



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0053606

(51)^{2022.01} C08G 75/14

(13) B

(21) 1-2023-03155

(22) 15/05/2023

(45) 25/11/2025 452

(43) 25/08/2023 425A

(73) 1. Trường Đại học Bách Khoa - Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh (VN)
268 Lý Thường Kiệt, Phường 14, Quận 10, thành phố Hồ Chí Minh

2. Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (VN)

Phường Linh Trung, thành phố Thủ Đức, Thành phố Hồ Chí Minh

(72) Nguyễn Thị Lệ Thu (VN); Nguyễn Trần Hà (VN); Trương Thu Thủy (VN); Huỳnh Kỳ Phương Hạ (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VẬT LIỆU POLYME TỰ LÀNH VÀ HỆ VẬT LIỆU POLYME TỰ LÀNH THEO CƠ CHẾ TRAO ĐỔI THIOL-DISULFUA MẠCH THẲNG ĐƯỢC TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY

(21) 1-2023-03155

(57) Sáng chế liên quan đến lĩnh vực tổng hợp vật liệu polyme trên cơ sở các tiền chất là poly(disulfua) mạch thẳng được tổng hợp từ một hợp chất ete mang 2 nhóm thiol, kết hợp với một phân đoạn mạch polycaprolacton hoặc polytetrahydrofuran chứa đa nhóm chức cho proton cuối mạch và một hợp chất phosphin, với cơ chế tự lành trên cơ sở phản ứng trao đổi của liên kết disulfua với thiol, có khả năng tự hồi phục vết trầy xước và vết cắt khi được kích thích nhiệt ở 80-100°C trong 12-24 giờ với hiệu quả chữa lành là 50-75%.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến lĩnh vực tổng hợp vật liệu polyme trên cơ sở các tiền chất là poly(disulfua) mạch thẳng với sự có mặt của một ít các nhóm thiol tự do xen lẫn trong pha mềm bán kết tinh của polycaprolacton hoặc polytetrahydrofuran. Polyme này được tổng hợp từ một hợp chất ete mang 2 nhóm thiol, kết hợp với một phân đoạn mạch polycaprolacton hoặc polytetrahydrofuran chứa đa nhóm chức cho proton cuối mạch và một lượng nhỏ hợp chất khử, với điểm mấu chốt khác biệt trong quy trình sản xuất là bước cắt mạch một phần các nhóm disulfua được thực hiện trước khi phản ứng đóng rắn với polyisoxyanat xảy ra, tạo ra tổ hợp các mạch polyme và oligome mang nhóm disulfua và nhóm thiol tự do. Vật liệu được tổng hợp sử dụng làm vật liệu “tự lành” có khả năng tự hồi phục vết trầy xước và vết cắt khi được kích thích nhiệt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Vật liệu polyme có khả năng sửa chữa và phục hồi chức năng khi bị tổn thương được gọi là polyme tự lành. Quá trình tự lành có thể tự xảy ra hoặc được kích hoạt khi chịu tác động từ bên ngoài như nhiệt, quang, điện hoặc áp suất, v.v.. Tất cả các loại polyme, từ nhựa nhiệt dẻo, cao su đến nhựa nhiệt rắn đều có tiềm năng để chế tạo polyme tự lành. Mục tiêu lý tưởng khi thiết kế một hệ vật liệu tự lành là tạo ra khả năng phục hồi các tính chất bị mất hoặc suy thoái do hư hỏng một cách nhanh chóng và hoàn toàn.

Được lấy cảm hứng từ các hệ sinh học sống, nhiều cơ chế tự lành đã được nghiên cứu và áp dụng cho polyme tự lành. Các cơ chế này được chia vào hai nhóm cơ bản là: khả năng tự lành nội và khả năng tự lành ngoại. Khả năng tự lành nội của polyme là trong cấu trúc phân tử chứa các nhóm, liên kết hóa học thuận nghịch hoặc liên kết vật lý có khả năng đứt gãy và hình thành lại tạo các cầu nối làm lành các tổn thương xảy ra trên vật liệu. Khả năng tự lành ngoại là polyme chứa đựng hoặc được cung cấp các tác nhân chữa lành, khi được kích thích các tác nhân này sẽ vận chuyển đến vị trí bị hư hại và trám vào chỗ trống do các tổn thương tạo ra trên vật liệu và tiến hành polyme hóa làm lành các nứt gãy.

Một trong những cơ chế được nghiên cứu rộng rãi nhằm đưa khả năng “tự lành” vào vật liệu polyme là sử dụng phản ứng trao đổi giữa nhóm disulfua và nhóm thiol. Liên kết disulfua nhận được nhiều sự chú ý bởi các nhóm nghiên cứu do tính linh hoạt của chúng, khả năng ứng

dụng tương đối đơn giản cho nhiều loại polyme và thực tế là chúng tự động trao đổi khi tiếp xúc với các kích thích khác nhau, như nhiệt, ánh sáng, điều kiện oxi hóa khử hoặc pH. Trong hóa học, một disulfua là một nhóm chức có cấu trúc R-S-S-R'. Liên kết này được gọi là liên kết S-S (dual sulfid) hoặc là cầu nối disulfua và thường xuất phát từ sự kết hợp của hai nhóm thiol.

Phản ứng trao đổi thiol-disulfua là phản ứng nhóm thiolat ($-RS^-$) tấn công vào nguyên tố lưu huỳnh thuộc liên kết disulfua làm bẻ gãy liên kết này và hình thành liên kết disulfua mới. Liên kết disulfua bị bẻ gãy giải phóng nhóm thiolat mới mang điện tích âm. Hay còn định nghĩa đơn giản hơn là phản ứng giữa một thiol và một disulfua hình thành một disulfua mới và một thiol mới. Phản ứng trao đổi thiol/disulfua là một phản ứng thế ái nhân SN_2 với chất ái nhân là thiolat. Phản ứng này phụ thuộc vào pH, phản ứng bị hạn chế khi pH dưới 8 do hạn chế hình thành anion thiolat của thiol. Phản ứng trao đổi thiol-disulfua là phản ứng tự phát nhưng cũng có thể được xúc tác bằng kim loại chuyển tiếp. Cơ chế trao đổi thiol-disulfua liên quan đến sự dịch chuyển nucleophin của anion thiolat khỏi disulfua, thông qua sự tấn công của anion thiolat khác. Vì phản ứng đòi hỏi phải có thiol được khử hóa để tiến hành, nên phản ứng có thể được kiểm soát nhờ vào chất xúc tác bằng cách nâng độ pH lên trên các điều kiện trung tính (pH 7-9), thường sử dụng các chất xúc tác gốc amin.

Việc nghiên cứu sử dụng liên kết disulfua cho polyme tự lành được đề cập đầu tiên vào năm 2010 bởi Kamada và cộng sự. Các phản ứng trao đổi oxi hóa khử của thiol/disulfua được sử dụng để chữa lành polyme star gel trên cơ sở nối mạng cộng hóa trị thuận nghịch. Canadell và đồng nghiệp đã sử dụng hợp chất epoxy chứa các liên kết disulfua (EPS25 và DER732) và chất chứa bốn nhóm thiol-pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat) tạo vật liệu đóng rắn nhờ phản ứng mở vòng giữa epoxy và thiol. Vật liệu này sau khi bị cắt cho khả năng tự lành khi gia nhiệt 60°C trong vòng 1 giờ nhờ sự trao đổi thuận nghịch của các liên kết disulfua trong mạng polyme. Quá trình này có thể lặp lại nhiều lần mà vẫn giữ được hiệu quả chữa lành. Bằng một loạt các thí nghiệm, tác giả đã cho kết luận rằng khả năng tự lành là do phản ứng trao đổi của nhóm disulfua. Phương pháp này áp dụng tốt cho vật liệu có T_g thấp như polyuretan và polyeste và hạn chế đối với hệ có nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g) cao do sự kém linh động của mạch phân tử ở trạng thái vô định hình làm giới hạn phản ứng trao đổi disulfua.

Một vật liệu polyuretan nối mạng tự lành khác đã được phát triển dựa vào việc tái tạo nhóm thiuram disulfua ở ánh sáng nhìn thấy và không dung môi. Để chữa lành các vật liệu này, các bề mặt bị hỏng được giữ tiếp xúc trong một phút và để dưới ánh sáng nhìn thấy trong 12 giờ.

Michal và cộng sự công bố vật liệu polysulfua nối mạng tự lành trên cơ sở phản ứng trao đổi disulfua dưới kích thích tia UV hoặc nhiệt (180 °C) kết hợp với tính chất nhớ hình của vật liệu.

Lei cùng các đồng nghiệp đã nghiên cứu polyme nối mạng tự lành tại nhiệt độ phòng nhờ sự trao đổi động học của các liên kết disulfua. Tác giả đã trộn hợp polysulfua diglycidyl ether (EPS25) và chất đóng rắn diethylenetriamine. Tri-n-butylphosphin được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng dưới điều kiện kiềm. Kết quả cho thấy khả năng tự lành lên tới 91% sau 24 giờ tại nhiệt độ phòng thông qua kiểm tra kéo. Quá trình tự lành có thể lặp lại nhiều lần và cả ở nhiệt độ cao như 60 °C thì đạt hiệu quả tự lành tương tự sau 2 giờ. Hơn thế nữa polyme này có thể tạo lại hình dạng do sự sắp xếp lại của các nối mạng khi chịu nén tại nhiệt độ phòng.

An và đồng nghiệp đã đưa ra phương pháp tổng hợp polyme nối mạng bằng các liên kết sulfua-disulfua cho khả năng tự lành nhanh chóng trong vòng 30 giây đến 30 phút tại nhiệt độ phòng dưới mọi điều kiện môi trường. Tác giả đã sử dụng phản ứng cộng gốc tự do thiol-ene của hóa học Click tạo nối mạng sulfua với các nhóm thiol dư. Sau đó oxi hóa các nhóm này tạo nối mạng disulfua linh động.

Cheng và cộng sự đã tạo polyme tự lành trên cơ sở eugenol bằng các phản ứng thiol-ene và oxi hóa thiol để tạo các liên kết disulfua trong cấu trúc. Polyme nối mạng bằng các liên kết disulfua này cho khả năng tự lành khi được chiếu UV trong 10 phút. Cơ chế tự lành được cho là nhờ phản ứng trao đổi của các liên kết yếu disulfua và phản ứng cộng-phân tách thuận nghịch của benzoxazin và nhóm thiol.

Một công bố khác của Zhao và cộng sự nghiên cứu polyuretan acrylic đóng rắn bằng tia UV có khả năng tự lành thông qua cầu nối disulfua có thể tham gia phản ứng trao đổi dựa trên nhiệt và cả photon. Hệ polyme được tổng hợp bằng phản ứng của polytetrahydrofuran diol và hỗn hợp 2,2'-dithiobisethanol (DTBO) với isophoron diisocyanat (IPDI) và tiếp theo là phản ứng khóa các nhóm isocyanat cuối mạch với hydroxyetyl methyl acrylat.

Trong năm 2020, Liu cùng với các cộng sự đã thành công trong việc kết hợp giữa liên kết disulfua và hydro nhằm tăng cường hiệu ứng nhớ hình của polyuretan. Cụ thể, nghiên cứu mô tả việc sử dụng poly(vinyl alcohol)-graft-(ϵ -caprolacton) đóng rắn bằng isocyanat kết hợp với việc chứa nhóm disulfua.

Tài liệu sáng chế US 20190315906 A1 công bố phương pháp trộn hợp tạo ra tổ hợp polyme blend tự lành chứa phân đoạn polyme có nhóm disulfua cùng các nhóm ete, uretan, thiouretan trộn với một polyme nhiệt dẻo như polyetylen, etylen vinyl acetat hoặc etylen butyl acrylat.

Tóm lại, tất cả các sáng chế đối chứng và tiền thân trên, vật liệu poly(disulfua) có khả năng tự lành được tổng hợp từ phản ứng oxi hóa nhóm thiol sử dụng các chất oxi hóa như iốt và peroxit, có kết hợp với cấu trúc polyuretan hay este và có thể được trộn hợp với một chất xúc tác như phosphin vào sản phẩm cuối cùng để thúc đẩy phản ứng thuận nghịch của các nhóm disulfua. Như vậy, điều cần thiết của sáng chế được đề cập dưới đây là tạo ra một loại vật liệu polyme có cấu trúc mới đóng rắn từ poly(disulfua) mạch thẳng với sự có mặt của một ít các nhóm thiol tự do xen lẫn trong pha mềm bán kết tinh của polycaprolacton hoặc polytetrahydrofuran, trong đó qua trình tổng hợp poly(disulfua) với mỗi mạch phân tử polyme mang nhiều nhóm disulfua lặp lại trong cấu trúc được tổng hợp sử dụng lần đầu tiên xúc tác rắn periodat, nhằm tạo ra vật liệu tự lành có khả năng hồi phục vết trầy xước và vết cắt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp tổng hợp vật liệu polyme trên cơ sở poly(disulfua) mạch thẳng bắt nguồn từ một hợp chất ete, kết hợp với một phân đoạn mạch polycaprolacton hoặc polytetrahydrofuran chứa đa nhóm chức cho proton (thiol, alcohol hoặc amin) cuối mạch và một hợp chất khử disulfua, với cơ chế tự lành trên cơ sở phản ứng trao đổi của liên kết disulfua với thiol được hỗ trợ bởi quá trình hồi phục động năng ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ hóa thủy tinh của mạng polyme, trong đó phương pháp này bao gồm ba giai đoạn: giai đoạn tổng hợp poly(disulfua) mạch thẳng thông qua phản ứng oxi hóa của một monome ete mang 2 nhóm thiol cuối mạch sử dụng xúc tác rắn natri periodat, giai đoạn tiền đóng rắn hình thành cấu trúc mạch polyme với sự xảy ra cùng lúc 2 phản ứng - phản ứng giữa các nhóm thiol cuối mạch của poly(disulfua) và nhóm cho proton cuối mạch của polycaprolacton/polytetrahydrofuran với nhóm isoxyanat của polyisoxyanat và phản ứng khử disulfua của hợp chất phosphin với sự có mặt của một lượng rất nhỏ chất xúc tác này, và giai đoạn đóng rắn hoàn toàn vật liệu tạo cấu trúc polyme chứa cả hai nhóm disulfua và thiol và có nhiệt độ chuyển pha thủy tinh hóa trong khoảng 35-65 °C.

Đây là phương pháp tổng hợp nhằm tạo ra vật liệu poly(disulfua) với tính năng nhớ hình trên cơ sở chuyển pha thủy tinh hóa giúp hỗ trợ đóng miệng vết rách và tính chất tự lành vết trầy xước và vết cắt trên cơ sở phản ứng trao đổi disulfua-thiol hướng tới ứng dụng làm vật liệu thông minh trong nhiều ứng dụng như sản phẩm kỹ thuật và màng phủ thông minh.

Với mục đích này, điểm khác biệt của sáng chế trong việc chế tạo vật liệu polyme tự lành là cấu trúc của vật liệu chứa các mạch poly(disulfua) kết hợp đồng thời với sự có mặt của các nhóm disulfua và một số các nhóm thiol tự do nằm xen lẫn trong pha mềm thủy tinh hóa của phân đoạn polycaprolacton hoặc polytetrahydrofuran đem lại một cấu trúc mạng hoàn toàn mới với tính năng hồi phục hình dạng trên cơ sở chuyển pha thủy tinh hóa và tính năng tự lành trên cơ sở phản ứng trao đổi disulfua-thiol, và việc sử dụng xúc tác natri periodat trong tổng hợp vật liệu poly(disulfua) tự lành là hoàn toàn mới chưa từng công bố trên thế giới. Điểm mấu chốt của quy trình tổng hợp còn là việc cho vào hỗn hợp phản ứng một chất khử (như phosphin) để khử một phần tiền chất poly(disulfua), thay vì trộn hợp phosphin với sản phẩm cuối như các qui trình đã công bố trước đây, nhằm tạo ra cấu trúc có sự cân bằng của các nhóm disulfua và nhóm thiol tự do và tạo ra cấu trúc mạng polyme mà ở đó các phân đoạn polycaprolacton và polytetrahydrofuran không thể kết tinh. Tại nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chuyển pha thủy tinh hóa của mạng polyme, sự hồi phục động năng của các phân đoạn polyme sẽ đem lại sự linh động cho các liên kết thuận nghịch trong cấu trúc polyme, giúp thúc đẩy hiệu quả phản ứng thuận nghịch disulfua-thiol trong quá trình chữa lành tổn thương của vật liệu.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1. Hình so sánh phổ FTIR của (ethylenedioxy)diethanethiol và poly(disulfua) tổng hợp từ (ethylenedioxy)diethanethiol với tỷ lệ mol giữa nhóm thiol và natri periodat ($-SH:NaIO_4$) là 4:1 trong 1 phút.

Hình 2. Hình so sánh phổ FTIR ở vùng $2400-2600\text{ cm}^{-1}$ của poly(disulfua) tổng hợp từ dithiol với tỷ lệ mol giữa nhóm thiol và natri periodat ($-SH:NaIO_4$) là 4:1 và 2:1 trong 1 phút.

Hình 3. Phổ Raman của hệ vật liệu poly(disulfua) sau khi đóng rắn.

Hình 4. Quá trình tự lành của mẫu vật liệu đóng rắn poly(disulfua) dưới kính hiển vi quang học tại 80°C qua các mốc thời gian.

Các hình vẽ đi kèm được thể hiện, kết hợp và tạo thành một phần không thể tách rời của sáng chế này nhằm minh họa các điểm yêu cầu bảo hộ độc lập và phụ thuộc của sáng chế.

Mô tả chi tiết phương án thực hiện sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp tổng hợp vật liệu polyme trên cơ sở poly(disulfua) mạch thẳng bắt nguồn từ một hợp chất ete, kết hợp với một phân đoạn mạch polycaprolacton hoặc polytetrahydrofuran chứa đa nhóm chức cho proton (thiol, alcohol hoặc amin) cuối mạch và một hợp chất khử disulfua, với cơ chế tự lành trên cơ sở phản ứng trao đổi của liên kết disulfua

với thiol được hỗ trợ bởi quá trình hồi phục động năng ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ hóa thủy tinh của mạng polyme, bao gồm một quy trình chia thành các giai đoạn sau:

a) Tổng hợp tiền chất poly(disulfua) mạch thẳng: Tiền chất này được tổng hợp bằng quá trình phản ứng ghép đôi của một monome ete mang 2 nhóm thiol cuối mạch thông qua quá trình oxi hóa của các nhóm thiol tạo liên kết disulfua sử dụng xúc tác rắn natri periodat. Phản ứng thực hiện tại nhiệt độ phòng, không có dung môi. Sau phản ứng, hỗn hợp phản ứng được rửa bằng dung môi để loại bỏ xúc tác. Monome-dithiol sử dụng là hợp chất chứa nhóm ete có mang 2 nhóm thiol. Tỷ lệ mol giữa nhóm thiol và natri periodat ($-SH:NaIO_4$) trong khoảng 2:1 đến 4:1 và thời gian phản ứng trong khoảng 1 đến 15 phút. Các thông số này được thay đổi để tạo ra các tiền chất poly(disulfua) có trọng lượng phân tử khác nhau.

b) Tiền đóng rắn hình thành cấu trúc mạch polyme chứa các nhóm disulfua và thiol với sự có mặt của phosphin mà chưa đóng rắn hoàn toàn: cấu trúc được tạo thành bởi phản ứng giữa các nhóm thiol cuối mạch của poly(disulfua) và nhóm cho proton cuối mạch của polycaprolacton/polytetrahydrofuran với nhóm isoxyanat của polyisoxyanat và phản ứng khử disulfua của hợp chất phosphine với sự có mặt của một lượng rất nhỏ chất xúc tác này. Dung môi sử dụng có thể là tetrahydrofuran, cloroform, toluen hoặc dimetyl formamid. Phản ứng ở nhiệt độ từ 30 đến 80 °C, trong 15 phút. Phân đoạn mang nhóm chức cho proton có thể là oligome hoặc polyme trên cơ sở caprolacton hoặc tetrahydrofuran có mang trung bình từ 2 đến 4 nhóm chức cho proton trên một phân tử. Nhóm cho proton có thể là SH, OH hoặc NH_2 .

c) Đóng rắn hoàn toàn vật liệu: hệ tiền đóng rắn được cô đặc, hòa tan lại trong một dung môi phân cực mạnh kèm theo thêm vào một xúc tác cơ kim (xúc tác đi từ Zn hoặc Zr), đổ khuôn và duy trì trong tủ sấy ở 80 °C trong 24 giờ.

Cấu trúc polyme của sản phẩm chứa cả hai nhóm disulfua và thiol và có nhiệt độ chuyển pha thủy tinh hóa trong khoảng 35-65 °C, có tính năng nhớ hình trên cơ sở chuyển pha thủy tinh hóa giúp hỗ trợ đóng miệng vết rách và tính chất tự lành vết trầy xước và vết cắt trên cơ sở phản ứng trao đổi disulfua-thiol.

Quá trình đánh giá khả năng tự lành của vật liệu có thể được thử nghiệm bằng cách tạo vết xước trên bề mặt hoặc cắt đứt vật liệu, sau đó đánh giá kích thước vết xước/cắt bằng phương pháp chụp ảnh kính hiển vi quang học và kính hiển vi điện tử quét và đánh giá cơ tính mẫu vật liệu trước khi tạo vết xước/cắt và sau khi vết xước/cắt đã lành.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Tổng hợp tiền chất poly(disulfua) mạch thẳng đi từ monome-(etylendioxy)diethanethiol và xúc tác natri periodat

Muối NaIO_4 sẽ được làm ẩm 5-20% theo khối lượng và được thêm vào hợp chất (ethylenedioxy)diethanethiol với đúng tỷ lệ tính toán, khuấy đến hỗn hợp ở điều kiện không dung môi, nhiệt độ phòng. Sau khi đạt đủ thời gian phản ứng, chất làm khan K_2CO_3 sẽ được thêm vào để loại ẩm. Hỗn hợp sau đó được rửa với một dung môi hữu cơ (diclorometan hoặc cloroform). Tiếp đến tiến hành lọc loại bỏ hỗn hợp muối sau phản ứng và chất làm khan. Hỗn hợp sau lọc chứa sản phẩm sẽ được bay hơi dung môi thu sản phẩm.

Sản phẩm poly(disulfua) tổng hợp từ monome (etylendioxy)diethanethiol và xúc tác natri periodat với tỷ lệ giữa NaIO_4 và $-\text{SH}$ ($-\text{SH}:\text{NaIO}_4$) là 4:1 trong 1 phút được kí hiệu là 4DN01. Kết quả phân tích quang phổ hồng ngoại FTIR của sản phẩm poly(disulfua) 4DN01 cho thấy quan sát được peak của nhóm thiol tại vị trí 2556 cm^{-1} của sản phẩm poly(disulfua) tương ứng với nhóm thiol cuối mạch-cường độ peak này có giảm so với phổ FTIR của (etylendioxy)diethanethiol ban đầu (Hình 1). Tuy nhiên peak này của 2DN01 (sản phẩm tổng hợp dùng tỷ lệ mol ($-\text{SH}:\text{NaIO}_4$) = 2:1 trong 1 phút) có cường độ rất yếu so với dithiol (Hình 2). Điều này chứng tỏ nhóm thiol đã tham gia phản ứng và lượng xúc tác càng tăng thì nhóm thiol bị mất đi càng nhiều.

Ví dụ 2: Đánh giá cấu trúc và khả năng tự lành của hệ vật liệu poly(disulfua) sau khi đóng rắn

Vật liệu nổi mạng sử dụng tiền chất poly(disulfua) tổng hợp trong ví dụ 1 đóng rắn bởi hexametylen diisoxyanat isoxyanurat trime và polytetrahydrofuran được phân tích bằng quang phổ Raman. Kết quả cho thấy quan sát được peak đặc trưng của liên kết disulfua ở vùng khoảng 510 cm^{-1} , chứng tỏ đã tạo được disulfua trong cấu trúc vật liệu. Để đánh giá khả năng tự lành, mẫu vật liệu được cắt làm đôi bởi dao lam. Hai nửa cắt được giữ cho tiếp xúc với nhau ở $80\text{ }^\circ\text{C}$ trong vài giờ cho đến 24 giờ. Hai nửa sau khi ghép dính chặt với nhau, chứng tỏ quá trình tái hình thành liên kết hydro nổi mạng đã xảy ra. Sự biến mất của vết cắt trên bề mặt mẫu được minh chứng bằng hình chụp kính hiển vi quang học (Hình 4).

Hiệu quả đạt được bởi sáng chế

Sáng chế tạo ra loại vật liệu nổi mạng thuận nghịch của poly(disulfua) mạch thẳng đóng rắn bởi polyisoxyanat với sự có mặt của phosphin có khả năng lành vết rạch và vết cắt ở $80\text{ }^\circ\text{C}$ trong 24 giờ. Hiệu quả tự lành của hệ vật liệu đạt được là 50-75%. Quá trình tự lành của vật

liệu có thể diễn ra trên cơ chế phản ứng trao đổi disulfua-thiol dưới sự xúc tác của phosphin mà không cần sự trợ giúp của bất kì dung môi nào.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tổng hợp vật liệu polyme tự lành trên cơ sở poly(disulfua) mạch thẳng bắt nguồn từ một hợp chất ete, kết hợp với một phân đoạn mạch polycaprolacton hoặc polytetrahydrofuran chứa đa nhóm chức cho proton (thiol, alcohol hoặc amin) cuối mạch và một hợp chất khử disulfua, với cơ chế tự lành trên cơ sở phản ứng trao đổi của liên kết disulfua với thiol được hỗ trợ bởi quá trình hồi phục động năng ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ hóa thủy tinh của mạng polyme, trong đó phương pháp này bao gồm ba giai đoạn:

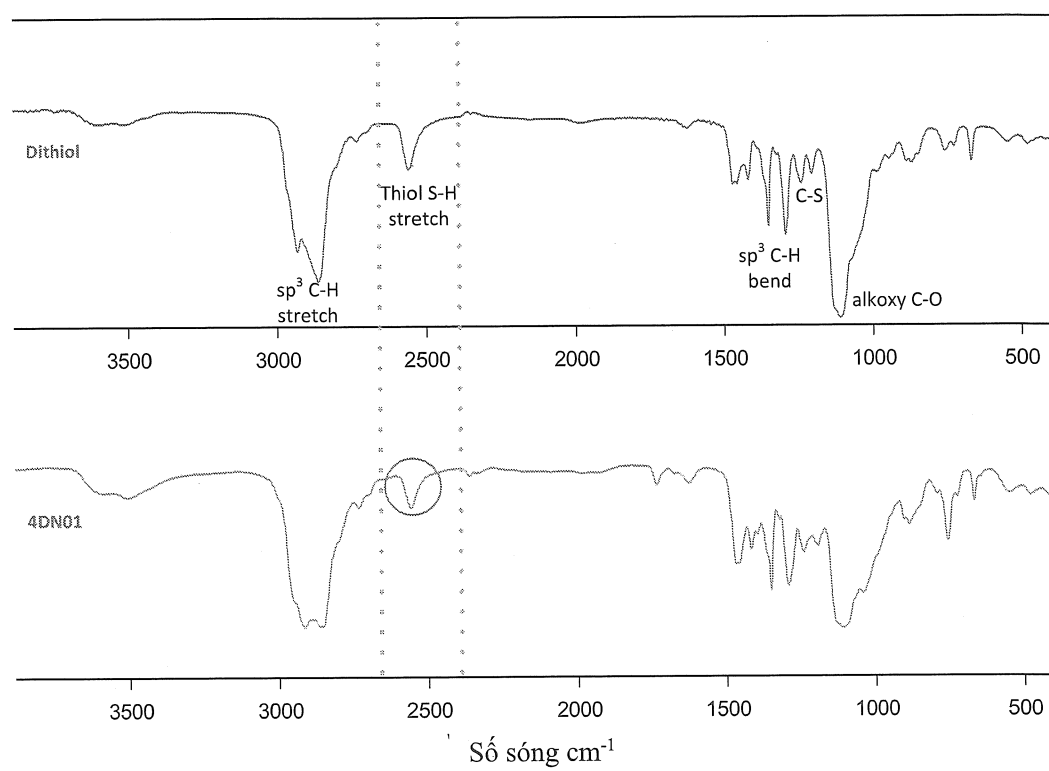
giai đoạn tổng hợp tiền chất poly(disulfua) mạch thẳng bằng quá trình phản ứng ghép đôi của một monome ete mang 2 nhóm thiol cuối mạch thông qua quá trình oxi hóa của các nhóm thiol tạo liên kết disulfua sử dụng xúc tác rắn natri periodat, tại nhiệt độ phòng, không có dung môi, và

giai đoạn tiền đóng rắn hình thành cấu trúc mạch polyme chứa các nhóm disulfua và thiol với sự có mặt của phosphin mà chưa đóng rắn hoàn toàn, được tạo thành bởi phản ứng giữa các nhóm thiol cuối mạch của poly(disulfua) và nhóm chức cho proton cuối mạch của polycaprolacton/polytetrahydrofuran với nhóm isoxyanat của polyisoxyanat và phản ứng khử disulfua của hợp chất phosphine với sự có mặt của một lượng rất nhỏ chất xúc tác này, và

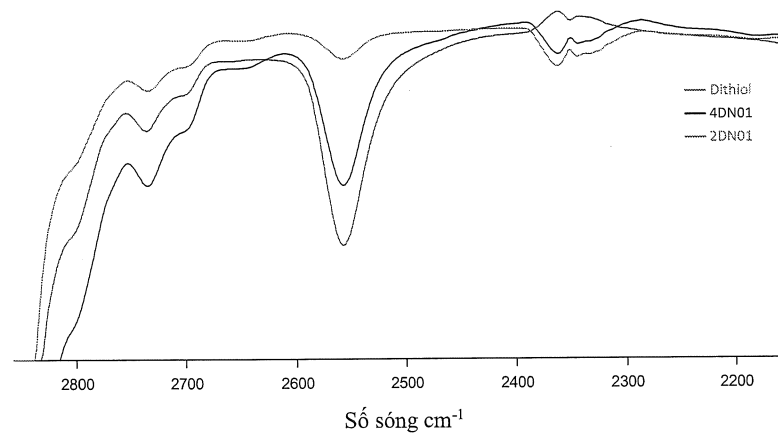
giai đoạn đóng rắn hoàn toàn vật liệu, thực hiện bởi quá trình cô đặc hệ tiền đóng rắn, hòa tan lại trong một dung môi phân cực mạnh kèm theo thêm vào một xúc tác cơ kim (xúc tác đi từ Zn hoặc Zr), đổ khuôn và duy trì trong tủ sấy ở 80 °C trong 24 giờ.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong giai đoạn tiền đóng rắn, phân đoạn mang nhóm chức cho proton có thể là oligome hoặc polyme trên cơ sở caprolacton hoặc tetrahydrofuran có mang trung bình từ 2 đến 4 nhóm chức cho proton trên một phân tử, với nhóm chức cho proton có thể là SH, OH hoặc NH₂.

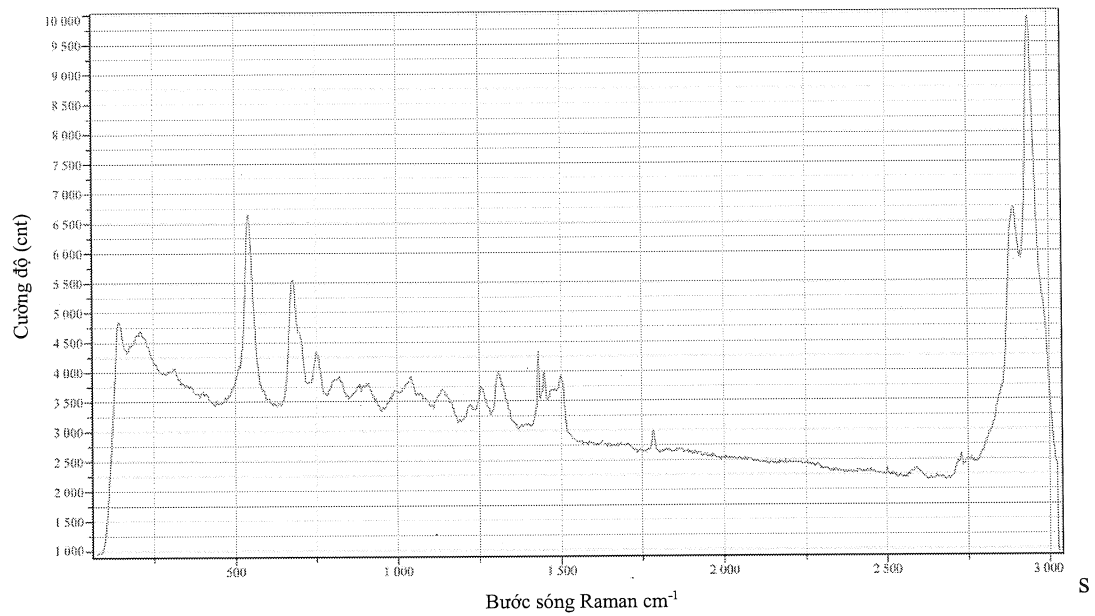
3. Hệ vật liệu polyme tự lành nối mạng trên cơ sở chứa poly(disulfua) được tổng hợp bằng phương pháp theo điểm 1, trong đó khả năng tự lành vết cắt với hiệu quả từ 50 đến 75%, với thời gian chữa lành ở 80-100°C nằm trong khoảng từ 12 đến 24 giờ.



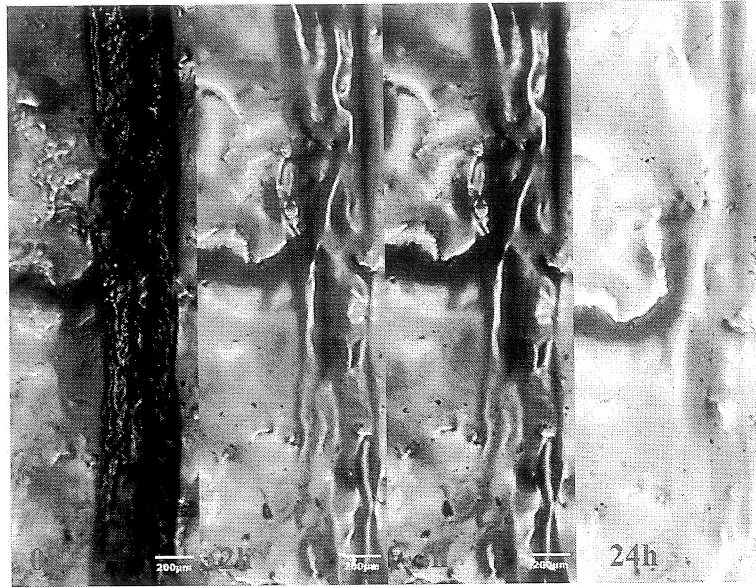
Hình 1



Hình 2



Hình 3



Hình 4