

مروری بر ویتیرمها: ساختار، خواص، کاربردها و چشم‌اندازهای آینده

محمدجواد فطرس^۱، جعفر خادم‌زاده یگانه^{۲*}

۱. تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

۲. قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

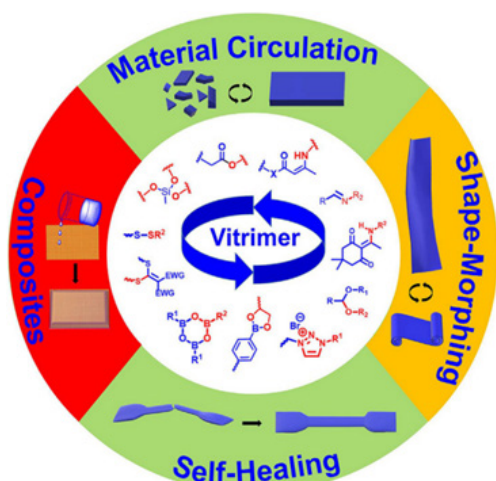
ویتیرمها به عنوان نسل نوینی از شبکه‌های کووالانسی دینامیک، ترکیبی منحصر به فرد از ویژگی‌های گرماسخت‌ها و گرمانرم‌ها را در خود جای داده‌اند. برخلاف گرماسخت‌های سنتی که پس از پخت، غیرقابل بازیافت و غیرقابل فرآوری هستند، ویتیرمها از طریق واکنش‌های تبادلی پیوند در دماهای بالا قادر به بازآرایی توپولوژیک شبکه هستند، در حالی که پایداری مکانیکی خود را حفظ می‌کنند. این ویژگی موجب شده است که ویتیرمها گزینه‌ای ارزشمند برای تحقق اقتصاد چرخشی پلیمرها، بازیافت مکانیکی و شیمیایی، فرآوری مجدد، خودترمیمی و تولید کامپوزیت‌های پیشرفته باشند. در دهه اخیر، دامنه شیمی ویتیرمها فراتر از سامانه‌های اپوکسی گسترش یافته و شبکه‌های پلی‌استری، پلی‌یورتانی و زیست‌پایه نیز معرفی شده‌اند. این تنوع ساختاری، فرصت‌های جدیدی در کاربردهایی نظیر چسب‌ها، پوشش‌ها، الکترونیک انعطاف‌پذیر و مهندسی پزشکی فراهم ساخته است. با این وجود، چالش‌هایی همچون وابستگی به کاتالیزورهای فلزی، دمای بالای تعویض توپولوژیک (Tv)، محدودیت در خواص مکانیکی، خزش و مقیاس‌پذیری صنعتی همچنان مانع از تجاری‌سازی گسترده این مواد شده است. این مقاله مروری با هدف ارائه تصویری جامع از اصول شیمیایی و سازوکارهای تبادلی پیوند، انواع ویتیرمها و خواص مشخصه آن‌ها تدوین شده است. همچنین آخرین دستاوردهای تحقیقاتی، کاربردهای نوظهور و چالش‌های کلیدی مطرح می‌شوند. در نهایت، چشم‌انداز آینده با تأکید بر توسعه سامانه‌های کاتالیزور آزاد، طراحی مونومرهای زیست‌پایه و بهره‌گیری از نانوپرکننده‌ها برای ارتقای عملکرد مکانیکی و پایداری محیط‌زیستی ترسیم شده است. این افق نویدبخش به کارگیری گسترده ویتیرمها در صنایع پیشرفته و پایدار آینده خواهد بود.

واژه‌های کلیدی:

ویتیرمر،
شبکه کووالانسی دینامیک،
خودترمیمی،
بازیافت پلیمرها،
مواد زیست‌پایه

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

khademzadeh@qut.ac.ir



شکل ۱ خواص و قابلیت‌های ارزشمند ویتریمرها [۴].

مرور جامع پیشرفت‌های اخیر در زمینه ویتریمرها برای جامعه علمی و صنایع کاربردی ضروری است.

۲ مبانی و سازوکار ویتریمرها

ویتریمرها به‌عنوان زیرمجموعه‌ای از شبکه‌های کووالانسی دینامیک معرفی شده‌اند که در آن‌ها پیوندهای کووالانسی امکان بازآرایی در دماهای بالا را دارند. برخلاف گرماسخت‌های کلاسیک که دارای ساختار صلب و غیرقابل تغییر هستند، ویتریمرها می‌توانند در شرایط حرارتی مناسب توپولوژی شبکه خود را بازآرایی کنند، بدون آنکه چگالی اتصالات عرضی کاهش یابد. این ویژگی منحصر به فرد موجب می‌شود که ویتریمرها در دماهای پایین خواص مکانیکی مشابه گرماسخت‌ها را داشته باشند، در حالی که در دماهای بالا مانند ماده گرانش‌کشسان جریان‌پذیر عمل کنند. نخستین بار محققان در سال ۲۰۱۱ این مفهوم را معرفی کردند و نشان دادند که یک شبکه اپوکسی-انیدریدی می‌تواند از طریق واکنش‌های تبادل استری در حضور کاتالیزگر فلزی بازآرایی شده و رفتار گرانش‌روی آن شباهتی چشمگیر به تغییر گرانش‌روی شیشه سیلیکایی داشته باشد [۳]. شبکه‌های کووالانسی دینامیک به‌طور کلی بر اساس نوع سازوکار تبادل پیوند به دو دسته تجزیه‌کننده و مشارکتی تقسیم می‌شوند که در شکل ۲ طرح‌واره آن قابل مشاهده است.

۲-۱ سازوکار تجزیه‌کننده

در سازوکار تجزیه‌کننده، پیوندها ابتدا شکسته و سپس دوباره تشکیل می‌شوند. این فرایند باعث کاهش موقت در چگالی اتصالات عرضی و در نتیجه افت ناگهانی خواص مکانیکی می‌شود. نمونه‌ای از این سامانه‌ها واکنش‌های برگشت‌پذیر دیلر-

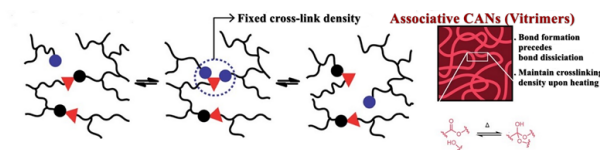
۱ مقدمه

پلیمرهای شبکه‌ای یا گرماسخت به دلیل استحکام مکانیکی بالا، مقاومت حرارتی و مقاومت شیمیایی، نقش حیاتی در صنایع پیشرفته دارند. با این حال، خاصیت غیرقابل ذوب و غیرقابل انحلال این مواد پس از فرایند پخت چالش‌هایی در زمینه بازیافت، فرایندپذیری مجدد و پایداری زیست‌محیطی ایجاد می‌کند؛ به‌طوری‌که در پایان عمر، این گرماسخت‌ها غالباً به زباله‌های غیرقابل استفاده تبدیل می‌شوند و امکان بازفرآوری آن‌ها مانند گرمانرم‌ها وجود ندارد.

در پاسخ به این چالش‌ها، طی یک دهه اخیر توجه بسیاری به توسعه شبکه‌های کووالانسی دینامیک (Covalent Adaptable Networks (CANs)) جلب شده است. برخلاف گرماسخت‌های کلاسیک، در این شبکه‌ها پیوندهای کووالانسی توانایی بازآرایی در شرایط خاص مانند گرما یا حضور کاتالیزگر را دارند. بسته به سازوکار تبادل، این شبکه‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: شبکه‌های تجزیه‌کننده (Dissociative): پیوندها ابتدا شکسته و سپس دوباره تشکیل می‌شوند [۱].

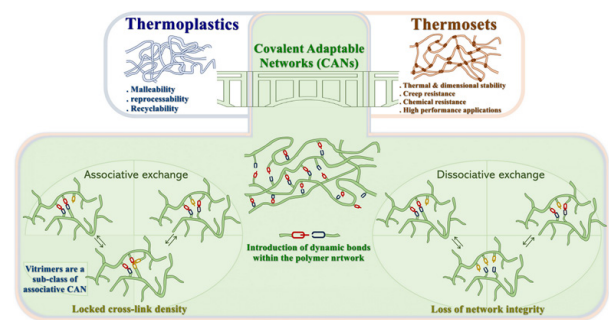
شبکه‌های مشارکتی (Associative): پیوندها از طریق واکنش‌های تبادل پیوند (Bond Exchange Reaction) بازآرایی می‌شوند بدون اینکه ساختار کلی شبکه تغییری کند [۲]. در سال ۲۰۱۱، گروه لیبلر اصطلاح ویتریمر (Vitrimers) را در مقاله‌ای معرفی کرد. آن‌ها شبکه‌ای اپوکسی-انیدریدی را با حضور کاتالیزگر Zn^{2+} توسعه دادند که در دماهای پایین مثل گرماسخت صلب می‌ماند، اما در دماهای بالا به‌واسطه فعال‌شدن واکنش تبادل استری، رفتار گرانش‌کشسان مشابه شیشه دارد [۳]. از آن زمان تاکنون، ویتریمرها در گستره‌ای از شیمی‌های دینامیک مانند تبادل استری در شبکه‌های اپوکسی و پلی‌استر، تبادل دی‌سولفید، ایمین، اورتان و بُرونیک‌استر توسعه یافته‌اند که هرکدام خصوصیات متفاوتی از نظر سرعت تبادل، پایداری حرارتی و مقاومت به خزش ارائه می‌کنند [۴ و ۵].

اهمیت ویژه ویتریمرها در توانایی آن‌ها برای پاسخ به چالش‌های اقتصاد چرخشی است. این مواد قابلیت‌های ارزشمندی مانند بازیافت مکانیکی، بازیافت شیمیایی، خودترمیمی و شکل‌دهی مجدد را در کنار ویژگی‌های ساختاری گرماسخت‌ها ارائه می‌دهند که طرح‌واره‌ی آن در شکل ۱ قابل مشاهده است. بنابراین، برای کاربردهای مانند چسب‌ها، پوشش‌ها، کامپوزیت‌های الیاف کربن، چاپ سه‌بعدی و مواد زیست‌پایه بسیار جذابند [۴ و ۵]. با وجود این پیشرفت‌ها، مواردی مانند کنترل سرعت واکنش‌های تبادل، مبارزه با خزش در دمای کاربری و مقیاس‌پذیری صنعتی (Industrial Scalability) هنوز چالش‌برانگیزند. از این رو،



شکل ۴ شبکه کووالانسی اشتراکی که با حفظ چگالی اتصالات عرضی همراه است [۷ و ۸].

این دما مرزی میان رفتار جامد مانند گرماسخت‌ها و حالت جریان‌پذیر گرانوکشسان است. زیر T_v ، سرعت واکنش‌های تبادل پیوند بسیار پایین بوده و شبکه به صورت ساختار ثابت باقی می‌ماند، اما بالای T_v ، واکنش‌ها به اندازه کافی سریع هستند تا بازآرایی توپولوژیک در مقیاس زمانی آزمایش مشاهده شود. اندازه‌گیری T_v معمولاً از طریق آزمون‌های رئولوژیکی مانند آزمایش آسایش تنش یا بررسی تغییرات گرانیوی با دما انجام می‌شود. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش دما گرانیوی ماده کاهش یافته و منحنی‌های رئولوژیکی رفتار آرنیوسی مشخصی را نشان می‌دهند [۷]. به‌طور کلی، تمایز میان سازوکارهای تجزیه‌کننده و اشتراکی نقشی بنیادی در تعیین خواص و ویتریمرها دارد. در حالی که



شکل ۲ شبکه‌های کووالانسی دینامیک (CAN) با برخورداری از سازوکارهای تبادل پیوند مشارکتی و تجزیه‌کننده، ترکیبی از مزایای گرمانرم‌ها و گرماسخت‌ها را ارائه می‌دهند [۶].

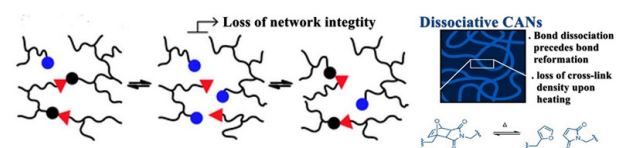
آدلر (Diels-Alder) هستند که در آن‌ها پیوندهای تشکیل شده در دماهای بالا شکسته شده و سپس در هنگام سرد شدن دوباره تشکیل می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۳ مربوط به مقاله دینیسن و همکاران نشان داده شده است [۷]، در طول فرایند تجزیه‌کننده، شبکه برای مدتی از حالت سه‌بعدی به حالت آزادتر تبدیل می‌شود و همین موضوع منجر به کاهش مقاومت مکانیکی می‌شود.

۲-۲ سازوکار اشتراکی

در مقابل، سازوکار اشتراکی که اساس ویتریمرها را تشکیل می‌دهد، به این صورت عمل می‌کند که پیوند جدید پیش از شکستن پیوند قبلی شکل می‌گیرد. در نتیجه، چگالی شبکه ثابت باقی مانده و ماده خواص مکانیکی خود را در حین بازآرایی حفظ می‌کند. این سازوکار با عنوان واکنش تبادل پیوند شناخته می‌شود و می‌تواند شامل شیمی‌های متنوعی نظیر تبادل استری، تبادل دی‌سولفید یا واکنش‌های ایمنی باشد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در فرایند اشتراکی همواره پیوندی جدید جایگزین پیوندی قدیمی می‌شود و بنابراین ساختار شبکه پایدار باقی می‌ماند [۸].

۲-۳ انتقال انجماد توپولوژی

یکی از مفاهیم کلیدی در توصیف رفتار ویتریمرها، انتقال انجماد توپولوژی (Topology Freezing Transition (T_v)) است.



شکل ۳ شبکه کووالانسی تجزیه‌کننده که با کاهش موقت در چگالی اتصالات عرضی همراه است [۷ و ۸].

شکل ۵ نمایش رفتار گرانوکشسان ویتریمرها:

شکل ۵ نمایش رفتار گرانوکشسان ویتریمرها: $a: T_g < T_v$ با افزایش دما، ماده از حالت جامد شیشه‌ای ($T < T_g$) به الاستومر ($T_g < T < T_v$) و سپس به مایع گرانوکشسان ($T > T_v$) با سینتیک آرنیوسی تغییر می‌کند ($T_v < T_g$); با گرم کردن، ماده از جامد شیشه‌ای به مایع گرانوکشسان تبدیل می‌شود؛ گرانیوی ابتدا تحت کنترل انتشار (WLF) و سپس تحت کنترل سینتیک تبادل آرنیوس قرار می‌گیرد [۷].

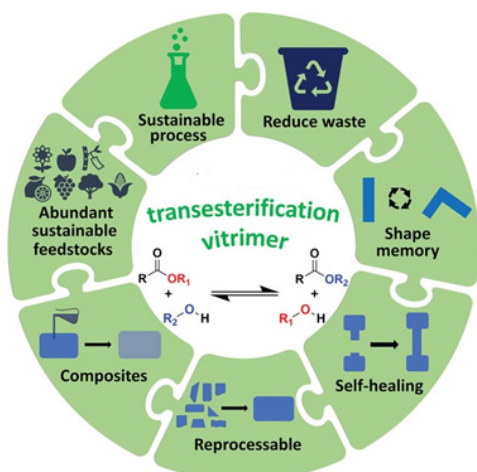
انعطاف پذیری حرارتی بالاتر و کاهش سختی شبکه، امکان شکل دهی در دماهای پایین تر را فراهم می کنند.

سازوکار غالب در این سامانه ها، واکنش تبادل استری است که در حضور حرارت و اغلب با کمک کاتالیزگرهای فلزی مانند Zn^{2+} یا Ti^{4+} فعال می شود. این واکنش دینامیک به شبکه اجازه می دهد تا تحت بار مکانیکی، پیوندهای کووالانسی به طور موقت جابه جا شوند و سپس دوباره تشکیل شوند. بدین ترتیب، ماده قادر است تنش های اعمال شده را به صورت مؤثر در سراسر شبکه توزیع کند و تغییر شکل های قابل توجهی را بدون شکست یا تخریب دائمی ساختار تجربه کند.

به واسطه این ویژگی ها، ویتریمرهای پلی استری گزینه ای بسیار مناسب برای قالب گیری حرارتی، تولید کامپوزیت های سبک، پوشش های مقاوم در برابر حرارت و قطعات قابل بازیافت محسوب می شوند. همچنین پتانسیل استفاده آن ها در صنایع حمل و نقل، بسته بندی و مهندسی پزشکی در حال گسترش است، چرا که ترکیب فرایند پذیری حرارتی بالا با پایداری مکانیکی مطلوب می تواند محدودیت های گرماسخت های کلاسیک را برطرف کند [۱۰]. در شکل ۶ برخی از خواص و کاربردهای ویتریمرهای استری قابل مشاهده است.

۳-۳ ویتریمرهای پلی یورتانی

ویتریمرهای پلی یورتانی بر پایه شبکه های اورتانی ساخته می شوند که توانایی تبادل پیوندهای کربامات یا اوره را دارند. حضور این پیوندهای کووالانسی دینامیک موجب می شود که این مواد ترکیبی منحصربه فرد از خواص مکانیکی برجسته، انعطاف پذیری و خودترمیمی را ارائه دهند.



شکل ۶ تبادل پیوندهای استری در سامانه های ویتریمری استری از طریق سازوکار تبادل استری و مزایای آن [۱۱].

شبکه های تجزیه کننده قابلیت بازآرایی سریع اما با افت موقتی در چگالی شبکه را دارند، ویتریمرهای اشتراکی توانسته اند با حفظ پایداری مکانیکی و در عین حال قابلیت پردازش مجدد، جایگاه ویژه ای در میان مواد نوظهور پلیمری به دست آورند.

۳ انواع ویتریمرها

ویتریمرها، به عنوان پلیمرهای شبکه ای با پیوندهای کووالانسی دینامیک، توانایی منحصربه فرد تغییر شکل و جریان پذیری در حالت جامد را دارند، بدون اینکه ساختار شبکه اصلی از بین برود. این ویژگی ها آن ها را به گزینه ای ایده آل برای کاربردهای بازیافت پذیر، خودترمیمی و مواد شکل پذیر تبدیل کرده است. انواع ویتریمرها را می توان بر اساس ماتریس پلیمری و سازوکار تبادل پیوند به دسته های زیر تقسیم کرد.

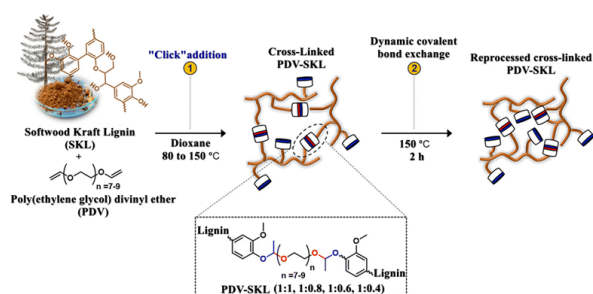
۳-۱ ویتریمرهای پایه اپوکسی

ویتریمرهای اپوکسی از رزین های اپوکسی در ترکیب با سخت کننده های (Curing Agent) مناسب ساخته می شوند و به واسطه ساختار شبکه ای سه بعدی محکم خود، دارای استحکام مکانیکی بالا و مقاومت حرارتی قابل توجه هستند. ویژگی متمایز این سامانه ها، حضور پیوندهای کووالانسی مانند پیوندهای استری یا اورتانی است که امکان تبادل شیمیایی را در دماهای بالاتر از دمای تعویض توپولوژیک فراهم می سازد. در محدوده دمایی پایین تر از T_v ، این مواد رفتاری جامد و الاستیک مشابه گرماسخت های کلاسیک دارند. اما با افزایش دما و فعال شدن واکنش های تبادل، شبکه به تدریج قادر به بازآرایی توپولوژیک می شود و ماده رفتار گرانشان از خود نشان می دهد. این گذار دمایی، کلید اصلی در تمایز ویتریمرهای اپوکسی از دیگر گرماسخت هاست و قابلیت های منحصربه فردی را برای آن ها ایجاد می کند.

از جمله مهم ترین پیامدهای این ویژگی می توان به بازیافت پذیری مکانیکی و شیمیایی، شکل دهی مجدد و قابلیت خودترمیمی اشاره کرد. به همین دلیل، ویتریمرهای اپوکسی در حوزه های متنوعی همچون پوشش های مقاوم، چسب های صنعتی و کامپوزیت های تقویت شده با الیاف به عنوان موادی نوظهور و امیدبخش مطرح شده اند [۹].

۳-۲ ویتریمرهای پلی استری

ویتریمرهای پلی استری از شبکه های پلیمری بر پایه پلی استر تشکیل می شوند که قابلیت تبادل پیوندهای استری را دارند. این دسته از ویتریمرها در مقایسه با ویتریمرهای اپوکسی، به دلیل



شکل ۸ نمونه‌هایی از ویتیرمهای زیست‌پایه (روغن سویا و لیگنین) [۱۶].

زیست‌پایه می‌توانند بسته به شرایط محیطی، هم قابلیت دوام بالا و هم تخریب سازگار با محیط را از خود نشان دهند [۱۴]. این ویژگی‌های منحصربه‌فرد، ویتیرمهای زیست‌پایه را به گزینه‌ای امیدبخش برای کاربردهای متنوع تبدیل کرده است؛ از جمله بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر، کاشتنه‌ها و داربست‌های پزشکی و سایر محصولات پایدار محیطی. در نتیجه، توسعه این دسته از ویتیرمها می‌تواند گامی مهم در راستای تحقق اقتصاد چرخشی پلیمرها و کاهش اثرات زیست‌محیطی ناشی از مصرف گسترده پلاستیک‌های سنتزی باشد [۱۵ و ۱۶]. در شکل ۸ نمونه‌های از ویتیرمهای زیست‌پایه قابل مشاهده هستند.

۴ کاربردها و خواص ویتیرمها

ویتیرمها به‌عنوان نسلی نوین از شبکه‌های پلیمری دینامیک، به‌دلیل ترکیب منحصربه‌فردی از خواص گرماسخت‌ها و گرمانرم‌ها، پتانسیل وسیعی در حوزه‌های مختلف صنعتی و علمی دارند. در ادامه، مهم‌ترین دسته‌های کاربردی آن‌ها بررسی می‌شود.

۴-۱ باز یافت و اقتصاد چرخشی پلیمرها

یکی از برجسته‌ترین ویژگی‌های ویتیرمها، قابلیت باز یافت و پردازش مجدد آن‌هاست. برخلاف گرماسخت‌های کلاسیک که پس از مصرف غیرقابل باز یافت هستند و به ضایعات غیرقابل استفاده تبدیل می‌شوند، ویتیرمها با اتکا به واکنش‌های تبادل پیوند می‌توانند در دماهای بالا دوباره باز آرایشی شده و به ساختاری تازه تبدیل شوند. این خاصیت جایگاه ویتیرمها را در تحقق اقتصاد چرخشی پلیمرها بسیار مهم ساخته است. به‌عنوان نمونه، شبکه‌های اپوکسی-انیدریدی پس از باز یافت و قالبگیری حرارتی مجدد، یکپارچگی مکانیکی خود را بازیافتند و حتی پس از چندین چرخه، کاهش محسوسی در خواص مکانیکی مشاهده نشد. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده

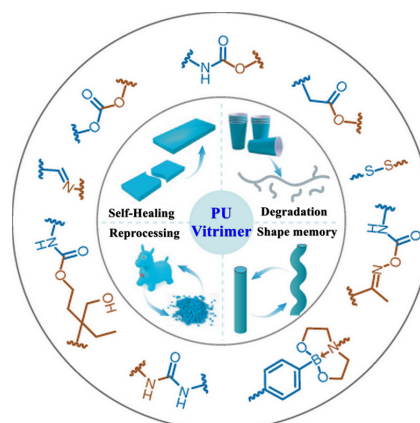
سازوکار تبادل در این سامانه‌ها عمدتاً از طریق واکنش‌های حرارتی و کاتالیزوری صورت می‌گیرد. در دماهای بالاتر از دمای تعویض توپولوژیک شبکه قادر است پیوندهای کووالانسی خود را بدون کاهش چگالی اتصالات عرضی باز آرایشی کند. این پدیده موجب می‌شود که ماده در دماهای بالا ویژگی‌های شکل‌پذیری و جریان‌پذیری به دست آورد، در حالی که استحکام و یکپارچگی شبکه حفظ می‌شود [۱۲].

به‌واسطه این خصوصیات، ویتیرمهای پلی‌یورتانی برای طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله می‌توان به پوشش‌های مقاوم، چسب‌های پیشرفته، قطعات صنعتی انعطاف‌پذیر، کف‌پوش‌ها و المان‌های مهندسی مکانیکی اشاره کرد. ترکیب مقاومت، انعطاف‌پذیری و خودترمیمی این سامانه‌ها، آن‌ها را به گزینه‌ای جذاب برای صنایع ساختمانی، خودروسازی و الکترونیک تبدیل کرده است. در شکل ۷ برخی از خواص و کاربردهای ویتیرمهای استری قابل مشاهده است [۱۳].

۳-۴ ویتیرمهای زیست‌پایه

ویتیرمهای زیست‌پایه از منابع تجدیدپذیر طبیعی مانند قندها، لیگنین، روغن‌های گیاهی و پلیمرهای زیست‌تجدیدپذیر نظیر پلی‌لاکتیک اسید ساخته می‌شوند. این دسته از مواد علاوه بر حفظ بسیاری از خواص مکانیکی و گرانش‌کشان مشابه هم‌تایان سنتزی خود، مزیت مهمی چون پایداری زیست‌محیطی را نیز ارائه می‌دهند و در کاهش وابستگی به منابع فسیلی نقش کلیدی ایفا می‌کنند.

شبکه‌های کووالانسی این ویتیرمها غالباً از طریق تبادل پیوندهای استری یا اوره قادر به باز آرایشی هستند. این فرایندها امکان بازیافت مکانیکی و شیمیایی را در کنار زیست‌تخریب‌پذیری کنترل‌شده فراهم می‌سازند. بدین ترتیب، ویتیرمهای

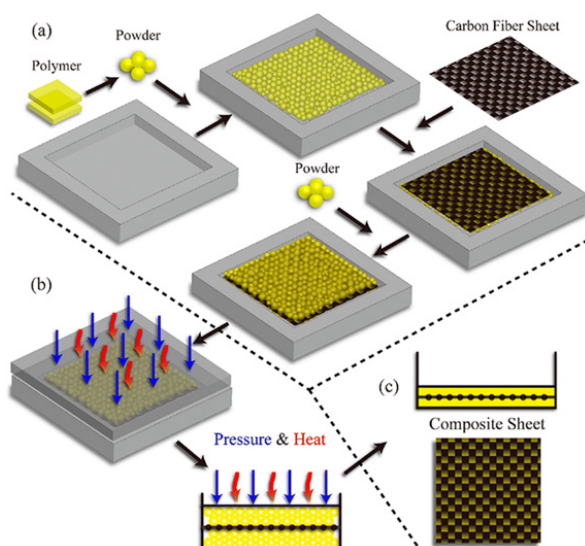


شکل ۷ ویتیرمهای پلی‌یورتانی و برخی خواص آن‌ها [۱۳].

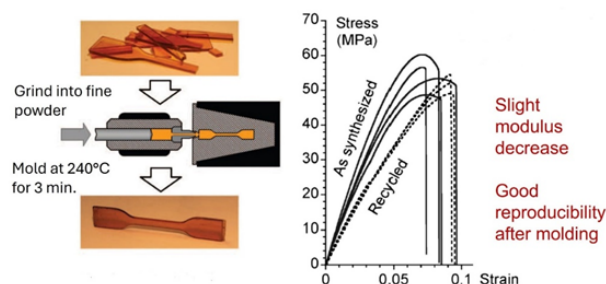
بسته‌بندی است. افزودن نانوذرات تقویت‌کننده مانند نانوسیلیکا، گرافن یا نانوالیاف کربن به شبکه‌های ویتیرمر موجب افزایش مدول، استحکام کششی و مقاومت حرارتی می‌شود، در حالی که قابلیت فرایند مجدد و بازیافت آن‌ها همچنان حفظ می‌شود. توسعه کامپوزیت‌های پیشرفته مبتنی بر ماتریس ویتیرمر، به‌ویژه کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف کربن و نانوپرکننده‌ها، یکی از جهت‌گیری‌های کلیدی تحقیقات اخیر است؛ زیرا ویتیرمرها در عین حفظ خواص مکانیکی بالا امکان فرایند مجدد و بازیافت را نیز فراهم می‌کنند. مرور جامع اخیر تصویری از چشم‌انداز و چالش‌های این حوزه ارائه می‌دهد و مسیرهای طراحی ماتریس، اصلاح سطح لیف، و راهبردهای ادغام نانوپرکننده‌ها را برای حصول تعادل میان توان مکانیکی و قابلیت تبادل پیوند تشریح می‌کند. مطالعات تجربی نشان داده‌اند که با طراحی مناسب رابط لیف-زمنه می‌توان پس از چرخه‌های مکانیکی یا حرارتی، بازسازی اتصال بین لایه‌ها را فراهم کرد و بخش قابل توجهی از خواص مکانیکی اولیه را بازیابی کرد که نمونه‌ای از این طراحی در شکل قابل مشاهده است [۱۸]. شکل ۱۱ نمونه‌ای از فرایند ساخت کامپوزیت ویتیرمری را نشان می‌دهد.

۴-۴ مهندسی پزشکی و زیست‌پزشکی

در سال‌های اخیر، ویتیرمرهای زیست‌پایه به‌عنوان یکی از امیدبخش‌ترین نسل‌های پلیمرهای هوشمند برای کاربردهای



شکل ۱۱ فرایند ساخت کامپوزیت ویتیرمری: (a) قرارگیری پودر ویتیرمر و الیاف کربن در قالب؛ (b) اعمال فشار و حرارت برای ذوب و ادغام؛ (c) جداسازی نمونه کامپوزیت از قالب [۱۸].



شکل ۹ خواص مکانیکی قابل قبول ویتیرمر اپوکسی-انیدریدی پس از بازیافت و قالب‌گیری مجدد [۳].

می‌شود، قطعات خردشده ویتیرمر تحت قالب‌گیری دوباره به نمونه منسجمی تبدیل شدند [۳].

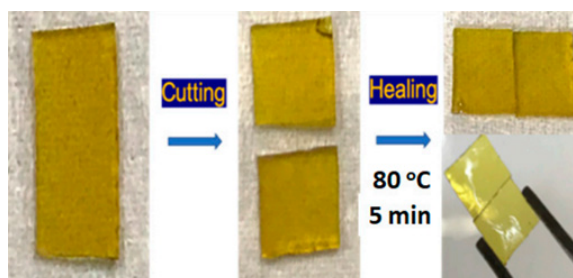
۴-۲ خودترمیمی و کاربرد در پوشش‌ها و چسب‌ها

ویژگی دیگر ویتیرمرها، قابلیت خودترمیمی است که ناشی از بازآرایی پیوندهای کووالانسی دینامیک است. این قابلیت باعث می‌شود ترک‌ها یا خراش‌های ایجادشده در سطح مواد تحت شرایط حرارتی مناسب ترمیم شوند، بدون آنکه نیاز به افزودنی یا عامل خارجی باشد. چنین رفتاری به‌ویژه در حوزه پوشش‌ها و چسب‌ها اهمیت دارد، زیرا افزایش طول عمر، کاهش هزینه‌های تعمیر و حفظ عملکرد را تضمین می‌کند.

به‌طور مثال، رانا و همکاران در مرور جامع گزارش کردند که ویتیرمرهای بر پایه‌های مختلف از جمله ویتیرمرهای بر پایه اپوکسی، پس از آسیب سطحی یا حتی پاره‌شدن کامل، با عملیات حرارتی ساده می‌توانند ساختار خود را ترمیم کنند و هر چه این آسیب سطحی تر باشد، ترمیم ساختار عمیق‌تر خواهد بود. شکل ۱۰ بیانگر خاصیت خودترمیم‌شوندگی نمونه ی ویتیرمری بر پایه اپوکسی در اثر حرارت است [۱۷].

۴-۳ کامپوزیت‌های پیشرفته

توسعه کامپوزیت‌های پیشرفته مبتنی بر ویتیرمر یکی از زمینه‌های روبه‌رشد در صنایع مختلف از جمله هوافضا، خودرو و



شکل ۱۰ خاصیت خودترمیم‌شوندگی نمونه‌ای از ویتیرمر پایه اپوکسی [۱۷].

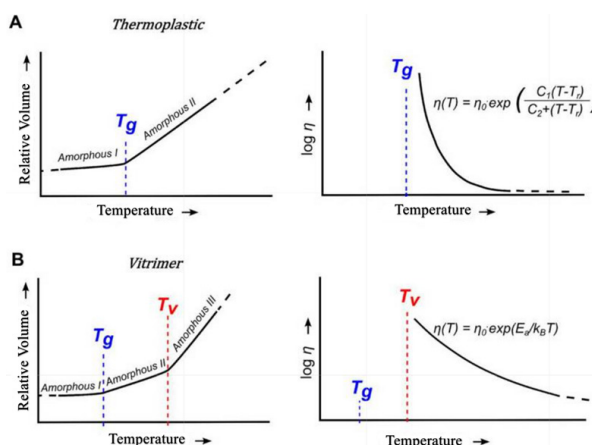
حرارتی و آزمون‌های شبکه معمولاً لازم است. جمع‌بندی‌های بنیادی و تعریف‌های کلیدی مانند دمای تعویض توپولوژیکی و تمایز آن از دمای انتقال شیشه‌ای در مرورهای مراجع آمده و چارچوبی برای انتخاب آزمون‌ها فراهم می‌کند [۷ و ۲۰].

۵-۱ رئولوژی خطی و غیر خطی

در ویتریمرها، نرخ تبادل پیوندها عامل کلیدی در تعیین زمان‌های آسایش (τ^*) و در نتیجه گرانیوی مؤثر شبکه است. بررسی رفتار دینامیکی این مواد در ناحیه خطی معمولاً از طریق آزمون‌های آسایش تنش و نوسانی با دامنه کوچک (SAOS) انجام می‌گیرد. نتایج این آزمون‌ها نشان می‌دهد که زمان مشخصه آسایش (τ^*) در ویتریمرها از رابطه آرنیوس تبعیت می‌کند.

این رفتار، امضای متمایزکننده‌ای برای ویتریمرها محسوب می‌شود؛ چراکه در پلیمرهای گرمانرم کلاسیک، وابستگی گرانیوی به دما بر اساس معادله Williams-Landel-Ferry (WLF) Equation توصیف می‌شود. به عبارت دیگر، در حالی که گرمانرم‌ها در دماهای بالاتر از T_g گرانیوی با رفتار WLF از خود نشان می‌دهند، ویتریمرها در دماهای بالاتر از T_v رفتار گرانیوی آرنیوسی دارند [۲۰].

همان‌طور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، افزایش دما موجب تفاوت آشکار در پاسخ گرانیوی میان ویتریمرها و مواد گرمانرم می‌شود. در ویتریمرها، فعال شدن واکنش‌های تبادل کووالانسی منجر به کاهش نمایی گرانیوی با دما می‌شود، در حالی که در گرمانرم‌ها این تغییرات با الگوی WLF دنبال می‌شود [۲۱].



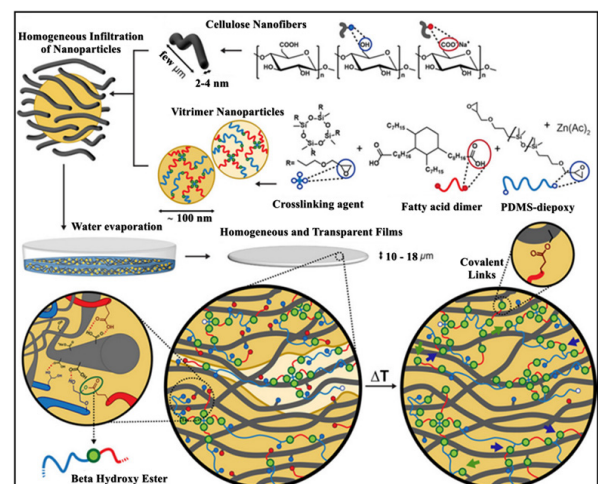
شکل ۱۳ مقایسه رفتار گرانیوی-دما در گرمانرم آمورف و ویتریمر: در $T > T_g$ ، گرانیوی از معادله WLF پیروی می‌کند، در حالی که در $T > T_v$ برای ویتریمرها تبادل پیوند جریان‌پذیری را ممکن ساخته و گرانیوی از معادله آرنیوس تبعیت می‌کند [۲۱].

زیست‌پزشکی مطرح شده‌اند. این مواد ترکیبی منحصربه‌فرد از پایداری مکانیکی بالا، زیست‌سازگاری و توانایی بازآرایی توپولوژیک را ارائه می‌دهند. همان‌طور که در طرح‌واره‌های گزارش شده توسط کائور و همکاران مشاهده می‌شود، راهبردهای مختلف طراحی ویتریمرهای زیست‌پایه شامل انتخاب مونومرهای زیست‌تجدیدپذیر و معرفی گروه‌های دینامیک کووالانسی است که امکان خودترمیمی، بازایی شکل و تخریب کنترل شده را فراهم می‌کنند.

این توانایی‌ها سبب می‌شوند ویتریمرهای زیست‌پایه به گزینه‌ای ایده‌آل برای داربست‌های مهندسی بافت و کاشتینه‌های زیست‌تخریب‌پذیر تبدیل شوند. به عنوان مثال، داربست‌های ساخته شده از این ویتریمرها پس از اعمال تنش مکانیکی یا تغییر شکل، می‌توانند با اعمال تیمار حرارتی به حالت اولیه بازگردند و ساختار خود را ترمیم کنند. این ویژگی در کنار قابلیت تجزیه در محیط زیست، موجب می‌شود که چنین داربست‌هایی ضمن حمایت مکانیکی از بافت در حال ترمیم، در طول زمان به صورت طبیعی تخریب شده و جای خود را به بافت بازسازی شده بدهند. شکل ۱۲ نمونه‌ای ویتریمرهای زیست‌پایه و زیست‌تخریب‌پذیر و مناسب برای مهندسی پزشکی و مهندسی بافت را نشان می‌دهد [۱۹].

۵ روش‌های شناسایی ویتریمرها

ارزیابی تجربی ویتریمرها باید هم‌زمان دو جنبه را پوشش دهد: (۱) شیمی تبادل پیوند (۲) پیامدهای رئولوژیکی-مکانیکی ناشی از بازآرایی توپولوژیک. از این رو، صفحه‌ای چندروشی شامل رئولوژی، تحلیل مکانیکی-دینامیکی، طیف‌سنجی، آزمون



شکل ۱۲ نمونه‌ی ویتریمرهای زیست‌پایه و زیست‌تخریب‌پذیر مناسب برای مهندسی پزشکی و مهندسی بافت [۱۹].

می شوند. به عنوان مثال، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه و رامان برای ردیابی شیمی تبادل مانند تبادل استری در شبکه های اپوکسی-انیدرید بسیار کارآمد هستند. در این آزمون ها، کاهش شدت پیوندهای مربوط به گروه های هیدروکسیل (OH) و هم زمان جابه جایی یا افزایش پیوندهای مشخصه استر (C=O) به وضوح نشان دهنده پیشرفت واکنش های تبادل است. علاوه بر این، طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته ای حالت جامد $\text{Solid-state Nuclear Magnetic Resonance (ssNMR)}$ به ویژه در ترکیب با آزمایش های تبادل (Exchange Spectroscopy, EXSY) یا ردیابی هسته های خاص (مانند ^{31}P در سامانه های فسفات)، امکان آشکارسازی مستقیم فرایند تبادل پیوندی را فراهم می کند. این قابلیت موجب شده ssNMR یکی از محدود روش هایی باشد که می تواند اطلاعات مکانیکی-شیمیایی و ساختاری را هم زمان آشکار سازد و به درک سازوکارهای بازآرایی توپولوژیک کمک کند [۲۴].

۴-۵ آزمون های شبکه: تورم/ژل/جزء محلول و چگالی اتصالات عرضی

به دلیل سازوکار تبادل مشارکتی، ویتیرمها در هنگام جریان پذیری در دماهای بالا، چگالی اتصالات عرضی خود را حفظ می کنند. این ویژگی یکی از تفاوت های کلیدی ویتیرمها با شبکه های تجزیه کننده است که در آن ها چگالی شبکه به طور موقت کاهش می یابد. برای بررسی این خاصیت، معمولاً از آزمون های تورم همراه با محاسبات فلوری-رنر و همچنین سنجش جزء محلول/ژل استفاده می شود. نتایج این آزمون ها نشان می دهد که حتی پس از چرخه های حرارتی یا فرایندی متعدد، میزان اتصالات عرضی در ویتیرمها ثابت باقی می ماند و ماده در برابر زوال ساختاری مقاوم است.

مطالعات کلاسیک و تحقیقات ارتقایافته، به ویژه بر روی پلی اولفین های تبدیل شده به ویتیرم، این رفتار را به خوبی مستند کرده اند. این پژوهش ها نشان داده اند که «حفظ اتصال» نه تنها در شرایط تعادل، بلکه حتی تحت تنش مکانیکی نیز قابل مشاهده است [۳].

۶ چالش ها و مسیرهای آینده ویتیرمها

با وجود پیشرفت های چشمگیر در توسعه ویتیرمها و معرفی آن ها به عنوان نسل جدیدی از شبکه های کووالانسی دینامیک، هنوز چالش های بنیادی و کاربردی متعددی باقی مانده که مسیر تحقیقات آینده را تعیین می کنند.

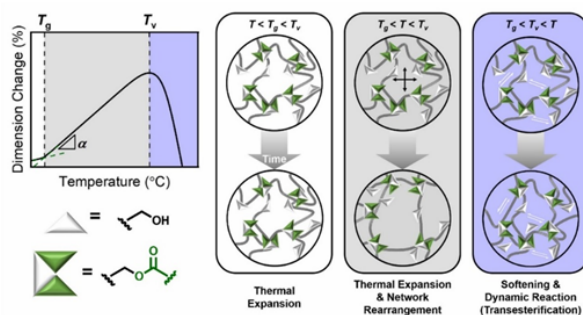
۵-۲ تحلیل مکانیکی دینامیکی و تعمیم زمان-دما (Time-Temperature Superposition, TTS)

اندازه گیری مدول ذخیره (E')، مدول اتلاف (E'') و نهایتاً تانژانت دلتا ($\tan \delta = E''/E'$) معمولاً برای تعیین دمای گذار شیشه ای (T_g) و میزان اتلاف پلیمرها مورد استفاده قرار می گیرد. با این حال، در مورد ویتیرمها، نکته کلیدی تر جداسازی دمای گذار شیشه ای (T_g) از دمای تعویض توپولوژیک (T_v) است. برای تخمین T_v ، می توان از رابطه گرانیوی ماکسولی به صورت $\eta^* = G_p \tau$ استفاده کرد، که در آن G_p نشان دهنده مدول پلاتو و τ زمان آسایش است. با قراردادن مقدار مرجع $\eta = 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (معادل تعریف کلاسیک شیشه)، دمای T_v به طور تقریبی تعیین می شود. این معیار و کاربرد عملی آن، به ویژه در مطالعات مکانیکی-دینامیکی و در چارچوب اصل تعمیم زمان-دما گزارش شده است. نمونه های بارز این رویکرد در سامانه های اپوکسی-انیدرید و پلی یورتان مشاهده می شود [۲۲].

علاوه بر این، آزمون های تحلیل ترمومکانیکی نیز برای شناسایی T_v کاربرد دارند. به عنوان مثال، بررسی کرنش حرارتی تحت بار ثابت می تواند نشانه گذاری دقیقی از دمای T_v ارائه دهد. همان طور که در شکل ۱۴ مشاهده می شود، این نتایج با روندهای پذیرفته شده در مطالعات مرجع هم خوانی داشته و صحت تعیین T_v در ویتیرمها را تأیید می کند [۲۳].

۵-۳ طیف سنجی ارتعاشی (FTIR-Raman) و هسته ای (NMR)

روش های طیف سنجی ابزار قدرتمندی برای شناسایی ویتیرمها و بررسی واکنش های تبادل دینامیک در شبکه های پلیمری محسوب



شکل ۱۴ طرحواره T_g ، ناحیه α و T_v در نمونه ویتیرم طی آزمون فشاری (TMA). نواحی سفید، خاکستری و آبی روشن (از چپ به راست در تصویر) به ترتیب بیانگر رژیم شیشه ای، لاستیکی و دینامیک ویتیرم هستند. اشکال سفید و سبز گروه های عاملی درگیر در واکنش تبادل استری دینامیک در $T \geq T_v$ را نشان می دهند [۲۳].

۶-۱ چالش‌های مربوط به کاتالیزرها و واکنش‌ها

بخش بزرگی از سامانه‌های ویتريمر موجود بر پایه واکنش‌های تبادل طراحی شده‌اند که غالباً نیازمند کاتالیزگرهای فلزی مانند Zn(II) یا Sn(II) هستند. این موضوع چند مشکل ایجاد می‌کند (i) باقی‌ماندن کاتالیزگر در شبکه می‌تواند منجر به نگرانی‌های زیست‌سازگاری در کاربردهای پزشکی شود، (ii) هزینه بالای کاتالیزگرها مانع از تجاری‌سازی گسترده است و (iii) جداسازی آن‌ها از ماتریس تقریباً غیرممکن است. بنابراین آینده این حوزه به سمت توسعه شبکه‌های کاتالیزگر-آزاد یا مبتنی بر کاتالیزگرهای زیست‌پایه و غیرسمی پیش خواهد رفت. تحقیقات اخیر نشان داده‌اند که استفاده از گروه‌های ایمینی یا دی‌سولفیدی می‌تواند بدون نیاز به کاتالیزگر خارجی تبادل پیوند را فعال کند [۷].

۶-۲ کنترل انتقال انجماد توپولوژی (Tv)

یکی دیگر از چالش‌های کلیدی، بالا بودن دمای Tv در بسیاری از ویتريمرهاست. این موضوع سبب می‌شود که مواد تنها در دماهای بالا قابلیت بازآرایی داشته باشند و بنابراین در کاربردهای حساس مانند کاشتنه‌های زیستی یا الکترونیک انعطاف‌پذیر محدودیت ایجاد شود. کاهش Tv نیازمند طراحی گروه‌های تبدلی با انرژی فعال‌سازی پایین‌تر و افزایش تحرک زنجیرها در دماهای پایین‌تر است. مسیر آینده احتمالاً بر پایه سنتز مونومرهای زیست‌پایه با انعطاف‌پذیری بالاتر و استفاده از افزودنی‌های نرم‌کننده یا نانوپرکننده‌های خاص خواهد بود [۷].

۶-۳ ارتقای خواص مکانیکی و مقاومت به خستگی

هرچند ویتريمرها قابلیت بازآرایی شبکه‌ای دارند، اما در بسیاری از کاربردهای ساختاری، چقرمگی و مقاومت در برابر خستگی آن‌ها کافی نیست. یکی از مسیرهای آینده، تقویت ویتريمرها با نانوپرکننده‌ها است. افزودن نانولوله‌های کربنی، نانوسلولز یا گرافن علاوه بر افزایش مدول و استحکام، از طریق ایجاد پیوندهای فداشونده (Sacrificial Bonds) و انتقال مؤثر تنش، به بهبود چقرمگی و مقاومت در برابر شکست کمک می‌کند. در مرور اخیر، لو و همکاران نشان دادند که ویتريمرهای تقویت‌شده با نانوپرکننده‌ها می‌توانند برای کامپوزیت‌های پیشرفته در هوافضا و خودرو مناسب باشند [۲۵].

۴-۶ باز یافت و اقتصاد چرخشی

یکی از مهم‌ترین مزایای ویتريمرها نسبت به گرماسخت‌های کلاسیک، قابلیت باز یافت و بازفرآوری است. با این حال، چالش‌هایی همچنان باقی است: افزایش تدریجی گرانبه‌ای در

طی چرخه‌های بازفرآوری، کاهش جزئی خواص مکانیکی و نیاز به دما و انرژی بالا برای باز یافت. آینده این حوزه بر توسعه فرایندهای باز یافت کم‌انرژی، و همچنین ترکیب ویتريمرها با پلیمرهای پرمصرف صنعتی برای استفاده در مقیاس صنعتی متمرکز خواهد بود. به‌عنوان مثال، ژانگ و همکاران نشان دادند که ویتريمرهای اپوکسی قابل باز یافت می‌توانند پس از چندین چرخه پردازش مجدد همچنان استحکام و انعطاف‌پذیری خود را حفظ کنند [۲۶].

۷ چشم‌انداز نهایی و مسیرهای نوظهور

چشم‌انداز آینده ویتريمرها بسیار درخشان و چندبعدی است و به‌طور هم‌زمان علوم مواد، پزشکی، انرژی و الکترونیک را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

در پزشکی بازساختی، این مواد می‌توانند به‌عنوان داربست‌های زیست‌تخریب‌پذیر با قابلیت بازآرایی توپولوژیک مورد استفاده قرار گیرند. چنین داربست‌هایی نه تنها امکان انطباق با تغییرات بافت در حال رشد را فراهم می‌کنند، بلکه به‌واسطه پیوندهای دینامیک، قابلیت بازسازی و خودترمیمی در محیط زیستی را نیز دارند. این ویژگی‌ها راه را برای درمان‌های شخصی‌سازی شده و بازسازی بافت‌های پیچیده هموار می‌سازد.

در الکترونیک انعطاف‌پذیر و نسل جدید ادوات هوشمند، توانایی فرایند مجدد و باز یافت حرارتی ویتريمرها بدون افت محسوس در خواص مکانیکی، امکان طراحی مدارها و حسگرهایی با دوام و قابلیت تعمیر را فراهم می‌آورد. این موضوع می‌تواند تولید انبوه دستگاه‌های پوشیدنی (Wearables) و سامانه‌های ذخیره انرژی انعطاف‌پذیر را متحول کند.

در حوزه پوشش‌های هوشمند و محافظتی، خاصیت خودترمیمی، مقاومت در برابر خراش و پایداری شیمیایی ویتريمرها، عمر مفید محصولات را به شکل چشمگیری افزایش می‌دهد. این موضوع به‌ویژه در صنایع هوافضا، خودروسازی و زیرساخت‌های انرژی اهمیت بالایی دارد، جایی که هزینه تعمیر و نگهداری بسیار سنگین است.

از منظر پایداری و توسعه سبز، همان‌طور که در مقاله مروری کائور و همکاران نشان داده شده است، هم‌افزایی بین شیمی دینامیک و طراحی زیست‌پایه می‌تواند افق تازه‌ای بگشاید؛ آینده‌ای که در آن پلیمرها نه تنها دارای عملکرد مکانیکی و حرارتی ممتاز هستند، بلکه سازگار با محیط‌زیست، قابل باز یافت و بخشی از اقتصاد چرخشی به شمار می‌روند.

در نهایت، مسیرهای نوظهور تحقیقاتی بر ترکیب ویتريمرها با نانوپرکننده‌ها و مواد هیبریدی متمرکز است؛ راهکاری که

ویژه یافته‌اند. با این حال، چالش‌هایی همچون وابستگی به کاتالیزگرهای فلزی، دمای بالای تعویض توپولوژیک (Tv) و نیاز به بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به خستگی، همچنان مانعی در مسیر تجاری‌سازی گسترده آن‌ها محسوب می‌شود. چشم‌انداز آینده این حوزه بر توسعه سامانه‌های کاتالیزگر-آزاد یا زیست‌پایه، طراحی مونومرها و پیوندهای با انرژی فعال‌سازی پایین و استفاده از نانوپرکننده‌ها برای ارتقای خواص مکانیکی استوار خواهد بود. هم‌افزایی میان شیمی دینامیک، فناوری نانو و رویکردهای زیست‌پایه می‌تواند نسل جدیدی از ویتریمرها را خلق کند که نه تنها در مقیاس صنعتی پایدار و مقرون به صرفه باشند، بلکه در حوزه‌های پیشرفته‌ای چون پزشکی بازساختی، هوافضا، خودرو و پوشش‌های هوشمند نیز کاربرد پیدا کنند. در مجموع، ویتریمرها در حال شکل‌دهی به رویکردی نوین در طراحی و مهندسی پلیمرها هستند؛ الگویی که مرز میان گرماسخت‌ها و گرمانرم‌ها را کمرنگ کرده و آینده‌ای پایدارتر و کارآمدتر را برای علم و صنعت پلیمر رقم خواهد زد.

می‌تواند چقرمگی، مقاومت در برابر خستگی و رسانایی الکتریکی را بهبود بخشد و بدین ترتیب ویتریمرها را از ماده‌ی نوظهور به پایگاهی کلیدی در مهندسی مواد آینده ارتقا دهد [۱۹].

۸ نتیجه‌گیری

ویتریمرها به عنوان نسل نوینی از شبکه‌های کووالانسی دینامیک، افقی تازه در علم پلیمر و مهندسی مواد گشوده‌اند. این سامانه‌ها با ترکیب ویژگی‌های گرماسخت‌های کلاسیک و گرمانرم‌ها، راه‌حلی برای یکی از اساسی‌ترین چالش‌های دنیای پلیمر یعنی غیرقابل بازیافت بودن گرماسخت‌ها ارائه کرده‌اند. قابلیت بازآرایی توپولوژیک، بازیافت، بازفرآوری و خودترمیمی، ویتریمرها را به موادی هوشمند و پایدار تبدیل کرده است که می‌توانند مسیر تحقق اقتصاد چرخشی در صنایع پلیمری را هموار سازند. مرور پیشرفت‌های اخیر نشان می‌دهد که ویتریمرها در حوزه‌های متنوعی از جمله چسب‌ها و پوشش‌ها، کامپوزیت‌های پیشرفته، مهندسی پزشکی و الکترونیک انعطاف‌پذیر جایگاهی

مراجع

1. Elling, B. R.; Dichtel, W. R. Reprocessable Cross-Linked Polymer Networks: Are Associative Exchange Mechanisms Desirable?. *ACS Central Science*, 9, 1488–1496, **2020**.
2. Gregg, J. B. D.; Wilson, J. A.; Brown, S. L.; Slark, A. T. Dissociative Covalent Adaptable Networks from Unsaturated Polyesters. *European Polymer Journal*, 215, 113195, **2024**.
3. Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science*, 334, 965–968, **2011**.
4. Zhao, B. et al. Biobased Vitrimers: A Sustainable Future. *Sustainable Polymer Energy*, 3, 10007, **2024**.
5. Kamarulzaman, S.; Png, Z. M.; Lim, E. Q.; Lim, I. Z. S.; Li, Z.; Goh, S. S. Covalent Adaptable Networks from Renewable Resources: Crosslinked Polymers for a Sustainable Future. *Chem*, 10, 2771–2816, **2023**.
6. Karatrantos, A. V.; Couture, O.; Hesse, C.; Schmidt, D. F. Molecular Simulation of Covalent Adaptable Networks and Vitrimers: A Review. *Polymers*, 10, 1–36, **2024**.
7. Denissen, W.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-Like Fluidity. *Chemical Science*, 13, 30–38, **2015**.
8. van Hurne, S.; Kisters, M.; Smulders, M. M. J. Covalent Adaptable Networks Using Boronate Linkages by Incorporating Tetraazaadamantanes. *Front. Chem.*, 11, 1148629, **2023**.
9. Varganici, C.-D.; Rosu, L.; Rosu, D.; Malucelli, G. From Epoxy Vitrimers to DOPO-Based (Bio-)Epoxy Vitrimers: Current State-of-the-Art and Perspectives. *Chemical Engineering Journal*, 522, 167635, **2025**.
10. Shimizu, Y.; Hayashi, M. Impact of Pre-Crosslinks on the Self-Transformation Performance of Thermoplastic Polyesters into Vitrimers via Intermolecular Transesterification. *RSC Advances*, 13, 524–530, **2025**.
11. Kumar, A.; Connal, L. A. Biobased Transesterification Vitrimers. *Macromolecular Rapid Communications*, 44, 2200892, **2023**.
12. Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 7664–7667, **2012**.
13. Tao, Y.; Liang, X.; Zhang, J.; Lei, I. M.; Liu, J. Polyurethane Vitrimers: Chemistry, Properties and Applications. *Journal of Polymer Science*, 61, 2233–2253, **2023**.
14. Mariani, A.; Malucelli, G. Biobased Vitrimers: Towards Sustainability and Circularity. *Chemical Communications*, 57, 2173–2189, **2025**.
15. Manarin, E.; Da Via, F.; Rigatelli, B.; Turri, S.; Griffini, G. Bio-Based Vitrimers from 2,5-Furandicarboxylic Acid as Repairable, Reusable, and Recyclable Epoxy Systems. *ACS Applied Polymer Materials*, 5, 828–838, **2023**.
16. Enayati-Gerdroodbar, A.; Khayati, A.; Zolfagharian, A.; Salami-Kalajahi, M.; Bodaghi, M. Vitrimers for Sustainable Electronics and Control of E-Waste. *Smart Materials & Methods*, 1, 251–293, **2024**.
17. Rana, S.; Solanki, M.; Sahoo, N. G.; Krishnakumar, B. Bio-Vitrimers for Sustainable Circular Bio-Economy. *Polymers*, 20, 4338, **2022**.
18. Schenk, V.; Labastie, K.; Destarac, M.; Olivier, P.; Guerre, M. Vitriimer Composites: Current Status and Future Challenges. *Materials Advances*, 22, 8012–8029, **2022**.
19. Kaur, G.; Kumar, P.; Sonne, C. Synthesis, Properties and Biomedical Perspective on Vitrimers – Challenges & Opportunities. *RSC Applied Interfaces*, 5, 846–867, **2024**.
20. Meng, F.; Saeed, M. O.; Terentjev, E. M. Rheology of Vitrimers. *Nature Communications*, 13, 1–10, **2022**.
21. Altuna, F. I.; Hoppe, C. E.; Williams, R. J. J. Epoxy Vitrimers: The Effect of Transesterification Reactions on the Network Structure. *Polymers*, 1, 43, **2018**.
22. Azcune, I.; Elorza, E.; Ruiz de Luzuriaga, A.; Huegun, A.; Rekondo, A.; Grande, H. J. Analysis of the Effect of Network Structure and Disulfide Concentration on Vitriimer Properties. *Polymers*, 20, 4123, **2023**.
23. Hubbard, A. M.; Ren, Y.; Sarvestani, A.; Picu, C. R.; Varshney, V.; Nepal, D. Thermomechanical Analysis (TMA) of Vitrimers. *Polymer Testing*, 118, 107877, **2023**.
24. Guerre, M.; Taplan, C.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vitrimers: Directing Chemical Reactivity to Control Material Properties. *Chemical Science*, 11, 4855–4871, **2020**.
25. Lossada, F. et al. Vitriimer Chemistry Meets Cellulose Nanofibrils: Bioinspired Nanopapers with High Water Resistance and Strong Adhesion. *Biomacromolecules*, 20, 1045–1055, **2019**.
26. Calvez, I.; Szczepanski, C. R.; Landry, V. Hybrid Free-Radical/Cationic Phase-Separated UV Curable System: Impact of Photoinitiator Content and Monomer Fraction on Surface Morphologies and Gloss Appearance. *Macromolecules*, 55, 3129–3139, **2022**.

