

TRUNG TÂM NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU POLYME

HÓA LÝ POLYME

Giảng viên: Nguyễn Huy Tùng

Polyme là gì?

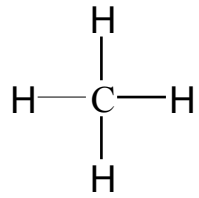
- ❑ 1820 Thomas Hancock phát hiện ra rằng khi nghiền cao su chảy tốt hơn, dễ trộn hợp với chất độn và dễ tạo hình.
- ❑ 1839 Charles Goodyear nhận thấy tính chất đàn hồi của cao su tự nhiên có thể tăng lên, và độ dính bị loại bỏ khi được đun nóng với lưu huỳnh - được cấp bằng sáng chế về lưu hoá cao su tự nhiên
- ❑ 1851 Nelson Goodyear (anh trai của Charles) đăng kí sáng chế khi lưu hoá cao su tự nhiên với một lượng lớn lưu huỳnh tạo thành vật liệu rất cứng (thường gọi là cao su cứng) – *ebonit* hay *vulcanit*
- ❑ Xenlulo nitrat (nitroxenlulo)
 - Christian Schonbein phát hiện năm 1846, được dùng phổ biến làm thuốc nổ.
 - Ứng dụng quan trọng hơn của Xenlulonitrat là làm chất dẻo do có tính chất đàn hồi, dễ tan trong dung môi thích hợp và tạo hình dưới tác dụng của nhiệt và áp suất. Ví dụ: hỗn hợp của Xenlulonitrat và long não làm phim chụp ảnh
- ❑ 1892 tơ nhân tạo viscoza, màng xellofan
- ❑ 1910 nhựa Bakelit phenol-formadehyt (tác giả là Leo Baekeland) là polyme tổng hợp hoàn toàn được sản xuất công nghiệp và thương mại hoá.
- ❑ Cao su nhân tạo đầu tiên được tổng hợp từ 2,3 dimetyl butadien ở Đức trong chiến tranh thế giới I.

Polyme là gì?

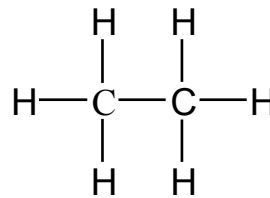
- Sự phát triển của ngành công nghiệp polyme bị hạn chế vì sự hạn chế hiểu biết về bản chất của polyme. Các nhà khoa học chỉ nhận biết được một số tính chất bất bình thường của polyme và nhìn chung họ coi tính chất của polyme là tập hợp của những phân tử nhỏ hơn.
- Hermann Staudinger (1920) đã đưa ra một số giả thuyết và những khái niệm quan trọng trong ngành khoa học polyme:
 - Polyme được tạo bởi những phân tử rất lớn là những chuỗi những đơn vị hoá học đơn giản liên kết với nhau bằng liên kết cộng hoá trị
 - Đưa ra khái niệm đại phân tử để mô tả polyme.
 - Các thực nghiệm nghiên cứu về phương pháp tổng hợp, tính chất, cấu trúc của polyoxymetylen và polystyren đã cho một căn cứ vững chắc về quan điểm đại phân tử.
 - Các giả thuyết của Staudinger đã được chứng minh xa hơn nữa bằng những nghiên cứu tinh thể học của các polyme tự nhiên Herman Mark, Kurt Meyer và các công trình của Wallace Carothers về chế tạo polyamit và polystyren.
- Đầu thập kỷ 1930 hầu hết các nhà khoa học đều bị thuyết phục về cấu trúc đại phân tử của polyme.
- Trong vòng 20 năm sau, những công trình về polyme tăng nhanh chóng, Sự ra đời tạp chí *Polymer Science* đăng những công trình nghiên cứu khoa học của polyme và những khái niệm cơ bản của ngành khoa học polyme. Những lý thuyết và thực nghiệm của Paul Flory nổi bật trong giai đoạn này, và ông đã nhận giải Nobel Hoá học 1974 vì những đóng góp lâu dài và quan trọng của ông trong lĩnh vực khoa học polyme. Năm 1953 Staudinger đã nhận giải Nobel vì những công trình nghiên cứu tiên phong trong lĩnh vực này.
- Một lượng lớn những polyme tổng hợp được thương mại hoá như: polystyren, poly(metyl metacrylat), nylon 6,6, PE, PVC,
- Một số lĩnh vực ứng dụng tiên tiến của polyme:
 - Polyme chịu nhiệt, chịu oxy hóa tốt ứng dụng trong tàu vũ trụ
 - Nhựa kỹ thuật thay thế cho kim loại
 - Polyme không cháy, giảm tối thiểu lượng khói hoặc hơi độc
 - Polyme phân huỷ sinh học
 - Polyme ứng dụng trong sinh học ví dụ: chỉ tự tiêu, cơ quan nội tạng nhân tạo
 - Polyme dẫn điện

Polyme là gì?

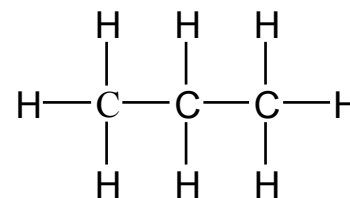
Định nghĩa



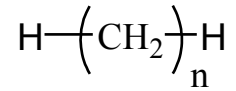
metan



etan



propan



polyetylen

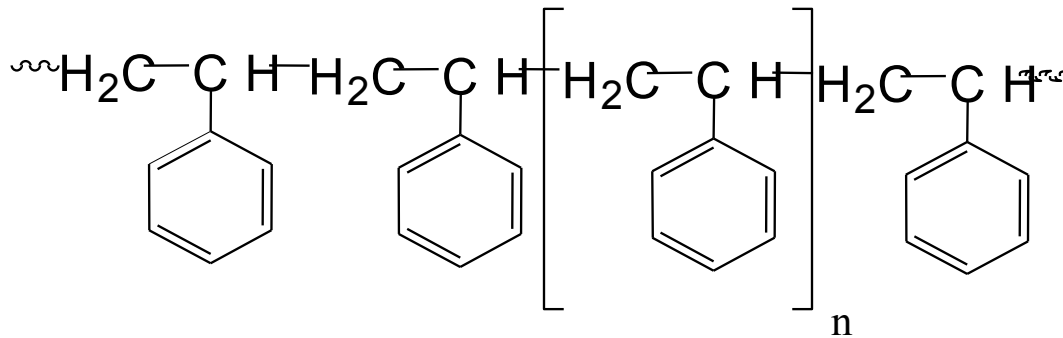
❖ **Polyme** là hợp chất cao phân tử được cấu tạo từ rất nhiều nhóm có cấu tạo hoá học giống nhau lặp đi lặp lại và chúng nối với nhau bằng liên kết đồng hoá trị.

❖ **Oligome** – polyme khối lượng phân tử thấp (hợp chất trung gian), chưa mang những đặc trưng tính chất như polyme. Sự phân biệt giữa oligome và polyme không rõ ràng, tuy nhiên oligome không có sự thay đổi rõ ràng với những tính chất quan trọng.

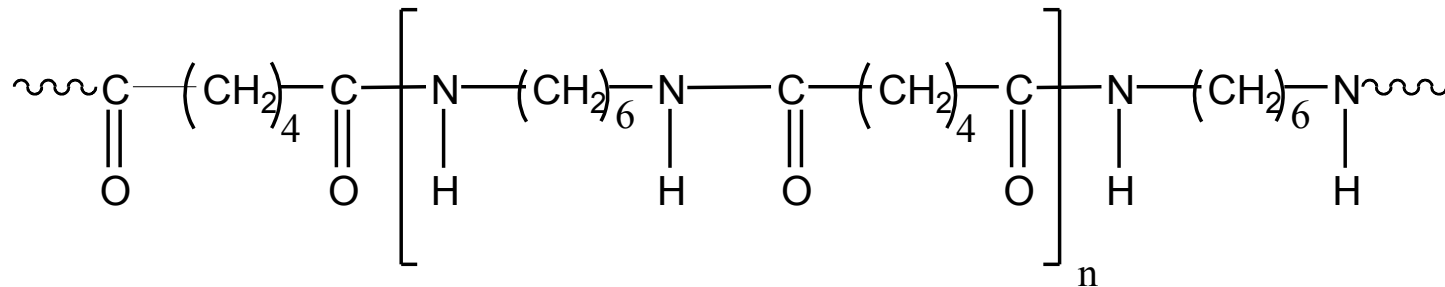
❖ **Monome** là những phân tử hữu cơ đơn giản có chứa liên kết kép (đôi hoặc ba) hoặc có ít nhất hai nhóm chức hoạt động có khả năng phản ứng với nhau tạo thành polyme – tham gia *phản ứng trùng hợp*.

Polyme là gì?

❖ *Mắt xích cơ bản* (repeating unit or monomeric unit):
là những phần lặp đi lặp lại trong mạch polyme.



polystyren



Polyamit 6,6

Polyme là gì?

❖ **Nhóm cuối** (end groups) là nhóm nguyên tử đặc trưng nằm ở cuối mạch polyme. Những oligome hoạt động có chứa nhóm cuối có khả năng tham gia phản ứng trùng hợp thường được dùng để tổng hợp copolyme và polyme không gian (ví dụ: nhựa epoxy).

❖ **Độ trùng hợp** (P) (*degree of polymerization*) là số mắt xích cơ bản trong phân tử polyme

$$M = M_0 \cdot P$$

Trong đó: M_0 khối lượng phân tử của mắt xích cơ bản

M khối lượng phân tử của polyme

Những phân tử polyme của một polyme không có cùng chiều dài hay khối lượng phân tử → khái niệm: độ trùng hợp trung bình

Polyme là gì?

♦ **Homopolyme** là những polyme được tạo thành từ một loại monome



Homopolymer

❖ **Copolyme** là polyme được tạo thành từ hai hay nhiều monome khác nhau. Rất nhiều polyme tổng hợp có giá trị thương mại, ví dụ: ABS, cao su Buna-S, ...

Sự sắp xếp của các monome trên mạch copolyme phụ thuộc vào phương pháp và cơ chế tổng hợp. Có thể chia thành các loại sau (các ví dụ sau trong trường hợp copolyme có chứa 2 loại *mắt xích cơ bản* khác nhau)

Polyme là gì?

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

Alternating copolymer

Copolymer đều đặn

-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-

Block copolymer

Copolymer khối

-A-A-B-A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-B-B-A-

Random copolymer

Copolymer ngẫu nhiên

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

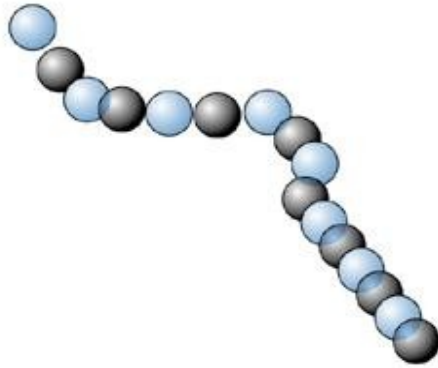
-B-B-B-B-B-B-B-B-

-B-B-B-B-B-B-B-B-

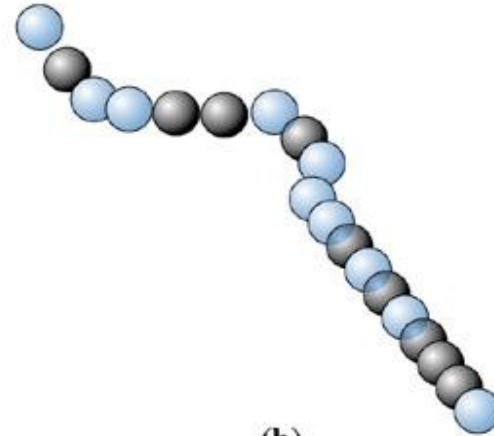
Graft copolymer

Copolymer ghép

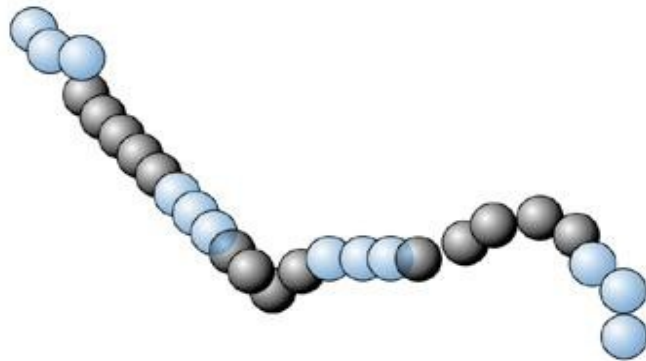
Polyme là gì?



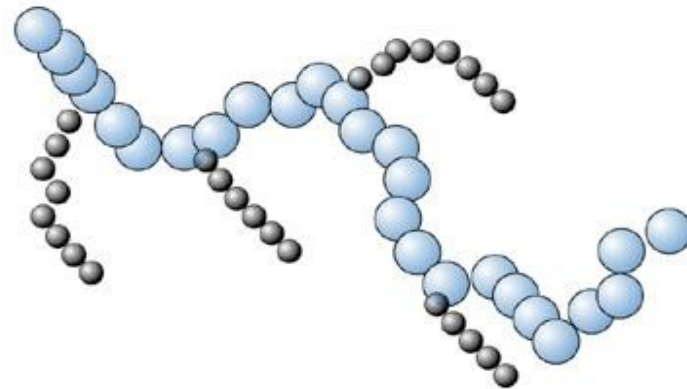
(a)



(b)

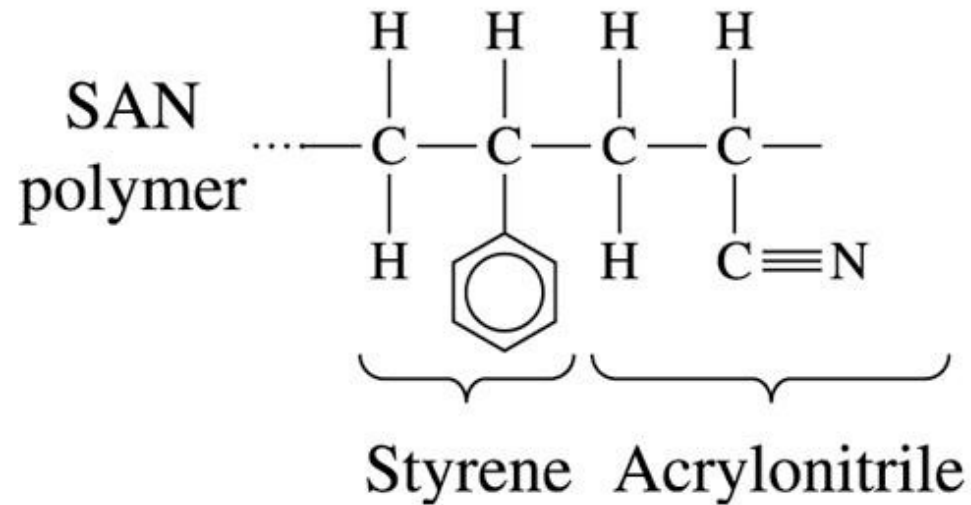
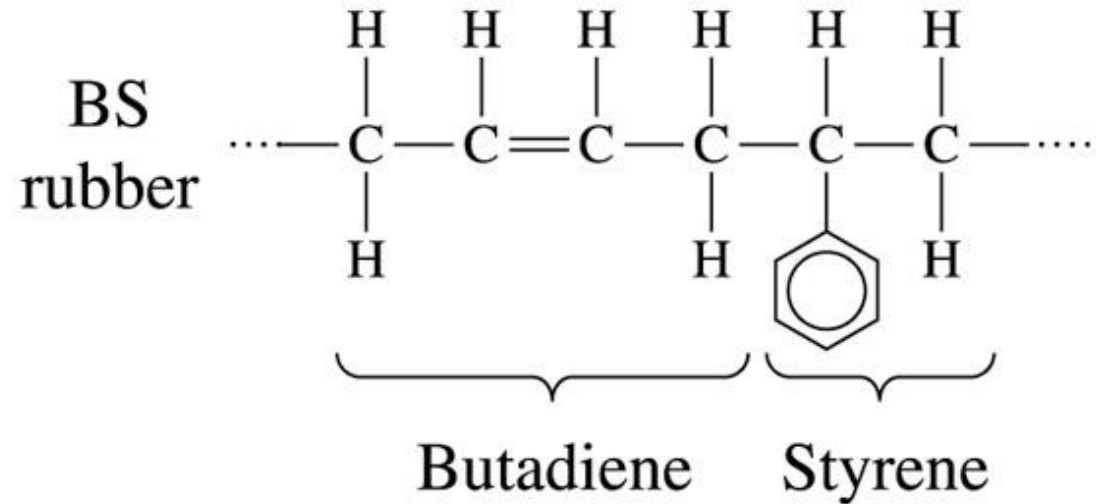


(c)



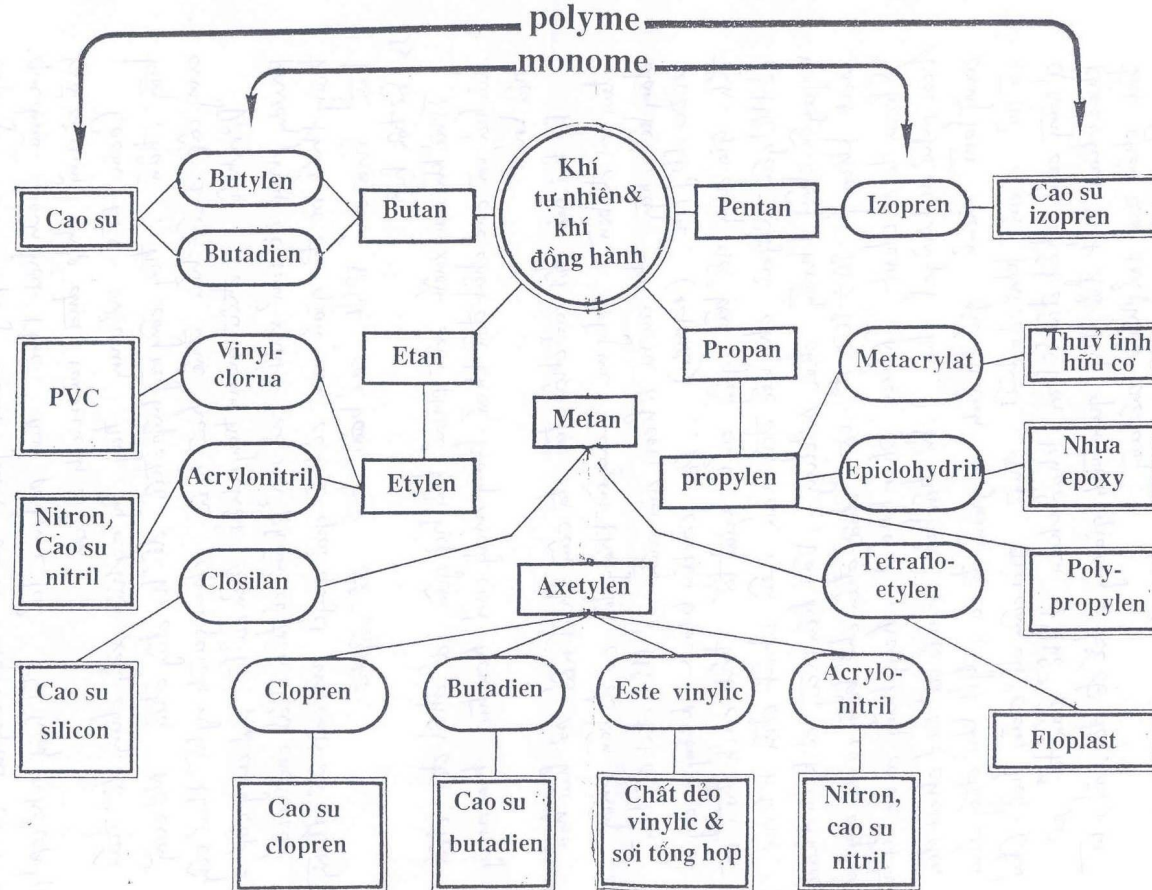
(d)

Polyme là gì?



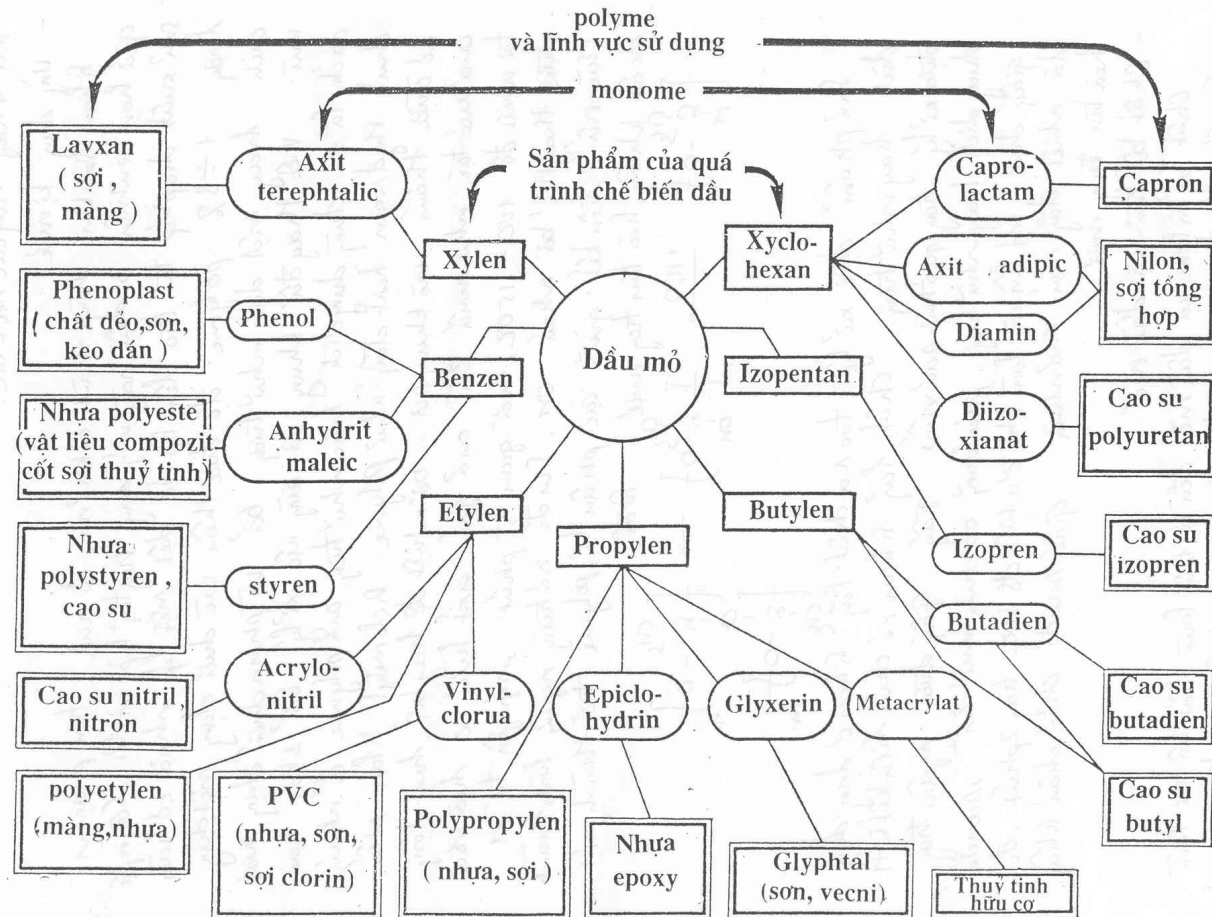
Polyme là gì?

Sơ đồ chuyển hoá khí tự nhiên và khí đồng hành thành polyme



Polyme là gì?

Sơ đồ chuyển hoá dầu mỏ thành polyme

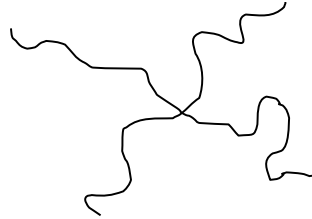


Polyme là gì?

Hình dạng phân tử polyme



(a) mạch thẳng



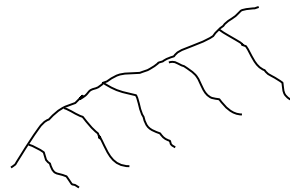
(c) hình sao



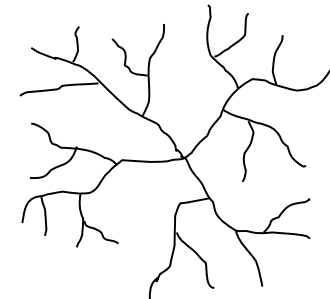
(e) hình thang



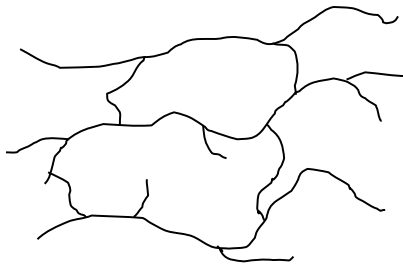
(b) mạch nhánh



(d) hình răng lược



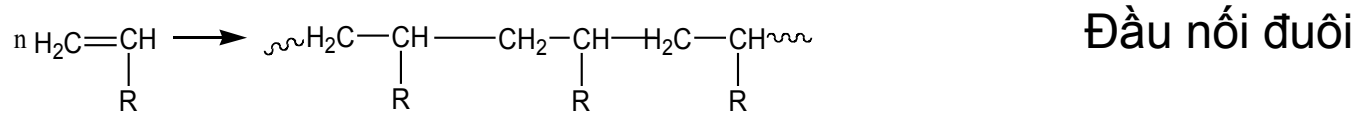
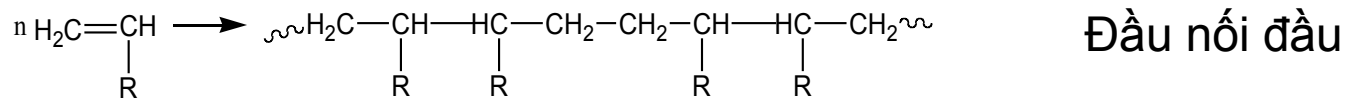
(e) hình cây
(dendrimers and hyperbranched polymer)



(c) mạng lưới

Polyme là gì?

Liên quan đến sự sắp xếp của nguyên tử và nhóm thế trong mạch chính



➤ Nếu xét về mặt nhiệt động học và cấu trúc không gian thì cấu trúc đầu nối đuôi chiếm đa số, mặc dù đa số polyme chứa một lượng nhỏ cấu trúc đầu nối đầu.

➤ Nếu tổng hợp được hai dạng cấu trúc đầu nối đầu và đầu nối đuôi riêng biệt thì tính chất của 2 polyme khác nhau rất lớn

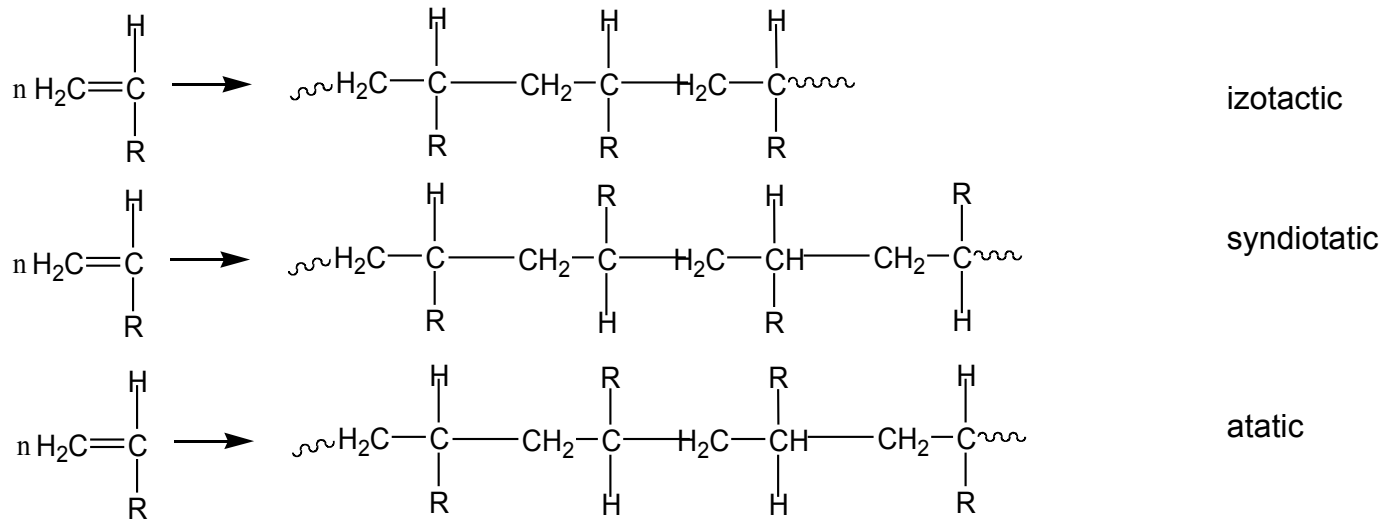
Ví dụ: polyisobutylen (Malanga và Vogl – 1983)

cấu trúc đầu nối đầu có $T_m = 187^\circ\text{C}$

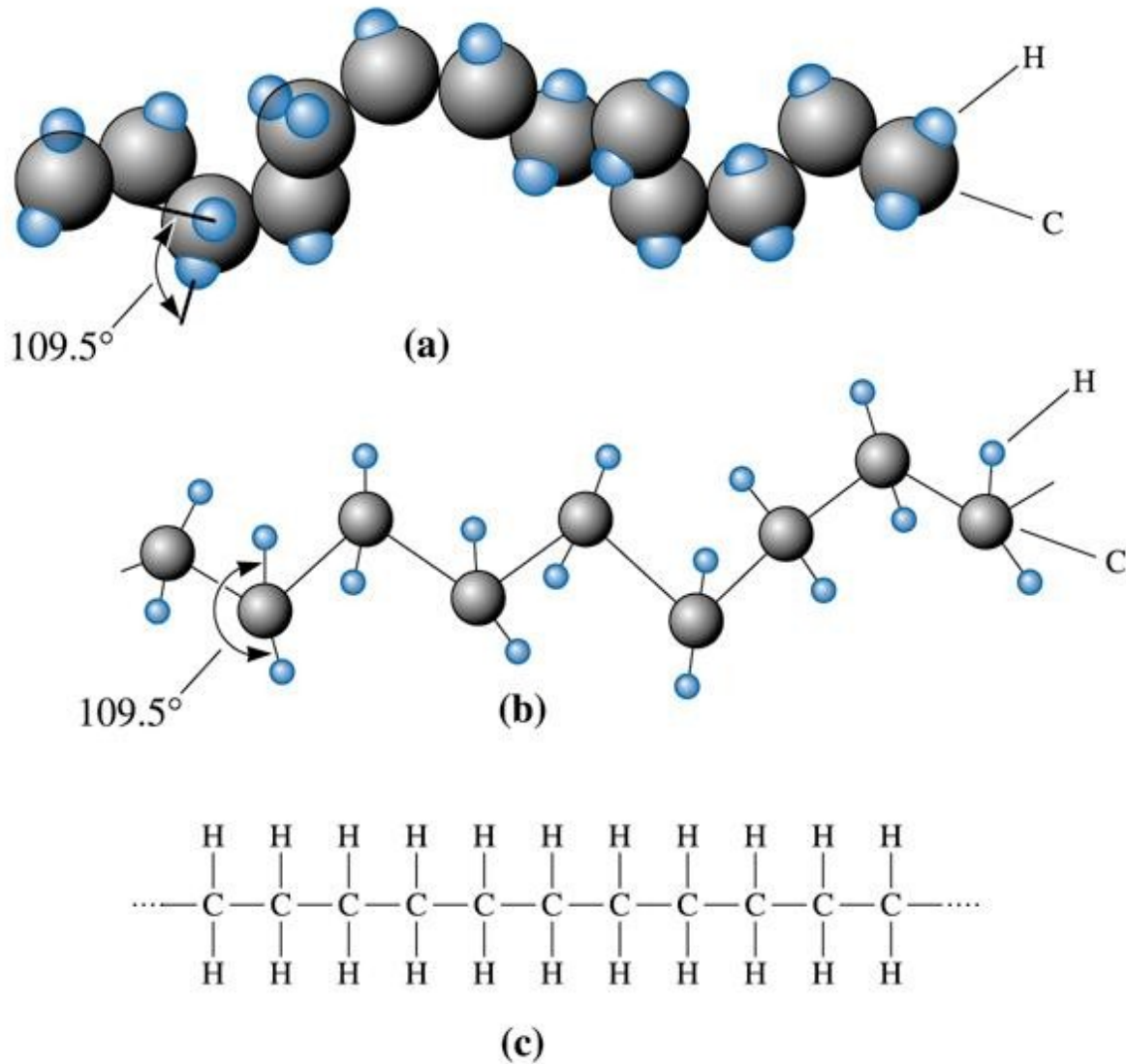
cấu trúc đầu nối đuôi chỉ kết tinh dưới áp suất và $T_m = 50^\circ\text{C}$

Polyme là gì?

Đồng phân quang học: khi có nguyên tử cacbon bất đối trong mạch polyme



Polyme là gì?



Polyme là gì?

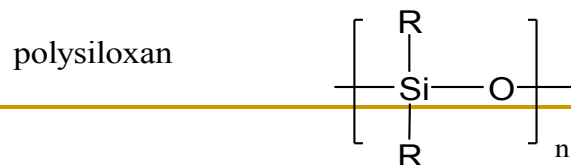
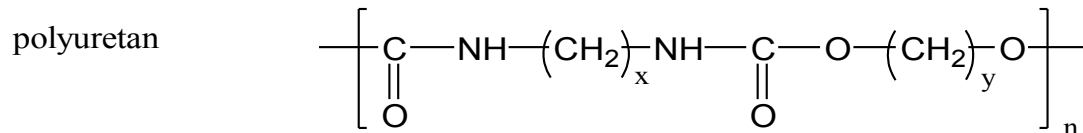
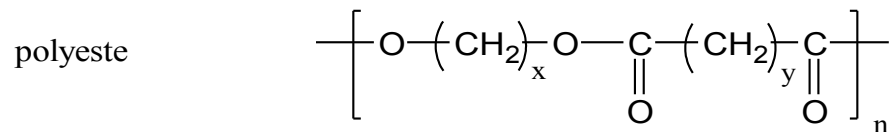
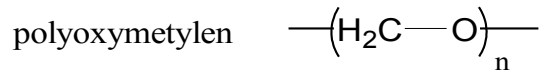
Phân loại polyme

a) *Phân loại theo phương pháp tổng hợp*

- + Polyme tự nhiên
- + Polyme trùng hợp
- + Polyme trùng ngưng

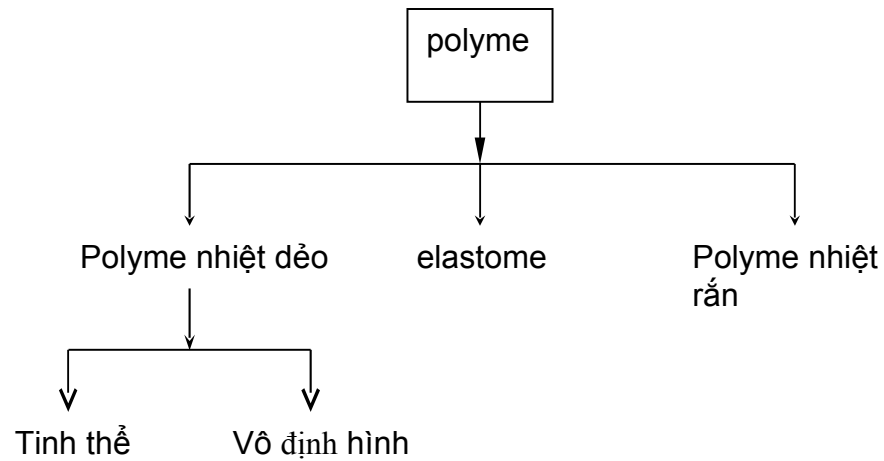
b) *Phân loại theo cấu tạo hoá học*

- + Polyme mạch cacbon
- + Polyme dị mạch: trong mạch chính ngoài nguyên tố cacbon còn có các nguyên tố khác như O, N, S ...



Polyme là gì?

c) Phân loại theo tính chất



d) Phân loại theo lĩnh vực ứng dụng: chất dẻo, lớp phủ bảo vệ, sơn, sợi, cao su, keo dán, polyme composit,

Polyme là gì?

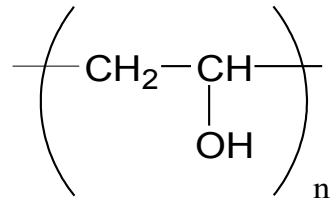
Cách gọi tên polyme

❖ Cách gọi đơn giản nhất tên polyme = poly + tên của monome

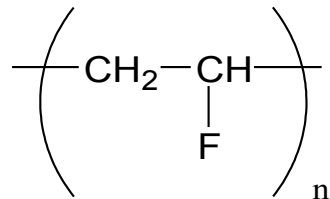
Ví dụ: etylen → polyetylen

Vinylclorua → polyvinyl clorua

Polyme đi từ dẫn xuất thế 1 lần của etylen có chứa gốc vinyl $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ gọi là polyme vinylic



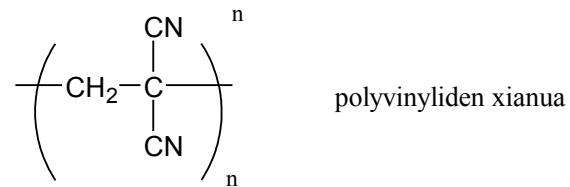
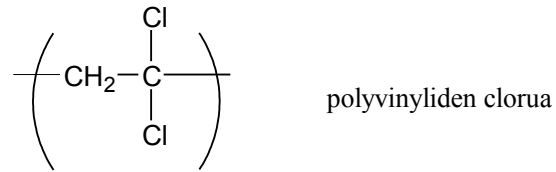
polyvinylalcol



polyvinyl florua

Polyme là gì?



Polyme đi từ dẫn xuất nhóm thế 2 lần của etylen có chứa gốc vinyliden có tên gọi: poly + vinyliden + tên nhóm thế



Polyme dị mạch: tiếp đầu ngữ poly rồi đến tên gọi hợp chất
Ví dụ: polyeste, polyamit, polyuretan

Polyme là gì?

Table 1.4 Selected chain polymer structures and nomenclature

Structure	Name	Where Used
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right)_n$	"Vinyl" class	
R = —H	Polyethylene	Plastic
R = —CH ₃	Polypropylene	Rope
R = — 	Polystyrene	Drinking cups
R = —Cl	Poly(vinyl chloride)	"Vinyl", water pipes
R = —O—  —CH ₃	Poly(vinyl acetate)	Latex paints
R = —OH	Poly(vinyl alcohol)	Fiber
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{R}}{\overset{\text{X}}{\text{C}}} \right)_n$	X = —H, acrylics	
	X = —CH ₃ , methacrylics	
X = —H, R = —C ₂ H ₅	Poly(ethyl acrylate)	Latex paints
X = —CH ₃ , R = —CH ₃	Poly(methyl methacrylate)	Plexiglas®
X = —CH ₃ , R = C ₂ H ₅	Poly(ethyl methacrylate)	Adhesives
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} \right)_n$	Polyacrylonitrile ^a	Orlon®
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	"Diene" class	
R = —H	Polybutadiene	Tires
R = —CH ₃	Polyisoprene	Natural rubber
R = —Cl	Polychloroprene	Neoprene
$\left(\text{CX}_2 - \text{CR}_2 \right)_n$	Vinylidenes	
X = —H, R = —F	Poly(vinylidene fluoride)	Plastic
X = —F, R = —F	Polytetrafluoroethylene	Teflon®
X = —H, R = —CH ₃	Polyisobutene ^b	Elastomer
<i>Common Copolymers</i>		
EPDM	Ethylene-propylene-diene-monomer	Elastomer
SBR	Styrene-butadiene-rubber Poly(styrene- <i>stat</i> -butadiene) ^c	Tire rubber
NBR	Acrylonitrile-butadiene-rubber Poly(acrylonitrile- <i>stat</i> -butadiene)	Elastomer
ABS	Acrylonitrile-butadiene-styrene ^d	Plastic

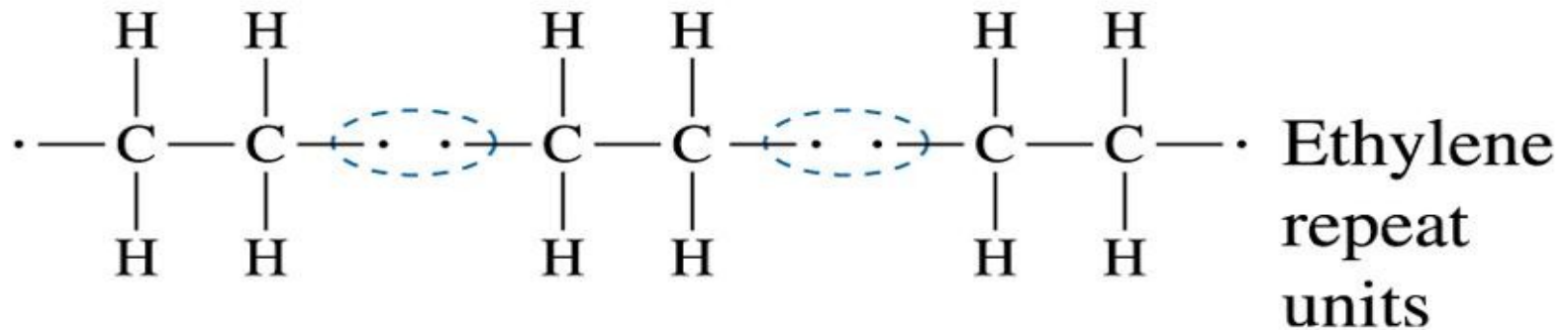
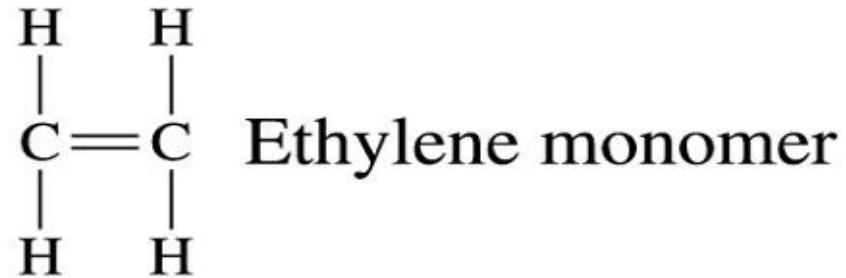
^aPolyacrylonitrile is technically a member of the acrylic class because it forms acrylic acid on hydrolysis.

^bAlso called polyisobutylene. The 2% copolymer with isoprene, after vulcanization, is called butyl rubber.

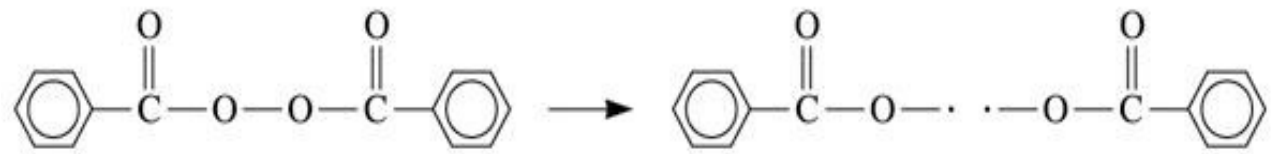
^cThe term-*stat*-means statistical, as explained in Chapter 2.

^dABS is actually a blend or graft of two random copolymers, poly(acrylonitrile-*stat*-butadiene), and poly(acrylonitrile-*stat*-styrene).

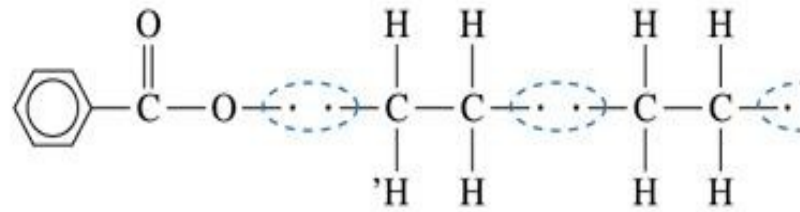
Polyme là gì?



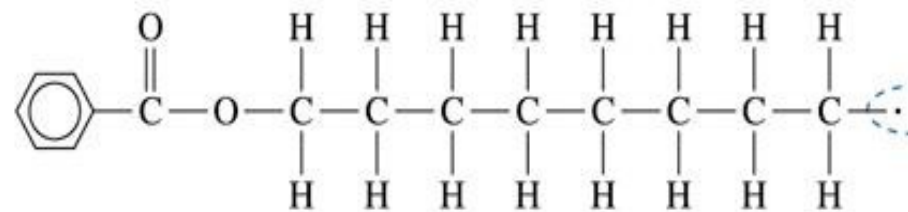
Polyme là gì?



(a)



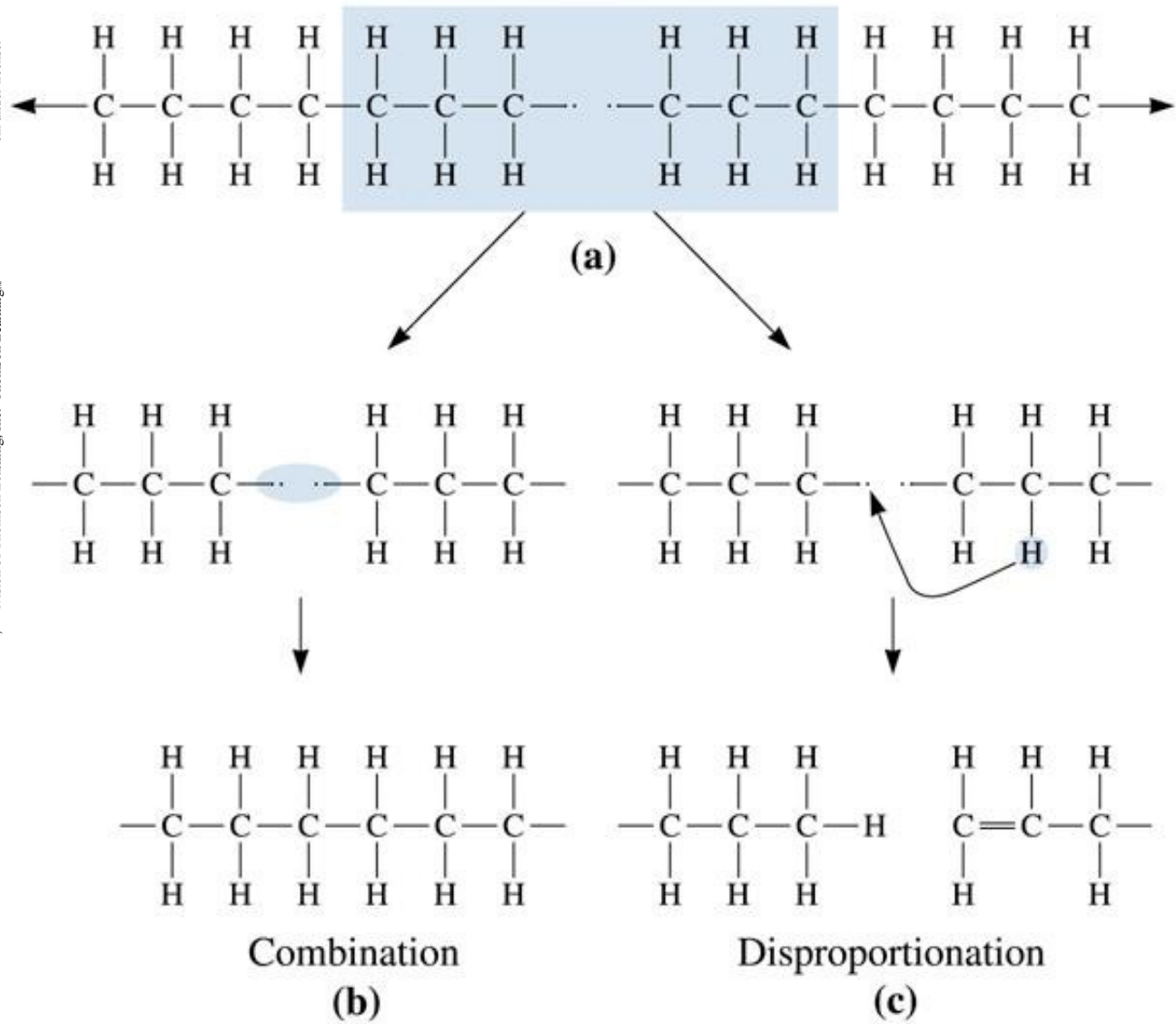
(b)



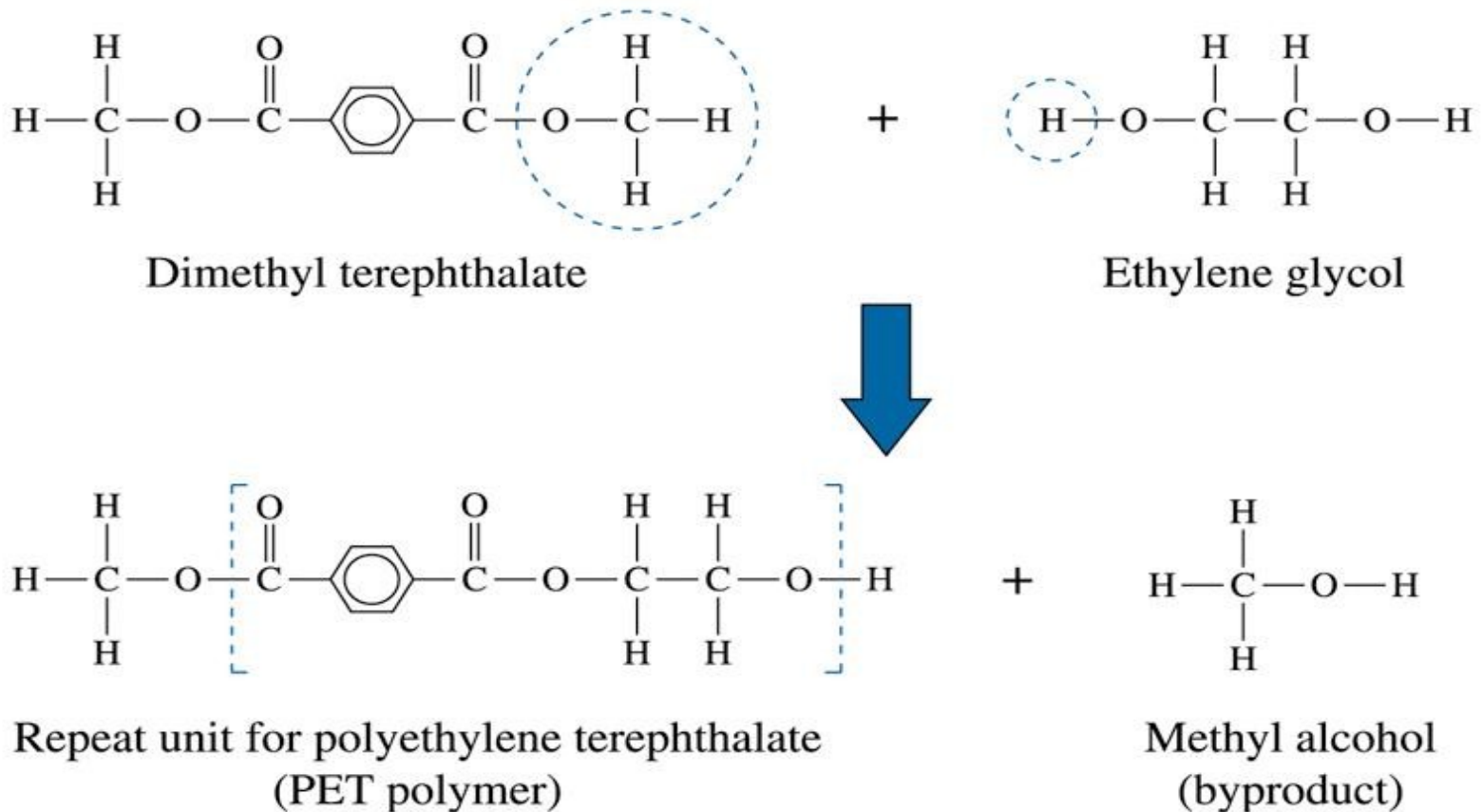
(c)

Polyme là gì?

©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, is a trademark used herein under license.



Polyme là gì?



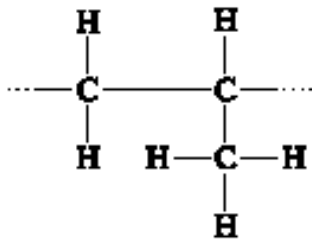
Polyme là gì?

TABLE 15-3 ■ *Repeat units and applications for selected addition thermoplastics*

Polymer	Repeat Unit	Application	Polymer	Repeat Unit	Application
Polyethylene (PE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \cdots - \text{C} - \text{C} - \cdots \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Packing films, wire insulation, squeeze bottles, tubing, household items	Polyacrylonitrile (PAN)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \cdots - \text{C} - \text{C} - \cdots \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	Textile fibers, precursor for carbon fibers, food container
Polyvinyl chloride (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \cdots - \text{C} - \text{C} - \cdots \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Pipe, valves, fittings, floor tile, wire insulation, vinyl automobile roofs	Polymethyl methacrylate (PMMA) (acrylic-Plexiglas)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \\ \text{H} \quad \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \cdots - \text{C} - \text{C} - \cdots \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Windows, windshields, coatings, hard contact lenses, lighted signs

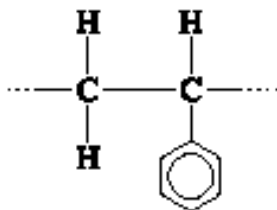
Polyme là gì?

Polypropylene
(PP)



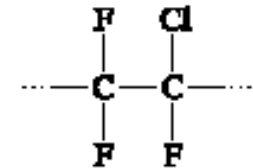
Tanks, carpet fibers,
rope, packaging

Polystyrene
(PS)



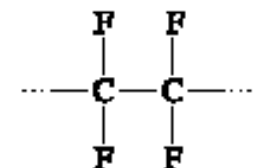
Packaging and
insulation foams,
lighting panels,
appliance
components, egg
cartons

Polychloro-
trifluoroethylene



Valve components,
gaskets, tubing,
electrical
insulation

Polytetrafluoro-
ethylene
(Teflon)
(PTFE)



Seals, valves,
nonstick
coatings

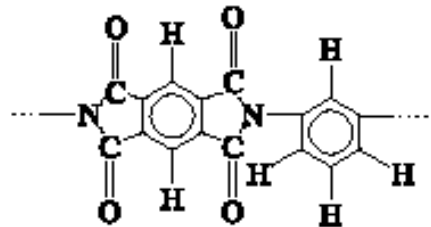
Polyme là gì?

TABLE 15-4 ■ *Repeat units and applications for complex thermoplastics*

Polymer	Repeat Unit	Applications
Polyoxymethylene (acetal)(POM)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \cdots \text{C} - \text{O} \cdots \\ \\ \text{H} \end{array}$	Plumbing fixtures, pens, bearings, gears, fan blades
Polyamide (nylon) (PA)	$\begin{array}{cccccccccccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ \cdots \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{N} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{N} \cdots \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \end{array}$	Bearings, gears, fibers, rope, automotive components, electrical components
Polyester (PET)	$\begin{array}{cccccccc} \text{H} & & \text{O} & & \text{O} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ \cdots \text{C} & - \text{O} & - \text{C} & - \text{C}_6\text{H}_4 & - \text{C} & - \text{O} & - \text{C} & - \text{C} - \text{O} \cdots \\ & & & & & & & \\ \text{H} & & & & & & \text{H} & \text{H} \end{array}$	Fibers, photographic film, recording tape, boil-in-bag containers, beverage containers
Polycarbonate (PC)	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & & & & \text{O} \\ & & & & & & \\ & & \text{H} - \text{C} - \text{H} & & & & \text{O} \\ & & & & & & \\ \cdots & - \text{C}_6\text{H}_4 & - \text{C} & - \text{C}_6\text{H}_4 & - \text{O} & - \text{C} & - \text{O} \cdots \\ & & & & & & \\ & & \text{H} - \text{C} - \text{H} & & & & \\ & & & & & & \\ & & \text{H} & & & & \end{array}$	Electrical and appliance housings, automotive components, football helmets, returnable bottles

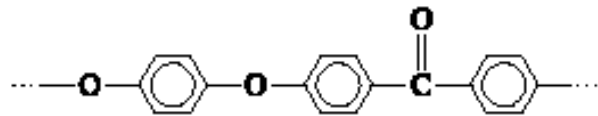
Polyme là gì?

Polyimide (PI)



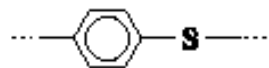
Adhesives, circuit boards,
fibers for space shuttle

Polyetheretherketone
(PEEK)



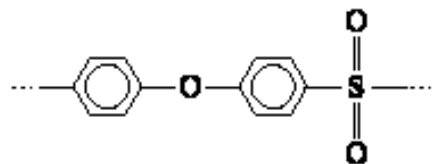
High-temperature
electrical insulation
and coatings

Polyphenylene
sulfide (PPS)



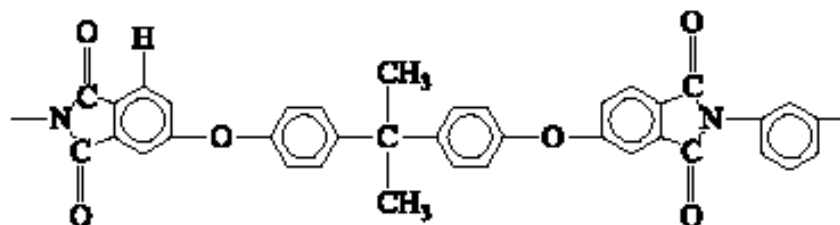
Coatings, fluid-handling
components, electronic
components, hair dryer
components

Polyether sulfone
(PES)



Electrical components,
coffeemakers, hair
dryers, microwave
oven components

Polyamide-imide
(PAI)



Electronic components,
aerospace and
automotive
applications

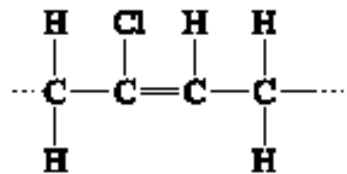
Polyme là gì?

TABLE 15-8 ■ *Repeat units and applications for selected elastomers*

Polymer	Repeat Unit	Applications
Polyisoprene	$ \begin{array}{ccccccc} & & & \text{H} & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & - & \text{C} & - & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ \cdots & - & \text{C} & - & \text{C} = & \text{C} & - & \text{C} & \cdots \\ & & & & & & & \\ \text{H} & & & & & & & \text{H} \end{array} $	Tires, golf balls, shoe soles
Polybutadiene (or butadiene rubber or Buna-S)	$ \begin{array}{ccccccc} & & & \text{H} & & & \text{H} \\ & & & & & & \\ \cdots & - & \text{C} & - & \text{C} = & \text{C} & - & \text{C} & \cdots \\ & & & & & & & \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array} $	Industrial tires, toughening other elastomers, inner tubes of tires, weatherstripping, steam hoses
Polyisobutylene (or butyl rubber)	$ \begin{array}{ccccccc} & & & \text{H} & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & - & \text{C} & - & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \cdots & - & \text{C} & - & \text{C} & \cdots & \\ & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & - & \text{C} & - & \text{H} & \\ & & & & & & \\ & & & \text{H} & & & \end{array} $	

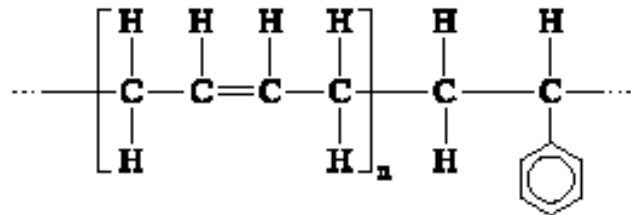
Polyme là gì?

Polychloroprene
(Neoprene)



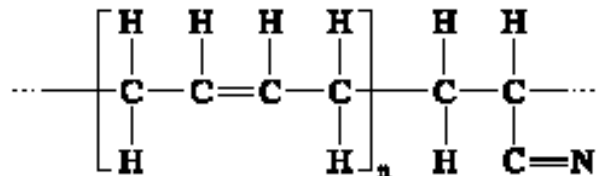
Hoses, cable sheathing

Butadiene-styrene
(BS or SBR rubber)



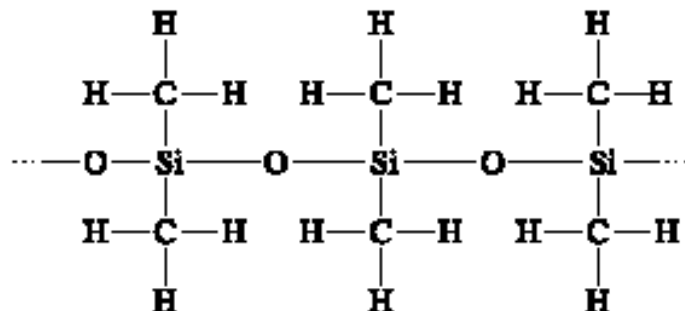
Tires

Butadiene-acrylonitrile
(Buna-N)



Gaskets, fuel hoses

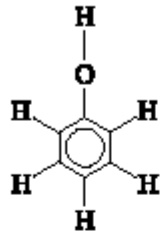
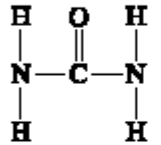
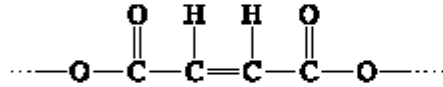
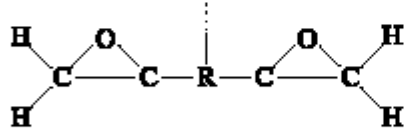
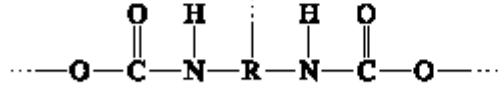
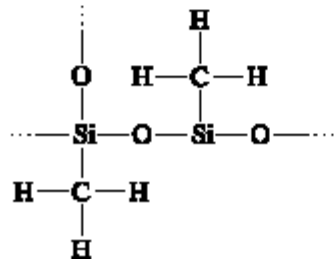
Silicones



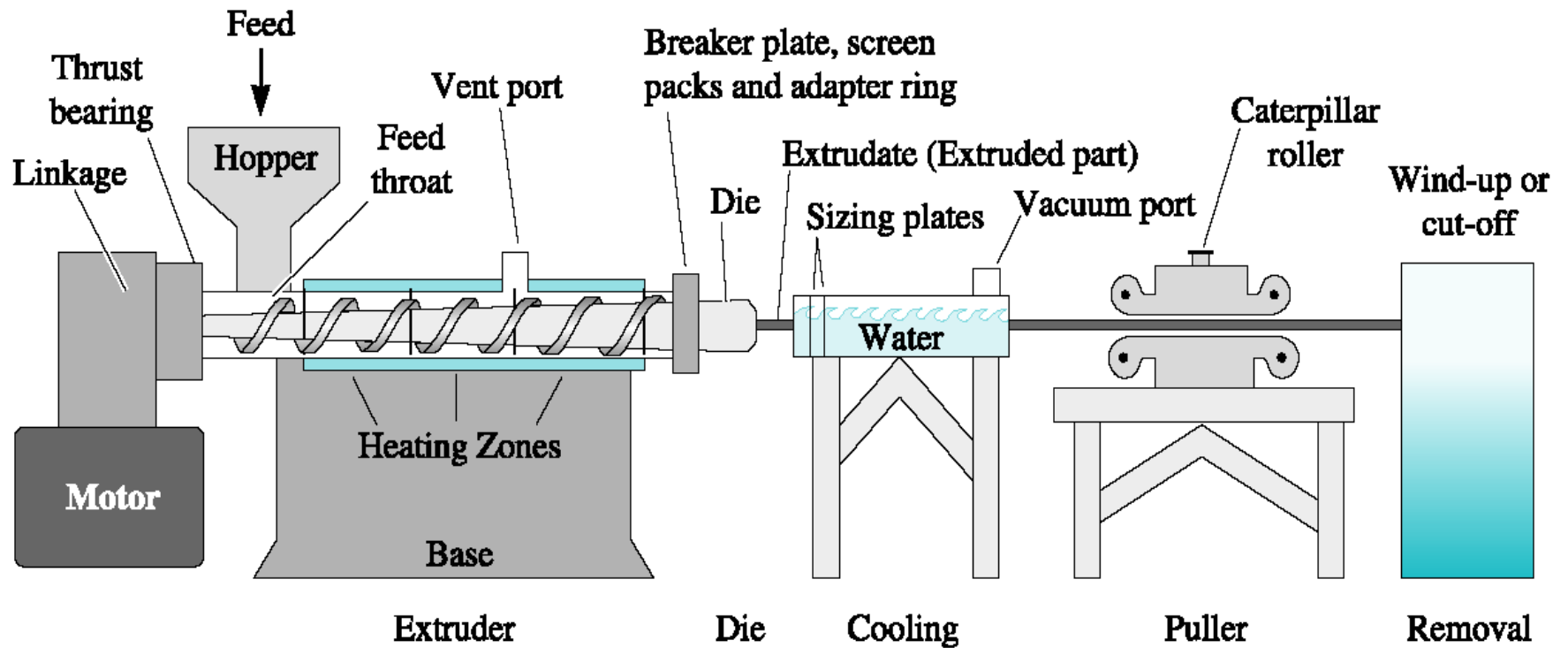
Gaskets, seals

Polyme là gì?

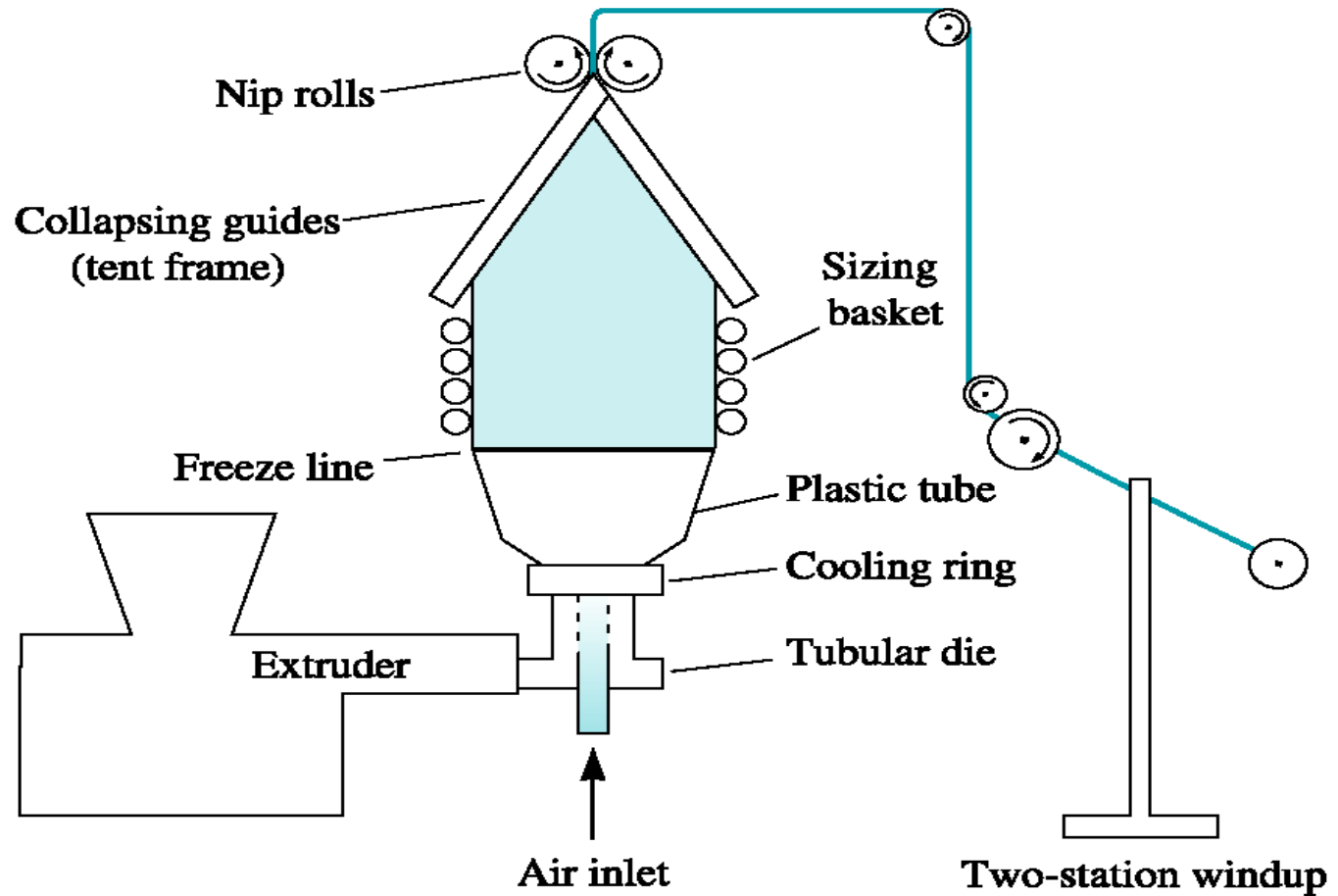
TABLE 15-10 ■ *Functional units and applications for selected thermosets*

Polymer	Functional Units	Typical Applications
Phenolics		Adhesives, coatings, laminates
Amines		Adhesives, cookware, electrical moldings
Polyesters		Electrical moldings, decorative laminates, polymer matrix in fiberglass
Epoxies		Adhesives, electrical moldings, matrix for composites
Urethanes		Fibers, coatings, foams, insulation
Silicone		Adhesives, gaskets, sealants

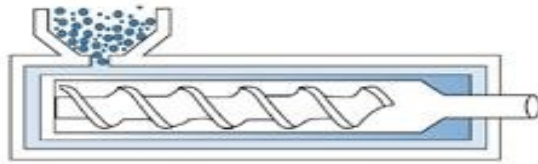
Polyme là gì?



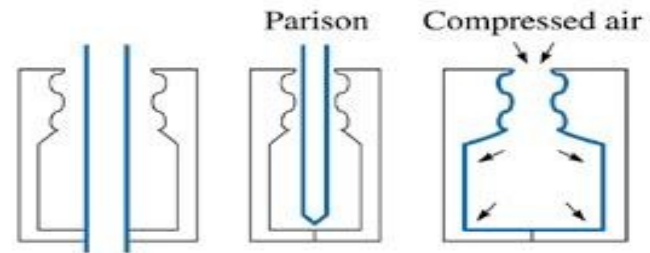
Polyme là gì?



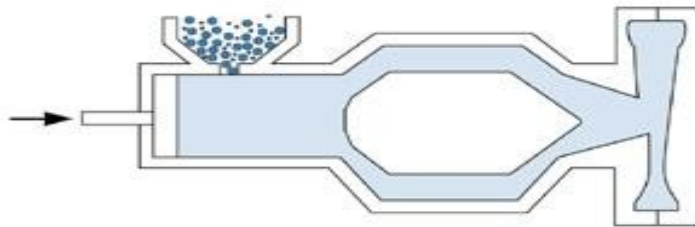
Polyme là gì?



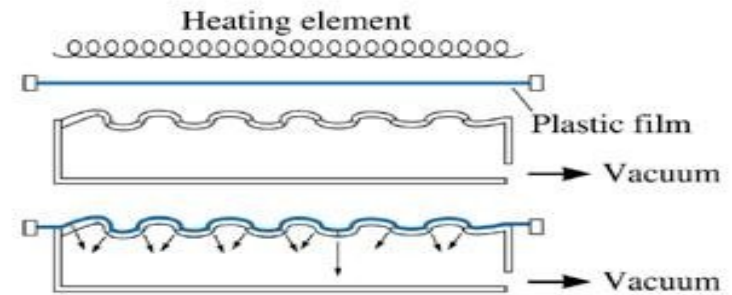
(a)



(b)



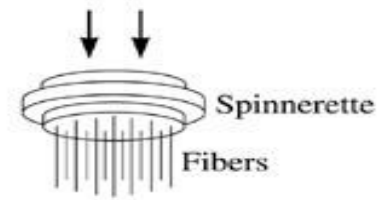
(c)



(d)

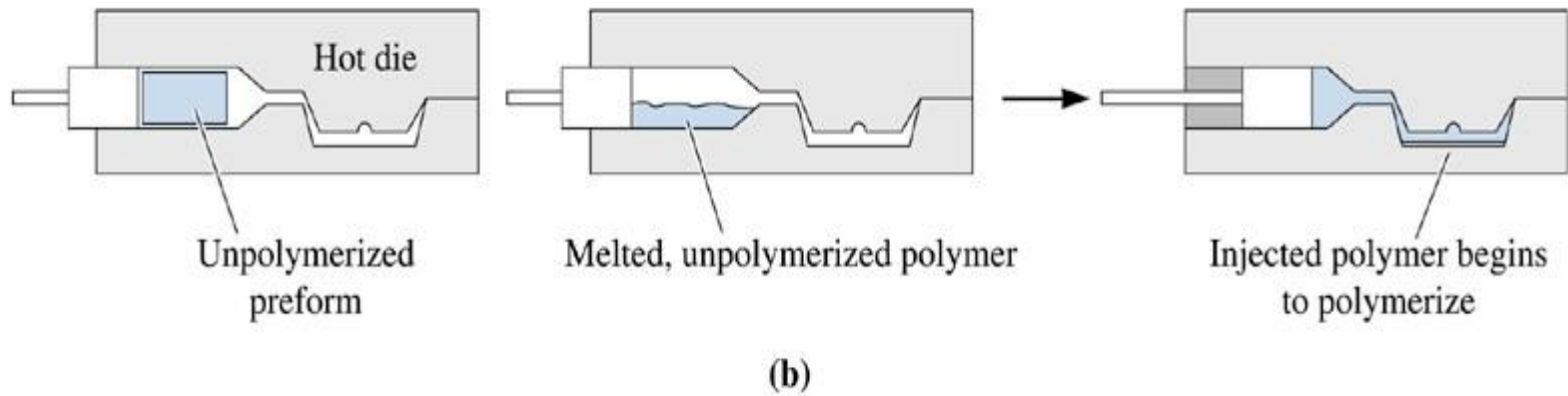
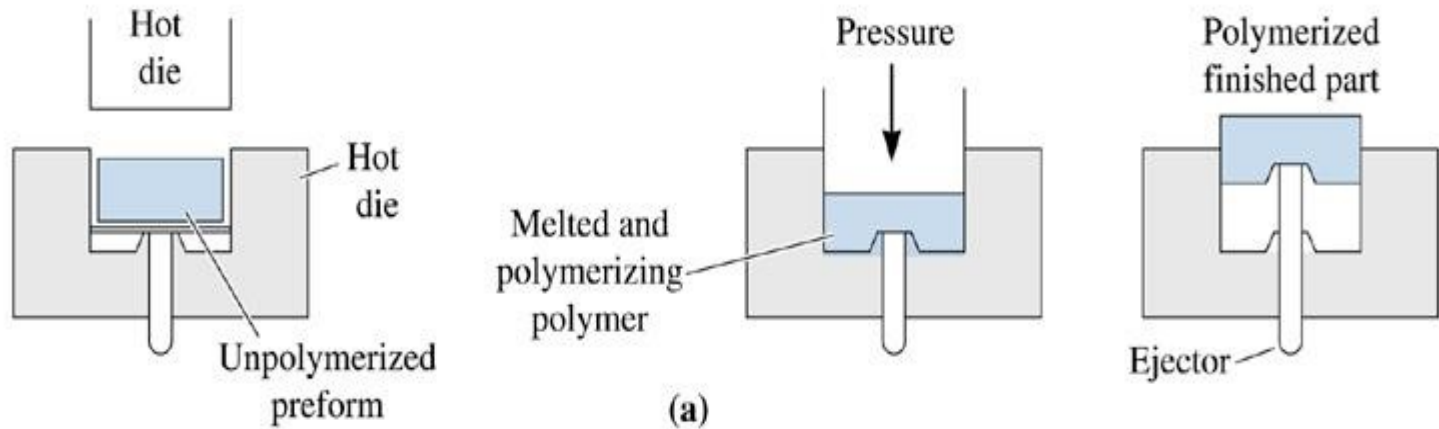


(e)



(f)

Polyme là gì?



Đặc điểm của tính chất vật lý của polyme

- Polyme đồng thời có tính chất của vật thể rắn và lỏng.
- Độ nhớt của dung dịch rất cao
- Khả năng polyme trương lên trong khi hòa tan
- Khả năng thể hiện rất mạnh tính bất đẳng hướng của tính chất

Độ mềm dẻo của polyme

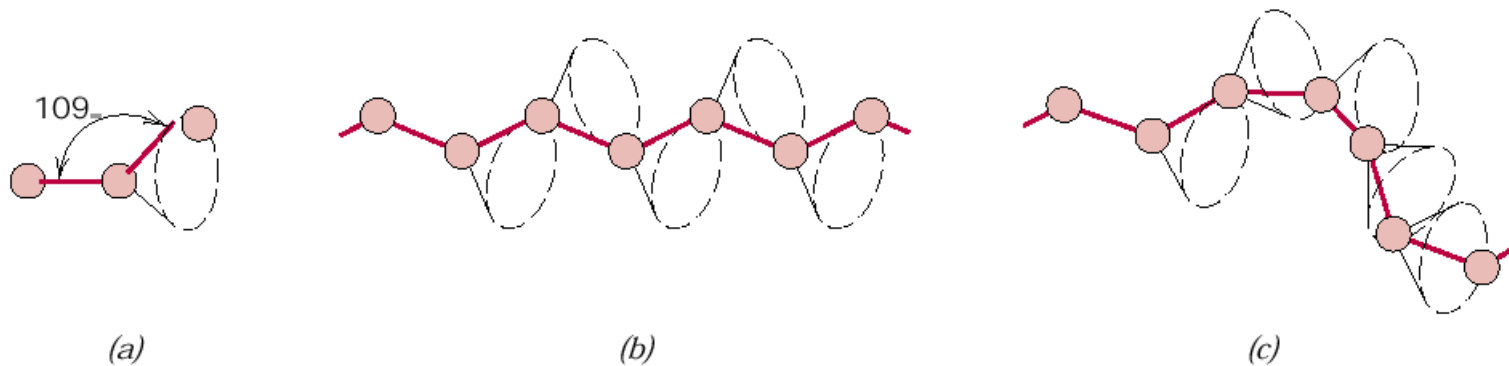


FIGURE 4.5 Schematic representations of how polymer chain shape is influenced

Độ mềm dẻo của polyme

Sự thay đổi hình dạng đại phân tử polyme mạch cacbon khi quay quanh trục liên kết 2 nguyên tử i và $i+1$. (φ - góc hoá trị, $\theta = 180^\circ - \varphi$, ϕ - góc quay quanh trục liên kết)

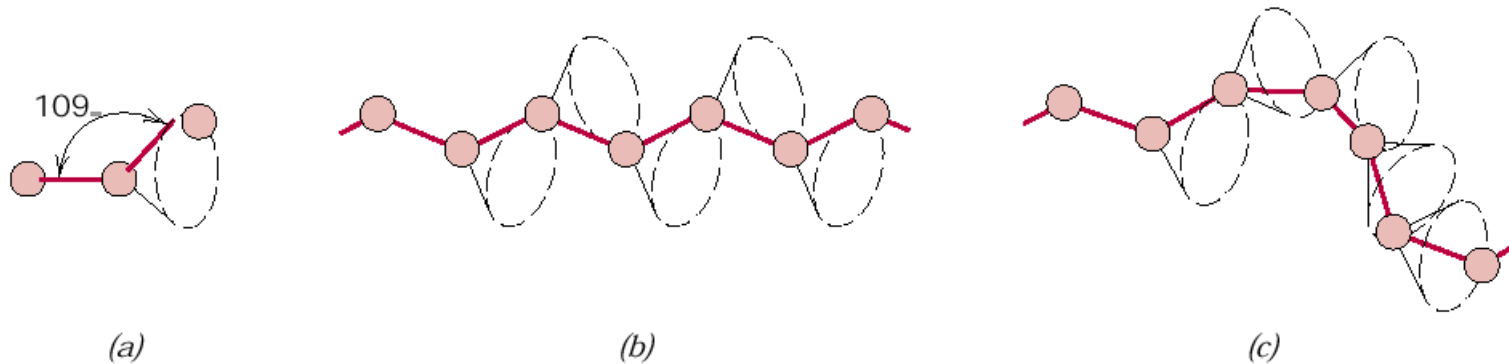
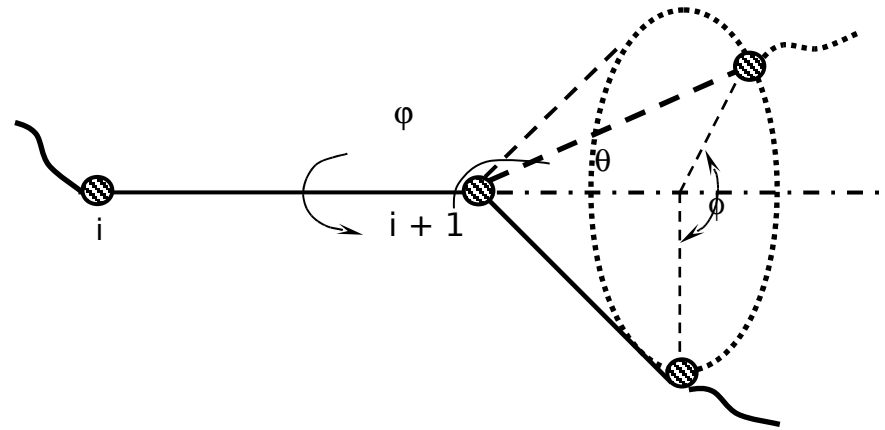
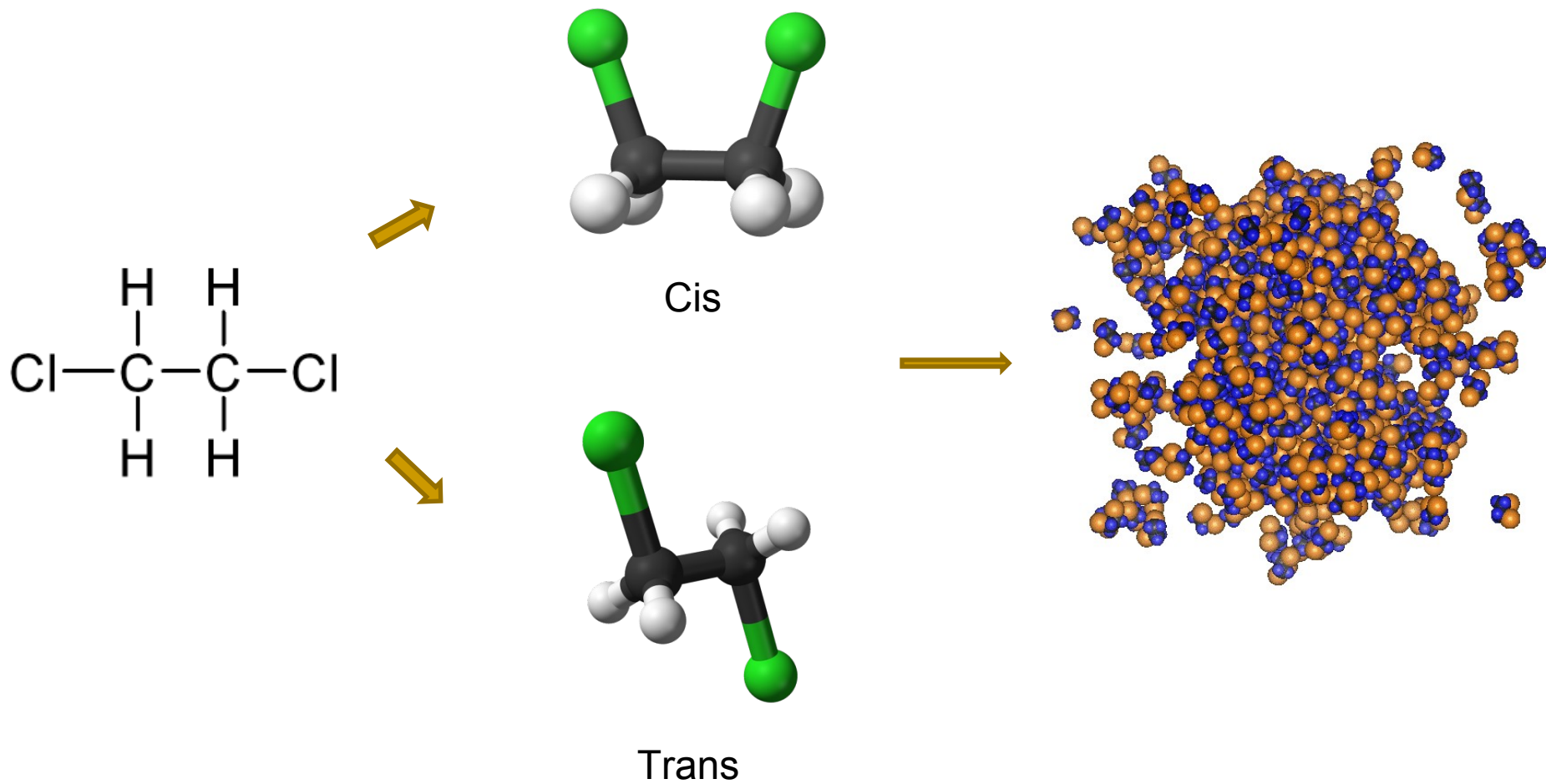
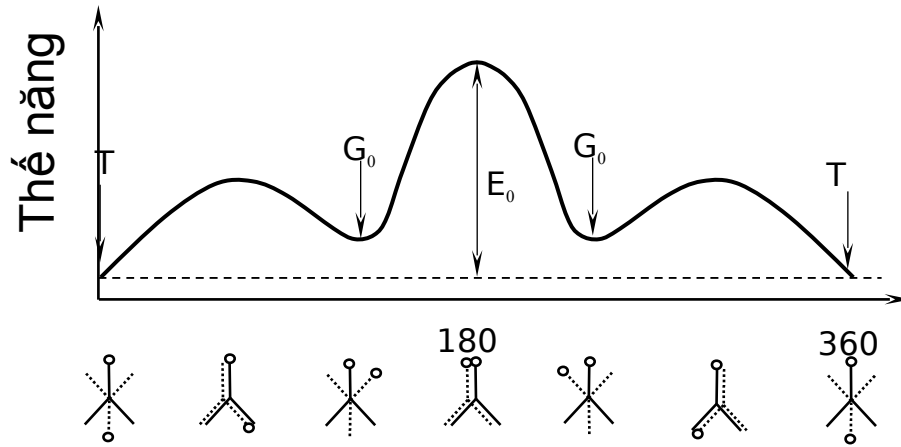


FIGURE 4.5 Schematic representations of how polymer chain shape is influenced

Độ mềm dẻo của polyme

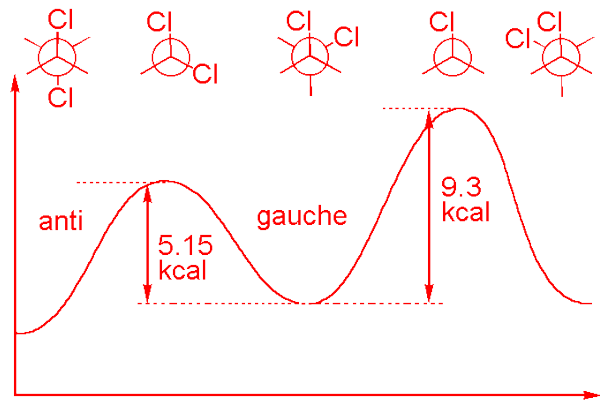


Độ mềm dẻo của polyme



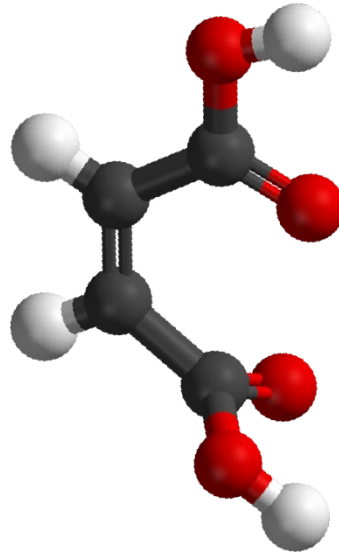
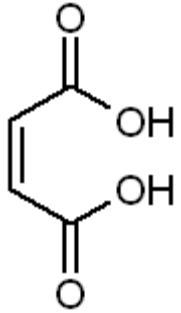
Sự thay đổi năng lượng của 1,2-dicloetan khi một phần phân tử quay so với phần kia. Phía dưới là các hình chiếu phân tử ứng với các góc quay ϕ

Năng lượng cần thiết để phân tử chuyển từ một vị trí có thế năng nhỏ nhất sang vị trí có thế năng lớn nhất gọi là thêm thế năng quay nội tại (E_0).



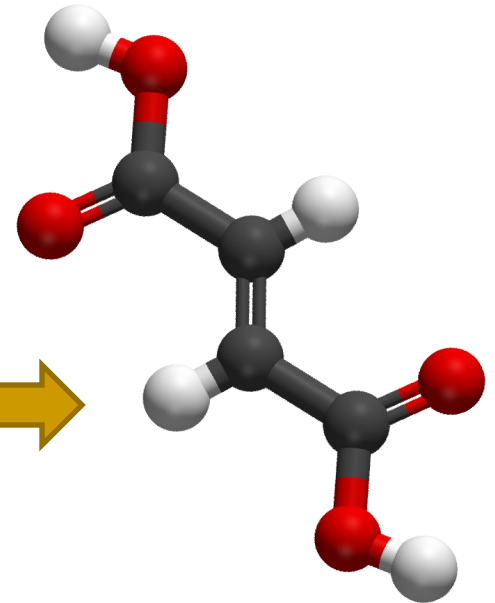
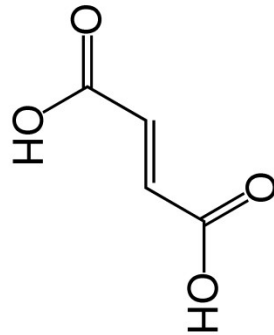
Vị trí tương đối của các nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử có thể thay đổi được mà không có sự phá vỡ các liên kết hoá học, gọi là hình thái sắp xếp của phân tử.

Độ mềm dẻo của polyme



Phân tử phải phá vỡ tạm thời liên kết π để quay rồi mới khôi phục lại khi quay xong.

Vị trí tương đối của các nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử không thể thay đổi được nếu không phá vỡ các liên kết hoá học, gọi là hình thái cấu tạo của phân tử.



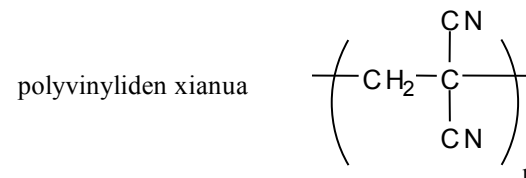
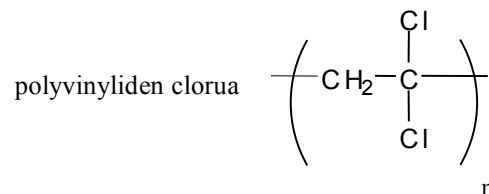
“Đoạn” là một phần của phân tử polyme mà vị trí của nó trong không gian không phụ thuộc vào vị trí các mắt xích lân cận

Các yếu tố xác định độ mềm dẻo của đại phân tử:

- Thêm thế năng quay: giá trị của nó phụ thuộc vào tương tác nội phân tử và giữa các phân tử, nghĩa là vào thành phần hóa học và cấu tạo mạch.

+ Khi trong mạch có các nhóm phân cực thì một số vị trí trong không gian sẽ không có lợi về năng lượng. Như vậy việc chuyển sang các vị trí ấy sẽ khó khăn vì phải vượt qua các hàng rào thế năng lớn.

+ Khi các nhóm phân cực đối xứng nhau qua mạch chính thì mức độ phân cực của nhóm bị triệt tiêu và mạch phân tử sẽ mềm dẻo.



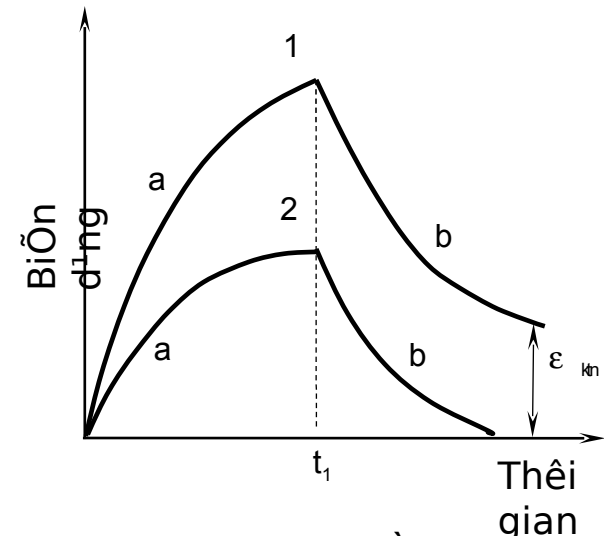
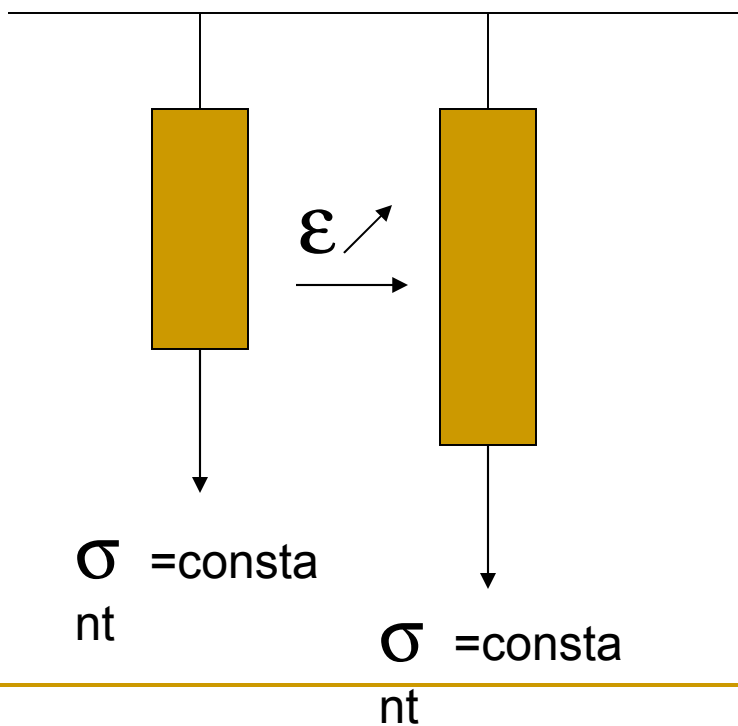
Các yếu tố xác định độ mềm dẻo của đại phân tử:

- Khối lượng phân tử: về lý thuyết thì khối lượng phân tử (hay độ dài phân tử) không ảnh hưởng đến độ mềm dẻo của mạch vì giá trị thêm thế năng không phụ thuộc vào độ dài mạch mà do cấu trúc quyết định. Nhưng khi mạch dài hơn thì số lượng hình thái sắp xếp tăng lên do đó cách mạch phân tử cứng vẫn cuộn lại được mà không ở dạng thẳng.
- Mật độ mạng không gian: sự tương tác mạnh giữa các phân tử sẽ làm giảm độ linh động của các đoạn như ta thấy ở trường hợp các liên kết hydro trong polyamit. Các liên kết hóa học bền vững giữa các đại phân tử còn ảnh hưởng mạnh hơn đến độ linh động của các đoạn.
- Kích thước nhóm thế: các nhóm thế có kích thước và trọng lượng lớn ở mạch nhánh của phân tử polyme làm cản trở sự quay của mắt xích
- Nhiệt độ: có tác dụng làm tăng độ linh động động học của các “đoạn” trong mạch polyme

Hiện tượng hồi phục của polyme

Các hiện tượng dựa trên sự chuyển từ trạng thái không cân bằng sang trạng thái cân bằng do kết quả sự chuyển động nhiệt của các phân tử động học được gọi là các hiện tượng hồi phục.

Đàn hồi sau tác dụng (sự chảy dẻo)



Đường cong đàn hồi sau tác dụng.

1. Polyme mạch thẳng

2. Polyme mạch không gian

ϵ_{kh} biến dạng dư không thuận nghịch

Hiện tượng hồi phục của polyme

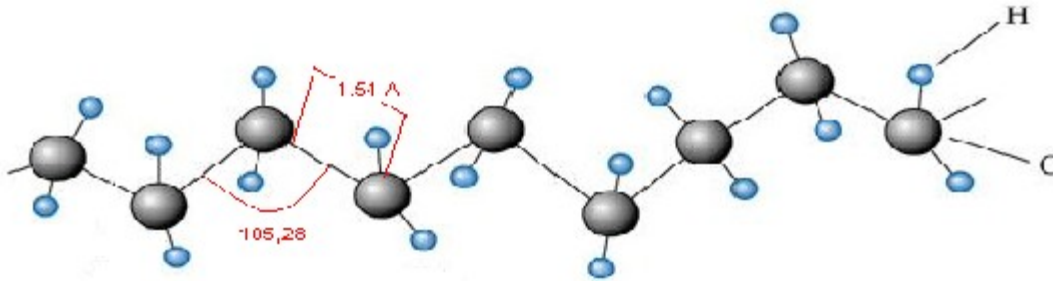
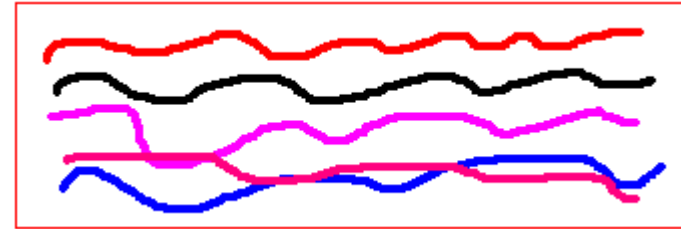
Do độ mềm dẻo của các mạch phân tử, chuyển động nhiệt trong các mạch đó được thực hiện bằng cách thay đổi liên tục các hình thái sắp xếp. Lực kéo bên ngoài làm các phân tử cuộn tròn bị duỗi ra, và cùng với chúng các cấu trúc ngoại vi phân tử cũng bị thay đổi. Kết quả là biến dạng mềm cao xảy ra. Nhưng biến dạng mềm cao cũng có giới hạn, nó không thể phát triển đến vô cùng, trong khi sự dẫn dài của mẫu trong một số trường hợp kéo dài hàng tháng, thậm chí hàng năm.

Khi thời gian tác dụng lực đủ lớn, đặc tính của đường cong đàn hồi sau tác dụng có thay đổi - nó dần dần tiến tới đường thẳng. Điều này chỉ ra sự thiết lập một quá trình ổn định. Quá trình này chỉ có thể là chảy, nghĩa là sự phát triển của biến dạng dẻo không thuận nghịch. Nếu vào thời điểm t_1 ngừng tác dụng lực kéo, mẫu sẽ co lại dần dần, tuy nhiên nó không thể trở lại kích thước ban đầu; sau một thời gian nào đó mẫu sẽ không co lại nữa và vẫn còn dài hơn kích thước khi chưa bị kéo dãn. Như vậy ta thấy rõ biến dạng chảy không thuận nghịch phát triển đồng thời với biến dạng mềm cao thuận nghịch. Nguyên nhân phát triển biến dạng không thuận nghịch như sau: trong mẫu polyme vô định hình mạch thẳng bị kéo dãn, sau một khoảng thời gian nào đó sẽ thiết lập một cân bằng giữa lực cơ học có tác dụng kéo duỗi các cuộn đại phân tử và làm chúng dịch chuyển tương đối với nhau, với chuyển động nhiệt có xu hướng làm đại phân tử cuộn lại. Kết quả là các đại phân tử đã duỗi ra một phần bắt đầu chuyển động chậm chạp mà không thay đổi mức độ cuộn trung bình của chúng nữa - bắt đầu quá trình chảy nhớt trong mẫu chịu ứng suất.

Hiện tượng hồi phục của polyme



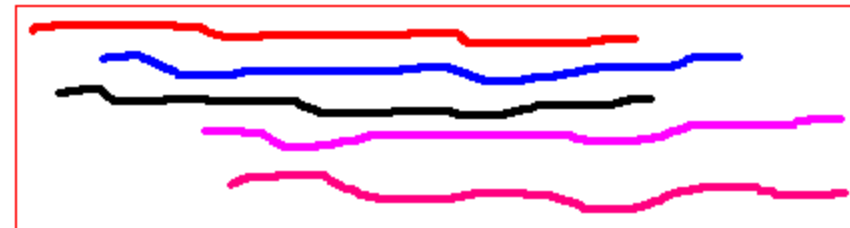
$\sigma = \text{consta}$
nt



$\sigma = \text{consta}$
nt

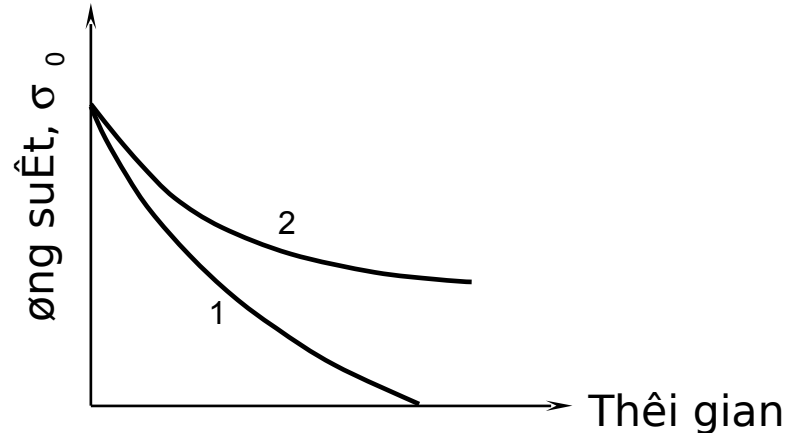
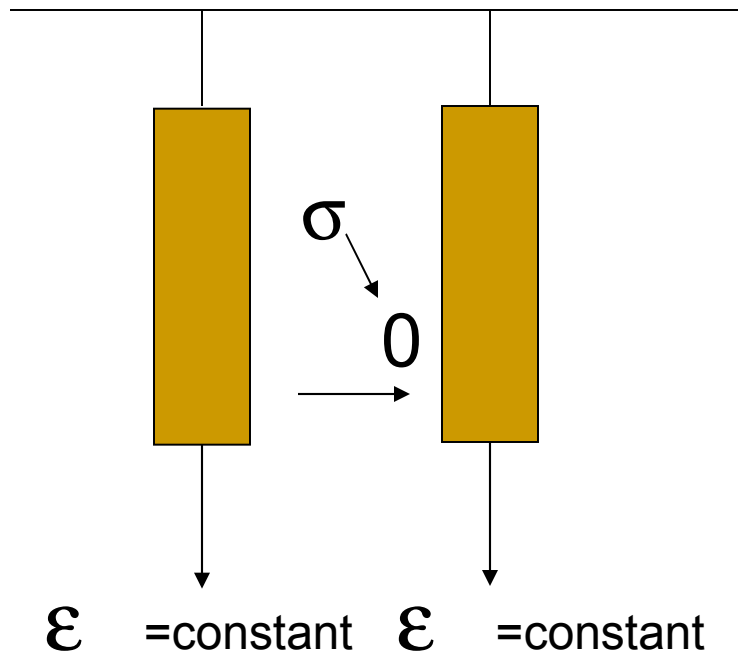


$\sigma = \text{consta}$
nt



Hiện tượng hồi phục của polyme

Hồi phục ứng suất



Đường cong hồi phục ứng suất

1. Polyme mạch thẳng
2. Polyme mạch không gian

Nếu kéo nhanh một mẫu polyme vô định hình mạch thẳng đến một độ dài nào đó thì ứng suất cơ học cần thiết để giữ cho độ dài này không đổi sẽ giảm dần theo thời gian.

Hiện tượng hồi phục của polyme

Hiện tượng ứng suất trong mẫu giảm là do nguyên nhân sau: khi mẫu bị kéo nhanh, cấu trúc của nó không kịp thay đổi vì các đại phân tử không thể ngay lập tức duỗi thẳng ra, càng không thể chuyển động tương đối với nhau.

Vì vậy sự kéo dãn xảy ra không những do các đại phân tử hoặc các bó duỗi ra, mà còn do biến dạng các góc hoá trị hoặc thay đổi khoảng cách giữa các nguyên tử trong phân tử, nghĩa là theo kiểu biến dạng của các vật rắn thấp phân tử. Sự thay đổi này đòi hỏi lực tác dụng rất lớn, lớn hơn nhiều so với lực cần thiết để kéo duỗi đại phân tử ra.

Polyme bị kéo càng nhanh thì các đoạn đại phân tử càng không kịp duỗi thẳng hoặc sắp xếp lại, và ứng suất trong mẫu ở cùng một độ dãn dài sẽ càng cao. Ta biết rằng môđun đàn hồi $M = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$, do đó tốc độ biến dạng càng lớn thì môđun đàn hồi càng lớn. Nói cách khác, khi tốc độ kéo mẫu tăng lên thì mẫu có vẻ như cứng hơn.

Hiện tượng hồi phục của polyme

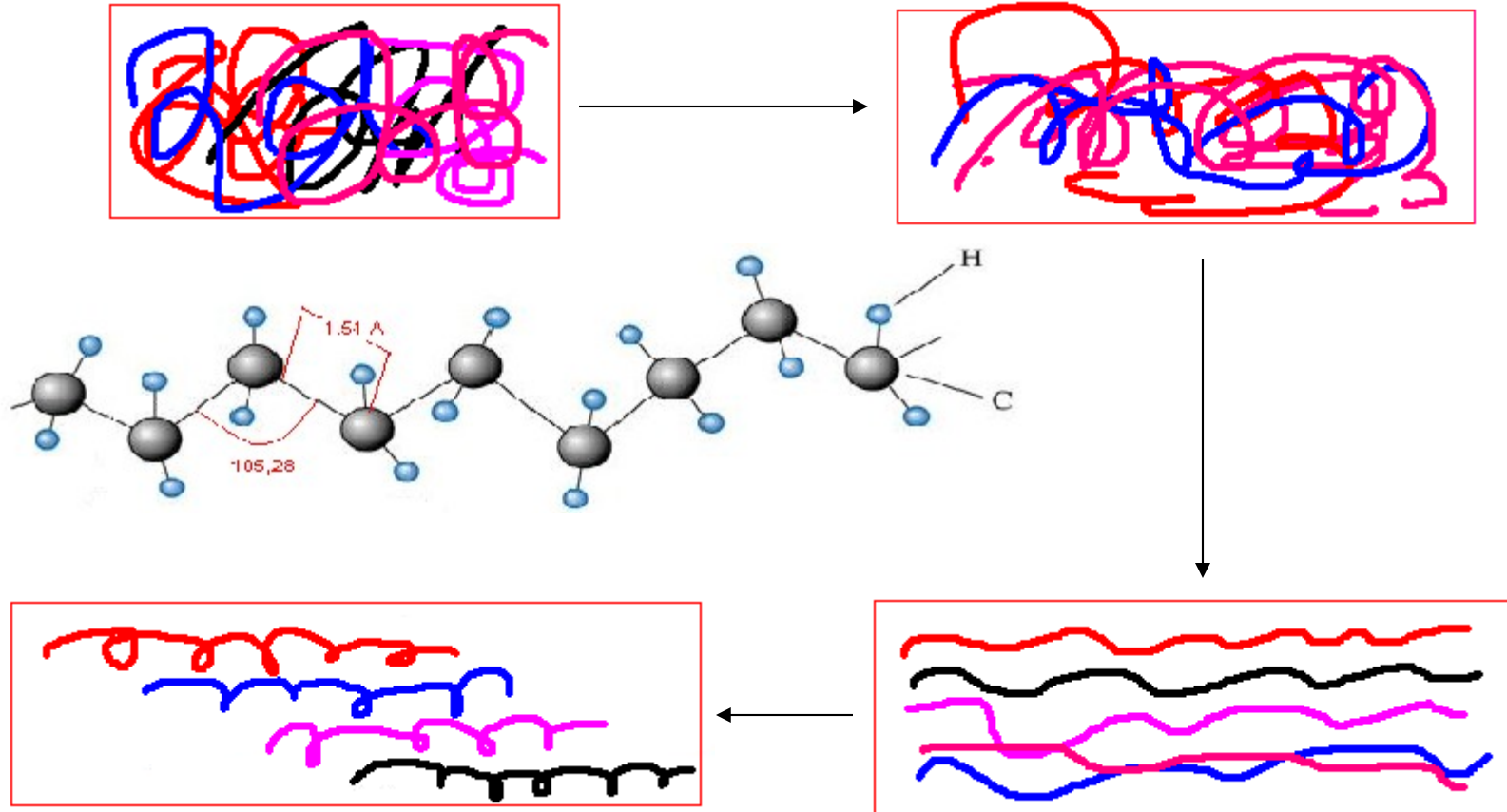
ở trạng thái kéo căng, dưới tác dụng của chuyển động nhiệt, trong mẫu dần dần xảy ra sự sắp xếp lại các đoạn. Đây là quá trình tự phát triển đưa mẫu đến một trạng thái cân bằng mới phù hợp với điều kiện bên ngoài. Sự sắp xếp lại các đoạn trước hết dần dần khôi phục lại các khoảng cách nguyên tử và các đại lượng góc hoá trị ban đầu. Điều này xảy ra được là do sự chuyển từ từ qua vô số hình thái sắp xếp, từ cuộn chặt đến duỗi dần ra, của các đại phân tử và các bó phân tử. Sự biến dạng các liên kết (yếu tố năng lượng) được thay thế dần bởi sự sắp xếp lại của các đơn vị động học, một hình dạng mới của đại phân tử (yếu tố entropi). Quá trình này làm giảm mạnh lực giữ mẫu ở độ giãn dài cho trước. Khi thời gian tác dụng của ứng suất đủ lớn, do sự cản trở của lực kéo ngày càng giảm, chuyển động nhiệt (yếu tố entropi) bắt đầu dần dần cuộn các phân tử duỗi thẳng lại. Quá trình cuộn phân tử lại kèm theo sự trượt của chúng với nhau, nghĩa là các phân tử bắt đầu dịch chuyển không thuận nghịch. Đây chính là biến dạng chảy. Kết quả là ứng suất cần thiết để duy trì độ giãn dài ban đầu tiếp tục giảm xuống. Hậu quả của tất cả sự sắp xếp lại cấu trúc polyme kể trên là hình dạng mẫu thay đổi (không thuận nghịch) phù hợp với độ giãn dài đã cho.

Hiện tượng hồi phục của polyme

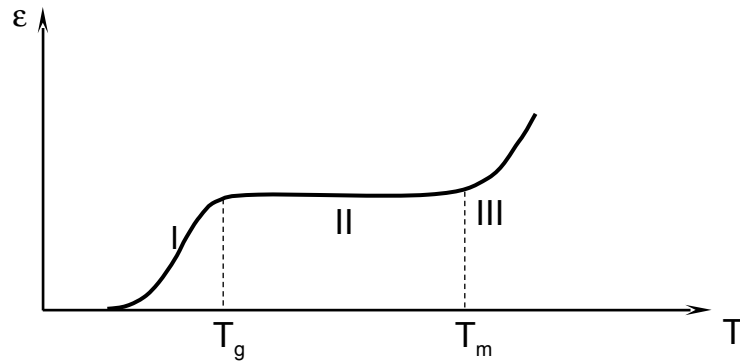
Nói cách khác, do sự sắp xếp lại dần dần các đơn vị cấu trúc (các đoạn), các đại phân tử sẽ còn chuyển dịch chừng nào trong mẫu còn ứng suất. Chúng sẽ sắp xếp sao cho trong hình dạng mới do ngoại lực gây ra, mẫu sẽ không phải chịu ứng suất, tức là ở trạng thái cân bằng mới. Đặc trưng sắp xếp phân tử và sự phân bố các hình thái sắp xếp của chúng trong mẫu ban đầu và mẫu đã hồi phục hoàn toàn là giống hệt nhau. Do đó có thể khẳng định rằng do kết quả của quá trình hồi phục ứng suất vật thể polyme dường như bị "đúc chảy" từ dạng này sang dạng khác.

Nếu mẫu polyme mạch thẳng được tháo tải trước khi hồi phục hoàn toàn, nó sẽ co lại một phần, nhưng không hoàn toàn. Sự khôi phục hình dạng ban đầu sẽ hoàn toàn hơn nếu như trong thời gian tác dụng lực các quá trình chảy nhớt ít kịp phát triển hơn. Cũng như đàn hồi sau tác dụng, quá trình hồi phục ứng suất sẽ phát triển càng nhanh nếu nhiệt độ càng cao và tương tác giữa các phân tử càng yếu.

Hiện tượng hồi phục của polyme



Xác định trạng thái vật lý của polyme



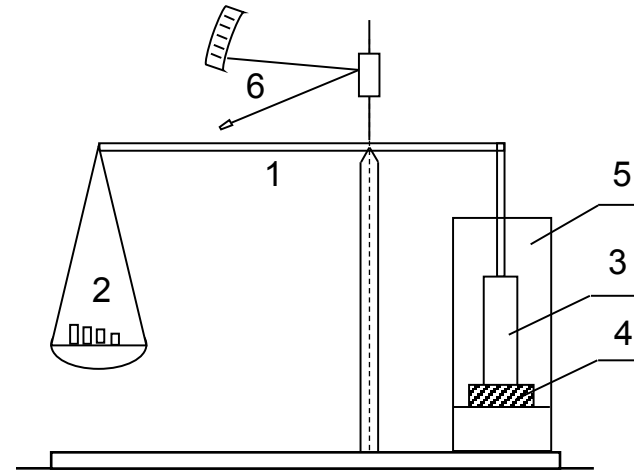
I: Trạng thái thủy tinh

II: Trạng thái mềm cao

III: Trạng thái chảy nhớt

T_g : Nhiệt độ hóa thủy tinh

T_m : Nhiệt độ chảy nhớt



Cân Carghin-Sokolova

1. Cân;
2. Đồi trọng;
3. Thanh hình trụ;
4. Mẫu polyme;
5. Ổn định nhiệt;
6. Hệ thống quang học đo biến dạng

Xác định trạng thái vật lý của polyme

Phương pháp cơ nhiệt để xác định trạng thái vật lý của polyme do Carghin và Sokolova đề xuất, dựa trên dụng cụ được đặt tên là cân Carghin-Sokolova. Ở trạng thái ban đầu các quả cân 2 cân bằng với trọng lượng của thanh hình trụ 3, do đó mẫu polyme 4 không chịu tải trọng (nén). Khi lấy bớt một quả cân, tải trọng nén lên mẫu polyme sẽ tăng tương ứng. Tải trọng này được duy trì trong một thời gian cố định cho cả thí nghiệm. Khi mẫu biến dạng, cánh tay đòn của cân sẽ dịch chuyển và sự dịch chuyển này được ghi lại nhờ hệ thống quang học 6. Sau khi ghi lại biến dạng ở thời điểm kết thúc khoảng thời gian đã chọn, quả cân được đặt trở lại và mẫu polyme trở về trạng thái không tải. Tiếp tục đưa nhiệt độ lên với vận tốc gia nhiệt không đổi, phép đo biến dạng như trên được lặp lại ở nhiệt độ cao hơn. Kết quả các phép đo cho ta đường cong phụ thuộc của biến dạng vào nhiệt độ. Đường cong này được gọi là đường cong cơ nhiệt.

Trạng thái mềm cao

Từ năm 1805 Gough và sau đó là Kelvin (1857) và Joule (1859) khi nghiên cứu sự biến dạng của các mẫu cao su đã phát hiện ra bản chất entropy của các biến dạng này. Điều này thể hiện ở chỗ: a) Mẫu cao su kéo căng bởi một lực cố định sẽ copolyme lại khi bị sấy nóng và b) mẫu cao su toả nhiệt khi bị kéo căng ra. Những quan sát này phù hợp với quan điểm cho rằng entropy của cao su giảm đi khi bị kéo căng. Biến dạng xảy ra do thay đổi các hình thái sắp xếp dẫn đến phân tử bị kéo dài ra và trở nên kém bền vững hơn. Ở trạng thái này độ linh động của các segment khá lớn, do đó biến dạng xảy ra gần như tức thời khi mẫu chịu tác dụng lực.

Bản chất nhiệt động của biến dạng mềm cao

Hãy xét quá trình biến dạng đàn hồi nói chung theo quan điểm các định luật nhiệt động học. Theo định luật thứ nhất của nhiệt động học, công do hệ thống sinh ra ($-dA$) bằng sự tăng nội năng (dU) và nhiệt toả ra ($-dQ$) - Dấu trừ chỉ hướng của đại lượng được xét là từ hệ thống đi ra.

Trạng thái mềm cao

$$-dA = dU - dQ$$

Trong các quá trình nhiệt động học thuận nghịch (biến dạng đàn hồi là một quá trình như vậy), theo định luật thứ hai của nhiệt động học ta có:

$$dQ = TdS$$

dS - sự thay đổi entropi

Như vậy
$$-dA = dU - TdS$$

Công cơ học thực hiện khi kéo (hoặc nén) vật thể là

$$-dA = Fdl$$

trong đó: F - lực tác dụng

dl - độ dẫn dài của vật thể dưới tác dụng của lực F

Do đó:
$$Fdl = dU - TdS$$

Hay
$$F = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T$$

Trạng thái mềm cao

Đẳng thức quan trọng này cho thấy nguyên nhân chống lại lực gây biến dạng đàn hồi là sự thay đổi nội năng và entropi của vật thể biến dạng. Từ đó rút ra khả năng có hai loại đàn hồi - một loại chỉ liên quan đến sự thay đổi nội năng khi biến dạng, loại khác chỉ liên quan với sự thay đổi entropi.

Ví dụ của loại thứ nhất là sự đàn hồi của tinh thể lý tưởng, khi đó

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = 0 \longrightarrow F = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T$$

Trong trường hợp này toàn bộ công của lực ngoài được tiêu thụ để thay đổi nội năng của vật biến dạng bằng cách thay đổi năng lượng tương tác giữa các phân tử và nguyên tử (thay đổi góc hoá trị và khoảng cách giữa các nguyên tử).

Ví dụ của loại thứ hai là độ đàn hồi của các khí lý tưởng. Ta biết rằng nội năng của chất khí lý tưởng không phụ thuộc vào thể tích của nó, tức là

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0 \longrightarrow F = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

Trạng thái mềm cao

Như vậy toàn bộ công biến dạng chất khí biến thành nhiệt. Từ phương trình trên nhận thấy khi đó entropi giảm xuống.

Đối với biến dạng thuận nghịch về nhiệt động của các elastome người ta đã chứng minh được cả về lý thuyết và thực nghiệm rằng trong phạm vi biến dạng tới 100-150% có thể xác định sự không phụ thuộc của nội năng vào giá trị biến dạng với độ chính xác cao. Vì vậy biến dạng cân bằng đẳng nhiệt của elastome cũng tương tự biến dạng của chất khí. Có nghĩa là đối với chúng áp dụng được đẳng thức:

$$F = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T$$

Khi elastome biến dạng, toàn bộ công của lực ngoài biến thành nhiệt và entropi của elastome giảm xuống.

Sự giảm entropi khi kéo dãn elastome có thể giải thích dễ dàng nếu xuất phát từ bản chất của biến dạng đàn hồi elastic. Hình thái sắp xếp có xác suất lớn nhất của mạch phân tử mềm dẻo là cuộn lại. Khi kéo dãn elastome, các cuộn phân tử bị kéo duỗi ra và rơi vào hình thái sắp xếp có xác suất nhỏ nhất. Như vậy entropi sẽ giảm xuống vì nó tỷ lệ thuận với xác suất nhiệt động W của hệ thống:

Trạng thái mềm cao

$$S = k \ln W$$

(k - hằng số Boltzmann)

Khi ngừng kéo, mẫu sẽ tự động co lại, nghĩa là trở về hình thái sắp xếp với xác suất cao nhất. Khi đó entropi sẽ tăng lên.

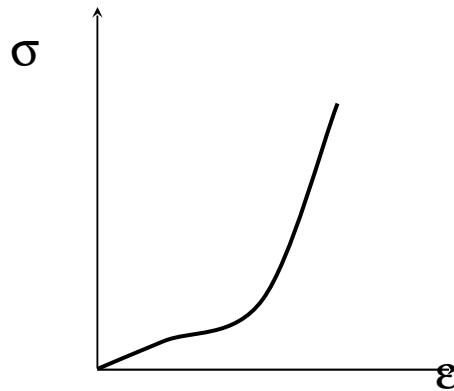
Biến dạng mềm cao của cao su thực tế:

Biến dạng mềm cao của cao su thực tế phức tạp hơn so với cao su lý tưởng do các nguyên nhân sau.

Biến dạng của cao su thực tế luôn luôn có sự thay đổi thể tích ($V \neq \text{const}$). Điều này có nghĩa là khoảng cách giữa các phần tử trong hệ thống (mạch, segment v.v...) cũng thay đổi dẫn đến nội năng thay đổi. Đặc biệt khi giá trị biến dạng khá lớn, cao su tự nhiên và một số cao su tổng hợp có thể kết tinh, do đó thay đổi nội năng còn bao gồm cả nhiệt tỏa ra khi kết tinh.

Trạng thái mềm cao

Ngoài ra, khi giá trị biến dạng đủ lớn, bản chất của biến dạng cũng có sự thay đổi cơ bản. Đối với cao su kết tinh, biến dạng xảy ra là do sự dịch chuyển của các nguyên tử hoặc phân tử ra khỏi vị trí cân bằng trong mạng tinh thể (tương tự biến dạng mạng tinh thể thông thường). Đối với cao su không kết tinh, các mạch phân tử bị kéo dãn ra hết cỡ sẽ ứng xử như một vật thể rắn. Khi đó biến dạng là do thay đổi các độ dài liên kết và biến dạng góc hoá trị (tương tự chất rắn thông thường). Trong cả hai trường hợp trên, bản chất của biến dạng mềm cao sẽ chuyển dần sang đặc trưng năng lượng chứ không còn thuần túy đặc trưng động học (entropy). Trên đường phụ thuộc ứng suất biến dạng, modun đàn hồi sẽ tăng mạnh và đường cong sẽ dốc hơn.



Đường phụ thuộc ứng suất - biến dạng của cao su thực tế

Trạng thái thủy tinh

Khi nhiệt độ đủ thấp sự sắp xếp lại các phân tử chất lỏng sẽ không xảy ra, trật tự gần của các hạt chất lỏng cũng không thay đổi. Khi đó sẽ xảy ra sự đông kết chất lỏng - sự hoá thủy tinh (tất nhiên nếu như khi làm lạnh không xảy ra sự kết tinh do xuất hiện các trật tự sắp xếp xa). Nếu tiếp tục làm lạnh, các cấu trúc của chất lỏng đã hoá thủy tinh cũng không thể thay đổi theo nhiệt độ được, dù tốc độ làm lạnh rất nhỏ. Sự hoá thủy tinh sẽ dễ hình dung hơn nếu giả thiết là trong quá trình này xuất hiện các liên kết phân tử cố định nào đó loại trừ chuyển động nhiệt của các phân tử (ví dụ sự tạo thành liên kết hydro trong chất lỏng).

Các đặc điểm chuyển động nhiệt của đại phân tử có ảnh hưởng rõ rệt đến quy luật thủy tinh hoá polyme. Đối với chất thấp phân tử, chỉ cần cố định một điểm bất kỳ của phân tử là đủ để nó mất khả năng chuyển động nhiệt và chuyển sang trạng thái thủy tinh. Nhưng đối với chất cao phân tử, cố định 1 điểm không đủ làm mất độ linh động của phân tử. Muốn làm mất độ linh động của đại phân tử cần phải cố định tất cả các đoạn của nó.

Trạng thái thủy tinh

Như vậy muốn polyme chuyển sang trạng thái thủy tinh cần có mức độ khâu mạch bởi các liên kết phân tử đủ lớn và khoảng cách giữa các nút trong mạng không gian bằng hoặc nhỏ hơn độ dài của đoạn. Độ dài của đoạn càng lớn thì số lượng liên kết cần để hoá thủy tinh càng nhỏ. Ngược lại, để hoá thủy tinh một hệ thống có đại phân tử rất mềm dẻo cần có số lượng liên kết rất lớn, điều này chỉ thực hiện được ở nhiệt độ thấp. Sự xuất hiện mạng liên kết giữa các phân tử rất đặc trưng cho các polyme có các nhóm chức phân cực (OH, Cl, CN v.v...) trong mạch phân tử hoặc mạch nhánh. Các polyme này ngay ở nhiệt độ thường cũng nằm trong trạng thái thủy tinh.

Đặc điểm của polyme ở trạng thái thủy tinh

Khi một hệ thống đại phân tử đông đặc lại thành thể thủy tinh thì trong đó không chỉ có toàn các phân tử polyme kết bó chặt chẽ. Đó là vì sự hoá thủy tinh chính là sự cố định các vị trí sắp xếp tương hỗ ngẫu nhiên của đại phân tử đặc trưng cho trạng thái mềm cao. Mặc dù thể tích riêng của polyme thủy tinh nhỏ hơn của polyme mềm cao, nó vẫn lớn hơn nhiều so với giá trị tính toán cho các mạch phân tử kết bó chặt chẽ hoặc cho các thủy tinh thấp phân tử. Như vậy thủy tinh polyme được đặc trưng bởi một "độ xốp" nào đó.

Trạng thái thủy tinh

Đối với phân tử khá cứng, khi hoá thủy tinh các đoạn mạch rất khó sắp xếp lại hoặc dịch chuyển, do đó phân tử được kết bó không chặt chẽ bằng trường hợp polyme có mạch mềm dẻo. Độ xốp do sự kém linh động của phân tử gây ra như vậy sẽ thể hiện càng rõ khi phân tử càng dài, tức là khi khối lượng phân tử càng lớn.

"Độ xốp" trong kết bó của polyme thủy tinh có ảnh hưởng đến tính chất cơ học của chúng. Điều này thể hiện trước hết là chúng không có độ giòn. Độ giòn - đó là sự phá hoại của một vật dưới tác dụng của ngoại lực mà trong đó chỉ phát triển biến dạng đàn hồi theo định luật Hook. Nếu sự phá hoại xảy ra kèm theo sự thay đổi không thuận nghịch của cấu trúc thì đó là phá hoại dẻo (sự chảy dẻo). Vì biến dạng Hook (là biến dạng xảy ra do thay đổi khoảng cách nguyên tử và bóp méo góc hoá trị) thường rất nhỏ (khoảng 0,01 ~ 0,1%) nên một trong những dấu hiệu của phá hoại giòn là kèm theo biến dạng rất nhỏ.

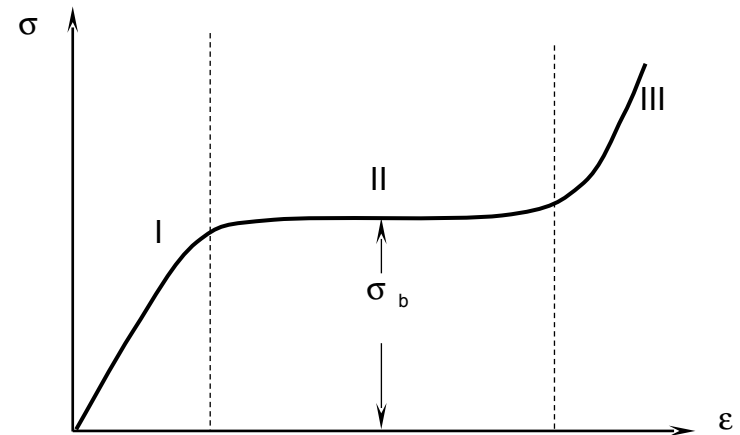
Sự tồn tại kết bó phân tử xốp trong polyme thủy tinh và một chút độ linh động, dù rất nhỏ, của các phần tử cấu trúc làm cho chúng có thể biến dạng rất lớn khi có tác động của ngoại lực. Vì vậy, polyme thủy tinh không giòn như các đồng đẳng thấp phân tử của chúng. Khi độ mềm dẻo của đại phân tử rất lớn, mật độ kết bó của chúng trong thủy tinh không khác mấy so với mật độ kết bó của chất thấp phân tử, đặc điểm không giòn của trạng thái thủy tinh thể hiện rất yếu hoặc có thể không thể hiện.

Trạng thái thủy tinh

Đặc điểm thứ hai của polyme thủy tinh là chúng có khả năng biến dạng rất lớn dưới tác dụng của ứng suất rất lớn.

Nếu cho một tải trọng tăng dần tác dụng lên một mẫu polyme thủy tinh thì ở giai đoạn đầu độ dẫn dài sẽ nhỏ, tương tự biến dạng Hook của vật rắn.

Tới một giá trị ứng suất nào đó mẫu bắt đầu dẫn dài rất nhanh, tới hàng chục, thậm chí hàng trăm phần trăm trong khi ứng suất không tăng đáng kể. Sau đó quá trình dẫn dài bước sang giai đoạn III, kết thúc bằng sự phá hủy mẫu. Trong giai đoạn này, mẫu lại biến dạng tương tự vật thể rắn. Sự dẫn dài xảy ra trong giai đoạn I và III là thuận nghịch, chúng sẽ biến đi khi tháo bỏ tải trọng. Nhưng sự dẫn dài trong giai đoạn II lại gần như không đổi khi tháo tải, vì vậy được coi là không thuận nghịch, hay "chảy nguội". Tuy nhiên sự chảy theo đúng nghĩa, tức là sự trượt tương đối với nhau của các đại phân tử, ở trạng thái thủy tinh ít có khả năng. Ngoài ra, biến dạng này thực tế vẫn là thuận nghịch: nếu mẫu được sấy nóng lên đến nhiệt độ cao hơn nhiệt độ thủy tinh hoá, biến dạng sẽ biến mất. Điều này nói lên tính chất mềm cao của chúng.



Trạng thái thủy tinh

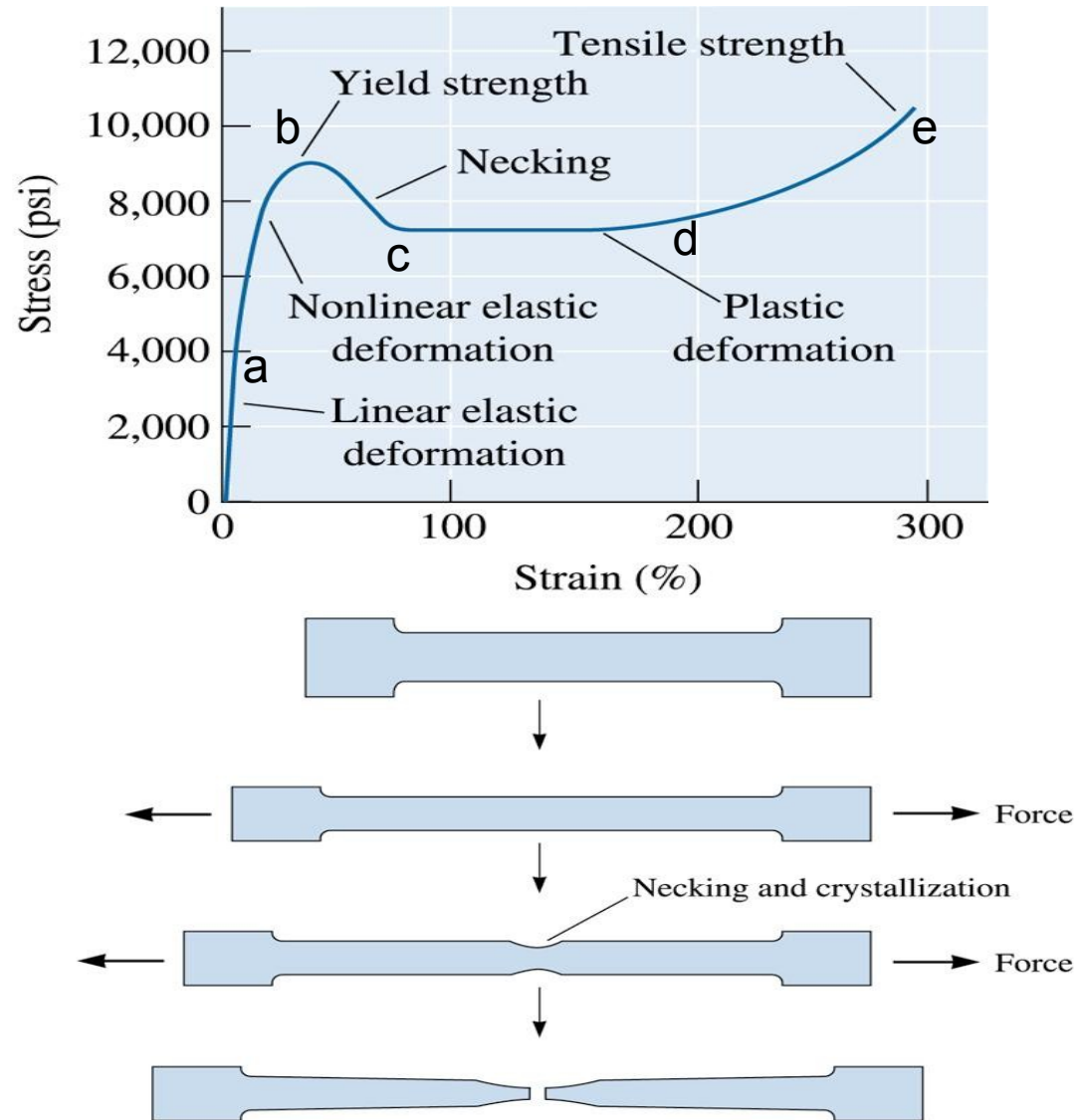
Việc khảo sát vị trí và hình dạng của các đại phân tử trong trạng thái thủy tinh cho thấy ở giai đoạn II xảy ra sự duỗi thẳng và định hướng các phân tử theo hướng kéo, tức là quá trình phát triển biến dạng mềm cao. Nhưng khi polyme còn nằm trong trạng thái thủy tinh, năng lượng chuyển động nhiệt không đủ để vượt qua năng lượng tương tác giữa các phân tử và cuộn chúng lại. Do đó ta mới quan sát thấy sự không thuận nghịch biểu kiến ở giai đoạn này.

Như vậy, vị trí cố định của các đại phân tử trong polyme khi cường độ chuyển động nhiệt của các phân tử động học không đủ lớn (ở nhiệt độ thấp hơn T_g) chỉ có thể bị phá vỡ dưới tác động của một ứng suất cơ học lớn. Vì vậy biến dạng mềm cao của polyme thủy tinh được gọi là biến dạng mềm cao bắt buộc, còn bản thân hiện tượng được gọi là mềm cao bắt buộc.

Hiện tượng mềm cao bắt buộc là đặc trưng riêng của polyme. Nhờ độ mềm dẻo và độ dài lớn của phân tử, sự sắp xếp lại các phân tử riêng rẽ trong phân tử xảy ra mà không phá vỡ sự toàn vẹn của vật thể. Các đại phân tử, dù kết thành bó hay không, vẫn bảo toàn mối quan hệ tương tác ngay cả khi các đoạn riêng rẽ chuyển dịch khá mạnh.

Trạng thái thủy tinh

Điểm cực đại trên tương ứng với sự tạo thành trên mẫu kéo dẫn một đoạn có thiết diện nhỏ đi rất rệt, thường gọi là "cổ eo". Đoạn bc (giảm ứng suất) tương ứng với sự bắt đầu tạo thành "cổ eo", đoạn cd - sự phát triển của "cổ eo" sang các vùng lân cận dày hơn của mẫu. Tại điểm d quá trình hình thành "cổ eo" chấm dứt, khi đó độ dày toàn bộ mẫu bằng độ dày của "cổ eo". Đoạn de tương ứng với biến dạng của mẫu với thiết diện nhỏ (thiết diện của "cổ eo").

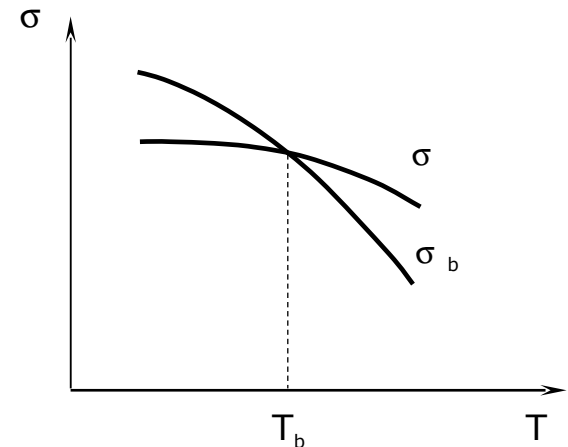


Trạng thái thủy tinh

Nguyên nhân sự giảm ứng suất ở thời điểm hình thành "cổ eo" và bắt đầu biến dạng mềm cao bắt buộc như sau: polyme thủy tinh không phải hệ thống cân bằng. Trong hệ thống này ở bất cứ nhiệt độ T nào cũng tồn tại những ứng suất nội. Các ứng suất này không hồi phục được do độ nhớt của hệ quá lớn và độ linh động nhỏ của các phân tử bị "đóng băng". Nhưng chỉ cần sự dịch chuyển dưới tác dụng của ngoại lực bắt đầu (khi biến dạng mềm cao bắt buộc xuất hiện), các ứng suất nội sẽ thúc đẩy sự dịch chuyển của các đoạn nhanh hơn, góp phần vào việc sắp xếp lại cấu trúc.

Giá trị ứng suất cực đại tại đó xuất hiện biến dạng mềm cao bắt buộc được gọi là giới hạn mềm cao bắt buộc, ký hiệu σ_b .

Khoảng nhiệt độ $T_g - T_b$ của polyme thủy tinh có ý nghĩa thực tế to lớn vì trong khoảng này polyme không thể hiện tính giòn. Trên thực tế, khoảng nhiệt độ này dao động từ 0 đến 1000C hoặc hơn nữa. Các đại phân tử mềm dẻo khi hoá thủy tinh ở nhiệt độ thấp sẽ tạo ra thủy tinh chặt chẽ với số lượng lớn các liên kết giữa phân tử khá bền vững. Các thủy tinh như vậy có khoảng nhiệt độ $T_g - T_b$ nhỏ. Chẳng hạn các loại cao su bị phá hủy giòn liền sau khi nhiệt độ hạ xuống dưới T_g . Các thủy tinh kết bó xấp với các đại phân tử cứng và có khả năng biến dạng mềm cao bắt buộc lớn tạo ra một nhóm riêng với khoảng $T_g - T_b$ lớn, ví dụ PVC ($T_g - T_b = 170K$), PMMA ($T_g - T_b = 100K$).



Trạng thái chảy nhớt

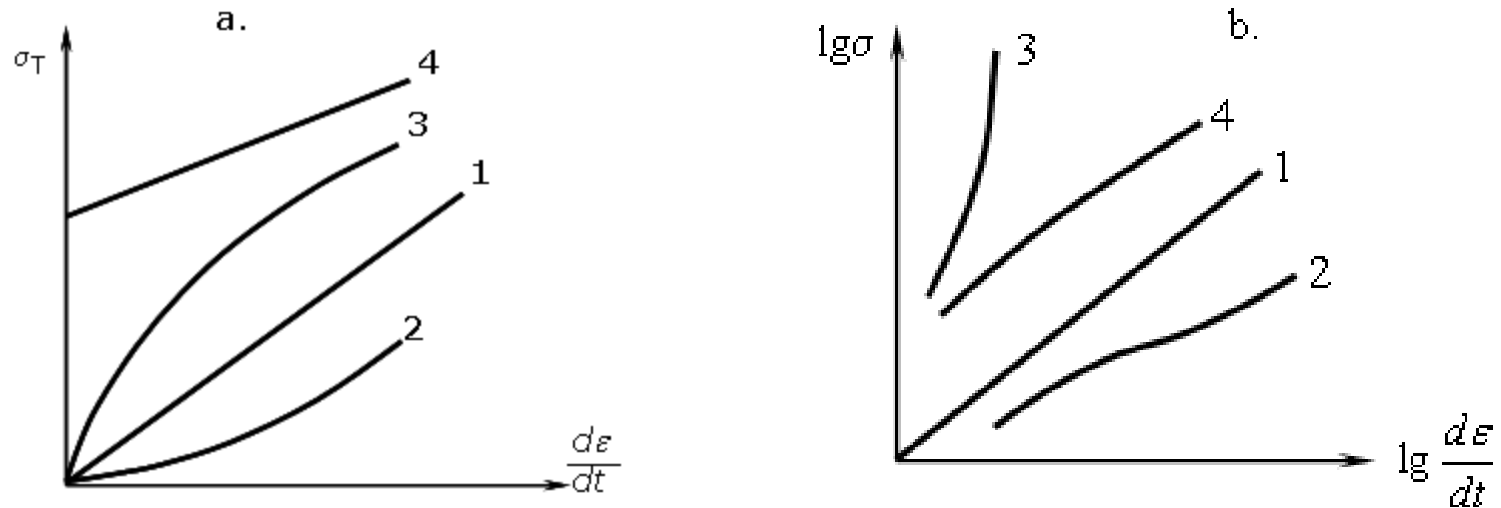
Sự chảy, đó là sự phát triển các biến dạng dẻo không thuận nghịch, còn khoa học nghiên cứu sự chảy và các biến dạng trong đó gọi là lưu biến học (rheology). Một trong những định luật đầu tiên của sự chảy là định luật Niuton (Newton, thế kỷ 17). Theo định luật này, nếu tác động lên chất lỏng một ứng suất không đổi σ_t thì chất lỏng đó sẽ chảy với một vận tốc không đổi, đại lượng vận tốc chảy được xác định bởi hằng số η gọi là độ nhớt

$$\sigma_t = \eta \frac{dv}{dz} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

$$\frac{dv}{dz}$$

gradient vận tốc, tương đương với tốc độ biến dạng $d\varepsilon/dt$

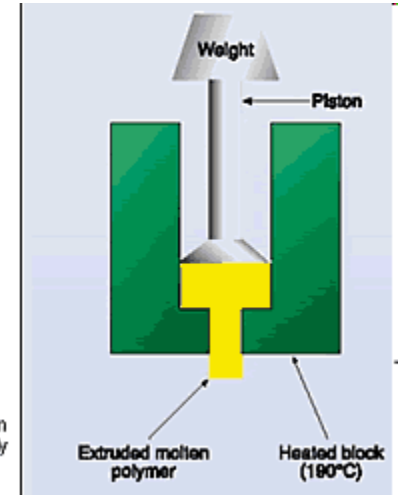
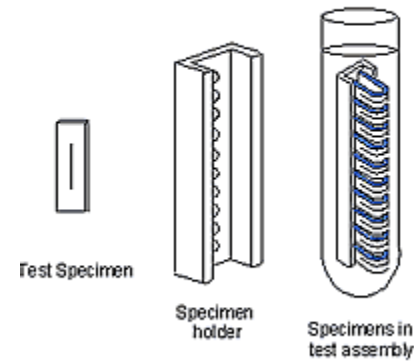
Trạng thái chảy nhớt



Đường cong chảy trong tọa độ bình thường(a) và tọa độ logarit (b)

1. Chất lỏng Niuton; 2. Chất lỏng nhớt dị thường (vật dẻo biểu kiến)
3. Hệ thống dilactan; 4. Vật thể dẻo (vật thể Bingham).

Trạng thái chảy nhớt



Theo đại lượng n có thể đánh giá mức độ sai lệch tính cách của chất lỏng trong quá trình chảy so với chất lỏng Newton. Vì vậy, giá trị n được gọi là chỉ số chảy. Chỉ số chảy - đó là đặc trưng vật lý của chất lỏng.

Trạng thái chảy nhớt

Đặc điểm đầu tiên của polyme nóng chảy là chúng có độ nhớt cao. Ví dụ polyisobutylen (khối lượng phân tử khoảng 10^6) ở 15°C có độ nhớt $\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($3 \cdot 10^{12} \text{ p}$); ở nhiệt độ lớn hơn T_m độ nhớt có thể giảm 1-2 bậc, nhưng vẫn đủ lớn đến mức polyme vẫn bảo toàn hình dạng của nó lâu vô thời hạn nếu không có lực ngoài tác dụng. Để so sánh, ta có độ nhớt của thủy tinh thấp phân tử là $\sim 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Giá trị độ nhớt cao như vậy của polyme nóng chảy là kết quả của cấu trúc mạch dài của chúng; ngược lại, đó cũng là một bằng chứng về cấu trúc như vậy.

Đặc điểm thứ hai của polyme nóng chảy là sự chảy thực luôn luôn bị che khuất bởi các quá trình biến dạng mềm cao kèm theo nó. Khi xét các đặc tính biến dạng của polyme vô định hình mạch thẳng, như đã biết vào bất kỳ thời điểm nào độ biến dạng của chúng cũng được tạo thành bởi 3 thành phần: đàn hồi, mềm cao và chảy nhớt. (xem các hiện tượng hồi phục).

Trạng thái chảy nhớt

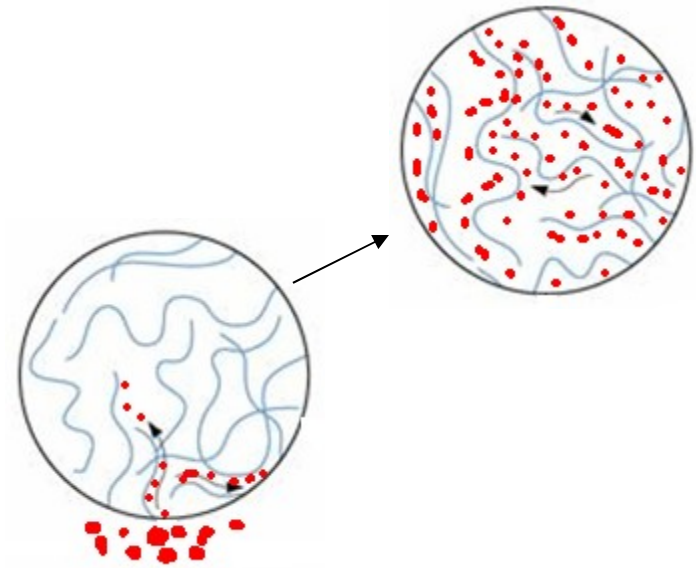
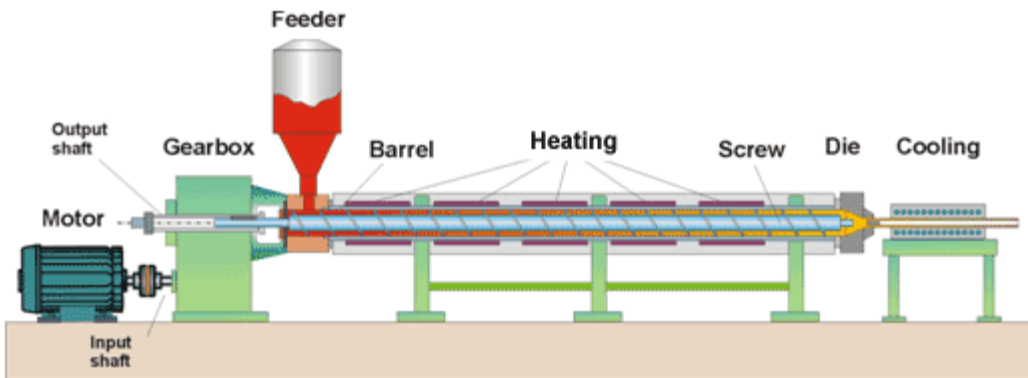
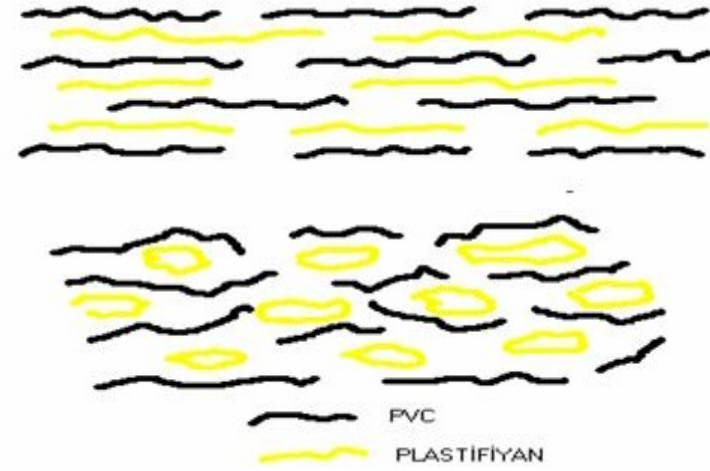
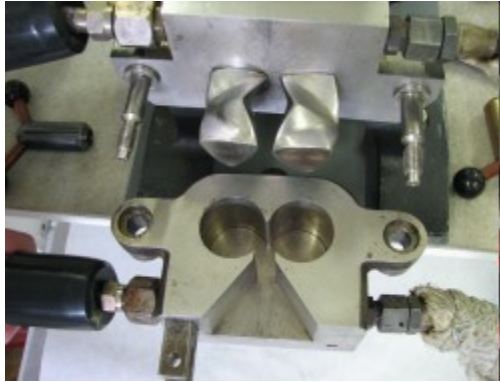
Đặc điểm thứ ba là sự tăng độ nhớt của polyme nóng chảy trong quá trình chảy của nó. Đặc điểm này gắn liền với đặc điểm thứ hai. Sự phát triển biến dạng mềm cao trong quá trình chảy polyme có ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng chảy của nó. Vì biến dạng mềm cao liên quan với sự duỗi thẳng mạch phân tử nên trong quá trình chảy các phân tử sẽ duỗi dài theo hướng chảy cho đến khi xác lập được các giá trị cân bằng của hình thái sắp xếp duỗi thẳng. Sự duỗi thẳng của các đại phân tử và sự dịch chuyển của chúng trong trạng thái này dường như tương đương với sự tăng độ nhớt của hệ thống vì điều đó làm sự thay đổi hình thái sắp xếp khó khăn hơn (hệ thống các phân tử duỗi thẳng luôn luôn có độ nhớt cao hơn các phân tử cuộn lại). Sự tăng độ nhớt của polyme nóng chảy trong các điều kiện đẳng nhiệt là đặc trưng riêng chỉ polyme mới có (nếu như trong quá trình chảy không xảy ra quá trình tạo cấu trúc nào). Đặc điểm này là cơ sở của khả năng tạo màng và tạo sợi của polyme nóng chảy trong các điều kiện đẳng nhiệt.

Trạng thái chảy nhớt

Đặc điểm thứ tư - đó là cơ chế chảy đặc biệt của polyme, khác với các chất lỏng thấp phân tử. Khi tác động lực lên một chất lỏng thông thường, các phân tử chất lỏng vốn đang chuyển động nhiệt hỗn loạn, bắt đầu chuyển động chủ yếu theo hướng tác dụng lực. Sự chuyển động này bị cản trở bởi lực tương tác giữa các phân tử, lực ma sát nội, tức là độ nhớt của chất lỏng. Khi phân tử "nhảy" từ đám này sang đám khác, nó buộc phải tiêu thụ một năng lượng để vượt qua sự tương tác với các phân tử lân cận cũ. Sự chuyển động như vậy của phân tử có thể xét như một quá trình bay hơi: phân tử chuyển từ trạng thái ngưng tụ thành hơi và sau đó lại ngưng tụ lại. Nếu việc xem xét như vậy là hợp lý thì phải có mối liên hệ giữa nhiệt hoá hơi và năng lượng hoạt hoá chảy nhớt.

Đặc điểm thứ năm của sự chảy polyme là nó luôn luôn kèm theo các quá trình cơ hoá. Độ dài lớn hơn của đại phân tử và độ nhớt của polyme nóng chảy (độ nhớt có thể còn tăng hơn nữa trong quá trình chảy) đòi hỏi phải có nhiệt độ cao và ứng suất lớn để gây nên sự chảy. Vì vậy, tại một nhiệt độ chảy cho trước luôn luôn có thể có một thời điểm mà ở đó năng lượng cơ học đặt vào hệ thống đủ cao để phá vỡ liên kết hóa học trong polyme. Quá trình phá huỷ phân tử như vậy (còn gọi là cracking cơ - hoá) sẽ gây nên sự giảm khối lượng phân tử, dù tạm thời vì các mảnh gãy có thể lại phản ứng với nhau theo cơ chế tái hợp hoặc ghép nếu chúng là các gốc. Do các quá trình cơ hoá, độ nhớt sẽ giảm đi và sự chảy được thúc đẩy nhanh hơn.

Hóa dẻo polyme



Hóa dẻo polyme

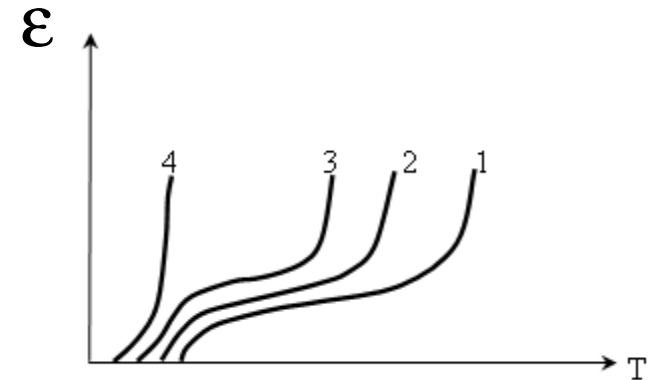
Polyme hóa dẻo là một dạng dung dịch polyme đậm đặc. Việc đưa vào polyme một lượng không lớn (tới 30%) các chất lỏng thấp phân tử có độ sôi cao (gọi là chất hoá dẻo) là một trong những phương pháp quan trọng nhất để biến tính cấu trúc vật liệu polyme. Trên thực tế việc hoá dẻo làm tăng độ đàn hồi của vật liệu, tăng độ chịu lạnh và làm quá trình gia công nó dễ dàng hơn. Về mặt lý thuyết, bản chất của hoá dẻo là thay đổi độ nhớt của hệ thống, tăng độ mềm dẻo của đại phân tử và tăng độ linh động của các cấu trúc ngoại vi phân tử.

Khi xảy ra quá trình dẻo hoá, các phân tử tương đối nhỏ của chất hoá dẻo thâm nhập vào polyme, tách các đại phân tử polyme ra, phá vỡ các cấu trúc ngoại vi phân tử, bao bọc các đại phân tử bằng một lớp đơn phân tử, che chắn các nhóm có cực. Nếu chất hoá dẻo không đủ để tách các đại phân tử ra khỏi nhau thì các cấu trúc ngoại vi phân tử có thể không bị phá vỡ nhưng độ linh động của chúng sẽ tăng lên và ảnh hưởng đến tính chất polyme. Loại dẻo hoá này có thể xảy ra cả khi ái lực giữa polyme và chất hoá dẻo rất thấp: các phân tử chất hoá dẻo không thể phá vỡ các cấu trúc ngoại vi phân tử mà chỉ chen vào giữa chúng trên mặt phẳng phân cách, dường như chỉ để thấm ướt và bôi trơn chúng, tăng độ linh động của các cấu trúc này lên. Loại dẻo hoá này được gọi là dẻo hoá giữa các cấu trúc (giữa các bó).

Hóa dẻo polyme

Nếu polyme có các phân tử mềm dẻo, việc đưa chất hoá dẻo vào làm tăng độ linh động của các đơn vị động học dẫn tới giảm nhiệt độ hoá thủy tinh và nhiệt độ chảy nhớt, đồng thời làm các nhiệt độ này gần lại với nhau.

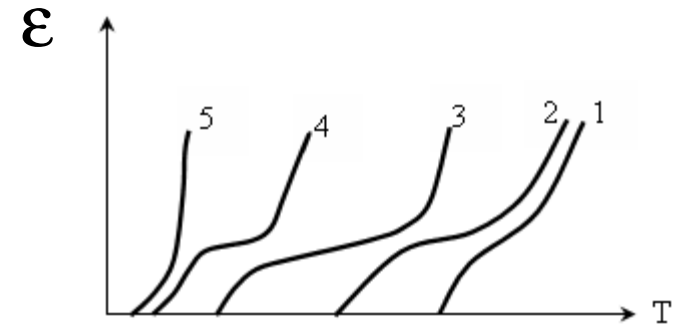
Vì vậy vùng trạng thái mềm cao của polyme chuyển sang vùng có nhiệt độ thấp hơn, đồng thời khoảng nhiệt độ mềm cao nhỏ lại và môđun đàn hồi giảm xuống. Khi lượng hoá dẻo đủ lớn, trạng thái mềm cao biến mất (đường 4) tương ứng với sự chuyển biến từ polyme dẻo hoá sang dung dịch polyme trong chất hoá dẻo.



Hóa dẻo polyme

Trong trường hợp polyme có đại phân tử rất cứng, trạng thái mềm cao hoàn toàn không có hoặc thể hiện rất yếu. Khi đó chất hoá dẻo chỉ có tác dụng làm giảm nhiệt độ hoá thuỷ tinh - lượng hoá dẻo càng nhiều thì T_g càng giảm mạnh.

Cũng có thể do tương tác mạnh giữa các phân tử chất hoá dẻo và các nhóm nguyên tử trong đại phân tử mà độ mềm dẻo của các đại phân tử polyme tăng lên đáng kể và kích thước của các đoạn - đơn vị động học của đại phân tử - giảm xuống. Vì vậy, nhiệt độ thuỷ tinh hoá sẽ giảm mạnh (T_g phụ thuộc vào kích thước đoạn) trong khi sự giảm nhiệt độ chảy vẫn bình thường với mọi sự dẻo hoá. Do đó khi đưa chất hoá dẻo vào, có thể sẽ xuất hiện hoặc mở rộng khoảng nhiệt độ mềm cao của polyme (đường 1,2,3). Nếu vẫn tiếp tục tăng lượng chất hoá dẻo khi độ mềm dẻo của phân tử không tăng được nữa thì sự thay đổi đường cong cơ nhiệt lại có đặc tính tương tự như đối với polyme có mạch mềm dẻo (đường 4,5).



Hóa dẻo polyme

Cần lưu ý rằng còn nhiều điều chưa rõ trong cơ chế hoá dẻo. Ví dụ khi nghiên cứu các hệ thống gồm polyme và chất hoá dẻo đều phân cực, người ta đã xác định được rằng sự giảm nhiệt độ thủy tinh của polyme tỷ lệ thuận với phần mol chất hoá dẻo được sử dụng (quy tắc phần mol)

$$\Delta T_g = k.n$$

Trong đó: k - hằng số; n - phần mol của chất hoá dẻo

Vai trò của chất hoá dẻo là ở chỗ khi tương tác với các nhóm có cực của polyme và dường như “che chắn” chúng, chất hoá dẻo làm yếu tương tác giữa các phân tử và giảm T_g . Do mỗi nhóm phân cực trong đại phân tử chỉ kết hợp được với một phân tử chất hoá dẻo, số lượng các nhóm bị “che chắn” trong đại phân tử sẽ trùng với số lượng phân tử chất hoá dẻo. Chính vì vậy, sự giảm T_g được xác định chỉ bởi số lượng các phân tử chất hoá dẻo, và - một cách gần đúng - không phụ thuộc vào hình dạng và kích thước của chúng.

Hóa dẻo polyme

Sự hoá dẻo của các polyme không phân cực hoặc phân cực yếu có khối lượng phân tử cao lại xảy ra kiểu khác - sự giảm nhiệt độ thủy tinh tuân theo qui tắc phần thể tích bằng nhau

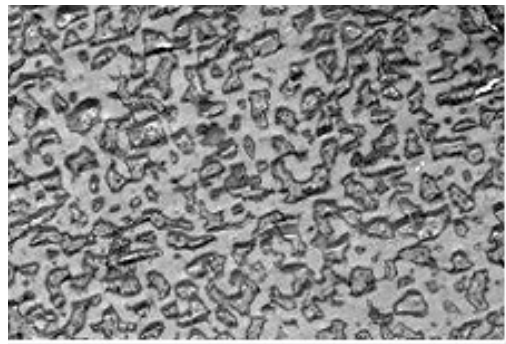
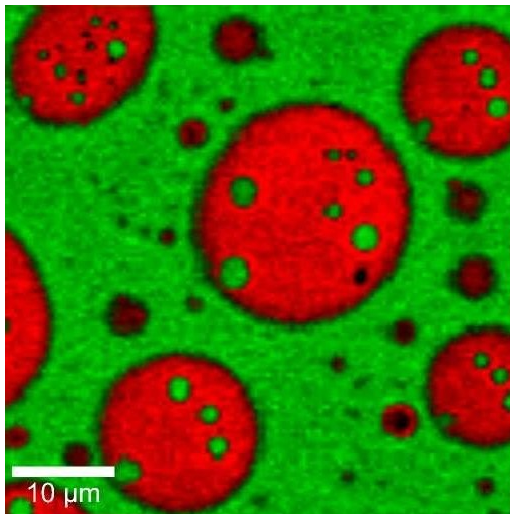
$$\Delta T_g = k.\varphi$$

Trong đó: φ - phần thể tích chất hoá dẻo

Người ta cho rằng trong trường hợp này, vai trò chính không phải năng lượng tương tác giữa các phân tử polyme và chất hoá dẻo, mà là những thay đổi hình thái sắp xếp của các đại phân tử trong dung dịch chất hoá dẻo có kèm theo thay đổi entropi. Nếu trong hệ thống thể tích do chất hoá dẻo chiếm chỗ là như nhau với các loại hoá dẻo khác nhau thì số lượng các hình thái sắp xếp có thể có của mạch polyme cũng như nhau. Vì vậy với phần thể tích như nhau của các chất hoá dẻo khác nhau có thể chờ đợi sự chuyển dịch T_g như nhau.

Polyme blend

Trộn hai hoặc nhiều polyme với nhau là một trong những cách biến tính chúng. Ví dụ trộn polyme đàn hồi với một polyme kém đàn hồi sẽ làm tăng cường tính chất đàn hồi của polyme sau; bổ sung một polyme có độ bền cao vào polyme có độ bền thấp hơn sẽ tăng độ bền của sản phẩm, v.v... Tuy nhiên trong nhiều trường hợp cũng quan sát thấy sự giảm mạnh các tính chất cơ - lý của hỗn hợp polyme. Khi đó người ta cho rằng các polyme không tương hợp với nhau. Sự tương hợp của các polyme - đó là sự tạo thành hệ thống polyme - polyme ổn định về nhiệt động, nghĩa là tạo ra dung dịch thật của một polyme trong một polyme khác.



Tính chất cơ học của polyme

Ứng suất σ

Ứng suất là tải trọng đặt vào một đơn vị thiết diện mẫu. Tùy vào dạng tác động mà xác định ứng suất là kéo, nén hoặc uốn được đo bằng Pa hay MPa

$$\sigma_k = \frac{F}{S}$$

F: Lực tác dụng, N

S: Tiết diện ngang

$$\sigma_u = \frac{3FL}{h^2b}$$

F: Lực tác dụng, N

L: Khoảng cách giữa hai gối đỡ, mm

b: Chiều rộng của mẫu, mm

h: Chiều dày của mẫu, mm

$$\sigma_n = \frac{F}{S}$$

F: Lực tác dụng, N

S: Tiết diện ngang

Tính chất cơ học của polyme

Biến dạng tương đối

$$\varepsilon = \frac{l_t - l_0}{l_0}, \%$$

l_t : Độ dài ở thời điểm t

l_0 : Độ dài thời điểm ban đầu

Modun đàn hồi

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$$

Tùy vào dạng ứng suất (kéo, trượt,..) mà có modun đàn hồi kéo hoặc modun đàn hồi trượt. Thông thường phải chỉ rõ E được xác định ở giá trị biến dạng nào. Nếu không ta hiểu là E được xác định trong vùng biến dạng đàn hồi Hook

Câu hỏi ôn tập

1. Polyme là gì? Polyme khác hợp chất thấp phân tử như thế nào? Thế nào là monome, oligome.
2. Thế nào là độ trùng hợp, nhóm cuối và mắt xích cơ bản?
3. Có mấy loại copolime? Cho ví dụ minh họa.
4. Hình thái sắp xếp khác hình thái cấu tạo như thế nào?
5. Có mấy cách phân loại polyme? Cho ví dụ minh họa.
6. Phản ứng trùng hợp khác gì với phản ứng trùng ngưng? Cho ví dụ minh họa.
7. Đặc điểm đặc trưng của polyme mà các hợp chất thấp phân tử không có?
8. Độ mềm dẻo của polyme là gì? Các yếu tố ảnh hưởng đến độ mềm dẻo của polyme?
9. Hãy giải thích tại sao giai đoạn đầu của hiện tượng hồi phục ứng suất thì các góc hóa trị và độ dài liên kết lại bị thay đổi?

Câu hỏi ôn tập

10. Trong hiện tượng hồi phục ứng suất, hãy giải thích tại sao các phân tử polyme trong quá trình trượt lên nhau thì chúng lại cuộn tròn lại?
11. Trong trạng thái mềm cao, tại sao khi tác dụng lực lên các phân tử polyme làm chúng duỗi thẳng ra thì lại làm cho entropi giảm xuống?
12. Hiện tượng “chảy nguội” trong polyme thủy tinh là gì?
13. Tại sao khi hiệu số $T_g - T_b$ giảm xuống thì polyme đó càng mềm dẻo?
14. Chỉ số chảy là gì? Làm thế nào để xác định được chỉ số chảy?
15. Đặc điểm của polyme chảy nhớt là gì?
16. Trình bày cơ chế hóa dẻo polyme?
17. Tại sao khi cho chất hóa dẻo vào thì nhiệt độ hóa thủy tinh của polyme giảm xuống?
18. Modun đàn hồi đặc trưng cho tính chất gì của vật liệu?
19. Polyme blend là gì?
20. Độ bền mỏi tĩnh (creep) khác với độ bền mỏi động (fatigue) như thế nào?