



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Barbara Panić

Samoizlječivi polimeri

Kemijski seminar 1

izrađen prema radu:

S. Wang, M. W. Urban, *Nat. Rev. Mater.* **5** (2020) 562–583.

i

J. A. Yoon, J. Kamada, K. Koynov, J. Mohin, R. Nicola, Y. Zhang, A. C. Balazs, T.

Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **45** (2012) 142–149.

Zagreb, 2021.

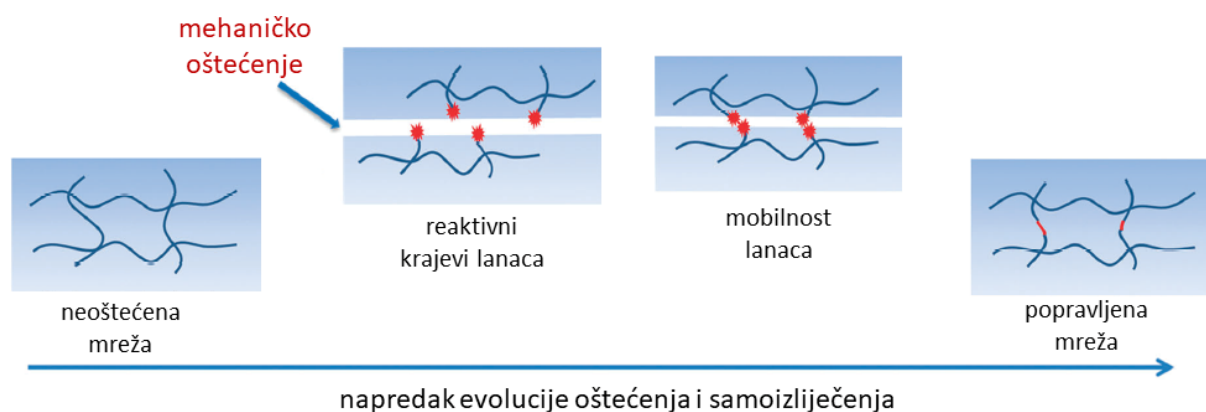
Sadržaj

§ 1. UVOD.....	3
§ 2. SAMOIZLJEČIVI POLIMERI	4
2.1. Samoizlječivi polimeri temeljeni na nastajanju kovalentne veze.....	4
2.2. Supramolekulska kemija kao temelj za dizajn samoizlječivih polimera	8
2.2.1. <i>Samoizlječivi polimeri temeljeni na vodikovim vezama.....</i>	<i>9</i>
2.2.2. <i>Samoizlječivi polimeri temeljeni na metal-ligand koordinacijama.....</i>	<i>10</i>
2.2.3. <i>Samoizlječivi polimeri temeljeni na ionskim interakcijama.....</i>	<i>12</i>
2.2.4. <i>Samoizlječivi polimeri temeljeni na π-π interakcijama.....</i>	<i>13</i>
2.3. Sinteza, oštećenje i samoizlječenje polimera X3.....	14
2.3.1. <i>Sinteza polimera X3</i>	<i>14</i>
2.3.2. <i>Oštećenje i samoizlječenje polimera X3</i>	<i>15</i>
2.3.3. <i>Predloženi mehanizam samoizlječenja polimera X3.....</i>	<i>19</i>
§ 3. ZAKLJUČAK	20
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	21

§ 1. UVOD

Postoji cijeli niz različitih mehanizama u biološkim organizmima koji služe za obnavljanje oštećenih područja te im na taj način omogućavaju da ne izgube funkciju. Ljudska koža ima mogućnost samooporavka tako da na mjestu gdje je došlo do oštećenja potiče pojačano stvaranje kolagena koji regenerira oštećene epitalne stanice i tkiva. Kod biljaka, oligopeptidi i oligosaharidi induciraju promjene koje signaliziraju oštećenje te na taj način iniciraju niz kemijskih reakcija koje dovode do oporavka oštećenog dijela biljke. Iako se procesi oporavka, tj. samoizlječenja razlikuju kod biljaka i životinja, konačan rezultat je isti, a to je oporavak oštećenog područja.¹

Inspirirani prirodom i biološkim primjerima, znanstvenici zadnjih nekoliko desetaka godina uvelike tragaju za pametnim materijalima, među kojima se nalaze i samoizlječivi polimeri. Samoizlječenje ili samooporavak je sposobnost materijala da se oporavi od fizičkog oštećenja. Na slici 1 prikazana je shema oštećenja i oporavka nekog materijala. Do oštećenja najčešće dolazi uslijed mehaničke deformacije, kemijske korozije i ozračivanja, dok je samooporavak najčešće potaknut zagrijavanjem, UV svjetlošću ili promjenom pH. Glavni pristupi za proučavanje i dizajn samoizlječivih polimera definirani su preko fizikalnih i kemijskih procesa, a u ovom radu bit će opisan kemijski pristup dizajnu samoizlječivih polimera.^{1,2}



Slika 1. Shematski prikaz oštećenja i samoizlječenja nekog materijala³

§ 2. SAMOIZLJEČIVI POLIMERI

Kod dizajna samoizlječivih polimera najčešće se koristi nekoliko reaktivnih skupina koje omogućuju reverzibilno kidanje i ponovno nastajanje veza te na taj način pospješuju mogućnost samoizlječenja. Najčešće reaktivne skupine su slobodni radikali, $-C=C-$, $-COOH$, $-NH_2$, $-OH$, $-SH$, $-Si-O$, $S-S$, $-C=O$ i cikličke strukture. Na temelju tih skupina uspješno su razvijeni razni sintetski putevi koji vode do razvoja samoizlječivih polimera. Najčešće vrste reakcija koje dovode do mogućnosti samoizlječenja su stvaranje kovalentne veze, supramolekulaska kemija, vodikove veze, ionske interakcije i $\pi-\pi$ interakcije.³

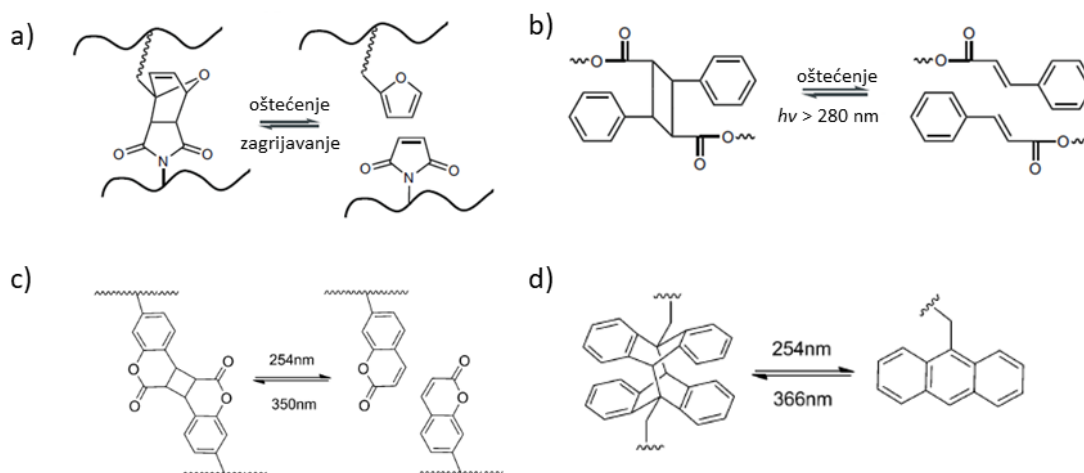
2.1. Samoizlječivi polimeri temeljeni na nastajanju kovalentne veze

Najčešće reakcije koje se proučavaju kod samoizlječivih polimera, a temelje se na puknuću i ponovnom nastajanju kovalentne veze su Diels-Alder reakcija, [2+2] cikloadicije, [4+4] cikloadicije, reakcije izmjene lanaca i reakcije slobodnih radikala.^{1,3}

Toplinska energija i elektromagnetsko zračenje se često koriste za poticanje samoizlječenja. Te energijske promjene utječu na reverzibilnost i efikasnost reakcija samoizlječenja reverzibilnim Diels-Alder reakcijama. Na slici 2a prikazano je kako uslijed oštećenja dolazi do pucanja veza između diena i dienofila, dok porastom temperature dolazi do ponovnog formiranja veza. Slične reverzibilne Diels-Alder reakcije mogu se primjeniti i kod epoksida, poliuretana, polimera na bazi antracena-maleimid, kaprolaktoni, polietilen oksidi, poliesteri i sl.¹

Fotokemijska [2+2] cikloadicija se također može primjeniti kao temeljna reakcija za samoizlječenje polimera. Na slici 2b prikazan je 1,1,1-tris (cinamoiloksi-metil)etan (TCE) monomer koji nastaje primjenom mehaničkog oštećenja uslijed kojeg dolazi do cijepanja C–C veze ciklobutanskog prstena i nastanka C=C veza. Zbog reverzibilne [2+2] fotocikloadicije, primjenom UV zračenja dolazi do ponovnog formiranja ciklobutanskog prstena.¹ Još jedan primjer fotokemijske cikloadicije je cijepanje kovalentnih veza kod kumarina koje je prikazano na slici 2c. Kad je spoj izložen UV zračenju valne duljine 254 nm dolazi do pucanja kovalentnih veza četveročlanog prstena. Ozračivanjem spoja sa zračenjem valne duljine od 350 nm dolazi do ponovnog formiranja kovalentnih veza, tj. do samoizlječenja polimera. Reverzibilna polimerizacija derivata antracena preko otvaranja četveročlanog prstana pod utjecajem zračenja

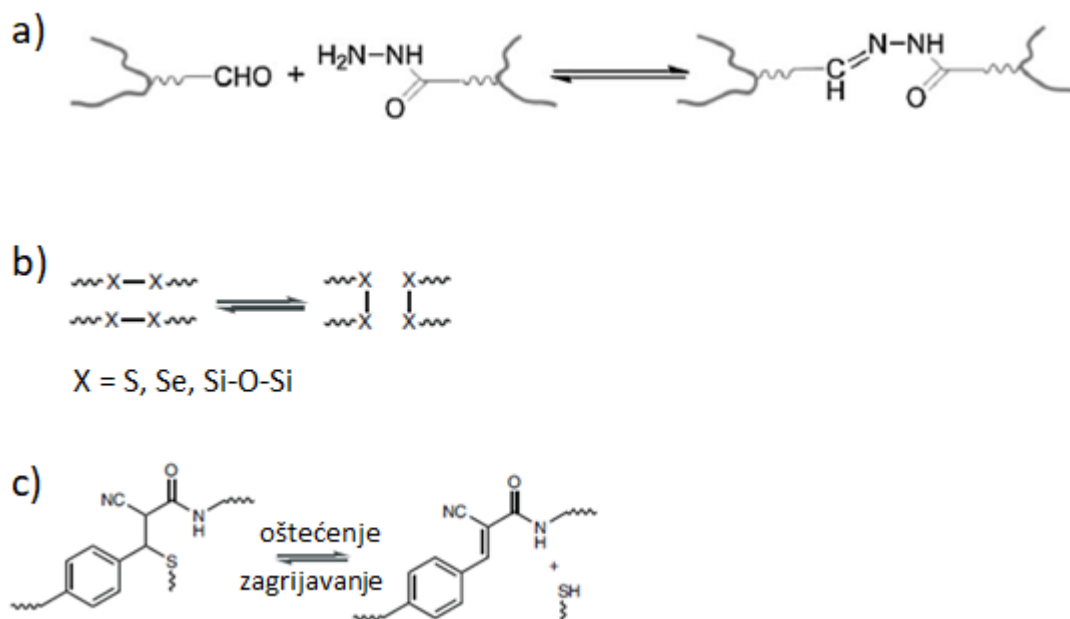
od 254 nm i ponovnog zatvaranja prstena, tj. formiranja kovalentnih veza preko [4+4] cikloadicije, još je jedan primjer reakcije koja se može koristiti kod dizajna polimera sa svojstvima samoizlječenja (slika 1d).³



Slika 2. Primjeri reverzibilnih reakcija koje omogućuju ponovno nastajanje kovalentnih veza: a) Diels-Alderova reakcija,¹ b) [2+2] cikloadicija,¹ c) [2+2] cikloadicija,³ d) [4+4] cikloadicija³

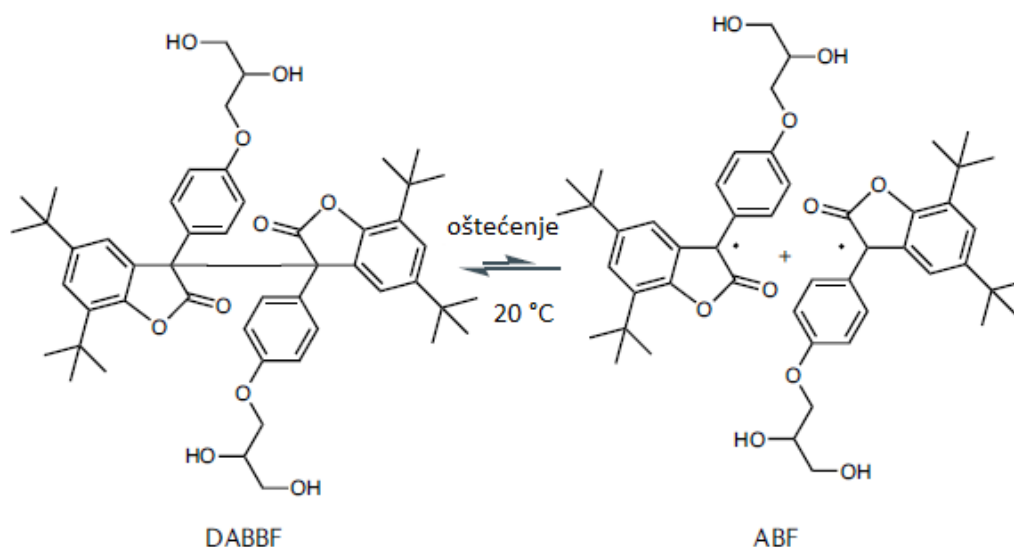
Još jedan primjer reakcija koje se koriste kod dizajna polimera s mogućnošću samoizlječenja temeljene na nastajanju kovalentne veze su reakcije s izmjenom lanaca, a omogućuje ih dinamička reverzibilnost kovalentne veze. Primjer takvih reakcija su kondenzacijske reakcije acilhidrazina na krajeve aldehidnih skupina (slika 3a), a polimeri temeljeni na takvim reakcijama pokazuju mogućnost samoizlječenja pri ambijentalnim uvjetima.³ Kemija selenija i sumpora također omogućuje samoizlječenje. Robusna priroda tiolnih skupina otvara mnoge sintetske putove. Reverzibilna priroda S–S veza koje redukcijom daju dvije tiolne skupine (S–H) i ponovnom oksidacijom stvaraju S–S vezu, često se koristi kod dizajna samoizlječivih polimera (slika 2b), a jedan takav primjer detaljnije je opisan u poglavlju 3. Osim oksidacijsko-redukcijskih uvjeta, disulfidne veze mogu se reorganizirati i pod utjecajem topline i UV zračenja što ih čini pogodnim za dizajn mnogih samoizlječivih polimera. Jedan od primjera samoizlječivog polimera temeljenog na tiolnoj skupini prikazan je na slici 2c. Uslijed oštećenja dolazi do pucanja C–S veze unutar dibenzilcijanoacetamidnog derivata, no zagrijavanjem polimera iznad 60 °C dolazi do reakcije Michaelove adicije i ponovnog formiranja C–S kovalentne veze, tj. do samoizlječenja polimera. Osim sumpora, materijali koji sadrže silicij

također imaju mogućnost rekonstrukcije u određenim uvjetima. Iako još nisu posve proučeni, smatra se da najviše tehnološki obećavaju, naročito zbog biomedicinskih primjena.¹



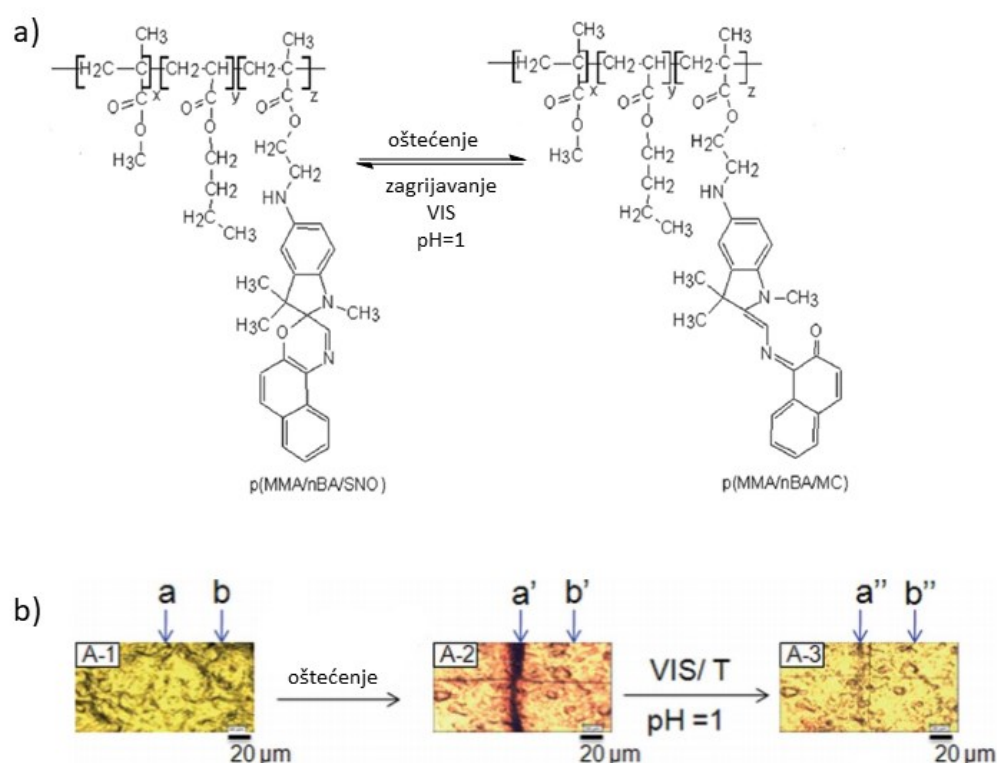
Slika 3. Primjeri reverzibilnih reakcija koje omogućuju ponovno formiranje kovalentnih veza: a) ravnoteža acilhidrazina,³ b) reakcije izmjene lanaca, c) Michaelova adicija¹

Pucanjem kovalentne veze najčešće nastaju slobodni radikali. U tekućinama i plinovima oni vrlo često brzo reagiraju sa skupinama koje se nalaze u njihovoj blizini. Kod krutih polimernih mreža oni žive relativno dugo pa se pocijepani reaktivni krajevi mogu opet spojiti i na taj način omogućiti samoizlječenje polimera. Jedan od primjera je diarildibenzofuranon (DABBF), dimer arilbenzofuranona (ABF), poznatog antioksidansa, kod kojeg uslijed primjene mehaničkog oštećenja dolazi do cijepanja kovalentne C–C veze i nastanka slobodnih radikala (slika 4). Ovdje veliku ulogu ima stabilnost i reaktivnost nastalih reaktivnih vrsta. Naime, one moraju ostati nereaktivne određeno vrijeme kako bi moglo doći do njihovog ponovnog povezivanja, a ne oksidacije. U ovom primjeru nastali slobodni radikali nisu osjetljivi na kisik te dolazi do ponovnog formiranja kovalentne veze u mraku na sobnoj temperaturi, tj. do samoizlječenja polimera.¹



Slika 4. Primjer nastanka slobodnih radikala pucanjem kovalentne veze i ponovnog formiranja kovalentne veze¹

Nedavno je sintetiziran polimer koji uz svojstvo samoizlječenja također mijenja svoju boju unutar oštećenog područja. Uslijed mehaničkog istezanja, kod polimera SNO dolazi do pucanja kovalentnih veza i otvaranja prstena što dovodi do promjene boje oštećenog područja iz bezbojne u crvenu (slika 5). Djelovanjem vanjskog utjecaja na oštećeni polimer kao što su svjetlost, temperatura ili kisele pare, dolazi do samoizlječenja polimera, tj. ponovnog formiranja prstena i promjene boje iz crvene u bezbojnu. Ovaj reverzibilni proces kidanja i ponovnog formiranja kovalentnih veza, osim za sintezu samoizlječivih polimera, može poslužiti i za sintezu novih senzora.⁴



Slika 5. a) Primjer reverzibilne reakcije pucanja i nastanka kovalentne veze, b) optičke slike nastale prije oštećenja, nakon oštećenja i nakon izlječenja polimera SNO⁴

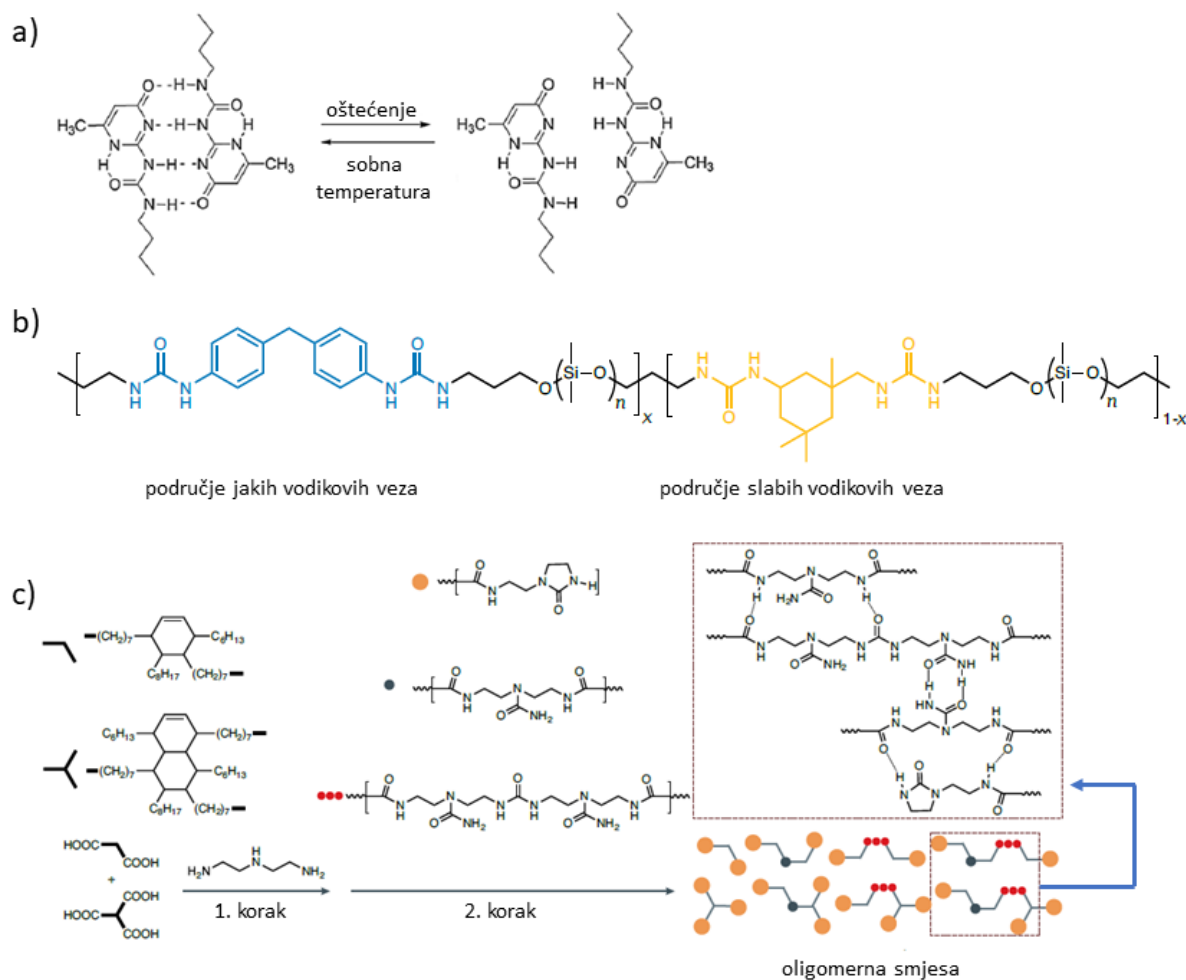
2.2. Supramolekulska kemija kao temelj za dizajn samoizlječivih polimera

Supramolekulska kemija je kemija nekovalentnih veza koju predstavljaju vodikove veze, ionske interakcije, π - π interakcije, metal-ligand koordinacije, interakcije gost-domaćin i van der Waalove interakcije. Iako su te interakcije slabe u odnosu na kovalentne veze, zajedno mogu tvoriti mehanički vrlo čvrste i dinamičke sustave. Tri važna svojstva supramolekulske kemije od posebnog su značaja za materijale koji imaju funkciju samoizlječivanja, a to su reverzibilnost, osjetljivost i usmjerenost. Još jedno značajno svojstvo je da mreža može biti preuređena puno brže i reverzibilnije u odnosu kad u tim procesima sudjeluju kovalentne veze. Iz tekuće mreže, niske gustoće može se brzo dobiti kruta, elastična ili plastična mreža. Supramolekulski polimeri često imaju nisku T_g (engl. *glass-transition temperature*) što ih čini mekim polimerima, što je ponekad mana, ali u nekim slučajevima je i prednost. Jedan od takvih primjera su hidrogelovi bazirani na supramolekulske kemiji koji pronalaze primjenu u raznim biološkim područjima kao što su sinteza umjetne kože ili materijala za printanje nekih bioloških

komponenti. U kontekstu dizajna samoizlječivih polimera najznačajnije supramolekulske interakcije su vodikove veze, metal-ligand interakcije, π - π i ionske interakcije.^{1,3}

2.2.1. Samoizlječivi polimeri temeljeni na vodikovim vezama

Vodikove veze se ubrajaju među najjače nekovalentne interakcije. To svojstvo kao i njihova usmjerenost i reverzibilnost čini ih pogodnim za dizajn samoizlječivih polimera. Kombinacijom različitog broja ili različite jakosti vodikovih veza između određenih segmenata polimera mogu se dizajnirati polimeri točno određenih željenih svojstava. Jedan od takvih primjera su polimeri sastavljeni od urea izopirimidonskih građevnih jedinica koje su povezane s četiri naizmjenične vodikove veze čime je spriječena neželjena kristalizacija te su dobiveni čvrsti polimeri sa svojstvom samoizlječenja pri sobnoj temperaturi (slika 6a).³ Na slici 6b prikazan je segment polimernog lanca načinjen od polidimetilsiloksanskih i 4,4'-metilbis(fenilurea) jedinica kod kojeg se naizmjenično ponavljaju područja s jakim i slabim vodikovim vezama. Ovakav način povezivanja omogućuje prilagodbu mehaničkih svojstava kao što su rastezljivost, čvrstoća i samoizlječivost pri raznim uvjetima (npr. pod vodom). Masne dikiseline i trikiseline korištene su za sintezu polimernih mreža u dva sintetska koraka koje pokazuje svojstvo samoizlječenja pri sobnoj temperaturi bez dovođenja dodatne energije. Do samoizlječenja dolazi tako da se formiraju vodikove veze između $-C=O$ skupine amida i amino dijela druge molekule (slika 6c). Da bi došlo do ponovnog povezivanja pokidanih krajeva vodikovim vezama ustanovljeno je da su potrebni suhi uvjeti i umjerena temperatura.¹

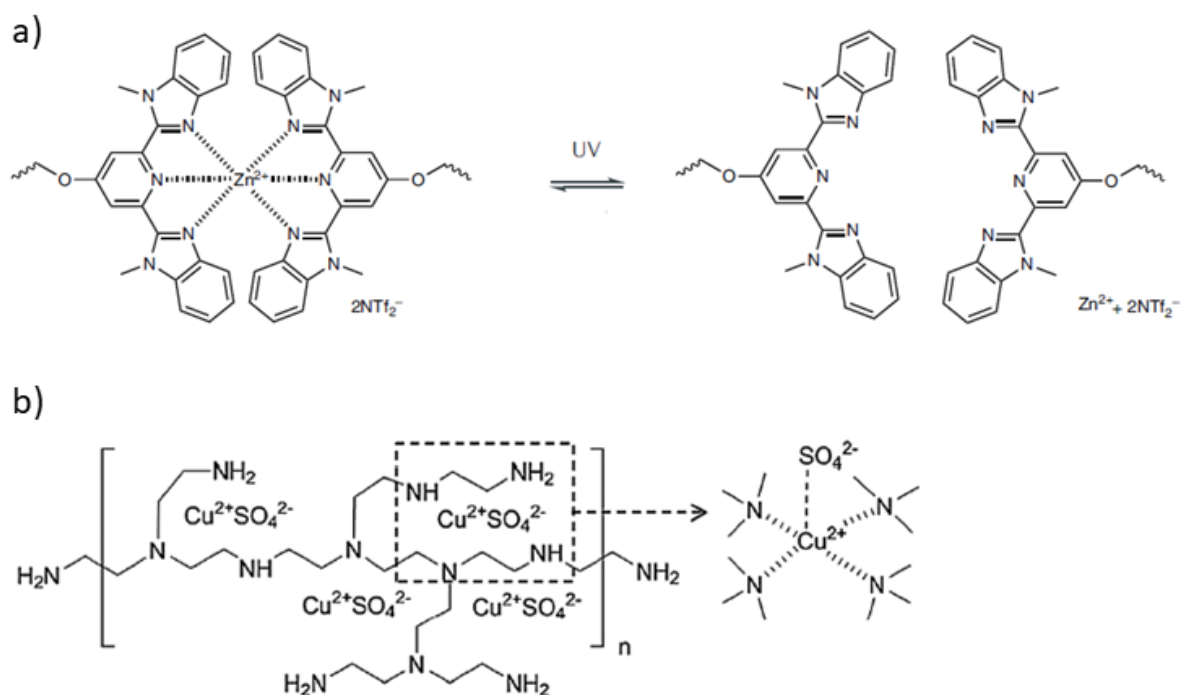


Slika 6. Primjeri samoizlječivih polimera s vodikovim vezama: a) višestruke vodikove veze između urea izopirimidonskih građevnih jedinica,³ b) kombinacija jakih i slabih vodikovih veza u polidimetilsiloksan/4,4'-metilbis(fenilurea), c) samoizlječivi polimer građen od masnih kiselina i molekula s amidnim skupinama povezanih vodikovim vezama¹

2.2.2. Samoizlječivi polimeri temeljeni na metal-ligand koordinacijama

Metalni kompleksi zbog svojih optičkih i fotofizičkih osobina imaju razne prednosti. Prilagodljivost kompleksa, umetanjem različitih metalnih iona ili zamjenom liganda, i reverzibilnost samo su neke od njih. Kad se kompleksi metal-ligand umetnu ili na krajeve polimera ili kao dio lanca, mogu formirati koordinacijski kompleks koji spaja krajeve polimera i na taj način sudjelovati u dizajnu samoizlječivih polimera. Ovisno o željenim svojstvima polimera, mogu se kombinirati različiti metali i ligandi. Primjenom mehaničke sile na takve sustave, dolazi do disocijacije kompleksa. Zbog reverzibilnosti moguća je ponovna asocijacija

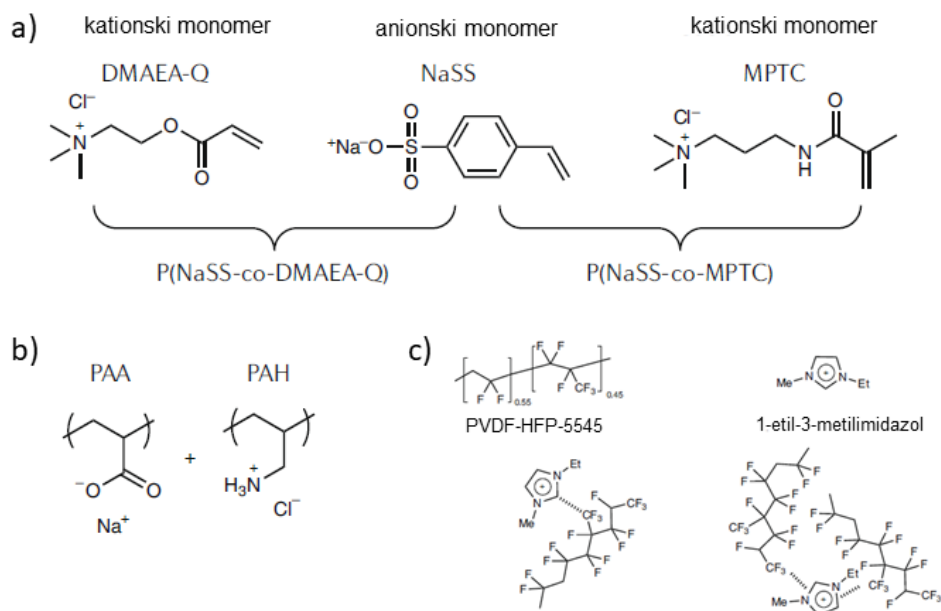
što čini ovakve sustave pogodnima za dizajn samoizlječivih polimera. Jedan od takvih primjera je i metalosupramolekulski kompleks poli(etil-ko-butil) s 2,6-bis(19-metilbenzimidazol)piridinskim ligandima koji tvore nekovalentne interakcije s metalnim ionom Zn^{2+} (slika 7a) koji podliježe promjenama prilikom dovođenja UV svjetlosti. Kad se kompleks ozrači UV svjetlošću, dolazi do apsorpcije energije koja se pretvara u toplinu i dovodi do disocijacije kompleksa metal-ligand. Uz to dolazi do povećanja molekulske mase polimera i viskoznosti čime se opet omogućava popravak mehaničkih oštećenja.⁵ Osim što UV svjetlost može potaknuti mehaničko oštećenje, može omogućiti i samooporavak kod određenih polimera. Jedan takav primjer je polietilimin-bakrov supramolekulski polimer prikazan na slici 7b. Usijed apsorpcije UV zračenja dolazi do reformiranja Cu-N koordinacijskih veza, tj. do prijenosa naboja između $\sigma(N)$ vezajuće i $d(Cu)$ antiveznih orbitala, a samim time i do samoizlječenja. Također se mijenja konfiguracija iz planarne u tetraedarsku. Pri tome ne dolazi do promjene temperature što čini ovu reakciju vrlo fotoefikasnom.^{3,6}



Slika 7. Samoizlječivi polimeri s metal-ligand koordinacijama: a) koordinacija $Zn(NTf)_2$ i 2,6-bis(19-metilbenzimidazol)piridinskih liganda odgovorna za samoizlječenje u poli(etil-ko-butil) kompleksu,⁵ b) polietilimin-bakrov supramolekulski polimer³

2.2.3. Samoizlječivi polimeri temeljeni na ionskim interakcijama

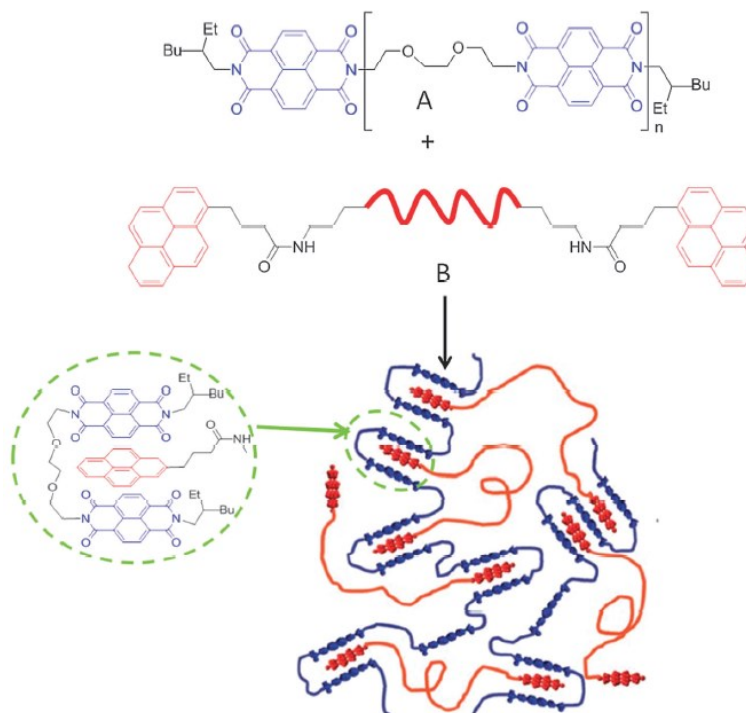
Ionske interakcije u polimerima su najvećim dijelom prisutne kod formiranja ionomera. Međutim ne pokazuju svi ionomeri mogućnost samooporavka. Ionske interakcije se teže kidaju od kovalentne veze, no mogu se poremetiti na druge načine, npr. uvođenjem jakih elektrostatskih interakcija kao što su disocijacija dodatkom vode ili nekih drugih polarnih otapala i soli. Dodatak vode i polarnih otapala može također utjecati i na samoizlječenje polimera nakon primjene mehaničkog oštećenja. Jedan od takvih primjera je samoizlječivi poliamfolitni hidrogel koji pokazuje izrazitu efikasnost samoizlječenja (90%) zbog velikog udjela slabih veza i meke površine koja omogućuje kontakt i formiranje veza (slika 8a). Još jedan zanimljiv primjer je polielektrolitni kompleks formiran od para poliakrilne kiseline (PAA), poli(alilamin-hidroklorida) (PAH) i iona NaCl (slika 8b) kod kojeg uslijed povećanja koncentracije iona NaCl dolazi do samoizlječenja. Interakcijom ion-dipol mogu se formirati rastezljiviji, transparentniji i samoizlječivi polimeri kao što je poli-(vinilidenfluorid-heksafluoropropil). On se sastoji od kristalne, manje polarne jedinice (VDF) i amorfne, polarnije (HFP) te preko interakcija ion-dipol tvori kompleks s 1-etil-3-metilimidazolom koji ima mogućnost samoizlječenja pri sobnoj temperaturi bez vanjskih utjecaja (slika 8c).¹



Slika 8. Primjeri ionskih interakcija u samoizlječivim polimerima: a) strukture kationskih i anionskih monomera korištenih za sintezu poliamfolitnog hidrogela, b) polielektrolitni kompleks PAA/PAH/NaCl, c) primjer interakcija ion-dipol u samoizlječivom kompleksu¹

2.2.4. Samoizlječivi polimeri temeljeni na π - π interakcijama

Uvođenjem elektron odvlačećih skupina na krajeve polimernih lanaca koji u svojim okosnicama sadrže aromatske molekule bogate elektronima mogu se dizajnirati supramolekulski polimeri koji sadrže π - π interakcije zaslužne za njihova samoizlječiva svojstva. Primjer takvog polimera prikazan je na slici 9 gdje se na krajevima lanca nalaze imidne i pirenilne skupine povezane poliamidnim ili polisiloksanskim jedinicama. Takve mreže pokazuju svojstvo samoizlječenja u relativno širokom temperaturnom rasponu (50 – 100 °C), ovisno o vrsti poveznice. Usljed zagrijavanja dolazi do prekidanja π - π interakcija čime se omogućuje odvajanje krajeva lanaca od poveznica i približavanje drugim krajevima čime dolazi do ponovnog formiranja π - π interakcija i izlječenja polimera nakon mehaničkog oštećenja. Kod nekih polimera π - π interakcije se mogu kombinirati i s intermolekulskim vodikovim vezama čime se također mogu dizajnirati polimeri s mogućnošću samoizlječenja promjenom temperature. Jedan od takvih primjera je ranije spomenuti polimer kod kojeg dolazi do zamjene monopirenilnih skupina s dipirenilnim skupinama čime nastaje polimer s poboljšanom mehaničkom snagom. On također pokazuje mogućnost samoizlječenja pri povišenoj temperaturi (~140 °C).³



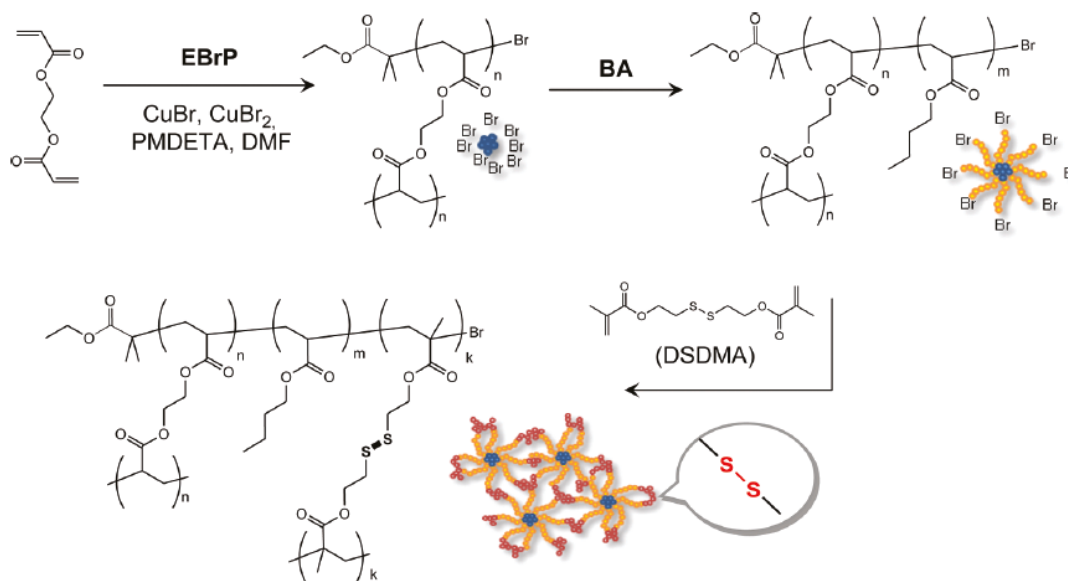
Slika 9. Samoizlječivi supramolekulski polimer izgrađen od poliimidnih (A) i polipirenilnih (B) jedinica povezanih π - π interakcijama³

2.3. Sinteza, oštećenje i samoizlječenje polimera X3

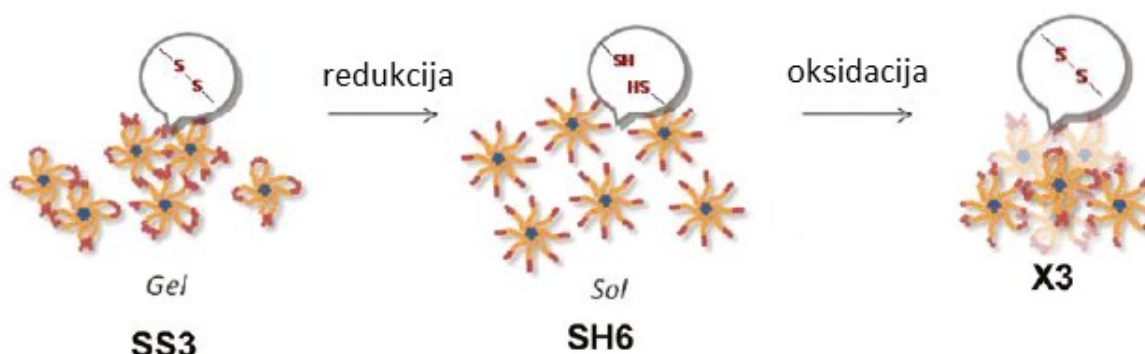
Mnoge mehanizme samoizlječenja često je teško proučavati. Neke od najčešćih metoda koje se koriste u tu svrhu su Ramanova spektroskopija, spektroskopija NMR, optička mikroskopija i AFM mikroskopija.¹ U ovom poglavlju bit će opisano na primjeru polimera X3 kako je moguće sintetizirati polimer sa samoizlječivim svojstvima te proučavati mehanizam njegovog samoizlječenja temeljen na reverzibilnom povezivanju kovalentnih S-S veza.

2.3.1. Sinteza polimera X3

Zvezdasti polimer X3 sintetiziran je prema shemi na slici 10. U prvom koraku reakcijom između etil-diprop-2-enoata, etil-2-brompropanoata (EBrP), N,N,N',N'',N''' -pentametildietiltriama (PMDETA), CuBr i CuBr₂ u DMF-u sintetizirana je „jezgra“ polimera. U sljedećem koraku sinteze dodaje se *n*-butil-prop-2-enoat (BA) čime se na „jezgru“ polimera vežu „ruke“ te nastaje zvezdasti polimer. U zadnjem koraku se na krajeve lanca veže di(etil-2-metilprop-2-enoat)disulfid (DSDMA) što dovodi do međusobnog povezivanja lanaca.⁷ Nakon toga se S-S veze reduciraju u SH veze kako bi se dobio polimer koji se može otopiti (slika 11) u svrhu formiranja filma određene debljine.⁸ Ovisno o željenoj debljini filma, priredi se otopina polimera određene koncentracije u THF-u ili u smjesi CHCl₃/THF i nanese na silicijev nosač. Zatim se film podvrgne oksidaciji (uz pomoć FeCl₃ ili I₂) kako bi se ponovno dobio netopljivi film polimera X3 koji je onda pogodan za ispitivanje samoizlječenja.⁹



Slika 10. Shema sinteze polimera X3⁹



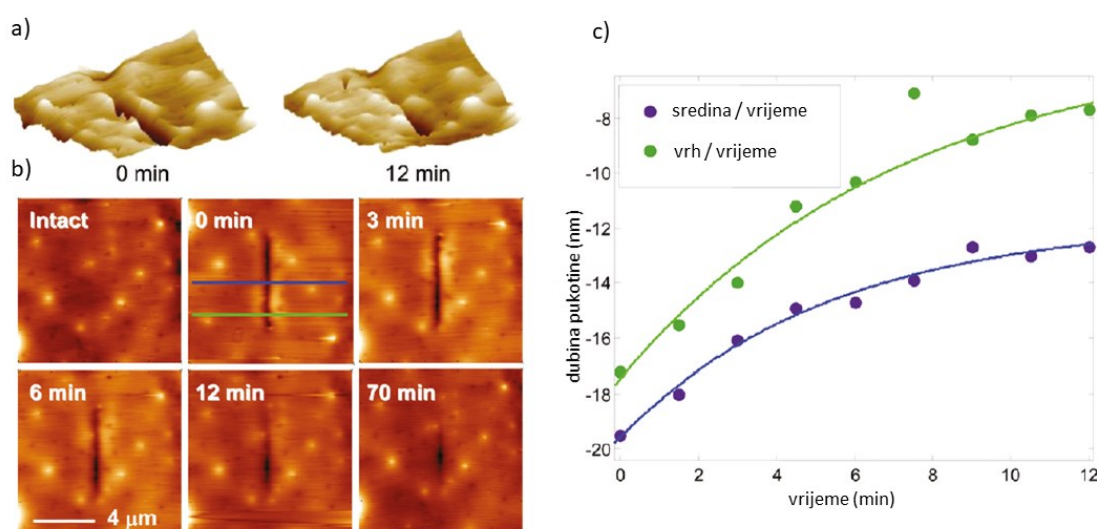
Slika 11. Shema priprave polimernog filma X3⁹

2.3.2. Oštećenje i samoizlječenje polimera X3

AFM je vrlo pogodan instrument za generiranje mehaničkog oštećenja na površini polimera te za proučavanje samoizlječenja jer omogućuje praćenje topografskih promjena površine na nanometarskoj i mikrometarskoj skali. Za induciranje oštećenja kod polimernog filma X3 također je korišten AFM, a za proučavanje samoizlječenja, uz AFM, i optički mikroskop. Polimerni film nanesen je na silicijev nosač, a za generiranje oštećenja i proučavanje samoizlječenja korištene su komercijalne silicijeve AFM probe. Oštećenje polimera X3 napravljeno je na dva načina, tj. u dva različita AFM moda.

Prvi mod koji je korišten je bio tapkajući mod u zraku. Visina vrha (engl. *tip*) može se podesiti između 50 i 300 nm u odnosu na površinu filma, a slobodna oscilacija amplitude probe na 40 nm, što dovodi do toga da se vrh nalazi vrlo blizu uzorka i s vremenom jednostavno prodre u njega. Na ovaj način mogu se proizvesti oštećenja dubine od 5 do 100 nm. Za dublja oštećenja potrebno je koristiti kontaktni mod. Možda najznačajnija prednost tapkajućeg moda je to što se odmah nakon prodiranja vrha u uzorak, u svrhu oštećenja površine, može nastaviti koristiti isti mod i isti vrh za snimanje topografije površine čime se omogućuje brzo i neometano proučavanje samoizlječenja polimera. Na filmu polimera X3 debljine 50 nm napravljeno je oštećenje širine 0,4 μm i debljine 17 nm. Visina vrha je bila podešena na 300 nm u odnosu na površinu uzorka, a brzina skeniranja 0,8 $\mu\text{m/s}$. Nakon urezivanja polimera, promjena oštećene

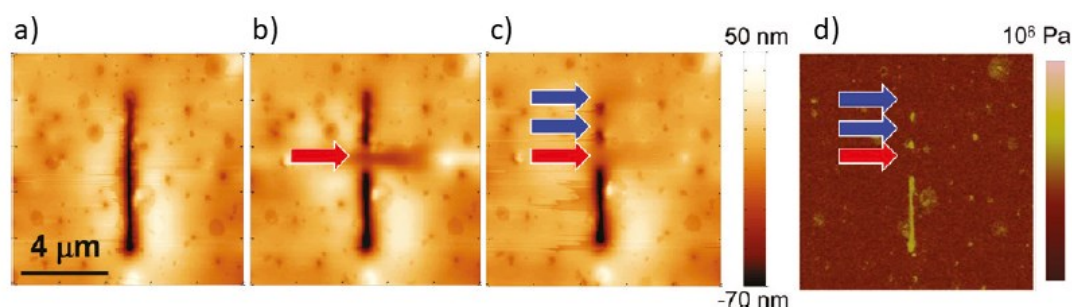
površine snimana je kontinuiranim tapkajućim AFM modom. Snimljene slike prikazane su na slici 12. Na slikama je vidljivo da se već nakon nekoliko minuta oštećeno područje smanjuje, a nakon 12 min dubina oštećenja se smanjuje za 5-10 nm (slika 12c). Do samoizlječenja dolazi pri sobnoj temperaturi, bez dodatnih podražaja. Vremenska promjena dubine oštećenja mjerena je na dva različita područja: na sredini oštećenja i pri vrhu oštećenja (slika 12b). Nakon 70 min vidljivo je da je došlo do potpunog izlječenja pri vrhu oštećenja, dok na sredini još nije u potpunosti zacijelila pukotina (slika 12b). Iz ovih eksperimenata zaključeno je da izlječenje vjerojatno započinje ili s dna pukotine ili s rubova pukotine gdje su dvije strane pukotine još uvijek u blizini. Ova pretpostavka potvrđena je sljedećim eksperimentom.⁹



Slika 12. AFM slike polimera X3: a) 3D slike odmah nakon oštećenja područja i nakon 12 min, b) 2D slike prije oštećenja i nakon oštećenja, c) prikaz promjene udubljenja oštećenja s vremenom na dva područja⁹

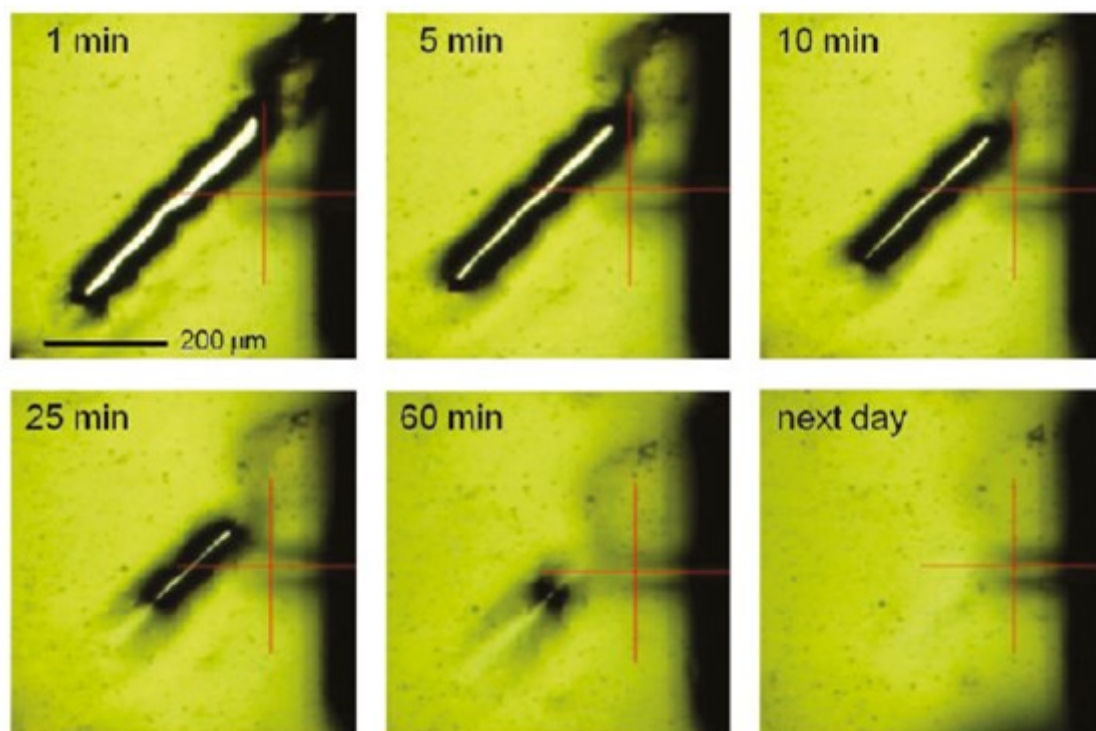
Drugi mod koji je korišten bio je kontaktni mod. Ovom metodom moguće je postići dublje pukotine u rasponu od nekoliko stotina nanometara do mikrometara. Međutim ova metoda nije dobra za proučavanje vrlo brzih procesa samoizlječenja. Budući da je konzola koja se koristi za kontaktni mod dosta tvrda, snimanje uzokra ovim modom dovodi do daljnjeg oštećenja površine. Zato je potrebno promijeniti kontaktni AFM mod u tapkajući mod za što je potrebno nekoliko minuta čime je onda onemogućeno detektiranje brzog procesa samoizlječenja. Na istom polimernom filmu X3 debljine 50 nm načinjena je pukotina širine 0,3 μm korištenjem kontaktnog moda. Za razliku od prethodnog primjera gdje je načinjena plitka pukotina, u ovom

slučaju ni nakon 3 sata ne dolazi do promjena na oštećenom području. Očito je da je potreban neki kontakt između dviju strana pukotine da bi došlo do izlječenja. Zato je potaknuto njihovo spajanje pomoću AFM vrha u kontaktnom modu. Skeniranjem površine okomito na pukotinu, dolazi do približavanja dviju strana pukotine. Na slici 13 se vidi kako se površina filma zaglađuje na mjestima koja su približena pomoću AFM vrha. Pomoću Youngovih modula provjerena su mehanička svojstva na područjima koja su zacijelila. Usporedbom s rezultatima dobivenim za netaknuta područja, vidi se da nema razlike što ukazuje na to da bi se ovaj materijal mogao koristiti kao samoizlječivi polimer (slika 13d).⁹

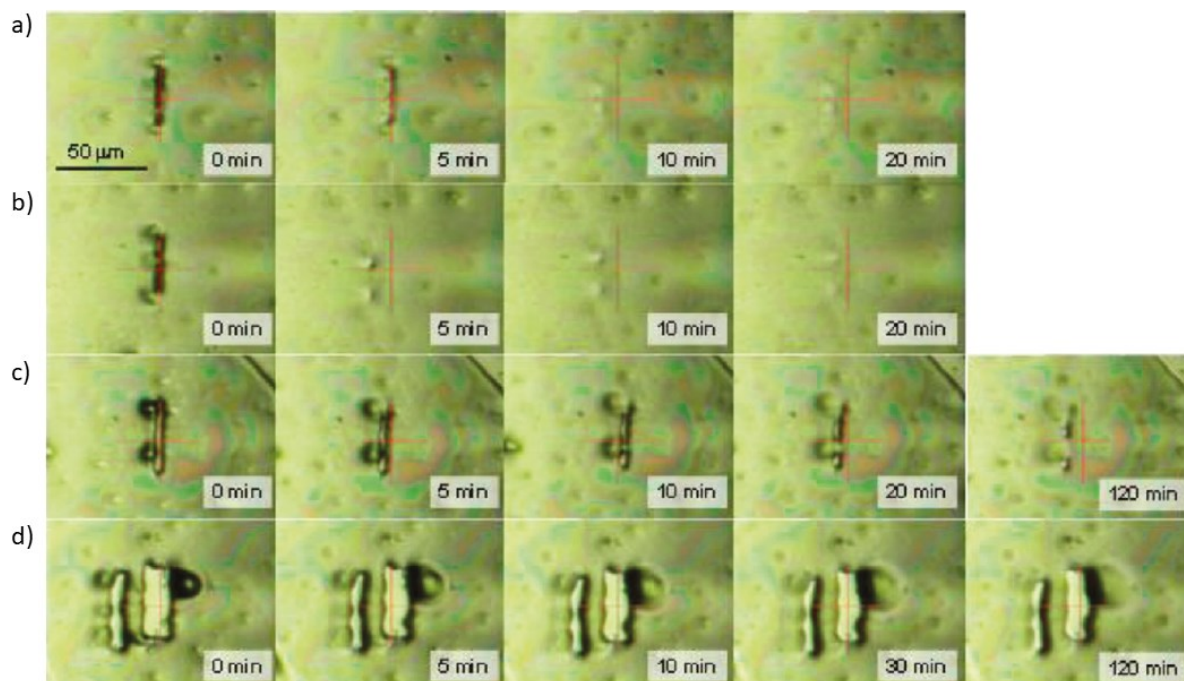


Slika 13. AFM slike nakon oštećenja polimera: a) oštećena površina filma, b) prikaz oštećene površine nakon jedne serije približavanja dviju strana pukotine, c) prikaz oštećene površine nakon dvije serije približavanja dviju strana pukotine, d) mapa Youngovih modula određena tapkajućim modom HarmoniX⁹

Osim različitih pukotina, također je proučavano i kako debljina samog polimernog filma X3 utječe na mogućnost izlječenja oštećene površine. Na filmu debljine $>50 \mu\text{m}$ žiletom je načinjena pukotina duboka $30 \mu\text{m}$ i široka $500 \mu\text{m}$. Polimerni film je držan na zraku, a oštećeno područje je promatrano optičkim mikroskopom AFM sustava. Samoizlječenje površine počinje već nakon prve minute (slika 14). Pukotina zarasta jednako s oba kraja. Već nakon 1 sata pukotina je gotovo u potpunosti nestala, a nakon 24 sata je oštećeno područje u potpunosti oporavljeno. Da bi se dodatno ustvrdila povezanost između debljine filma i širine pukotine, proučavane su pukotine različitih širina ($1,25, 2,5, 5, 10$ i $20 \mu\text{m}$) na filmu debljine $1,5 \mu\text{m}$ AFM kontaktnim modom. Na slici 15 vidljivo je da pukotine manjih širina najbrže zacijele, pukotine srednjih širina nakon 2 sata tek djelomično zacijele, dok pukotine velikih širina ne zacijele ni nakon jednog dana.⁹



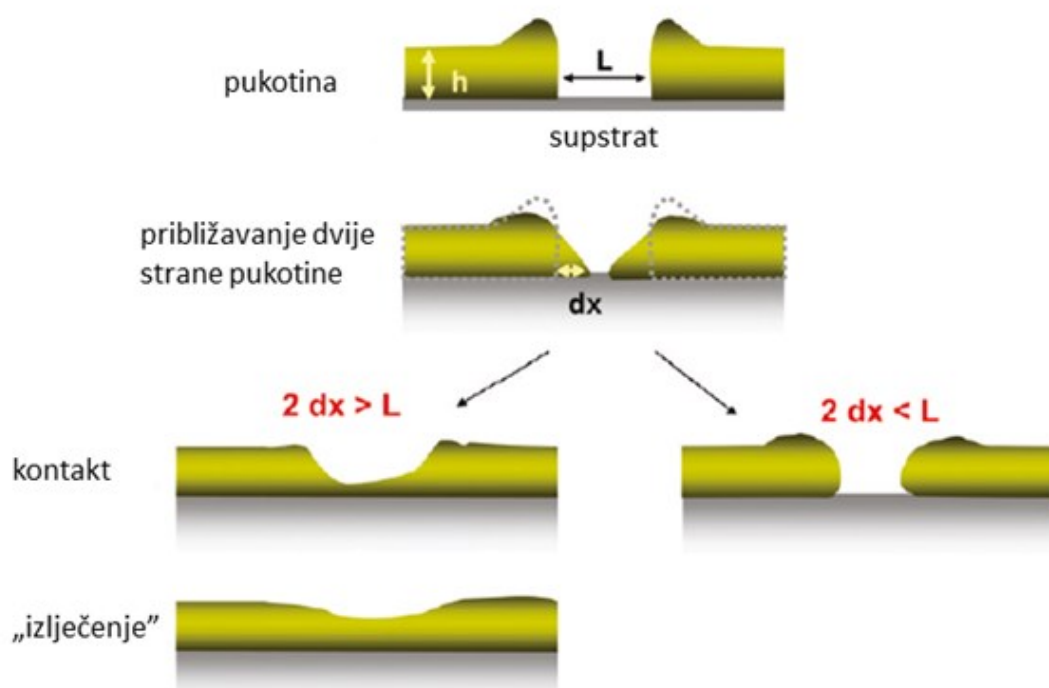
Slika 14. Slike oštećenja površine polimera X3 i njenog oporavka snimljene optičkim mikroskopom⁹



Slika 15. Slike površine polimera X3 snimljene optičkim mikroskopom nakon urezivanja pukotina različitih širina: a) 1,25 μm, b) 2 μm, c) 5 μm, d) 10 i 20 μm⁹

2.3.3. Predloženi mehanizam samoizlječenja polimera X3

Nakon pažljivog proučavanja oštećenih područja polimera X3, predložen je mehanizam samoizlječenja polimera X3 shematski prikazan na slici 16. Kada nastane pukotina širine L na filmu debljine h , film se samoinicijativno vraća prema sredini pukotine zbog površinske napetosti. Dio koji može proći film da bi se vratio na sredinu, označen je sa dx za svaku stranu površine. Ako je ukupna površina $2 dx$ veća od L , tada se dvije strane pukotine dodiruju i dolazi do regeneracije kemijskih veza između oštećenih površina i zacjeljenja. Budući da je napetost površine proporcionalna izloženoj površini, tj. debljini filma, deblji film može izlječiti širu pukotinu. U slučaju kad je $2 dx$ manje od L , dvije strane pukotine ne mogu ostvariti kontakt i ne dolazi do izlječenja polimera. Također do samoizlječenja dolazi od krajeva pukotine jer su tamo dvije strane pukotine i dalje u kontaktu.⁹



Slika 16. Predloženi mehanizam samoizlječenja polimera X3⁹

§ 3. ZAKLJUČAK

Zadnjih nekoliko desetaka godina kontrolirana sinteza materijala sa točno definiranim željenim svojstvima uvelike je napredovala. Jedno od tih svojstva je i mogućnost samoizlječenja materijala, inspirirano raznim mehanizmima iz prirode. Samoizlječivi polimeri privlače mnogo pažnje zbog svoje sposobnosti da se oporave od fizičkog oštećenja i na taj način omoguće produljenje svojeg vijeka trajanja. Uspješno su razvijeni različiti samoizlječivi polimeri temeljeni na obnavljanju kemijskih veza koji će sigurno naći svoju primjenu u raznim područjima kao što su agrokultura, prehrambena industrija, transport, reciklaža i naročito medicina. Iako je sinteza pametnih, samoizlječivih materijala uvelike napredovala, još su mnoga pitanja ostala neodgovorena. Jedan od glavnih ciljeva je pokušati sintetizirati materijale što sličnije živućim organizmima, koji u sebi imaju ugrađene „kodove“ za prepoznavanje uvjeta iz svog okruženja te na taj način mogu prilagođavati svoj rast i strukturne značajke.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. S. Wang, M. W. Urban, *Nat. Rev. Mater.* **5** (2020) 562–583.
2. E.B. Murphy, F. Wudl, *Prog. Polym. Sci.* **35** (2010) 223–251.
3. Y. Yang, M. W. Urban, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7446–7467.
4. D. Ramachandran, F. Liu, M. W. Urban, *RSC Adv.* **2** (2012) 135–143.
5. M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, *Nature* **472** (2011) 334–337.
6. Z. Wang, M. W. Urban, *Polym. Chem.* **4** (2013) 4897–4901.
7. H. Gao, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **41** (2008) 1118–1125.
8. J. Kamada, K. Koynov, C. Corten, A. Juhari, J. A. Yoon, M. W. Urban, A. C. Balazs, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **43** (2010) 4133–4139.
9. J. A. Yoon, J. Kamada, K. Koynov, J. Mohin, R. Nicola, Y. Zhang, A. C. Balazs, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **45** (2012) 142–149.