

# TỔNG HỢP VẬT LIỆU POLYURETHANE TỰ HỒI PHỤC

Vật liệu polymer thường phải chịu những thương tổn bên trong cấu trúc do các tác động cơ học, hóa học và bức xạ. Những thương tổn này gây ảnh hưởng rất lớn đến tính chất của vật liệu nhưng lại rất khó phát hiện để sửa chữa. Chính vì vậy, tìm kiếm và tổng hợp các vật liệu polymer mới có khả năng tự hồi phục đang là một hướng nghiên cứu thu hút sự chú ý của các nhà khoa học. Một trong những nghiên cứu nổi bật gần đây là công trình của giáo sư Wayne Hayes và các cộng sự thuộc Khoa Khoa học công nghệ, Đại học Oxford, Vương quốc Anh, trong đó nhóm đã tổng hợp thành công loại vật liệu mới dựa trên polyurethane có khả năng tự hồi phục các tính chất cơ lý tại nhiệt độ cơ thể (37°C).

## Vật liệu polymer tự hồi phục

Polymer và các vật liệu composite từ lâu đã được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như: phương tiện vận chuyển (ô tô, tàu thủy, máy bay, phi thuyền), các mặt hàng thể thao, các thiết bị điện tử... Tuy nhiên những vật liệu này thường phải chịu những tổn hại bởi các tác động cơ học, hóa học, nhiệt, các bức xạ UV [1]. Những tác động này có thể dẫn đến sự hình thành các vết đứt gãy nhỏ sâu bên trong vi cấu trúc, khiến cho việc nhận diện và can thiệp sửa chữa vật liệu là gần như không khả thi.

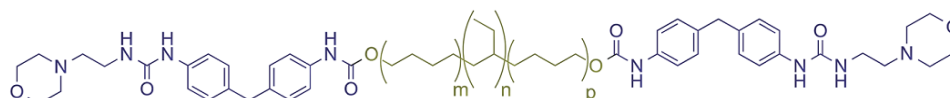
Sự hiện diện của các vết đứt gãy vi cấu trúc ảnh hưởng rất lớn đến tính chất của cả vật liệu nền và cốt trong composite. Riefsnider và các cộng sự [2] đã nhận thấy khi vật liệu nền bị thương tổn, quá trình tái phân bố tải diễn ra sẽ làm suy giảm đáng kể khả năng bền hóa của cốt sợi, từ đó làm giảm độ bền kéo của composite. Ở một nghiên cứu khác, Morton và Godwin [3] cũng đã chứng minh sự đứt gãy bên trong nền sẽ gây ra sự phân tách và bề gãy cấu trúc sợi cốt, điều này tác động trực tiếp đến độ bền và tính dẻo dai của vật liệu. Cụ thể đối với các bộ phận trong xe hơi, sự lan truyền đứt gãy có thể ảnh hưởng đến tính toàn vẹn cấu trúc của các thành

phần polymer, rút ngắn tuổi thọ của xe và còn có nguy cơ gây nguy hiểm cho người sử dụng.

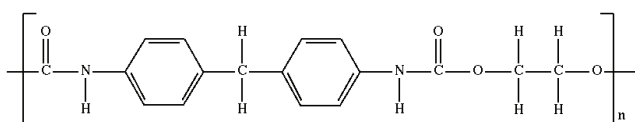
Chính vì vậy, những vật liệu có khả năng tự hồi phục đã thu hút sự chú ý của cộng đồng khoa học nhờ vào những tính năng hấp dẫn, đặc biệt là những đặc điểm về hiệu suất sử dụng và tuổi thọ của chúng trong nhiều lĩnh vực khác nhau [4]. Những năm gần đây, nhiều báo cáo đã đề cập đến một số polymer đặc biệt có khả năng tự phục hồi khi có các kích thích phù hợp như: nhiệt [5], áp suất [6], ánh sáng [7] được áp vào các khu vực bị thương tổn. Nhờ vậy, người ta hy vọng chúng có thể được sử dụng trong các loại vật liệu mới như sơn [8], composite không gian [9], bộ phận y học tái tạo (da nhân tạo [10])...

Những polymer tự hồi phục này có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như thông qua các hệ đóng gói monomer [11], hoặc thông qua các quá trình hình thành liên kết cộng hóa trị thuận nghịch [12], hoặc bằng phương pháp tự sắp xếp siêu phân tử [13]. Ở phương pháp thứ 3, sự hình thành khung mạng polymer được thúc đẩy bởi sự kết hợp giữa quá trình hình thành các liên kết “không cộng hóa trị” (liên kết hydrogen, tương tác tĩnh điện, tương tác Pi liên hợp của vòng thơm, liên kết kim

loại - phối tử) với quá trình phân tách pha của các nhóm chức phân cực ra khỏi các mạch polymer không phân cực, vốn cho phép làm bền hóa các nhóm chức kết mạch, từ đó gia tăng tương tác siêu phân tử [14]. Độ bền thấp của các liên kết “không cộng hóa trị” giúp cho vật liệu vừa có đáp ứng nhiệt, vừa có các tính chất nhiệt thuận nghịch, khiến chúng dễ dàng thay đổi đáng kể độ nhớt trong các khoảng nhiệt độ xác định. Polyurethane (hình 1) là một ví dụ điển hình cho loại vật liệu này. Từ thập kỷ trước, polyurethane siêu phân tử đã được điều chế thành công thông qua phản ứng giữa diol hoặc polyol với polyisocyanate và alcohol hoặc amine [15]. Những tính chất vật lý của polyurethane được nhận thấy có sự tương hợp với các nhóm chức nhận liên kết hydrogen vốn được tạo thành từ phản ứng giữa nhóm isocyanate và alcohol/amine [16].



Hình 2: cấu trúc polyurethane với các nhóm urea morpholine được điều chế trong nghiên cứu của giáo sư Wayne Hayes và các cộng sự



Hình 1: công thức của một loại polyurethane điển hình

Trong một thời gian dài, các nhà khoa học thuộc lĩnh vực y sinh đã nỗ lực chế tạo các vật liệu tổng hợp có thể bắt chước da người hoặc có khả năng cách ly vết thương giúp nhanh hồi phục. Người ta luôn mong đợi một loại vật liệu phủ da mới có thể tự hồi phục các thương tổn vật lý bằng cách tận dụng nguồn nhiệt năng cung cấp từ bên ngoài mà không cần yếu tố kích thích như dòng điện. Trong bối cảnh đó, nhóm nghiên cứu của giáo sư Wayne Hayes và các cộng sự [17] thuộc Khoa Khoa học công nghệ, Đại học Oxford, Vương quốc Anh đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp một loại vật liệu mới dựa trên polyurethane mà những tính chất cơ lý của vật liệu này có thể được hồi phục tại nhiệt độ cơ thể (37°C).

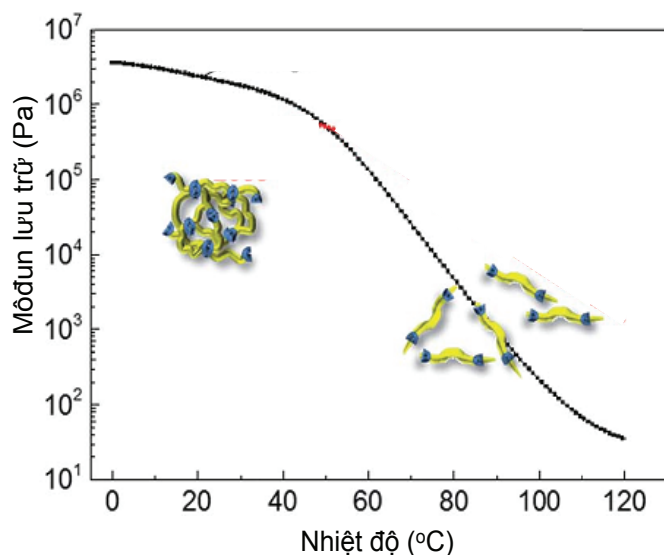
### Tổng hợp polyurethane tự hồi phục

Quá trình tổng hợp polyurethane siêu phân tử (hình 2) được thực hiện thông qua hai giai đoạn. Đầu tiên, 6,25 gam methylene diphenyl diisocyanate

được trộn với 25 gam HLBH-P2000 hiệu Krasol (một loại nhựa polybutadiene hydrogen hóa kết mạch bởi hydroxyl, có khối lượng phân tử khoảng 2100 g/mol). Tetrahydrofuran khan được cho vào trong hệ và toàn bộ hỗn hợp được khuấy trộn trong 3 giờ ở 80°C trong môi trường nitrogen nhằm hình thành tiền chất polymer có các nhóm kết mạch isocyanate. Hệ phản ứng sau đó được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Ở giai đoạn 2, hệ phản ứng được bổ sung thêm 3,43 gam 4-(2-aminoethyl)morpholine và khuấy trong 1 giờ ở 50°C. Sau đó, tetrahydrofuran được loại khỏi hỗn hợp bằng cách cho bay hơi trong chân không. Cuối cùng, sản phẩm được hòa tan vào  $\text{CHCl}_3$  rồi được làm sạch bằng cách kết tủa trong methanol và phơi khô trong chân không.

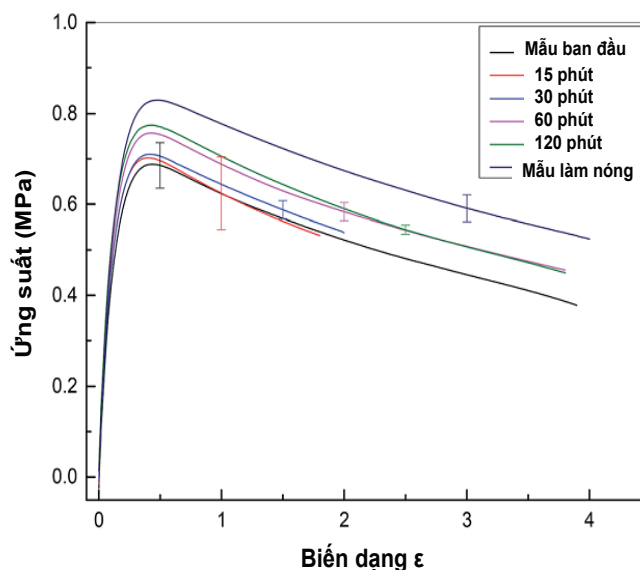
### Tính chất tự hồi phục của polyurethane

Vật liệu polyurethane sau khi tổng hợp sẽ được đánh giá lần lượt bằng quá trình kiểm tra lưu biến học và các phương pháp khảo sát tính chất cơ lý. Hình 3 biểu diễn biến thiên mô đun lưu trữ (đặc trưng cho năng lượng lưu trữ) của vật liệu theo nhiệt độ sử dụng. Ở vùng nhiệt độ thấp (từ 0 đến 35°C), tính chất của vật liệu chủ yếu đến từ khả năng đàn hồi như cao su. Khi nhiệt độ tăng, mô đun lưu trữ giảm chậm. Tuy nhiên bắt đầu từ 37°C, tốc độ suy giảm của mô đun lưu trữ tăng nhanh, đồng nghĩa với sự suy giảm độ nhớt của polymer. Điều này có thể đến từ sự cắt đứt các liên kết bên trong khung mạng siêu phân tử polyurethane dưới tác dụng của nhiệt. Khi đó, tính dẻo trở thành tính chất chiếm ưu thế trong vật liệu. Những kết quả khảo sát lưu biến học này cho thấy, vật liệu polyurethane của nhóm nghiên cứu của giáo sư Wayne Hayes có thể đem đến khả năng tự hồi phục các tính chất cơ lý của vật liệu sau thương tổn ở nhiệt độ từ 37°C trở lên.



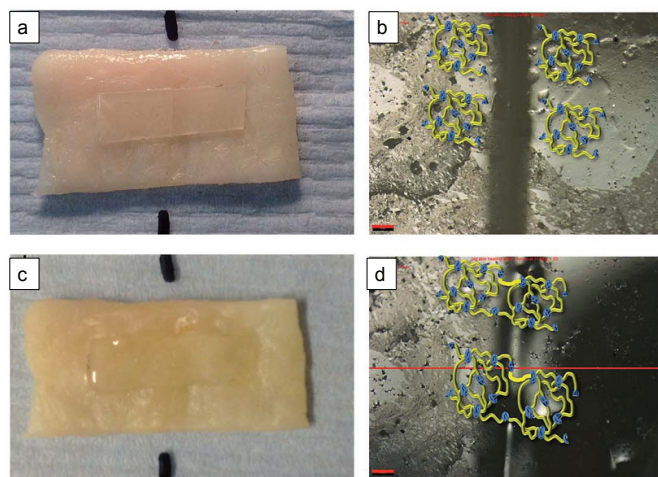
Hình 3: biến thiên môđun lưu trữ (Pa) theo nhiệt độ của mẫu polyurethane được điều chế

Để kiểm tra nhận định trên, các mẫu polyurethane được kiểm tra độ bền kéo và khả năng hồi phục độ bền kéo sau tác động vật lý. Một mẫu polyurethane với độ dày 0,5 mm, dài 40 mm và rộng 5 mm được chuẩn bị để đo độ bền kéo trên máy Instron (model 5982). Mẫu này sau đó được cắt bằng lưỡi lam dọc theo chiều dài và xuyên qua trung tâm mẫu, và tiếp tục đem đi đo độ bền kéo. Hình 4 trình bày các đường cong biểu diễn mối tương quan giữa ứng suất và biến dạng của mẫu ban đầu và sau khi xử lý nhiệt ở 37°C trong 2 giờ. Từ đó môđun kéo và độ bền dẻo của vật liệu sẽ được tính toán. Cụ thể, môđun kéo và độ bền dẻo của mẫu polyurethane ban đầu lần lượt là 6,32 MPa và 0,68 MPa. Sau khi gia nhiệt đến 37°C trong vòng 2 giờ, các giá trị này lần lượt là 6,81 MPa và 0,82 MPa. Điều đó chứng tỏ tồn tại quá trình tái tổ chức khung mạng siêu phân tử khi mẫu chịu kích thích nhiệt. Tiếp theo đó các mẫu bị cắt và cho hồi phục ở 37°C trong các khoảng thời gian khác nhau. Nhóm nghiên cứu nhận thấy sau 60 phút hồi phục, các thông số cơ lý của mẫu gần như tương tự như mẫu ban đầu (môđun kéo 6,72 MPa và độ bền dẻo 0,76 MPa), cho phép kết luận vật liệu polyurethane đã hồi phục hoàn toàn các tính chất cơ lý sau khi bị cắt.



Hình 4: các đường cong biểu diễn mối tương quan giữa ứng suất và biến dạng của mẫu ban đầu, sau khi làm nóng và sau khi hồi phục ở các khoảng thời gian khác nhau

Polyurethane thường được sử dụng làm chất kết dính trong các ứng dụng y sinh. Vì vậy, vật liệu polyurethane điều chế trong nghiên cứu cũng được giáo sư Wayne Hayes ứng dụng làm chất kết dính cho các mẫu da lợn và cho kiểm tra khả năng hồi phục của miếng da lợn sau khi chịu tương tác vật lý. Đầu tiên, miếng da lợn được rửa bằng acetone để loại bỏ phần chất béo và chất bảo quản còn dư thừa, sau đó lớp phim polyurethane được đặt vào miếng da lợn. Hệ vật liệu này sẽ được đặt vào tủ sấy ở 37°C trong 4 giờ. Mẫu lúc này sẽ bị cắt ở trung tâm bằng lưỡi dao lam. Vết cắt song song với trục dài của mẫu, các mép cắt được thực hiện gần với bề mặt của miếng da. Cuối cùng mẫu được sấy ở 37°C trong 2 giờ. Hình 5 trình bày ảnh chụp kỹ thuật số và ảnh kính hiển vi điện tử của mẫu da lợn bị cắt và sau khi hồi phục ở 37°C. Có thể nhận thấy đường cắt tồn tại rất rõ ràng trước khi sấy. Tuy nhiên sau khi sấy trong 2 giờ, vết cắt gần như biến mất, mức độ gồ ghề trên bề mặt da lợn ở vùng cắt và các khu vực khác không có sự khác biệt đáng kể.



Hình 5: hình ảnh chụp kỹ thuật số và ảnh kính hiển vi điện tử của mẫu da lợn kết hợp với polyurethane khi bị cắt (a và b) và sau khi hồi phục ở 37°C (c và d)

Những kết quả này chứng tỏ khả năng hồi phục rất hiệu quả của vật liệu polyurethane được điều chế bởi Wayne Hayes và các cộng sự trong nghiên cứu, cả khi ứng dụng riêng lẻ hoặc kết hợp với các mẫu da thật. Vật liệu này vì thế đang được mong chờ có thể đem lại những ứng dụng mới trong lĩnh vực y sinh như chế tạo da nhân tạo hay làm chất kết dính cho ngành phẫu thuật thẩm mỹ trong tương lai gần.

**Lê Tiến Khoa** (tổng hợp)

### Tài liệu tham khảo

- [1] T. Osswald, G. Menges (2003), "Failure and damage of polymers", *Materials science of polymers for engineers*, pp.447-519.
- [2] K.L. Riefnsnider, K. Schulte, J.C. Duke (1983), "Long term failure behaviour of composite materials", *ASTM STP*, **813**, pp.136-59.
- [3] J. Morton, E.W. Godwin (1989), "Impact response of tough carbon fiber composites", *Compos Struct*, **13**, pp.1-19.
- [4] D. Doehler, P. Michael, W. Binder (2013), "Self-healing polymers: from principles to applications", *Wiley-VCH*, pp.7-60.
- [5] S. Burattini, H.M. Colquhoun, B.W. Greenland, W. Hayes (2009), "A novel self-healing supramolecular polymer system", *Faraday Discuss*, **143**, pp.251-264.
- [6] 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.
- [7] S. Coulibaly, A. Roulin, S. Balog, M.V. Biyani, E.J. Foster, S.J. Rowan, G.L. Fiore, C. Weder (2014), "Reinforcement of Optically Healable Supramolecular Polymers with Cellulose Nanocrystals", *Macromolecules*, **47**, pp.152-160.
- [8] M.P. Amick, A.L. Yahkind, J.A. Kostecki, Q. Song (2013), "Lowgloss soft-touch thermoformable paint film laminate", *WO2013120922 A1*.
- [9] S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown, S. Viswanathan (2001), "Autonomic healing of polymer composites", *Nature*, **409**, pp.794-797.
- [10] J. Mao, L. Zhao, K. de Yao, Q. Shang, G. Yang, Y. Cao (2003), "Study of novel chitosan-gelatin artificial skin in vitro", *J Biomed Mater Res, Part A*, **64**, pp.301-308.
- [11] S.H. Cho, H.M. Andersson, S.R. White, N.R. Sottos, P.V. Braun (2006), "Polydimethylsiloxane-based self-healing materials", *Adv Mater*, **18**, pp.997-1000.
- [12] S. Bode, L. Zedler, F.H. Schacher, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, M.D. Hager, U.S. Schubert (2013), "Self-healing polymer coatings based on crosslinked metallosupramolecular copolymers", *Adv Mater*, **25**, pp.1634-1638.
- [13] M. Hutin, E. Burakowska-Meise, W.P.J. Appel, P.Y.W. Dankers, E.W. Meijer (2013), "From molecular structure to macromolecular organization: keys to design supramolecular biomaterials", *Macromolecules*, **46**, pp.8528-8537.
- [14] D.H. Merino, A.T. Slark, H.M. Colquhoun, W. Hayes, I.W. Hamley (2010), "Thermo-responsive microphase separated supramolecular polyurethanes", *Polym Chem*, **1**, pp.1263-1271.
- [15] H.W. Engels, H.G. Pirkl, R. Albers, R.W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish (2013), "Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges", *Angew Chem, Int Ed*, **52**, pp.9422-9441.
- [16] E. Delebecq, J.P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud (2013), "On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane", *Chem Rev*, **113**, pp.80-118.
- [17] A. Feula, X. Tang, I. Giannakopoulos, A.M. Chippindale, I.W. Hamley, F. Greco, C.P. Buckley, C.R. Siviour, W. Hayes (2016), "An adhesive elastomeric supramolecular polyurethane healable at body temperature", *Chem Sci*, pp.1-10.