

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

TRƯỜNG THU THỦY

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU POLYME MỚI
NỐI MẠNG THUẬN NGHỊCH CÓ KHẢ NĂNG
“TỰ LÀNH” DƯỚI KÍCH ỨNG NHIỆT

Ngành: Kỹ thuật vật liệu

Mã số ngành: 9520309

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT

TP. HỒ CHÍ MINH 2023

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa -ĐHQG - HCM**

Người hướng dẫn Khoa học: PGS.TS. Nguyễn Thị Lệ Thu

Phản biện độc lập:.....

Phản biện độc lập:.....

Phản biện:

Phản biện:

Phản biện:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án họp tại.....

.....

.....

Vào lúc giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp.HCM
- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa -ĐHQG-HCM

TÓM TẮT

Luận văn mô tả hai phương pháp chính để tạo ra mạng polyme chứa các liên kết Diels-Alder (DA) thuận nghịch và (thio)urethane cùng khả năng khôi phục hình dạng. Những vật liệu này có khả năng tự lành vết trầy xước, vết cắt đứt hoàn toàn và biến dạng tại nhiệt độ vừa phải ($\leq 70^\circ\text{C}$).

Hệ 1 là Polyurethane (PU) chứa các cấu trúc Diels-Alder thuận nghịch tại liên diện giữa pha cứng và mềm. Phương pháp tổng hợp này cho phép PUs có cơ tính tốt (mô đun Young $\sim 80\text{--}225$ MPa, độ bền kéo $\sim 16\text{--}30$ MPa) và đồng thời khả năng chữa lành ấn tượng ở nhiệt độ thấp ($60\text{--}70^\circ\text{C}$) đối với các vết trầy xước lớn, thủng, và cắt hoàn toàn.

Hệ 2 đề xuất một phương pháp tổng hợp đơn giản, khắc phục điều kiện tổng hợp nghiêm ngặt của Hệ 1, đó là tạo ra cấu trúc PU với các liên kết DA thuận nghịch và thiourethane được phân tán trong và lân cận với các phân đoạn polycaprolactone (PCL) kết tinh. Vật liệu tốt nhất thu được có độ bền kéo cao (khoảng 36 MPa) và mô đun Young (khoảng 330 MPa) cùng khả năng tự lành hiệu quả ở nhiệt độ dưới 70°C (lành hoàn toàn các vết trầy xước và cắt, và phục hồi độ bền kéo lên đến 87% ở 70°C).

Hệ 3 mở rộng từ Hệ 2 bằng cách kết hợp giữa poly(caprolactone-thiourethane) liên kết với một copolyme mạch thẳng P(4VP-*r*-SMA) (blend). Khả năng phục hồi độ bền kéo đạt 82% sau 10 giờ ở 70°C đối với blend chứa 10% trọng lượng của P(4VP-*r*-SMA), cho thấy thời gian chữa lành được cải thiện so với hệ ban đầu.

GIỚI THIỆU

Luận án nghiên cứu tổng hợp vật liệu polyme mới với tính năng tự lành nhằm nâng cao chất lượng vật liệu, kéo dài tuổi thọ của chúng và giảm số lần bảo trì.

Vật liệu polyme tự lành có thể có nhiều ứng dụng linh hoạt, từ lĩnh vực ô tô đến y tế. Ví dụ, cao su tự lành có thể được sử dụng trong lốp xe, các polyme tự lành có thể được ứng dụng làm cánh tay và cơ nhân tạo.

Các polyme tự lành có thể được tổng hợp bằng cách đưa vào nền vật liệu các viên nang siêu nhỏ chứa tác chất chữa lành hoặc kết hợp trong cấu trúc mạng polyme các liên kết thuận nghịch. Trong số này, nổi bật nhất là liên kết Diels-Alder (DA) thuận nghịch giữa nhóm maleimide và nhóm furan. Liên kết này hình thành ở nhiệt độ thấp và bị phá vỡ ở nhiệt độ cao hơn. **Tuy nhiên, đối với các hệ này, thường có mối quan hệ nghịch đảo giữa độ bền cơ học và tính linh động cao của các liên kết thuận nghịch cần thiết để hồi phục hiệu quả.** Việc đạt được vật liệu trên cơ sở liên kết DA có cả cơ tính tốt và tính năng tự lành hiệu quả là một thách thức.

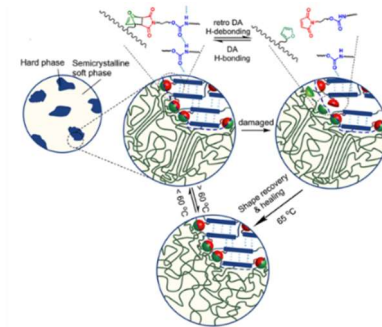
Vì vậy, luận án này đã đề xuất và nghiên cứu các cấu trúc khác nhau của PU nhiệt rắn chứa các liên kết DA thuận nghịch có đủ độ linh động để tự lành hiệu quả ở nhiệt độ thấp mà không mất đi các cơ tính cao đặc trưng của PU.

MỤC TIÊU CỦA LUẬN ÁN

Với mục tiêu thu được các mạng PU chứa các liên kết DA thuận nghịch mang lại cơ tính cao (với độ kéo trên 10 MPa và mô đun Young trên 100 MPa) và khả năng tự lành hiệu quả dưới điều kiện nhiệt độ ≤ 70 °C mà không cần bước phản ứng tách liên kết retro-Diels-Alder (rDA) ở nhiệt độ cao, trong luận án này, ba hệ polyme đã được đề xuất và nghiên cứu.

❖ Hệ 1: Polyurethane với liên kết Diels-Alder tại liên diện pha cứng – mềm – Hệ 1 (DA-PU)

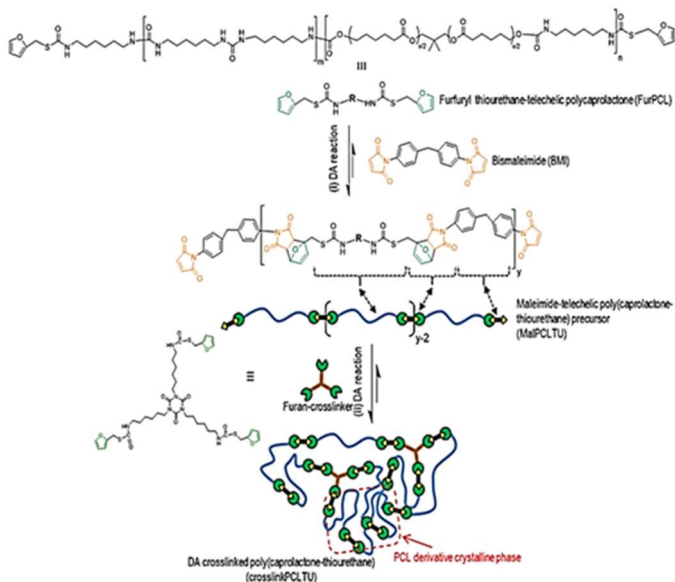
Trong hệ này, các liên kết DA thuận nghịch giữa furan–maleimide được đưa vào trong cấu trúc PU tại giao diện giữa các pha cứng và mềm. Ý tưởng chính là kết hợp hai liên kết thuận nghịch (tổ hợp các liên kết Hydro của các nhóm urethane trong pha cứng và liên kết DA thuận nghịch tại giao diện giữa pha cứng và mềm) để đạt được cơ tính cao cũng như khả năng tự lành hiệu quả.



Sơ đồ 1: Sơ đồ minh họa PU chứa liên kết DA tại giao diện pha cứng-mềm (Hệ 1).

❖ Hệ 2: Poly(caprolactonethiourethane) nối mạng bằng liên kết Diels-Alder – Hệ 2 (CrosslinkPCLTUs)

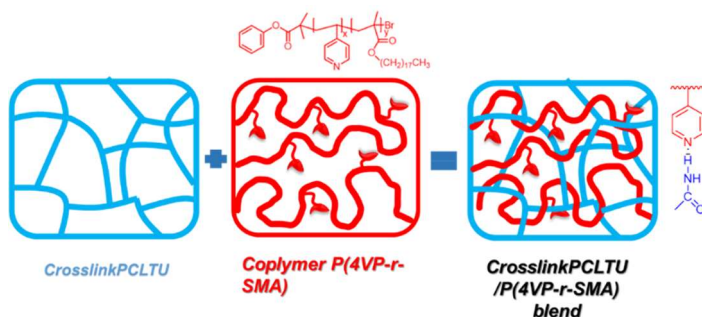
Các liên kết DA và thiourethane được phân tán và cố định gần các phân đoạn PCL kết tinh. Sự kết hợp của các đơn vị BMI cứng (kém linh động), sự sắp chặt của các nhóm (thio)urethane thông qua liên kết Hydro, cùng với pha kết tinh của mạch PCL đem lại cho vật liệu cơ tính tốt. Sự thuận nghịch của các liên kết nối mạng DA cuối mạch với mật độ thấp cho phép mạch phân tử trở nên linh động đáng kể khi được kích hoạt, từ đó tối đa hóa hiệu quả chữa lành.



Sơ đồ 2: Sơ đồ minh họa quy trình hai bước tổng hợp poly(caprolactone-thiourethane) mang liên kết ngang DA (Hệ 2).

- ❖ Hệ trộn hợp giữa poly(caprolactone-thiourethane) được nối mạng bằng liên kết Diels-Alder và polyime mạch thẳng có các liên kết hydrogen - Hệ 3 (Blendn)

Mục tiêu nghiên cứu thứ 3 (mở rộng từ mục tiêu 2) là đánh giá sơ bộ sự pha trộn giữa CrosslinkPCLTU với một copolyme poly(4-vinyl pyridin-random-stearyl methacrylate) (P(4VP-SMA)) mạch thẳng có khả năng tạo liên kết Hydro thuận nghịch (Sơ đồ 3). Trong cấu trúc tổ hợp này, copolyme P(4VP-SMA) mạch thẳng có khả năng khuếch tán đan xen qua mạng thiourethane và đồng thời tạo liên kết hydrogen với các nhóm thiourethane/urethane của mạng.



Sơ đồ 3: Sơ đồ minh họa hệ trộn hợp giữa CrosslinkPCLTU và P(4VP-r-SMA) (Hệ 3).

Chương 1: TỔNG QUAN VỀ POLYME TỰ LÀNH

1.1. Giới thiệu về polyme tự lành

Các vật liệu sau thời gian dài dễ bị hư hỏng và suy giảm tuổi thọ; quá trình lão hóa gây ra các vết nứt, dẫn đến việc giảm khả năng sử dụng của vật liệu. Do đó, việc tự hồi phục là cần thiết để kéo dài tuổi thọ của vật liệu. Vật liệu tự lành có thể được sử dụng rộng rãi trong trang thiết bị quân sự, thiết bị điện, ô tô, y sinh...

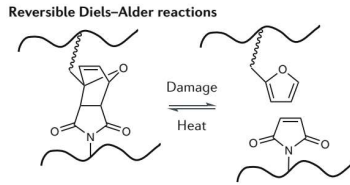
1.2. Phân loại polyme tự lành

Ở phân loại “Intrinsic” (nội tại), quá trình tự hồi phục xảy ra do bản chất của vật liệu, trong khi đối với các vật liệu loại “extrinsic” (ngoại tại) thì hư hỏng được khôi phục bằng cách giải phóng một tác nhân chữa lành từ vết nứt thông qua các tác nhân đã được đưa vào nền polyme trước đó.

Cơ chế tự hồi phục nội tại được sử dụng nhiều trong các polyme tự lành, có thể sử dụng liên kết cộng hóa trị (như liên kết Diels-Alder, trao đổi disulfide ...) và tương tác như liên kết hydro, π - π stacking, hoặc liên kết ligand-kim loại....

Phản ứng DA là một trong những phản ứng cân bằng nhiệt thuận nghịch được sử dụng rộng rãi nhất để tạo ra các mạng polyme cộng hóa trị thuận nghịch với khả năng tự phục hồi. Bởi vì phản ứng DA dẫn đến việc chuyển đổi hai liên kết π thành liên kết σ , nên phản ứng rDA là phản ứng thu nhiệt, cần có nhiệt độ để phản ứng rDA xảy ra. Ưu điểm chính của phản ứng DA thuận nghịch là số lần lặp lại lý thuyết của quá trình tái liên kết mà không cần thêm chất xúc tác. Ngoài ra, hóa học Diels-Alder được phân loại là phản ứng “click” do tính chọn lọc và hiệu quả tuyệt vời của nó. Các liên kết cộng

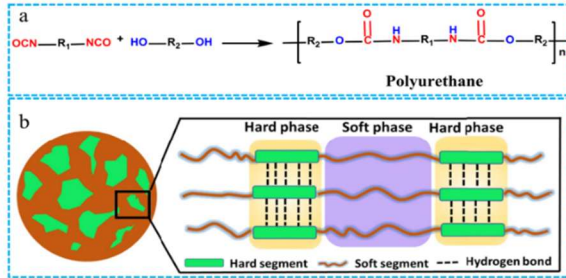
hóa trị thuận nghịch được sử dụng để kết hợp độ bền cao với khả năng chữa lành cho phép chữa lành các hư hỏng ở cấp độ vi mô và vĩ mô.



Hình 1- 9: Minh họa khả năng tái liên kết của trái phiếu DA.

1.3. Polyurethane tự lành

Polyurethane (PU) là polyme thường được tạo thành thông qua phản ứng giữa polyisocyanate và polyols. Vật liệu polyurethane có độ bền kéo cao, chống mài mòn và ăn mòn. PU được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp ô tô, điện tử, y tế, sơn và các dụng cụ, thiết bị thể thao. Việc thêm khả năng tự hồi phục đã tăng đáng kể tuổi thọ và khả năng tái chế của PU.



Hình 1-11: Sơ đồ mô tả phương pháp cơ bản tổng hợp polyurethane.

Để đạt được khả năng tự lành, các liên kết thuận nghịch và các tương tác không cộng hóa trị thuận nghịch đóng vai trò quan trọng. Ví dụ, vật liệu polyurethane tự phục hồi đã được tạo ra bằng cách tạo ra các liên kết hydro giữa các liên kết urethane, liên kết urê và các nhóm carbonyl trong propylene carbonate. Các đặc cơ tính và khả năng tự lành của vật liệu đàn hồi poly(urea-

urethane) (PUU) tự lành đã được nghiên cứu. Bên cạnh các nhóm urê và urethane, một vật liệu đàn hồi polyurethane tự chữa lành đã được thiết kế dựa trên các nhóm ureidopyrimidone (Upy) có khả năng hình thành 4 liên kết Hydro cùng lúc.

1.4. Polyurethane tự lành chứa liên kết Diels-Alder

Phản ứng Diels-Alder giữa các nhóm furan và maleimide là một phương pháp hiệu quả để tạo ra polyurethane tự lành. Bằng cách đưa các liên kết DA vào trong cấu trúc polyme, một polyurethane tự lành có thể được tạo ra. Cheng và các cộng sự đã tổng hợp một loại diol mới có chứa các liên kết DA nhằm tạo ra một vật liệu màng polyurethane hệ nước có khả năng tái chế và khả năng tự phục hồi khi được kích nhiệt (WPU-DA-x). Họ đã mô tả một quy trình chữa lành hư hại trong vật liệu thông qua ba bước: 1) các phản ứng retro-DA ở nhiệt độ cao; 2) sự khuếch tán của các thành phần bị phân tách; 3) việc kết hợp lại các liên kết DA.

Trong phương pháp I, các polyol mang các nhóm chức đặc trưng được sử dụng để tổng hợp PU với các liên kết DA trên mạch chính. Đầu tiên furfuryl-OH phản ứng với N-(2-hydroxyethyl)-maleimide để tạo thành diol có nhóm DA trên mạch. Triethanolamine và hexamethylene diisocyanate (HDI) được phản ứng với diol thu được. Kết quả là các mạng liên kết ngang PU với các nhóm DA thuận nghịch có các đặc điểm nhớ hình đáng chú ý.

Cách tiếp cận II liên quan đến việc tổng hợp các PU mạch thẳng mang nhóm furan ở mạch bên. Các PU này sau đó được nối mạng với các polymaleimide thông qua phản ứng DA giữa furan và maleimide. Các diol oligomer chứa nhiều nhóm furan ở mạch bên đã được tổng hợp và sử dụng để tạo ra các mạng PU liên kết ngang bằng DA.

Phương pháp tiếp cận III tập trung vào biến tính PU, gắn các nhóm furan hoặc maleimide vào cuối mạch. Các PU được tạo ra được nối mạng với polymaleimide hoặc polyfuran thông qua phản ứng DA.

1.5. Hỗ trợ của hiệu ứng nhớ hình trong quá trình hồi phục

Khả năng khép miệng vết nứt là một vấn đề thách thức đối với các vật liệu tự phục hồi. Trong những năm gần đây, các nhà khoa học đã tận dụng đặc tính "hiệu ứng nhớ hình" để tạo ra hiệu ứng đóng các vết nứt, từ đó hỗ trợ phản ứng "tự hồi phục" hiệu quả hơn. Hiệu ứng phục hồi hình dạng, còn được gọi là "nhớ hình (shape-memory)", cho phép các bề mặt vết nứt tiếp xúc lại với nhau để phản ứng liên kết giữa hai bề mặt vết nứt xảy ra từ đó vết nứt được lành lại, do đó loại bỏ sự can thiệp từ bên ngoài để đóng vết nứt. Nhiều polyme nhớ hình như polyurethane, polystyrene hoặc copolyme (epoxy-polycaprolactone, v.v.) đã được nghiên cứu.

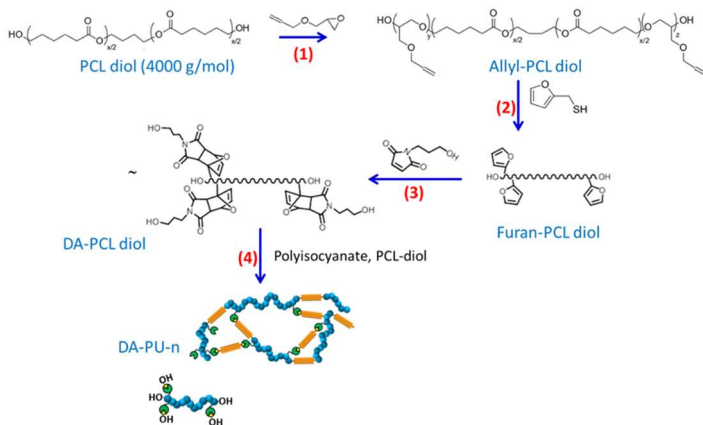
Đối với các polyme nhớ hình kích thích bởi nhiệt, nhiệt độ chuyển pha thủy tinh và nóng chảy là điểm nhiệt độ chính của sự thay đổi hình dạng. Có hai yêu cầu cơ bản đối với hiệu ứng nhớ hình:

- Nút mạng xác định hình dạng ban đầu (hình dạng vĩnh viễn của vật liệu) – chịu trách nhiệm cố định hình dạng và phục hồi hình dạng.
- Chuỗi linh động chịu trách nhiệm về hình dạng thứ cấp của vật liệu.

Tại nhiệt độ cao hơn nhiệt độ thủy tinh/nóng chảy của nó, các nút mạng tạo bởi các vùng kết tinh/thủy tinh hóa bị phá vỡ, mạng polymer trở nên mềm dẻo và vật liệu có thể thay đổi hình dạng khi có tác động lực. Hình dạng tạm thời có thể được cố định bằng cách hạ nhiệt xuống dưới điểm chuyển tiếp (nhiệt độ chuyển pha) để hình thành các vùng kết tinh/thủy tinh hóa.

Chương 2: TỔNG HỢP POLYURETHANE VỚI CÁC LIÊN KẾT DIELS-ALDER Ở GIAO DIỆN PHA - HỆ 1 (DA-PU_n)

2.1. Quá trình tổng hợp polyurethane với các liên kết Diels-Alder ở giao diện pha - hệ 1



Sơ đồ 4: Quá trình tổng hợp Hệ 1.

2.2. Gắn nhóm allyl vào mạch PCL

PCL diol (3,45 g, 1,69 mmol –OH) được hòa tan trong 17,5 mL DCM. Thêm HBF₄·Et₂O (0,017 mL, 0,12 mmol) ở môi trường khí nitơ. Nhỏ giọt 0,31 mL (4,22 mmol) AGE vào bình phản ứng trong 6 giờ. Phản ứng ở nhiệt độ phòng 24 giờ. Trung hòa xúc tác axit bằng CaO rắn. Sau quá trình lọc, cô đặc thì rửa sản phẩm ba lần trong 1/5 (theo thể tích) DCM/metanol. Sau đó rửa và sấy khô thu được Allyl-PCL diol. Theo ¹H NMR, số lượng nhóm allyl được gắn trên mỗi mạch polyme được xác định là 3.

2.3. Gắn nhóm furan vào mạch PCL thông qua phản ứng thiol-ene

Allyl-PCL-diol được hòa tan với THF ở 55 °C để đảm bảo là dạng lỏng ở nhiệt độ phòng. DMPA, TPP, và furfuryl mercaptan/2-mercaptoethanol được thêm vào với tỷ lệ 1:2:20. Phản ứng được thực hiện dưới ánh sáng UV để qua đêm, trong môi trường nitơ. Sản phẩm sau đó được kết tủa ba lần trong diethyl ether, sau đó được sấy khô trong chân không ở 60 °C. Phổ ¹H NMR xác nhận có sự chuyển hóa hoàn toàn nhóm allyl thành furan ở phản ứng thiol-ene của allyl-PCL diol với furfuryl mercaptan/2-mercaptoethanol.

2.4. Tổng hợp DA-PCL polyol

DA-PCL polyol được tổng hợp thông qua phản ứng DA giữa furan (Furan-PCL-diol) và maleimide (3-maleimido-1-propanol) trong THF, với tỷ lệ mol giữa maleimide và furan là 1, phản ứng này diễn ra ở 60 °C trong 24 giờ. Kết quả phân tích ¹H NMR cho thấy trung bình mỗi mạch DA-PCL chứa 3 nhóm DA và do đó DA-PCL polyol có 5 nhóm hydroxyl.

2.5. Tổng hợp DA-PU

PCL được hòa tan trong toluen ở 50 °C. Sau đó Zirconiumtetracetate (1 mol% nhóm NCO) và HDI-trimer được thêm vào. Tỷ lệ giữa các nhóm –NCO/–OH được cố định là 1.05. Hỗn hợp sau đó được đổ vào khuôn kín. Mẫu được gia nhiệt ở 60 °C trong 24 giờ. Sau khi mở khuôn, polyurethane được rửa bằng phương pháp Soxhlet trong aceton ở 60 °C. Mẫu sau đó được sấy và được ủ nhiệt ở 70 °C trong 24 giờ. Mật độ các liên kết DA ở liên diện giữa pha cứng và mềm và cấu trúc tinh thể có thể điều chỉnh bằng cách thay đổi tỷ lệ khối lượng giữa DA-PCL polyol và PCL diol. Các hệ DA-PU thu được bằng cách thay đổi tỷ lệ của DA-PCL trong pha mềm (n = 100–85–70–50% khối lượng của DA-PCL polyol).

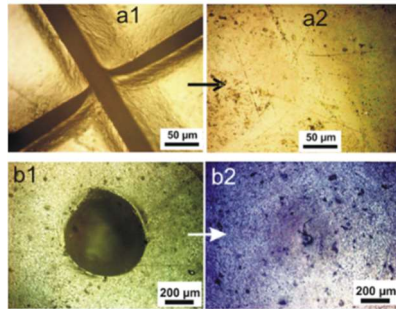
Kết quả

Kết quả FT IR đã xác nhận rằng hệ PU đã được tổng hợp thành công.

Theo DSC, nhiệt độ 65 °C đã được chọn làm nhiệt độ để thực hiện quá trình tự lành.

Tất cả mẫu DA-PU có khả năng nhớ hình ở 65°C.

Tất cả các mẫu DA-PU có thể khép được vết đâm thủng có đường kính 1 mm. DA-PU-70 và DA-PU-50 cho khả năng hồi phục hoàn toàn, ngay cả khi kéo căng mẫu đã chữa lành.

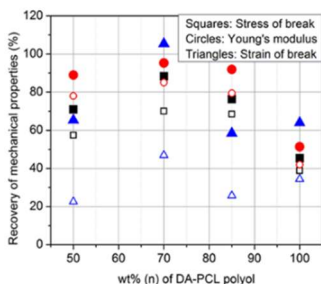


Hình 3-12: (a,b) Hình kính hiển vi vết rạch và vết đâm thủng của mẫu DA-PU-70 trước (a1, b1) và sau (a2, b2) khi chữa lành ở 65 °C trong 24 giờ

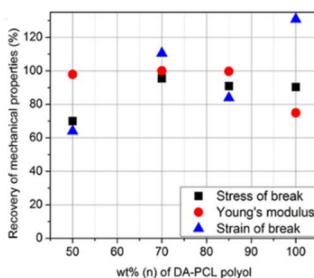
Khi tỷ lệ DA-PCL polyol/PCL diol giảm, mô đun Young và độ bền kéo tăng lên. DA-PU-70 và DA-PU-50 có mô đun Young > 200 MPa và độ bền kéo > 25 MPa.

Trong thử nghiệm phục hồi bằng cách cắt đôi mẫu, hiệu quả phục hồi của DA-PU tăng theo thứ tự: **DA-PU-100 < DA-PU-50 < DA-PU-85 < DA-PU-70**. DA-PU-70 đạt hiệu quả cao nhất, độ bền hồi phục hơn 95% và mô đun Young là 100% ở 65 °C trong 24 giờ.

Đối với thử nghiệm phục hồi bằng biến dạng kéo, các mẫu đã cho thấy sự phục hồi hình dạng tức thì sau khi dừng tác động lên mẫu, sau đó mẫu được gia nhiệt trong 24 giờ ở 65 °C để khôi phục hình dạng hoàn toàn. Tất cả mẫu DA-PU đều thể hiện khả năng phục hồi hình dạng xuất sắc, mỗi mẫu có hiệu quả phục hồi cơ học khác nhau trong đó mẫu DA-PU-70 thể hiện hiệu quả cao nhất, phục hồi độ bền là 95% và mô đun Young là 100%.



Hình 2-21: Hồi phục độ bền của hệ DA-Pus trong thử nghiệm cắt đôi mẫu được chữa lạnh tại 65 °C trong 30 phút và 24 giờ



Hình 2-23: Hồi phục độ bền của hệ DA-Pus trong thử nghiệm biến dạng kéo (kéo đến 75% biến dạng đứt)

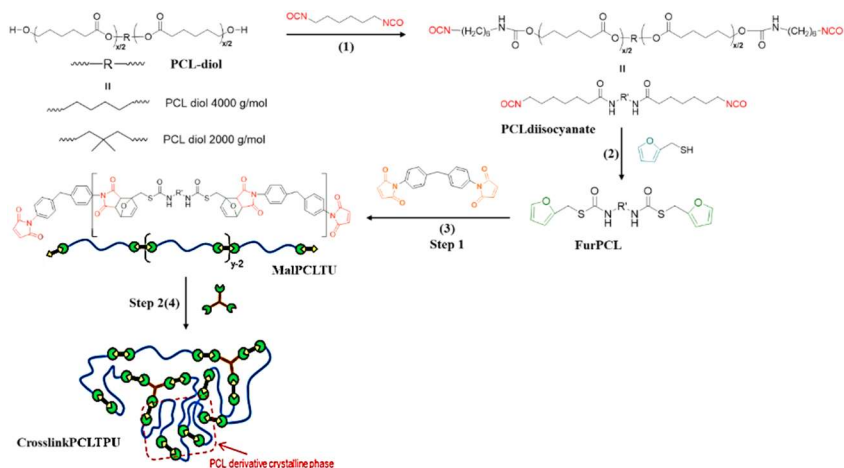
Kết luận

Tóm lại, Vật liệu PU của Hệ 1 thể hiện cơ tính ấn tượng (mô đun Young ~80–225 MPa, độ bền kéo ~16–30 MPa,) và khả năng tự lành ở nhiệt độ 65 °C. Nổi bật trong đó là mẫu DA-PU-70 thể hiện khả năng tự lành cao. Mẫu phục hồi mô đun Young là 87% và độ bền là 70% trong 30 phút ở 65 °C và sau 24 giờ, mô đun Young phục hồi 89%, độ bền phục hồi 91% sau 24 giờ.

Tuy nhiên, quá trình tổng hợp bằng phản ứng mở vòng cation và phản ứng thiol-ene khá nhạy không khí, chỉ thực hiện được ở quy mô nhỏ. Vấn đề này đang là một thách thức lớn trong việc sản xuất DA-PU ở quy mô lớn hơn hoặc đòi hỏi thực hiện trong điều kiện môi trường kỵ không khí.

Chương 3: POLY(CAPROLACTONETHIOURETHANE) NỐI MẠNG BẰNG LIÊN KẾT DIELS-ALDER – HỆ 2 (CROSSLINKPCLTUS)

3.1. Quá trình tổng hợp Poly(caprolactonethiourethane) nối mạng bằng liên kết Diels-Alder – Hệ 2



Sơ đồ 5: Quá trình tổng hợp Hệ 2.

3.2. Tổng hợp furfuryl thiourethane-telechelic polycaprolactone (FurPCL).

HDI (đương lượng 2), PCL diol đã được loại ẩm bằng phương pháp đẳng phí (tương ứng 1 đương lượng) và zirconium (IV) acetylacetonate (1,5 mol% so với nhóm NCO) được hòa tan trong chloroform khan, môi trường N₂. Phản ứng được thực hiện ở 65 °C, môi trường N₂ trong 4 giờ. Sau phản ứng, hỗn hợp được làm nguội và 2-furfurylthiol (2,4 đương lượng), triethylamine (0,2% thể tích của 2-furfurylthiol) được thêm vào hỗn hợp, tiếp tục phản ứng ở nhiệt độ phòng, ở môi trường N₂ trong 24 giờ. Sau phản ứng, dung

dịch được loại dung môi và sản phẩm được kết tủa bằng n-heptane nhiều lần để loại bỏ lượng 2-furfurylthiol dư. Chất sau kết tủa được sấy khô trong chân không. Sản phẩm thu được là FurPCL.

M_n của FurPCL2000 được tính bằng $^1\text{H NMR}$: 2843.3 (g mol^{-1})

M_n của FurPCL4000 được tính bằng $^1\text{H NMR}$: 5315.9 (g mol^{-1})

Phổ FT-IR của FurPCL2000 và FurPCL4000 không có dải hấp thụ ở 2270, 2570 và 2500 cm^{-1} tương ứng với các dao động của nhóm NCO, SH và OH. Điều này cho thấy rằng tất cả các nhóm này đã phản ứng hoàn toàn.

3.3. Tổng hợp hệ nối mạng DA poly(caprolactone-thiourethane) (CrosslinkPCLTU).

Bảng 2-1: Tỷ lệ thành phần của hệ Crosslink PCLTU

STT	Hệ	Loại FurPCL sử dụng	Tỷ lệ mol BMI/FurPCL/tris-furan	Hàm lượng DA (mmol g^{-1}) ^c
1	CrosslinkPCLTU1	FurPCL2000 ^a	2.00/1.00/0.67	0.97
2	CrosslinkPCLTU2	FurPCL2000 ^a	1.50/1.00/0.34	0.82
3	CrosslinkPCLTU3	FurPCL2000 ^a	1.25/1.00/0.17	0.73
4	CrosslinkPCLTU4	FurPCL4000 ^b	2.00/1.00/0.67	0.61
5	CrosslinkPCLTU5	FurPCL4000 ^b	1.50/1.00/0.34	0.49

Thực hiện quy trình 2 bước: FurPCL2000 hoặc FurPCL4000 phản ứng với BMI dư để tạo ra chất tiền chất maleimide-telechelic (MalPCLTU) thông qua phản ứng DA giữa nhóm furan và nhóm maleimide ở 50 °C trong 12 giờ (bước 1), sau đó thêm tris-furan (bước 2) thực hiện phản ứng nối mạng. Hỗn hợp phản ứng được đổ trực tiếp vào khuôn và phản ứng ở 50 °C trong 24 giờ. Sau đó mẫu được lấy ra khỏi khuôn và được rửa bằng phương pháp Soxhlet

để loại bỏ dung môi. Cuối cùng, thu được các sản phẩm CrosslinkPCLTU với tỷ lệ thành phần khác nhau (Bảng 2-1).

Kết thúc bước tổng hợp đầu tiên, tiền chất MalPCLTU được tạo ra và được phân tích $^1\text{H NMR}$, FT-IR và DSC. DMF được loại bỏ bằng cách hút chân không ở $50\text{ }^\circ\text{C}$ để tạo ra MalPCLTU dạng rắn.

Kết quả

Phân tích $^1\text{H NMR}$ và FT-IR của MalPCLTU đã xác nhận rằng FurPCL đã phản ứng hoàn toàn với BMI dư để tạo thành các nhóm DA, tạo các sản phẩm trung gian với các nhóm cuối mạch là maleimide.

Kết quả DSC cho thấy khi sử dụng mạch FurPCL dài hơn và tăng độ dài mạch của MalPCLTU 1-5 thì mẫu tăng nhiệt độ nóng chảy và entanpy của PCL kết tinh.

Sự hình thành các hệ CrosslinkPCLTU thông qua liên kết chéo của MalPCLTU và tris-furan đã được chứng minh bằng $^{13}\text{C CP MAS NMR}$ và quang phổ ATR FT-IR.

Kết quả DSC, trong lần quét đầu tiên của các mẫu CrosslinkPCLTU kết quả cho thấy nhiệt độ nóng chảy (T_m PCL) của pha tinh thể PCL trong khoảng $20\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ đối với CrosslinkPCLTU1–3 và $40\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ đối với CrosslinkPCLTU4–5 và có đỉnh thu nhiệt rộng tương ứng với phản ứng retro-DA ở khoảng $124\text{ }^\circ\text{C}$ (bắt đầu ở $82\text{ }^\circ\text{C}$ và kết thúc ở $170\text{ }^\circ\text{C}$).

Kết quả DMA: Giá trị của mô đun tồn trữ (G') của các hệ CrosslinkPCLTU1-3 cho thấy mật độ liên kết DA càng thấp có giá trị mô đun càng thấp tại nhiệt độ phòng ($30\text{ }^\circ\text{C}$). Tuy nhiên, đối với CrosslinkPCLTU4-5, tác động của hàm lượng PCL rõ ràng hơn: CrosslinkPCLTU5 có giá trị G' cao hơn ở $30\text{ }^\circ\text{C}$ mặc dù có hàm lượng nhóm

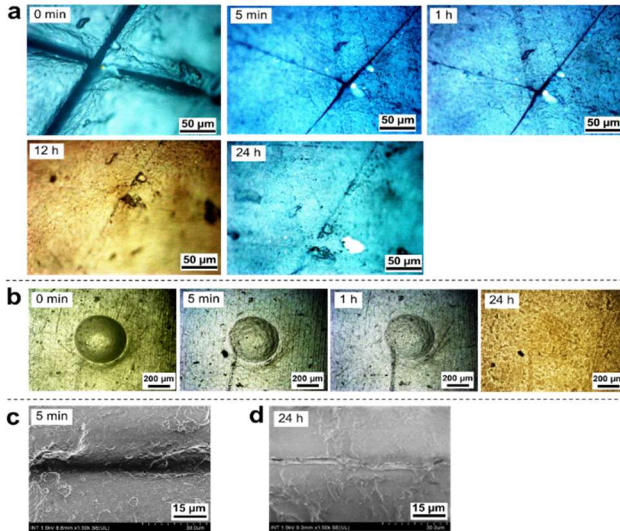
DA thấp hơn so với CrosslinkPCLTU4. Sau T_g (trong khoảng -24 đến -8 °C) là đỉnh nóng chảy của pha tinh thể PCL, diễn ra khoảng từ khoảng $16-66$ °C ở CrosslinkPCLTU1-3 và $67 - 84$ °C ở CrosslinkPCLTU4-5.

Kết quả XRD cho thấy các đỉnh ở $2\theta = 21,4$ và $23,6^\circ$ tương ứng là các vùng PCL kết tinh. Đối với CrosslinkPCLTU1-3, cường độ các đỉnh này thấp hơn, cho thấy mức độ kết tinh PCL thấp hơn so với CrosslinkPCLTU4-5.

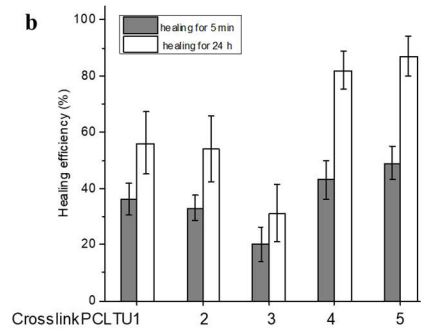
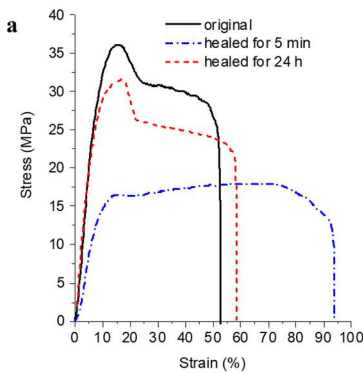
Các thử nghiệm cho thấy rằng, hệ CrosslinkPCLTU1-3 phục hồi hình dạng ở ≥ 50 và hệ CrosslinkPCLTU4-5 phục hồi hình dạng ở 70 °C.

Các hệ CrosslinkPCLTU1-4 sở hữu khả năng chữa lành vết trầy xước và vết cắt vừa phải, CrosslinkPCLTU5 cho thấy hiệu quả chữa lành vượt trội hơn được chứng minh bởi hình chụp kính hiển vi và kính hiển vi điện tử quét.

Hiệu quả chữa lành tăng theo thứ tự: **CroslinkPCLTU3** < **CroslinkPCLTU2** < **CroslinkPCLTU1** < **CroslinkPCLTU4** < **CroslinkPCLTU5**. Các hệ đi từ PCL4000 được hưởng lợi từ mức tăng entropy cao hơn trong giai đoạn hồi phục và do đó khả năng phục hồi cơ tính tốt hơn. Kết quả tốt nhất thu được đối với CroslinkPCLTU5 với khả năng phục hồi độ bền kéo là 87% sau 24 giờ gia nhiệt.



Hình 3-43: Hình kính hiển vi quang học và hình FE-SEM của các mẫu *CrosslinksPCLTU5* trước và sau quá trình chữa lành.



Hình 3-24: (a) Đồ thị ứng suất–biến dạng của *CrosslinkPCLTU5* ban đầu và được chữa lành thu được trong thí nghiệm biến dạng. (b) Mức phục hồi độ bền kéo của các hệ *CrosslinkPCLTU* trong các thí nghiệm biến dạng kéo.

Kết luận

Tóm lại, CrosslinkPCLTU5 đã thể hiện độ bền kéo và khả năng tự lành cao, nhờ vào pha kết tinh của chuỗi bismaleimide-PCL (MalPCLTU). Các pha kết tinh hoạt động như các nút mạng vật lý, đóng góp vào cơ tính của PCL. Hơn nữa, mật độ liên kết DA thấp làm cho mạch linh động dễ dàng khép miệng vết nứt và phục hồi biến dạng hiệu quả.

Hệ CrosslinkPCLTUs đã đơn giản hóa quá trình tổng hợp vật liệu so với DA-PU-n (Hệ 1), trong khi vẫn duy trì các cơ tính cao, và khả năng phục hồi hoàn toàn từ các vết nứt nghiêm trọng. Đặc biệt, độ bền kéo thể hiện mức phục hồi ấn tượng lên đến 87% ở 70 °C sau 24 giờ gia nhiệt.

Tuy nhiên, cả Hệ 1 và Hệ 2 đều đòi hỏi thời gian hồi phục dài 24 giờ ở một mức nhiệt độ là 65 – 70 °C, điều này có thể được xem là không thực tế đối với một số ứng dụng khi thời gian chữa lành kéo dài như vậy.

Chương 4: HỆ TRỘN HỢP GIỮA POLY(CAPROLACTONE-THIOURETHANE) ĐƯỢC NỐI MẠNG BẰNG LIÊN KẾT DIELS-ALDER VÀ POLYME MẠCH THẲNG CÓ CÁC LIÊN KẾT HYDROGEN - HỆ 3 - (BLENDN)

4.1. Quá trình tổng hợp hệ trộn hợp polyme tự lành chứa Diels-Alder và liên kết Hidro – Hệ 3 (Blendn)

Copolymer P(4VP-r-SMA) tương tác với polyme thông qua tương tác hydro của vòng pyridin (Sơ đồ 3). Ngoài ra, thành phần SMA trong copolymer có độ linh động cao sẽ khuếch tán qua vết nứt để hỗ trợ quá trình tự phục hồi của cấu trúc mạng polyme.

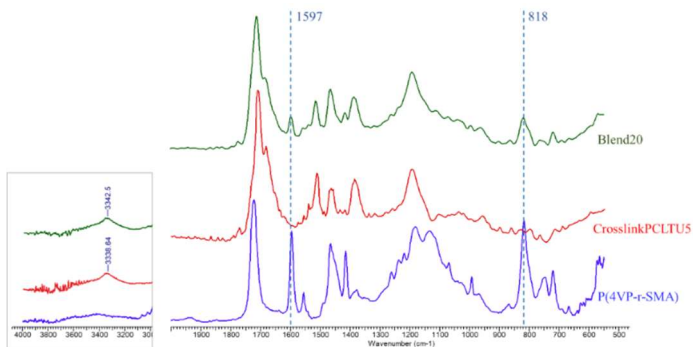
4.2. Tổng hợp hệ trộn hợp CrosslinkPCLTU/P(4VP-r-SMA)

Quy trình tổng hợp hỗn hợp CrosslinkPCLTU/P(4VP-r-SMA) tương tự như CrosslinkPCLTU5 nhưng với sự có mặt của một lượng P(4VP-r-SMA) trong hỗn hợp phản ứng. Cụ thể, sau khi thực hiện bước 2 của quy trình, hỗn hợp không được đổ trực tiếp vào khuôn mà thay vào đó, P(4VP-r-SMA) được thêm vào. Hỗn hợp được khuấy ở 50 °C trong 1 giờ, sau đó được đổ vào khuôn và phản ứng ở 50 °C trong 24 giờ. Các mẫu Blend10 và Blend20 được tạo bằng cách sử dụng 10% và 20% khối lượng P(4VP-r-SMA) so với CrosslinkPCLTU5.

Kết quả

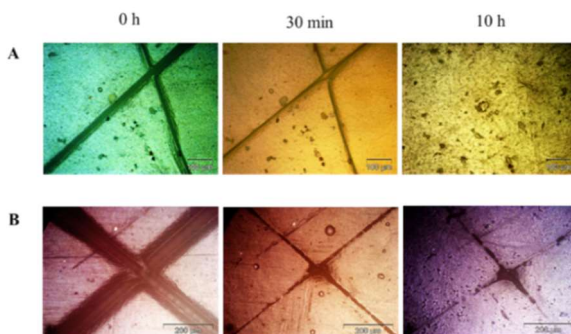
Độ dịch chuyển đỉnh của nhóm pyridin trên phổ FT IR khi tham gia liên kết hydro được dùng để đánh giá sự hình thành liên kết hydro. Tín hiệu đặc biệt của vòng pyridin dịch chuyển từ 813 cm^{-1} đến 818 cm^{-1} . Việc tạo ra các liên kết hydro trong hỗn hợp polyme đã gây ra những thay đổi này; tuy nhiên, các tương tác này yếu nên sự dịch chuyển tương đối nhỏ. Ngoài ra, sự dịch

chuyển rất nhỏ của dao động NH từ 3338 cm^{-1} sang 3342 cm^{-1} cho thấy việc trộn P(4VP-*r*-SMA) vào cấu trúc nền PU có thể làm cản trở một phần liên kết Hydro của nhóm N-H trong hệ nền PU.



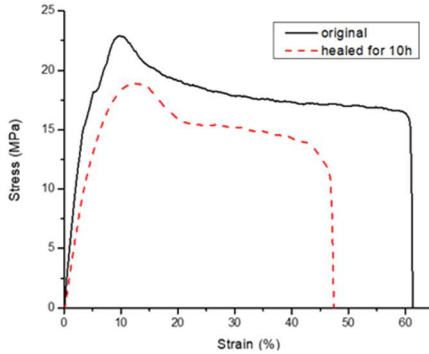
Hình 4-1: So sánh phổ FT-IR của P(4VP-*r*-SMA), CrosslinkPCLTU5, Blend20.

Như được thể hiện trong Hình 4-2 A, Blend10 có khả năng tự lành tốt, sửa chữa hoàn toàn các vết trầy xước sau 10 giờ ở $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kết quả cho thấy vết xước đã lành hoàn toàn sau ở $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ sau 10 giờ, ngắn hơn thời gian hồi phục của hệ CrosslinkPCLTU5 (24 giờ) được nghiên cứu ở nội dung trước.



Hình 4-2: Hình ảnh kính hiển vi quang học (OM) của các mẫu Blend10 (A) và Blend20 (B) trước và sau quá trình lành thương ở $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ sau 10 giờ.

Hình 4-3 so sánh các đồ thị ứng suất-biến dạng của mẫu đã được chữa lạnh và mẫu ban đầu. Kết quả cho thấy Blend10 thể hiện khả năng hồi phục độ bền kéo là 82% sau 10 giờ ở 70 °C, khá gần với CrosslinkPCLTU5 (87% sau khi gia nhiệt ở 70 °C trong 24 giờ).



Hình 4-3: Đồ thị ứng suất-biến dạng của các mẫu Blend10 ban đầu và được chữa lạnh

Kết luận

Quy trình tổng hợp Hệ 3 cũng đơn giản như quy trình tổng hợp ở Hệ 2. Mặc dù khả năng phục hồi độ bền giảm nhẹ so với Hệ 2, nhưng không đáng kể. Tuy nhiên, Hệ 3 đã thành công giảm thời gian hồi phục từ 24 giờ xuống còn 10 giờ. Điều này cho thấy tiềm năng phát triển các hệ trộn hợp để nâng cao hiệu quả hồi phục của vật liệu. Hệ trộn hợp có thể được áp dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp vật liệu để tạo ra các sản phẩm có khả năng tự phục hồi và tái sử dụng. Điều này đặc biệt hữu ích trong các ứng dụng đòi hỏi tính linh hoạt của vật liệu và khả năng chịu tải.

Chương 5: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

5.1. Kết luận

Luận án đã thành công đề xuất và nghiên cứu một cách thức tổng hợp để tạo ra vật liệu có khả năng tự lành trong điều kiện vừa phải mà không làm giảm cơ tính. Điều này đạt được bằng cách tích hợp vào cấu trúc polymer các tương tác thuận nghịch, như liên kết Diels-Alder và liên kết Hydro của nhóm thiourethane, kết hợp với khả năng phục hồi hình dạng. Những vật liệu này thể hiện khả năng tự lành được kích hoạt bởi nhiệt độ thấp cho các vết trầy xước, vết cắt hoàn toàn và biến dạng.

Trong phương pháp đầu tiên, các vật liệu tích hợp các liên kết Diels-Alder (DA) giữa furan-maleimide tại giao diện pha cứng và pha mềm, cùng với phân đoạn mềm poly(caprolactone) (PCL) bán kết tinh. Kết quả tốt nhất được thể hiện ở mẫu DA-PU-70, hồi phục độ bền 95% và hồi phục mô đun Young 100% sau 24 giờ ở 65°C. Đặc biệt, hệ PU này có khả năng hoàn toàn lành các vết đâm thủng lớn.

Trong phương pháp thứ hai, các vật liệu được tổng hợp từ PCL-thiourethane có chứa nhiều bismaleimide trong mạch. Việc thay đổi độ dài và tỷ lệ chuỗi tiền chất dẫn đến sự thay đổi cơ tính và hiệu quả tự lành. Vật liệu thu được tốt nhất là CrosslinkPCLTU5, thể hiện độ bền kéo cao (~36 MPa) và mô đun Young cao (~330 MPa), cũng như hiệu quả hồi phục tốt ở nhiệt độ thấp (lành hoàn toàn các vết trầy xước và cắt, và phục hồi độ bền kéo 87% ở 70 °C).

Phần mở rộng của việc trộn hợp hệ CrosslinkPCLTU5 tốt nhất với copolyme mạch thẳng P(4VP-r-SMA), đóng vai trò là chất tạo liên kết hydro và chất khuếch tán. Mặc dù làm giảm cơ tính, tuy nhiên việc pha trộn

CrosslinkPCLTU5 với 10% trọng lượng của P(4VP-r-SMA) đã làm giảm thời gian tự lành, điều này cho thấy tiềm năng lớn trong công nghệ và ứng dụng.

5.2. Đóng góp của luận án

Luận án tập trung vào việc phát triển các hệ polyme Polyurethane (PU) có khả năng tự lành và tái tạo ở nhiệt độ vừa (~60-70 °C). Các hệ này kết hợp độ cứng, độ bền và khả năng hồi phục cao với khả năng tái tạo tốt. Việc sử dụng các liên kết Diels-Alder thuận nghịch cùng các đoạn PCL kết tinh làm tăng tính chất của vật liệu, mở ra nhiều ứng dụng đa dạng trong các ngành công nghiệp như sản xuất, y tế và công nghệ vật liệu.

Việc giải quyết nhanh các hư hỏng vật liệu và tái sử dụng rất là quan trọng trong bối cảnh hiện nay, và tiến bộ này đóng góp vào việc tạo ra các vật liệu bền vững và tiết kiệm tài nguyên.

5.3. Kiến nghị

Với nghiên cứu sơ bộ hệ trộn hợp mang lại kết quả hứa hẹn, tương lai sẽ tiến hành một nghiên cứu rộng hơn và đánh giá sâu hơn nhằm cải thiện khả năng tự lành và cơ tính của các vật liệu. Điều này được thực hiện bằng việc thay đổi cấu trúc và thành phần của hợp chất copolyme đã chọn và khám phá tiếp các hệ polyme khác có thể được áp dụng như là thành phần xen kẽ cho hệ thiourethane có liên kết Diels-Alder.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Thuy Thu Truong**, Son Hong Thai, Ha Tran Nguyen, Dung Thuy Thi Phung, Loc Tan Nguyen, Hung Quang Pham, and Le-Thu T. Nguyen. *Tailoring the Hard–Soft Interface with Dynamic Diels–Alder Linkages in Polyurethanes: Toward Superior Mechanical Properties and Healability at Mild Temperature*. Chem. Mater. 2019, 31, 7, 2347–2357. IF = 9.567 (kết quả Chương 2).
2. Loc Tan Nguyen, Hung Quang Pham, Duc Anh Song Nguyen, Luan Thanh Nguyen, Ky Phuong Ha Huynh, Hai Le Tran, Phong Thanh Mai, Ha Tran Nguyen, Le-Thu Thi Nguyen, **Thuy Thu Truong***. *10-(pyren-1-yl)-10h-phenothiazine and pyrene as organic catalysts for photoinitiated ATRP of 4-vinylpyridine*. Polimeros-Ciencia e Tecnologia, 31 (1), e2021001, 2021. IF = 1.611 (kết quả Chương 4).
3. Huan Hoang Dang, **Thuy Thu Truong**, Anh Duc Song Nguyen, Ly Mai Thi Nguyen, Ha Tran Nguyen, Thiet Quoc Nguyen, Tien Minh Huynh, Ngan Nguyen Le, Tin Chanh Duc Doan, Chien Mau Dang, Le Hoang Sinh, Nguyen Dang Luong, Seppä“la” Jukka, and Le-Thu T. Nguyen. *Diels–Alder crosslinked telechelic poly(caprolactonethiourethane)s with self-healing of macro-damages*. J Mater Sci (2022) 57:15651–15661, IF = 4.6 (kết quả Chương 3).

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ KHÁC

1. Hung Quang Pham, Anh Duc Song Nguyen, Loc Tan Nguyen, **Thuy Thu Truong**, Tin Chanh Duc Doan, Ky Phuong Ha Huynh, Ha Tran Nguyen, Le-Thu T. Nguyen. *A reversible healable epoxy network containing dynamic weak covalent crosslinks*. *Polyme Degradation and Stability*, 182, 109384, 2020. IF=4.02.
2. L. T. Nguyen, D. T. T. Phung, **T. T. Truong**, Ha Tran Nguyen, T. C. D. Doan, C. M. Dang, H. L. Tran, P. T. Mai, D. T. Tran, T. Q. Nguyen, Le-Thu T. Nguyen. *Macromolecular design of a reversibly crosslinked shape-memory material with thermo-healability*, *Polyme*, 188, 122144, 2020. IF = 4.2.
3. Ly Mai Thi Nguyen, Nguyen Khai Hoang Nguyen, Huan Hoang Dang, Anh Duc Song Nguyen, **Thuy Thu Truong**, Ha Tran Nguyen, Thiet Quoc Nguyen, Son Thanh Cu, Ngan Nguyen Le, Tin Chanh Duc Doan, Le-Thu T. Nguyen. *Synthesis and thermal-responsive behavior of a polysiloxane-based material by combined click chemistries*. *Polyme* 271 (2023) 125813. IF = 4.43.