

## TỔNG HỢP POLYMER LAI GHÉP CÓ KHẢ NĂNG TỰ HỒI PHỤC

Dù có tiềm năng ứng dụng phong phú, các vật liệu tự hồi phục dựa trên khung mạng polymer với các liên kết thuận nghịch vẫn chưa được sản xuất và sử dụng rộng rãi do có tính chất cơ lý thấp, xuất phát từ bản chất liên kết hydrogen trong vật liệu có độ bền kém. Gần đây, nhóm nghiên cứu của Giáo sư J. Wu thuộc Khoa Công nghệ và khoa học ứng dụng (Đại học Harvard, Hoa Kỳ) đã đề nghị tổng hợp vật liệu elastomer khô lai ghép dựa trên quá trình khâu mạng một polymer phân nhánh ngẫu nhiên có các nhóm chức có thể hình thành đồng thời liên kết hydrogen thuận nghịch và liên kết cộng hóa trị thường trực. Nhờ vậy vật liệu tạo thành không chỉ có khả năng tự hồi phục một phần sau thiệt hại mà còn có tính chất cơ học tốt, có thể ứng dụng vào nhiều lĩnh vực khác nhau trong đời sống.

### Tính chất cơ lý của polymer tự hồi phục

Ngày nay, với sự tiến bộ của khoa học vật liệu, mục tiêu chế tạo nên những vật liệu thông minh như vật liệu tự hồi phục đang ngày càng trở nên khả thi hơn. Rất nhiều nghiên cứu đã tập trung vào những polymer có khả năng tự hồi phục (hình 1) nhằm kéo dài thời gian sống của các sản phẩm vật liệu trong nhiều lĩnh vực khác nhau, từ phương tiện hàng không vũ trụ đến ô tô cũng như trong các ứng dụng công nghệ y khoa [1, 2]. Đây là những vật liệu polymer có thể quay trở lại trạng thái ban đầu với các tính chất cơ học được hồi phục hoàn toàn hoặc một phần sau khi chịu các tác động thiệt hại khác nhau [3]. Không giống như những polymer thông thường vốn sở hữu cấu trúc khâu mạng dựa vào các liên kết cộng hóa trị thường trực, vật liệu polymer tự hồi phục thường dựa trên các khung mạng có các liên kết thuận nghịch, bao gồm liên kết hydrogen [4], liên kết phối trí kim loại - phối tử [5], tương tác ion [6], tương tác tĩnh điện [7] hoặc các tương tác móc nối cơ học [8]. Những liên kết thuận nghịch này có thể bị bẻ gãy và tái cấu trúc dễ dàng, từ đó tạo ra khả năng tự hồi



**Hình 1.** Vật liệu polymer tự hồi phục dựa trên các liên kết hydrogen được tạo ra bởi Ludwik Leibler và các cộng sự tại Học viện Công nghiệp vật lý và hóa học (Paris, Pháp).

phục cho vật liệu. Tuy nhiên, do độ bền yếu hơn rất nhiều so với liên kết cộng hóa trị, các liên kết thuận nghịch thường khiến cho vật liệu polymer có cơ tính và độ bền thấp.

Để cải thiện cơ tính của polymer tự hồi phục, nhiều nhà khoa học đã đề nghị sử dụng các phương pháp bổ sung thêm liên kết cộng hóa trị khâu mạng thường trực. Ý tưởng này ngay lập tức đã được triển khai rộng khắp trong cộng đồng khoa học vật liệu nhằm tạo ra các vật liệu hydrogel có độ bền cao [9,10]. Mặc dù vậy, hydrogel chứa một lượng lớn nước có thể bị bay hơi trong khi

rất nhiều ứng dụng đòi hỏi vật liệu polymer không chỉ có độ bền cao mà còn phải khô, tức không được rỉ nước và thay đổi tính chất. Tiếc thay, việc kết hợp các liên kết cộng hóa trị vào các khung mạng thuận nghịch trong polymer khô vẫn đang là thách thức đối với các nhà khoa học. Các liên kết liên mạng thuận nghịch như liên kết hydrogen thường đến từ các tiểu phân tử phân cực. Ngược lại, liên kết cộng hóa trị lại đặc trưng cho các tiểu phân tử không phân cực. Hai dạng tiểu phân tử này vì vậy rất khó hòa tan vào nhau, trừ khi tìm được các dung môi chung hoặc/và các tiểu phân tử này có gắn kết trực tiếp với nhau [11]. Thực tế, việc gắn kết các tiểu phân tử không phân cực và phân cực có thể thúc đẩy quá trình hòa trộn lẫn nhau của chúng ở cấp độ phân tử mà không có sự phân tách pha nhót, vốn có thể quan sát thấy trong một số polymer sở hữu đồng thời các nhóm liên kết cộng hóa trị và hydrogen. Vấn đề là đối với các khung mạng polymer khô, quá trình phân tách pha nhót lại thường xuyên diễn ra, bởi sự gắn kết giữa các tiểu phân tử phân cực và không phân cực không đủ để loại bỏ các tương tác chuyển động nhiệt. Chính vì

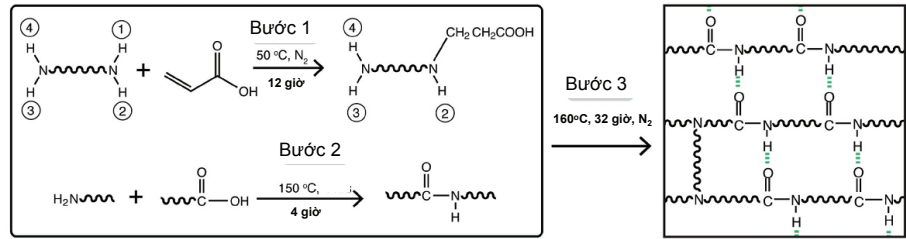
## Nhìn ra thế giới

vậy, gần như chưa có công trình nghiên cứu nào thành công trong việc tạo ra một vật liệu polymer sở hữu đồng thời hai đặc tính, vừa tự hồi phục, vừa có tính chất cơ lý như mong muốn.

Xuất phát từ những thách thức trên, nhóm nghiên cứu của Giáo sư J. Wu thuộc Khoa Công nghệ và khoa học ứng dụng (Đại học Harvard, Hoa Kỳ) [12] đã đề nghị tổng hợp vật liệu elastomer khô chứa đồng thời khung mạng cộng hóa trị và khung mạng thuận nghịch bằng cách khâu mạng một polymer phân nhánh ngẫu nhiên nhiên có các nhóm chức có thể hình thành cả liên kết hydrogen thuận nghịch và liên kết cộng hóa trị thường trực. Sự hiện diện của polymer phân nhánh ngẫu nhiên này sẽ cho phép cả hai loại liên kết trộn lẫn vào nhau ở cấp độ phân tử mà không gây ra sự phân tách pha, từ đó có thể tạo ra tính chất cơ lý bền vững và khả năng tự hồi phục cho vật liệu.

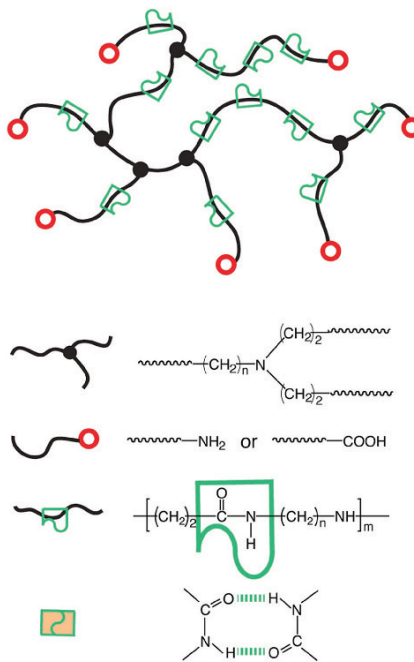
### Tổng hợp polymer lai ghép có khả năng tự hồi phục

Quá trình tổng hợp vật liệu elastomer thông minh này được Giáo sư J. Wu và nhóm nghiên cứu thực hiện qua 3 giai đoạn (hình 2). Đầu tiên, nhóm điều chế tiền chất polymer phân nhánh ngẫu nhiên có chứa các nhóm chức có thể hình thành đồng thời các liên kết hydrogen và cộng hóa trị. Cụ thể, 0,125 mol acid acrylic được nhỏ giọt vào 100 ml dung dịch chloroform chứa 1,12-diaminododecane và 1,6-hexamethylenediamine ở 50°C trong bình cầu 3 cổ với tỷ lệ mol của acid và amine là 1,25:1. Dung dịch được khuấy tiếp ở 50°C trong 16 giờ nhằm thực hiện phản ứng cộng Michael giữa các nhóm amine và C=C trong acid acrylic.



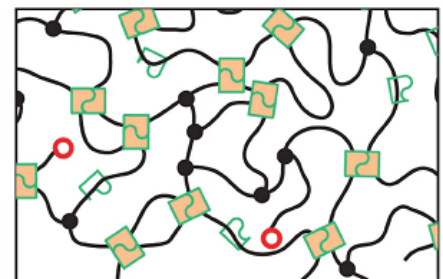
Hình 2. Sơ đồ minh họa quy trình 3 giai đoạn tổng hợp vật liệu elastomer lai ghép.

Sau đó nhiệt độ được nâng lên 80°C và được duy trì trong 3 giờ để loại bỏ chloroform, rồi tiếp tục nâng lên 150°C trong 4 giờ nhằm thúc đẩy và thực hiện phản ứng tổng hợp polymer phân nhánh giữa nhóm carboxyl và nhóm amine (hình 3). Tiếp theo, 50 ml N,N-dimethylformamide (DMF) được bổ sung vào bình cầu để làm giảm độ nhớt của dung dịch, giúp cho sản phẩm polymer phân nhánh có thể được đúc lại về sau. Bản thân polymer phân nhánh ngẫu nhiên này là một chất lỏng đồng nhất, trong suốt và không cần dung môi chung để hòa trộn.



Hình 3. Minh họa cho mạch polymer phân nhánh ngẫu nhiên sau giai đoạn 2 của quá trình tổng hợp.

Ở giai đoạn 3, chất lỏng vừa điều chế được cho vào bình thủy nhiệt, đậy kín và tăng nhiệt độ từ từ lên 110°C suốt đêm trong môi trường khí N<sub>2</sub> nhằm loại bỏ DMF. Bình ủ nhiệt tiếp tục được duy trì nhiệt độ ở 160°C trong vòng 32 giờ để thực hiện phản ứng khâu mạng. Lúc này, các nhóm amine và các nhóm carboxyl ở đầu các nhánh sẽ phản ứng với nhau và ngưng tụ. Quá trình khâu mạng sẽ ngẫu nhiên kết nối các dây polymer lại để hình thành khung mạng lai ghép chứa đồng thời liên kết hydrogen thuận nghịch và liên kết cộng hóa trị thường trực (hình 4). Sản phẩm elastomer cuối cùng thu được là một chất rắn trong suốt, cho thấy mức độ hòa trộn đồng nhất của các nhóm phân cực và không phân cực trong vật liệu.

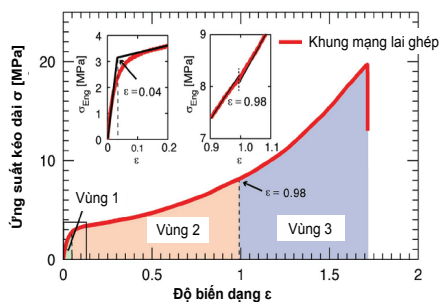


Hình 4. Minh họa khung mạng polymer lai ghép sau giai đoạn 3 của quá trình tổng hợp.

### Đặc tính cơ học của vật liệu lai ghép tự hồi phục

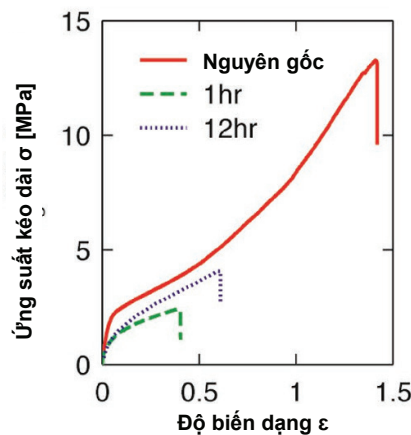
Để đánh giá tính chất cơ học của vật liệu elastomer lai ghép, nhóm nghiên cứu đã cắt vật liệu

theo hình quả tạ và tiến hành đo mức độ biến dạng của vật liệu theo ứng suất kéo tác dụng vào. Các mẫu bị kéo với tốc độ biến dạng  $0,014 \text{ s}^{-1}$  và được quan sát thông qua camera. Một cách tổng quát, khi giá trị ứng suất đặt vào mẫu càng lớn để gây ra một biến dạng xác định, mẫu vật càng bền. Hình 5 thể hiện giản đồ biểu diễn biến thiên ứng suất theo độ biến dạng, cho thấy có 3 vùng biến đổi đặc trưng của vật liệu. Khi độ biến dạng nhỏ ( $\epsilon < 0,04$ ), ứng suất được nhận thấy tăng nhanh và tuyến tính theo độ biến dạng. Ở vùng biến dạng 2, khi biến dạng đạt mức trung bình ( $0,04 < \epsilon < 0,98$ ), tốc độ tăng ứng suất chậm dần nhưng vẫn giữ được sự tuyến tính theo độ biến dạng. Tuy nhiên, khi biến dạng tăng mạnh (vùng 3,  $\epsilon > 0,98$ ), tốc độ thay đổi ứng suất theo biến dạng tăng nhanh trở lại. Điều này cho thấy quá trình hồi phục của vật liệu chủ yếu đã diễn ra trong vùng biến dạng 2. Chỉ đến khi độ biến dạng vượt quá 1,72, mẫu elastomer mới bị đứt gãy, một kết quả gần như tương tự với cao su thiên nhiên. Khả năng chống chịu của vật liệu elastomer đối với biến dạng lớn mà không bị đứt gãy rất có thể đến từ các liên kết hydrogen thuận nghịch, vốn có thể bị đứt gãy và tự hồi phục, nhờ đó tái phân bố ứng suất đi khắp vật liệu và làm chậm quá trình tích tụ ứng suất cục bộ.



Hình 5. Giản đồ biểu diễn biến thiên ứng suất theo độ biến dạng của vật liệu elastomer lai ghép.

Ngoài ra, khả năng tự hồi phục của vật liệu elastomer cũng được khảo sát dựa vào giản đồ ứng suất - biến dạng. Cụ thể sau khi được thử nghiệm chống chịu tải kéo, mẫu được để hồi phục dần trong khoảng thời gian 1 giờ hoặc 12 giờ (hình 6). Sau 1 giờ hồi phục, mẫu có thể chịu được ứng suất khoảng 2 MPa. Nếu tiếp tục kéo dài thời gian chờ hồi phục đến 12 giờ, mẫu có thể chịu được ứng suất lên đến 4 MPa, đạt 30% khả năng của vật liệu ban đầu.



Hình 6. So sánh biến thiên ứng suất theo độ biến dạng kéo của mẫu elastomer nguyên gốc và sau khi để hồi phục trong 1 giờ và 12 giờ.

Như vậy, bằng con đường khâu mạng một polymer phân nhánh ngẫu nhiên có các nhóm chức có thể hình thành cả liên kết hydrogen thuận nghịch và liên kết cộng hóa trị thường trực, vật liệu elastomer điều chế trong nghiên cứu của Giáo sư J. Wu không chỉ đáp ứng được yêu cầu về khả năng bền vững cơ học mà còn có khả năng tự hồi phục một phần sau khi chịu thiệt hại. Theo Giáo sư J. Wu, vật liệu mới này có rất nhiều tiềm năng cho những ứng dụng quan trọng trong thực tế, chẳng hạn có thể được sử dụng để chế tạo lốp cao su cho xe hơi: Nếu như lốp xe bị thủng trên đường, quá trình phục hồi tức

thời của vật liệu elastomer này có thể giúp người điều khiển xe tránh được những tai nạn nghiêm trọng.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] W. Binder (2013), *Self-healing polymers from principles to applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

[2] D.Y. Wu, S. Meure, D. Solomon (2008), "Self-healing polymeric materials: a review of recent developments", *Prog. Polym. Sci.*, **33**, pp.479-522.

[3] N. Roy, B. Bruchmann, J.M. Lehn (2015), "DYNAMERS: dynamic polymers as self-healing materials", *Chem. Soc. Rev.*, **44**, pp.3786-3907.

[4] Y. Chen, A.M. Kushner, G.A. Williams, Z. Guan (2012), "Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers", *Nat. Chem.*, **4**, pp.467-472.

[5] M. Burnworth, L. Tang, J.R. Kumpfer, A.J. Duncan, F.L. Beyer, G.L. Fiore, S.J. Rowan, C. Weder (2011), "Optically healable supramolecular polymers", *Nature*, **472**, pp.334-337.

[6] A. Das, A. Sallat, F. Böhme, M. Suckow, D. Basu, S. Wiefner, K.W. Stöckelhuber, B. Voit, G. Heinrich (2015), "Ionic modification turns commercial rubber into a self-healing material", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, pp.20623-20630.

[7] T.L. Sun, T. Kurokawa, S. Kuroda, A.B. Ihsan, T. Akasaki, K. Sato, M.A. Haque, T. Nakajima, J.P. Gong (2013), "Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity", *Nat. Mater.*, **12**, pp.932-937.

[8] K. Jud, H. Kausch, J. Williams (1981), "Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers", *J. Mater. Sci.*, **16**, pp.204-201.

[9] J.Y. Sun, X.H. Zhao, W.R. Illeperuma, O. Chaudhuri, K.H. Oh, D.J. Mooney, J.J. Vlassak, Z.G. Suo (2012), "Highly stretchable and tough hydrogels", *Nature*, **489**, pp.133-136.

[10] X.H. Zhao (2014), "Multi-scale multi-mechanism design of tough hydrogels: building dissipation into stretchy networks", *Soft Matter*, **10**, pp.672-687.

[11] Z.L. Yu, F. Tantakitti, T. Yu, L.C. Palmer, G.C. Schatz, S.I. Stupp (2016), "Simultaneous covalent and noncovalent hybrid polymerizations", *Science*, **351**, pp.497-502.

[12] J. Wu, L.H. Cai, D.A. Weitz (2017), "Tough self-healing elastomers by molecular enforced integration of covalent and reversible networks", *Adv. Mater.*, **1702616**, pp.1-8.