

# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI

KEMIJSKI SEMINAR 1

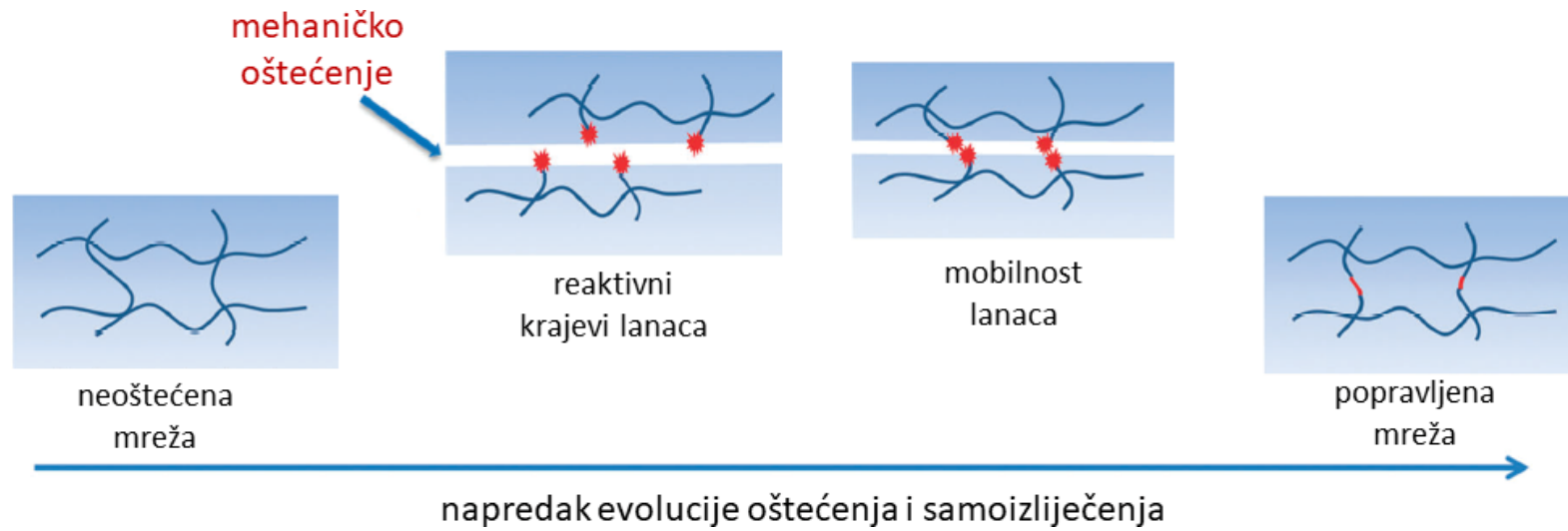
BARBARA PANIĆ

ZAGREB, 12.05.2021.



# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI

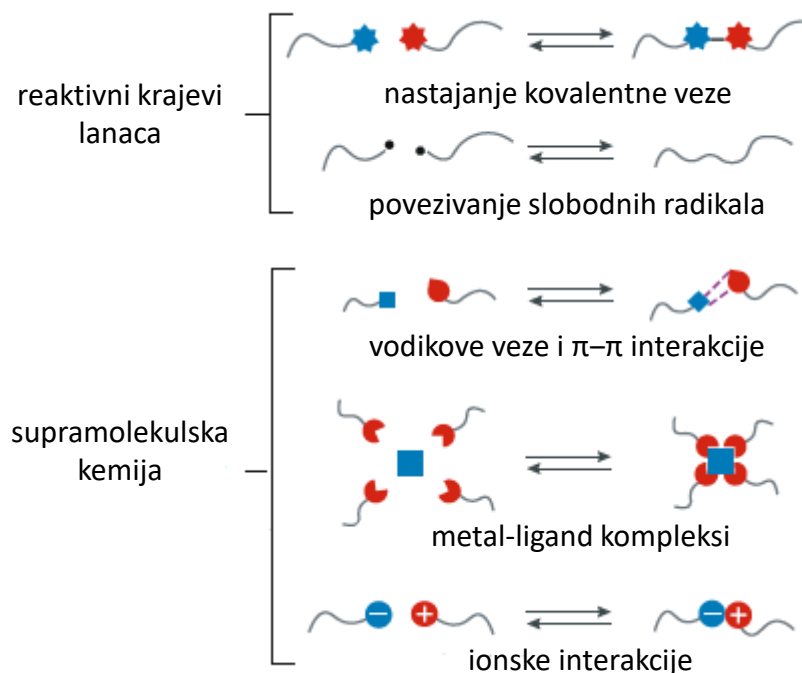
- Samoizlječenje – sposobnost materijala da se oporavi od fizičkog oštećenja
- Inspirirani prirodom
- Oštećenje: mehanička deformacija, kemijska korozija, ozračivanje
- Samoizlječenje: zagrijavanje, UV, pH
- Fizikalni i kemijski procesi



**Slika 1.** Shematski prikaz oštećenja i samoizlječenja nekog materijala

# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI – kemijski pristup

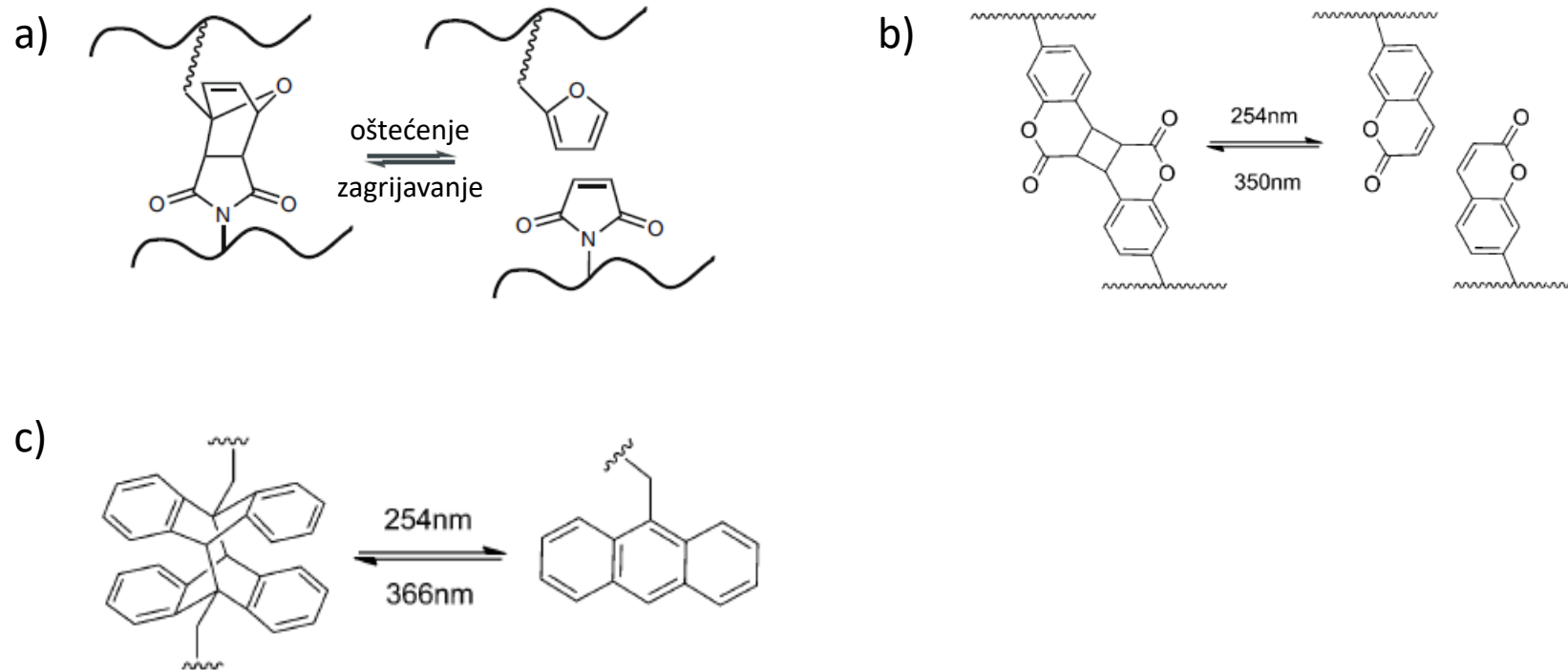
- Najčešće reaktivne skupine:  $-C=C-$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-Si-O$ ,  $S-S$ ,  $-C=O$ , slobodni radikali i cikličke strukture
- Najčešće vrste reakcija: reverzibilno nastajanje kovalentne veze i supramolekulska kemija (vodikove veze, ionske interakcije,  $\pi$ - $\pi$  interakcije, metal-ligand kompleksi)



**Slika 2.** Najčešće vrste reakcija prisutne kod samoizlječivih polimera

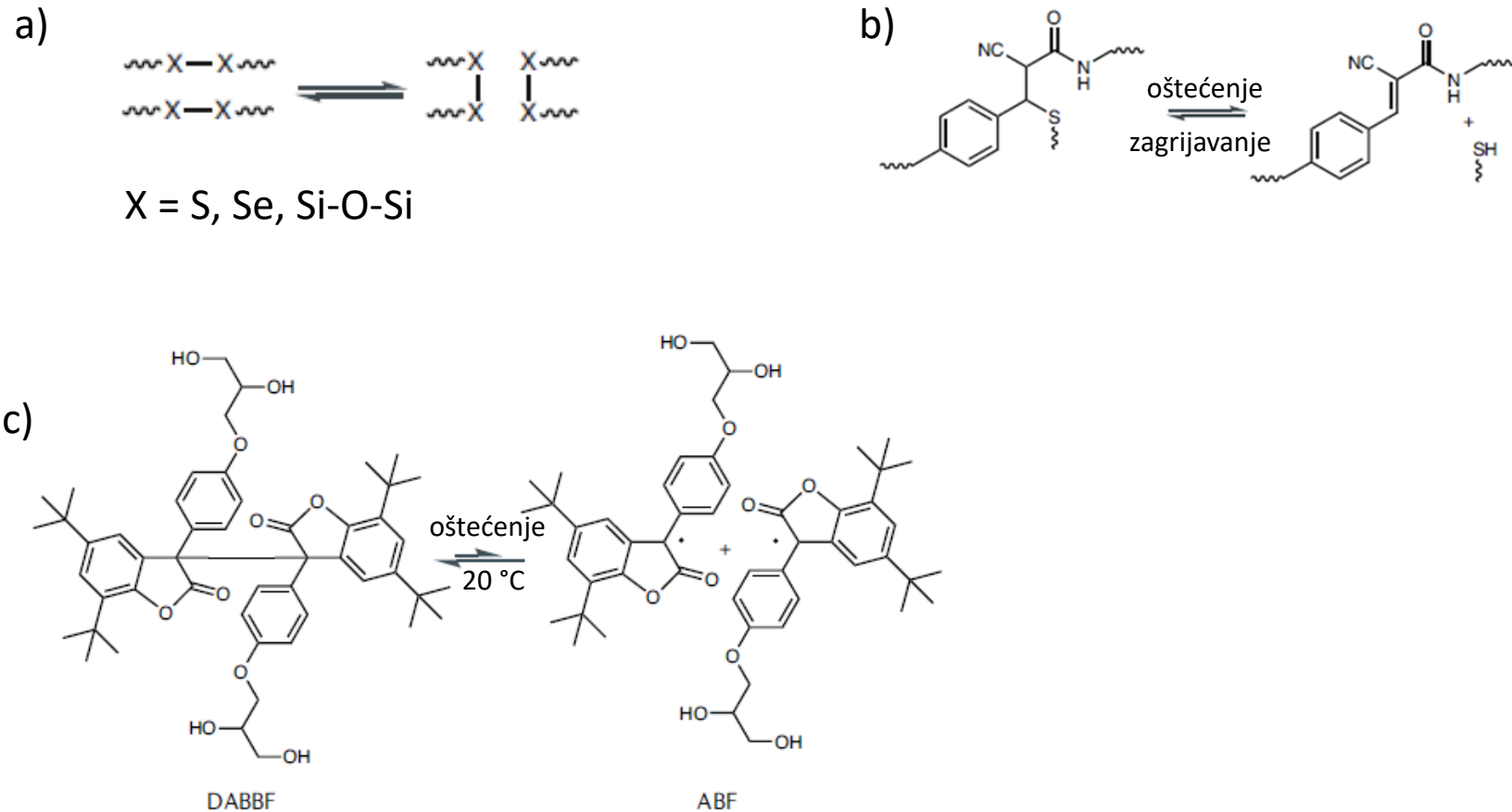
# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI – kovalentna veza

- Diels-Alder reakcija, [2+2] cikloadicija, [4+4] cikloadicija, reakcije izmjene lanaca, reakcije slobodnih radikala
- Samoizlječenje: toplinska energija, elektromagnetsko zračenje



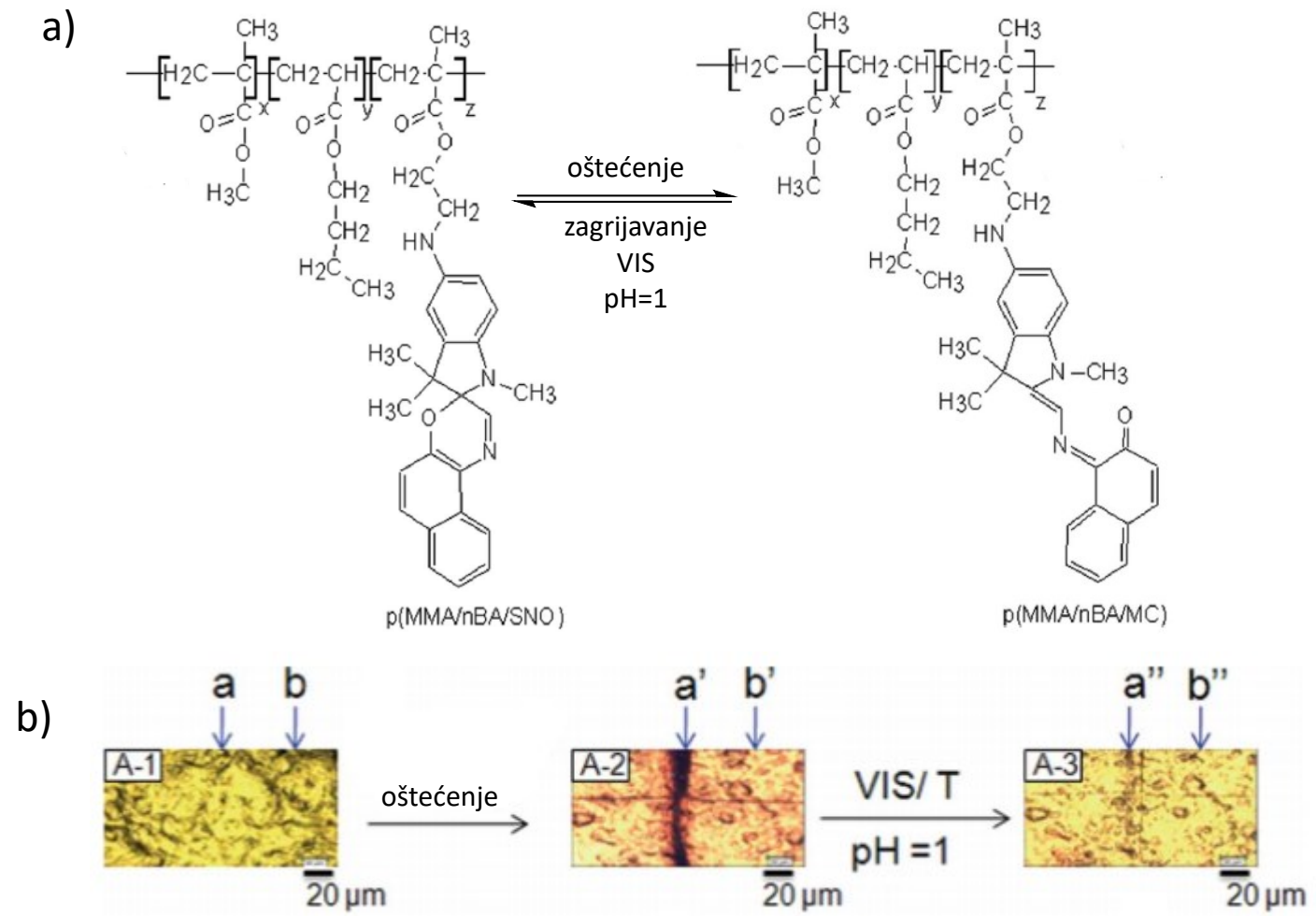
**Slika 3.** Primjeri reverzibilnih reakcija koje omogućuju ponovno nastajanje kovalentnih veza: a) Diels-Alder reakcija, b) [2+2] cikloadicija, c) [4+4] cikloadicija

# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI – kovalentna veza



**Slika 4.** Primjeri reverzibilnih reakcija koje omogućuju ponovno nastajanje kovalentnih veza: a) reakcije izmjene lanaca, b) Michaelova adicija, c) nastanak slobodnih radikala

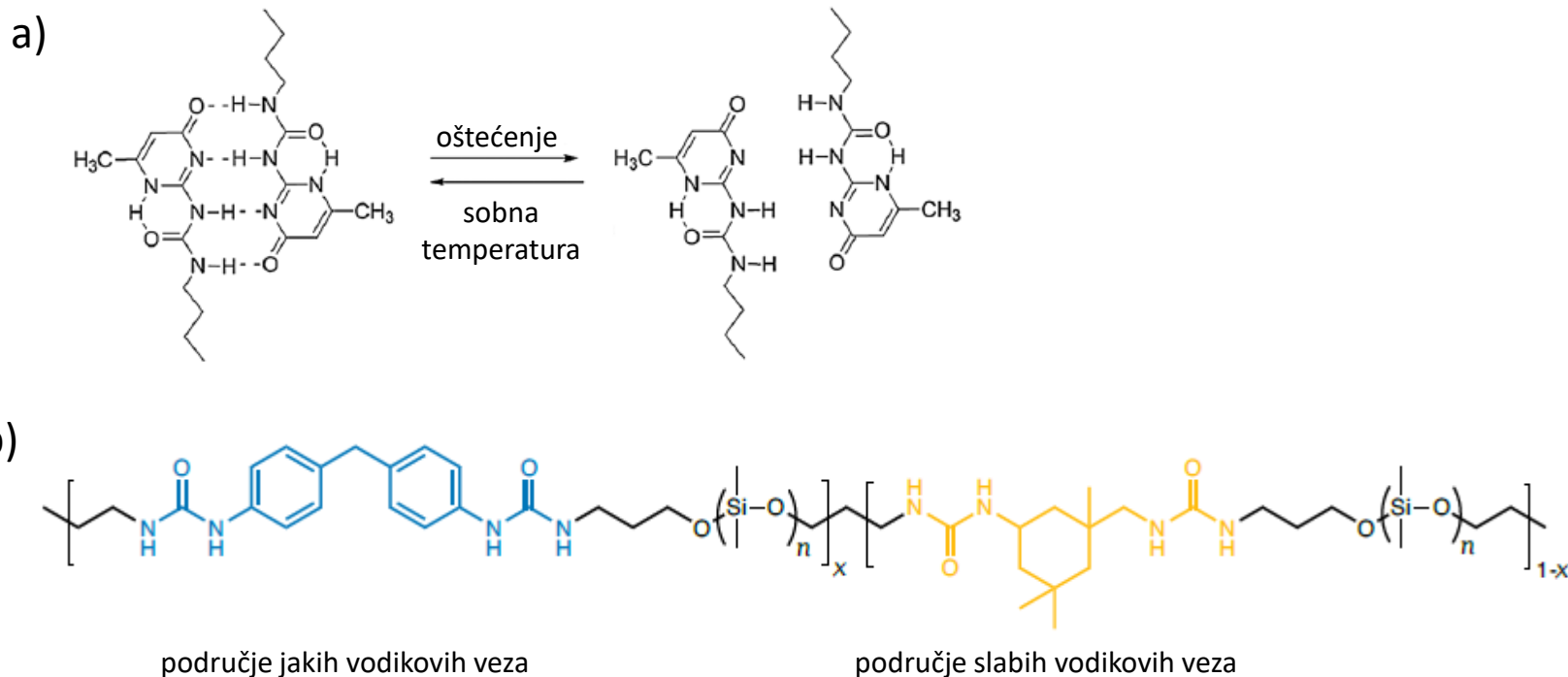
# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI – kovalentna veza



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

# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI – supramolekulska kemija

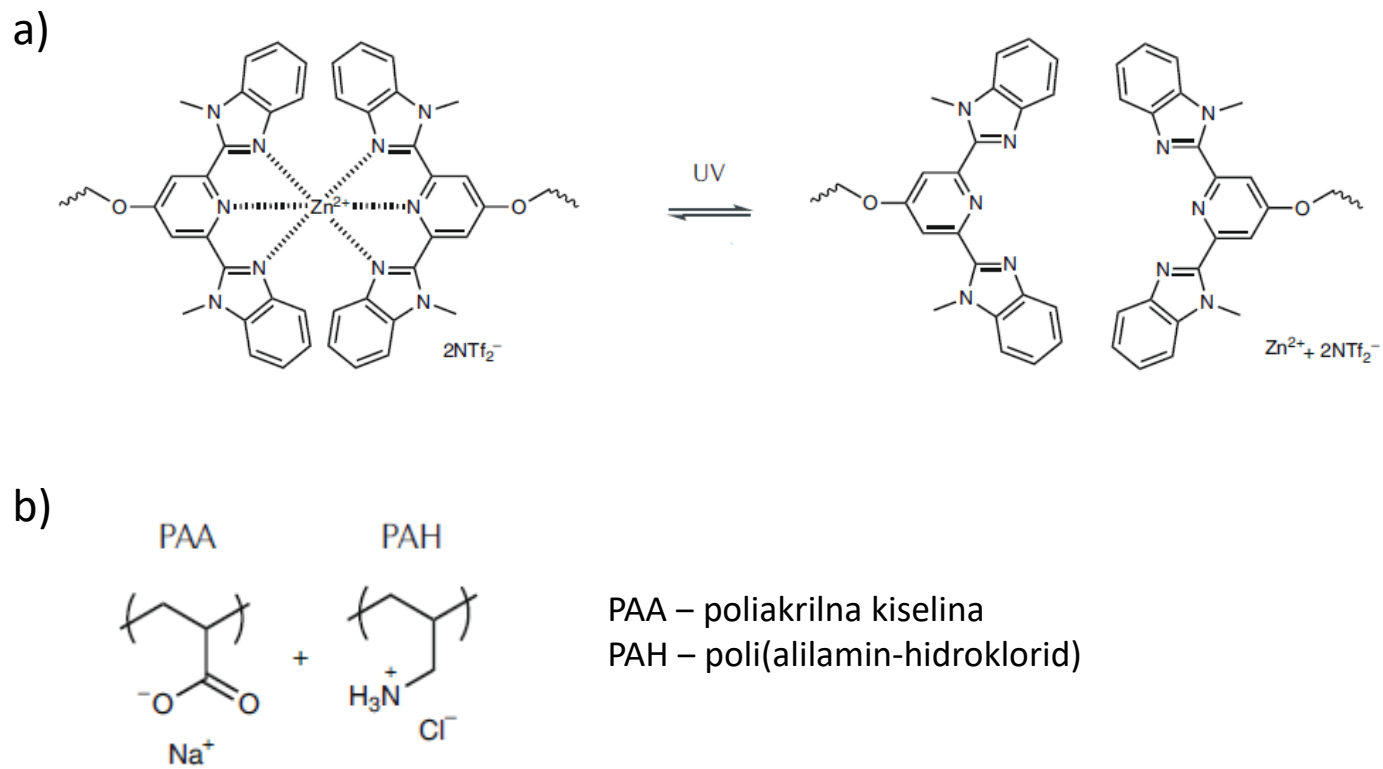
- samoizlječenje – reverzibilnost, osjetljivost, usmjerenost
- vodikove veze, metal-ligand interakcije,  $\pi$ - $\pi$  i ionske interakcije



**Slika 6.** Primjeri samoizlječivih polimera s vodikovim vezama: a) višestruke vodikove veze između urea izopirimidonskih građevnih jedinica, b) kombinacija jakih i slabih vodikovih veza u polidimetilsiloksan/4,4'-metilbis(fenilurea)



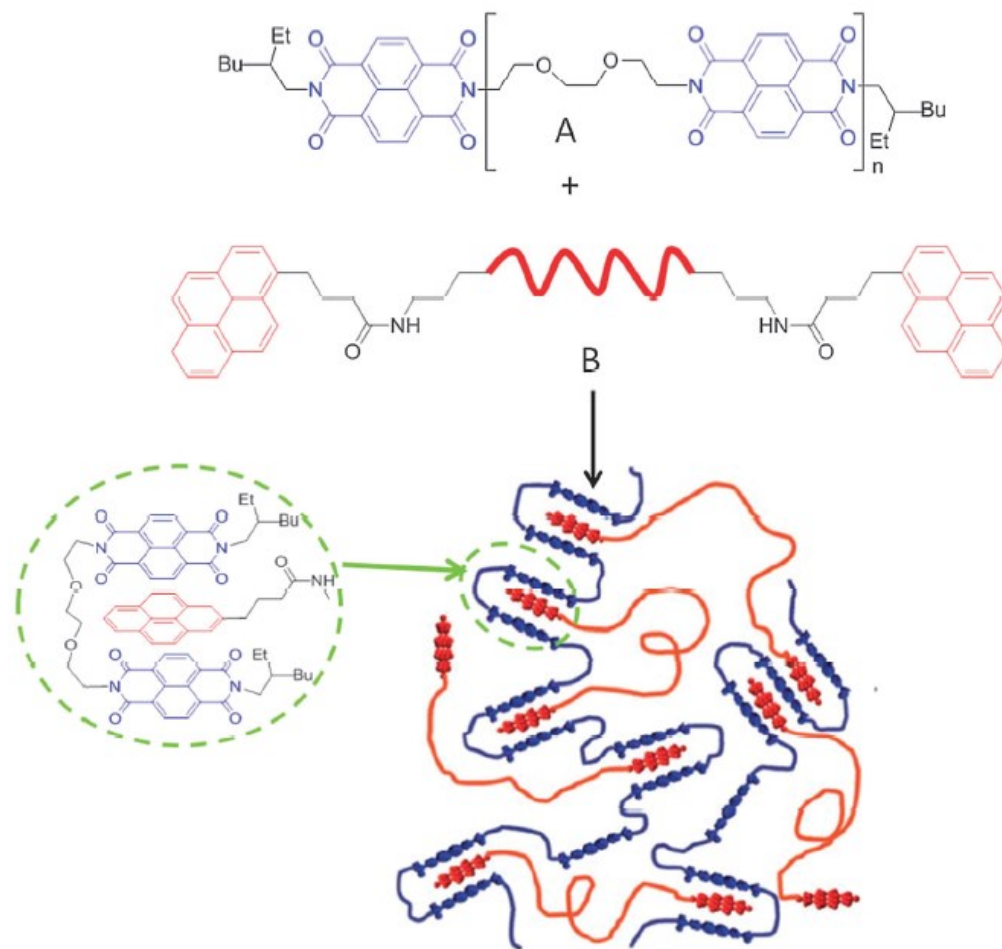
# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI – supramolekulska kemija



**Slika 7.** a) primjeri samoizlječivog polimera s metal-ligand koordinacijama, b) primjer ionski interakcija u samoizlječivom polielektrolitnom kompleksu PAA/PAH/NaCl



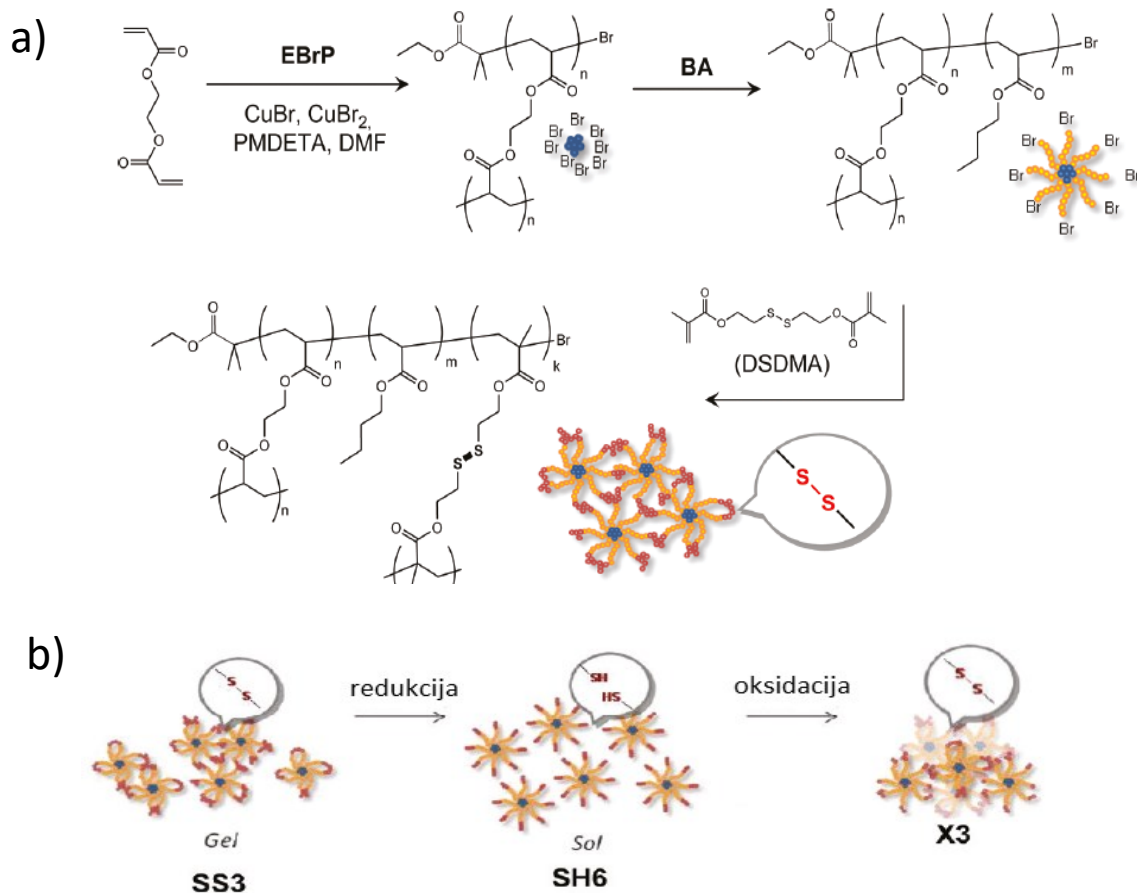
# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI – supramolekulska kemija



**Slika 8.** Samoizlječivi supramolekulski polimer izgrađen od poliimidnih (A) i polipirenilnih (B) jedinica povezanih  $\pi$ - $\pi$  interakcijama

# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI – sinteza, oštećenje i samoizlječenje

- Polimer X3 – samoizlječivi polimer temeljen na reverzibilnom nastajanju kovalentnih S-S veza



EBrP – etil-2-brompropanoat  
 PMDETA – *N,N,N',N'',N'''*-pentametildietiltiamin  
 BA – *n*-butil-prop-2-enoat  
 DSDMA – di(etil-2-metilprop-2-enoat)disulfid

Slika 9. a) Shema sinteze polimera X3, b) shema pripreve polimernog filma X3

H. Gao, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **41** (2008) 1118–1125.

J. Kamada, K. Koynov, C. Corten, A. Juhari, J. A. Yoon, M. W. Urban, A. C. Balazs, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **43** (2010) 4133–4139.

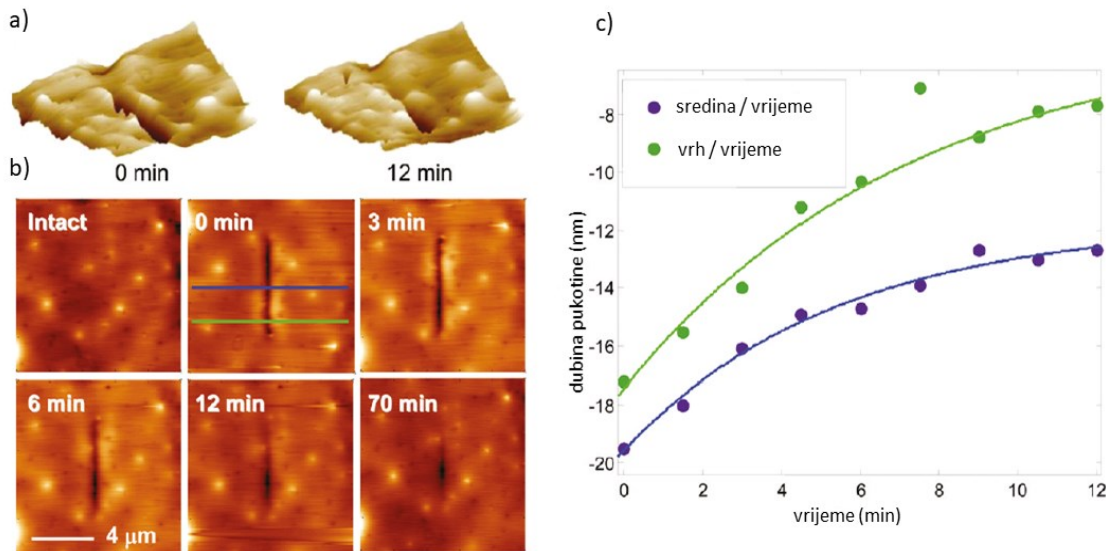
J. A. Yoon, J. Kamada, K. Koynov, J. Mohin, R. Nicola, Y. Zhang, A. C. Balazs, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **45** (2012) 142–149.

# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI – sinteza, oštećenje i samoizlječenje

- mehaničko oštećenje – AFM mikroskop
- praćenje samoizlječenja: AFM i optički mikroskop

## • AFM tapkajući mod

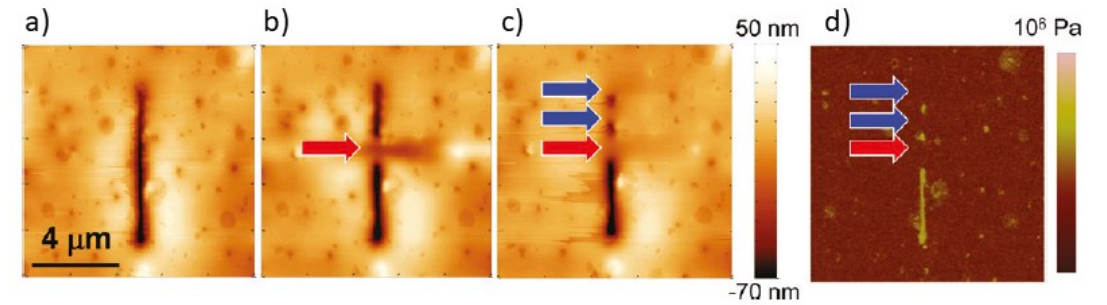
polimerni film: 50 nm (debljina)  
pukotina: širine 0,4  $\mu\text{m}$  i debljine 17 nm



**Slika 10.** 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 područja

## • AFM kontaktni mod

polimerni film: 50 nm (debljina)  
pukotina: širine 0,3  $\mu\text{m}$



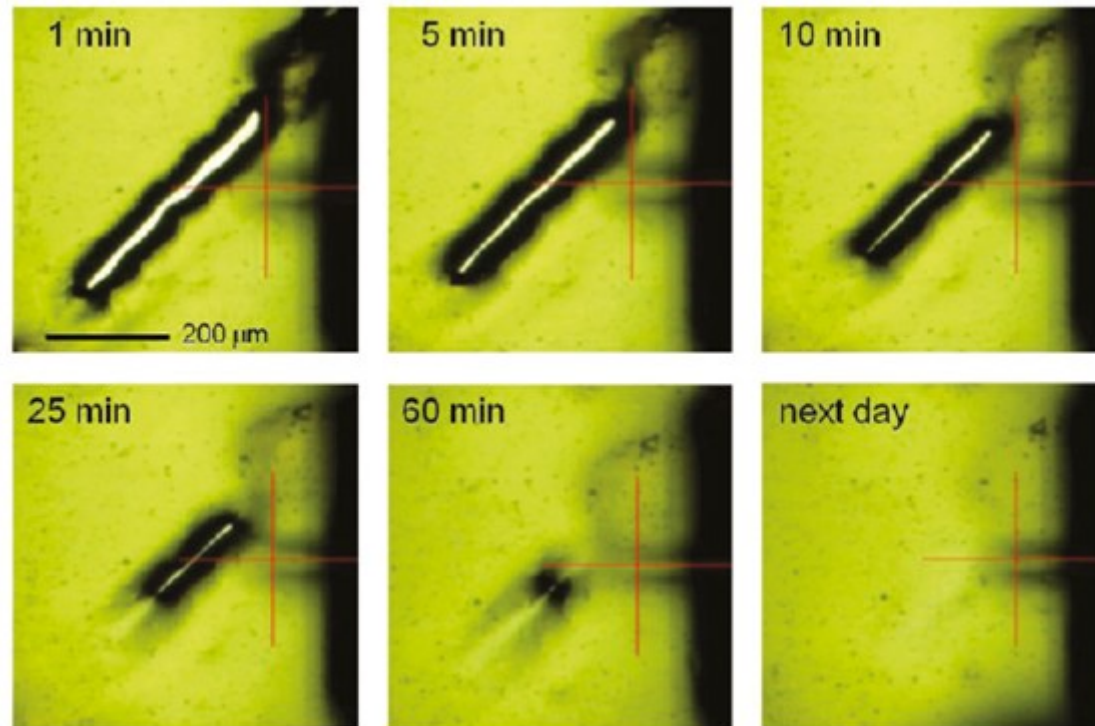
**Slika 11.** AFM slike nakon oštećenja polimera: a) oštećena površina filma, b) prikaz oštećene površine nakon jedne serije približavanja dviju strana pukotine, c) prikaz oštećene površine nakon dvije serije približavanja dviju strana pukotine, d) mapa Youngovih modula određena tapkajućim modom HarmoniX

# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI – sinteza, oštećenje i samoizlječenje

- Optički mikroskop

polimerni film: debljina  $> 50 \mu\text{m}$

pukotina: širine  $500 \mu\text{m}$  i debljine  $30 \mu\text{m}$



**Slika 12.** Slike oštećenja površine polimera X3 i njenog oporavka snimljene optičkim mikroskopom



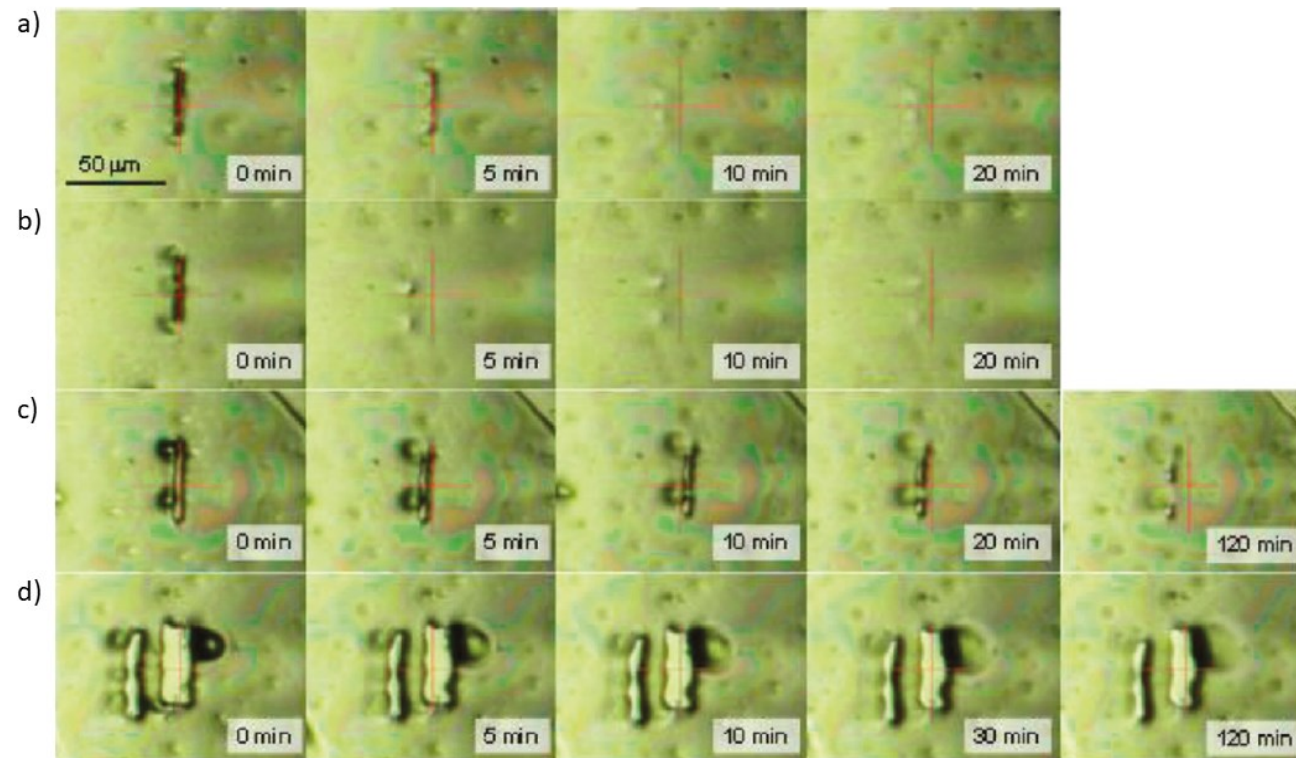
**Video 1.** Video oštećenja površine polimera X3 i njenog oporavka



# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI – sinteza, oštećenje i samoizlječenje

- Optički mikroskop

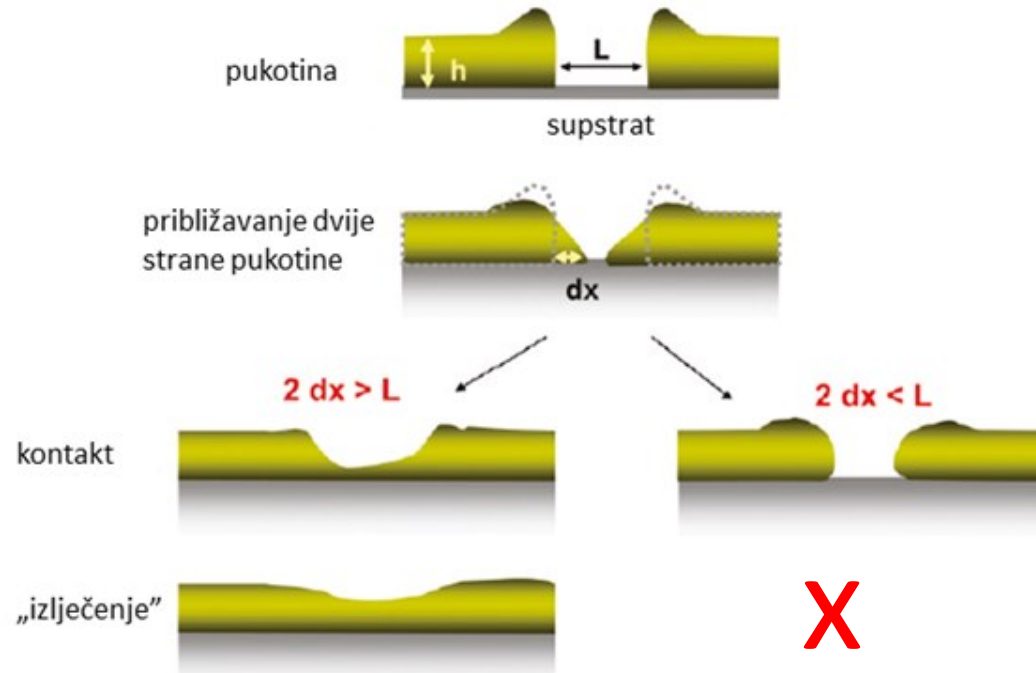
polimerni film: debljina 1,5  $\mu\text{m}$



**Slika 13.** Slike površine polimera X3 snimljene optičkim mikroskopom nakon urezivanja pukotina različitih širina: a) 1,25  $\mu\text{m}$ , b) 2  $\mu\text{m}$ , c) 5  $\mu\text{m}$ , d) 10 i 20  $\mu\text{m}$

# SAMOIZLJEČIVI POLIMERI – sinteza, oštećenje i samoizlječenje

- Predloženi mehanizam samoizlječenja polimera X3



Slika 14. Predloženi mehanizam samoizlječenja polimera X3

# ZAKLJUČAK

- 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.



**HVALA NA PAŽNJI**