

Chương I: CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

I. Định nghĩa Polymer:

Polymer là các hỗn hợp mà các phân tử được tạo thành từ một số lượng lớn các nhóm nguyên tử nối với nhau bằng các liên kết hóa học tạo thành một dãy dài.

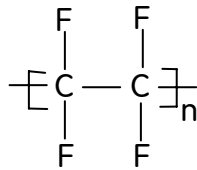
Có thể định nghĩa Polymer theo một cách rộng hơn như sau: Polymer là những hợp chất mà các tính chất vật lý của nó chỉ thay đổi chút ít trong khi đại phân tử tiếp tục tăng.

II. Một số tính chất cơ lý của vật liệu Polymer:

- Khối lượng riêng bé, độ bền riêng cao (Độ bền riêng là độ bền tính trên một đơn vị khối lượng).

- Một số Polymer có độ bền hóa học rất cao.

Ví dụ: Poly tetraflo ethylene không bị phá hủy bởi nước cường toan..



- Độ cách điện cao (đối với những Polymer không phân cực).

- Có tính chất quang học: Một số Polymer có độ trong suốt cao như PMMA (thủy tinh hữu cơ) được dùng làm các dụng cụ quang học, kính máy bay.

- Một số Polymer có khả năng bám dính rất tốt với nhiều loại vật liệu khác nhau (ví dụ Epoxy) nên được ứng dụng để làm keo dán, sơn.

- Một số Polymer có độ ma sát lớn, ít bị mài mòn (như cao su lưu hóa). Một số khác lại ít bị ma sát như Ploy tetraflo ethylene nên được ứng dụng để làm bạc trong các ổ trục không thể dùng bi.

- Một số Polymer có tính đàn hồi lớn (cao su).

- Độ bền nhiệt không cao. Phần lớn được sử dụng ở nhiệt độ trong khoảng từ 0 đến 140°C.

- Cách nhiệt, cách âm cao (vật liệu Polymer xốp).

III. Phân loại Polymer:

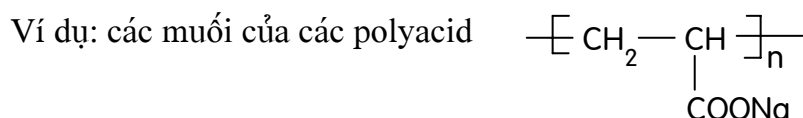
Có thể phân loại Polymer theo một số chỉ tiêu như sau:

- Theo thành phần có thể chia làm 3 loại: Polymer hữu cơ (organic Polymer), Polymer vô cơ (inorganic Polymer) và Polymer bán hữu cơ (semi- organic Polymer).

+ Polymer hữu cơ là Polymer chỉ có các nguyên tử : C, H, O, N, S, X (halogen) trong phân tử, trong đó có thể có O, N, X tham gia hình thành mạch chính.



Polymer hữu cơ cũng có thể là những Polymer có chứa các nguyên tố khác các nguyên tố trên nhưng những nguyên tố này không nằm trong mạch chính và không liên kết với các nguyên tử cacbon.



+ Polymer vô cơ: là những Polymer không chứa nguyên tử cacbon, các nguyên tử liên kết với nhau để tạo thành Polymer bằng liên kết hóa học (liên kết cộng hóa trị).



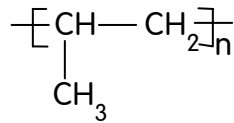
Từ định nghĩa này ta thấy kim loại không phải là Polymer vô cơ vì liên kết trong kim loại là liên kết kim loại.

+ Polymer bán hữu cơ: là những Polymer thuộc các trường hợp sau:

+ Mạch phân tử bao gồm C và các nguyên tố khác (trừ N, O, S).

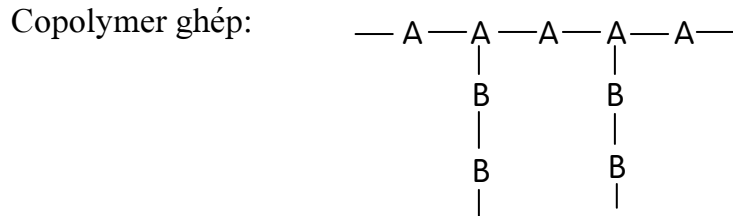
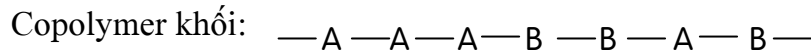
+ Mạch chính là mạch cacbon và có nhóm thế chứa các nguyên tố khác (trừ N, S, O, X) liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon trong mạch chính. (các polymer cơ kim)

Ví dụ:



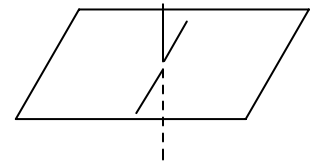
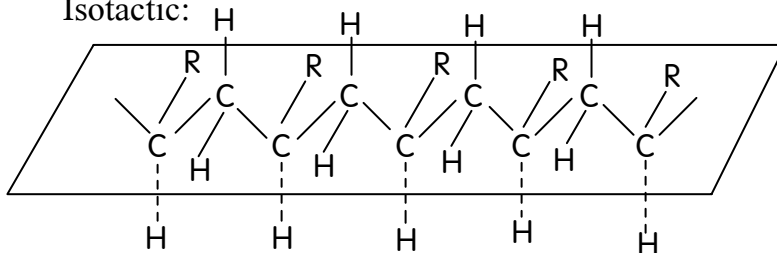
+ Copolymer (hoặc mixed Polymer): là những Polymer có chứa từ 2 loại Monomer trở lên trong đại phân tử Polymer.

Copolymer gồm có 2 loại: Copolymer khối và Copolymer ghép.

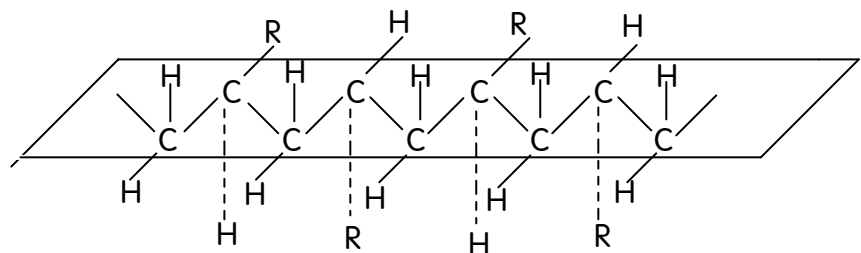


- Ngoài ra dựa vào thứ tự sắp xếp của các mắc xích trong mạch trong quá trình tạo thành polymer mà ta có Polymer mạch điều hòa hay không điều hòa. Tính bất điều hòa của Polymer có thể do nhiều nguyên nhân gây ra (chiều dài mạch chính, nhóm thế...) nhưng điều đáng quan tâm ở đây là cấu tạo điều hòa không gian của Polymer. Những Polymer mà tất cả các mắc xích và các nhóm phụ sắp xếp theo những trình tự nhất định gọi là Polymer điều hòa không gian. Tùy thuộc vào cách sắp xếp và mức độ đối xứng mà có thể chia làm 3 loại: Isotactic, Syndiotactic và Atactic.

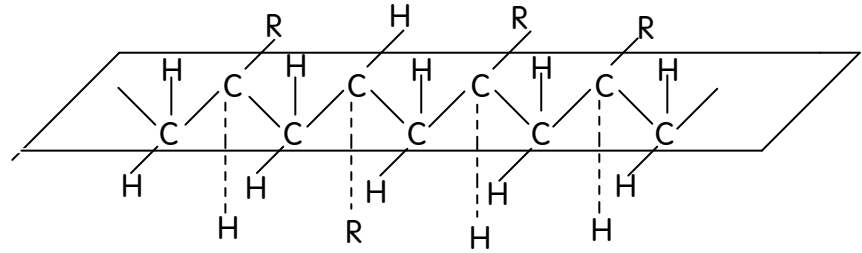
Isotactic:



Syndiotactic



Atactic:



IV. Trạng thái vật lý (tập hợp) và trạng thái pha:

1. Trạng thái vật lý (tập hợp):

Vật chất có thể tồn tại ở 3 trạng thái vật lý: Rắn, lỏng và khí. Các trạng thái này khác nhau về đặc trưng chuyển động và mật độ của các phân tử hoặc nguyên tử.

a. Trạng thái khí:

Ở trạng thái này, năng lượng chuyển động nhiệt của các phân tử lớn hơn nhiều so với năng lượng tác dụng tương hỗ giữa chúng. Do đó đặc trưng của trạng thái này là sự chuyển động hỗn loạn của các phân tử (bao gồm chuyển động tịnh tiến, chuyển động quay và chuyển động dao động), mật độ phân tử bé, không có hình dạng riêng và dễ thay đổi thể tích khi nhiệt độ thay đổi.

b. Trạng thái lỏng:

Là trạng thái trung gian giữa trạng thái khí và trạng thái rắn. Ở trạng thái này lực hút tương hỗ giữa các phân tử xấp xỉ bằng năng lượng chuyển động nhiệt của chúng, khoảng cách giữa các phân tử xấp xỉ bằng kích thước phân tử. Do vậy chất lỏng có hình dạng riêng (dạng cầu khi không chịu tác dụng lực) nhưng dưới tác dụng của ngoại lực nó dễ dàng thay đổi hình dạng (do các phân tử luôn luôn chuyển động và vị trí cân bằng luôn luôn thay đổi). Thể tích hầu như không đổi dưới tác dụng của ngoại lực.

c. Trạng thái rắn:

Trong trạng thái rắn, mật độ phân tử cao (khoảng cách giữa các phân tử bé). Các phân tử không thay đổi vị trí và chuyển động quay nhưng có sự dao động xung quanh vị trí cân bằng, thường vào khoảng 10^{13} đến 10^{14} dao động / giây. Do độ linh động của các phân tử bé nên khó thay đổi hình dạng.

Sự khác biệt về độ linh động của phân tử dẫn đến sự khác nhau về cơ chế khuếch tán. Đối với trạng thái lỏng và trạng thái khí thì sự khuếch tán xảy ra do sự thay đổi vị trí của các phân tử (khi phân tử này đến vị trí mới thì vị trí cũ của nó được thay thế bằng một

phân tử khác). Đối với trạng thái rắn sự khuếch tán xảy ra chủ yếu do sự chuyển động (nhảy) của nguyên tử đến vị trí trống bên cạnh. Những vị trí trống này luôn luôn tồn tại trong vật thể do những sai sót trong cấu trúc của mạng lưới tinh thể.

Chính vì cơ chế khác nhau như vậy nên sự khuếch tán trong chất rắn xảy ra chậm hơn trong chất lỏng và chất khí.

2. Trạng thái pha:

Có hai quan điểm về pha:

- Theo quan điểm nhiệt động học: Pha là một phần đồng nhất của hệ thống được tách riêng với các phần khác nhờ bề mặt phân chia giữa chúng và khác nhau về tính chất nhiệt động. Một pha phải có thể tích riêng ứng với điều kiện áp suất, nhiệt độ và các tính chất nhiệt độ động khác.

- Theo quan điểm cấu tạo các pha khác nhau là do cách sắp xếp của các phân tử. Phụ thuộc vào cách sắp xếp này mà có thể có hai trạng thái pha: Pha tinh thể và pha vô định hình.

+ Pha tinh thể: Được đặc trưng bởi sự sắp xếp theo trật tự xa ba hướng của các phân tử hoặc nguyên tử.

+ Pha vô định hình: Trong pha vô định hình có tồn tại trật tự gần (trật tự gần là trật tự có khoảng cách xấp xỉ bằng kích thước phân tử). Các phân tử ở gần một phân tử xác định có thể có một trật tự xác định nhưng ở khoảng cách xa hơn thì trật tự này không tồn tại.

Pha tinh thể phần lớn tồn tại ở trạng thái tập hợp rắn (trừ tinh thể lỏng), còn pha vô định hình có thể ở cả ba trạng thái rắn, lỏng hoặc khí.

V. các khái niệm hiện đại về cấu tạo phân tử polymer:

1. Khái niệm mạch dài:

Phân tử Polymer có chiều dài lớn hơn rất nhiều so với kích thước của một mắt xích (chiều ngang).

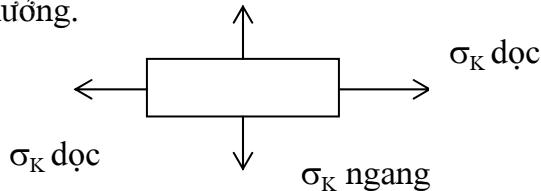
Mạch dài này có thể bị uốn cong hoặc cuộn rối do:

+ Chuyển động nhiệt của đoạn mạch hoặc mắt xích

+Mạch quá dài so với chiều ngang

2. Tính bất đẳng hướng:

Khi tác dụng lên mẫu Polymer bằng ngoại lực thì ta thấy lực tác dụng theo chiều dọc cần phải lớn thì mẫu mới bị biến dạng hoặc đứt còn theo chiều ngang thì chỉ cần một lực nhỏ hơn. Hiện tượng tính chất của polymer không đồng nhất như vậy gọi là tính chất bất đẳng hướng.



3. Tính có cực của polymer:

Liên kết có cực: là liên kết cộng hoá trị của các nguyên tử có độ âm điện khác nhau. Độ có cực của một liên kết được đánh giá bằng mômen lưỡng cực: $M_0 = q.l$.

q : điện tích

l : Khoảng cách giữa 2 điện tích.

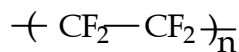
Khoảng cách giữa các điện tích $\approx 10^{-8}$ Cm và $q \approx 10^{-10}$ đơn vị điện tích $\Rightarrow M \approx 10^{-8} \cdot 10^{-10} = 10^{-18}$ đơn vị tĩnh điện = 1 debye.

Các M_0 thay đổi từ 1 ÷ 10 debye.

- Đối với các polymer:

+ Các loại polymer có cấu tạo theo loại H- C coi như không phân cực: PE, PP, Polybutadien, Polyizopren, Polyizobutylen. Các polymer phân cực: PVR, cellulose (có chứa nhiều nhóm OH) polyacrylonitrit chứa nhóm -CN có độ phân cực cao, polyacrylic acid, polymetacrylic acid (COOH)...

Tuy nhiên sự có mặt của các nhóm phân cực trong phân tử không phải luôn làm cho phân tử bị phân cực. Nếu các liên kết phân cực trong phân tử được sắp xếp đối xứng thì $M_0 = 0$.



Vì vậy sự phân cực của một polymer có thể được quyết định bởi độ phân cực của các nhóm thế, mức độ đối xứng của sự sắp xếp các nhóm này trong không gian và mật độ phân bố của chúng dọc theo mạch.

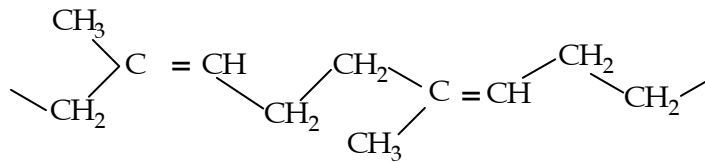
4. Hình thái cấu tạo, hình thái sắp xếp của mạch phân tử polymer:

a. Hình thái cấu tạo (cấu hình: configuration):

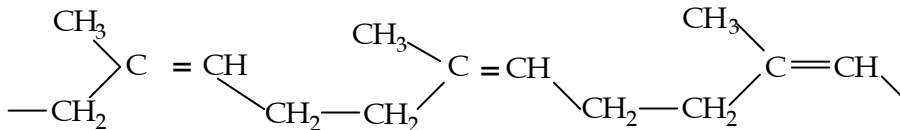
Là sự sắp xếp của các nhóm nguyên tử trong không gian theo những vị trí cố định ứng với cấu tạo xác định. Sự sắp xếp này không thể biến đổi cho nhau được và nó được quy định bởi cơ chế của quá trình trùng hợp. vì thế không thể thay đổi vị trí mà không bẻ gãy liên kết đơn. Các cấu hình bao gồm cả đồng phân hình học (cis, trans) và đồng phân lập thể. Trong một mạch polymer dài có thể có các hình thái cấu tạo khác nhau.

Ví dụ: Polyisopren có 2 hình thái cấu tạo bền vững:

- Cấu tạo trans - guttapersa:

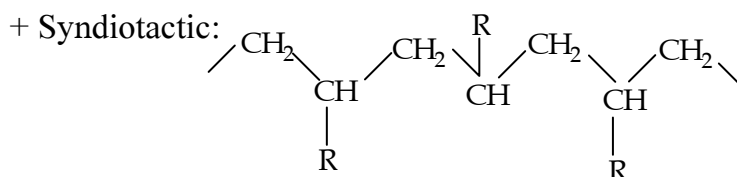
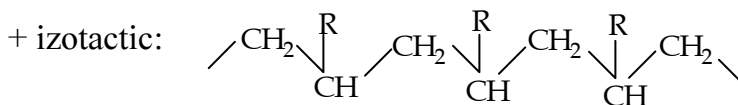


- Cấu tạo cis - polyisopren:

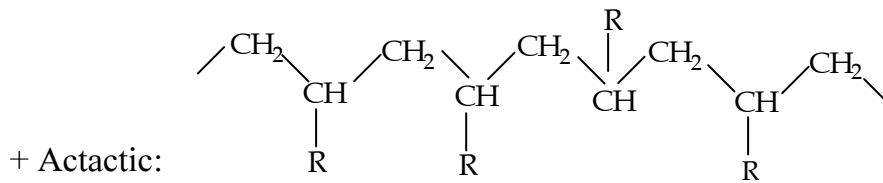


Đồng phân này chính là cao su thiên nhiên

• PS có 3 hình thái cấu tạo:

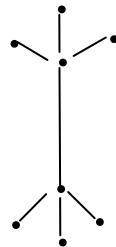


Hai loại này được gọi là cấu tạo điều hoà.



b. *Hình thái sắp xếp (cấu dạng: conformation)*: là sự thay đổi vị trí của các nguyên tử (nhóm nguyên tử) trong không gian do chuyển động nhiệt gây ra.

Ví dụ: phân tử C_2H_6 có thể thay đổi cấu dạng từ cis sang trans bằng cách quay quanh liên kết C-C mà không bị bẻ gãy liên kết.



trans

Như vậy, cấu dạng nói lên sự thay đổi vị trí của các nguyên tử trong không gian. Nói cách khác cấu dạng là khả năng định hướng trong không gian của các dây Polymer, được tạo ra bởi sự quay của các dây Polymer quanh các liên kết đơn, đặc trưng nhiệt động của quá trình này là sự thay đổi entropy của hệ.

SỰ MỀM DẪO CỦA MẠCH POLYMER

Cho đến năm 1934 các đại phân tử polymer vẫn được coi là rất dài và cứng như que đũa. Tuy nhiên quan niệm này không thể giải thích được nhiều tính chất vật lý của vật liệu polymer, ví dụ như khả năng phục hồi biến dạng của cao su thiên nhiên rất lớn.

Ngày nay khái niệm về hình dạng của đại phân tử xuất phát từ sự quan sát biểu đồ của chuyển động nhiệt gọi là sự quay nội tại của những phần riêng biệt của phân tử so với các phần khác.

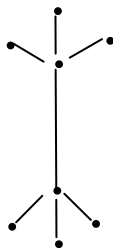
II. Sự quay nội tại của phân tử, Thêm thế năng quay:

1. Sự quay nội tại của hợp chất thấp phân tử:

Để đơn giản ta xét phân tử C_2H_6 và dẫn xuất của nó.

*/ C_2H_6 :

Cấu tạo của C_2H_6 trong không gian có thể được biểu diễn như sau:

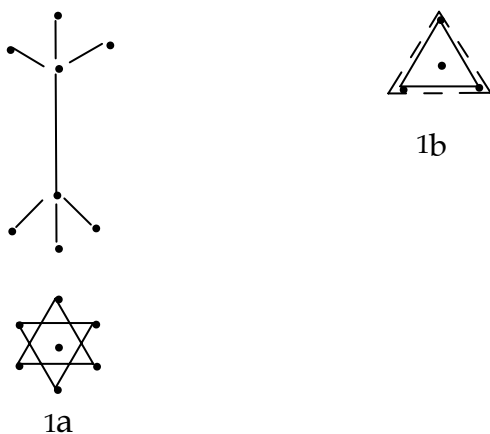


Van't Hoff cho rằng nhóm CH_3 có thể quay quanh liên kết σ C-C. và như thế do chuyển động nhiệt độ, sự sắp xếp của các nguyên tử trong không gian thay đổi liên tục, tại các vị trí của các nguyên tử thì phân tử sẽ có một thế năng xác định. Giá trị này phụ thuộc vào sự tương tác giữa các phân tử, electron...

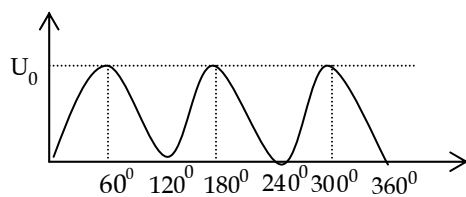
Khi nhóm $-CH_3$ quay quanh liên kết C-C thì thế năng u thay đổi: $u = f(\varphi)$

φ : góc quay.

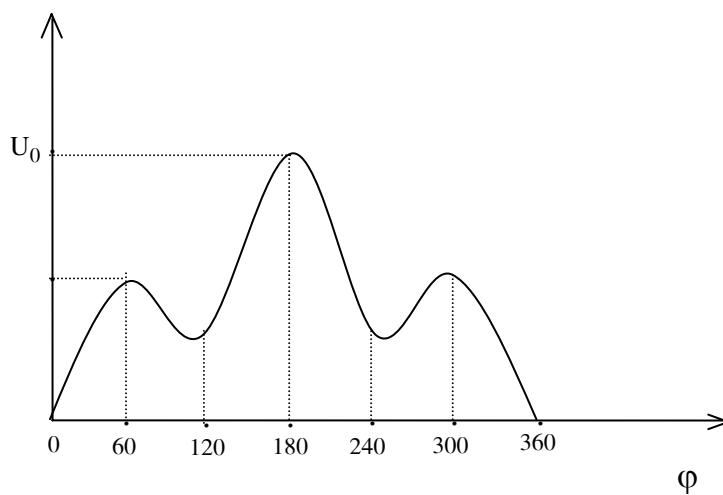
Giả sử tại một thời điểm nào đó các nguyên tử trong phân tử C_2H_6 có vị trí như hình 1a và thế năng của phân tử ứng với vị trí này là u_1 . Khi nhóm $-CH_3$ quay một góc 60° thì sẽ đến vị trí như hình 1b và thế năng là u_2 . Nếu thêm một góc 60° nữa thì trở lại hình 1a



Rõ ràng ta thấy U_1 nhỏ nhất và U_2 lớn nhất. Nếu quy ước góc thế năng ở vị trí hình 1a = 0 thì thế năng ở hình 1b là lớn nhất. Sự phụ thuộc thế năng của phân tử etan vào vị trí góc quay có thể biểu diễn như sau:



Với phân tử dicloetan có thể biểu diễn:



Như vậy để chuyển phân tử từ vị trí có thế năng thấp nhất đến vị trí có thế năng cao hơn thì phải cung cấp cho nó một năng lượng. Năng lượng đó gọi là thêm thế năng và để có sự quay xung quanh liên kết thì năng lượng cần cung cấp phải $> U_0$. U_0 gọi là thêm thế năng quay. Khi U_0 càng bé thì mạch phân tử càng dễ chuyển động nhiệt nghĩa là mạch càng mềm.

$-U_0$ được tính toán từ trạng thái nhiệt độ động của khí lý tưởng, tức là các phân tử độc lập.

**/ Sự thay đổi của U_0 :*

+ Ban đầu nếu tăng số nhóm $-CH_2$ thì $U_0 \uparrow$ (ở trạng thái oligvmer)

+ Khi số mạch nhánh và kích thước mạch nhánh tăng thì U_0 tăng. Tuy nhiên nếu kích thước của mạch nhánh tăng lên nhiều thì sự dao động hoặc quay của nó lại làm cho mạch trở nên mềm dẻo mặc dù U_0 lớn.

+ Khi trong phân tử bên cạnh liên kết σ có liên kết π thì U_0 không lớn

+ Trong phân tử có liên kết dị mạch C-O, C-S, C-Si thì U_0 không lớn.

+ Trong mạch phân tử có các nguyên tử Cl hoặc F sắp xếp không đối xứng thì U_0 tăng.

Ví dụ:

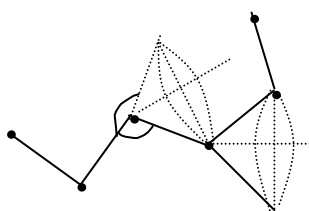
	U_0		U_0
	(Kcal/mol)		(Kcal/mol)
$CH_3 - CH_3$	2,8	$CH_3 - CF_3$	$3,70 \pm 0,45$
$CH_3 - C_2H_5$	3,4	$CH_3 - OH$	1,07
$CH_3 - CH(CH_3)_2$	3,9	$CH_3 - OH$	1,06
$CH_3 - C(CH_3)_3$	4,4	$CH_3 - NH_2$	1,90
$CH_3 - CH=CH_2$	1,95	$CH_3 - SiH_3$	1,70
		$CF_3 - CF_3$	4,35

Từ bảng ta thấy U_0 của C_2H_6 tương đối thấp và nếu ở điều kiện thường (nhiệt độ phòng) thì động năng của nó cũng đủ lớn để sự quay xảy ra dễ dàng. Sự thay đổi vị trí của các nguyên tử trong C_2H_6 khoảng 10^6 lần/sec.

Lý thuyết về sự quay nội tại của phân tử polymer được đưa ra bởi Kuhn, Mark, Guth. Họ cho rằng dây các mắc xích có thể quay trong mạch.

Sự quay nội tại của một phân tử polymer riêng biệt không hoàn toàn tự do vì:

- + Khi quay thì góc hoá trị phải không thay đổi hoặc thay đổi không đáng kể ($109^{\circ}28'$)
- + Trong phân tử có các nhóm thế, nhóm phân cực làm cản trở sự quay



Nếu trong hệ thống polymer (hệ thống ngưng tụ) còn có thêm một số tương tác giữa các phân tử làm ảnh hưởng đến sự quay. Tuy nhiên các giá trị của các lực này rất khó tính toán, vì thế các giá trị tính toán được lấy từ sự tương tác nội phân tử. Có 2 loại tương tác nội phân tử khác nhau:

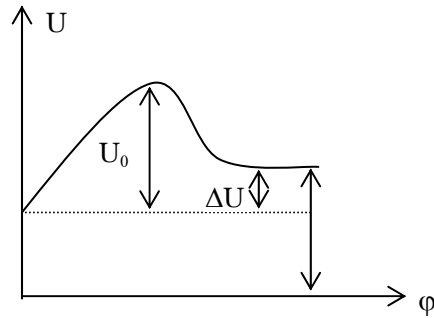
- Tương tác ở khoảng gần
- Tương tác ở khoảng xa: Loại tương tác này xảy ra khi một dây dài bị cuộn xoắn lại.

Giả sử tại một vị trí nào đó một dây mắc xích có thể năng là U_1 và trong quá trình chuyển động nhiệt dây này đến vị trí có thể năng là U_2 thì:

$\Delta u = U_1 - U_2$ xác định sự mềm dẻo của mạch, thực hiện khi có cân bằng nhiệt động này được gọi là độ mềm dẻo nhiệt động.

Về ý nghĩa, độ mềm dẻo nhiệt động nói lên khả năng tồn tại của các mắc xích tại các vị trí có năng lượng cực tiểu. Để đến được vị trí này đòi hỏi mắc xích phải quay. Nếu năng lượng dự trữ không đủ để quay thì các mắc xích chỉ dao động quanh vị trí có năng lượng cực tiểu, dao động này cũng tạo ra độ mềm dẻo cho mạch.

Độ mềm dẻo của dây được xác định bởi giá trị U_0 gọi là độ mềm dẻo động học.



2. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ mềm dẻo của mạch:

- Thêm thế năng quay U_0
- Trọng lượng phân tử
- Kích thước nhóm thế
- Mật độ liên kết ngang (mạng lưới không gian)
- Nhiệt độ.

*/ Dựa vào độ mềm dẻo của mạch polymer có thể chia polymer thành 2 nhóm lớn: elastomer plastic.

- elastomer: là những polymer có độ mềm dẻo cao ở nhiệt độ phòng.
- Plastic: là những polymer cứng ở nhiệt độ phòng.

Tuy nhiên sự phân chia này có tính chất tương đối vì độ mềm dẻo động học của polymer phụ thuộc vào nhiệt độ. Tính tương đối cũng còn thể hiện ở những polymer có thể tồn tại trong cả 2 trạng thái elastomer hoặc plastic ở nhiệt độ phòng đó là những polymer có khả năng kết tinh ở nhiệt độ phòng.

III. Đánh giá độ mềm dẻo của mạch polymer:

1. Đánh giá độ mềm dẻo theo độ giảm áp suất hơi:

Dựa vào định luật Raun:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = \frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2^*}$$

P_1 : áp suất hơi trên bề mặt dung dịch

P_1^0 : áp suất hơi trên bề mặt dung môi

g_1 : khối lượng của dung môi trong dung dịch

g_2 : khối lượng của polymer trong dung dịch

M_1 : trọng lượng phân tử của dung môi

M_2^* : trọng lượng phân tử biểu kiến của polymer là giá trị tương đương với trọng lượng phân tử của một polymer cần phải có để có thể tạo thành dung dịch lý tưởng với dung môi đang xét.

M_2^* phụ thuộc vào nồng độ dung dịch. Ví dụ: M_2^* của dung dịch polyiso butylen đậm đặc = 1500 tức là có $\frac{1500}{56} = 27$ mắc xích. 27 mắc xích này có khả năng trao đổi vị trí với các phân tử dung môi và được gọi là đoạn nhiệt động.

Như vậy khi M_2^* càng lớn thì mạch càng cứng

2. Đo entropi của hỗn hợp polymer (polymer - dung môi):

Entropi của hỗn hợp càng lớn thì độ mềm dẻo của mạch càng lớn.

CẤU TRÚC TRÊN PHÂN TỬ CỦA POLYMER

Trong nhiều năm, việc nghiên cứu trật tự sắp xếp các đại phân tử nhằm mục đích chứng minh khả năng tồn tại của một polymer ở trạng thái vô định hình hoặc tinh thể và nghiên cứu dạng mạng lưới của các tinh thể polymer đó. Trong những năm 30 người ta đưa ra lý thuyết mixel về cấu trúc của polymer. Theo lý thuyết này thì các đại phân tử tập hợp lại thành các mixel, mỗi mixel chứa 40 - 50 đại phân tử. Thực tế cấu trúc này được quan sát thấy khi kéo căng một số elastomer. Chúng mất đi khi lực được giải phóng, quan điểm này không thể giải thích các tính chất của polymer và không giải thích được quá trình hòa tan của polymer (thuyết mixel là thuyết của hệ keo mà hệ keo không bền nhiệt động, còn dung dịch polymer bền nhiệt động)

Sự phát triển của khái niệm về độ mềm dẻo của mạch và nhiều thí nghiệm về cấu trúc vật liệu đã dẫn đến một ý tưởng mới về sự sắp xếp tương hỗ giữa các đại phân tử của polymer. Do vậy, những polymer vô định hình như cao su được xem như là các tổ hợp của các dây dài, mềm dẻo, cuộn rối, thay đổi hình dạng liên tục do chuyển động nhiệt của các mắt xích. Mô hình polymer tinh thể dự báo sự tồn tại trong đó cả vùng vô định hình và tinh thể. Điều này có nghĩa là một dây polymer có thể tham gia vào một số vùng tinh thể và vùng vô định hình, theo mô hình này phần dây ở vùng vô định hình sẽ ở dạng cuộn rối. Quan niệm này được chấp nhận rộng rãi trong một thời gian dài.

Kagin và một số tác giả khác đã đề nghị một số ý tưởng như sau:

1. Các dây phân tử mềm dẻo, cuộn rối ngẫu nhiên không thể kết bó với mức độ chặt chẽ cao. Ngược lại một số vật liệu polymer qua thí nghiệm cho thấy có sự tồn tại của các bó ở mức độ cao.
2. Sự chuyển pha dễ dàng của polymer khi đun nóng hoặc làm lạnh không thể giải thích bằng ý tưởng các dây cuộn rối (rối rắm).
3. Có thể xây dựng một mô hình polymer trong đó các dây có thể đi ra khỏi vùng trật tự, trở nên rối rắm và hình thành một vùng trật tự trở lại.

Các quan sát từ kính hiển vi điện tử vào những năm 1950 đã đưa ra những ý tưởng mới liên quan đến cấu trúc trên phân tử trong polymer. Khái niệm này đề cập đến tất cả các cấu trúc được hình thành do các kiểu kết bó của đại phân tử. Người ta đã tìm thấy các polymer có thể có rất nhiều các cấu trúc trên phân tử trong trạng thái tinh thể và có thể

hình thành các trật tự hoặc tổ chức riêng thậm chí ngay cả có pha vô định hình. Đơn vị cơ bản hình thành cấu trúc trên phân tử là các giọt cầu (globale) hoặc các đại phân tử duỗi thẳng. Khi các globale này tiếp xúc với nhau sẽ hình thành cấu trúc chứa nhiều phân tử dạng cầu hoặc hình thành các bó nếu các globale không cuộn lại. Các bó cũng có thể được hình thành từ các dây cứng nhắc khi chúng tiếp xúc. Các quá trình này xảy ra hoặc khi polymer được tạo thành từ dung dịch hoặc nóng chảy hoặc được sản xuất bằng phương pháp trùng hợp. Một bó có kích thước dài hơn một đại phân tử. Điều này có nghĩa là một bó có thể chứa nhiều hàng các dây được sắp xếp gần nhau. Kết luận này xuất phát từ sự quan sát chiều dày của bó, chúng chứa một số lượng không nhiều lắm các đại phân tử. Dưới những điều kiện xác định nếu các đại phân tử trong bó đủ mềm dẻo các bó có thể bị uốn cong.

Khả năng tự sắp xếp của một dây trong bó phụ thuộc vào độ mềm dẻo của chúng và sự tương tác giữa phân tử. Các dây mềm dẻo tự sắp xếp rất nhanh trong các bó bởi vì nó có khả năng thay đổi hình thái sắp xếp và di chuyển từng phần. Sự sắp xếp trong bó của các dây cứng là do tương tác giữa các nhóm phân cực của chúng (sự có mặt của các nhóm này là nguyên nhân chính làm dây polymer cứng). Các bó hình thành trong trạng thái vô định hình của một polymer được đặc trưng bởi trật tự gần trong sự sắp xếp của dây. Trật tự sắp xếp của dây trong bó có thể hoàn hảo hoặc không hoàn hảo.

Các bó của các dây polymer là cấu trúc trên phân tử đơn giản nhất được tìm thấy trong polymer không có khả năng kết tinh cũng như trong polymer có thể kết tinh. Một bó của các dây được hình thành một cách ngẫu nhiên và cũng mất đi ngẫu nhiên. Đây là sự khác nhau giữa bó của các dây và mixel. Tuy nhiên do chiều dài lớn nên thời gian tồn tại của một bó của các dây lớn hơn các chùm phân tử trong chất lỏng thấp phân tử.

Ở nhiệt độ thấp hơn T_g các bó rất ổn định, đặc biệt trong các polymer với các dây cứng và có sự tương tác mạnh giữa các phân tử. Chúng tập hợp lại thành cấu trúc lớn hơn gọi là các sợi vô định hình hoặc các cấu trúc nhánh (dendrite) nhưng vẫn giữ nguyên bản chất là một nguyên tố.

Ở nhiệt độ cao hơn T_g khi độ linh động của các đại phân tử và các bó đủ cao, chúng sẽ kết hợp với nhau để tạo thành các cấu trúc dãi (bended) băng. Đây là đặc trưng của polymer ở trạng thái mềm cao trừ khi các phân tử của chúng cuộn lại thành giọt cầu.

Nếu một bó được hình thành từ các dây không điều hòa sẽ xuất hiện các ứng suất nội. Ứng suất này có thể là nguyên nhân làm cho nó bị uốn cong và đôi khi tạo thành các hình dạng hình học điều hòa nhưng không có sự chuyển pha mà vẫn nằm trong trạng thái vô định hình.

Nếu bó được hình thành từ các dây điều hòa thì trật tự bắt đầu được hình thành trong pha vô định hình và phát triển, cuối cùng là sự kết tinh. Đây là quá trình gồm nhiều giai đoạn.

Có 2 cơ chế về sự hình thành đơn tinh thể polymer. Cơ chế thứ nhất cho rằng sự kết tinh là do sự tự sắp xếp của các đại phân tử mềm dẻo điều hòa bên trong các bó dưới những điều kiện nhiệt động tương ứng để hình thành mạng lưới không gian. Các bó kết tinh có bề mặt phân chia giữa chúng. Những bó như vậy là các nhân của một pha tinh thể mới. Sự xuất hiện năng lượng bề mặt lớn tại bề mặt phân chia làm cho các bó xếp gấp (quá trình này làm giảm diện tích bề mặt). Với mục đích tương tự, các xếp gấp tiếp xúc với nhau theo mặt bên để tạo thành các phiến. Các phiến này có thể điều hòa hoặc không điều hòa. Một dây phân tử có thể tạo thành nhiều phiến, chiều dài mỗi phiến có thể lên đến 10 - 20 nm. Các dây đại phân tử chính sau đó sắp xếp vuông góc với mặt phẳng của các phiến. Một phiến sẽ gối lên (như ngói) (trùng lấp) vào phiến khác và hình thành các tinh thể điều hòa bề mặt (regular faced crystals).

Cơ chế thứ 2 có liên quan đến sự kết tinh bên trong bó và sự sắp xếp của các bó kết tinh dọc theo sợi. Theo cơ chế này thì không có sự gấp khúc của các bó. Một polymer có thể kết tinh theo cả hai cơ chế (PE, polyvinyl syndiotactic).

Sự hình thành các đơn tinh thể cần những điều kiện xác định và thời gian xác định. Ví dụ chúng hình thành nếu dung môi bay hơi chậm từ dung dịch. Thường sự kết tinh dừng lại ở một trong các giai đoạn trung gian (hình thành các bó tinh thể phiến hoặc sợi). Trong những trường hợp như vậy, sự sắp xếp lại của các cấu trúc trung gian để làm giảm năng lượng bề mặt sẽ hình thành các spherulic. Spherulic là dạng cấu trúc lớn nhất trong polymer. Kích thước của chúng có thể thay đổi từ 10 μ m đến vài mm hoặc hơn. Đôi khi đơn tinh thể và các spherulic cùng tồn tại trong một hệ thống.

Trong một polymer thực không phải tất cả các phân tử được sắp xếp trong các bó mà một số có thể tồn tại ở dạng cầu. Trên các bó kết tinh các phần polymer ở dạng cầu vẫn là vô định hình và về nguyên tắc có thể tách ra từ các bó kết tinh và tạo thành pha vô định hình.

Theo Kagin tất cả các cấu trúc trên phân tử có thể chia thành 4 nhóm:

_ Cấu trúc dạng cầu: thường quan sát được ở các polymer vô định hình được sản xuất bằng phương pháp đa tụ.

_ Cấu trúc dải băng: đặc trưng cho tất cả các Polymer trong trạng thái mềm cao.

_ Cấu trúc dạng sợi: đặc trưng cho các Polymer đồng trùng hợp với trật tự cao.

_ Cấu trúc spherulic và tinh thể: đặc trưng cho các Polymer tinh thể.

I. Ảnh hưởng của kích thước và hình dạng của cấu trúc trên phân tử đến độ bền của Polymer:

Kích thước và hình dạng của cấu trúc siêu phân tử có ảnh hưởng lớn đến tính chất cơ lý của một Polymer.

Ví dụ: Một mẫu Polymer có các Spherulite nhỏ sẽ có độ bền cao và độ đàn hồi tốt. Trong khi đó các mẫu Polymer có các Spherulite lớn thì dễ bị bề gãy (dòn, dễ vỡ). Sở dĩ như vậy là do sự phá huỷ xảy ra trên bề mặt của các cấu trúc do đó khi tăng kích thước của các Spherulite thì sẽ tăng độ dòn và giảm độ bền.

Hình dạng của cấu trúc siêu phân tử cũng ảnh hưởng đến độ bền của vật liệu Polymer.

Ví dụ: Polyester của Acid isophtalic và Phenolphthalein nếu có cấu trúc dạng sợi thì độ bền va đập là $6 \div 10 \text{ Kg.cm/cm}^2$ trong khi đó cấu trúc dạng cầu chỉ từ $2 \div 3 \text{ Kg.cm/cm}^2$.

II. Một số phương pháp làm thay đổi cấu trúc trên phân tử của Polymer:

1. Phương pháp nhiệt luyện:

Thay đổi điều kiện nhiệt độ gia công thì cấu trúc sẽ thay đổi. Phương pháp này đơn giản nhưng tốn năng lượng và có thể làm lão hoá Polymer.

2. Phương pháp định hướng:

Dùng ngoại lực để định hướng mạch phân tử. Phương pháp này làm tăng độ bền từ $10 \div 20\%$ nhưng chỉ áp dụng được cho một số Polymer mạch cứng.

3. Dùng mầm kết tinh nhân tạo:

Có 2 loại mầm:

- Chất rắn: một số Oxit kim loại.

- Chất lỏng: có tác dụng như chất hoạt động bề mặt, nó sẽ bao phủ và làm thay đổi kích thước, hình dạng tinh thể.

Phương pháp này có thể làm giảm một số tính chất của Polymer như tính chất cách điện, độ bền nước, bền hoá học.

4. Phương pháp hoá học:

Làm thay đổi cấu tạo hoá học của mạch phân tử và do đó sẽ thay đổi cấu trúc. Các phương pháp thường dùng là:

- Đồng trùng hợp.
- Ghép các Polymer với nhau.

Phương pháp này tạo ra cấu trúc bền vững do đó tính chất của Polymer ổn định hơn nhưng giá thành cao.

♣1. HIỆN TƯỢNG HỒI PHỤC

I. Khái niệm và định nghĩa:

Giả sử có một mẫu Polymer trong đó các mạch phân tử đang ở trạng thái cân bằng. Nếu tác dụng lên mẫu một ngoại lực (ví dụ lực kéo) khi đó các mạch phân tử sẽ có sự sắp xếp lại trật tự để đạt được sự ổn định mới, cân bằng này khác với cân bằng ban đầu.

Hiện tượng mẫu Polymer chuyển từ cân bằng cũ đến cân bằng mới gọi là hiện tượng hồi phục. Vậy quá trình hồi phục là quá trình biến đổi theo thời gian của Polymer từ trạng thái không cân bằng đến trạng thái cân bằng.

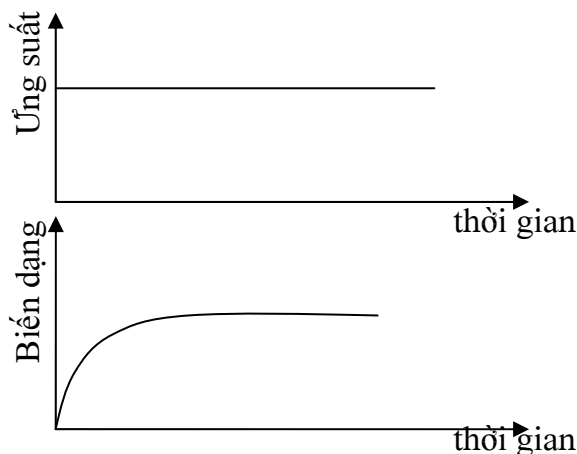
Thời gian cần thiết để lập lại cân bằng mới gọi là thời gian hồi phục.

II. Các dạng hồi phục:

1. Hồi phục biến dạng:

Giả sử tác dụng lên mẫu một ứng suất không đổi (ví dụ ứng suất kéo) và nhỏ hơn nhiều so với ứng suất phá huỷ mẫu Polymer. Nếu nó không gây ra sự chảy thì mẫu sẽ dài từ từ ra đến một lúc nào đó thì không dài thêm ra được nữa. Độ biến dạng trên một đơn vị chiều dài (biến dạng tương đối) không đổi theo thời gian được gọi là biến dạng mềm cao cân bằng, ký hiệu là ϵ_{∞} . ϵ_{∞} luôn lớn hơn bất kỳ biến dạng nào trong khoảng thời gian biến dạng: $\epsilon_{\infty} > \epsilon_t$.

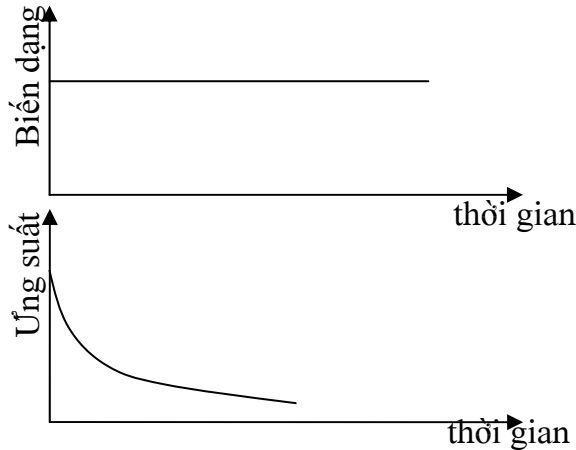
Khi chưa đạt được biến dạng mềm cao cân bằng thì trong mẫu Polymer có hiện tượng hồi phục. Quá trình hồi phục này gọi là hồi phục biến dạng.



Từ đây người ta đưa ra khái niệm độ dẻo của Polymer: $D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$

2. Hồi phục ứng suất:

Giả sử tác dụng lên mẫu Polymer một ứng suất σ_1 làm cho mẫu bị biến dạng ε_1 . Muốn ε_1 không đổi thì phải giảm ứng suất tác dụng theo thời gian. Quá trình giảm ứng suất theo thời gian để biến dạng không đổi gọi là quá trình hồi phục ứng suất.



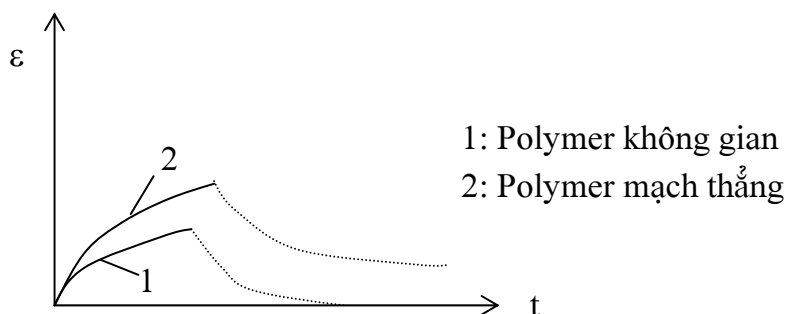
Nếu vận tốc tác dụng lực càng nhanh thì ứng suất để gây ra cùng một độ biến dạng sẽ càng lớn

Modun hồi phục trong trường hợp này được tính như sau:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}$$

3. Hồi phục sau tác dụng (đàn hồi sau tác dụng):

Giả sử mẫu Polymer đang chịu tác dụng của một ngoại lực và các mạch phân tử đang ở trạng thái cân bằng. Nếu bất ngờ giải phóng lực thì nó sẽ có sự sắp xếp lại cân bằng mới (ứng với trạng thái không có lực tác dụng). Quá trình này gọi là quá trình hồi phục sau tác dụng.



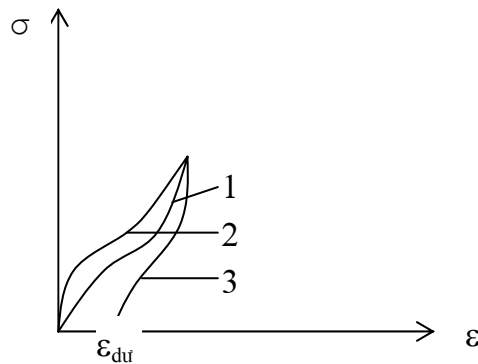
Đối với Polymer mạch thẳng do trong quá trình biến dạng đã có sự trượt tương đối giữa các mạch phân tử nên ϵ chỉ giảm đến một giá trị nào đó còn Polymer không gian do không có sự trượt giữa các mạch nên ϵ giảm đến 0 khi giải phóng lực.

II. Đặc điểm của hiện tượng hồi phục:

1. Hiện tượng trễ:

a/ Khái niệm:

Nếu tác dụng lên mẫu Polymer một lực và lực này tăng từ từ sao cho tại mỗi thời điểm trong mẫu Polymer luôn có sự cân bằng. Đường tải trọng trong trường hợp này là đường 1.



Thực tế thời gian tác dụng lực không đủ để cho mẫu Polymer đạt được trạng thái cân bằng nên biến dạng này phải nhỏ hơn biến dạng trong trường hợp mẫu đạt trạng thái cân bằng. Đường cong tải trọng trong trường hợp này là đường cong 2.

Khi tháo tải trọng: Nếu thời gian tháo chậm đủ để mẫu đạt cân bằng thì đường tháo tải trùng với đường 1. Thực tế thời gian tháo tải không đủ chậm để mẫu đạt cân bằng nên biến dạng của mẫu tại mỗi thời điểm luôn lớn hơn biến dạng cân bằng. Đường cong tháo tải trong trường hợp này là đường 3

Hiện tượng như vậy gọi là hiện tượng trễ. Vì có hiện tượng trễ nên khi $\sigma = 0$ thì trong mẫu vẫn còn biến dạng và gọi là biến dạng dư.

- Nếu có xảy ra hiện tượng trượt tương đối giữa các mạch phân tử với nhau trong quá trình tác dụng lực thì biến dạng dư không mất đi và gọi là biến dạng dư thật .

- Nếu không có sự trượt giữa các mạch phân tử thì biến dạng dư sẽ dần dần mất đi và gọi là biến dạng dư biểu kiến.

b/ Ảnh hưởng của vận tốc tác dụng lực và nhiệt độ lên hiện tượng trễ :

- Nếu vận tốc đặt tải trọng và bỏ tải trọng nhỏ thì diện tích vòng trễ càng bé .
- Nếu vận tốc đặt tải trọng và bỏ tải trọng lớn thì diện tích vòng trễ cũng bé .

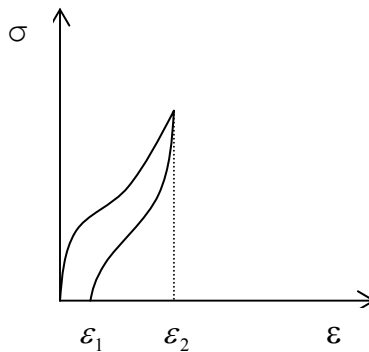
Diện tích vòng trễ khi cùng trị số tuyệt đối của lực tác dụng sẽ cực đại tại một vận tốc đặt lực nào đó.

• Nhiệt độ cũng có ảnh hưởng tương tự :

- Nếu nhiệt độ cao thì diện tích vòng trễ bé.
- Khi giảm nhiệt độ diện tích vòng trễ cũng bé nhỏ .

Vì vậy cho nên chỉ ở các nhiệt độ trung gian khi biến dạng của mẫu xảy ra với một tốc độ rõ rệt nhưng chậm hơn so với sự thay đổi lực tác dụng thì diện tích vòng trễ mới đạt cực đại.

c/ Ý nghĩa của vòng trễ:



Diện tích vòng trễ được tính theo công thức:

$$S = \int_0^{\varepsilon_2} \sigma_1 d\varepsilon + \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \sigma_2 d\varepsilon$$

Trong đó: σ_1, σ_2 : đại lượng lực tác dụng khi tăng và giảm.

Độ giãn dài tương đối:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

l: chiều dài sau khi biến dạng.

l_0 : chiều dài của mẫu ban đầu.

Công tiêu tốn (hay hoàn lại) khi mẫu dãn ra (hay co lại) một đoạn dl được biểu diễn bằng phương trình:

$$\sigma \cdot d\varepsilon = \frac{F}{S} \cdot \frac{dl}{l_0} = \frac{F \cdot dl}{V}$$

V : thể tích mẫu.

S : tiết diện ngang của mẫu.

Tích phân thứ nhất: công tiêu tốn của quá trình kéo căng mẫu (bằng ngoại lực tính cho một đơn vị thể tích mẫu co lại).

Tích phân thứ hai: công hoàn lại khi mẫu co. trường hợp này công có giá trị âm do khi mẫu co lại sẽ sản sinh ra công.

Tổng hai tích phân trên (hay chính là diện tích vòng trễ) cho ta hiệu số năng lượng tiêu hao và hoàn lại. Diện tích vòng trễ càng lớn thì năng lượng còn lại trong mẫu biến dạng càng lớn. Năng lượng dư không hoàn lại này chỉ có thể biến thành nhiệt.

Lượng nhiệt này có thể là một trong những nguyên nhân gây lão hoá trong quá trình sử dụng Polymer.

III. Quá trình hồi phục và cấu trúc Polymer:

Trong một Polymer có nhiều dạng cấu trúc trên phân tử khác nhau và độ linh động của các cấu trúc này cũng khác nhau do đó trong một mẫu Polymer sẽ tồn tại nhiều quá trình hồi phục khác nhau xảy ra cùng một lúc với thời gian hồi phục khác nhau. Do thời gian hồi phục của Polymer lớn nên thực tế Polymer không nằm trong trạng thái cân bằng. Chính điều này gây ra sự biến đổi tính chất của Polymer theo thời gian theo xu hướng trở về trạng thái cân bằng.

Vì vậy trong quá trình gia công Polymer phải chú ý đến đặc trưng hồi phục này để tránh các hiện tượng nứt, vỡ, kích thước không phù hợp.

♣2. CÁC QUY LUẬT BIẾN DẠNG CƠ BẢN CỦA POLYMER

Có 3 quy luật biến dạng cơ bản của Polymer: biến dạng đàn hồi, biến dạng mềm cao và biến dạng dẻo (chảy)

I. Biến dạng đàn hồi:

1. Đặc trưng của biến dạng đàn hồi:

Trong khi biến dạng:

- Trật tự sắp xếp của các phân tử không đổi
- Chỉ làm thay đổi khoảng cách giữa các nguyên tử hoặc phân tử do đó thể tích thay đổi và nội năng thay đổi (tăng lên)
- Do nội năng thay đổi nên góc hoá trị bị biến dạng và các liên kết bị kéo căng.
- Khi giải phóng lực thì biến dạng mất đi nhanh chóng do nội năng mất đi nhanh.

Như vậy biến dạng đàn hồi là biến dạng thuận nghịch.

- Biến dạng đàn hồi có giá trị ϵ nhỏ.

2. Sự phụ thuộc của các lực tác dụng tương hỗ trong vật rắn vào khoảng cách r giữa các phân tử:

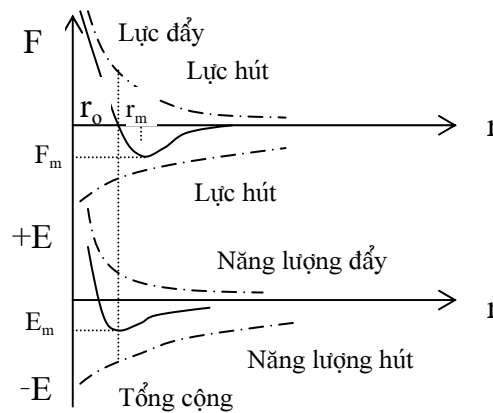
Giữa các phân tử rắn luôn tồn tại các lực hút và lực đẩy: $F_{\text{hút}} = -\frac{a}{r}$

$$F_{\text{đẩy}} = +\frac{b}{r^n}$$

Trong đó: a,b: hằng số

n: chỉ số lũy thừa. Đối với các tinh thể ion $n=7 \div 11$

Từ biểu thức ta thấy lực đẩy chỉ có tác dụng trong khoảng r bé



Từ đồ thị ta thấy khi giảm r thì lực hút tăng và đạt cực đại tại $r = r_m$ (F_m ứng với r_m gọi là độ bền lý thuyết)

Tiếp tục giảm r thì lực hút giảm. Đến khi $r = r_0$ thì lực hút cân bằng với lực đẩy. Đây là điều kiện cân bằng bền vững của hệ thống.

Tại đây muốn các phân tử gần nhau hơn thì phải tác dụng một lực lớn hơn lực đẩy (nén) và ngược lại muốn các phân tử xa nhau hơn thì phải tác dụng một lực lớn hơn lực hút (kéo).

- Để phá huỷ hệ thống thì cần một lực lớn hơn F_m (làm cho các phân tử rất xa nhau).
- Từ đồ thị ta thấy tại r_0 thì năng lượng của hệ thống đạt cực tiểu.
- Công cần thiết để tách các phân tử rất xa nhau bằng E_m . (E_m gọi là độ sâu của hố thế năng).
- Cũng từ đồ thị ta thấy sự thay đổi khoảng cách theo một hướng bất kỳ sẽ gây ra sự mất cân bằng giữa lực hút và lực đẩy trong hệ thống (tức là xuất hiện lực). Các lực này có khuynh hướng khôi phục lại khoảng cách ban đầu do đó biến dạng được khôi phục nhanh chóng.
- Đối với các tinh thể lý tưởng thì E_m đồng nhất do đó biến dạng đàn hồi ở tinh thể lý tưởng là ở trạng thái cân bằng. Trạng thái này sinh ra do sự thay đổi khoảng cách giữa các phân tử dưới tác dụng của ngoại lực. Khi giải phóng lực thì biến dạng hoàn toàn mất.

3. Quan hệ giữa biến dạng đàn hồi và ứng suất:

Quan hệ giữa biến dạng đàn hồi và ứng suất được biểu diễn bằng định luật Hooke

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\sigma}{E} = \varepsilon$$

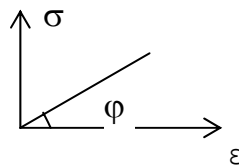
E : mô đun đàn hồi

Δl : độ dẫn dài sau khi kéo

l : chiều dài mẫu

Từ phương trình suy ra quan hệ giữa ε và σ là quan hệ tuyến tính

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \operatorname{tg}\varphi$$



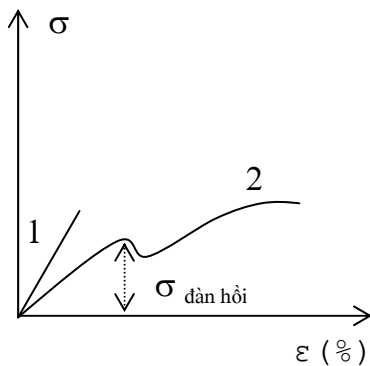
E: biểu diễn khả năng chống lại biến dạng của vật liệu. E càng lớn suy ra biến dạng càng nhỏ.

- Ý nghĩa vật lý của E :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma \cdot l}{\Delta l}$$

Khi $l = \Delta l$ suy ra $E = \sigma$

Vậy giá trị của E bằng giá trị của ứng suất tác dụng lên vật để vật giãn nở gấp hai lần ban đầu. Tuy nhiên đối với một số vật liệu thì hệ tượng này có thể không có do giới hạn bền nhỏ hơn giới hạn đàn hồi.



1: vật liệu phá hủy giòn

$$\sigma_{\text{đứt}} < \sigma_{\text{đàn hồi}}$$

2: vật liệu dẻo (phần lớn chất dẻo)

- Đối với vật rắn lý tưởng ở biến dạng đàn hồi nó ở trạng thái cân bằng và khi tháo lực thì biến dạng mất đi nhanh chóng với tốc độ gần bằng với tốc độ tiên động.

- Vật rắn thực ở biến dạng đàn hồi vật liệu không đạt được trạng thái cân bằng và độ biến dạng (ε) phụ thuộc vào nhiệt độ, vận tốc tác dụng lực.

+ Vận tốc tác dụng lực lớn (tác dụng động) thì độ biến dạng đàn hồi bé

+ Vận tốc tác dụng lực bé (tác dụng tĩnh) thì độ biến dạng đàn hồi lớn (E giảm).

+ Nhiệt độ giảm tương đương với vận tốc tác dụng lực lớn.

+ Tăng nhiệt độ tương đương với vận tốc tác dụng lực bé (do tăng mức độ dao động và giảm lực tương tác giữa các tinh thể)

- Biến dạng đàn hồi xảy ra do xuất hiện các lực tác dụng hút hoặc đẩy giữa các phân tử trong vật thể nên người ta nói biến dạng đàn hồi có bản chất năng lượng.

- Khi bị biến dạng nhiệt độ của tinh thể giảm. Sau khi giải phóng lực và hình dạng khôi phục lại thì nhiệt độ tăng lên lại.

- Biến dạng đàn hồi chỉ xảy ra ở nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ hoá thủy tinh.

II. Biến dạng dẻo:

1. Khái niệm và đặc điểm của biến dạng dẻo (biến dạng chảy):

Biến dạng chảy là biến dạng không thuận nghịch và có ε tăng nhanh khi σ tăng chậm.

Đặc trưng của biến dạng chảy:

- Thay đổi trật tự sắp xếp ban đầu

- Không thay đổi khoảng cách giữa các phân tử trong suốt quá trình biến dạng, do đó thể tích riêng không đổi và biến thiên nội năng bằng 0. Vì vậy mẫu không trở về trạng thái ban đầu sau khi giải phóng lực. Như vậy biến dạng dẻo là biến dạng không thuận nghịch

Trong quá trình biến dạng dẻo, vận tốc biến dạng phụ thuộc vào độ lớn của lực nội ma sát xuất hiện trong mẫu

2. Hệ số Poatxong:

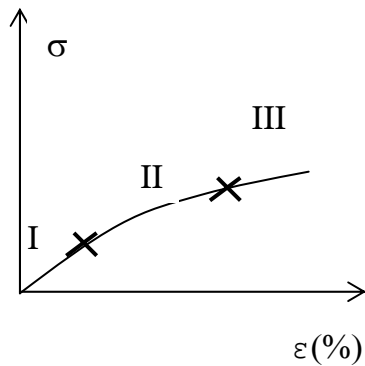
$$\mu = \frac{\varphi}{\varepsilon}$$

φ : biến dạng tương đối theo chiều ngang của mẫu

ε : biến dạng tương đối theo chiều dọc của mẫu

Khi biến dạng dẻo thì $\mu = 0,5$ (vì trong biến dạng dẻo thì thể tích không đổi nên $\mu = 0,5$)

Các vật liệu có $\mu < 0,5$ sẽ có một khoảng biến dạng đàn hồi



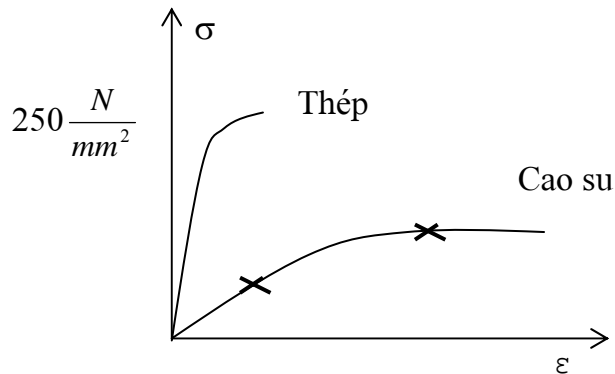
I : biến dạng đàn hồi

II : biến dạng mềm cao

III : biến dạng dẻo

III. Biến dạng mềm cao:

Khi kéo một mẫu cao su và một mẫu thép thì ta có đường cong biến dạng như sau:



- Đối với thép chỉ xảy ra hai biến dạng: biến dạng đàn hồi, biến dạng chảy và có giới hạn đàn hồi rõ rệt (250 N/mm^2)

- Đối với cao su đường cong biến dạng có thể chia làm 3 đoạn ứng với 3 loại biến dạng: biến dạng đàn hồi, biến dạng mềm cao và biến dạng chảy.

- Đặc trưng của biến dạng mềm cao:

+ Biến dạng mềm cao có σ tăng chậm khi ε tăng nhanh hơn so với biến dạng đàn hồi.

+ Biến dạng mềm cao chỉ xảy ra đối với polymer

*/ Nguyên nhân của biến dạng mềm cao là do chuyển động nhiệt của đoạn mạch, mắc xích và phân tử (do đó khi nhiệt độ tăng, cùng σ thì ε tăng).

1. Đặc điểm của biến dạng mềm cao:

- Biến dạng mềm cao giống biến dạng đàn hồi: thuận nghịch

- Biến dạng mềm cao giống biến dạng mềm dẻo: Khoảng cách giữa các phân tử không đổi suy ra V riêng suy ra $\begin{cases} U = \text{const} \\ \mu = 0,5 \end{cases}$, có sự thay đổi về hình thái sắp xếp (do chuyển động nhiệt). Do vậy, bản chất của biến dạng mềm cao là sự chuyển động nhiệt. Vì biến dạng mềm cao là do chuyển động nhiệt nên nó mang bản chất động năng.

- Biến dạng đàn hồi xảy ra tức thời với ứng suất còn biến dạng mềm cao thì phát triển chậm hơn so với ứng suất (cần phải có thời gian)

- Hiệu ứng nhiệt độ của mềm cao ngược dấu với biến dạng đàn hồi

+ Biến dạng đàn hồi: kéo : $\Delta V > 0 \Rightarrow$ lạnh

tháo: $\Delta V = 0 \Rightarrow$ nóng lên

+ Biến dạng mềm cao ngược lại: tăng nhiệt độ và tăng ε thì nhiệt độ mẫu tăng.

- Trong khoảng biến dạng này E không còn là hằng số mà phụ thuộc vào thời gian. Tuy nhiên hầu như đối với các σ khác nhau giá trị của E nhỏ ($\approx 0,02 \text{ kg/mm}^2$).

Biến dạng mềm cao chỉ xảy ra ở khoảng nhiệt độ xác định gọi là khoảng nhiệt độ mềm cao. Nếu nhiệt độ lớn hơn khoảng nhiệt độ mềm cao thì chỉ có biến dạng chảy.

2. Mối quan hệ giữa biến dạng mềm cao và cấu trúc của polymer:

Để có biến dạng mềm cao thì phải có 2 điều kiện:

- Các dây phân tử phải đủ mềm dẻo.

- Hình dạng của các phân tử có khả năng thay đổi dễ dàng. Đối với các polymer không phân cực như: polyisopren, polybutadien, ... chúng có độ mềm dẻo nhiệt động và khả

năng biến dạng mềm cao, vì thế các polymer này thể hiện trạng thái mềm cao ngay ở nhiệt độ thường.

Đối với các polymer có độ phân cực lớn thì mức độ phát triển biến dạng chậm, do đó chúng không thể hiện biến dạng mềm cao ở nhiệt độ thường. Nếu gia nhiệt độ lên nhiệt độ $> T_g$ thì chúng sẽ chuyển sang trạng thái mềm cao nhưng do có sự tương tác lớn giữa các phân tử nên quá trình hồi phục của chúng bị cản trở mạnh. Do đó cần phải có thời gian để khôi phục hình dạng. Quá trình hồi phục cũng bị cản trở bởi các nhóm thế có kích thước lớn (PS, polybutadien-styren).

- Đối với các polymer có mật độ liên kết ngang thấp thì vẫn thể hiện đặc điểm mềm cao. Nhưng trong các polymer này sự chảy bị hạn chế.

Khi tăng mật độ liên kết ngang thì $\epsilon_{el, \infty}$ giảm

- Trong trạng thái mềm cao vẫn tồn tại các cấu trúc trên phân tử nên biến dạng mềm cao còn phụ thuộc vào khả năng uốn cong của các cấu trúc này.

Chương III: CÁC TRẠNG THÁI CỦA POLYMER

VÔ ĐỊNH HÌNH

I/.Trạng thái mềm cao:

1. *Khái niệm:*

Trạng thái mềm cao của polymer về hình thức giống trạng thái lỏng ở một số đặc điểm. Ví dụ: độ chịu nén của nó gần với chất lỏng và hệ số giãn nở thể tích của cao su nằm trung gian giữa trạng thái lỏng và trạng thái rắn.

	Hệ số giãn nở V	Độ chịu nén (cm ² /dyne)
Khí	4.10^{-3}	10^{-6}
n-hexan	11.10^{-4}	16.10^{-11}
Cao su	$6.6. 10^{-4}$	$5,1. 10^{-11}$
Chất rắn (sắt)	$3. 10^{-5}$	$7. 10^{-13}$

Tuy nhiên trạng thái mềm cao có những đặc điểm riêng của nó. Do đó, nó được xem là một trạng thái vật lý đặc biệt chỉ có ở polymer và được đặc trưng bởi khả năng thay đổi và hồi phục hình dạng lớn dưới tác dụng của một lực nhỏ. Biến dạng thuận nghịch như vậy gọi là biến dạng mềm cao.

Do quá trình hồi phục của polymer trong trạng thái này chậm nên trạng thái mềm cao là trạng thái không cân bằng.

2. *Lý thuyết nhiệt động của biến dạng mềm cao:*

a/ Đặc vấn đề:

**/ Cao su lý tưởng:* Là những vật chất có thể có độ biến dạng thuận nghịch cao nhưng không thay đổi thể tích dưới tác dụng của một ngoại lực nhỏ.

Biến dạng ở cao su lý tưởng dưới tác dụng của một ngoại lực nhỏ là biến dạng mềm cao. Ở trạng thái mềm cao của cao su lý tưởng (chỉ tồn tại biến dạng mềm cao) giống trạng thái đàn hồi của khí ở một số đặc điểm:

- Entropi thay đổi
- Biến dạng tăng khi nhiệt độ tăng
- E nhỏ và mang bản chất động học.

Do đó có thể áp dụng các phương trình nhiệt động của khí cho biến dạng mềm cao

b/ Phương trình nhiệt động của biến dạng mềm cao:

Quá trình thuận nghịch xảy ra khi thể tích và nhiệt độ không đổi thì sự thay đổi năng lượng tự do sẽ liên quan đến nội năng và Entropi theo biểu thức:

$$dF = dU - T \cdot dS$$

$$\text{Mặt khác } dF = \delta A$$

δA : công hữu ích dùng làm biến dạng hệ thống. Nếu là công kéo mẫu thì $\delta A = f \cdot dl$

Trong đó: f : lực

dl : độ giãn dài của mẫu

$$\Rightarrow f \cdot dl = dU - T \cdot dS$$

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

Từ phương trình suy ra lực tác dụng lên Polymer mềm cao làm thay đổi nội năng và Entropi.

- Đối với sự biến dạng của tinh thể lý tưởng thì sự thay đổi sự sắp xếp của các ion hoặc nguyên tử rất nhỏ có thể bỏ qua $\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = 0$

$$\Rightarrow f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T$$

Vậy công của ngoại lực biến dạng chỉ làm thay đổi nội năng suy ra biến dạng của tinh thể lý tưởng chỉ có biến chất năng lượng.

- Đối với cao su lý tưởng do không thay đổi nội năng nên $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0$

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

Vậy biến dạng của cao su lý tưởng phụ thuộc vào T và sự thay đổi S.

Đối với cao su thực thì quy luật biến dạng mềm cao phức tạp hơn so với cao su lý tưởng:

+ Biến dạng của cao su thực thì cả S và U thay đổi (U thay đổi do thể tích thay đổi)

Đối với cao su kết tinh biến dạng trở nên có bản chất năng lượng.

Đối với cao su không kết tinh do độ mềm dẻo của mạch lớn nên khi biến dạng chúng duỗi thẳng và sắp xếp ngăn nắp trong một phạm vi rộng lớn đến nỗi chúng trở thành một cấu trúc như là cấu trúc cứng

Như vậy, trong các trường hợp khi độ mềm dẻo của mạch giảm vì một nguyên nhân nào đó thì bản chất biến dạng thay đổi và E tăng lên rõ rệt.

+ Quá trình biến dạng trong cao su thực không bao giờ chỉ có biến dạng mềm cao đơn thuần mà còn có biến dạng mềm chảy do xảy ra sự chuyển động tương đối giữa các mạch.

Vậy, trong quá trình biến dạng mềm cao của cao su thực luôn tồn tại biến dạng chảy.

+ Trạng thái mềm cao của cao su thực không chỉ quyết định bởi những đặc điểm của những đại phân tử riêng lẻ mà còn bởi sự biến dạng của các cấu trúc trên phân tử.

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hồi phục ở trạng thái mềm cao:

a/ Ảnh hưởng của thời gian tác dụng lực và nhiệt độ vào vận tốc của quá trình hồi phục:

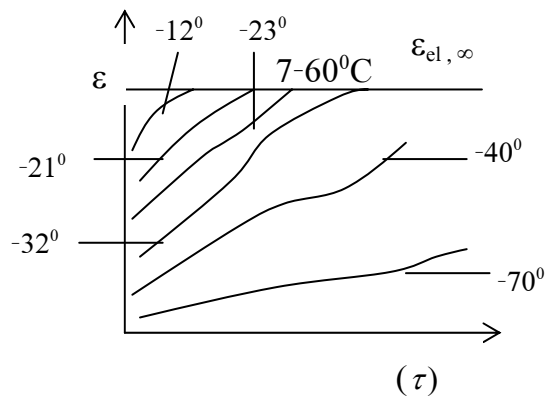
Thời gian hồi phục được tính theo công thức:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{\Delta U}{RT}}$$

τ_0 : thời gian của một giao động của nguyên tử $\approx 10^{-13}$ (s)

ΔU : năng lượng hoạt động biến dạng mềm cao.

Khi ΔU càng bé và nhiệt độ càng cao thì τ càng giảm. Để biết rõ sự phụ thuộc này ta xét sự phụ thuộc của biến dạng vào thời gian ở các nhiệt độ khác nhau của cao su lưu hoá mềm như sau:



Từ đồ thị ta thấy ở khoảng 6÷70°C thì biến dạng tăng chóp nhọn đến $\epsilon_{el, \infty}$ nhưng ở -70°C thì thực tế cao su không đạt được biến dạng mềm cao cân bằng. Trên cơ sở thực nghiệm đó A. P. Alexandrop đưa ra phương trình biến dạng cho trường hợp chung như sau:

Trong trạng thái mềm cao biến dạng tương đối chung được xác định:

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_{rec} (đh) + \epsilon_{el, t} (mc) + \epsilon_{fl} (cháy)$$

Khi nhiệt độ thấp thì thời gian hồi phục lớn suy ra có thể bỏ qua ϵ_{fl}

$$\Rightarrow \epsilon_{tot} (total) = \epsilon_{rec} + \epsilon_{el, t}$$

Mặt khác:

$$\epsilon_{el, t} = \epsilon_{el, \infty} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

t : thời gian biến dạng (thời gian tác dụng lực)

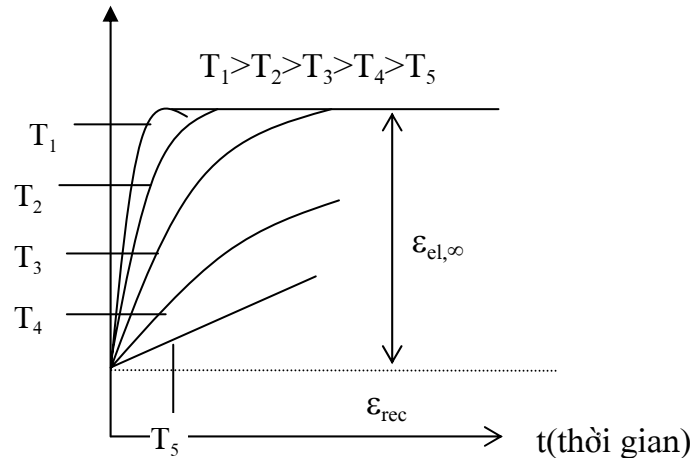
τ : thời gian trễ (thời gian hồi phục)

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{\Delta U}{RT}}$$

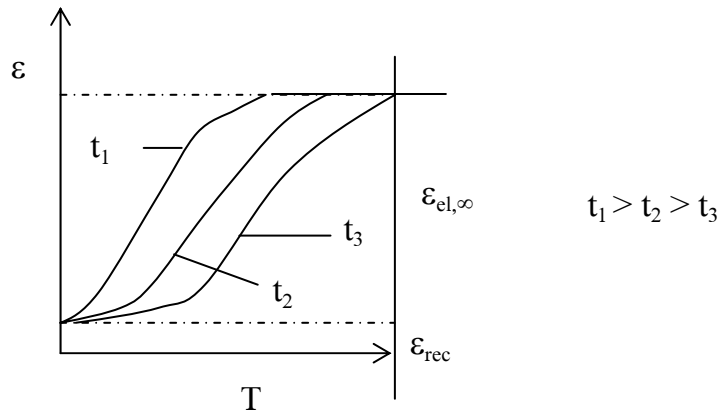
$$\Rightarrow \epsilon_{tot} = \epsilon_{rec} + \epsilon_{el, \infty} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0 \cdot e^{\frac{\Delta U}{RT}}}} \right)$$

Nếu ϵ_{rec} , τ_0 , $\Delta U = \text{const} \Rightarrow \epsilon_{tot} = f(t, T)$

Khi nhiệt độ càng tăng thì biến dạng càng nhanh đạt giá trị cân bằng



Từ đồ thị: ở nhiệt độ cao thì polymer dễ đạt trạng thái mềm cao cân bằng và $\epsilon_{el,\infty}$ không phụ thuộc vào T . T chỉ ảnh hưởng đến vận tốc đạt $\epsilon_{el,\infty}$. Từ đồ thị này suy ra đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của biến dạng vào nhiệt độ khi lực tác dụng không đổi ở các thời gian biến dạng (thời gian tác dụng lực) khác nhau:

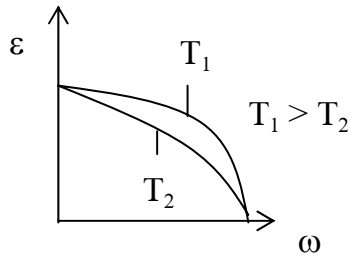


Từ đồ thị suy ra:

- Khi nhiệt độ thấp thì biến dạng rất bé và chỉ là ϵ đàn hồi và giá trị nó không phụ thuộc vào t
- Khi nhiệt độ cao thì ϵ_{tot} cũng không phụ thuộc vào t
- Ở nhiệt độ trung gian nào đó $\epsilon_{tot} = f(t)$

b/ Sự phụ thuộc của độ biến dạng vào nhiệt độ ở các tần số tác dụng lực khác nhau:

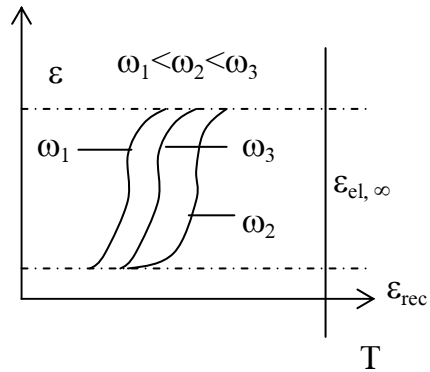
Tần số là số lần tác dụng trong một đơn vị thời gian



$\varepsilon = f(\omega)$ ở các T khác nhau

ω lớn: tác dụng động

ω bé: tác dụng tĩnh



c/ Ý nghĩa thực tế của hiện tượng hồi phục:

Hiện tượng hồi phục có ảnh hưởng rất nhiều đến tính chất cơ lý của polymer. Nếu nắm vững được hiện tượng hồi phục và các yếu tố ảnh hưởng thì sẽ biết được phạm vi sử dụng của polymer

Ví dụ: nếu sử dụng trọng lượng ở điều kiện tác dụng động chịu được lực tác dụng lớn hơn trong điều kiện tác dụng tĩnh.

II. Trạng thái thủy tinh:

Ở trạng thái mềm cao của polymer, các mắc xích có độ linh động lớn nên dễ thay đổi hình thái sắp xếp của dãy. Nếu làm lạnh nhanh polymer thì thời gian hồi phục của các mắc xích tăng làm cho sự thay đổi hình thái sắp xếp của mạch và quá trình kết tinh của polymer gặp khó khăn. Ở trong một phạm vi nhiệt nào đó polymer bị cứng lại mà không hình thành mạng lưới tinh thể thì gọi là polymer hoá thủy tinh.

Ở trạng thái thủy tinh có một số đặc trưng sau:

- Đẳng nhiệt
- Đẳng entropy cấu dạng
- Đẳng thể tích tự do

1/ Cơ chế hoá thủy tinh:

Theo Zukôp: khả năng hoá thủy tinh phụ thuộc vào tỷ lệ giữa năng lượng tương tác nội phân tử và giữa các phân tử và năng lượng chuyển động nhiệt của các mắc xích. Năng lượng tương tác này không phụ thuộc vào nhiệt độ hoặc phụ thuộc rất ít trong khi đó năng lượng chuyển động (kT) giảm rõ rệt khi nhiệt độ giảm và tại một giá trị nào đó ứng với

năng lượng này không đủ để thắng lực tương tác nội phân tử và giữa các phân tử làm cho độ nhớt của Polymer tăng và giảm mức độ chuyển động nhiệt của các mắc xích tức là làm tăng độ cứng nhắc của mạch phân tử.

Mặt khác đối với polymer có cực thì tương tác giữa các nhóm có cực rất mạnh và các tương tác này hình thành các liên kết cục bộ. Các liên kết này không tồn tại theo thời gian vì dễ bị bẻ gãy và hình thành liên kết mới. Thời gian sống trung bình của các liên kết này tăng khi giảm nhiệt độ và khi nhiệt độ giảm đến gần với giá trị T_g nó có thể tồn tại trong suốt thí nghiệm.

Sự hình thành các liên kết này tới một lúc nào đó sẽ giảm độ linh động của các dãy mắc xích gần kề vì thế ngay khi có mặt một số lượng tương đối nhỏ các liên kết này cũng làm cho toàn bộ hệ thống cứng hơn. Vì vậy, việc làm lạnh sẽ dẫn đến sự hình thành cấu trúc khá ổn định với sự sắp xếp ngẫu nhiên của các phân tử polymer và khi $T < T_g$ Polymer sẽ thể hiện tính cất của một chất rắn.

Nếu $T > T_g$ các liên kết tương tác giữa các phân tử bị phá huỷ, độ linh động của các mắc xích tăng, mạch mềm dẻo và P chuyển sang trạng thái mềm cao.

- Polymer có càng nhiều nhóm có cực thì T_g càng cao (do có nhiều liên kết cục bộ)

Bản chất của sự hóa thủy tinh cho đến nay vẫn còn chưa thống nhất. Nhưng nó là quá trình chuyển pha theo trật tự thứ 2.

2. Các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt độ hoá thủy tinh:

a/ Cấu tạo hoá học:

λĐộ có cực của polymer: Đối với các polymer không phân cực độ mềm dẻo cao và U_0 thấp. Vì vậy, nó vẫn giữ được tính chất mềm dẻo ở nhiệt độ thấp và T_g thấp.

Polymer	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Cao su thiên nhiên	-70
Polyiso butylen	-74÷-75
Cao su butyl	-69
Poly butadien	-40
Polyizopren	-70

Polychloropren	-40
PS	81(100)
PVC	80
PMMA	100

Khi tăng số lượng nhóm có cực trong mạch thì T_g tăng

Ví dụ: copolymer acrylonitril-butadien:

CKH-18	-50 ⁰ C
CKH-26	-30 ⁰ C
CKH-40	-20 ⁰ C

Tuy nhiên nếu các nhóm có cực bố trí đối xứng thì T_g thấp

	T_g
PVC	80 ⁰ C
Polyvinylidenclorua	-17 ⁰ C

β / Kích thước nhóm thế:

Các nhóm thế làm cản trở sự quay của các mắc xích nên làm giảm độ mềm dẻo của mạch dẫn đến T_g cao.

T_g của polybutadien - Styren tăng từ từ khi tăng số lượng nhóm phenyl trong dãy.

CKC-10	-80 ⁰ C
CKC-30	-72 ⁰ C
CKC-50	-46 ⁰ C
CKC-60	-24 ⁰ C
CKC-70	-4 ⁰ C
CKC-80	14 ⁰ C

Khi các nhóm thế khác nhau dính cùng vào một nguyên tử carbon thì sự cản trở không gian tăng dẫn đến T_g tăng.

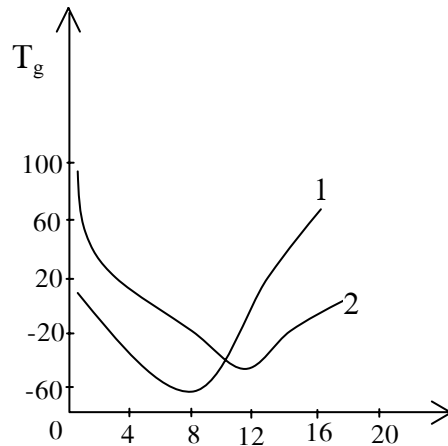
Ví dụ: poly- α -methylstyren $T_g > T_g$ của PS. T_g của PMMA $> T_g$ của polyacrylat

PMA: 70⁰C

PMMA: 100⁰C

- Nếu các nhóm có cực bị che phủ bởi các nhóm không có cực thì năng lượng tương tác giữa các nhóm phân tử giảm dẫn đến T_g giảm.

Ví dụ: Polyacrylate và polymetacrylat thì liên kết có cực C-O-C bị che phủ khi tăng kích thước gốc alkyl và T_g giảm. Tuy nhiên nếu kích thước gốc alkyl tăng đến một lúc nào đó thì T_g tăng lại.



Số lượng nguyên tử C trong nhóm thế alkyl

1: poly-n-alkyl acrylate

2: poly-n-alkyl methacrylate

- Mạch có độ phân nhánh lớn cũng làm cản trở không gian, do đó nếu cùng một loại polymer (ví dụ: PB) thì loại phân nhánh sẽ có $T_g > T_g$ của mạch thẳng

- T_g của Co-polymer có thể xác định theo công thức:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g,1}} + \frac{\omega_2}{T_{g,2}}$$

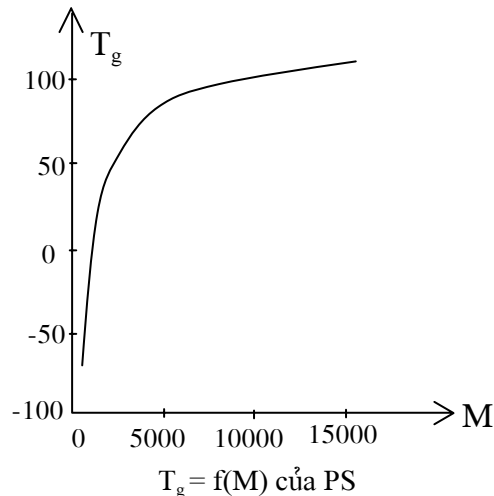
$T_{g,1}, T_{g,2}$: Nhiệt độ hoá thủy tinh của đơn polymer tương ứng.

ω_1, ω_2 : phần khối lượng của Monomer trong Co-Polymer.

Nhiệt độ hoá thuỷ tinh của Polymer kết tinh luôn nhỏ hơn nhiệt độ kết tinh của nó.
Thường $T_g = (0,5 \div 0,67)T_{\text{cryt}}$

b/ Trọng lượng phân tử:

Khi trọng lượng phân tử tăng thì lúc đầu T_g tăng nhanh, sau đó tăng chậm lại và tiến tới giá trị không đổi.



- Giá trị của phân tử lượng tại đó T_g trở nên không đổi phụ thuộc vào từng loại Polymer

3. Các phương pháp xác định nhiệt độ hoá thuỷ tinh của polymer:

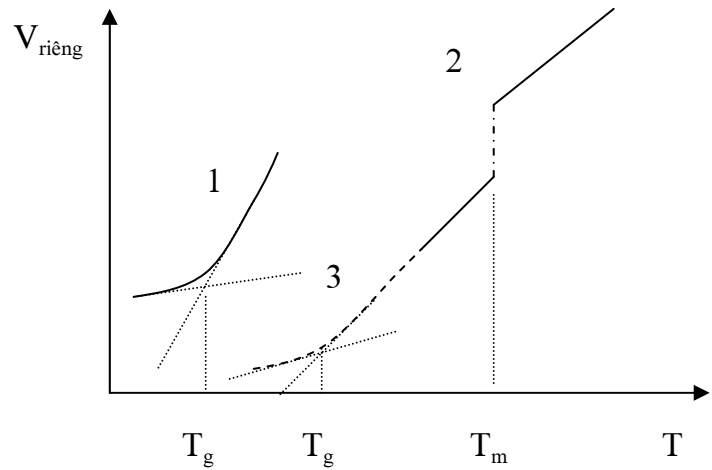
Trong quá trình chuyển từ trạng thái mềm cao sang trạng thái thuỷ tinh các tính chất vật lý (thể tích, khối lượng riêng, tính cách điện và các tính chất cơ lý...) cũng thay đổi từ từ theo. Vì vậy, có thể xác định nhiệt độ hoá thuỷ tinh bằng cách nghiên cứu sự thay đổi các tính chất này theo nhiệt độ. Các phương pháp xác định thông dụng nhất là dựa vào các đặc điểm sau:

- Thể tích riêng
- Nhiệt dung
- Mô đun đàn hồi
- Biến dạng.

a/ Đo thể tích riêng:

Khi đo sự thay đổi thể tích riêng theo nhiệt độ ta lập được đồ thị có dạng như sau:

1. Polymer hoàn toàn vô định hình
2. Polymer hoàn toàn tinh thể
- 2 + 3: polymer bán tinh thể



OB: trạng thái mềm cao tương ứng với trạng thái cân bằng

OA: trạng thái thủy tinh tương ứng với trạng thái không cân bằng.

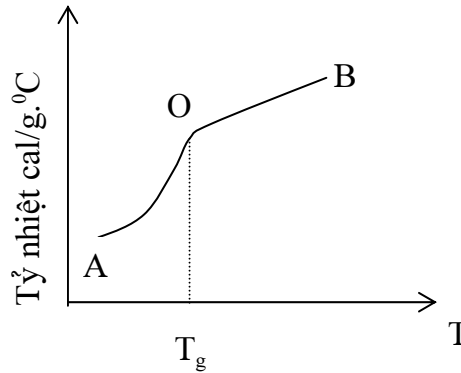
Ở đoạn OA thể tích riêng $>$ thể tích riêng cân bằng, do đó nếu có thời gian thì thể tích riêng sẽ tiến về thể tích riêng cân bằng. Hiện tượng này gọi là hiện tượng hồi phục thể tích.

b/ Đo nhiệt dung:

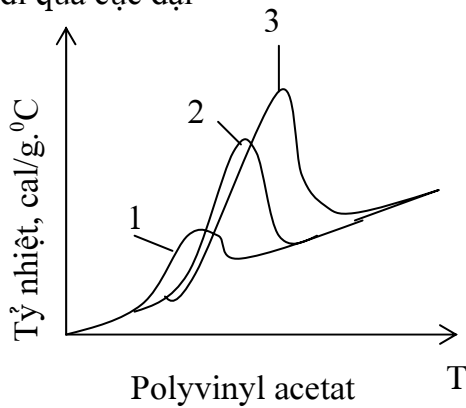
Nhiệt dung của vật chất phụ thuộc vào số bậc tự do tức là các cách thức vận động (chuyển động) của các phân tử.

- Ở trạng thái mềm cao do chuyển động nhiệt lớn nên số bậc tự do lớn dẫn đến nhiệt dung lớn.
- Ở trạng thái thủy tinh chuyển động nhiệt bé nên số bậc tự do bé dẫn đến nhiệt dung bé.

Vì vậy, do sự thay đổi nhiệt dung theo nhiệt độ ta sẽ xác định được nhiệt độ hoá thuỷ tinh



Trong một số trường hợp nhiệt dung phụ thuộc vào tốc độ gia nhiệt hoặc làm lạnh và có đi qua cực đại

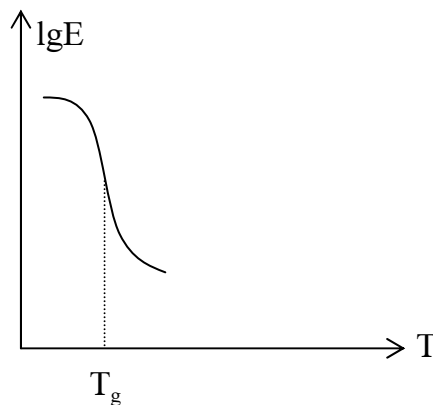


- 1: tốc độ gia nhiệt $0,1^{\circ}\text{C}/\text{phút}$
- 2: tốc độ gia nhiệt $0,4^{\circ}\text{C}/\text{phút}$
- 3: tốc độ gia nhiệt $1,5^{\circ}\text{C}/\text{phút}$

Giá trị trung bình của các nhiệt độ tại đó các đường cong đạt cực đại là nhiệt độ hoá thuỷ tinh

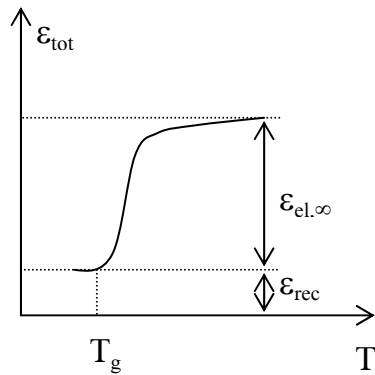
c/ Đo Modul đàn hồi:

Ở trạng thái mềm cao E rất thấp còn ở trạng thái thuỷ tinh thì E lớn. Do đó do sự thay đổi Modul đàn hồi theo nhiệt độ sẽ xác định được T_g .

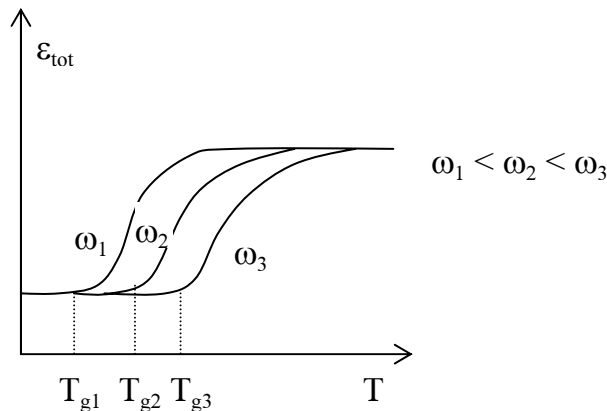


d/ Đo biến dạng:

Ở trạng thái mềm cao thì biến dạng lớn khi ứng suất tác dụng bé và biến dạng mềm cao cân bằng không phụ thuộc vào nhiệt độ còn biến dạng mềm cao tại thời điểm t phụ thuộc vào nhiệt độ và nó giảm khi nhiệt độ giảm (do bản chất hồi phục). Tại một giá trị T nào đó thì giá trị của biến dạng chỉ còn lại bằng với biến dạng đàn hồi (do $\epsilon_{el,t} = 0$). Tương ứng với lúc này trạng thái mềm cao biến mất. Nhiệt độ này chính là T_g .



Phương pháp này dựa vào đặc trưng hồi phục nên T_g phụ thuộc rất nhiều vào tần số tác dụng lực. Do đó nếu dùng phương pháp này với các tần số tác dụng lực khác nhau thì T_g sẽ thay đổi trong một phạm vi rộng (có khi đến 10°).



III. Nghiên cứu Polymer bằng phương pháp cơ nhiệt:

- Vật chất thấp phân tử và Polymer thấp phân tử chỉ có 2 trạng thái: thủy tinh và lỏng nên $T_f = T_g$. Với các Polymer trọng lượng phân tử cao sẽ có 3 trạng thái: thủy tinh, mềm cao, chảy dẻo (nhớt). Do đó T_f khác T_g .

- Trong quá trình chuyển từ trạng thái mềm cao sang trạng thái chảy nhớt do thể tích riêng và nhiệt dung không đổi nên không thể xác định được T_g bằng đường cong thể tích phụ thuộc nhiệt độ hoặc nhiệt dung phụ thuộc nhiệt độ. Tuy nhiên quá trình chuyển trạng thái này có thể được xác định bằng đồ thị của sự thay đổi biến dạng phụ thuộc vào nhiệt độ.

Phương pháp đo độ biến dạng phụ thuộc vào nhiệt độ gọi là phương pháp cơ nhiệt.

Đường cong biểu diễn biến dạng phụ thuộc vào nhiệt độ ở một tải trọng nào đó gọi là đường cong cơ nhiệt.

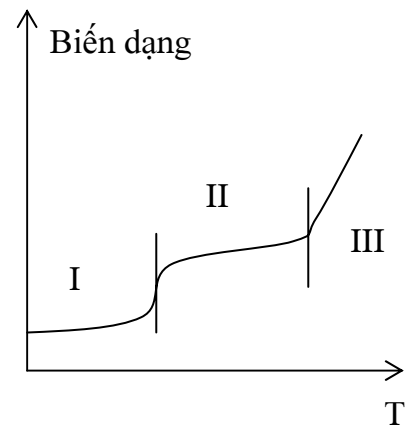
1. Đường cong cơ nhiệt của Polymer vô định hình mạch thẳng:

Đường cong cơ nhiệt của Polymer vô định hình mạch thẳng, trọng lượng phân tử cao có 3 phần:

I: trạng thái thủy tinh (ứng suất không lớn lắm nhưng ϵ rất bé)

II: trạng thái mềm cao: độ biến dạng đàn hồi lớn

III: trạng thái chảy nhớt (ứng suất nhỏ nhưng biến dạng lớn).

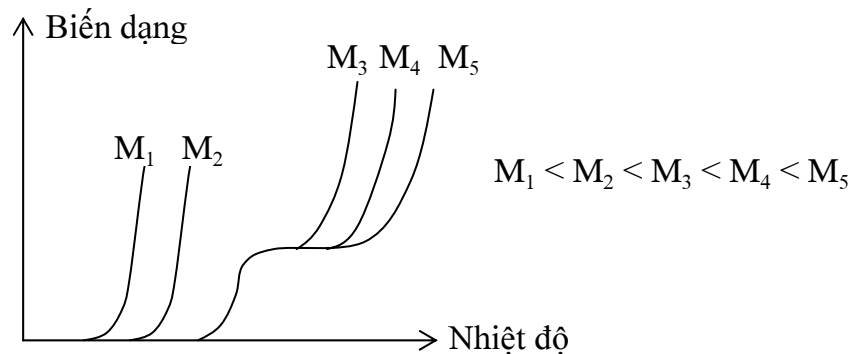


Nhiệt độ chuyển từ trạng thái mềm cao sang trạng thái chảy nhớt gọi là nhiệt độ chảy (T_f). Nhiệt độ chảy không phải là một điểm xác định mà là một giá trị trung bình trong khoảng nhiệt độ mà tại đó sự chảy xảy ra.

Nhiệt độ chảy cũng phụ thuộc vào điều kiện biến dạng vì thế khi so sánh nhiệt độ chảy của các Polymer, các T_f phải được xác định trong cùng điều kiện

2. Ảnh hưởng của trọng lượng phân tử đến T_g :

Ảnh hưởng của trọng lượng phân tử đến T_g được thể hiện trên đồ thị sau:



Từ đường cong cho thấy:

- Những Polymer trọng lượng phân tử thấp chỉ có 2 trạng thái: thủy tinh và chảy nhớt. Do đó $T_g = T_f$.

- Khi tăng trọng lượng phân tử thì đường cong tiến đến nhiệt độ cao hơn, đến một lúc nào đó thì T_g và T_f khác nhau. Lúc này đường cong xuất hiện 3 phần.

- Nếu tiếp tục tăng trọng lượng phân tử thì T_g vẫn giữ nguyên nhưng T_f tăng làm cho khoảng nhiệt độ từ T_g đến T_f rộng ra.

Khoảng nhiệt độ từ T_g đến T_f gọi là khoảng nhiệt độ mềm cao. Như vậy, trọng lượng phân tử càng cao thì khoảng nhiệt độ mềm cao càng rộng.

Công thức xác định T_g theo M:

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{k}{M}$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g,\infty}} + \frac{k'}{M}$$

Trong đó: T_g : nhiệt độ hoá thủy tinh của Polymer có trọng lượng phân tử M.

k, k': hằng số.

$T_{g,\infty}$: giá trị của T_g tại $M = \infty$

Thực nghiệm chứng tỏ rằng trọng lượng phân tử tại đó T_g và T_f bắt đầu khác nhau phụ thuộc vào độ mềm dẻo của mạch phân tử. Nếu mạch càng cứng thì giá trị trọng lượng phân tử này càng cao.

Ví dụ: Polyisobutylen: $M \approx 1000$ nhưng Polystyren thì $M \approx 40.000$.

Vì vậy nếu Polymer có trọng lượng phân tử cao mà độ mềm dẻo lớn thì T_g thấp và T_f cao tương đương với khoảng nhiệt độ mềm cao rộng. Còn Polymer có trọng lượng phân tử cao nhưng cứng nhất thì T_g cao và khoảng $T_g \div T_f$ hẹp, thậm chí không thể hiện được tính chất mềm cao ngay cả khi đun nóng.

- Công thức thực nghiệm để xác định phân tử lượng trung bình:

$$\log \bar{M} = \log M_s + \frac{B.(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)}$$

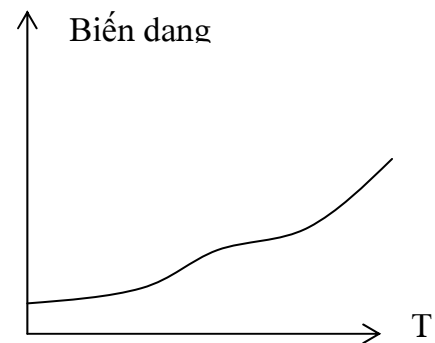
\bar{M} : Phân tử lượng trung bình

M_s : Phân tử lượng của đại lượng "đoạn" (đoạn nhiệt động).

B,C: Hằng số, phụ thuộc vào điều kiện biến dạng và cấu tạo hoá học của Polymer.

3. Ảnh hưởng của độ đa phân tán và độ có cực của Polymer đến T_f :

- Đường cong cơ nhiệt của Polymer đa phân tán "nhẵn" hơn các Polymer đồng nhất do Polymer có trọng lượng phân tử khác nhau chuyển sang trạng thái chảy nhớt ở các nhiệt độ khác nhau.



- Độ có cực của các đại phân tử cũng ảnh hưởng đến T_f . do sự tương tác giữa các dây có cực mạnh hơn giữa các dây không cực nên để di chuyển toàn bộ mạch phân tử có cực thì phải gia nhiệt cao hơn. Do vậy T_f cao hơn.

4. Đường cong cơ nhiệt của Polymer nhiệt rắn:

Polymer nhiệt rắn là Polymer khi gia nhiệt đến nhiệt độ nào đó thì sẽ hình thành các liên kết ngang giữa các phân tử tạo thành mạng lưới không gian làm cho Polymer không nóng chảy, không hoà tan.

Đối với loại Polymer này có 2 trường hợp:

- Trường hợp 1: nhiệt độ đóng rắn lớn hơn nhiệt độ chảy

Lúc đầu Polymer chuyển sang trạng thái chảy nhớt.

Khi liên kết ngang hình thành thì biến dạng giảm

sau đó chuyển qua trạng thái mềm cao và cuối cùng

là trạng thái thuỷ tinh. (đường cong 1)

- Trường hợp 2: Nhiệt độ đóng rắn nhỏ hơn

nhiệt độ chảy.

Lúc đầu Polymer ở trạng thái mềm cao. Nếu gia nhiệt lên cao thì liên kết ngang hình thành, biến dạng mềm cao giảm và Polymer chuyển sang trạng thái thuỷ tinh. (đường cong 2).

Vậy đối với Polymer nhiệt rắn chỉ tồn tại 2 trạng thái: mềm cao và thuỷ tinh.

Dùng phương pháp cơ nhiệt có thể nghiên cứu quá trình trùng ngưng của một số Polymer nhiệt rắn.

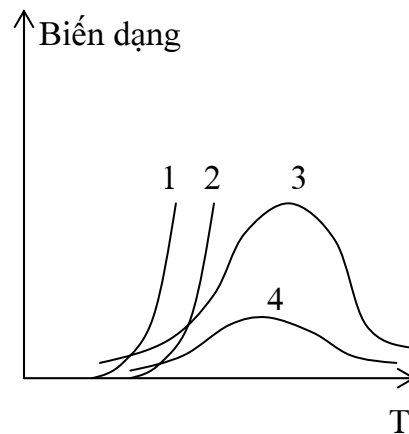
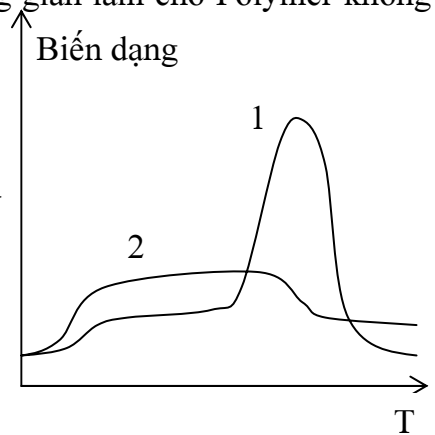
Ví dụ: trùng ngưng Phenol - formandehit:

1,2: không có biến dạng mềm cao do

trọng lượng phân tử thấp.

4: có trọng lượng phân tử cao hơn 3 và

có khả năng tạo liên kết ngang nhiều hơn.



IV. Ý nghĩa thực tế của phương pháp cơ nhiệt:

- Xác định T_f , T_g nhanh.
- Xác định \overline{M} mà không cần hoà tan polymer.
- Xác định khoảng nhiệt độ đóng rắn của polymer.
- Xác định ảnh hưởng của các tác nhân khác nhau đến quá trình đóng rắn nhựa (chủ yếu là chất đóng rắn).
- Nghiên cứu ảnh hưởng của chất hoá dẻo, độn đến các tính chất của polymer.
- Nghiên cứu quá trình đa tụ và trùng hợp.

V. Biến dạng mềm cao bắt buộc:

Khi nghiên cứu biến dạng của một số polymer thuỷ tinh ở nhiệt độ nhỏ hơn T_g với ứng suất tương đối lớn người ta nhận thấy sau khi giải phóng lực mẫu vẫn còn lại một biến dạng dư (ϵ dư). Nếu nhiệt độ $< T_g$ thì ϵ dư không biến mất hoàn toàn nhưng nếu tăng nhiệt độ $> T_g$ thì ϵ dư hoàn toàn biến mất. Như vậy ϵ dư có tính thuận nghịch.

Theo Alexandro thời gian hồi phục có thể biểu diễn theo công thức :

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{\Delta U - \alpha \cdot \sigma}{RT}}$$

α : hằng số

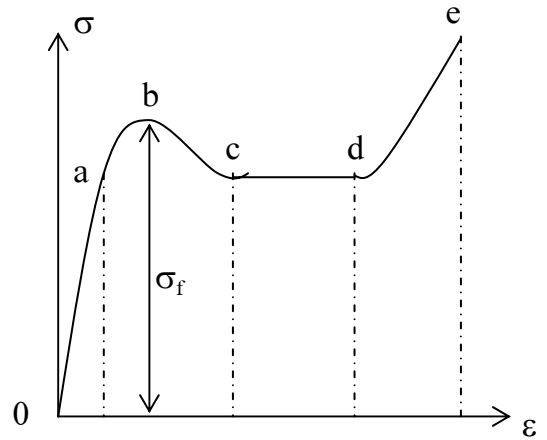
Khi σ nhỏ suy ra $\alpha \cdot \sigma \ll \Delta U \Rightarrow \tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{\Delta U}{RT}}$. Như vậy khi σ nhỏ thì nó không ảnh hưởng đến thời gian hồi phục nhưng khi σ lớn thì τ phụ thuộc vào ΔU và σ .

Biến dạng xuất hiện trong khoảng nhiệt độ $< T_g$ dưới tác dụng của ứng suất tương đối lớn có bản chất gần với biến dạng mềm cao gọi là biến dạng mềm cao bắt buộc.

**/ Sự phụ thuộc của biến dạng mềm cao bắt buộc vào ứng suất:*

Nghiên cứu biến dạng của một số polymer thuỷ tinh (PS, PMMA, PVC...) thì đạt tới một ứng suất nào đó. Mẫu bắt đầu xuất hiện cổ eo và đường cong σ - ϵ được biểu diễn như sau:

- oa: biến dạng đàn hồi
- ob: biến dạng mềm cao bắt buộc bắt đầu xuất hiện
- Trong đoạn bc ở gần cực đại là điểm xuất hiện cổ eo. Sự hình thành cổ eo kết thúc tại c.



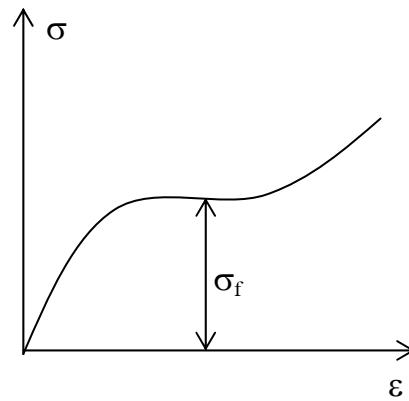
-cd: nối dài cổ eo ($\sigma = \text{const}$) tại d kích thước toàn bộ mẫu bằng kích thước cổ eo

- de: mẫu tiếp tục bị biến dạng

σ_f : giới hạn mềm cao bắt buộc (giá trị cực đại của ứng suất mềm cao bắt buộc)

$$\sigma_f = f(\text{tốc độ biến dạng})$$

Nếu tốc độ biến dạng càng lớn thì σ_f càng tăng

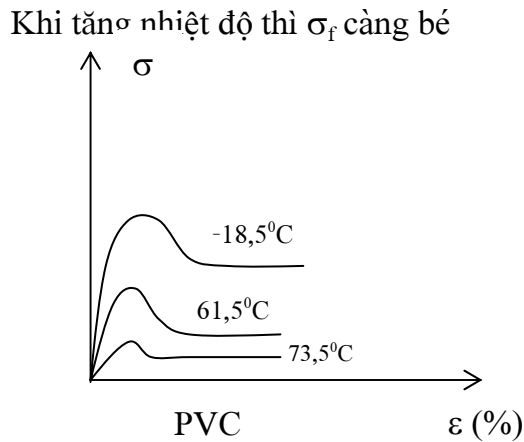


- Phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của σ_f vào tốc độ biến dạng v:

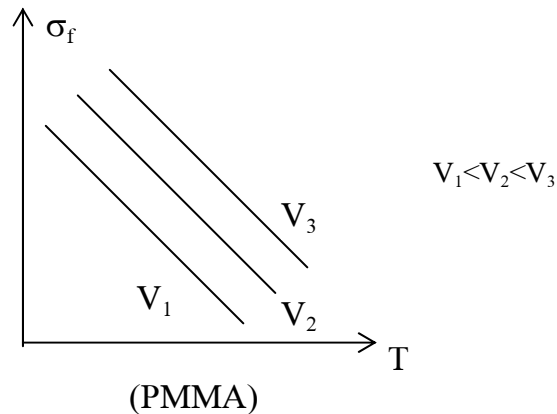
$$\sigma_f = B + C \cdot \ln v$$

B, C : hằng số

*/ Sự phụ thuộc của giới hạn mềm cao bắt buộc vào nhiệt độ



- Sự phụ thuộc của σ_f vào nhiệt độ ở các tốc độ biến dạng khác nhau:

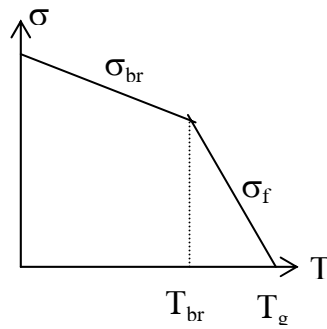


Giao điểm của các đường này với trục hoành (trục nhiệt độ) là nhiệt độ hoá thủy tinh của polymer. Tại nhiệt độ này $\sigma_f = 0$ và biến dạng mềm cao phát triển trong mẫu ngay cả khi σ thấp.

- σ_f tăng khi T giảm đồng thời nếu T giảm ứng suất phá huỷ dòn σ_{br} cũng tăng nhưng tốc độ tăng của $\sigma_f > \sigma_{br}$. Do đó tại một nhiệt độ nào đó thì hai đường cong $\sigma_{br} = f(T)$ và $\sigma_f = f(T)$ sẽ cắt nhau tại nhiệt độ ứng với điểm này gọi là nhiệt độ dòn T_{br} . Tại T_{br} $\sigma_f = \sigma_{br}$. T_{br} có tính tương đối hơn T_g vì ngoài phụ thuộc vào tốc độ biến dạng nó còn phụ thuộc vào loại biến dạng.

- Đối với các polymer thì T_{br} và T_g không trùng nhau và khoảng $T_g - T_{br}$ gọi là khoảng nhiệt độ mềm cao bắt buộc.

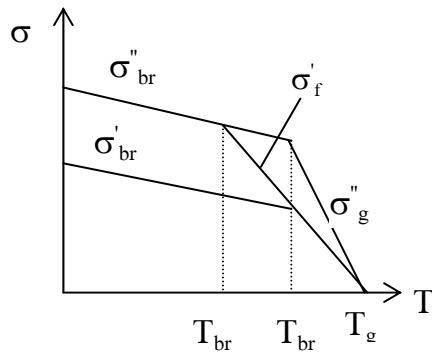
- Nếu $T < T_{br}$ thì khi σ lớn sẽ làm mẫu bị phá huỷ dần chứ không xuất hiện biến dạng mềm cao bắt buộc.



Các polymer thủy tinh thể hiện những tính năng rất tốt trong phạm vi nhiệt độ $T_{br} - T_g$. Điều đó có nghĩa là nếu $T_g - T_{br}$ càng rộng thì càng tốt.

- Khoảng $T_g - T_{br}$ phụ thuộc chủ yếu vào T_{br} mà T_{br} lại phụ thuộc vào σ_{br} và sự thay đổi của σ_f theo nhiệt độ.

+ Nếu σ_{br} thấp và σ_f tăng nhanh khi giảm nhiệt độ thì T_{br} sẽ cao. Tuy nhiên σ_{br} của các polymer thường rất cao do đó giá trị của T_{br} phụ thuộc chủ yếu vào tốc độ tăng của σ_f khi giảm nhiệt độ



Sự phụ thuộc của σ_f vào nhiệt độ được xác định bởi bản chất của Polymer trong đó 3 yếu tố có ảnh hưởng lớn là:

- + Năng lượng tác dụng tương hỗ giữa các phân tử.
- + Mật độ kết bó
- + Trọng lượng phân tử

- Ảnh hưởng của năng lượng tác dụng tương hỗ giữa các phân tử : khi tăng năng lượng tác dụng tương hỗ giữa các phân tử thì $T_{br} - T_g$ tăng.

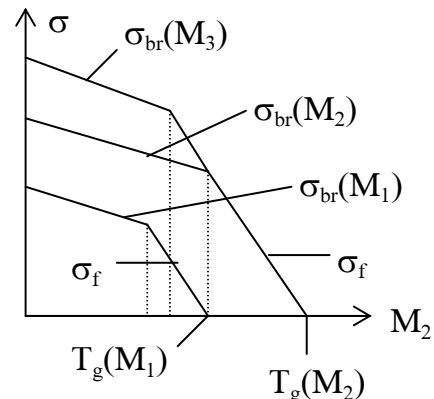
- Ảnh hưởng của mật độ kết bó: Sự kết bó rời rạc làm khoảng nhiệt độ mềm cao bắt buộc rộng ra.

Ví dụ sự kết bó không chặt chẽ của cellulonitrat và cellulacetat làm cho khoảng nhiệt độ mềm cao bắt buộc của chúng rộng.

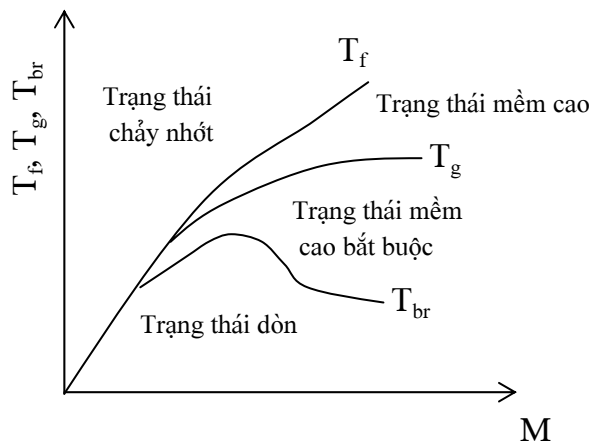
- Ảnh hưởng của trọng lượng phân tử:

Trong vùng trọng lượng phân tử cao độ dốc của đường $\sigma_f = f(T)$ hoàn toàn không phụ thuộc vào trọng lượng phân tử của polime. Nhưng trọng lượng phân tử ảnh hưởng đến σ_{br} và T_g, T_f có thể tăng cùng với sự tăng của độ trùng hợp đến $n \approx 200$ và σ_{br} tăng theo n đến $n \approx 600$. Vì vậy khi tăng độ trùng hợp thì cả T_g và σ_{br} tăng đến $n \approx 200$ do đó T_{br} tăng.

Nếu tiếp tục tăng n thì T_g không đổi nhưng σ_{br} tiếp tục tăng làm cho T_{br} giảm. Khi $n \approx 600$ thì $T_{br} = \text{const}$ (do cả σ_{br} và T_g không tăng).



*/ Ảnh hưởng của M đến T_{br}, T_f, T_g



V. Trạng thái chảy nhớt:

1. Khái niệm chung:

- Chảy là quá trình dịch chuyển không thuận nghịch của các phân tử so với các phân tử khác của vật chất.

- Trong quá trình chảy, lực nội ma sát trong vật chất tăng lên ngăn cản sự dịch chuyển của các phân tử. Bản chất của lực nội ma sát khác nhau trong các pha khác nhau và trong các trạng thái vật lý khác nhau:

Đối với chất lỏng thường sự chảy có thể được biểu diễn bằng định luật Newton:

$$-f = F = \eta \cdot S \cdot \frac{d_u}{d_f}$$

f : lực nội ma sát

F : ngoại lực tác dụng để sự chảy xảy ra.

η : độ nhớt

S : diện tích tiếp xúc giữa hai lớp chất lỏng.

$\frac{d_u}{d_f}$: gradien vận tốc.

$$\Rightarrow \sigma_{sh} = \frac{F}{S} = \eta \cdot \frac{d_u}{d_f}$$

σ_{sh} : ứng suất trượt

2. Những quy luật cơ bản về sự chảy của polymer:

a/ Đặc điểm chảy của polymer:

- Polymer dưới tác dụng của ngoại lực nếu xuất hiện biến dạng bất thuận nghịch không đổi theo thời gian thì sự chảy đã xảy ra và gọi là sự chảy thực.

- Độ chảy càng lớn thì \bar{M} càng thấp, nhiệt độ càng cao và lực tác dụng càng lớn và lượng chất hoá dẻo đưa vào càng nhiều.

- Khi polime chảy có 2 khái niệm về đại lượng biến dạng:

+ Biến dạng bất thuận nghịch: là biến dạng do sự chảy thực.

+ Biến dạng biểu kiến còn lại: gồm biến dạng bất thuận nghịch và biến dạng mềm cao xảy ra trong 2 quá trình chảy.

- Trong quá trình chảy số mạch phân tử bị định hướng càng ngày càng tăng do đó biến dạng mềm cao càng tăng và sự định hướng này làm cho độ nhớt của hệ phát triển và do đó tính lưu động của hệ giảm. Tính chất này được ứng dụng để kéo sợi, tạo màng.

Do đặc trưng hồi phục của biến dạng mềm cao nên khi gia công phải chú ý hạn chế sự phát triển của biến dạng mềm cao và tăng tốc độ hồi phục của quá trình.

- Để tách 2 loại biến dạng này có thể có 2 cách:

+ Cách 1: Sau khi tháo tải tạo cho polymer một vận tốc hồi phục cao nhất (ví dụ: tăng nhiệt độ). Biến dạng còn lại là biến dạng chảy (phương pháp này chính xác cao) hoặc sau khi tháo lực tác dụng, đưa cấu trúc polymer về lại như ban đầu thì sự khác nhau về hình dạng còn lại là biến dạng chảy.

+ Cách 2: Do độ biến dạng của polymer theo thời gian

OABD : đường tải trọng

DCF : đường tháo tải

OA : biến dạng đàn hồi (đường thẳng)

AB : biến dạng mềm cao và biến dạng chảy xảy ra đồng thời

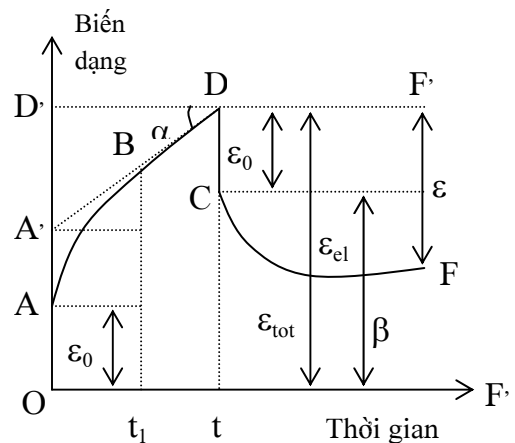
Trong khoảng AB biến dạng mềm cao liên

tục tăng và đạt đến biến dạng mềm cao cân

bằng tại B

suy ra: BD : biến dạng chảy.

Do đó tg góc nghiêng của BD đặt trưng cho sự thay đổi biến dạng chảy trên một đơn vị chiều dài theo thời gian: $(\frac{d\epsilon_f}{dt})$



$$\left(\frac{d\varepsilon_f}{dt}\right) = \frac{\varepsilon_f}{t} = \frac{D'A'}{DD'} = \operatorname{tg} \alpha \quad D'A' = \varepsilon_f$$

Như vậy : $OA := \varepsilon_{\text{rec}}$ (biến dạng đàn hồi)

$$A'D' := \varepsilon_f$$

$$AA' = \varepsilon_{\text{mc}} (\varepsilon_{\text{el}})$$

Tất cả những quy ước trên chỉ đúng khi biến dạng mềm cao đạt cân bằng tại thời điểm t_1 . Để tránh sai sót khi tính biến dạng chảy cần phải phân tích đường tháo tải:

$DC = OA$ tương đương sự hồi phục tức thời của chiều dài có khả năng hồi phục của mẫu, sự thay đổi chiều dài tiếp tục sẽ xảy ra từ từ tương đương với sự hồi phục của biến dạng mềm cao. Cuối cùng chiều dài của mẫu đạt đến giá trị không đổi nên đoạn FF' tương đương độ biến dạng vĩnh cửu do sự chảy gây ra.

$$\Rightarrow FF' = A'D'$$

từ đồ thị ta có thể tính được độ nhớt của hệ thống:

$$\text{Ta có: } \sigma_{sh} = \eta_{sh} \cdot \frac{d_\gamma}{d_t} \Rightarrow \eta_{sh} = \frac{\sigma}{\frac{d_\gamma}{d_t}} = \frac{\gamma}{\operatorname{tg} \alpha}$$

η_{sh} : Độ nhớt.

Mặt khác cũng có thể tính được môđun đàn hồi E_1 và môđun mềm cao E_2 .

$$E_1 = \frac{\gamma_{sh}}{\varepsilon_0} \quad \varepsilon_0 = OA$$

$$E_2 = \frac{\sigma_{sh}}{\varepsilon_{el}} \quad \varepsilon_{el} = AA'$$

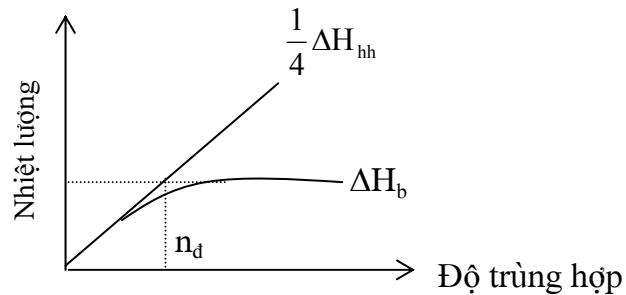
b/ Những quy luật cơ bản về sự chảy của polime:

- Đối với những chất lỏng thấp phân tử, nhiệt kích động chảy nhớt liên quan tới nhiệt hoá hơi theo biểu thức:

$$\Delta H_{hh} = 4 \Delta H_b$$

Với H_b là nhiệt kích động chảy nhớt.

- Đối polime cũng có thể áp dụng quan hệ này nhưng với giả thuyết sự chuyển động của đại phân tử là do sự chuyển dịch các phần riêng biệt độc lập với nhau (đại lượng đoạn).
- Sự phụ thuộc của ΔH_{hh} và ΔH_b vào mức độ trùng hợp như sau:



Từ đồ thị nhận thấy quan hệ ở trên chỉ đúng với những polime đồng đẳng đầu tiên và sau đó ΔH_b tăng chậm hơn ... ΔH_{hh} và cuối cùng đạt đến giá trị không đổi điều này chứng tỏ sự chuyển dịch của toàn bộ mạch là do sự chuyển dịch nhiều lần của các phần riêng biệt (đại lượng đoạn).

- Dựa vào đồ thị có thể xác định được giá trị của đại lượng đoạn.
- Sự chảy của polime phụ thuộc vào đại lượng đoạn chứ không phụ thuộc vào M (khi M có $n > n_d$) nhưng độ nhớt của polime lại phụ thuộc vào M

Sự phụ thuộc của độ nhớt vào M :

$$\eta = K.M^{3,4} ; K \text{ là hằng số.}$$

Quy luật này đúng cho tất cả các polime nếu M lớn hơn giá trị tới hạn nào đó đặc trưng cho mỗi polime đồng đẳng. Khi $M < M_c$ thì $\eta = K_2.M$

- Khi nghiên cứu mối quan hệ giữa biến dạng dư thực còn lại ϵ' và σ của poli isobutten, người ta có biểu thức thực nghiệm:

$$\sigma = \eta_H \cdot \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dt} = \eta_H \cdot \frac{d\epsilon}{dt} \quad (1)$$

σ : ứng suất tác dụng để gây ra sự chảy.

η_H : hằng số phụ thuộc vào M và nhiệt độ.

$$\varepsilon' = \frac{l' - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

l' : độ dài sau biến dạng

l_0 : độ dài ban đầu.

Mặt khác theo định luật Newton về sự chảy một chiều:

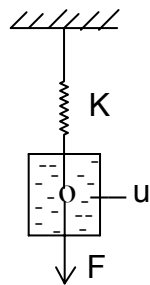
$$\sigma = \eta \cdot \frac{1}{l'} \cdot \frac{dl'}{dt} \quad (2)$$

$$\text{từ (1) và (2) suy ra: } \frac{\eta_H}{l_0} = \frac{\eta}{l'} \Rightarrow \eta = \eta_H \cdot \frac{l'}{l_0} \quad (3)$$

(3) \Rightarrow khi quá trình chảy phát triển (l' tăng) thì độ nhớt tăng theo. Điều này được giải thích do trong phân tử mạch phân tử duỗi thẳng ra làm cho mạch cứng lại thậm chí làm ngừng sự chảy cũng như làm mất tính chất mềm cao của polime nghĩa là làm thủy tinh hoá polime. Điều này lý giải cho khả năng kéo sợi và màng của polime trong điều kiện đẳng nhiệt.

VI. Mô hình cơ học của polime mạch thẳng:

Mô hình 1:



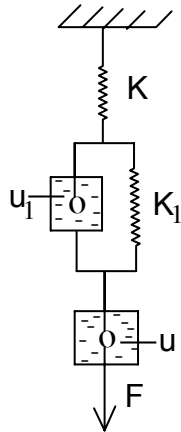
K: thể hiện độ cứng của phần đàn hồi.

$u = \frac{1}{6\pi\eta r}$: độ linh động của viên bi trong môi trường nhớt.

F : lực tác dụng.

Mô hình này không mô tả được sự khác nhau giữa biến dạng mềm cao và biến dạng đàn hồi và chỉ áp dụng cho một mắt xích.

Mô hình 2:



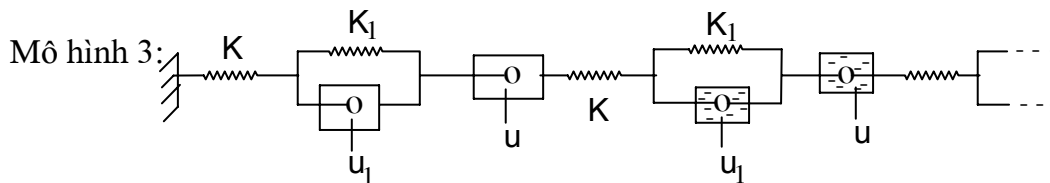
K_s : hằng số đàn hồi (do biến dạng góc hoá trị và kéo căng liên kết hoá học).

K_1 : Hằng số đàn hồi của biến dạng mềm cao.

u_1 : Độ linh động bên trong của mạch phân tử (khái niệm thay đổi hình thái sắp xếp).

u : độ linh động của toàn mạch phân tử.

Mô hình này không thể hiện sự dịch chuyển độc lập của đại lượng " đoạn" trong mạch phân tử và chỉ áp dụng cho một mắt xích.



Chương IV: TRẠNG THÁI TINH THỂ CỦA POLYMER

I. Khái niệm chung:

1/ Trật tự sắp xếp gần và trật tự sắp xếp xa:

- Trật tự sắp xếp gần và trật tự sắp xếp xa được xác định bởi tỉ lệ giữa kích thước hoặc khoảng cách của vùng trong đó trật tự được hình thành và kích thước của các phần tử sắp xếp thành trật tự đó.

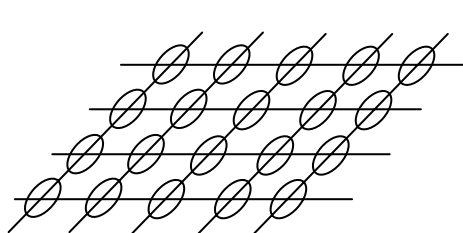
- Trật tự xa thì tỉ lệ này có thể lên đến 100 đến 1000 lần hoặc có thể theo 1, 2 hoặc 3 hướng.

2/ Quá trình kết tinh:

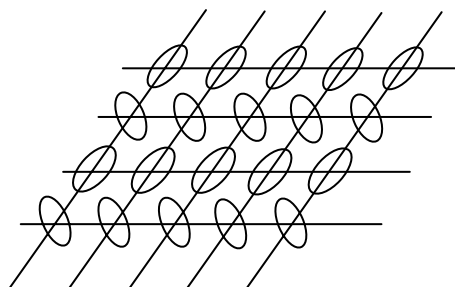
Là quá trình chuyển cấu trúc từ trật tự sắp xếp gần sang trật tự sắp xếp xa 3 chiều. Đồng thời với quá trình này sẽ có quá trình chuyển pha từ pha vô định hình (trật tự gần) pha tinh thể (trật tự xa 3 chiều). Do đó tính chất của vật liệu sẽ thay đổi, ví dụ: E tăng, $V_{riêng}$ giảm ...

Trong vật chất thấp phân tử các phần này có thể là phân tử, nguyên tử hoặc ion. Đối với polimer thì đó là mắt xích và dây. Do đó lý thuyết về sự tồn tại của trật tự xa có thể được tạo ra do sự sắp xếp của cả dây và mắt xích. Trật tự sắp xếp theo một hướng của các mắt xích có thể tồn tại trong một dây dài của phân tử polimer có cấu trúc điều hoà. Sự tồn tại của trật tự này là điều kiện cần cho sự kết tinh của polimer chứ chưa phải là điều kiện đủ. Để hình thành một polimer tinh thể thì không chỉ phải tồn tại trật tự xa của mắt xích và của cả dây theo 3 hướng.

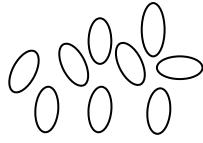
- Polimer có thể có 3 mức độ trật tự của dây và mắt xích như sau:



(a)



(b)



(c)

Ở trường hợp (a) các mắt xích và dây sắp xếp theo trật tự xa 3 hướng nên polimer có cấu trúc tinh thể.

Ở trường hợp (b) thì trục của mạch phân tử tạo thành mạng lưới đều đặn nhưng các mắt xích sắp xếp hỗn độn. Trường hợp này cũng thuộc mức độ trật tự cao nhưng polimer chỉ ở pha vô định hình.

2. Khả năng kết tinh của polimer:

Khả năng kết tinh của polimer phụ thuộc vào các yếu tố sau:

a/ Sự điều hoà của mạch polimer:

Một phân tử phải có trật tự xa theo 3 hướng một trong 3 hướng đó phải trùng với hướng của trục mạch phân tử. Do đó mạch phải có cấu trúc với một sự điều hoà cần thiết. Tuy vậy đôi khi mức độ không điều hoà trong mạch lớn cũng không ảnh hưởng đến độ kết tinh. Thế nhưng các Random polimer và atactic polimer không thể kết tinh dưới bất kỳ điều kiện nào.

b/ Độ mềm của mạch polimer:

Để có sự kết tinh xảy ra thì polymer phải có độ mềm dẻo vừa phải.

3/ Mật độ kết bó của phân tử:

Để hình thành một tinh thể hoá học thì phải có sự sắp xếp đặt khít (thể tích tự do nhỏ). Đối với tinh thể polimer cũng tuân theo nguyên tắc này.

Để có được cấu trúc này thì kích thước nhóm thế phải không phá huỷ sự sắp xếp điều hoà của các dây cạnh nhau. Các nhóm phân cực vừa ảnh hưởng có lợi vừa ảnh hưởng không có lợi cho sự sắp xếp đặt khít.

III. Cơ chế và động học của sự kết tinh:

Theo quan điểm hiện đại, cơ chế của sự kết tinh bao gồm sự hình thành nhân của pha tinh thể (trung tâm kết tinh) trong pha vô định hình và sự lớn lên của các nhân này. Ở

nhiệt độ đủ cao sẽ hình thành các trật tự địa phương trong chất lỏng hoặc chất nóng chảy, nhưng các trật tự này bị phá huỷ bởi chuyển động nhiệt và sự hình thành một nhân ổn định của pha tinh thể không thể thực hiện được.

Khi làm lạnh thì khả năng hình thành nhân tinh thể ổn định tăng lên. Nhiệt độ mà tại đó nhân tinh thể ổn định được hình thành gọi là nhiệt độ kết tinh. Tinh thể đầu tiên được hình thành rất nhỏ ($10^{-6} \div 10^{-7}$ cm). Khả năng chuyển pha của vật chất phụ thuộc vào kích thước của các giọt hoặc phần rắn này.

Theo Thomson áp suất hơi trên giọt có bán kính nhỏ sẽ lớn áp suất hơi trên giọt có bán kính lớn. ($r_2 < r_1 \Rightarrow P_2 > P_1$)

$$\text{và } \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{2\sigma M}{d_1 \cdot R \cdot T} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

r_1, r_2 : bán kính giọt.

P_1, P_2 : áp suất trên giọt.

σ : sức căng bề mặt trên hai vùng lỏng rắn.

M : Trọng lượng phân tử

d_1 : tỷ trọng của chất lỏng.

R : hằng số khí.

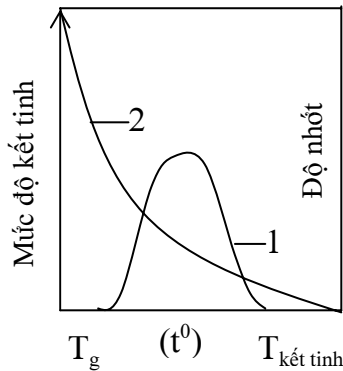
T : nhiệt độ tuyệt đối.

Do đó nếu tinh thể càng nhỏ thì chúng càng dễ chuyển sang pha hơi hoặc pha lỏng do đó nhiệt nóng chảy hoặc hoà tan của tinh thể nhỏ nhỏ hơn tinh thể lớn. Vì vậy một sự hoà tan có thể chưa bảo hoà đối với tinh thể nhỏ nhưng lại quá bảo hoà so với những tinh thể lớn (ở một nhiệt độ nào đó). Vì vậy các tinh thể nhỏ bị tan ra và các tinh thể lớn sẽ lớn lên. Điều này giải thích cho sự lớn lên của tinh thể trong dung dịch.

- Mức độ kết tinh (số lượng tinh thể hình thành trong một đơn vị thời gian) phụ thuộc vào sự hình thành và lớn lên của nhân tức là phụ thuộc vào mức độ chuyển động nhiệt. Vì vậy đường cong biểu diễn mức độ kết tinh phụ thuộc vào nhiệt độ đi qua cực đại.

- Sự kết tinh thường không bắt đầu tại điểm chảy mà dưới điểm chảy. Sự thoát nhiệt độ của sự kết tinh làm nhiệt độ tăng đến điểm chảy và giữ nguyên tại đó trong suốt quá trình. Nếu làm lạnh tiếp tục thì sự kết tinh giảm rõ rệt và bằng 0 tại T_g .

*/ Cơ chế kết tinh của polymer nhìn chung giống vật chất thấp phân tử nhưng sự kết tinh của polymer luôn bắt đầu tại nhiều điểm phân bố ngẫu nhiên trong hệ thống. Những tinh thể lớn lên một cách ngẫu nhiên so với các tinh thể khác. Do đó, polymer không bao giờ kết tinh hoàn toàn



1: mức độ kết tinh

2: độ nhớt

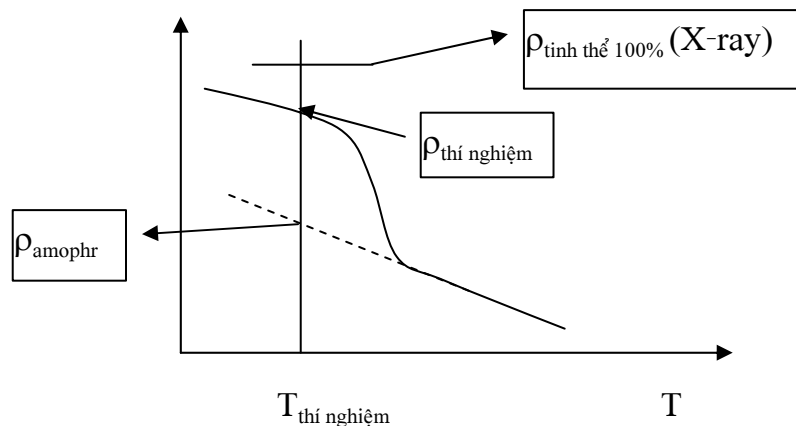
IV. Đặc điểm của polymer kết tinh:

- Khác với tinh thể thường, tinh thể polymer không có bề mặt phân chia giới hạn rõ rệt và không có bước chuyển dời pha chính xác.

- Ngay trong cùng một pha, kích thước của các tinh thể cũng khác nhau rất nhiều.

- Không xác định được chính xác lượng pha tinh thể có trong polymer. Muốn biết polymer có cấu tạo tinh thể hay không thì có thể dựa vào một số tính chất vật lý như hiệu ứng nhiệt khi kết tinh, giảm thể tích ở nhiệt độ kết tinh... hoặc nghiên cứu các cấu trúc trên phân tử. Để xác định mức độ kết tinh của polymer có thể sử dụng các phương pháp sau:

+ Dựa vào tỷ trọng:



Mức độ kết tinh được tính như sau:

$$\% \text{ kết tinh} = ((KLR_{\text{thí nghiệm}} - KLR_{\text{vô định hình}})/(KLR_{\text{tinh thể 100\%}} - KLR_{\text{vô định hình}})).100$$

+ Dựa vào nhiệt nóng chảy:

$$\% \text{ kết tinh} = (\text{nhiệt nóng chảy của mẫu}/\text{nhiệt nóng chảy của tinh thể 100\%}).100$$

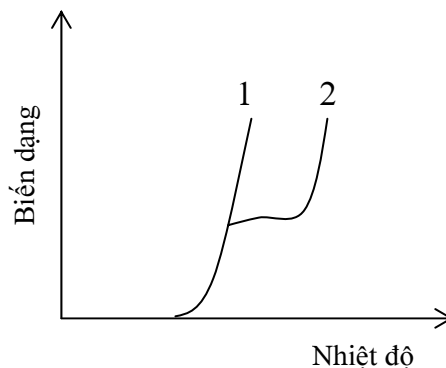
Các polymer bán tinh thể có mức độ kết tinh từ 45 đến 75%, riêng teflon có thể đến 90% và PVC nhỏ hơn 15%.

- Để một polymer kết tinh thì một trong những yếu tố cần thiết là sự kết bó chặt chẽ do đó quá trình quá trình duỗi thẳng mạch và định hướng của mạch trong trạng thái vô định hình thường dẫn đến quá trình kết tinh. Những tinh thể tạo thành theo kiểu này có tính chất bất đẳng hướng.

- Do mạch phân tử polymer lớn nên không thể biến đổi các hình thái sắp xếp tức thời. Do đó quá trình kết tinh đòi hỏi phải có thời gian.

- Việc tạo thành tinh thể trong polymer làm mất tính chất mềm dẻo của polymer vô định hình nên khi kết tinh những polymer mềm dẻo mạch mềm dẻo sẽ làm tăng độ cứng của mạch dẫn đến môđun tăng, khả năng biến dạng giảm. Vì vậy tính chất cơ học của polymer bị biến đổi và độ bền của polymer tinh thể lớn hơn rất nhiều so với độ bền của polymer vô định hình.

- Polymer kết tinh sẽ có nhiệt nóng chảy. Nhiệt độ này có thể lớn hơn hoặc nhỏ hơn nhiệt nóng chảy (T_f). Tùy thuộc vào M vì T_{nc} không phụ thuộc vào trọng lượng phân tử. Trong khi đó T_f lại phụ thuộc vào trọng lượng phân tử. Cho nên nếu $T_f < T_{nc}$ thì sau khi nóng chảy polymer sẽ thể hiện trạng thái chảy nhớt. Còn nếu $T_f > T_{nc}$ thì sau khi nóng chảy polymer sẽ chuyển qua trạng thái mềm dẻo. Điều này rất bất lợi cho việc tạo hình các sản phẩm vì cần phải đun nóng thêm mới làm cho polymer linh động được, mà điều này có thể dẫn đến những biến đổi hoá học (phân huỷ). Vì vậy các polymer ở trạng thái kết tinh dùng trong gia công bằng phương pháp ép đúc, rót và các phương pháp khác đòi hỏi polymer ở trạng thái chảy nhớt phải có M không quá cao.



$$1: T_f < T_{nc}$$

$$2: T_f > T_{nc}$$

V. Trạng thái định hướng của polimer.

Khi các polimer kết tinh và polimer thuỷ tinh bị biến dạng thì cả phân tử và cấu trúc trên phân tử đều có sự sắp xếp định hướng trở lại. Sự định hướng có thể theo một phương hoặc một mặt phẳng. Sự định hướng theo một phương đặc trưng cho sợi. Còn sự định hướng theo mặt phẳng thực hiện trong màng.

- Khi định hướng vật liệu sẽ thể hiện tính chất bất đẳng hướng. Ví dụ: trong sợi sắp xếp các phân tử chuỗi đã được kéo căng dọc theo trục sợi làm tăng độ bền đứt của sợi trong khi đó độ bền theo phương ngang (độ bền xé) lại giảm.

- Yêu cầu quan trọng nhất của sợi là có độ bền đứt cao và độ đàn hồi nhất định. Muốn cho sợi bền phải tạo sự định hướng ổn định lâu dài. Muốn cho sự đàn hồi phải làm cho các hợp phần cấu trúc có độ linh động nhất định nào đó.

Đối với vật thể phân tử thấp định hướng không thể thoả mãn tạm thời hai yêu cầu trên vì nếu phân tử linh động sẽ phá huỷ sự định hướng làm giảm độ bền kéo theo phương của trục sợi. Còn nếu sự định hướng cố định thì lại làm giảm tính linh động của phân tử và sợi trở nên cứng.

- Đối với các polimer thì mạch phân tử và bó phân tử có khả năng gấp khúc nên có thể đảm bảo hai yếu tố này.

Do các tính chất trên liên quan đến quá trình hồi phục nên quá trình định hướng và phá vỡ định hướng rất nhạy với vận tốc và thời gian tác dụng lực cùng với thông

số hoá lý, vật lý (ví dụ: nhiệt độ).

VI. Nhiệt độ nóng chảy của polymer:

Nhiệt độ nóng chảy của polymer nằm trong một khoảng nhiệt độ nào đó chứ không phải là tại một nhiệt độ xác định. Khoảng nhiệt độ này phụ thuộc vào bản chất của polymer (do không đồng nhất và chứa các đồng đẳng C chẵn và C lẻ).

Nhiệt độ nóng chảy của polymer cũng giống như vật chất thấp phân tử, phụ thuộc vào năng lượng tác dụng tương hỗ giữa các phân tử và độ linh động của các phân tử.

Nhiệt độ nóng chảy của các mạch phân tử có số C chẵn cao hơn C lẻ.

VII. Biến dạng của polymer tinh thể:

Polymer tinh thể có thể có độ biến dạng tương đối $\varepsilon > 1000\%$. Do kích thước tinh thể không đồng đều và trong polymer tinh thể vẫn còn có phần vô định hình. Do vậy quá trình biến dạng của polymer phức tạp và quá trình này được xem là thuận nghịch khi polymer chưa chuyển sang trạng thái chảy nhớt.

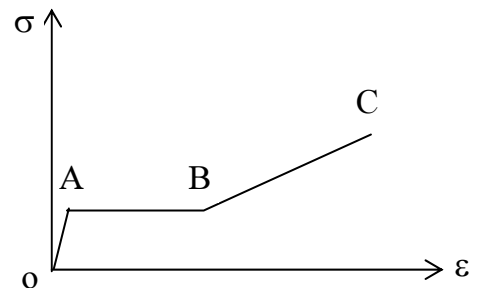
1. Sự phụ thuộc giữa ứng suất và biến dạng của polymer tinh thể:

OA: Biến dạng đàn hồi toàn bộ mẫu bị kéo căng

và gây ra ε nhỏ.

A : xuất hiện biến dạng cổ eo

AB : chiều dài của cổ eo tăng



Đường phụ thuộc giữa σ và ε là đường thẳng bị gãy khúc thành 3 đoạn. mỗi đoạn tương đương với một quá trình vật lý xác định xảy ra trong mẫu polymer biến dạng.

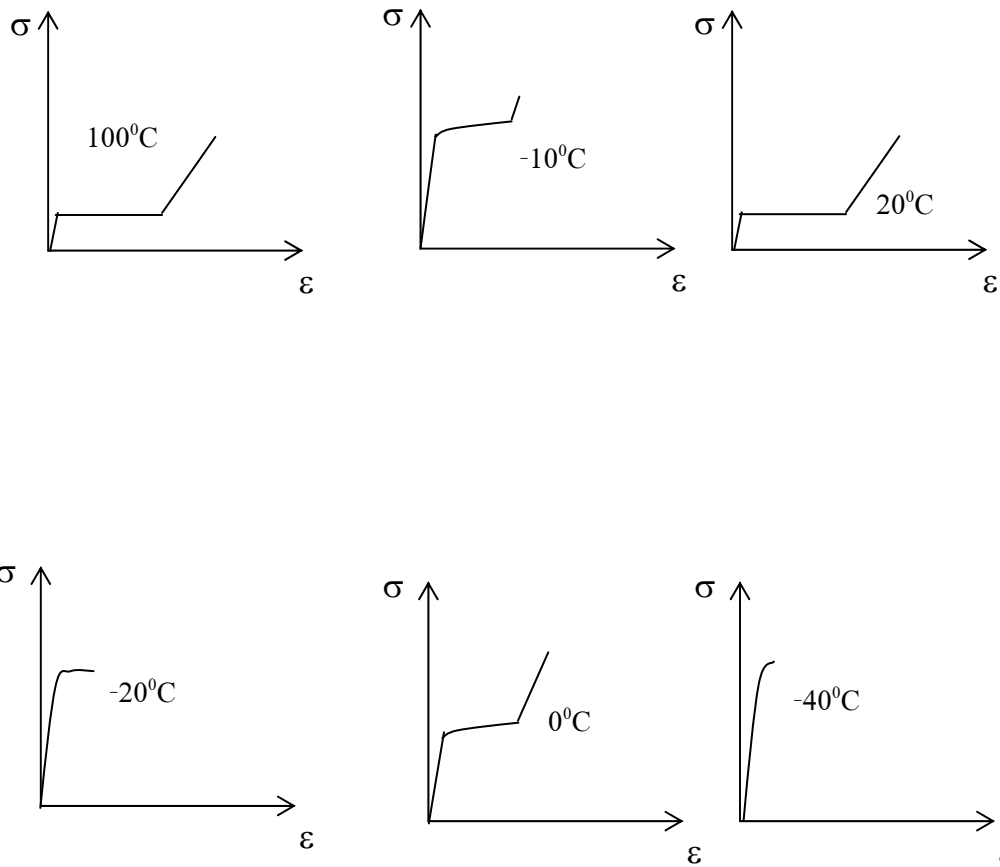
Nếu mẫu chưa định hướng (chưa kết tinh) mà có khả năng kết tinh thì xảy ra sự định hướng (kết tinh). Còn nếu mẫu đã kết tinh mà các tinh thể ban đầu định hướng vuông góc với hướng kéo thì xảy ra sự định hướng lại.

Tại B: Sự định hướng hoặc định hướng lại hoặc các tinh thể nhỏ kết thúc và kích thước toàn bộ mẫu bằng kích thước cổ eo.

BC : Tương đương với sự biến dạng dài của mẫu đã được định hướng lại. Biến dạng trong đoạn này lớn hơn trong đoạn OA.

Khi polymer tinh thể định hướng bị biến dạng thì mẫu vẫn giữ nguyên cấu trúc và tính chất của mẫu ban đầu. Chỉ khác nhau hướng của các tinh thể định hướng lại vuông góc với hướng ban đầu.

2. Sự phụ thuộc của ứng suất định hướng lại vào nhiệt độ:



Polyamid đẳng hướng

- Khi tăng nhiệt độ (20°C trở lên) thì σ định hướng lại (hay σ biến dạng cổ eo) giảm và ứng suất phá huỷ giảm nhưng chiều dài của các đoạn của đường cong không đổi. Ứng suất kết tinh lại (định hướng lại) giảm mạnh ở nhiệt độ $216 \div 218^{\circ}\text{C}$ (gần với điểm chảy). Một mẫu nhỏ sẽ xuất hiện cổ eo với tác dụng của một lực \approx trọng lực của mẫu.

Khi giảm nhiệt độ xuống dưới 20°C thì σ định hướng lại tăng và đoạn thứ 3 ngắn lại. Sự phá huỷ xảy ra khi biến dạng dài còn nhỏ. Ở -20°C thì khi sự định hướng chưa hoàn toàn thì sự phá huỷ đã xảy ra. Ở -60°C thì đoạn nằm ngang biến mất chỉ còn lại đoạn thứ nhất. Ở nhiệt độ $-70 \div -80^{\circ}\text{C}$ vật liệu hoàn toàn không có khả năng biến dạng theo hướng vuông góc với hướng định hướng và sẽ bị phá huỷ dòn thành từng mảnh nhỏ (đối với các Polymer khác đồ thị cũng có dạng như trên nhưng ở giá trị nhiệt độ khác).

Tóm lại: Sự định hướng lại của tinh thể xảy ra dưới tác dụng của ngoại lực có thể coi như là sự chảy của polymer tinh thể đã được định hướng theo một hướng làm xuất hiện những tinh thể mới có cấu trúc không thay đổi nhưng hướng định hướng khác với hướng ban đầu.

Chương V: ĐỘ BỀN CƠ HỌC CỦA POLYMER

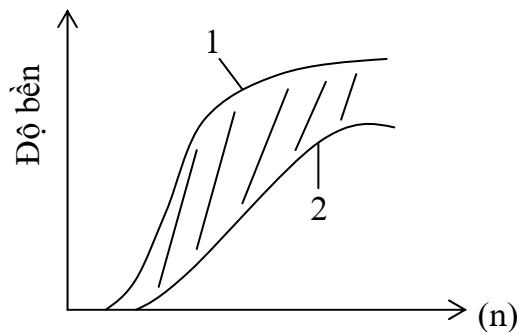
I. Khái niệm:

Độ bền là khả năng của vật chất chống lại sự phá huỷ của lực cơ học, được đặc trưng bởi ứng suất tại đó mẫu bị phá huỷ và gọi là ứng suất phá huỷ hay ứng suất kéo (tensile stren). Đơn vị : Kg/Cm² hoặc Kg/mm².

Ứng suất kéo được xác định từ đường cong có ứng suất biến dạng. Đó là ứng suất tại đó mẫu bị phá huỷ và gọi là độ bền giới hạn. Đối với polymer rắn giá trị này từ 500 ÷ 1000 Kg/Cm².

Đối với polymer độ bền cơ học chỉ xuất hiện tại một giá trị trọng lượng phân tử xác định nào đó. Khi tăng độ trùng hợp thì lúc đầu độ bền tăng và sau đó đạt giá trị không đổi tại $n \approx 600$.

Trước đây người ta cho rằng sự phá huỷ vật liệu chỉ xảy ra khi ứng suất tác dụng đạt giá trị của ứng suất giới hạn. Sự phá huỷ không xảy ra khi ứng suất không tác dụng nhỏ hơn ứng suất giới hạn. Nhưng thực tế tất cả các vật liệu bị phá huỷ nếu tác dụng lên mẫu một ứng suất nhỏ hơn giá trị giới hạn nhưng với thời gian kéo dài



1 : độ bền của polymer mạnh nhất

2 : độ bền của polymer yếu nhất

Vậy độ bền phụ thuộc vào thời gian tác dụng.

Sự phụ thuộc của độ bền vào thời gian dưới tác dụng của tải trọng tĩnh gọi là sự mỏi tĩnh. Dưới tác dụng của tải trọng động gọi là sự mỏi động. Cả hai khái niệm này được gọi chung là độ bền lâu.

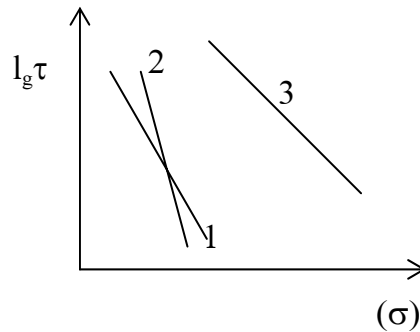
Khoảng thời gian từ lúc bắt đầu tác dụng lực đến khi mẫu bị phá huỷ gọi là độ bền lâu của vật liệu.

Độ bền lâu phụ thuộc vào ứng suất tác dụng theo công thức: $\tau = A.e^{-\alpha.\sigma}$

τ : độ bền lâu (thời gian)

σ : ứng suất

A, α : hằng số, phụ thuộc vào loại vật liệu



1 : cao su buna N (không có C)

2 : cao su buna S (không có C)

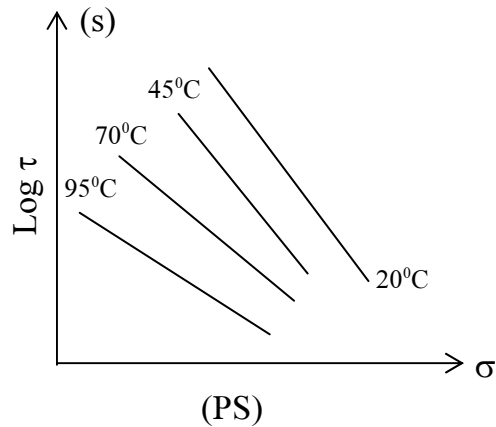
3 : PS

Sự phụ thuộc của độ bền lâu vào nhiệt độ và ứng suất như sau:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma}{KT}} = \tau_0 \cdot e^{\frac{\Delta U}{KT}}$$

$$\text{Suy ra: } \log \tau = \log \tau_0 + \frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma}{2,303KT} = \log \tau_0 + \frac{\Delta U}{2,303KT}$$

Sự phụ thuộc này được biểu diễn bằng đồ thị như sau: (các đường thẳng này cắt nhau tại một điểm)



K :hằng số boltzmann

τ_0 : Thời gian thực hiện một dao động của nguyên tử trong chất rắn (khoảng 10^{-12} đến 10^{-13} giây)

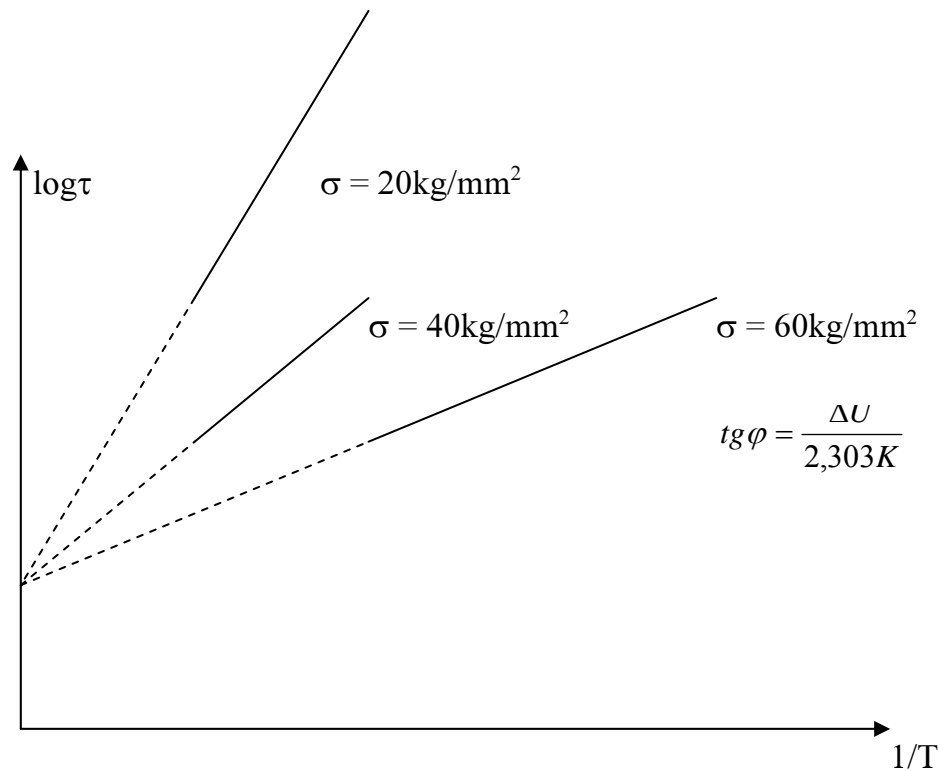
U_0 : Thềm hoạt hóa ban đầu (được xác định khi các liên kết trong mạch chính bắt đầu bị biến dạng). Giá trị này bằng năng lượng liên kết hóa học trong mạch chính (đơn vị:Kcal/mol), nó không phụ thuộc vào cấu trúc của Polymer.

γ : nói lên ảnh hưởng của mức độ kéo căng lên thời gian sống của Polymer. Mức độ ảnh hưởng này rất nhạy với cấu trúc của Polymer và được gọi là hệ số nhạy cảm cấu trúc. γ cho biết tốc độ giảm của U_0 (ΔU) khi tăng σ . Cùng một giá trị ΔU nhưng khi γ càng thấp thì σ càng cao ($\Delta U = U_0 - \gamma \cdot \sigma$: gọi là năng lượng hoạt hóa của sự phá hủy nhiệt, nó xác định tốc độ phá hủy nhiệt. Còn được gọi là thềm thế năng hiệu dụng)

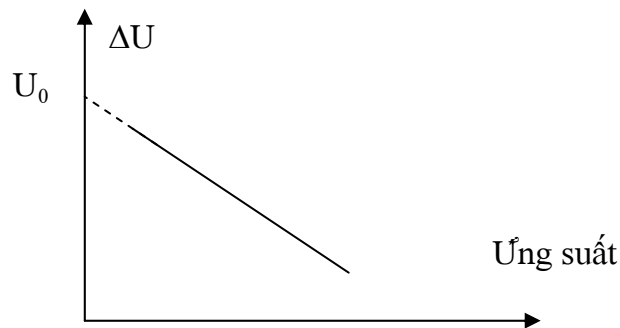
Giá trị ΔU phụ thuộc vào sự tương tác giữa các nguyên tử. Nó có thể được xác định từ đồ thị hàm số:

$$\log \tau = \log \tau_0 + \frac{\Delta U}{2,303K} * \frac{1}{T}$$

Bằng thực nghiệm ta vẽ được các đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc của $\log \tau$ vào $1/T$ ở các ứng suất tác dụng khác nhau. Từ các đường thẳng này ta suy ra được $\log \tau_0$ và các ΔU ứng với các ứng suất khác nhau.



Tiếp tục thiết lập đồ thị sự phụ thuộc của ΔU vào ứng suất tác dụng rồi suy ra γ và U_0 từ đồ thị (là độ dốc đường thẳng đồ thị)



II. Ảnh hưởng của cấu trúc đến độ bền cơ học của polymer:

1. Ảnh hưởng của sự định hướng đến tính chất cơ học:

Một trong những phương pháp thông dụng làm thay đổi cấu trúc vật liệu polymer để tăng độ bền là kéo nó trong quá trình gia công. Điều này sẽ làm định hướng mạch và cấu trúc siêu phân tử. Nếu polymer là vật vô định hình với cấu trúc điều hoà trong mạch phân tử thì có thể được kết tinh.

- ε theo chiều định hướng nhỏ hơn ε theo chiều vuông góc với chiều định hướng.

-Về tính chất cơ học của polymer định hướng là bất đẳng hướng. Điều này do sự định hướng của các dây gây ra. Sự bất đẳng hướng này cũng xuất hiện trong quá trình gia công bằng phương pháp cán tráng.

Định hướng polymer thuỷ tinh làm mở rộng khoảng nhiệt độ mềm cao bắt buộc.

Độ bền định hướng của polymer có thể xảy ra trong khi biến dạng. Đó là đối với các polymer trong trạng thái đàn hồi bị kéo căng. Độ bền của những polymer này chủ yếu do khả năng kết tinh của chúng.

Đối với những polymer có năng lượng kết bó cao thì khi định hướng năng lượng này tăng rất nhiều. Những polymer này có mật độ kết bó dày đặc. Do vậy nên các nguyên liệu cho sản xuất sợi có độ bền cao thường là các polymer có độ mềm dẻo rất cao và năng lượng kết bó lớn như PP. Những polymer này sau khi định hướng sẽ cho độ bền rất cao, có thể \approx độ bền một số loại thép. Tỷ trọng của những polymer này xấp xỉ 1/8 tỷ trọng của thép và độ bền tính theo một đơn vị khối lượng cao gấp 4 lần thép.

Sự định hướng của polymer không chỉ làm duỗi thẳng các mạch phân tử mà còn gây ra sự sắp xếp lại trong cấu trúc siêu phân tử.

2. Ảnh hưởng của kích thước và hình dạng của cấu trúc trên phân tử đến độ bền của polymer:

Kích thước và hình dạng của cấu trúc trên phân tử có ảnh hưởng rất lớn đến tính chất cơ học của polymer:

+ Các polymer có các spherulites nhỏ sẽ bền hơn các polymer có các spherulites lớn hơn, do sự phá huỷ và nứt xảy ra trên bề mặt phân chia của các spherulites.

+ Khi nghiên cứu polyester đi từ acid isophthalic và phenolphthalein người ta nhận thấy với 2 loại cấu trúc dạng cầu và dạng sợi thì người ta nhận thấy độ bền va đập của mẫu có cấu trúc dạng sợi từ 6 ÷ 10 Kg.cm/cm²

Trong khi đó độ bền va đập của mẫu có cấu trúc dạng cầu 2 đến 3 Kg.cm/cm²

3. Ảnh hưởng của mật độ liên kết ngang:

Trước đây người ta cho rằng polymer mạng lưới là một tập hợp các đại phân tử với các liên kết hoá học ngang giữa chúng. Mật độ liên kết ngang được xác định bởi công thức: $N = \frac{v}{V} = \frac{\rho}{Mnc}$

$$= \frac{v}{V} = \frac{\rho}{Mnc}$$

N : mật độ liên kết ngang

v : tổng số mol

V : thể tích mẫu

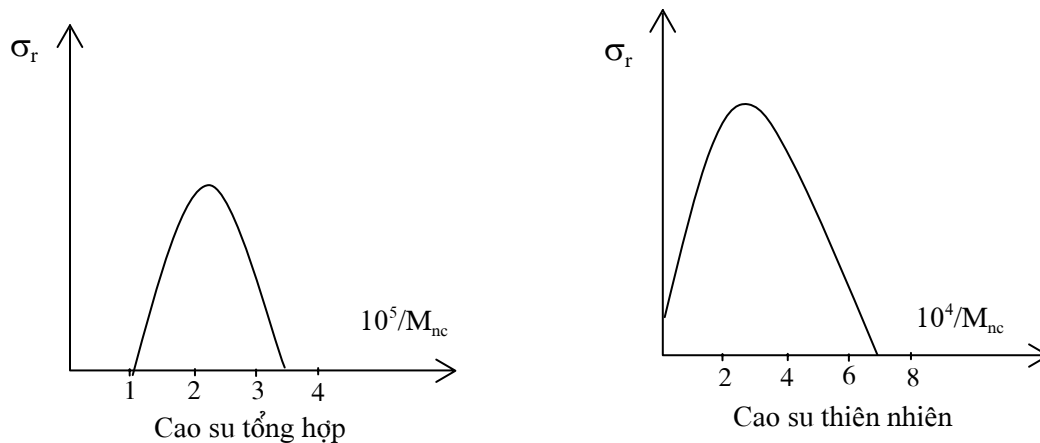
ρ : tỷ trọng của polymer

M_{nc} : phân tử lượng của dãy mạng lưới

Ngày nay người ta cho rằng liên kết ngang không chỉ hình thành giữa các đại phân tử mà giữa các cấu trúc trên phân tử. Vì vậy, M_{nc} chỉ có giá trị trung bình và nó cho biết giá trị của mật độ liên kết ngang: M_{nc} giảm suy ra v/V tăng dẫn đến mật độ liên kết ngang tăng

Khi trong polymer vô định hình mật độ liên kết ngang tăng dần đến tính đàn hồi giảm và T_g tăng

Sự thay đổi độ bền của polymer vô định hình theo mật độ liên kết ngang như sau:



Bản chất của sự phụ thuộc của độ bền vào mật độ liên kết ngang là do ảnh hưởng của mật độ liên kết ngang đến sự định hướng và quá trình kết tinh xảy ra trong khi biến dạng của polymer

3/Ảnh hưởng của chất độn đến tính chất cơ học:

Có hai loại độn :

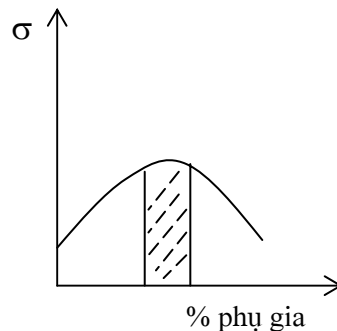
Hoạt tính : làm tăng độ bền cơ học.

Không hoạt tính: không làm tăng độ bền cơ học.

Trong trạng thái mềm cao độ hoạt tính làm tăng độ bền kéo của su còn trong trạng thái thủy tinh thì ngược lại, độ bền kéo giảm, độ bền dòn tăng, khoảng nhiệt độ mềm cao bắt buộc giảm. Do vậy khi sản xuất cao su, để sử dụng ở nhiệt độ thấp thì không nên cho nhiều độn. Vì vậy hàm lượng độn cho vào và điều kiện sử dụng liên quan với nhau.

Yêu cầu của độn hoạt tính:

- + Có ái lực đủ mạnh với polimer.
 - + Có độ bền cơ lý hoá.
 - + Cấu trúc phải có độ xốp và kích thước nhất định (\approx kích thước của các cấu trúc hình thành trong polimer (trên phân tử, phân tử...)).
- Hàm lượng tối ưu của phụ gia chỉ nằm trong giới hạn nhất định ở những điều kiện nhất định.



Độn còn được dùng trong sản xuất các sản phẩm polimer. Hỗn hợp polimer với chất độn rắn dạng sợi có độ bền cao gọi là Reinforced polymer (chất dẻo gia cường) (Compozit). Sợi có thể là sợi thủy tinh hoặc sợi cacbon. Chúng được gọi là chất gia cường còn polimer được gọi là chất kết dính. Chúng có nhiệm vụ giữ các sợi với nhau và truyền ứng suất tới các sợi. Chất kết dính thường là các Oligomer có độ nhớt thấp có thể tạo thành mạng lưới nhờ các phản ứng trùng hợp hoặc trùng ngưng.

Hệ thống gia cường có cả hai tính chất bền và đàn hồi (mềm dẻo). Độ bền của nhựa gia cường phụ thuộc vào sự sắp xếp của các sợi và môđun đàn hồi của chất kết dính.

Yếu tố quan trọng trong sản xuất chất dẻo gia cường là sự tương tác và bám dính giữa chất kết dính và sợi. Sợi phải thấm ướt tốt bởi nhựa. Muốn vậy phải xử lý sợi. Bên cạnh đó trong quá trình gia công chất dẻo gia cường và các sản phẩm polimer khác còn xuất hiện

hiện tượng co ngót. Sự co ngót này làm méo mó hình dạng sản phẩm và làm tăng ứng suất nội, ảnh hưởng đến tính chất cơ học. Do vậy để sản xuất các sản phẩm có chất lượng cao cần phải chọn chất kết dính có độ co ngót thấp.

Một đặc điểm nữa cần chú ý khi sản xuất chất dẻo gia cường đặc biệt sản phẩm từ chất dẻo và kim loại là sự giãn nở nhiệt của chúng. Sự giãn nở khác nhau sẽ làm phá huỷ sự bám dính giữa chất gia cường và chất kết dính.

Chương V : DUNG DỊCH POLIMER.

Trong thực tế dung dịch Polymer được sử dụng rất rộng rãi trong quá trình gia công cũng như sản xuất polymer . Ví dụ : một số sợi tổng hợp và màng mỏng được sản xuất từ dung dịch . Quá trình hoá dẻo dựa trên sự trương của polymer trong chất hoá dẻo , vecni và keo dán là dung dịch Polymer

Để biết được polymer tan hay không tan trong một chất dẻo cần phải nắm vững quy luật tương tác giữa Polymer và chất lỏng thấp phân tử.

1. TỔNG QUÁT VỀ DUNG DỊCH.

I.Dung dịch lý tưởng:

Là dung dịch mà khi hình thành thì nhiệt của dung dịch bằng không (không thu nhiệt cũng không tỏa nhiệt) do năng lượng tương tác giữa tất cả các phân tử bằng nhau. Do đó sự phân bố các cấu tử là do chuyển động nhiệt.

I.Dung dịch thật:

Là hệ thống phân tán phân tử và có những đặc trưng sau:

Tồn tại ái lực giữa các cấu tử.

Quá trình hình thành dung dịch là quá trình tự phát.

Không thay đổi nồng độ theo thời gian.

Đồng nhất.

Bền nhiệt động (khi hình thành dung dịch có sự giảm năng lượng Gibbs).

• Dung dịch polimer: là dung dịch được tạo thành một cách tự phát và cũng có những đặc điểm của dung dịch thực. Tuy nhiên do sự khác nhau về kích thước giữa các cấu tử trộn lẫn nên dung dịch polimer có những đặc trưng sau:

- Trương rồi mới hoà tan

- Độ nhớt cao

- Khuếch tán chậm

- Không có khả năng chui qua màng bán thấm

II. Ứng dụng quy tắc pha vào dung dịch Polymer:

Quy tắc pha:

$$\phi = n + 2 - r$$

ϕ : Số bậc tự do của hệ thống

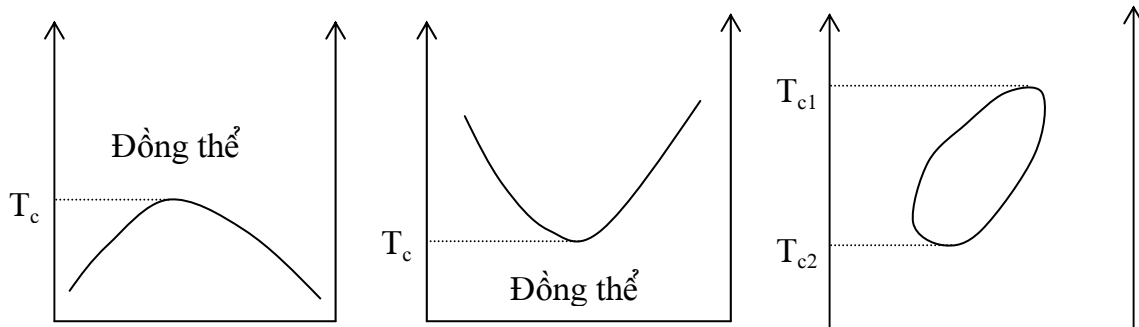
n: số cấu tử

r: Số pha

Đối với hệ thống ngưng tụ (không có ảnh hưởng của áp suất) thì: $\phi = n + 1 - r$

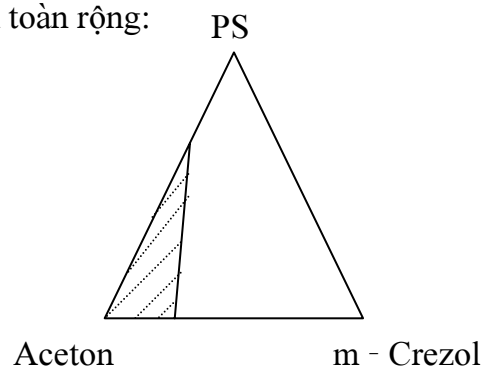
Việc ứng dụng quy tắc pha vào dung dịch Polymer được nghiên cứu lần đầu tiên vào năm 1912.

• Đối với hệ 2 cấu tử (Polymer và dung môi): Sự phụ thuộc của độ hoà tan vào nhiệt độ được biểu diễn như sau:

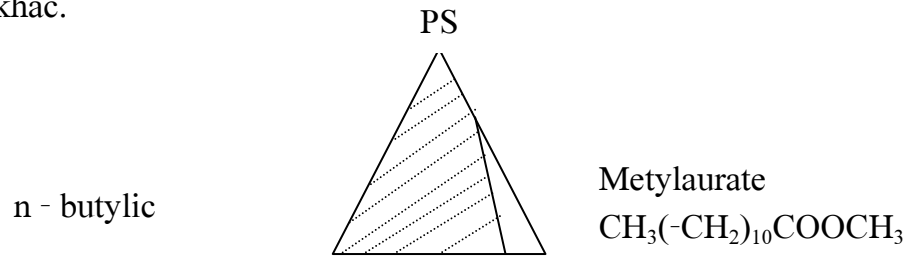


• Đối với hệ 3 cấu tử: Khả năng hoà tan được biểu diễn bằng giản đồ tam giác và có 3 trường hợp:

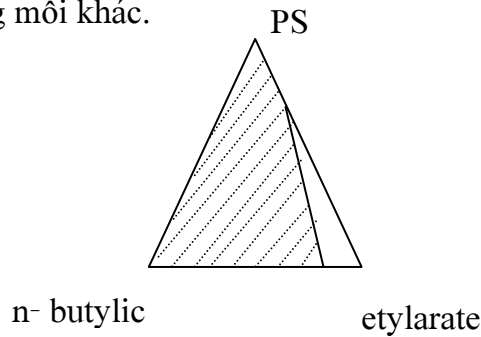
Polymer trộn lẫn có giới hạn trong một dung môi và không giới hạn trong dung môi khác thì vùng trộn lẫn hoàn toàn rộng:



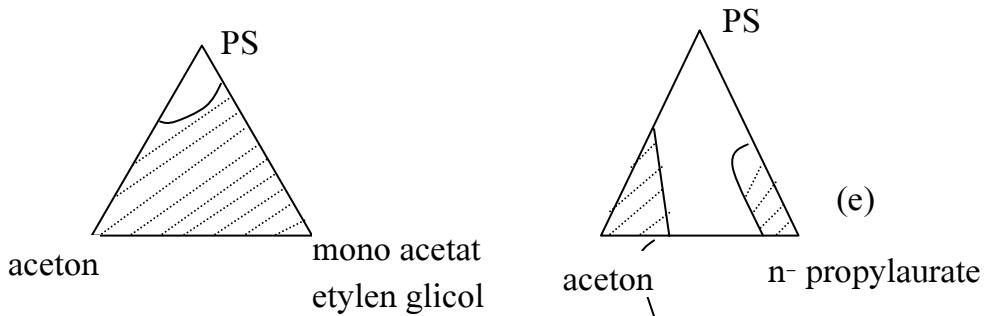
Polimer trộn lẫn không giới hạn trong một dung môi và không trộn trong một dung môi khác.



+ Vùng trộn lẫn hoàn toàn cũng nhỏ nếu polimer trộn lẫn giới hạn trong một dung môi và không trộn lẫn với dung môi khác.



- Polimer trộn lẫn có giới hạn trong cả hai dung môi.



Hình (e) cho thấy rằng nếu tăng hàm lượng n-propyl laurate thì sẽ hình thành dung dịch đồng thể với vùng hoà tan lớn. Nếu tăng lên quá cao thì sẽ có hiện tượng tách pha xảy ra. Như vậy một pha sẽ trộn lẫn ít trong từng dung môi riêng lẻ nhưng khả năng này tăng nhiều nếu phối hợp các dung môi đó với nhau. Điều này rất quan trọng trong thực tế. Hiện tượng này được giải thích là do sự phối hợp giữa các dung môi để tạo thành hỗn hợp dung môi có tham số hòa tan xấp xỉ với tham số hòa tan của chất tan..

Ví dụ: cellulose nitrate chứa 10 ÷ 12% nitơ tan giới hạn etyl alcol và etyle ethet nhưng trong hỗn hợp hai chất lỏng này thì cellulose tan không giới hạn.

III. Một số lý thuyết về dung dịch các hợp chất cao phân tử:

1. Thuyết Mixel:

Trước đây người ta mô tả bản chất của dung dịch polimer bằng thuyết Mixel.

Theo thuyết này, trong dung dịch các đại phân tử nằm dưới dạng Mixel vì dung dịch polimer có một số tính chất tương tự Mixel:

Không có khả năng thẩm tích.

Áp suất thẩm thấu bé.

Khả năng khuếch tán nhỏ.

Tuy nhiên thực tế polimer không phải là mixel vì: Thuyết Mixel là thuyết về bản chất của các hệ thống keo tiêu biểu mà các hệ thống keo là những hệ thống không bền nhiệt động, trong khi đó dung dịch polimer bền nhiệt động do đó thuyết Mixel không phù hợp với dung dịch polimer.

2. Thuyết phân tử:

Cho rằng dung dịch polimer có độ phân tán phân tử. Thuyết này đúng do có nhiều điểm phù hợp với thực tế:

Xác định đúng trọng lượng phân tử của polimer trong dung dịch loãng.

Quá trình hoà tan polimer là tự phát.

Dung dịch polimer bền nhiệt động.

Dung dịch polimer không cần chất ổn định.

Dung dịch polimer là hệ thống cân bằng nhiệt động.

3. Thuyết mới:

Thừa nhận thuyết phân tử nhưng có hai điểm:

Dung dịch polimer luôn có hiện tượng solvat. Tuy nhiên hiện tượng này không mạnh lắm ở dung dịch polimer.

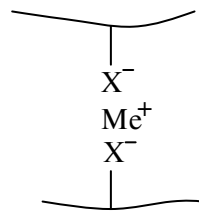
Các phân tử polimer hay mắt xích của phân tử kết hợp với nhau.

2: NHỮNG ĐẶC TRƯNG CƠ BẢN CỦA DUNG DỊCH POLIMER.

I. Đặc trưng cơ bản của dung dịch polimer:

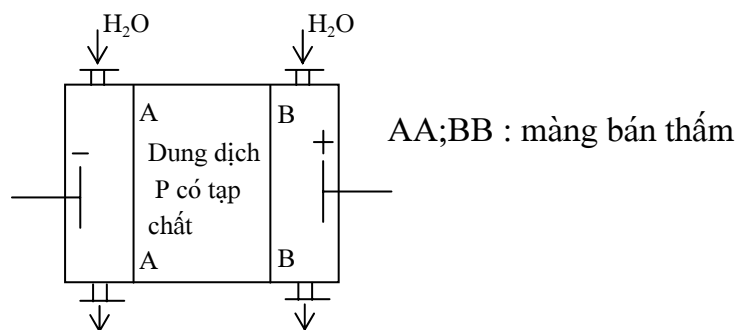
Do các đại phân tử có kích thước lớn nên thời gian hồi phục của dung dịch polymer lớn nghĩa là các quá trình chuyển dịch các phân tử Polymer xảy ra chậm. Vì thế các cân bằng trong dung dịch Polymer không thể xác lập đột ngột mà cần phải có thời gian. Vì vậy khi nghiên cứu dung dịch Polymer, để đảm bảo được chính xác thì phải nghiên cứu ở trạng thái các thông số không biến đổi.

Nếu dung dịch Polymer có lẫn tạp chất điện ly phân tử thấp sẽ làm tăng thời gian hồi phục do các ion này làm hình thành liên kết vật lý giữa các nhóm có cực của Polymer



Do đó khi nghiên cứu dung dịch Polymer phải dùng dung dịch tinh khiết.

Để loại bỏ các tạp chất điện ly trong dung dịch Polymer có thể dùng phương pháp thẩm tích hoặc điện thẩm tích:



II. Sự trương và hoà tan của dung dịch Polymer :

Quá trình hoà tan Polymer được coi như là quá trình trộn lẫn nó với dung môi:

1. Sự trương và hoà tan:

Một Polymer chỉ tan trong một số dung môi nhất định, trước quá trình hoà tan bao giờ cũng xảy ra hiện tượng trương. Sự trương không chỉ là sự thấm của các phân tử dung môi vào pha Polymer lấp đầy các lỗ hổng hoặc xốp trong mạng lưới mà còn xảy ra sự tách các mạch Polymer làm thay đổi cấu trúc của nó dẫn đến việc thay đổi thể tích mẫu. Hiện tượng trương có thể chia làm 2 loại:

Trương giữa các cấu trúc: dung môi chui vào khoảng trống giữa các cấu trúc.

Trương bên trong cấu trúc: dung môi thấm vào bên trong các cấu trúc.

Trương có thể là trương có giới hạn hoặc không giới hạn.

a/ Trương không giới hạn:

Là sự trương có thể dẫn tới sự hình thành dung dịch (nó bao gồm 2 hình thành ở trên). Muốn có sự trương không giới hạn thì Polymer phải có ái lực với dung môi.

b/ Trương có giới hạn:

Chỉ là sự tương tác giữa Polymer với chất lỏng thấp phân tử. Nó được giới hạn bởi giai đoạn hấp thụ dung môi của mạng lưới Polymer. Các phân tử Polymer không hoàn toàn bị tách rời nhau nên 2 pha được hình thành: dung dịch của chất lỏng thấp phân tử trong Polymer và một pha là dung môi nguyên chất (nếu Polymer hoàn toàn không tan) hoặc là dung dịch Polymer loãng. Hai pha này có bề mặt phân chia rõ rệt và tồn tại cân bằng.

Đối với Polymer mạch thẳng, quá trình trương có giới hạn cũng giống như quá trình trộn lẫn có giới hạn của các chất lỏng. Ở những điều kiện xác định (áp suất, nhiệt độ...) Polymer có thể trương giới hạn nhưng nếu các điều kiện đó thay đổi thì sự trương có thể chuyển thành không giới hạn.

2. Đánh giá mức độ trương:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

α : mức độ trương

m: khối lượng sau trương

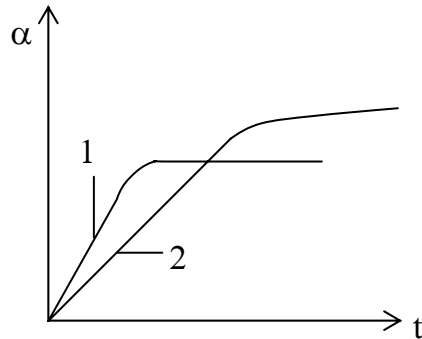
m_0 : khối lượng trước trương

V: thể tích

Độ trương phụ thuộc vào thời gian và có thể có 2 trường hợp:

1: lúc đầu độ trương lớn

2: lúc đầu độ trương bé



3. Các yếu tố ảnh hưởng đến dung dịch và độ trương của Polymer :

Có 7 yếu tố:

- Bản chất của Polymer và dung môi: Polymer và dung môi có độ phân cực càng tương xứng với nhau hoặc cấu tạo càng tương xứng với nhau thì khả năng trương hoặc hoà tan càng lớn. Tuy nhiên một số Polymer phân cực mạnh chỉ có thể trương đến một phạm vi giới hạn trong các dung môi phân cực mạnh do mạch của nó quá cứng.

- Độ mềm dẻo của mạch Polymer :

Polymer càng mềm dẻo thì càng dễ hoà tan, đối với những polymer mạch cứng tốc độ hoà tan sẽ giảm.

- Trọng lượng phân tử của Polymer : M tăng thì khả năng hoà tan sẽ giảm, thậm chí những Polymer có M thấp có thể trộn lẫn với những chất lỏng mà Polymer có M cao không thể trộn lẫn. Lợi dụng tính chất này để tách các Polymer đồng đẳng thành các Polymer có độ đa phân tán thấp.

- Thành phần hoá học của Polymer :

Khi thành phần hoá học của P thay đổi thì độ trương và hoà tan cũng thay đổi.

Ví dụ: cellulose nitrate tồn tại 10 đến 12% nitơ sẽ tan trong acetone nhưng cellulose trinitrate chỉ bị trương trong acetone.

- Cấu trúc tinh thể của Polymer:

Polymer tinh thể hoà tan kém hơn Polymer vô định hình.

- Liên kết ngang hoá học:

Mật độ liên kết ngang thừa thớt thì Polymer chỉ trương có giới hạn. Nếu tiếp tục tăng mật độ liên kết ngang thì sẽ mất khả năng trương hoặc trương rất ít.

- Nhiệt độ: Đa số các Polymer, khi tăng nhiệt độ thì độ hoà tan giảm.

III. Các tương tác của dung dịch Polymer:

Tất cả các kiểu tương tác bao gồm tương tác hoá học và không phải hoá học đều có thể xảy ra trong dung dịch. Các tương tác này sẽ làm hình thành các hợp phần hoá học trong dung dịch.

Tương tác giữa các phân tử khác nhau trong dung dịch gọi là sự solvate, hiện tượng này làm hình thành các hợp phần hoá học của các cấu tử không giống nhau gọi là các solvate. Các cấu tử giống nhau gọi là sự kết hợp và sẽ hình thành các kết hợp trong dung dịch.

Khả năng hình thành các solvate hoặc kết hợp phụ thuộc vào khả năng tương tác giữa các phân tử của các chất và khả năng này phụ thuộc vào cấu trúc phân tử của các chất.

Ví dụ: Một chất A có thể tạo thành kết hợp với B nhưng hình thành solvate với C. điều đó phụ thuộc vào mức độ phân cực của các chất lỏng. Nếu A phân cực mạnh thì tạo kết hợp trong dung môi không phân cực. Nếu các chất lỏng có độ phân cực gần nhau thì khi trộn lẫn hình thành solvate thường xảy ra.

Không chỉ phân tử mới có thể tạo thành solvate mà cả ion cũng có thể (ví dụ: dung dịch muối).

Hiện tượng solvate luôn kèm theo sự thay đổi nội năng của hệ thống. Vì vậy, sự solvate là kết quả của sự tương tác năng lượng của các cấu tử.

Các phân tử chất tan chỉ có khả năng liên kết với một số phân tử dung môi nhất định. Các phân tử dung môi còn lại không ở trạng thái tương tác với chất tan.

Các tương tác mạnh giữa các phân tử là nguyên nhân của sự định hướng tương hỗ của các phân tử. Vì thế sự solvate và sự kết hợp là các yếu tố chính ảnh hưởng đến sự sắp xếp các phân tử trong dung dịch. Các trật tự này có thể bị phá vỡ bởi chuyển động nhiệt của phân tử. Do đó cấu trúc của dung dịch phụ thuộc vào tỷ lệ giữa năng lượng tương tác giữa

các cấu tử và năng lượng chuyển động nhiệt. Nếu chuyển động nhiệt đủ mạnh và năng lượng tương tác giữa các cấu tử nhỏ thì các trật tự trong dung dịch sẽ bị phá vỡ do đó những solvate và kết hợp chỉ là sự hình thành tạm thời.

Thời gian sống trung bình của các solvate hoặc kết hợp phụ thuộc vào thời gian hồi phục τ . Nếu τ càng lớn thì thời gian sống càng lớn.

Nếu tăng nhiệt độ thì động năng tăng và τ giảm do chuyển động nhiệt độ tăng suy ra kích thước trung bình của các solvate và kết hợp giảm.

Khả năng trộn lẫn của các cấu tử phụ thuộc vào năng lượng tương tác, hình dạng và kích thước phân tử của cấu tử và chuyển động nhiệt:

+ Nếu không có lực tương tác thì sự trộn lẫn của các cấu tử chỉ do chuyển động nhiệt như khí lý tưởng.

+ Nếu lực tương tác giữa các phân tử của 2 loại cấu tử khác nhau (hỗn hợp gồm chất phân cực mạnh và không phân cực) thì dung dịch thực không được hình thành.

+ Dung dịch mà trong đó các lực tương tác giữa các phân tử giống nhau lớn hơn giữa các phân tử khác nhau sẽ có xu hướng hình thành các kết hợp. Nếu tăng nhiệt độ các kết hợp bị phá vỡ và sự hoà tan tăng. Ngược lại nếu trong dung dịch lực tương tác giữa các phân tử giống nhau nhỏ hơn giữa các phân tử khác nhau thì solvate hình thành và khi nhiệt độ tăng các solvate sẽ bị phá vỡ suy ra khả năng hoà tan giảm và hệ thống có thể bị tách lớp.

Các lý thuyết trên cũng đúng với dung dịch Polymer, tuy nhiên do kích thước giữa các cấu tử khác nhau nên dung dịch Polymer có một số đặc điểm đặc biệt:

+ Do sự hình thành solvate làm thay đổi nội năng nên có thể xác định số phân tử chất lỏng thấp phân tử bị giữ bởi phân tử Polymer bằng cách đo các thông số vật lý liên quan trực tiếp đến năng lượng tương tác giữa các phân tử như: nhiệt lượng, hằng số điện môi và độ chịu nén của dung dịch.

+ Sự solvate chỉ diễn ra tại các nhóm có cực của đại phân tử Polymer và mỗi nhóm chỉ có thể giữ 1 đến 2 nhóm phân cực của dung môi, phần dung môi còn lại không tương tác với Polymer nên có thể tách bằng cách cho bay hơi nhưng những phân tử dung môi bị giữ rất khó tách.

Để tách hoàn toàn dung môi từ dung dịch Polymer người ta thường thay thế bằng dung môi hoà tan tốt Polymer nhưng có ái lực thấp với Polymer.

Ví dụ: cellulose được làm khô bằng cách thay thế methanol và sau đó thay thế methanol bằng chất lỏng trơ (không có ái lực) với cellulose (pentane). Chất lỏng này được làm bay hơi sau đó.

IV. Hiện tượng kết hợp và sự hình thành cấu trúc:

Bất kỳ dung dịch thực nào trừ dung dịch rất loãng đều có sự sai lệch về nồng độ so với giá trị trung bình của nó. Nguyên nhân là do sự hình thành các kết hợp trong dung dịch. Cũng chính vì lý do này mà việc xác định trọng lượng phân tử của Polymer từ dung dịch bằng phương pháp ly tâm siêu tốc thẩm thấu (osmometric ultracentrifugation) và tán xạ ánh sáng (light scattering) thì giá trị M trong cùng một mẫu với các dung môi khác nhau có thể khác nhau từ 7 đến 25 lần

- Hình dạng của các mạch phân tử trong các kết hợp : Đầu tiên người ta cho rằng các phân tử tương tác với nhau nhưng vẫn giữ nguyên hình dạng cuộn tròn (coil). Nhưng thực tế qua các số liệu thực nghiệm cho thấy khi tăng nồng độ thì các cuộn phân tử sẽ duỗi thẳng ra và tương tác giữa các phân tử duỗi thẳng sẽ tạo ra kết hợp hoặc cấu trúc.

Một đại phân tử Polymer có thể tham gia vào nhiều kết hợp dẫn đến hình thành hệ thống mạng lưới nối các kết hợp trong dung dịch với nhau làm cho dung dịch Polymer xuất hiện tính đàn hồi.

Các kết hợp là mầm của pha mới trong pha cũ.

Chương VI: NHIỆT ĐỘNG CỦA QUÁ TRÌNH TRƯỜNG VÀ HOÀ TAN

I. Một số khái niệm và định nghĩa:

Cũng giống như bất kỳ một hệ thống nào, một dung dịch được đặc trưng bởi các tham số nhiệt động sau: thể tích v , nội năng u , entropi S , năng lượng tự do Gibbs G , entanpi H ,... Tuy nhiên người ta thường quan tâm đến hiện số của các đại lượng này ở hai trạng thái bất kỳ nào đó của hệ thống: $\Delta G, \Delta H, \dots$

Đối với quá trình hoà tan:

$$\Delta G = G_{\text{sol}} - \sum G_{\text{comp}} \quad \text{sol : solution}$$

$$\Delta H = H_{\text{sol}} - \sum H_{\text{comp}} \quad \text{comp : component}$$

$$\Delta S = S_{\text{sol}} - \sum S_{\text{comp}}$$

ΔG : năng lượng tự do của quá trình trộn

ΔS : biến thiên entropi

ΔH : biến thiên entanpi

1. Các đại lượng mol riêng phần (partial molar quantities):

a/ Hoá thế:

Theo Gibbs, hoá thế của cấu tử i là gia số nội năng của dung dịch khi thêm một lượng vô cùng nhỏ số mol của cấu tử i khi các giá trị V, S và số lượng của các cấu tử khác không đổi:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_{v, s, n_j} \quad (j \neq i)$$

Nếu các tham số khác cũng không đổi thì hoá thế bằng đạo hàm của các thế nhiệt động G, H hoặc F theo cấu tử i (H : năng lượng tự do) (F : thế nhiệt động đẳng nhiệt, đẳng tích).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j} \quad (1)$$

Vậy các giá trị hoá thế tại các tham số không đổi được xác định bằng gia số của các thế nhiệt động.

Tuy nhiên giá trị đáng quan tâm sai khác giữa các hàm nhiệt động mol riêng phần của các cấu tử trong dung dịch và giá trị này của chúng trước khi hoà tan:

$$\Delta V_i = V_i - V_i^0; \Delta H_i = H_i - H_i^0$$

$$\Delta G_i = \Delta \mu_i = G_i - G_i^0$$

Đối với dung dịch thực:

$$\Delta \mu_i = \Delta G_i = R.T.\ln.\frac{P_i}{P_i^0} = R.T.\ln.\frac{f_i}{f_i^0}$$

P_i, P_i^0 : áp suất riêng phần của cấu tử i trên dung dịch và trên cấu tử nguyên chất.

f_i, f_i^0 : độ bay hơi của cấu tử i trong dung dịch và trên cấu tử nguyên chất.

Hoá thế có liên quan đến áp suất thẩm thấu như sau:

Nếu áp suất của dung dịch và dung môi bằng nhau thì dung môi sẽ thẩm vào dung dịch làm pitong B đi lên

Vậy áp suất thẩm thấu là áp suất tăng thêm ở pitong B để dung môi không thẩm qua dung dịch.

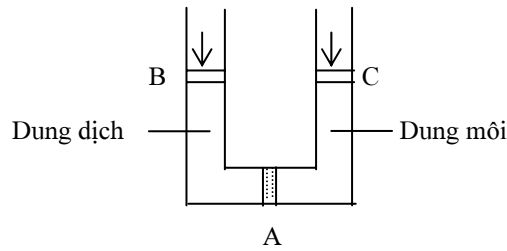
$$\pi = P - P_0$$

P : áp suất tác dụng lên dung dịch (kể cả áp suất tăng và nội áp suất)

P_0 : nội áp suất của dung môi.

Lúc đó $\mu_i = \mu_i^0$ nên có thể nói: áp suất

thẩm thấu của dung dịch bằng lượng tăng thêm áp suất tác dụng lên dung dịch để làm cho hoá thế của các cấu tử trong dung dịch bằng hoá thế của dung môi.



b/ Nhiệt tích phân của sự hoà tan và pha loãng:

Nhiệt tích phân của sự hoà tan là nhiệt toả hoặc thu vào của quá trình hoà tan khi thêm một lượng xác định một cấu tử vào một thể tích xác định cấu tử khác, tức là nhiệt ứng với nồng độ xác định của dung dịch.

Nhiệt tích phân Q của dung dịch được đo ở $P, T = \text{const}$

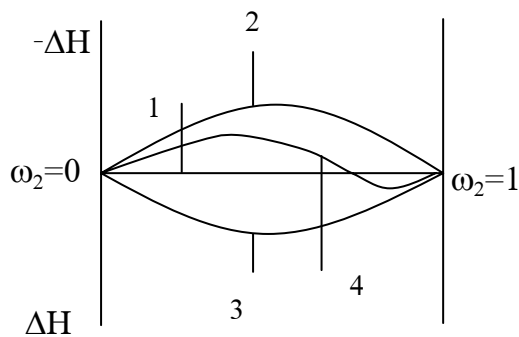
$$Q = \Delta H$$

Q : cal/g chất tan; cl/mol chất tan

cal/g dung dịch, cal/mol dung dịch

- + Nếu nhiệt độ toả ra thì entanpy giảm dẫn đến $\Delta H < 0$ và $Q < 0$
- + Nếu quá trình hoà tan theo nhiệt độ thì H tăng dẫn đến $\Delta H > 0$ dẫn đến $Q > 0$
- + Nếu quá trình không thu, không toả nhiệt độ thì $\Delta H = \Delta Q = 0$

Q phụ thuộc vào thành phần của dung dịch. Sự phụ thuộc này giống như sự phụ thuộc của giá trị entanpy trung bình của quá trình trộn lẫn: $h = \Delta H_{\text{tot}} / (n_1 + n_2)$ vào số mol, trọng lượng hoặc thể tích của cấu tử



Đường cong nhiệt hoà tan phụ thuộc thành phần dung dịch

- 1: $\Delta H = 0$
- 2: $\Delta H < 0$
- 3: $\Delta H > 0$
- 4: Sự hoà tan trong đó có sự thu và toả nhiệt ở 2 vùng khác nhau

Dấu hiệu của nhiệt trộn lẫn phụ thuộc vào năng lượng tương tác giữa các cấu tử:

Giả sử năng lượng liên kết giữa 2 cấu tử A là E_{11}

B là E_{22}

A và B: E_{12}

Ta có : $\Delta H = E_{11} + E_{22} - 2E_{12}$

Nếu $E_{11} = E_{22} + E_{12} \Rightarrow \Delta H = 0$

Nếu $E_{11} + E_{22} < E_{12} \Rightarrow \Delta H < 0$

Nếu $E_{11} + E_{22} > E_{12} \Rightarrow \Delta H > 0$

c/ Nhiệt vi phân của quá trình hoà tan và pha loãng:

Nhiệt vi phân của sự hoà tan hoặc pha loãng là nhiệt toả ra hay thu vào khi thêm một lượng vô cùng nhỏ cấu tử i vào dung dịch có nồng độ xác định tính cho một mol cấu tử đó.

$$\Delta H_i = \frac{q_i}{\partial n_i}$$

Nếu $\Delta H_i < 0$: toả nhiệt

Nếu $\Delta H_i > 0$: thu nhiệt

Nếu $\Delta H_i = 0$: không nhiệt

- Nhiệt vi phân có thể xác định bằng thực nghiệm (dùng nhiệt lượng kế hoặc) hoặc tính toán

d/ Entropi của quá trình trộn lẫn, hoà tan:

$$\Delta S_{\text{mix}} = S_{\text{sol}} - \sum S_{\text{comp}}$$

Đối với sự hoà tan Polymer , entropi trộn lẫn được tính như sau :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H_i - \Delta \mu_i}{T}$$

Giá trị ΔS tính toán này đối với dung dịch Polymer luôn thấp hơn so với ΔS của sự trộn lẫn các chất lỏng thấp phân tử. Điều này do độ linh động thấp của các mắc xích trong mạch dẫn đến số hình thái sắp xếp của các phần khác nhau trong dung dịch Polymer ít hơn so với trong các dung dịch các hợp chất thấp phân tử.

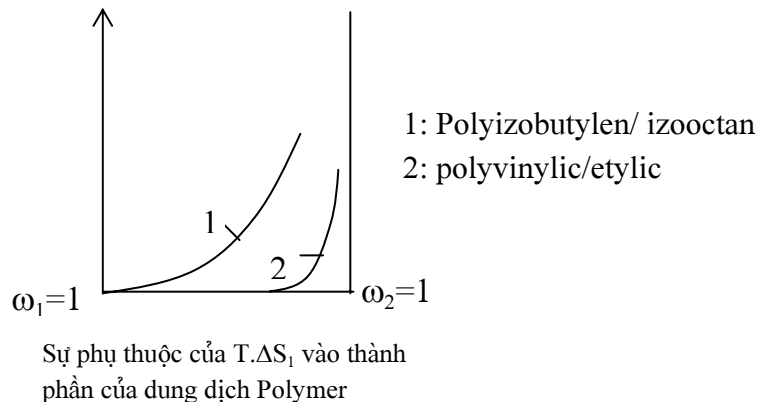
II. Nhiệt động hoà tan và cấu trúc của polymer:

1. Nhiệt động hoà tan của P mềm cao :

- Ở nhiệt độ mềm cao các mắc xích có chuyển động nhiệt nên mật độ kết bó trong Polymer xấp xỉ mật độ kết bó của chất lỏng thấp phân tử

$\Rightarrow E_{11} \approx E_{22} \approx E_{12} \Rightarrow \Delta H = 0$ hoặc rất bé nên đa số các Polymer mềm cao khi hoà tan là không nhiệt hoặc rất bé. Quá trình không nhiệt này cũng xảy ra khi hoà tan các Polymer trong chính các monomer của nó.

Giá trị của entropi hoà tan hoặc pha loãng là giá trị + và rất cao so với giá trị lý tưởng của nó, đặc biệt là trong vùng Polymer có nồng độ cao.



Vậy đặc trưng của sự hoà tan Polymer hoặc mềm cao là giá trị (+) hoặc (-) rất nhỏ của ΔH và sự tăng nhanh của entropi của các cấu tử chính vì vậy nên:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

suy ra các Polymer ở trạng thái mềm cao trộn lẫn một cách tự phát.

Ngoài ra độ mềm dẻo của mạch phân tử cũng làm tăng khả năng hoà tan của Polymer do điều này cho phép các mắt xích của mạch trao đổi vị trí dễ dàng với các phân tử dung môi.

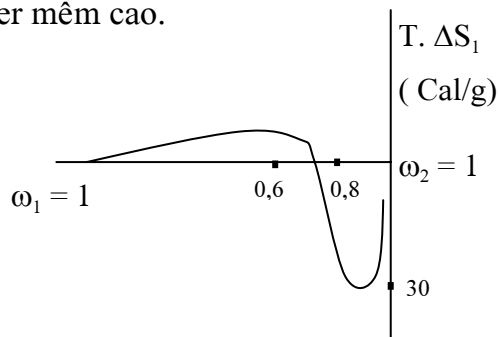
2. Nhiệt động hoà tan của Polymer thuỷ tinh:

Dấu hiệu và độ lớn của nhiệt và entropi trộn lẫn của Polymer thuỷ tinh bị hoà tan phụ thuộc vào độ mềm dẻo và sự kết bó của mạch. Có 2 trường hợp có thể xảy ra: Những Polymer cứng và kết bó chặt chẽ nên không thể di chuyển từng phần và như vậy các mắt xích không thể trao đổi vị trí với các phân tử dung môi suy ra ΔS_1 nhỏ nhưng vẫn dương. Loại Polymer này tương đương monome của nó kèm theo sự hấp thụ nhiệt. Trong các chất lỏng mà $E_{12} > E_{22}$ (E_{22} : năng lượng liên kết giữa các mạch Polymer) chúng hòa tan kèm theo sự toả nhiệt.

Những Polymer kết bó lỏng hoặc Polymer có các lỗ vi xốp ở giai đoạn đầu nó là một chất thấm hút các phân tử dung môi (do có các lỗ vi xốp): sẽ hấp thụ dung môi tạo thành một lớp định hướng trong các lỗ làm entropi của chất lỏng bị hấp thụ giảm.

Loại Polymer hoà tan trong monome hydro hoá của nó hoặc trong các chất lỏng có độ phân cực tương đương với các monome này kèm theo sự toả nhiệt ($\Delta H < 0$)

Việc các phân tử dung môi chui vào trong một phạm vi nồng độ xác định thì $\Delta S_1 < 0$ nhưng nếu tiếp tục pha loãng thì $\Delta S_1 > 0$ nhưng nhỏ hơn giá trị tuyệt đối của ΔS_1 trong dung dịch Polymer mềm cao.



Sự thay đổi entropi riêng phần của benzen khi trộn với PS thuỷ tinh

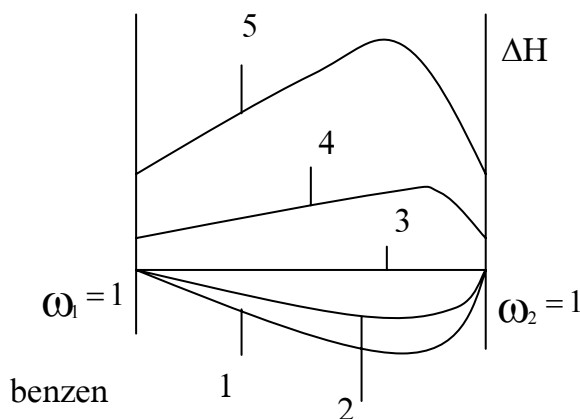
Nếu $|\Delta H| > |T.\Delta S|$ thì sự hoà tan xảy ra.

Nếu $|\Delta H| < |T.\Delta S|$ thì sự tương có giới hạn xảy ra với sự tương có giới hạn thì

$\Delta S < 0$.

3. Nhiệt động hoà tan của Polymer đồng trùng hợp (copolymer) :

ΔH và ΔS thay đổi theo quy luật từ một Polymer này (chỉ tồn tại một monome) liên tục đến một polymer khác (chỉ chứa một monomer còn lại).



CKC : Cao su butadien Styren.

1: CKC - 10.

2: CKC - 30.

3: CKC - 60.

4: CKC - 90.

5: PS.

Từ giản đồ ta thấy: Polymer chứa càng nhiều butadien sẽ ở trạng thái mềm cao ở nhiệt độ phòng và quá trình hoà tan là thu nhiệt (đường cong 1 và 2). Trong khi đó PS nguyên chất và CKC - 90 thì tỏa nhiệt. CKC - 60 và CKC - 70 hoà tan không nhiệt trong benzen.

4. Nhiệt động hoà tan của polymer tinh thể và polymer vô định hình nhưng có sự định hướng cao:

Loại này ít được nghiên cứu vì khả năng hoà tan kém do sự định hướng cao của mạch và năng lượng tương tác giữa các phân tử lớn. Thậm chí những polymer tinh thể không phân cực như PE cũng chỉ tương giới hạn trong nhiệt độ phòng trong hexan. Sự hoà chỉ xảy ra khi được gia nhiệt và có $\Delta H = 0$.

Những tinh thể phân cực chỉ hoà tan trong những dung môi và có $E_{12} > E_{22}$ do đó một polymer tinh thể khi hoà tan sẽ toả nhiệt (ví dụ: sợi poliamid khi hoà tan trong HCOOH sẽ giải phóng 12,6 cal/g).

Đối với một polymer được định hướng thì có thể bị kết tinh hoặc không kết tinh nhưng nhiệt độ hoà tan của hai mẫu trong cùng một dung môi sẽ khác nhau và sự sai khác này chính bằng nhiệt độ kết tinh.

Ví dụ: Nhiệt hoà tan của cao su kết tinh do kéo khác mẫu cao su không kết tinh do không bị kéo.

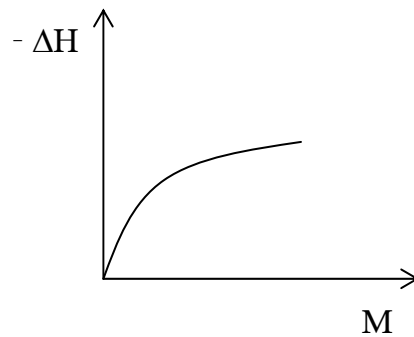
5. Ảnh hưởng của trọng lượng phân tử đến các tham số nhiệt động hoà tan.

Ảnh hưởng này được nghiên cứu chủ yếu đối với polymer thuỷ tinh (là loại mà sự kết bó thay đổi đáng kể khi tăng chiều dài của mạch). Tuy nhiên kết quả cũng đúng với polymer mềm cao.

Khi tăng M thì sự kết bó trở nên rộng hơn do đó F_{22} giảm.

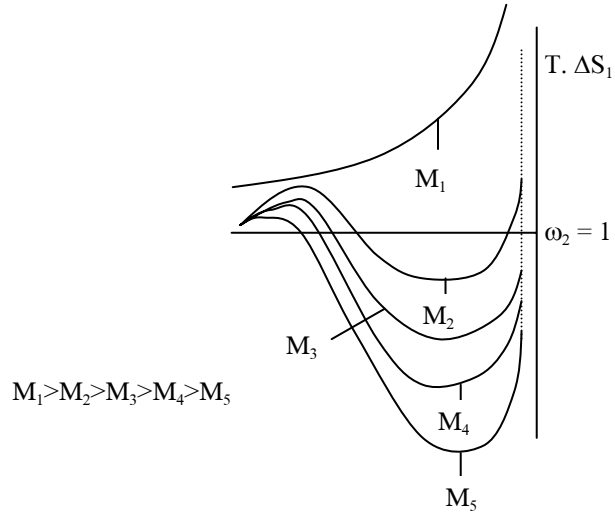
Từ biểu thức: $\Delta H = Q = E_{11} = E_{22} - 2E_{12}$.

⇒ Khi ΔH giảm sẽ mang giá trị âm.



$\Delta H = f(M)$ của PS trong etyl benzen.

Từ đồ thị suy ra khi M tăng thì ΔS_1 giảm và trở nên âm.



Vậy khi M tăng thì sẽ làm giảm giá trị(+) hoặc tăng giá trị(-) của cả H và S trộn lẫn. Nhưng ΔS_1 biến đổi nhanh hơn ΔH_1 suy ra $\Delta G = H - T\Delta S$ trở nên âm hơn. Lực giữa P và dung môi cũng giảm dẫn đến sự hòa tan khó hơn.

ĐỘ NHỚT CỦA DUNG DỊCH POLYMER

I. Nhận xét chung :

Do sự khác biệt về kích thước phân tử nên độ nhớt của dung dịch polymer có những đặc trưng sau :

- Độ nhớt lớn hơn nhiều so với dung dịch keo và dung dịch các hợp chất phân tử khi ở cùng nồng độ .
- Chỉ các dung dịch polymer rất loãng mới thoả mãn các định luật Newton và Poazeil .
- Độ nhớt của dung dịch không phù hợp với định luật Einstein.

II. Dung dịch polymer loãng :(nồng độ < 1g/100ml)

. được đo bằng kế mao quản (capillary viscometer)

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot R^4}{8L \cdot V} \cdot \tau$$

R: bán kính mao quản .

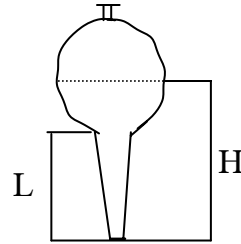
τ : thời gian chảy

V: thể tích dung dịch

L: chiều dài mao quản

ΔP : g.H.d

d : tỷ trọng dung dịch.



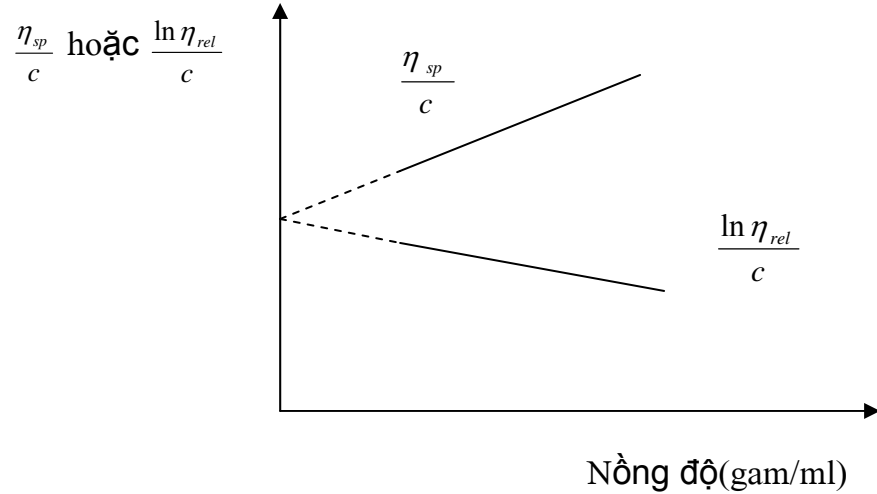
Độ nhớt của các lưu chất được ký hiệu là η , đơn vị của nó là poises, stockes hoặc pascal giây (Pa.s). Đối với dung dịch polymer có rất nhiều thuật ngữ về độ nhớt. Sau đây là một số thuật ngữ đó:

Tên thông thường	Tín quốc tế (IUPAC)	Định nghĩa	Ký hiệu
Độ nhớt tương đối	tỷ số độ nhớt (viscosity ratio)	$\frac{\eta}{\eta_0}$	η_{rel}
Độ nhớt riêng (specific viscosity)		$\frac{\eta}{\eta_0} - 1$ or $\eta_{rel} - 1$	η_{sp}
Độ nhớt quy đổi (reduced viscosity)	Số độ nhớt (viscosity number)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ or η_{red}
Inherent viscosity	Số độ nhớt logaric (logarithmic viscosity number)	$\frac{\ln \eta_{red}}{c}$	$\frac{\ln \eta_{red}}{c}$ or η_{inh}
Độ nhớt nội (intrinsic viscosity)	Số độ nhớt giới hạn (limiting viscosity number)	$\lim(\frac{\eta_{sp}}{c})_{c \rightarrow 0}$ or $\lim(\frac{\ln \eta_{red}}{c})_{c \rightarrow 0}$	$[\eta]$ or LVN

Độ nhớt riêng và độ nhớt tương đối là đại lượng vô hướng, độ nhớt quy đổi và độ nhớt nội có cùng đơn vị là ml/gam (đối với Mỹ th đơn vị là 100ml/gam)

Nồng độ c có đơn vị là gam/ml

Để tìm độ nhớt nội ta ngoại suy đồ thị sự phụ thuộc của số độ nhớt hoặc số độ nhớt logaric vào nồng độ dung dịch như sau:



Khi tìm độ nhớt nội theo đồ thị trên cần chú ý một số điểm sau:

- dung dịch polymer có nồng độ khoảng 1% và có độ nhớt tương đối cao nhất là 1,6. Nhớt kế thường sử dụng là nhớt kế Ubbelohd.
- Hai đường thẳng khi ngoại suy về nồng độ bằng 0 phải trùng nhau.
- Tổng độ dốc của hai đường thẳng phải bằng 0,5 vì hai đồ thị này biểu diễn hai phương trình Huggin:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

và Kraemer:

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - k''[\eta]^2 c$$

trong đó $k' + k'' = 0,5$

Nếu 2 điều kiện cuối không đáp ứng được thì có thể trong dung dịch các phân tử polymer tạo các kết hợp hay có các ảnh hưởng ion (có các ion thấp phân tử liên kết các phân tử polymer lại) hoặc các vấn đề khác.

Vào nửa cuối thập niên 30 Mark, Houwink đã đưa ra phương trình thực nghiệm về mối quan hệ giữa độ nhớt nội và trọng lượng phân tử trung bình của polymer:

$$[\eta] = K.M^a$$

trong đó K và a là các hằng số đối với một cặp dung môi - polymer tại một nhiệt độ xác định. Phương trình này ngày nay được sử dụng rộng rãi để xác định khối lượng phân tử trung bình của polymer.

Để xác định K và a ta làm như sau:

- chuyển phương trình trên về dạng logaric: $\log[\eta] = \log K + a \cdot \log M$

- Đo độ nhớt nội của nhiều dung dịch polymer có phân tử lượng khác nhau, sau đó sử dụng phương pháp chính xác như tán xạ ánh sáng hoặc li tâm siêu tốc thẩm thấu để xác định khối lượng phân tử của các mẫu này.

- thiết lập đồ thị sự phụ thuộc của độ nhớt vào khối lượng phân tử polymer. Từ đồ thị này suy ra được K và a

Sau đây là một số giá trị của K và a đối với một số cặp polymer - dung môi:

Table 3.10 Selected intrinsic viscosity–molecular weight relationship, $[\eta] = KM_v^a$ (77)

Polymer	Solvent	T(°C)	K × 10 ^{3a}	a ^b
<i>cis</i> -Polybutadiene	Benzene	30	33.7	0.715
<i>it</i> -Polypropylene	1-Chloronaphthalene	139	21.5	0.67
Poly(ethyl acrylate)	Acetone	25	51	0.59
Poly(methyl methacrylate)	Acetone	20	5.5	0.73
Poly(vinyl acetate)	Benzene	30	22	0.65
Polystyrene	Butanone	25	39	0.58
Polystyrene	Cyclohexane (θ -solvent)	34.5	84.6	0.50
Polytetrahydrofuran	Toluene	28	25.1	0.78
Polytetrahydrofuran	Ethyl acetate hexane (θ -solvent)	31.8	206	0.49
Cellulose trinitrate	Acetone	25	6.93	0.91

Source: J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., *Polymer Handbook*, 2nd ed., Wiley, New York, 1975, sec. IV.

^aEuropean units, concentrations in g/ml. Units do not vary with a. Units of K are cm³·mol^{1/2}/g^{3/2}.

^bThe quantity a, last column, is the exponent in equation (3.97).

*/ Các yếu tố ảnh hưởng đến độ nhớt của dung dịch Polymer :

Trọng lượng phân tử và hình dạng phân tử của Polymer :

Theo công thức thực nghiệm:

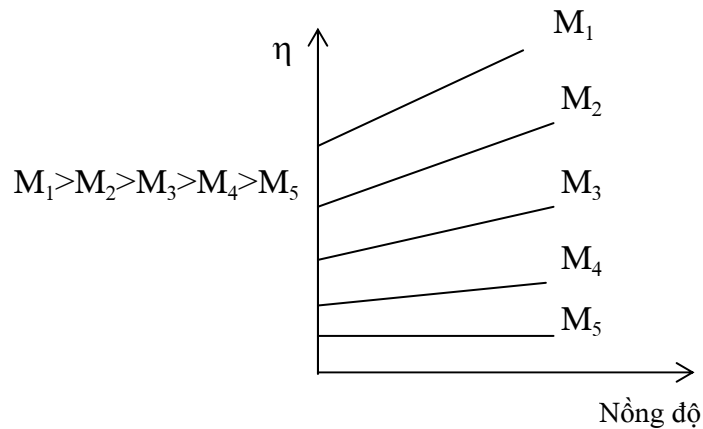
$$[\eta] = K.M^a$$

$$a = 0,6 \div 0,8$$

a : là đại lượng tính đến độ cuộn tròn của các phân tử Polymer trong dung dịch

K: hằng số đặc trưng cho dãy Polymer đồng đẳng và 1 số dung dịch nhất định.

Theo công thức trên suy ra khi M tăng thì η tăng.



+ Hình dạng của các đại phân tử cũng ảnh hưởng đến độ nhớt: mạch duỗi thẳng sẽ cho độ nhớt cao hơn mạch cuộn tròn.

Ảnh hưởng của loại dung môi: Do trong các dung môi khác nhau thì mức độ trương của các cuộn Polymer (coil) khác nhau dẫn đến kích thước của chúng khác nhau suy ra độ nhớt khác nhau.

Chương VII: HOÁ DẸO PLYMER

Hoá dẻo là một trong những phương pháp quan trọng làm thay đổi cấu trúc của vật liệu Polymer. Các chất hóa dẻo theo định nghĩa củ được dùng với 2 mục đích cơ bản: trợ giúp cho quá trình gia công và thay đổi tính chất của sản phẩm cuối cùng. Hai mục đích này có thể được chia nhỏ hơn tùy thuộc vào từng tác dụng cụ thể như ở bảng sau:

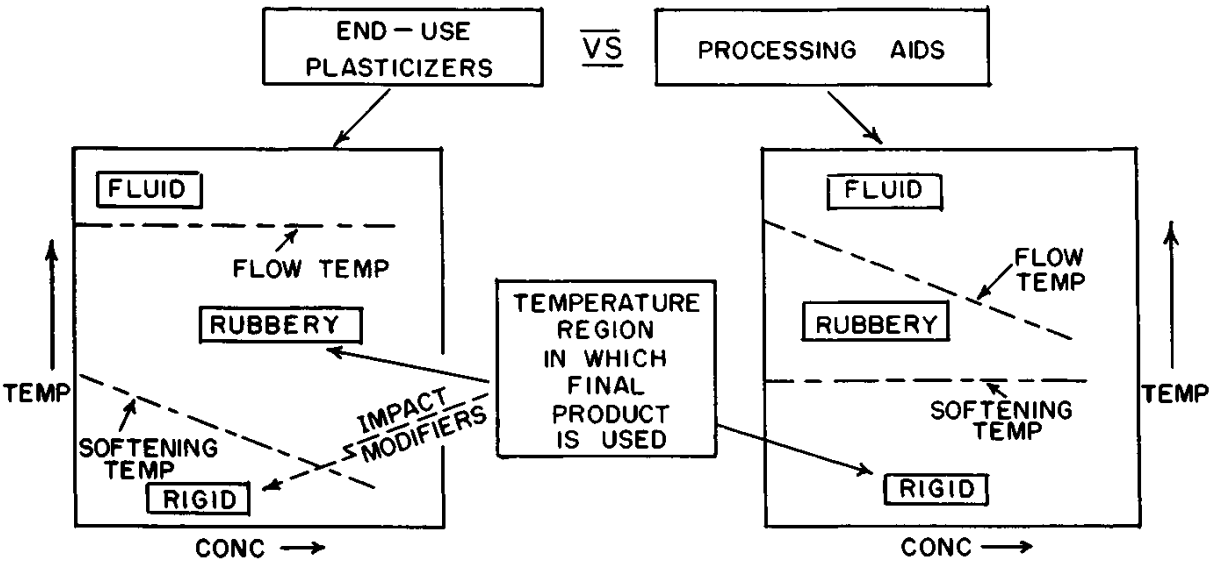
Một số chức năng vật lý của chất hóa dẻo	
<i>Tác dụng hỗ trợ gia công</i>	
Giảm nhiệt độ gia công	Tăng sự khô bề mặt
Giảm độ nhớt khi chảy	Cải thiện tính chất chảy (đối với sơn)
Tăng tính nhờn	Cải thiện tính thấm ướt
Giảm dính khi nghiền	Giảm nhiệt độ tạo màng (của latex)
Giảm dính khuôn	
<i>Tác dụng như là chất hóa dẻo trong khoảng nồng độ hóa dẻo</i>	
Làm mềm nhựa	Tăng khoảng nhiệt độ sử dụng
Giảm modun	Tăng độ bám dính
Giảm độ bền kéo	Cải thiện sự trượt hoặc giảm ma sát
Tăng độ giãn dài	Cải thiện ngoại quan bề mặt, độ bóng..
Tăng độ bền rách	Giảm tĩnh điện
Tăng độ dẻo	
Tăng độ bền va đập	
Giảm nhiệt độ hóa thủy tinh	
<i>Trong khoảng nồng độ thể hiện hiệu ứng hóa dẻo ngược^a (antiplasticization)</i>	

Tăng modun	Tăng độ cứng
Tăng độ bền kéo	Tăng độ dòn
^a Chỉ trong một vài loại nhựa như PVC và Polycarbonate và ở nồng độ chất hóa dẻo thấp. một vài loại nhựa khác có thể thể hiện rất ít hoặc không có hiệu ứng này	

Theo bảng trên ta thấy chất hóa dẻo có thể là các chất bôi trơn, chất cải thiện va đập...

Thông thường các chất hóa dẻo dùng cho mục đích làm mềm có thể ảnh hưởng đến tất cả các yếu tố ở trên. Ngược lại các chất hỗ trợ gia công lại có tác dụng hóa dẻo rất ít.

Hình sau đây chỉ ra ảnh hưởng của chất hóa dẻo và chất hỗ trợ gia công đối với nhựa trong trường hợp lý tưởng:



Hình trên không có được trong thực tế. Hình biểu diễn ảnh hưởng thực tế như sau:

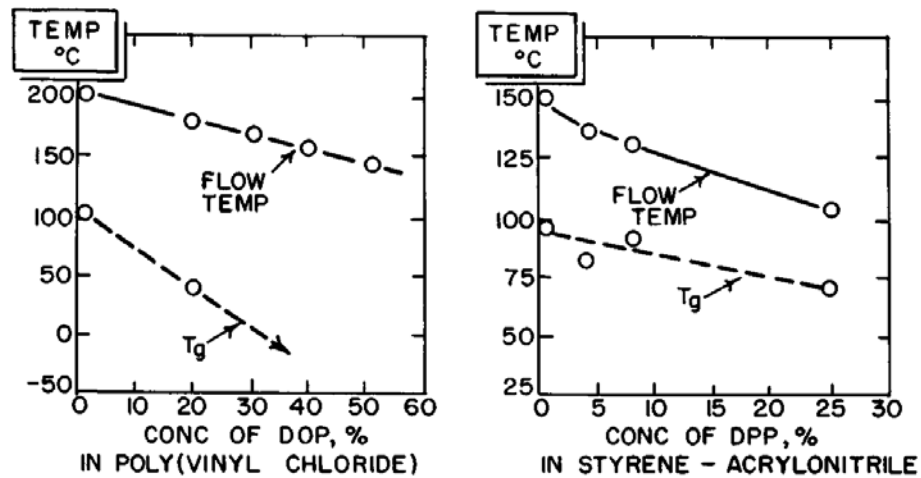


Figure 2.2 Response of PVC to DOP as an end-use plasticizer compared with that of SAN to DPP as a processing aid. Darby et al. (23).

Từ hình cho thấy khi thêm di-2-ethylhexyl phtalate (DOP) vào PVC thì khoảng mềm cao nở rộng nhưng T_f cũng giảm đáng kể. nhựa PVC ít xảy ra trường hợp này, một số loại nhựa khác thì hầu như khoảng mềm cao không nở rộng được bao nhiêu. Ngược lại khi thêm diphenyl phtalate (DPP) như là chất hỗ trợ gia công vào copolymer Styren-Acrylonitril (SAN) cho thấy sự giảm T_f đáng kể nhưng T_g chỉ giảm một ít. Các chất hỗ trợ gia công thường là các chất có khả năng kết tinh chậm khi làm lạnh hoặc dễ bay hơi.

II. Các lý thuyết hóa dẻo:

1. Lý thuyết bôi trơn:

Lý thuyết này cho rằng khi đại phân tử chuyển động tương đối so với đại phân tử khác thì chất hóa dẻo sẽ bôi trơn các mặt phẳng trượt nội này

Lý thuyết bôi trơn có thể đọc mô tả trên hình sau:

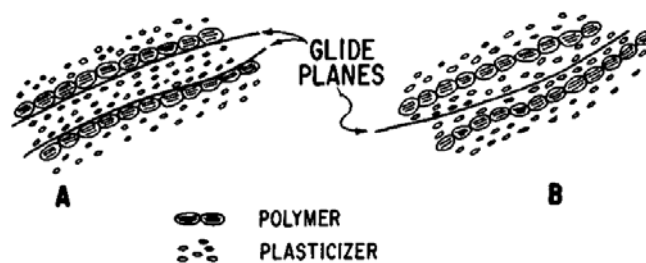


Figure 2.3 The lubricity theory of plasticization. A, polymer-polymer bonds and plasticizer-plasticizer bonds are preferred over polymer-plasticizer bonds; B, polymer-plasticizer bonds are preferred.

2. Lý thuyết gel:

Lý thuyết này cho rằng độ cứng của nhựa là do cấu trúc tổ ong 3 hướng trong nhựa. Gel này được tạo thành do sự kết hợp chặt chẽ hoặc lỏng lẻo tại nhiều điểm dọc theo phân tử polymer. Kích thước các ô lục giác của nhựa là nhỏ vì các điểm tương tác rất gần nhau. Chính vì vậy khi chịu tác dụng của ngoại lực thì rất khó xảy ra các di chuyển bên trong một tổ chức như vậy để làm biến dạng mẫu. do vậy tính mềm cao của mẫu bị giới hạn. Các nhựa nhiệt dẻo, thậm chí là nhiệt rắn với các điểm liên kết tương đối xa nhau thì mềm dẻo mà không cần hóa dẻo. ví dụ crep thiên nhiên và cao su lưu hóa mềm.

Chất hóa dẻo sẽ bẻ gãy các liên kết này và che chắn các vị trí liên kết này bằng cách solvat hóa chọn lọc dây polymer tại các điểm này và như vậy sẽ giảm độ cứng của cấu trúc gel

Đồng thời có các phân tử chất hóa dẻo không liên kết với polymer (trừ trường hợp liên kết gián tiếp thông qua phân tử chất hóa dẻo khác). Sự có mặt của các phân tử này ảnh hưởng đến sự trương của gel và hỗ trợ cho sự di chuyển của các phân tử polymer và điều đó làm tăng sự mềm dẻo.

4. Lý thuyết thể tích tự do:

Thể tích tự do hoặc không gian tự do của tinh thể, vật liệu thủy tinh hoặc chất lỏng được xem là hiệu thể tích tại nhiệt độ nào đó và tại 0°K .

$$V_f = V_t - V^0$$

V_f : thể tích tự do.

V_t : thể tích riêng (cc/g) tại nhiệt độ t.

V^0 : thể tích riêng tại một nhiệt độ chuẩn nào đó.

Hình sau đây phát họa khái niệm thể tích tự do:

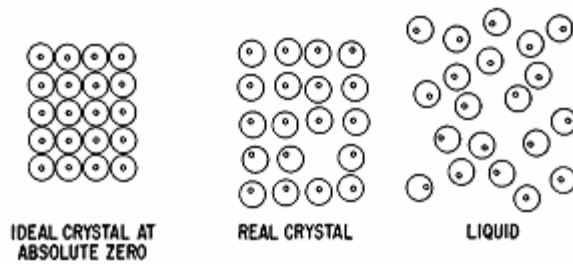


Figure 2.5 Free volume as a result of nonharmonic oscillations and holes. The large circles symbolize the volume of the molecule and the small circles the average oscillation points. "So called" holes are evident between the molecules.

Trong tinh thể lý tưởng tại 0^0 tuyệt đối ta có thể tưởng tượng tất cả các nguyên tử hoặc phân tử sắp xếp đặc khít trong một mạng lưới hoàn hảo. Trong tinh thể thực thì chúng không phải như vậy, điều này được cho là do sự dao động không điều hòa (nonharmonic vibrations) và do sự không hoàn hảo của cấu trúc mạng lưới. Trong chất lỏng thì số lượng hoặc thể tích của các lỗ trống này rất nhiều. Vì vậy thể tích tự do được chia thành hai phần: phần liên tục - là kết quả của sự dao động điều hòa (oscillations) và phần không liên tục gọi là các lỗ trống.

Hình dưới đây giới thiệu một vài khái niệm cơ bản của thể tích tự do:

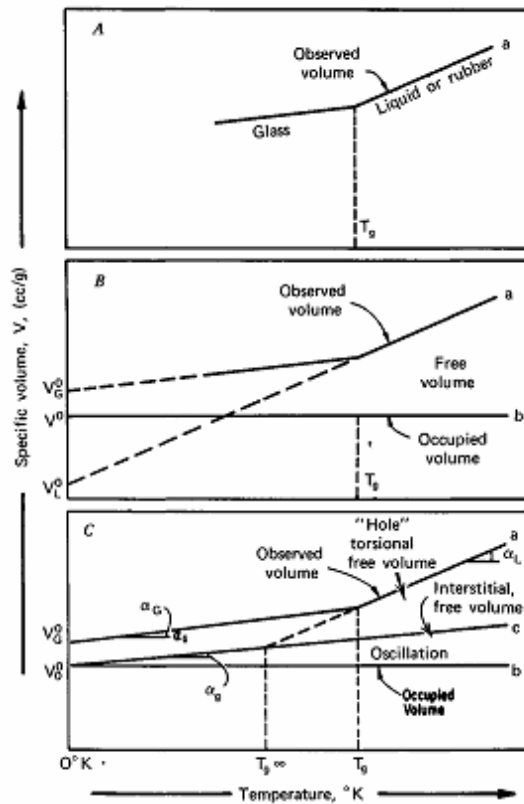


Figure 2.6 Thermal expansion and free volume of a polymer or a noncrystallizing plasticizer. V = specific volume; V_G^0 = specific volume at absolute zero for hypothetically pure and perfectly ordered material; V_G^0 and V_L^0 = specific volumes of the glass and liquid extrapolated to 0° K; T_g = the observed glass transition temperature; T_g^∞ = the hypothetical glass transition temperature at infinite test time; α_0 , α_G , α_L = coefficients of expansion of the pure, ordered material and of the real glass and liquid, respectively.

Từ hình trên ta thấy thể tích thực của vật chất V^0 sẽ nằm giữa V_L^0 và V_G^0 và diện tích giữa 2 đường cong b và a đại diện cho thể tích tự do.

Một phần nhỏ của thể tích tự do này là do sự dao động không điều hòa (nonharmonic oscillation) của các nguyên tử, phần thể tích này gọi là thể tích tự do dao động (oscillation free volume) hoặc thể tích trống giữa các nguyên tử (interstitial volume) được thể hiện giữa hai đường cong b và c trên hình C. Phần này đại diện cho phần lớn sự giãn nở nhiệt của vật liệu thủy tinh nhưng không phải là toàn bộ nguyên nhân của sự giãn nở nhiệt

Do tăng thể tích tự do cho phép tăng sự vận động của phân tử polymer, vì vậy nghiên cứu sự hóa dẻo là nghiên cứu các cách để tăng thể tích tự do. Về nguyên tắc, thể tích tự do được tạo nên từ 3 nguyên nhân sau: sự vận động của dây cuối, sự vận động của mạch nhánh và sự vận động của mạch chính. Vì vậy để tăng V_f thì tăng các vận động này bằng cách:

1. Tăng số nhóm cuối. (giảm M)
2. tăng số lượng hoặc chiều dài của nhánh (hóa dẻo nội).
3. Tăng sự vận động của các dây bằng cách giảm cản trở không gian và giảm tương tác giữa các phân tử (hóa dẻo nội).
4. Đưa vào hệ thống một hợp chất (hỗn hợp) thích hợp, có trọng lượng phân tử thấp hơn mà hợp chất này có khả năng tạo ra các hiệu quả ở trên. (hóa dẻo ngoại).
5. Tăng nhiệt độ. (sự dẻo hóa)

Hình dưới đây minh họa bằng hình vẽ các vận động ở trên, trong đó từ A đến D gắn liền với quá trình hóa dẻo nội và ngoại. Mức độ tạo ra thể tích tự do trong các hình A, B, C được thể hiện trong mối quan hệ giữa T_g và cấu trúc phân tử trong nhựa được hóa dẻo nội.

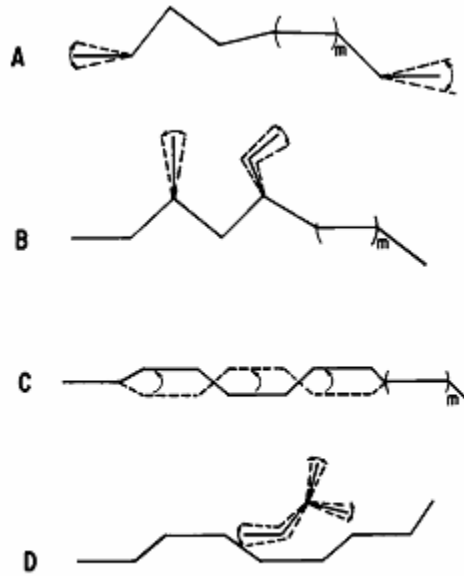


Figure 2.7 Sources of free volume for plasticization: *A*, chain end motion; *B*, side chain motion; *C*, main chain “crankshaft” motion; *D*, external plasticizer motion.

Kanig đã tổng hợp các ảnh hưởng này trong phương trình sau:

$$\left[\frac{T_{gp} - T_g}{(T_g - T_{gs}) \phi_1} - \frac{T_{gp} - T_{gs}}{T_g - T_{gs}} \right] = - \frac{\phi_2^2 (A_{pp}^* + A_{ss}^* - 2A_{ps}^*)}{R(\ln \phi_1^* + \phi_2^*)} \left[\frac{\phi_p}{T_g - T_{gs}} \right] - \frac{\phi_2^* V_1^*}{(\ln \phi_1^* + \phi_2^*) V_s^*} \quad (2.2)$$

where ϕ_s = volume fraction of plasticizer
 ϕ_p = volume fraction of polymer and $\phi_p + \phi_s = 1$
 ϕ_1^* = empty space volume/free volume (at T_g , $\phi_1^* \cong 0.64$)
 ϕ_2^* = oscillation volume/free volume (at T_g , $\phi_2^* \cong 0.36$)
 V_1^* = volume of an empty space
 V_s^* = oscillation volume of plasticizer molecule
 A_{pp}^* = work to separate contacting polymer-polymer surfaces to produce one mole of hole free volume
 A_{ss}^* = work to separate contacting plasticizer-plasticizer surfaces to produce one mole of hole free volume
 A_{ps}^* = work to separate contacting polymer-plasticizer surfaces to produce one mole of hole free volume
 R = gas constant

Trong đó: T_{gp} , T_{gs} lần lượt là nhiệt độ hóa thủy tinh của polymer tinh khiết và của chất hóa dẻo tinh khiết.

Các đại lượng trong ngoặc có thể tìm được qua các thí nghiệm. Khi để so sánh hiệu quả của việc hóa dẻo thông qua sự giảm T_g thì có thể dùng phương trình được suy ra từ phương trình trên với điều kiện nồng độ chất hóa dẻo bằng nhau và thấp:

$$\Delta T_g = T_{gp} - T_g = k_1 \frac{T_g}{V_s^*} - k_2 (A_{pp}^* - A_{ps}^*) + k_3 (A_{pp}^* - A_{ss}^*) \quad (2.3)$$

Trong đó k_1, k_2, k_3 là các hằng số.

Từ phương trình này có thể dự đoán:

1. Phân tử chất hóa dẻo càng nhỏ (tương đương với V_s^* càng nhỏ) thì chất hóa dẻo đó càng hiệu quả trong việc giảm T_g . Điều này phù hợp với lý thuyết Zhurkov rằng các chất hóa dẻo có số mol bằng nhau thì hiệu quả hóa dẻo gần bằng nhau.
2. Hiệu quả hóa dẻo tỷ lệ với T_g của polymer được hóa dẻo. Nói cách khác là hiệu quả hóa dẻo sẽ cao khi T_g của nhựa cao và vì vậy một lượng chất hóa dẻo đầu sẽ có hiệu quả lớn nhất và khi tăng lượng chất hóa dẻo thì hiệu quả sẽ giảm dần.
3. Ái lực giữa chất hóa dẻo và polymer càng nhỏ so với ái lực giữa polymer và polymer thì hiệu quả của chất hóa dẻo càng cao. Điều này có nghĩa là một chất hóa dẻo tốt sẽ là một dung môi kém.
4. Ái lực chất hóa dẻo-chất hóa dẻo càng thấp so với ái lực polymer-polymer thì hiệu quả hóa dẻo của chất hóa dẻo đó càng cao. Điều này đúng với nhận xét của Leilich trước đó là độ nhớt của chất hóa dẻo phải thấp.

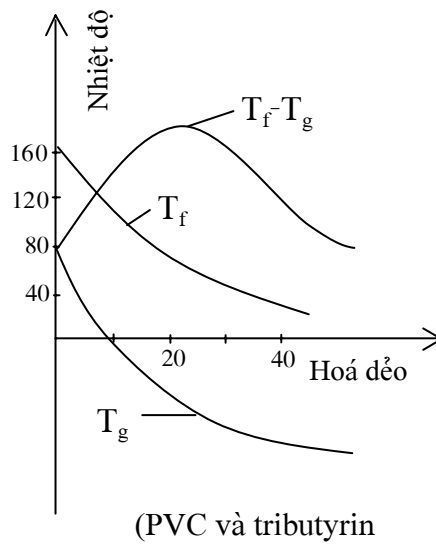
Những kết luận này rất hữu dụng trong việc lựa chọn chất hóa dẻo. Tuy nhiên thực tế ngoài hiệu quả hóa dẻo thì việc hóa dẻo còn phải đảm bảo những vấn đề quan trọng khác như khả năng trộn lẫn của chất hóa dẻo với polymer, khả năng tồn tại ổn định của chất hóa dẻo trong sản phẩm..

III. Ảnh hưởng của chất hoá dẻo lên nhiệt độ hoá thủy tinh T_g và sự chảy (fluidity):

Chất hoá dẻo được đưa vào Polymer và ảnh hưởng đến tính chất vật lý và hoá học của Polymer.

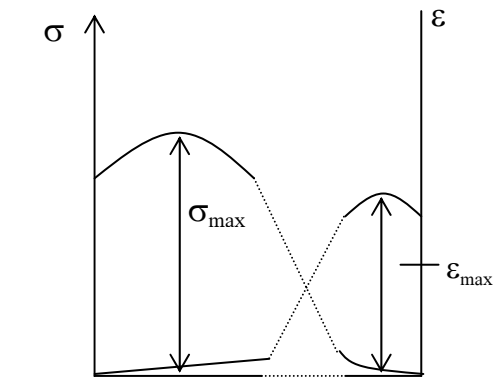
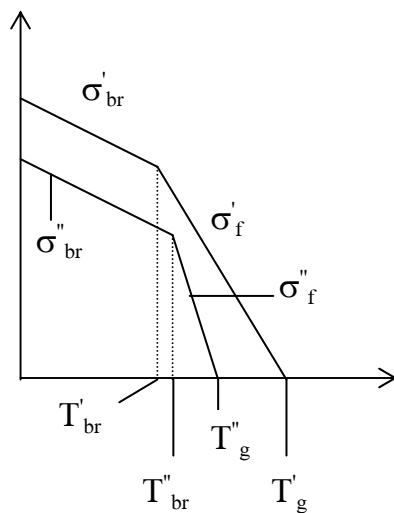
Khi tăng hàm lượng chất hoá dẻo thì T_g và T_f sẽ giảm. Như vậy Polymer sẽ giữ được tính chất mềm cao ở nhiệt độ thấp (sử dụng Polymer chủ yếu ở khoảng mềm cao). Tuy nhiên nếu thêm quá nhiều chất hoá dẻo thì T_f sẽ giảm mạnh làm thu hẹp phạm vi nhiệt độ sử dụng.

Hàm lượng chất hoá dẻo thường dùng từ 20÷30%.



II. Ảnh hưởng của chất hoá dẻo đến tính chất cơ lý:

Về nguyên tắc khi thêm chất hoá dẻo thì tính chất cơ lý của Polymer giảm chỉ trừ ϵ . Tuy nhiên thực tế cho thấy nếu hàm lượng của chất hoá dẻo còn thấp ($\leq 8\%$) thì độ bền của Polymer tăng. Điều này có thể do khi hàm lượng chất hoá dẻo còn thấp nó xen vào giữa các cấu trúc làm cho sự định hướng của mạch tăng. Còn nếu thêm vào quá nhiều thì nó sẽ chui vào bên trong các cấu trúc làm cho mạch trở nên quá mềm làm giảm độ bền.



Phần kim loại DBP/100 phần kim loại PVC

σ_{br} : ứng suất phá huỷ dòn

σ_f : ứng suất mềm cao bắt buộc

'(/)': Polymer chưa hoá dẻo

"//": Polymer đã hoá dẻo.

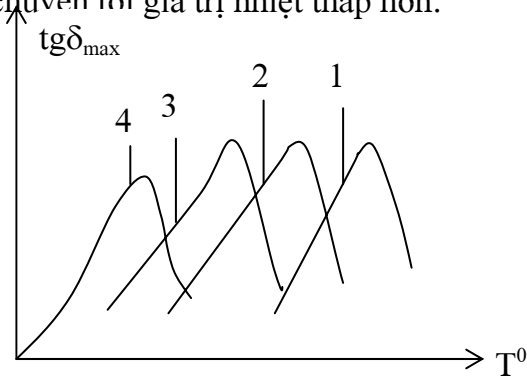
Từ đồ thị ta thấy khi hoá dẻo thì cả σ_{br} và σ_f đều giảm nhưng $\sigma_f = f(T)$ giảm mạnh hơn suy ra khoảng mềm cao bắt buộc bị thu hẹp, T_{br} tăng lên. Tuy nhiên T_{br} cũng có thể giảm nếu thêm một lượng rất lớn chất hoá dẻo và khi đó khả năng chịu nhiệt cũng như độ bền cơ học giảm rất nhiều ở nhiệt độ thấp

Giảm độ bền lâu do tăng hệ số cấu trúc nhưng $U_0 = \text{const}$.

III. Ảnh hưởng của chất hoá dẻo đến tính chất điện môi của Polymer :

Polymer được sử dụng rộng rãi làm vật liệu cách điện và nó có điện trở cao, thẩm thấu điện môi và tổn thất điện môi nhỏ, chịu được điện thế cao. Việc thêm chất hoá dẻo vào sẽ ảnh hưởng không tốt đến các tính chất này.

Ví dụ: Khi thêm chất hoá dẻo thì độ nhớt của hệ thống giảm dẫn đến thời gian hồi phục giảm và góc tổn thất điện môi sẽ chuyển tới giá trị nhiệt thấp hơn:



Ảnh hưởng của của hàm lượng hoá dẻo đến $tg\delta_{max}$ của

1: PVC không hoá dẻo

2: 1% hoá dẻo

3: 6%

4: 20%

Thực tế $tg\delta_{max}$ có liên quan đến T_g

*/ Khi thêm hoá dẻo vào Polymer thì tính cách điện giảm là do:

+ Khi đó các mắc xích của mạch Polymer linh động hơn nếu các mắc xích này phân cực thì độ cách điện sẽ giảm.

+ Bản thân chất hoá dẻo có thể là hợp chất thấp phân tử suy ra chuyển động nhiệt mạnh hơn và dẫn đến tính cách điện giảm.

IV. Cơ chế hoá dẻo:

Như đã biết, các đại phân tử trong pha Polymer tập hợp lại thành cấu trúc siêu phân tử. Đối với các Polymer vô định hình cấu trúc này là dạng bó (budle) hoặc dạng cầu (globule). Trong Polymer kết tinh cấu trúc này rất đa dạng nhưng quan trọng nhất là 2 dạng: spherulite và dạng fibre. Có 2 cơ chế hoá dẻo:

**/ Hoá dẻo giữa các cấu trúc:*

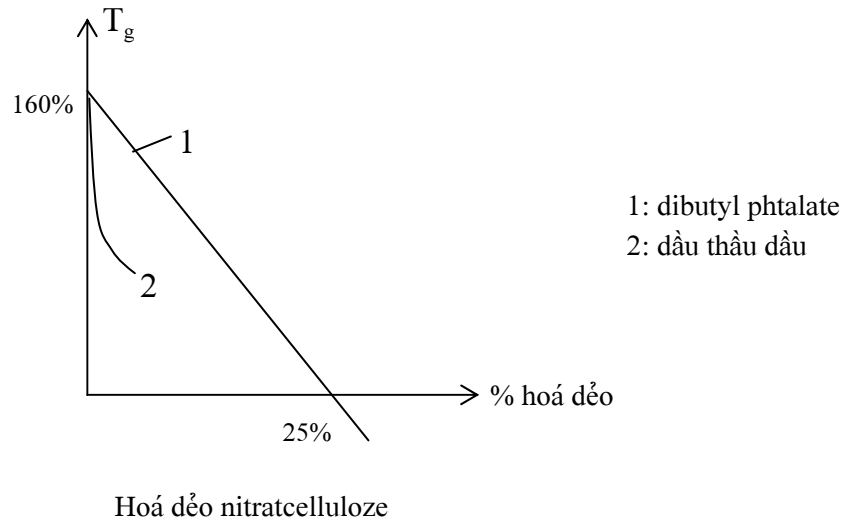
Chất hoá dẻo khuếch tán vào pha Polymer và phân bố giữa các cấu trúc. Như vậy sẽ làm cho các cấu trúc xa nhau hơn và linh động hơn dẫn đến T_g giảm (hoá dẻo này gọi là interstructural plasticization). Nếu trong Polymer vô định hình thì gọi là interbudle plasticization).

Chất hoá dẻo trong trường hợp này có ái lực không cao với Polymer

**/ Hoá dẻo bên trong cấu trúc:*

Nếu ái lực giữa Polymer và chất hoá dẻo cao, các phân tử chất hoá dẻo sẽ phân tán vào bên trong các bó làm tăng độ linh động của mạch phân tử và của đại lượng đoạn (segment) suy ra độ mềm dẻo của mạch tăng suy ra giảm.

Độ giảm T_g (ΔT_g) là thước đo hiệu ứng hoá dẻo (plasticizer efficiency). Hiệu ứng hoá dẻo thường thể hiện nhiều nhất ở những Polymer mạch cứng, đối với những Polymer này T_g có thể giảm 100÷160°.



- Đối với hoá dẻo bên trong bó (intrabundle plastization) thì T_g giảm liên tục khi hàm lượng chất hoá dẻo tăng (đường cong 1). Nếu hoá dẻo giữ các cấu trúc thì T_g chỉ giảm đến một giá trị xác định.

- Nồng độ tối đa của hoá dẻo mà ở đó vẫn còn hiệu ứng hoá dẻo (còn thay đổi của T_g) gọi là độ tương hợp giới hạn. Khi tăng nồng độ lên quá giới hạn này thì hệ thống trở thành dị thể (heterogeneous) và chất hoá dẻo không còn tác dụng.

- Việc tăng độ linh động của các cấu trúc trong nhiều trường hợp làm tăng khả năng định hướng tương hỗ giữa các đại phân tử cho nên khi dùng một lượng hoá dẻo thấp có thể làm tăng độ bền cơ học của một số Polymer nhưng đối với một số Polymer tinh thể thì khi tăng độ linh động giữa các cấu trúc thì sẽ tăng khả năng kết tinh lại dẫn đến Polymer trở nên giòn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Hóa lý polymer, bộ môn hóa học cao phân tử ĐHBK Hà Nội.

Thái Doãn Tĩnh, *cơ sở hóa học các hợp chất cao phân tử*, nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật-2005.

A. A. Xtrêpikheep, V. A. Đêrêvitskaia, G. L. Slônhimxki; *cơ sở của hóa học các hợp chất cao phân tử*; nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật-1977

Arie Ram, *fundamentals of polymer engineering*, Plenum Press-1997

George Odian; *Principles of polymerization*; Jhon wiley and Son, 1981.

Joel R. Fried; *Polymer Science and Technology*; Prentice Hall PTR-1997

L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, John Wiley & Sons-2006