

Fremstilling af UV-aktive polymerer

Frankær, Sarah Maria Grundahl; Helling, Ayelén; Daugaard, Anders Egede; Kiil, Søren; Skov, Anne Ladegaard

Published in:
Dansk Kemi

Publication date:
2011

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Frankær, S. M. G., Helling, A., Daugaard, A. E., Kiil, S., & Skov, A. L. (2011). Fremstilling af UV-aktive polymerer. Dansk Kemi, 92(10), 24-27.

DTU Library

Technical Information Center of Denmark

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Fremstilling af UV-aktive polymerer

Naturens mangfoldighed har givet inspiration til nye materialetyper. Det gælder bl.a. søgurken, som har resulteret i materialer baseret på UV-aktive kanelisyrederivatiserede polymerer.

Af Sarah Maria Grundahl Frankær¹, Ayelén Luna Helling Di Vaia¹, Anders Egede Daugaard¹, Søren Kiil² og Anne Ladegaard Skov¹
¹Dansk Polymer Center, DTU-Kemiteknik.
²CHEC Forskningscentret, DTU-Kemiteknik

De seneste år er antallet af videnskabelige artikler omhandlerde materialer, som efterligner dyr og planters egenskaber, steget kraftigt. Naturen har igennem lang tids udvikling løst komplicerede problemstillinger og kan derfor ofte give inspiration til fremstilling af morgendagens materialer. Et eksempel er søgurken, der kan beskytte sig mod fjender ved at ændre sin bløde og fleksible hud til et hårdt og uflexibelt skjold på få sekunder. Denne proces er reversibel, så når faren er drevet over, kan et stimulus fra søgurken få den modsatte reaktion til at forløbe, hvormed søgurken er tilbage til sin normale tilstand [1].

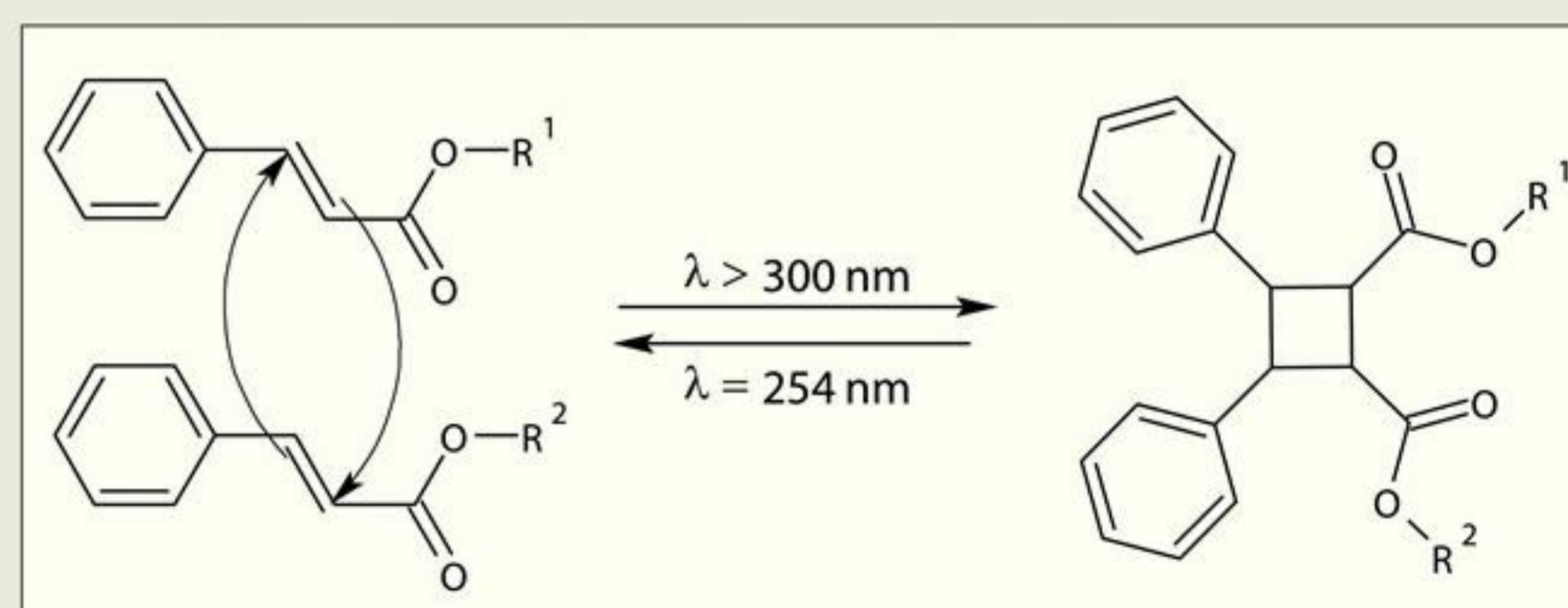
I dag kendes et stort antal reaktioner og materialer, der kan udvise sådanne stimuli. Mange af disse reaktioner aktiveres af en bestemt type udefrakommende stimuli [2]. Disse reaktioner kan overføres til polymermaterialer ved organisk syntese. Dvs. man kan fremstille stimuli-responsive polymermaterialer, og med tiden kan det resultere i en række helt nye materialetyper.

Dimerisering af kanelisyre

Et eksempel på en stimuli-responsiv reaktion er dimerisering af kanelisyre (KS), som aktiveres ved bestråling med UV-lys (boks 1). Reaktionen er blevet brugt af mange forskere. Lendlein et al. [5] har brugt den til at fremstille en "shape-memory polymer" – en polymer, som kan huske og genvinde sin oprindelige form efter deformation. KS er velegnet, da det har relativ lav giftighed, og dertil er det let at derivatisere polymerer via estersyntese. Den lave giftighed giver rig mulighed for at anvende stoffet i bioapplikationer.

Ideen bag projektet er at bruge KS-kemien til at fremstille foto-

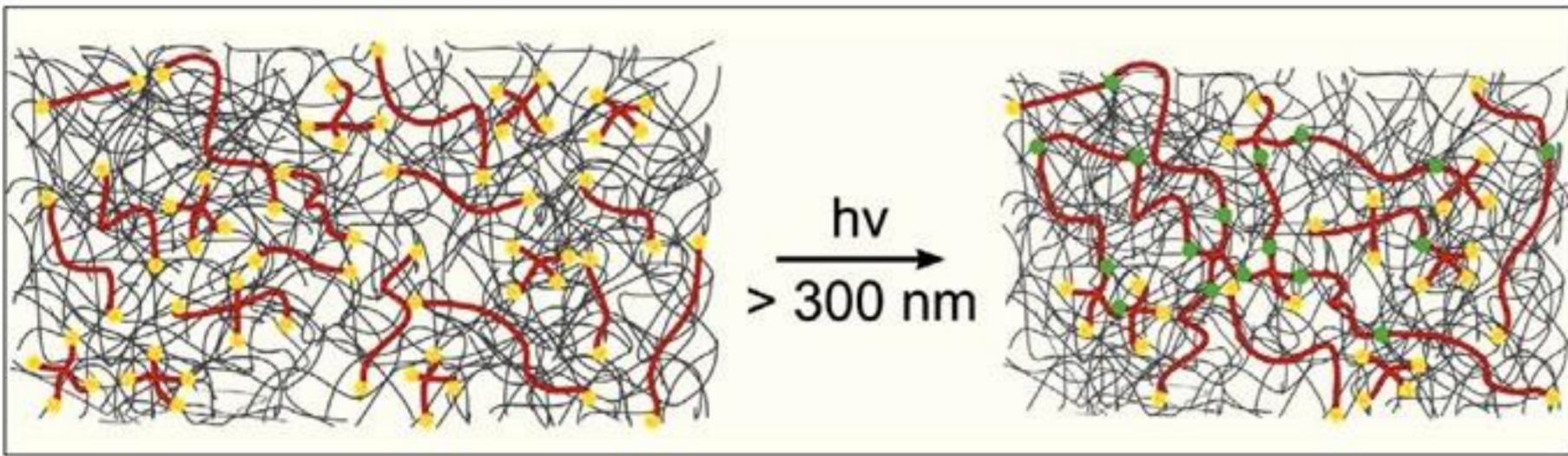
aktive polymerer. De fotoaktive polymerer skal bruges til at fremstille et materiale med et netværk, som kan krydsbindes ("tændes") og dekomponeres ("slukkes") vha. UV-lys med den rette bølgelængde. Dette materiale giver mulighed for at undersøge det "tændte" netværk bestående af fotoaktive polymerer, men også mulighed for at fremstille interpenetrerende netværk (IPN),



Figur 1. Dimeriseringen af derivater af KS kan opnås ved bestråling med UV-lys med bølgelængder over 300 nm. Reaktionen er reversibel, og dimererne kan dekomponeres ved bestråling med UV-lys med en lavere bølgelængde.

Boks 1. Krydsbinding af kanelisyre

Derivater af kanelisyre (KS) kan krydsbindes ved bestråling med UV-lys. Derved dannes dimerer, som vist på figur 1. Indbygges denne funktionalitet i et polymersystem, kan det bruges til krydsbinding med UV-lys med bølgelængder over 300 nm. Krydsbindingen er reversibel, og ved bestråling med UV-lys med en bølgelængde på 254 nm kan den fjernes, og den oprindelige struktur af molekylet gendannes [3]. Denne reaktion er velkendt, rapporteret i mange artikler og på mange måder attraktiv bl.a. pga. KS-gruppens lave giftighed. Dertil kan kemien anvendes i mange forskellige polymermaterialer [4-7].



Figur 2. Illustration af "tænd"/"sluk"-netværkets funktion. Før reaktion (venstre side): Her består systemet af et permanent netværk (grå) og de fotoaktive polymerer (røde kæder og krydsbindere, gul markerer den aktive gruppe). Efter bestråling med UV-lys ($\lambda > 300 \text{ nm}$) (højre side): De fotoaktive polymerer har reageret, og systemet består nu af to sammenfiltrede netværk (grøn markerer reagerede grupper). Materialets egenskaber vil være ændrede pga. den øgede krydsbindingstæthed. Krydsbindingstætheden er koncentrationen af krydsbindere i netværket. Jo højere denne er, jo mere rigidt bliver materialet.

(boks 2), ved at blande de fotoaktive polymerer i et permanent bundet netværk (figur 2). Herved kan der fremstilles et materiale, der har potentiale til at efterligne f.eks. søpølsens egenskaber. Ved dannelsen af et IPN sker der en forøgelse af krydsbindingstætheden i materialet, hvorved der opnås højere værdier for det elastiske modul, G_0 , for materialet samt en formindskelse af det viskøse tab.

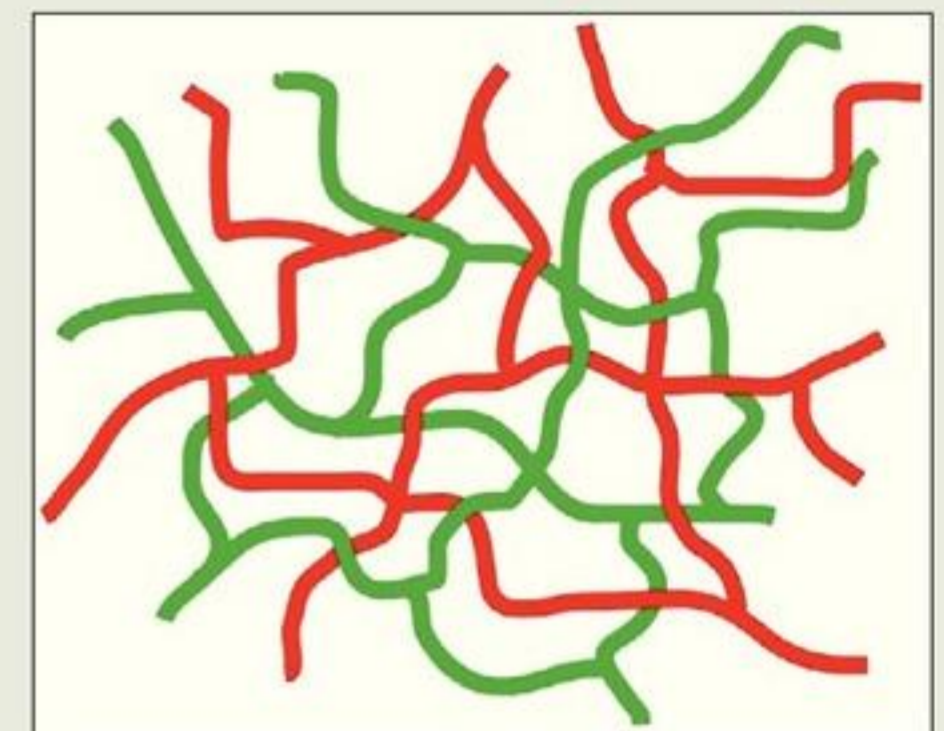
Fremstilling af PEG-polymerer

I denne undersøgelse er KS-krydsbindingen og netværksdannelsen analyseret ved anvendelse af et polyethylenglycol-baseret (PEG-

Boks 2. Interpenetrerende netværk

Et interpenetrerende netværk, IPN, består af to separate polymernetværk, der sameksisterer i et materiale og er fysisk uadskillelige, men hvor der ikke er nogle kemiske bindinger imellem netværkene. På figur 3 ses en skematisk illustration af et IPN. Materialer bestående af IPN giver mulighed for at kombinere to forskellige polymernetværk og ved den rette kombination opnå optimale mekaniske egenskaber for en given applikation.

Figur 3. Illustration af et interpenetrerende netværk (IPN). Den grønne og den røde polymer er sammenfiltrede, men der er ingen kemiske bindinger imellem polymererne.



baseret) modelsystem. PEG blev valgt, da det er lettilgængeligt, har lav giftighed og er relativt let at derivatisere.

Der blev fremstillet en række forskellige KS-derivatiserede PEG-polymerer; en 4-armet stjerne ($M_n=2000 \text{ g/mol}$) (PEGKS(2000)) samt to lineære PEG-kæder med hhv. $M_n=1000 \text{ g/mol}$ (PEGKS(1000)) og $M_n=4000 \text{ g/mol}$ (PEGKS(4000)).

Pumpsil: Platin-hærdede silikoneslanger

- Fuldstændig sporbarhed med laser-indgraveret varenr., lot. nr. og sidste anvendelsesdato
- Velegnet til engangsbrug
- Komplet bio-pharm certificering - USP Class VI, ISO10993, FDA CFR 177.2600

PureWeld® XL svejsbare, pumpe og transport slanger

- ADCF, svejse- og varmemeforseglbare slanger
- Ingen afskalning ved pumpning i op til 48 timer
- Fremragende flow-stabilitet og driftstid ved brug i peristaltiske pumper

Detaljerede valideringspakker og overensstemmelsescertifikater er tilgængelige on-line

**WATSON
MARLOW**
Tubing

Watson-Marlow Bredel Alitea Flexicon MasoSine
flexicon@flexicon.dk www.watson-marlow.dk

Tel: 57 67 11 55

Watson-Marlow...Innovation in Full Flow

wmb-491

| Prøve | PEGKS(2000) | PEGKS(1000) | PEGKS(4000) | Bestrålningstid | ΔG_0 |
|-------|-------------|-------------|-------------|-----------------|--------------|
| A | 100 vægt -% | - | - | 1 time | 2500 % |
| B | 50 vægt -% | 50 vægt -% | - | 1 time | 700 % |
| C | 30 vægt -% | - | 70 vægt -% | 1 time | 300 % |

Tabel 1. Detaljer for de fremstillede prøver. Bestrålingen blev udført med UV-lys med $\lambda=315-400$ nm (11W, 1,98 W/cm²). De rheologiske målinger blev udført ved 50°C.

I tabel 1 ses en oversigt over de fremstillede prøver. Den mest udtalte ændring fandtes, når PEGKS(2000) blev brugt alene. I dette tilfælde blev der fundet en stigning i det elastiske modul, G_0 , på 2500%. Det var forventet, at den stjerneformede polymer, PEGKS(2000), ville give den største ændring, da polymerens relativt korte arme ($M_n=500$ g/mol pr. arm) giver et hårdt bundet netværk pga. den høje krydsbindingstæthed.

Der blev også observeret en stærk tidsafhængighed af krydsbindingsreaktionen. I figur 4 ses udviklingen af G_0 som funktion af bestrålningstiden. Udviklingen af G_0 viser, at materialet ændrer sig gradvist fra at være en væske til at være et fast stof efter de første ca. 20 timers bestråling. Ud fra figur 4 ses det, at mindst 70 timers bestråling er nødvendig for at opnå en tilnærmelsesvis konstant værdi for G_0 . Dvs. at der går flere timer, inden der kan måles en signifikant ændring i materialeegenskaberne. Det er normalt ønskeligt, at ændringen opstår væsentligt hurtigere. Søpølsen ville f.eks. være dårligt stillet, hvis det tog den et døgn at blive klar til at modstå et angreb fra et rovdyr.

Den udtalte tidsafhængighed hænger sammen med, at dimeriseringen af KS styres af den energi, UV-lyset afsætter i materialet. Derfor er effekten/intensiteten samt spektret af det anvendte UV-lys vigtigt. Som eksempel kan nævnes, at Sandholzer et al. [8], som arbejder med block-copolymerer med KS-grupper, har rapporteret 70% dimerisering efter 10 minutters bestråling med UV-lys (3000 mW/cm²) [8]. Det må derfor antages, at det kan lade sig gøre at få en hurtigere reaktionstid ved f.eks. at anvende UV-lys med en højere intensitet.

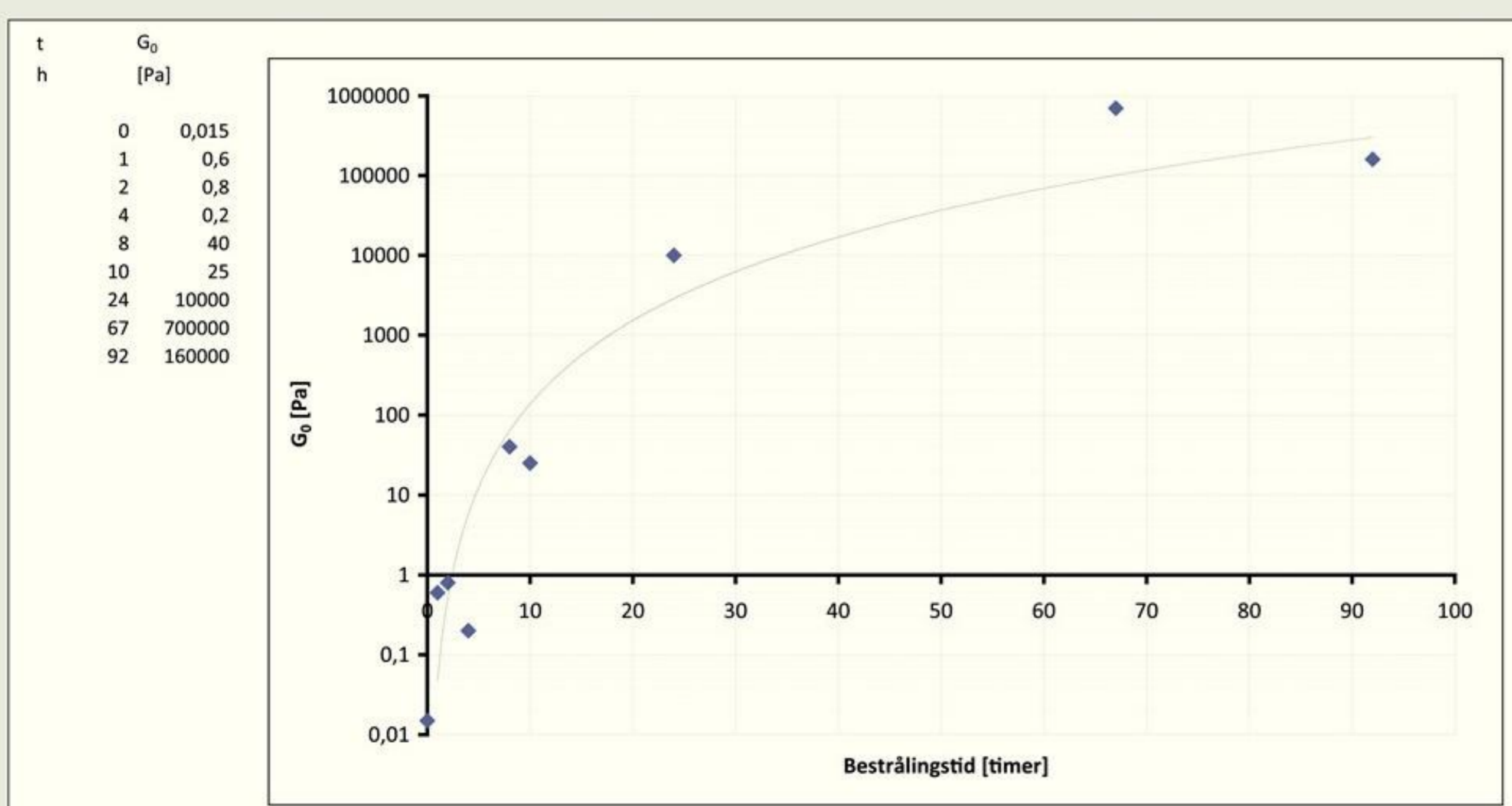
Reaktionens hastighed styres af UV-lyset og molekylernes diffusion, så længe de har fuld bevægelighed. Reaktionshastigheden sænkes efterhånden som netværket dannes, da sandsynligheden for at to aktive grupper kommer så tæt på hinanden, at de kan reagere, formindskes.

Dvs. at man ud fra samme startmateriale kan bruge metoden til at fremstille materialer med forskellige specifikke mekaniske egenskaber. Det kan gøres ved udelukkende at anvende eksterne

stimuli, hvilket muliggør anvendelser svært tilgængelige steder. Det blev observeret, at UV-bestråling af en KS-derivatiseret PEG-polymer (4-armet stjerne) kunne ændre materialet fra at være en væske til et viskoelastisk materiale med G_0 på op til 1 MPa.



Søpølsen kan beskytte sig mod fjender ved at ændre sin bløde og fleksible hud til et hårdt og uflexibelt skjold på få sekunder.



Figur 4. G_0 som funktion af bestrålningstiden (i timer). Det ses, at materialet går fra at være en væske (lave tider) til at være et fast stof (ca. 20 timer og højere). G_0 stabiliseres ved høje tider på en værdi omkring 1 MPa.

Boks 3. Typer af stimuli

En lang række stimuli, der kan aktivere stimuli-responsive polymerer, er identificeret. Hvilken stimulus, som passer til en given applikation afhænger naturligvis af denne, men alsidigheden i typer af stimuli gør, at der i de fleste tilfælde kan identificeres et brugbart system.

Her ses et udsnit af typiske stimuli [2]:

Fysiske

- Temperatur
- Elektromagnetisk stråling
- Spænding
- Magnetisme

Kemiske

- pH
- Ionstyrke
- Elektrokemi

Processen er meget tidskrævende og kræver lange belysningstider, hvilket skal forbedres, før det er praktisk muligt at anvende materialet i et egentligt produkt.

Forbedring af mekaniske egenskaber

Skal man skabe materialer med bedre mekaniske egenskaber end de undersøgte PEG-polymerer, vil det være en stor fordel, hvis KS-kemien kan overføres til andre typer af polymerer, f.eks. silikone. Den beskrevne krydsbinding af KS-gruppen er allerede rapporteret mange steder i litteraturen og i mange materialer [4-7]. På baggrund af den alsidighed, som de mange rapporter i litteraturen vidner om, samt den opnåede baggrundsviden fra arbejdet med PEG-systemet, håber vi at kunne udnytte KS-kemien til at fremstille f.eks. KS-funktionelle silikoner og derpå bruge disse til at fremstille innovative fotoaktive materialer med silikones velkendte egenskaber.

E-mail-adresser

Sarah Maria Grundahl Frankær: saf@kt.dtu.dk

Anne Ladegaard Skov: al@kt.dtu.dk

Referencer:

1. J. R. Capadona, K. Shanmuganathan, C. J. Tyler, S. J. Rowan, C. Weder (2008), Stimuli-responsive polymer Nanocomposites Inspired by the Sea Cucumber Dermis, *Science* 319: 1370-1374
2. F.Liu, M. W. Urban (2010), Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers, *Progress in Polymer Science* 35: 3-23
3. A. Lendlein, V. P. Shastri (2010), Stimuli-Sensitive Polymers, *Advanced Materials* 22: 3344-3347
4. X. Coqueret (1999), Photoreactivity of polymers with dimerizable side-groups: Kinetic analysis for probing morphology and molecular organization, *Macromol. Chem. Phys.* 200: 1567-1579
5. A. Lendlein, H. Jiang, O. Jünger, R. Langer (2005), Light-induced shape-memory polymers, *Nature* 434: 879-882
6. K. M. Gattás-Asfura, E. Weisman, F. M. Andreopoulos, M. Micic, B. Muller, S. Sirpal, S. M. Pham, R. M. Leblanc (2005), Nitrocinnamate-Functionalized Gelatin: Synthesis and "Smart" Hydrogel Formation via Photo-Cross-Linking, *Biomacromolecules* 6: 1503-1509
7. L. Wu, C. Jin, X. Sun (2011), Synthesis, Properties, and Light-Induced Shape Memory Effect of Multiblock Polyesterurethanes Containing Biodegradable Segments and Pendant Cinnamide Groups, *Biomacromolecules* 12: 235-241
8. M. Sandholzer, S. Bichler, F. Stelzer, C. Slugovc (2008): UV-Induced Crosslinking of Ring Opening Metathesis Block Copolymer Micelles, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 46: 2402-2413



BIL-FORSIKRING

Spar op til 30 %
Kun for ingeniører og
cand.scient.er

Få en pris og tegn forsikringen
online på idaforsikring.dk

IDA
FORSIKRING