذابی از سوی پژوهشگران در حال مطالعه است. در جدول ۲، چند نوع شبکه ویتریمری رایج آورده شده است.

قابلیت‌های ویژه ویتریمرها

شبکه‌های ویتریمری به دلیل ویژگی‌های پیش‌گفته، قابلیت‌های ویژه‌ای نشان می‌دهند. در ادامه این قابلیت‌ها ارائه می‌شود.

تغییر شکل دهی

دستیابی به اشکال هندسی پیچیده با روش‌هایی چون قالب‌گیری و ریخته‌گری بسیار دشوار است. پلیمرهای گرماسخت پس از یکبار تکمیل فرایند پخت، تغییر شکل نمی‌یابند. در عین حال، تغییر شکل پلیمرهای گرمانرم نیز جزئی نیست، زیرا در محدوده دمایی کوچک اطراف دمای انتقال شیشه‌ای، گرانروی به یکباره چند مرتبه تغییر می‌یابد. در مقابل، تغییرات گرانروی بر حسب دما در ویتریمرها آرنیوسی شکل است. بر این اساس، ویتریمرها می‌توانند به آسانی به وسیله خمش یا پچیدن در یک بازه دمایی نسبتاً وسیع و بدون نیاز به قالب، به اشکال پیچیده تغییر شکل یابند. به این قابلیت، تغییر شکل پذیری نیز گفته می‌شود [۱۸]. در شکل ۶، تغییر شکل نانوکامپوزیت ویتریمری اپوکسی-سیلیکا نشان داده شده است. این تغییر شکل، قابلیت بازگشت به حالت اولیه را دارد که در بخش بعدی با عنوان قابلیت حافظه شکلی به آن پرداخته شده است.

شبکه اپوکسی به طور کامل تنش را رها کرده و جریان می‌یابد. در رزین اپوکسی مثال، دمای T_v کمتر از دمای T_g است [۹]. با افزایش دما در محدوده دماهای بیش از T_g ، سرعت آسایش افزایش و در پی آن زمان آسایش کاهش می‌یابد. دلیل این مسئله، افزایش سرعت واکنش‌های تبادل در دماهای زیاد است [۱۰].

بر اساس مدل مکسول برای سیالات گرانروکشسان، زمان آسایش (τ) به صورت زمان لازم برای آسایش از ۶۳٪ تنش اولیه یا زمان لازم برای رسیدن به ۳۷٪ تنش اولیه تعریف می‌شود [۱۱]:

$$G(t) = G_0 \exp(-t/\tau) \rightarrow G_{(\tau=\tau_0)} = G_0 \exp(-1) = 0.37 G_0 \quad (1)$$

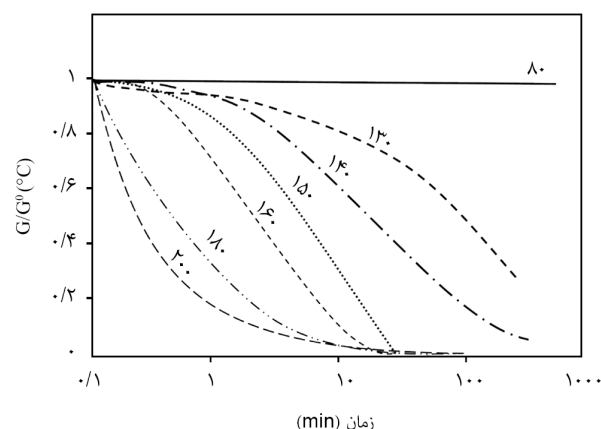
وابستگی زمان آسایش با دما نیز مطابق معادله (۲) بیان می‌شود [۱۱]:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E_a/RT) \quad (2)$$

که در آن، τ_0 زمان آسایش در دمای بی‌نهایت، E_a انرژی فعال‌سازی واکنش تبدیلی، R ثابت جهانی قانون گازها و T دمای انجام آزمون است. معادله (۲) را می‌توان به صورت معادله خطی زیر بازنویسی کرد:

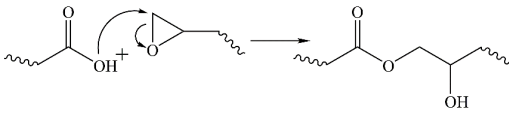
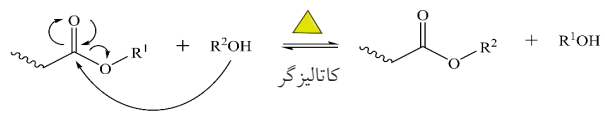
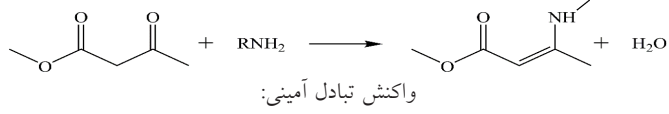
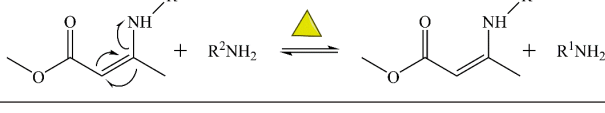
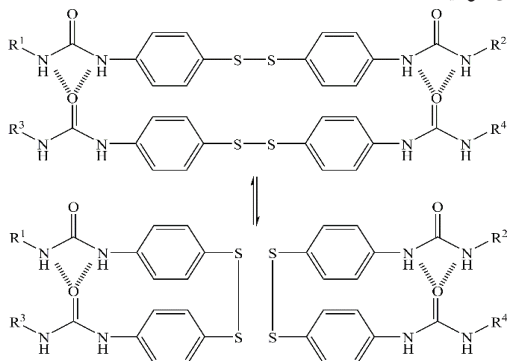
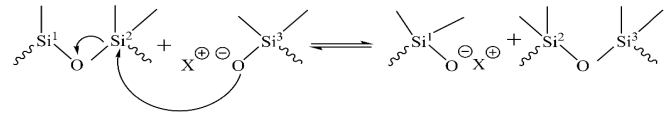
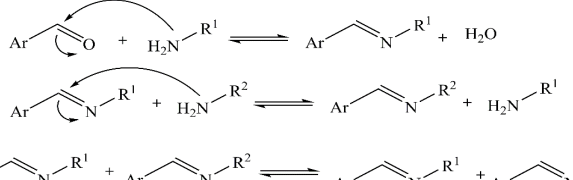
$$\ln[\tau(T)] - \ln[\tau_0] = E_a/RT \quad (3)$$

با وارد کردن مقادیر زمان آسایش دماهای مختلف در معادله (۳)، انرژی فعال‌سازی واکنش تبادل از طریق رگرسیون خطی محاسبه می‌شود. در ادامه می‌توان دمای T_v را نیز محاسبه کرد. برای این کار ابتدا باید τ^* (زمان آسایش در دمای T_v) از طریق معادله (۴) تعیین شود [۱۲]:



شکل ۵- منحنی‌های آسایش از تنش نرمال شده برای یک رزین اپوکسی ویتریمری در دماهای مختلف [۹].

جدول ۲- پنج مدل از انواع سامانه‌های ویتیریمی.

ویژگی‌ها	واکنش تبادل	نوع ویتیرمر
- واکنش تبادل سریع در دمای زیاد با وجود کاتالیزگر؛ - پایداری کم در درازمدت به دلیل آب‌کافت استر و پیرشدگی کاتالیزگر	واکنش میان اپوکسید و کربوکسیلیک اسید که به تشکیل واحد تکرارشونده شامل هر دو گروه عاملی استری و هیدروکسیل منجر می‌شود:  واکنش تبادل استری: 	ویتیرمر برپایه واکنش تبادل استری کربوکسیلات [۱۳]
- واکنش تبادل سریع بی‌نیاز به کاتالیزگر در دمای بیش از ۱۰۰ °C؛ - پایداری کم آمین‌ها در درازمدت در اثر تخریب اکسایشی	واکنش تشکیل یورتان وینیلی:  واکنش تبادل آمینی: 	ویتیرمر برپایه واکنش تبادل آمینی در یورتان‌های وینیلی [۱۴]
- واکنش تبادل بدون وجود کاتالیزگر	واکنش تبادل دی‌سولفید: 	ویتیرمر برپایه تبادل پیوندهای دی‌سولفید [۱۵]
- افزایش سرعت واکنش‌های تبادل با استفاده از کاتالیزگر و در عین حال کاهش پایداری و عمر شبکه	واکنش حذف و افزودن سیلانول روی بخش‌هایی از مولکول سیلوکسان: 	ویتیرمر برپایه تبادل سیلانول سیلوکسان [۱۶]
- اغلب در محیط حلالی	واکنش‌های زیر به ترتیب تعادل تشکیل ایمین، انتقال آمین میان ایمین‌ها و آمین‌ها و جابه‌جایی ایمین هستند: 	ویتیرمر برپایه تبادل ایمین آمین [۱۷]

حافظه شکلی

پلیمرهای حافظه شکلی، طبقه‌ای از مواد هوشمند هستند که قابلیت به‌خاطر سپردن شکل اولیه خود را دارند. این مواد به‌طور موقت تغییر شکل می‌دهند و به‌وسیله محرک‌های خارجی مانند دما به

شکل اولیه خود بازمی‌گردند. ویتیرمرها نیز استعداد بروز قابلیت حافظه شکلی را دارند. در شکل ۷، قابلیت حافظه شکلی کامپوزیت پلیمری شامل یک ویتیرمر پلی‌یورتانی به همراه نانولوله‌های کربنی نشان داده شده است [۲۰].



شکل ۷- خاصیت حافظه شکلی یک کامپوزیت پلیمری شامل ویتریمر پلی یورتانی دارای نانولوله های کربن [۲۰]: (الف) تغییر شکل با محدود کردن حرکت زنجیرهای مولکولی در حین خنک سازی تا زیر دمای انتقال و (ب) بازیابی شکل با حرکت زنجیرهای مولکولی از طریق گرمادهی تا بیش از دمای انتقال.

شده است که دلیل آن می تواند گرانی قیمت پارچه تقویت کننده نسبت به رزین های معمول باشد. در شکل ۹، نمایی از چرخه بازیافت کامپوزیت کربن-اپوکسی ویتریمری در حلال اتیلن گلیکول نشان داده شده است [۲۲].

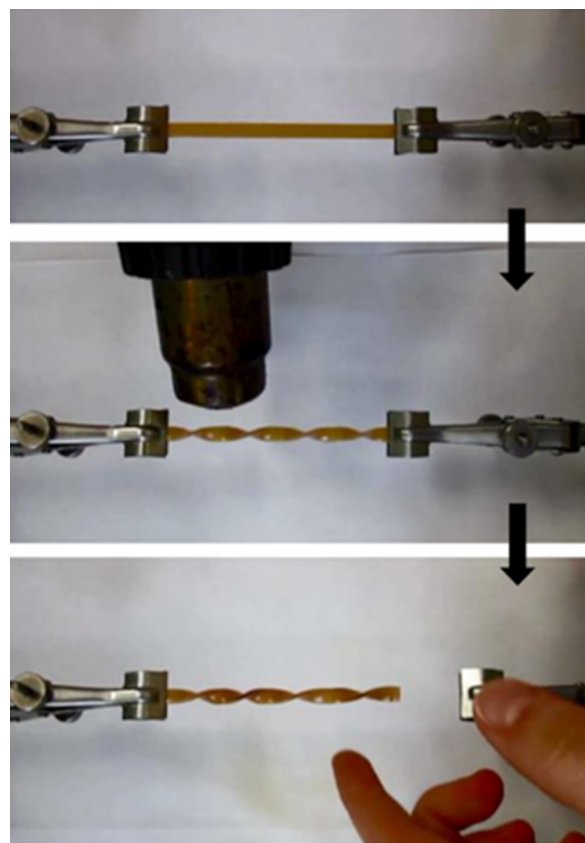
همان طور که در شکل ۹ مشاهده می شود، کامپوزیت کربن-اپوکسی اولیه داخل حلال اتیلن گلیکول فرو برده شده و پس از گرمادهی، رزین اپوکسی از پارچه کربنی جدا می شود. در ادامه با تبخیر اتیلن گلیکول، رزین اپوکسی نیز قابلیت استفاده مجدد را دارد. بنابراین، کامپوزیت کربن-اپوکسی بازیافتی تولید می شود. در بازیافت شیمیایی، رزین ویتریمری درون یک حلال فعال حل می شود. منظور از حلال فعال در اینجا حلالی است که بتواند در واکنش های تبادل پیوندهای عرضی شریک شده و باعث تبدیل زنجیرهای بلند به بخش های کوچک تر شود [۲۲].

تورم در حلال

برخلاف آنچه که پیش تر درباره امکان بازیافت رزین با توجه به



شکل ۸- چرخه بازیافت مکانیکی قطعه تولید شده با رزین اپوکسی ویتریمری [۹].



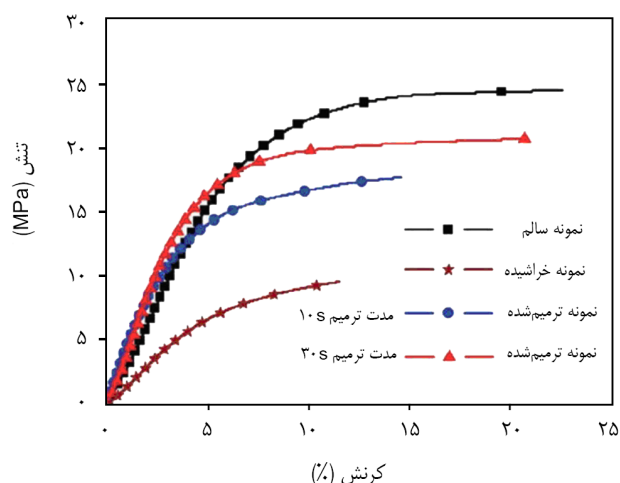
شکل ۶- تغییر شکل نوار ساخته شده از نانوکامپوزیت ویتریمری اپوکسی-سیلیکا با پیچیدن و گرمادهی موضعی در دمای 200°C [۱۹].

بازیافت

پیوندهای عرضی پویا، امکان بازیافت پلیمرهای گرماسخت را در سامانه های ویتریمری فراهم می کنند. این قابلیت می تواند پنجره بزرگی را برای توسعه کاربرد پلیمرهای گرماسخت باز کند. بسته به ماهیت پیوندهای شیمیایی پویا، بازیافت از دو طریق مکانیکی و شیمیایی می تواند انجام پذیرد [۹، ۲۱].

بازیافت مکانیکی قطعات تولیدی از پلیمرهای گرماسخت نسبت به بازیافت شیمیایی روش را آسان تر به شمار می رود. برای این کار می توان ضایعات این قطعات را به شکل پودر ریز خرد کرد. سپس در قالبی با اعمال فشار و دما، فرایند فشرده سازی و تولید قطعه جدید را انجام داد. برای بررسی خواص مکانیکی قطعات بازیافتی، می توان آن ها را به شکل دمبل درآورد و پس از شکسته شدن طی آزمون کشش دوباره به پودر تبدیل کرد (شکل ۸). در اکثر موارد قطعه تولیدی طی فرایند بازیافت ظاهری، سالم و کامل دارد. همچنین، کاهش خواص مکانیکی آن نیز در محدوده قابل قبولی قرار دارد [۹].

بازیافت شیمیایی درباره کامپوزیت های ویتریمری بیشتر مطالعه



شکل ۱۱- تغییرات تنش برحسب کرنش فیلم نانوکامپوزیتی برای چهار نمونه سالم، نمونه خراشیده و نمونه‌های ترمیم‌شده با روش تابش زیرقرمز با دو زمان ترمیم ۱۰ s و ۳۰ s [۲۴].

شامل رزین اپوکسی ویتریمری و نانولوله‌های کربنی را برای بررسی قابلیت ترمیم انتخاب کردند. آن‌ها با استفاده از تیغ، خراشی روی فیلم ایجاد کردند. سپس با استفاده از گرمادهی به وسیله تابش زیرقرمز عملیات ترمیم فیلم را انجام دادند. در شکل ۱۱، تغییرات تنش برحسب کرنش برای این فیلم نانوکامپوزیتی آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، با انجام فرایند ترمیم، خواص مکانیکی فیلم خراشیده تا حد بسیار زیادی به خواص مکانیکی فیلم سالم اولیه نزدیک شده است.

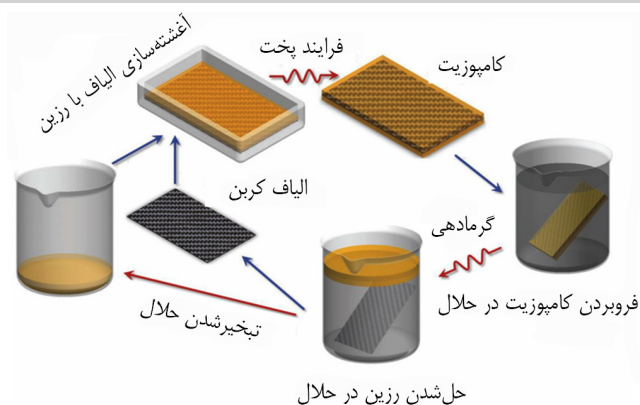
فرایند مجدد

شبکه پویای پلیمرهای ویتریمری، قابلیت بازفرآوری قطعات ساخته‌شده از پلیمرهای گرماسخت را فراهم می‌کند. در شکل ۱۲، ورق کامپوزیت کربن-اپوکسی ویتریمری با فرایند قالب‌گیری انتقالی رزین ساخته شده و درون قالب زیگزاگی شکل تحت فرایند پرس داغ قرار گرفته است.

همان‌طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، ورق کامپوزیت کاملاً شکل قالب زیگزاگ را گرفته است. قابلیت بازفرآوری قطعه‌های ساخته‌شده از رزین‌های گرماسخت می‌تواند کاربردهای متنوعی را برای این دسته از مواد به دنبال داشته باشد [۹].

محدودیت‌های استفاده از ویتریمرها

با وجود قابلیت‌های جذاب مواد ویتریمری، استفاده از این مواد با توجه به ماهیت شیمیایی سامانه ویتریمری انتخابی، محدودیت‌هایی را نیز به دنبال دارد که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از:

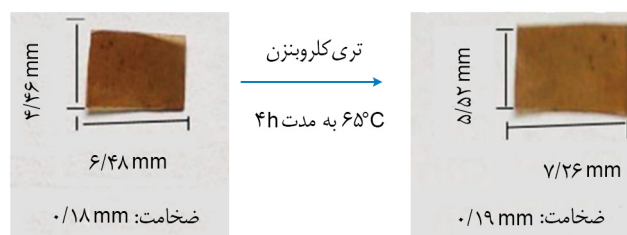


شکل ۹- چرخه بازیافت یک کامپوزیت کربن-اپوکسی ویتریمری در حلال اتیلن گلیکول [۲۲].

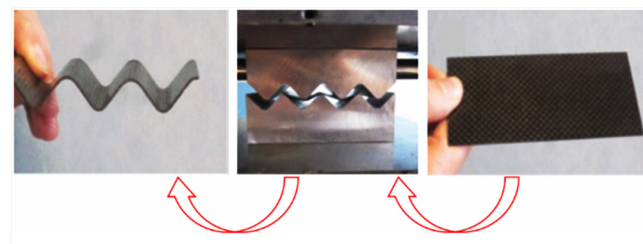
انحلال‌پذیری آن در حلال فعال بیان شد، یکی از نشانه‌ها برای اثبات برقراری پیوندهای عرضی و تشکیل شبکه در سامانه‌های ویتریمری، حل نشدن آن‌ها در حلال غیرفعال و بروز پدیده تورم است. بدیهی است، حلال انتخابی برای این هدف باید حلال خوبی برای رزین پیش از تشکیل پیوند عرضی به‌شمار آید. همچنین، حداکثر دمای انتخابی باید کمتر از دمای تخریب پلیمر باشد که با گرماسنجی تفاضلی پوششی یا تجزیه گرمائوزنی تعیین شده است [۲۳]. در شکل ۱۰، میزان تورم نمونه ساخته‌شده از یک شبکه رزین اپوکسی ویتریمری پس از قرارگیری درون حلال تری‌کلروبنزن به مدت ۴ h و در دمای ۶۵ °C نشان داده شده است.

ترمیم

در پلیمرهای گرماسخت متداول، امکان ترمیم بدون استفاده از عامل ترمیم‌کننده وجود ندارد. قابلیت ترمیم یا تعمیر چندباره ترک‌هایی با ابعاد میکرومتر امکان بسیار جذابی در ویتریمرهاست. زیرا این قابلیت با جلوگیری از رشد ترک‌ها، قطعه را از یک شکست با ابعاد ماکروسکوپی حفظ می‌کند و در پی آن زمان بهره‌برداری از قطعه را افزایش می‌دهد. Yang و همکاران [۲۴]، نوعی فیلم نانوکامپوزیتی



شکل ۱۰- تورم نمونه ساخته‌شده از شبکه رزین اپوکسی ویتریمری در حلال [۲۳].



شکل ۱۲- فرایند پرس داغ ورق کامپوزیت کربن-اپوکسی ویتیریمی پخت‌شده با استفاده از قالب زیگزاگی شکل [۹].

- لزوم کمتر بودن دمای کاربری قطعه از دمای T_v ؛

- قیمت زیاد؛

- مقیاس پذیری کم؛

- ناپایداری کاتالیزگر در سامانه‌هایی که از این جزء بهره می‌برند.

- امکان تخریب گرمایی در حین فرایند مجدد؛

- خواص مکانیکی نسبتاً کم؛

- ناپایداری در برابر شرایط اکسایش و آب‌کافت طولانی‌مدت.

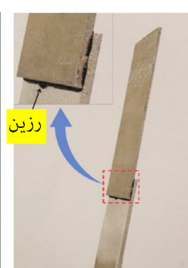
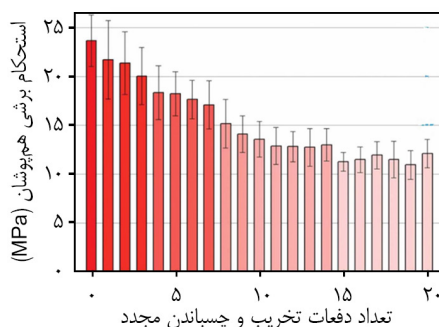
کاربرد ویتیریم‌ها

اگرچه در بخش قابلیت‌های ویژه ویتیریم‌ها به برخی از کاربردهای این مواد مانند ترمیم قطعات پلیمری اشاره شد، اما در اینجا دو کاربرد دیگر سامانه‌های ویتیریمی به‌طور خاص بحث می‌شوند.

ساخت چسب‌های برگشت‌پذیر

چسب‌های برگشت‌پذیر (reversible adhesive) در دسته مواد خودترمیم قرار می‌گیرند. این چسب‌ها پس از تخریب اتصال با نیروی مکانیکی، قابلیت ایجاد چسبندگی مجدد را دارند. به‌طور کلی، دو مزیت استحکام زیاد و برگشت‌پذیری در چسب‌های برگشت‌پذیر با یکدیگر جمع نمی‌شوند. در عین حال استحکام با هر مرحله تخریب اتصال و چسباندن مجدد نیز کاهش می‌یابد. Huang و همکاران [۲۵]، غشای چسب ویتیریمی برپایه پلی(۳،۲،۱-تری‌آزولیوم) را تولید کردند که در فرمول‌بندی آن با قراردادن متناوب قسمت‌های انعطاف‌پذیر و قسمت‌های صلب در کنار یکدیگر به استحکامی در حدود $23/7 \text{ MPa}$ در برابر استحکام کمتر از $7/5 \text{ MPa}$ سایر چسب‌های برگشت‌پذیر دست یافتند. قسمت‌های انعطاف‌پذیر برای انجام واکنش‌های برگشت‌پذیر و قسمت‌های صلب برای دستیابی به استحکام زیادند. استحکام این چسب پس از ۲۰ بار تخریب اتصال و چسباندن مجدد به 10 MPa کاهش می‌یابد.

در شکل ۱۳، اتصال دو تیغه آلومینیمی با استفاده از غشای چسب



شکل ۱۳- جریان یافتن رزین در مرتبه هجدهم چسباندن تیغه‌های آلومینیمی با استفاده از چسب ویتیریمی و تغییرات استحکام برشی طی بیست مرتبه تخریب و چسباندن مجدد تیغه‌ها [۲۵].

ویتیریمی و تغییرات استحکام پس از ۲۰ مرتبه تخریب و چسباندن مجدد نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما به بیش از دمای T_v چسب ویتیریمی، رزین دوباره جریان می‌یابد [۲۵].

ساخت پیش‌آغشته‌های کامپوزیتی بادوام

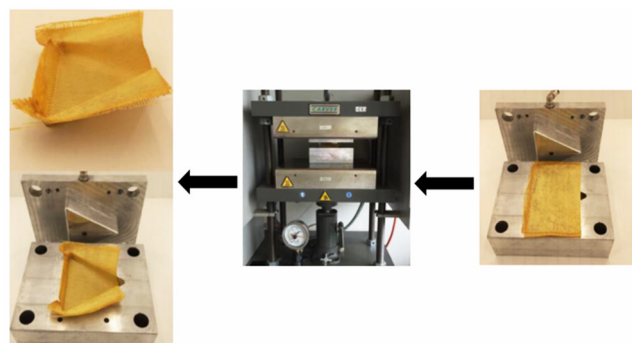
واژه پیش‌آغشته از مفهوم مواد پیش‌آغشته‌شده گرفته شده است. پیش‌آغشته شامل الیاف تقویت‌کننده و ماده پلیمری بوده که به‌طور جزئی پخت شده است. پیش‌آغشته‌ها آماده شکل‌گیری و تبدیل به محصول نهایی کامپوزیتی هستند. از جمله موارد مصرف پیش‌آغشته‌ها می‌توان به ساخت محفظه موتور موشک‌ها، فداشونده‌ها، چندلایه‌های عایق الکتریکی و مواد پایه برای تولید صفحات مدار چاپی اشاره کرد [۲۶، ۲۷].

عمر نگهداری پیش‌آغشته از محدودیت‌های اساسی این محصول واسطه‌ای است. به‌دلیل ماهیت برگشت‌ناپذیر پخت مواد گرماسخت رایج، مواد پیش‌آغشته به‌طور جزئی در فرایند آغشته‌سازی الیاف پخت می‌شوند. در ادامه برای جلوگیری از کامل شدن فرایند پخت تا زمان استفاده در ساخت کامپوزیت‌ها، معمولاً در دمای 18°C - منجمد می‌شوند. پیش‌آغشته‌ها با گذشت عمر نگهداری آن‌ها یا قرارگیری در شرایط نگهداری نامطلوب خواص کلیدی خود مانند چسبناکی، جریان‌پذیری و شکل‌پذیری مطلوب را از دست داده و بنابراین امکان استفاده از این مواد وجود ندارد.

ایده ساخت پیش‌آغشته بادوام با مزایایی چون عمر نگهداری طولانی، حمل‌ونقل و ذخیره‌سازی در محیط، کاهش زمان تولید قطعات کامپوزیتی به‌دلیل عدم نیاز به تکمیل فرایند پخت و نیز بازیافت‌پذیری در پاسخ به محدودیت‌های پیش‌آغشته‌های رایج در این نقطه شکل می‌گیرد. تاکنون استفاده از سامانه ویتیریمی برای ساخت پیش‌آغشته‌های بادوام در موارد محدودی تجربه شده است.

نتیجه گیری

در این مقاله به معرفی ویتریمرها به عنوان دسته‌ای از مواد پلیمری هوشمند پرداخته شد. قابلیت‌های ویژه و جذاب ویتریمرها مانند بازفرآوری، ترمیم، حافظه شکلی و بازیافت در کنار تازگی پیدایش این مواد (از سال ۲۰۱۱)، باعث جلب توجه پژوهشگران به این موضوع شده است. مطابق بررسی به عمل آمده، پژوهش‌ها درباره پلیمرهای ویتریمری بیشتر در سه حوزه معرفی سامانه‌های ویتریمری جدید؛ شناسایی، کنترل و بهبود خواص ویتریمرها و کاربرد رزین‌های ویتریمری در ساخت قطعات پلیمری، چسب‌ها و کامپوزیت‌ها متمرکز بوده است. با وجود گسترش روزافزون فعالیت‌های پژوهشی در این حوزه، به نظر می‌رسد، همچنان مسیری طولانی تا غلبه بر محدودیت‌های این مواد و بهره‌برداری از آن‌ها در مقیاس صنعتی و انبوه پیش روی محققان است. امید است، مقاله حاضر سرآغاز تعریف پروژه‌های علمی و فناوری مرتبط در سطح جامعه پلیمر ایران باشد.



شکل ۱۴- قالب‌گیری ورق پیش‌آغشته ویتریمری با پخت کامل [۲۸].

در شکل ۱۴، پیش‌آغشته ویتریمری با روش آغشته‌سازی دستی تهیه و پخت آن به طور کامل و ۱۰۰٪ انجام پذیرفته است. در ادامه، دو تک‌ورق از این پیش‌آغشته تحت فرایند پرس قرار گرفته و با توجه به قابلیت ویتریمری موجود در ساختار فرمول‌بندی رزین آن، شکل قالب را گرفته است [۲۸].

مراجع

- Kissounko D.A., Taynton P., and Kaffer C., New Material: Vitrimers Promise to Impact Composites, *J. Rein. Plast.*, **62**, 162-166, 2018.
- Denissen W., Winne J.M., and Du Prez F.E., Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-Like Fluidity, *Chem. Sci.*, **7**, 30-38, 2016.
- Montarnal D., Capelot M., Tournilhac F., and Leibler L., Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks, *Science*, **334**, 965-968, 2011.
- Azcune I., Elorza E., Ruiz de Luzuriaga A. et al., Analysis of the Effect of Network Structure and Disulfide Concentration on Vitrimer Properties, *Polymers*, **15**, 4123, 2023.
- Zhang Y.C., Li W.D., Zhao X. et. al., Epoxy-Based High-k Composite Vitrimer: With Low Dielectric Loss, High Breakdown Strength and Surface Electrical Damage Repairability, *Chem. Eng. J.*, **473**, 145199, 2023.
- Roig A., D'Agoſtino V., Serra A., and De la Flor S., Towards Fast Relaxation Rates and Creep Resistance in Disulfide Vitrimer-Like Materials, *React. Funct. Polym.*, **193**, 105764, 2023.
- Capelot M., Unterlass M.M., Tournilhac F., and Leibler L., Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition, *ACS Macro. Lett.*, **1**, 789-792, 2012.
- Khalafi H.R., Ehsani M., and Khonakdar H.A., Investigation of the Cure Kinetics and Thermal Stability of an Epoxy System Containing Cyſtamine as Curing Agent, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 1251-1261, 2021.
- De luzuriaga A.R., Martin R., Markaide N., Rekondo A., Cabañero G., Rodriguez J., and Odriozola I., Epoxy Resin with Exchangeable Disulfide Crosslinks to Obtain Reprocessable, Repairable and Recyclable Fiber-Reinforced Thermoset Composites, *Mater. Horiz.*, **3**, 241-247, 2016.
- Tang Z., Liu Y., Guo B., and Zhang L., Malleable, Mechanically Strong, and Adaptive Elastomers Enabled by Interfacial Exchangeable Bonds, *Macromolecules.*, **50**(19), 7584-7592, 2017.
- Qiu M., Wu S., Tang Z., and Guo B., Exchangeable Interfacial Crosslinks towards Mechanically Robust Elastomer/Carbon Nanotubes Vitrimers, *Compos. Sci. Technol.*, **165**, 24-30, 2018.
- Ma Z., Wang Y., Zhu J., Yu J., and Hu Z., Bio-Based Epoxy Vitrimers: Reprocessability, Controllable Shape Memory, and Degradability, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **55**(10), 1790-1799, 2017.
- Yu K., Taynton P., Zhang W., Dunn M. L. and Qi H.J., Influence of Stoichiometry on the Glass Transition and Bond Exchange Reactions in Epoxy Thermoset Polymers, *RSC Adv.*, **4**, 10108-10117, 2014.
- Denissen W., Rivero G., Nicolaÿ R., Leibler L., Winne J.M.,

- and Du Prez F.E., Vinylogous Urethane Vitrimers, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 2451–2457, 2015.
15. Martin R., Rekondo A., Ruiz de Luzuriaga A., Cabanero G., Grande H.J., and Odriozola I., The Processability of a Poly(urea-urethane) Elastomer Reversibly Crosslinked with Aromatic Disulfide Bridges, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 5710–5715, 2014.
16. Zheng P. and McCarthy T.J. , A Surprise from 1954: Siloxane Equilibration is a Simple, Robust, and Obvious Polymer Self-healing Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2024–2027, 2012.
17. Deng G., Li F., Yu H., Liu F., Liu C., Sun W. et al., Dynamic Hydrogels with an Environmental Adaptive Self-healing Ability and Dual Responsive Sol–Gel Transitions, *ACS Macro Lett.*, **1**, 275–279, 2012.
18. Liu Y., Tang Z., Chen Y., Zhang C., and Guo B., Engineering of β -Hydroxyl Esters into Elastomer-Nanoparticle Interface towards Malleable, Robust and Reprocessable Vitrimer Composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 2992–3001, 2018.
19. Legrand A. and Soulié-Ziakovic C., Silica–Epoxy Vitrimer Nanocomposites, *Macromolecules*, **49**, 5893–5902, 2016.
20. Yan P., Zhao W., Jiang L., Wu B., Hu K., Yuan Y., and Lei J., Reconfiguration and Shape Memory Triggered by Heat and Light of Carbon Nanotube–Polyurethane Vitrimer Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 1–8, 2018.
21. Zhang Q., Li M., Feng P., Meng L., Jian X., and Xu J., Rapid Stress Relaxation and Degradable Aromatic Disulfide Vitrimer for Recyclable Carbon Fiber Reinforced Composite, *J. Polym. Res.*, **31**, 87, 2024.
22. Yu K., Shi Q., Dunn M.L., Wang T., and Qi H.J., Carbon Fiber Reinforced Thermoset Composite with Near 100% Recyclability, *J. Adv. Funct. Mater.*, **26**, 6098–6106, 2016.
23. Wang Z., Li Z., Wei Y., and Ji Y., Gold Nanospheres Dispersed Light Responsive Epoxy Vitrimers, *Polymers*, **10**, 1–7, 2018.
24. Yang Y., Pei Z., Zhang X., Tao L., Wei W., and Ji Y., Carbon Nanotube–Vitrimer Composite for Facile and Efficient Photo-Welding of Epoxy, *Chem. Sci.*, **5**, 3486–3492, 2014.
25. Tang J., Wan L., Zhou Y., Pan H., and Huang F., Strong and Efficient Self-healing Adhesive Based on Dynamic Quaternization Cross-links, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 21169–21177, 2017.
26. Khalafi H.R., Mortezaei M., and Amiri Amraei I., Relationship Between the Process Parameters and Resin Content of a Glass/ Epoxy Prepreg Produced by Dipping Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 391–402, 2014.
27. Khalafi H.R. and Mortezaei M., Effect of Processing Parameters on the Properties of Solvent and Hot-melt Prepreg Manufacturing Methods, *Polymerization (Persian)*, **4**, 72–82, 2014.
28. Denissen W., Baere I.D., Paepegem W.V., Leibler L., Winne J., and Du Prez F.E., Vinylogous Urea Vitrimers and Their Application in Fiber Reinforced Composites, *Macromolecules*, **51**, 2054–2064, 2018.