

## Povzetek

Polimeri in polimerni materiali so pametni izumi in ena izmed gonilnih sil razvoja tehnologije dvajsetega stoletja. Danes, je težnja po prilagoditvi polimernih materialov s sposobnostjo samoceljenja velika, in sicer ne samo, da si ljudje želimo produkte z neomejenim rokom uporabe, ampak tudi omejitve surovin in stroški povezani z izdelavo izdelkov, diktirajo pripravo polimernih materialov s sposobnostjo samoceljenja. Predstavljeno delo tako predstavlja zgolj še en kamenček v gradnji mozaika imenovanega polimeri s sposobnostjo samoceljenja.

V prvi stopnji doktorskega dela preučujem sistem Diels–Alder reakcije med *N*-fenilmaleimidom in benzoksazinom s pripojeno furansko skupino, z namenom iskanja načina uspešne implementacije mehanizma samoceljenja v benzoksazinske sisteme. Reakcijo v talini in raztopini spremljam v odvisnosti od temperature/časa, pri čemer napravim tudi kinetično študijo. Diels–Alder reakcija vodi v nastanek zmesi diastereomerov imenovanih *endo* in *ekso* adukta. Za sistema reakcije v talini in raztopini podrobno spremljam konverzijo reakcije ter *ekso/endo* razmerje. Ugotovim, da je pri reakciji v talini Diels–Alder reakcija pogojena s taljenjem reakcijske mešanice pri 60 °C z *ekso/endo* razmerjem v korist *endo* adukta. Študij kinetike v raztopini razkrije, da Diels–Alder reakcija sledi tipični bimolekularni reverzibilni reakciji drugega reda. Pridobljene aktivacijske energije so podobne tistim v literaturi, in sicer so enake 48,4 in 51,9 kJ/mol za Diels–Alder reakcijo ter 91,0 in 102,3 kJ/mol za retro Diels–Alder reakcijo, v acetonitrilu in kloroformu. Retro Diels–Alder reakcija ima veliko večji vpliv na reakcijsko ravnotežje pri reakciji v raztopini kot na reakcijo v talini. Študija podrobno ponazori DA reakcijo in pripomore k pridobitvi osnovnega znanja, ki je bistven za razumevanje nadaljnjega konstruiranja materialov s sposobnostjo samoceljenja na osnovi Diels–Alder reakcije.

V drugi stopnji tekom dela razvijem novi inovativni način priprave maleimidobenzoksazinov. Omenjeni pristop prvič v zgodovini maleimidobenzoksazinov omogoča fenolno raznolikost, kar seveda tudi mnogokrat poveča možnosti za krojenje lastnosti benzoksaznov, sedaj tudi preko fenolne raznolikosti. Ključ do učinkovite implementacije novega sinteznega pristopa, je sinteza in uporaba aminomaleimidne komponente, katero pripravim po modificirani štiristopenjski metodi, brez potrebe po uporabi kromatografskih tehnik čiščenja. Izkoristki reakcije priprave maleimidobenzoksazinov med aminomaleimidom in fenoli v prisotnosti paraformaldehida dosežejo vrednosti vse do 95 %, kar je znatna izboljšava glede na predhodne študije, ki vključujejo sintezo maleimidobenzoksazinov. Vse intermediate pri sintezi aminomaleimida ter vse novo pripravljene maleimidobenzoksazine karakteriziram z <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR in IR spektroskopijo. Proces zamreževanja novih maleimidobenzoksazinov preučim z DSC in DMA analizo. Novi maleimidobenzoksazini imajo podobne lastnosti, kot že opisani maleimidobenzoksazini v literaturi, in sicer imajo predstavljeni sistemi visoke temperature steklastega prehoda, preko 240 °C. Termogravimetrična analiza potrди izboljšano termično stabilnost maleimidobenzoksazinov glede na anilinobenzoksazine. Maleimidobenzoksazine med

drugim tudi testiram na sposobnost sodelovanja v Diels–Alder reakciji, kot potencialne sisteme za pripravo materialov s sposobnostjo samoceljenja. V zaključku druge stopnje uspešno tudi kvalitativno demonstriram potencial samoceljenja na osnovi DA reakcije v benzoksazinskem materialu.

V tretji stopnji termoreverzibilen Diels–Alder adukt preko raztopinske homogenizacije vključim v epoksi/amin sistem, z namenom zagotavljanja mehanizma za samoceljenje materiala. Diels–Alder adukt je produkt reakcije med furanobenzoksazinom (G-f) in *N*-fenilmaleimidom (PMI). Epoksi formulacije, ki vsebujejo stehiometrično količino heksametilendiamina brez (EM) in z dodatkom DA komponent (EMDA) pripravim pri 70 °C. Za namen preučevanja poti kemijskih reakcij, pripravim tudi epoksida z vsebnostjo samo G-f (EMGf) in PMI (EMM) komponent. Mehanske in termične lastnosti epoksi sistemov študiram z dinamično mehansko analizo in diferenčnim dinamičnim kalorimetrom. Za namen preučevanja ponovljivosti in učinkovitosti samoceljenja uporabim compact tension (CT) geometrijo preizkušancev s sredinsko luknjo, katere namen je zaustavitev napredovanja razpoke. Samoceljenje dosežem s temperaturnim ciklom, ki odgovarja retro Diels–Alder reakciji (140 °C) in formaciji Diels–Alder aduktov v temperaturnem območju (70–80 °C). Čeprav pripravljene materiali niso povsem zamreženi ( $T_g$ -ji  $\sim 60$  °C), so vrednosti njihovih trdnosti podobne tradicionalnim epoksi sistemom. Vendar, zaradi nepopolnega zamreženja epoksi sistemov, opazim lastnosti samoceljenja tudi pri referenčnih epoksidnih materialih (EM, EMM in EMGf), ki nimajo prisotnega DA adukta. Omenjeno  $T_g$ -celjenje po prvem samoceljenju močno upade ( $\sim 25$  % pri prvem samoceljenju,  $\sim 4$  % pri drugem in tretjem samoceljenju). Izboljšano samoceljenje, glede na referenčne epoksidge opazim v primeru, ko je samoceljenje podprto tudi s strani Diels–Alder reakcije ( $\sim 30$  % pri prvem celjenju,  $\sim 8$  % pri drugem in tretjem celjenju). Medtem ko zelo visoko učinkovitost samoceljenja opazim v primeru EMDA materiala ( $\sim 70$  % v vseh ciklih), ko zlomljene CT preizkušance celim pri temperaturi nekoliko nad  $T_g$  (70 °C) vzorca, ki popolnoma zanemari temperaturni pogoj za retro Diels–Alder reakcijo.

**Ključne besede:** samoceljenje, Diels–Alder, furan, maleimid, benzoksazin.