

TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP TP HỒ
CHÍ MINH
TRUNG TÂM CÔNG NGHỆ HÓA

BÀI GIẢNG
HÓA HỌC VÀ
HÓA LÝ
POLYMER

Tp Hồ Chí Minh 6-2010

Chương 1: Những khái niệm cơ bản về hợp chất polymer

1.1 Lịch sử phát triển ngành polymer

Các hợp chất hữu cơ có khối lượng phân tử lớn gọi là hợp chất cao phân tử hay polymer, đã được hình thành trong thiên nhiên từ những ngày đầu tồn tại của trái đất. thí dụ : xenlulôzơ (thành phần chủ yếu của thực vật), protit (thành phần chủ yếu của tế bào sống)...

Từ thời xa xưa người ta biết sử dụng sợi bông, sợi tơ tằm, sợi len để làm quần áo. Người á cập cổ xưa biết sử dụng giấy polymer để viết thư cho đến khi tìm ra được phương pháp điều chế hợp chất cao phân tử khác là giấy

Năm 1833, Gay lussac tổng hợp được polyester khi đun nóng acid lactic, Braconot điều chế được Nitroxenolozơ bằng phương pháp chuyển hoá đồng dạng. Từ đó mở ra thời kỳ mới, thời kỳ tổng hợp polymer bằng phương pháp hoá học và đi sâu vào nghiên cứu cấu trúc của polymer thiên nhiên.

Đến cuối thế kỷ 19 và đầu thế kỷ 20 việc nghiên cứu hợp chất polymer được phát triển mạnh mẽ.

Nhờ những thành tựu của khoa học kỹ thuật người ta đã áp dụng những phương pháp vật lý hiện đại để nghiên cứu cấu trúc polymer và đưa ra kết luận:

- Hợp chất polymer là tổ hợp của các phân tử có độ lớn khác nhau về cấu trúc và thành phần đơn vị cấu trúc monomer trong mạch phân tử
- Các nguyên tử hình thành mạch chính của phân tử lớn có thể tồn tại ở dạng sợi và có thể dao động xung quanh liên kết hoá trị, làm thay đổi cấu dạng của đại phân tử.
- Tính chất của polymer phụ thuộc vào khối lượng phân tử, cấu trúc thành phần hoá học của phân tử, cũng như sự tương tác của các phân tử.
- Dung dịch polymer là một hệ bền nhiệt động học, không khác với dung dịch của hợp chất thấp phân tử, nhưng lực tổ hợp và solvate hoá lớn ngay trong dung dịch loãng

Ngày nay với sự phát triển mạnh mẽ của khoa học đã thúc đẩy sự phát triển mạnh mẽ và ứng dụng rộng rãi của các hợp chất polymer.

Thí dụ: cao su là vật liệu không thể thiếu trong ngành giao thông vận tải

nhựa Polyethylene (PE) , polypropylene (PP), PS, ABS... mà sản phẩm gia dụng của nó không thể thiếu trong sinh hoạt hàng ngày .Polyester không no, epoxy, PF, UF ... là nhựa nền cho vật liệu composite. Hơn thế nữa có thể tổng hợp được polymer tinh thể lỏng ứng dụng làm màng hình tinh thể lỏng...

1.2 Khái niệm cơ bản

- Polymer: là hợp chất cao phân tử chứa nhiều nhóm nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết hoá.
- Monomer: là những hợp chất cơ bản ban đầu để chuyển hoá thành polymer.
- Olygome: polyme khối lượng phân tử thấp (hợp chất trung gian), chưa mang những đặc trưng tính chất như polyme. Sự phân biệt giữa oligome và polyme không rõ ràng, tuy nhiên oligome không có sự thay đổi rõ ràng với những tính chất quan trọng.
- Mắc xích cơ sở: là những nhóm nguyên tử lặp đi lặp lại trong phân tử polymer
- Đoạn mạch: là một giá trị trọng lượng của các mắc xích liên nhau sao cho sự dịch chuyển của mắc xích liền sau đó không phụ thuộc vào mắc xích ban đầu
- Nhóm cuối: là nhóm nguyên tử đặc trưng nằm ở cuối mạch polymer. Những oligomer hoạt động có chứa nhóm cuối có khả năng tham gia phản ứng trùng hợp, thường được dùng để tổng hợp copolyme và polymer không gian.
- Độ trùng hợp (n): biểu thị số mắc xích cơ sở có trong đại phân tử của polymer

$$n = \frac{M}{m}$$

M: khối lượng phân tử trung bình của Polymer

m : khối lượng phân tử của mắc xích

- Khối lượng phân tử của polymer

Khối lượng phân tử trung bình số M_n

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

M_i : khối lượng phân tử của mạch i

N_i : số phân tử có khối lượng M_i có trong hệ

Khối lượng phân tử trung bình số thể hiện phần số học các mạch hiện diện trong hỗn hợp.

Khối lượng phân tử trung bình khối M_w

$$W_i = \frac{M_i N_i}{\sum_i M_i N_i} ;$$

W_i Phần khối lượng của mạch phân tử có độ trùng hợp i

$$\bar{M}_w = \sum_i W_i M_i$$

- Khối lượng trung bình khối là tổng khối lượng các thành phần tính trung bình theo phần khối lượng của từng loại mạch có độ trùng hợp khác nhau.
- Chỉ số đa phân tán IP : đặc trưng cho độ phân tán của mẫu polymer

$$I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

- + IP = 1 đồng nhất về độ trùng hợp trong toàn mẫu polymer (điều này không có thực)
- + IP > 1 : mẫu polymer có độ đa phân tán , IP càng lớn mẫu càng phân tán
 - + Thí dụ : Trong cao su tổng hợp $I_p = 2$ trong khi đó cao su thiên nhiên có độ đa phân tán tương đương 5.

1.3 Danh pháp

Danh pháp của polymer chủ yếu dựa vào tên của monomer, hợp chất tổng hợp thành polymer và có thêm vào phía trước từ "poly".

Thí dụ Ethylene (polyethylene)

Propylene (polypropylene)

Polyester được hình thành từ phản ứng của di – alcol và di – acid

1.4 Phân loại

Polymer được phân loại theo nhiều cách khác nhau

- Phân loại theo nguồn gốc: polymer thiên nhiên (cao su, cellulose, tinh bột, protide...), polymer tổng hợp
- Phân loại theo thành phần hoá học của mạch chính của polymer
 - + Polymer mạch carbon: mạch phân tử được cấu thành từ nguyên tử carbon. Polymer này được hình thành từ các olyfine hay các dẫn xuất của hydrocarbon
 - + Polymer dị mạch: mạch chính được hình thành từ carbon và các nguyên tố phổ biến như : S, O, N, P...

- + Polymer vô cơ: mạch chính của polymer không phải là carbon
- Phân loại theo cấu trúc mạch phân tử
- + Polymer không phân nhánh: - - - - A – A – A – A- - - -
- + Polymer phân nhánh
- + Polymer mạch có cấu trúc không gian

1.5 Sự khác nhau giữa hợp chất cao phân tử và hợp chất thấp phân tử

Về quan điểm hoá học: hợp chất cao phân tử không khác gì so với hợp chất thấp phân tử. nhưng các hợp chất cao phân tử có kích lớn, cồng kềnh khó dịch chuyển chính vì thế khả năng phản ứng của các nhóm chức là chậm so với nhóm chức của hợp chất thấp phân tử

Sự khác nhau cơ bản giữa hợp chất cao phân tử và thấp phân tử là tính chất vật lý. Các polymer có khối lượng phân tử lớn, lực tương tác giữa các phân tử lớn cho nên nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, tỷ khối cao hơn hợp chất thấp phân tử nhất là đối với polymer có tính phân cực lớn.

Dung dịch polymer có độ nhớt cao, ngay cả trong dung dịch loãng của polymer độ nhớt cũng cao hơn độ nhớt của dung dịch đặc của hợp chất thấp phân tử. Khi hoà tan polymer vào dung môi thì quá trình hoà tan thường chậm và phải qua giai đoạn trung gian là trương lên trước sau đó mới hoà tan. Thậm chí có những polymer không tan trong dung môi nào.

Các sợi, màng polymer có độ bền cơ học khác nhau, khác với hợp chất thấp phân tử, đặc biệt phụ thuộc vào hình dạng, cấu trúc và bản chất phân bố tương hỗ của các phân tử và nhiệt độ. Khi có ngoại lực tác dụng thì các hợp chất cao phân tử không biến dạng hoàn toàn ngay như hợp chất thấp phân tử mà phải trải qua thời gian nhất định. Thời gian này càng dài nếu nhiệt độ thấp. ở một số polymer như cao su sự biến dạng thuận nghịch gấp hàng nghìn lần so với hợp chất thấp phân tử.

1.6 Cấu tạo cấu trúc polymer

Polyme là những phân tử mạch lớn, cấu tạo từ nhiều nhóm hoá học có thành phần giống nhau hoặc khác nhau. Các nhóm hoá học này được gọi là mắt xích. Các mắt xích sắp xếp trong mạch theo một trình tự đều đặn hay không đều đặn, có thể phân nhánh hay có cấu tạo mạng lưới và cấu tạo không gian bất kỳ. Phân tử mạch dài có mức độ đối xứng lớn. Chiều dài rất lớn so với nhiều ngang, chúng uốn khúc hoặc cuộn rỏi. Sở dĩ có hiện tượng này là do chuyển động quay nội tại của phân tử do mạch quá dài và do độ có cực quyết định độ mềm của mạch.

1.6.1 Tính bất đẳng hướng.

Khi tác dụng ngoại lực lên mẫu theo hai hướng khác nhau, lực tác dụng theo chiều dọc cần phải lớn thì mẫu mới bị biến dạng hoặc bị đứt. Trong khi đó hướng lực tác dụng ngang nhỏ nhưng mẫu đã bị biến dạng (hoặc bị đứt) . Hiện tượng không đồng nhất về tính chất của polymer gọi là tính bất đẳng hướng.

Sở dĩ có tính chất đó là do các phân tử định hướng, sắp xếp theo chiều của ngoại lực tác dụng. Muốn làm biến dạng theo chiều dọc các phân tử cần phải tác dụng lực rất lớn tác động lên mỗi nối hoá học và góc hoá trị. Như vậy có nghĩa là độ bền theo chiều dọc phân tử khá lớn.

Muốn làm biến dạng theo chiều ngang các phân tử chỉ cần dùng một lực thắng được lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử. Năng lượng liên kết này bé hơn rất nhiều so với năng lượng liên kết của các nối hoá học, do vậy độ bền cũng kém hơn.

Hiện tượng bất đẳng hướng có thể thấy rõ nhất ở tính chất của sợi.

1.6.2 Tính có cực của polymer

Những polymer mà phân tử có các nối có cực không đối xứng với nhau, là những polymer có cực (lưỡng cực). Các phân tử không có nối có cực hoặc có những sắp xếp đối xứng và cân bằng với nhau gọi là các polyme không cực.

Mối nối giữa các nguyên tử là có cực khi sự phân bố mật độ các đám mây điện tử do mối nối tạo ra không đối xứng. Ví dụ trong phân tử HF, mật độ đám mây điện tử ở nguyên tử F lớn hơn nguyên tử H.

Mức độ có cực được đánh giá bằng đại lượng mômen lưỡng cực (μ_o). Moment lưỡng cực bằng tích số đại lượng điện tích q và khoảng cách giữa các điện tích :

$$\mu_o = q.l$$

Khoảng cách giữa các điện tích càng lớn, thì moment lưỡng cực càng lớn và phân tử càng có cực. Sự dịch chuyển của điện tử từ không thể vượt khỏi kích thước phân tử và vào khoảng 10^{-8} cm.

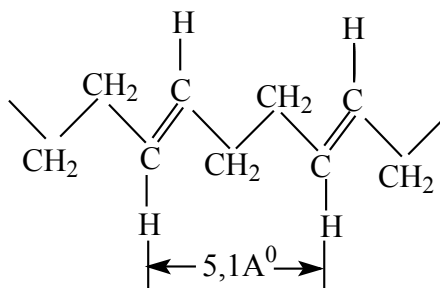
Các polymer cấu tạo theo loại hydrocacbon đều không có cực, ví dụ như: polyetylen, polypropylen...các loại có cực lớn như rượu polyvinylíc, tinh bột...vì chúng chứa nhiều nhóm có cực mạnh OH.

Tuy nhiên, sự có mặt các nhóm có cực trong phân tử không phải luôn luôn thể hiện được mức độ có cực của phân tử. Nếu các mối nối có cực trong phân tử sắp xếp đối xứng thì điện trường của chúng bù trừ lẫn nhau, nên mômen lưỡng cực của phân tử bằng 0. Như thế mức độ có cực của polymer có thể xác định được theo độ có cực của nhóm có trong thành phần polymer, nhưng phải tính đến cách sắp xếp của các nhóm này trong không gian có đối xứng hay không và phải tính đến mật độ phân bố của chúng dọc theo mạch.

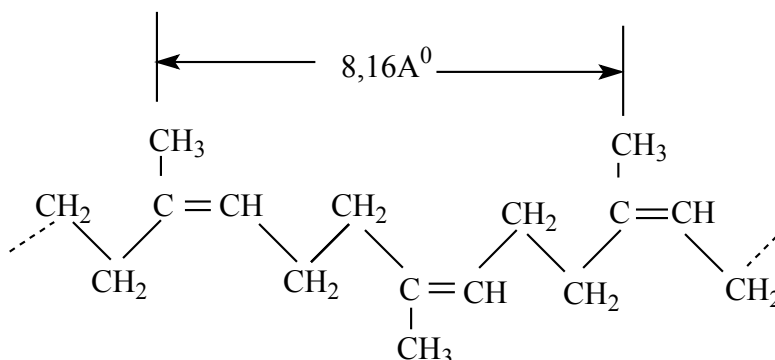
1.6.3 Hình thái cấu tạo và hình thái sắp xếp.

Hình thái cấu tạo: trong một mạch polymer dài có thể có các hình thái cấu tạo khác nhau. Ví dụ như polyisopren có hai hình thái cấu tạo bền vững:

Cấu tạo trans – guttapersa:

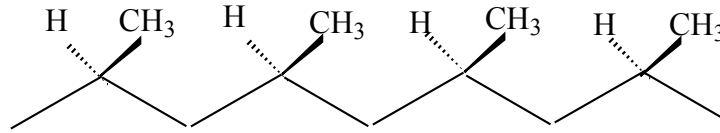


Hình 1.1 : cấu tạo trans-guttapersa



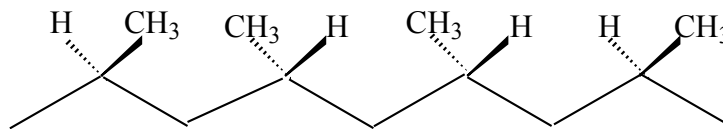
Hình 1.2 : cấu tạo cis-cao su thiên nhiên

Một ví dụ khác là polypropylen cũng có hai hình thái cấu tạo bền vững là isotactic và syndiotactic :



Hình 1.3 : Cấu tạo Isotactic

Cấu tạo loại syn diotactic có dạng sau (dạng đối xứng) :



Hình 1.4 : Cấu tạo Syndiotactic

Muốn biến đổi từ trạng thái trans sang trạng thái cis hoặc từ trạng thái isotactic sang trạng thái sindiotactic không thể bằng cách quay nội tại trong phân tử, vì trong cấu tạo của hai polyme này đều có góc R tương đối lớn, chúng sẽ làm cản trở sự quay của phân tử.

Muốn thắng sức cản này, cần phải cung cấp một năng lượng rất lớn. Do đó hai dạng hình thái cấu tạo trên không thể biến đổi lẫn nhau được.

Như vậy : hình thái cấu tạo là sự sắp xếp các nguyên tử trong không gian theo những vị trí cố định ứng với cấu tạo hoá học xác định.

Hình thái sắp xếp : là sự thay đổi vị trí các nguyên tử trong không gian và năng lượng của phân tử do chuyển động nhiệt làm xuất hiện sự quay nội tại trong phân tử. Trong trường hợp này không làm đứt các liên kết hoá học.

Tóm lại : hình thái cấu tạo của polymer là hình thái bền vững, không thể biến đổi lẫn nhau được. Còn hình thái sắp xếp là do chuyển động nhiệt làm cho các nhóm nguyên tử hoặc mắt xích trong phân tử luôn luôn thay đổi vị trí trong không gian.

1.6.4 Tính mềm dẻo của mạch polymer

Các tính chất vật lý của hợp chất cao phân tử thường phụ thuộc vào cấu tạo hoá học của chúng. Mối quan hệ giữa tính chất vật lý và cấu tạo hoá học của polyme

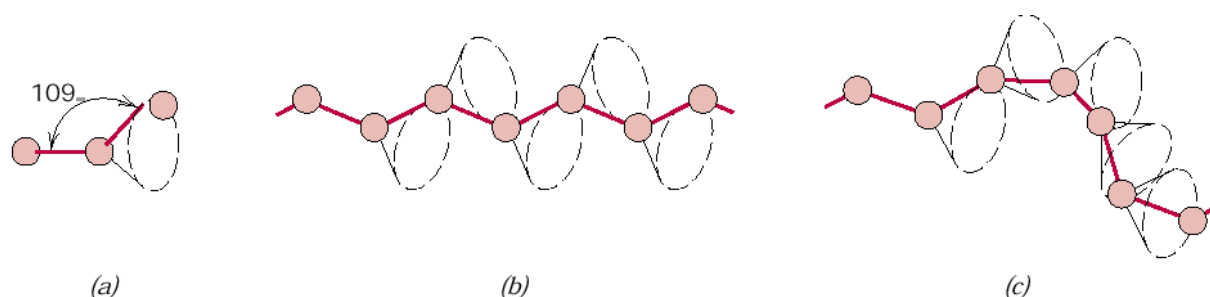
rất phức tạp. Muốn hiểu được quan hệ này, trước tiên chúng ta cần xét đến độ mềm dẻo của mạch cao phân tử.

Nguyên nhân chính làm cho mạch polyme mềm dẻo là từ sự quay nội tại của các phần tử riêng lẻ trong phân tử. Ngoài ra còn do kích thước của mạch polyme không cân đối _ nghĩa là chiều dài của mạch rất lớn so với chiều ngang.

Sự quay nội tại trong phân tử là hiện tượng quay của một phần tử tương ứng với phần tử khác trong phân tử.

Xét sự quay nội tại trong phân tử polyme đơn giản, độc lập, các nguyên tử cacbon chỉ kết hợp với nhau bằng liên kết σ .

Giả thuyết rằng các mắt xích của mạch ở trạng thái chuyển động nhiệt, nghĩa là một mắt xích có thể quay tương đối với mắt xích bên cạnh. Khi góc quay hoá trị trong mạch không cố định và sự quay của liên kết σ là tự do. Như thế các mắt xích có thể chiếm các hình thái sắp xếp bất kỳ, nghĩa là có độ uốn khúc cực đại.



Hình 1.5 : hiện tượng quay nội tại của phân tử polyme

Trong mạch phân tử polyme, các góc hoá trị là đại lượng hoàn toàn xác định, khi các mắt xích quay thì góc hoá trị có thể thay đổi nhưng không đáng kể. Như thế vị trí của mắt xích sau phụ thuộc vào mắt xích trước. Như vậy thực tế polyme không thể quay hoàn toàn tự do, như thế mạch phân tử ít thay đổi hình thái sắp xếp hơn, nhưng vẫn có khả năng uốn khúc.

Nhưng trong thực tế, polymer là một hệ thống gồm nhiều đại phân tử, trong đó sự quay nội tại của phân tử bị cản trở do lực tác dụng tương hỗ giữa các nguyên tử không có liên kết hoá học với nhau. Nghĩa là có thể do lực tác dụng giữa các nguyên tử trong cùng một mạch (lực nội phân tử), và giữa các nguyên tử của các mạch khác nhau nhưng nằm cạnh nhau (lực tác dụng giữa các phân tử)

Lực tác dụng giữa các phân tử trong polyme có thể là lực liên kết hydro, lực Vanderwal (tĩnh điện), lực phân tán, lực định hướng, lực biến dạng... Tuy nhiên, ở đây chúng ta chỉ quan tâm đến lực tương hỗ nội phân tử.

+ Tác dụng tương hỗ ở khoảng cách gần : là lực tác dụng tương hỗ giữa các nguyên tử hay nhóm nguyên tử gần nhau (giữa các nguyên tử giữa các mắt xích).

+ Tác dụng tương hỗ ở khoảng cách xa : là lực tác dụng tương hỗ giữa các nguyên tử và nhóm nguyên tử của các mắt xích ở cách xa nhau. Lực này xuất hiện trong trường hợp mạch polyme cong hướng đến các vị trí gần nhau, và như thế giữa các mắt xích xuất hiện lực kéo hoặc lực đẩy.

Do đó tác dụng tương hỗ ở khoảng gần gây cản trở quay tự do.

Trong quá trình quay của một phân tử tương ứng với phân tử khác trong mạch, lực nội phân tử sẽ làm thay đổi thế năng của mạch polyme.

Nếu một vị trí của mắt xích có thế năng U_1 do chuyển động nhiệt đến vị trí có thế năng U_2 thì năng lượng chuyển dịch vị trí này đến vị trí khác là ΔU .

Và ΔU quyết định tính mềm dẻo của mạch polyme và điều kiện ở cân bằng nhiệt động nên gọi là độ mềm nhiệt động.

Tuy nhiên ngoài khả năng uốn khúc, còn có vận tốc chuyển dịch từ vị trí này tới vị trí khác. Và vận tốc biến đổi hình thái sắp xếp phụ thuộc vào tỉ lệ thêm thế năng quay nội tại U_0 và năng lượng của ngoại lực. Do đó, U_0 còn được gọi là độ mềm động học.

Hai độ mềm dẻo nhiệt động và động học có thể không trùng nhau khi độ mềm nhiệt động học lớn, vận tốc quay của các mắt xích có thể bé (mạch vẫn có thể cứng).

Sự quay và sự chuyển dịch của các mắt xích từ một vị trí này tới một vị trí khác chỉ xảy ra khi có năng lượng dự trữ cần thiết. Điều đó có nghĩa không phải các mắt xích có thể chiếm bất kỳ một vị trí nào trong không gian, mà chỉ có một số vị trí cho phép do có mặt lực tác dụng tương hỗ, tuy nhiên nếu đại phân tử không có năng lượng dự trữ cần thiết thì các mắt xích không thể quay, nhưng chúng có thể chuyển động nhiệt đặc trưng (các dao động xung quanh các vị trí có năng lượng cực tiểu).

Dao động này cũng tạo cho polyme mềm dẻo, dao động càng lớn mạch càng mềm.

1.6.5 Khái niệm hiện đại về cấu trúc ngoại vi phân tử polymer.

Như chúng ta đã biết, tính chất các hợp chất thấp phân tử ở trạng thái ngưng tụ không những chỉ phụ thuộc vào thành phần và cấu tạo, mà còn phụ thuộc vào sự sắp xếp tương hỗ giữa chúng với nhau, có nghĩa là cấu trúc của vật thể. Điển hình nhất là hiện tượng chuyển pha (nóng chảy, kết tinh hoặc chuyển từ một dạng tinh thể này về dạng khác...), khi đó hàng loạt các tính chất lý học thay đổi do sự biến đổi cấu trúc.

Ở các chất lỏng, các phân tử luôn sắp xếp theo thứ tự gần và khi kết tinh xuất hiện thứ tự xa. Trong nhiều năm, việc nghiên cứu trật tự sắp xếp của các đại phân tử đã giải thích được khả năng tổng hợp polyme ở trạng thái tinh thể hoặc vô định hình và nghiên cứu dạng mạng lưới tinh thể.

Cấu trúc của polyme theo thuyết « cấu tạo mixel », thì mỗi mixel là một tập hợp các đại phân tử mạch cứng dưới dạng bó. Nhưng thuyết này không thể giải thích được các tính chất của polyme và hoàn toàn không thể giải thích được quá trình hoà tan của polyme.

Sự phát triển của những giả thuyết về độ mềm dẻo của mạch polyme cũng như những tài liệu thực nghiệm về cấu trúc của chúng đưa đến việc tạo nên giả thuyết về sự sắp xếp tương hỗ trong cấu trúc của polyme. Chẳng hạn người ta coi cao su như là một tập hợp các mạch rất dài và cuộn rối lại với nhau. Dưới ảnh hưởng nhiệt, chúng luôn luôn thay đổi hình dạng.

Ngoài ra còn có giả thuyết khác đưa ra mô hình mẫu polyme tinh thể, trong đó cùng tồn tại các vùng tinh thể và vô định hình và một mạch phân tử có thể đi qua các vùng tinh thể và vô định hình. Theo mô hình này, ở các vùng vô định hình các mạch phân tử có thể nằm cuộn rối lại với nhau.

Ngày nay, những kết quả nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử, người ta đưa ra những lí thuyết mới – lí thuyết về cấu trúc ngoại vi phân tử polyme : là cấu trúc bất kỳ, được tạo nên do sự sắp xếp khác nhau của các đại phân tử, hay nói một cách khác là polyme được đặc trưng bằng nhiều loại cấu trúc ngoại vi phân tử ở trạng thái tinh thể và bởi khả năng ổn định trình tự sắp xếp ngay từ trong trạng thái vô định hình.

Cấu trúc ngoại vi phân tử của polyme vô định hình

Nếu như các đại phân tử đủ mềm dẻo, thì chúng sẽ cuộn lại thành những hạt hình cầu và được gọi là cấu trúc dạng cầu. Sự sắp xếp tương hỗ các phần của đại

mạch phân tử bên trong cấu trúc này không theo thứ tự nào cả. Và nếu như một polyme có cấu dạng hình cầu thì nó nằm ở trạng thái vô định hình.

Trong những dung dịch loãng, phần lớn các đại phân tử có dạng hình cầu, cho nên phương pháp chung để đưa polyme về cấu trúc có dạng hình cầu là làm bay hơi dung môi khỏi dung dịch ở nhiệt độ tương đối thấp.

Có sự hình thành hình cầu là do nội lực phân tử lớn hơn nhiều so với lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử. Nhưng để chuyển từ dạng thẳng về dạng cầu, mạch phân tử cần có độ mềm dẻo lớn hơn để có thể cuộn tròn lại. Lực tác dụng tương hỗ giữa các nhóm nguyên tử trong mạch càng lớn thì mạch càng có khả năng chuyển vào dạng cầu. Cho nên đôi khi những mạch phân tử rất cứng nhưng có nội lực phân tử lớn nên vẫn có thể ở dạng cầu. Trong khi đó những đại phân tử không cực, mạch mềm vẫn có cấu trúc dạng thẳng.

Dung dịch các polyme ở dạng cầu, có độ nhớt thấp hơn và phù hợp với định luật Einstein và nó cũng giống như những dung dịch keo bình thường khác. Ở trạng thái thủy tinh chúng không có biến dạng mềm cao nên bất buộc giòn. Độ bền của chúng phụ thuộc vào giới hạn phân chia bề mặt giữa các hạt hình cầu với nhau. Nếu như kết bó chặt chẽ thì polyme trong suốt và có độ bền cao hơn. Trong trường hợp ngược lại chúng sẽ đục và có độ bền giảm đi. Mạch phân tử có dạng cầu sẽ tạo thuận lợi trong quá trình hoà tan polyme.

Ngoài ra những polyme mạch cứng thì đại phân tử không thể cuộn tròn lại mà nó ở dạng thẳng (trạng thái bất đối xứng) hay còn gọi là dưới dạng bó. Đặc điểm của dạng bó là chiều dài của nó lớn hơn rất nhiều so với chiều dài của từng mạch riêng biệt.

Nếu như polyme ở trạng thái mềm cao : Đối với những mạch đại phân tử rất mềm dẻo và linh động thì các hạt hình cầu có thể liên kết lại với nhau thành hạt có kích thước lớn hơn. Đối với những mạch không cứng lắm, hoặc nếu lực tác dụng nội phân tử đủ lớn, thì hạt dạng cầu đơn phân tử có thể tồn tại ở nồng độ khá lớn, thậm chí ở cả trạng thái rắn. Như vậy thấy rằng điều kiện để xuất hiện cấu trúc dạng cầu có thể do mạch đại phân tử riêng biệt cuộn tròn lại hoặc có thể được tạo thành trực tiếp trong quá trình trùng hợp.

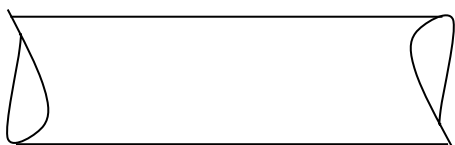
Qua đây, ta thấy rằng ở trạng thái vô định hình, các phân tử polyme không phải lúc nào cũng ở trạng thái cuộn rỗi, hoặc sắp xếp không theo một trật tự nào, trái lại chúng có thể sắp xếp theo những thứ tự nhất định và đó chính là điều kiện cơ bản đầu tiên để polyme có thể kết tinh.

Cấu trúc ngoại vi phân tử của polyme tinh thể.

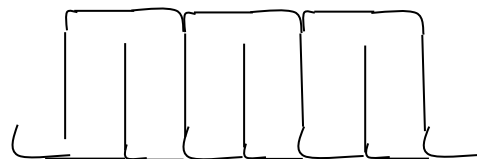
Chúng ta đã biết rằng, những đơn vị cấu trúc thẳng có nhiều khả năng để phát triển thành dạng cấu trúc có mức độ thứ tự cao hơn. Vì vậy, chúng ta đặc biệt chú ý đến cấu trúc ngoại vi phân tử ở dạng bó. Ở trạng thái vô định hình, các cấu trúc dạng bó có hình dạng cân đối và trong một số trường hợp có khả năng tập hợp lại và tạo thành các fibril hoặc zendrit có kích thước lớn hơn. Như vậy trong quá trình kết tinh polyme sẽ hình thành nên nhiều dạng cấu trúc ngoại vi phân tử phức tạp.

Trong cấu trúc dạng bó các đại phân tử sắp xếp song song và nối tiếp. Nếu cấu trúc dạng bó từ những mạch phân tử không điều hoà, thì đại phân tử bị uốn cong lại thành hình dạng có nhiều góc cạnh và khi đó không thể tham gia vào quá trình kết tinh được.

Cấu trúc dạng bó khi tham gia vào quá trình kết tinh có giới hạn phân chia và được đặc trưng bằng sức căng bề mặt. Khi đó nó trở thành pha mới_ pha tinh thể. Đối với những cấu trúc như vậy ứng suất nội tại sẽ nhỏ, nhưng những cấu trúc dài và mỏng có năng lượng bề mặt dư, do đó chúng có khả năng gấp lại dưới dạng băng gấp và khi đó bề mặt không lớn.

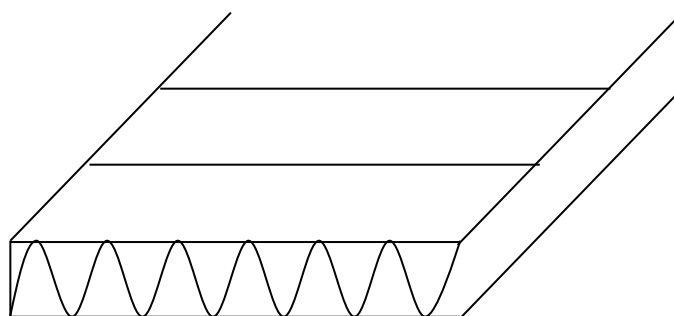


Hình 1.6 : Bó thẳng



Hình .7 : Bó có dạng gấp khúc

Nó không chỉ dừng lại ở dạng băng gấp mà còn có thể sắp xếp lại để tạo thành cấu tạo dưới dạng « tấm » nhằm giảm sức căng bề mặt.



Hình 1.8 : Cấu trúc dạng tấm từ 'băng gấp'

Như vậy thấy rằng, pha tinh thể của polyme là một tập hợp gồm nhiều dạng cấu trúc phức tạp, trong đó có thể có những vùng chưa hoàn chỉnh do sự quay của bó hoặc do cách sắp xếp không điều hoà của mạch. Và đó cũng là một trong những đặc điểm của polyme tinh thể.

Theo V.A.Carghin (Viện sĩ Nga), tất cả các loại cấu trúc ngoại vi phân tử ở polymer có thể bao gồm 4 nhóm sau :

Nhóm 1 : cấu trúc dạng cầu thường tồn tại ở các dạng polymer vô định hình được tổng hợp bằng phương pháp trùng ngưng

Nhóm 2 : cấu trúc dạng vạch đặc trưng cho các polymer nằm ở trạng thái mềm cao (cao su).

Nhóm 3 : cấu trúc dạng sợi đặc trưng cho các loại polymer vô định hình có trật tự ổn định cao tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp.

Nhóm 4 : cấu trúc các tinh thể có kích thước lớn tạo thành ở polymer tinh thể.

Chương 2: Phản ứng tổng hợp các hợp chất polymer

2.1 Khả năng phản ứng của monomer

Monomer là những hợp chất thấp phân tử. Các monomer muốn tham gia vào phản ứng tạo polymer thì phải là hợp chất đa chức (ít nhất là hai chức). chức của monomer có thể là hợp chất chứa nối đôi, nối ba hoặc các nhóm chức (–OH, –COOH, –CHO, –NH₂, –SO₃H ...)

Thí dụ:

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$: 2 chức (có khả năng kết hợp với 2 H)

$\text{CH} \equiv \text{CH}$: 4 chức (có khả năng kết hợp với 4H)

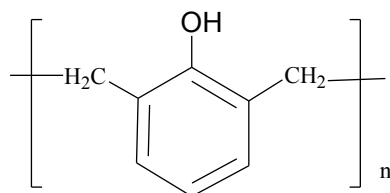
2.2 Điều kiện phản ứng

Tỷ lệ cấu tử :

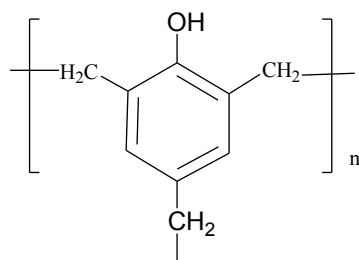
Tỷ lệ cấu tử tham gia phản ứng quyết định số chức hoạt động

Thí dụ: Tổng hợp nhựa phenolformadehyde (PF)

– Nếu pH < 7 và tỷ lệ P:F = 1 : 1 polymer tạo thành là mạch thẳng (Novolac)



– Nếu pH < 7 và tỷ lệ P:F < 1 polymer tạo thành có cấu trúc nhánh (resol) hoặc không gian (rezit)



Nhiệt độ

Nhiệt độ là yếu tố quan trọng trong phản ứng tổng hợp các hợp chất cao phân tử. nhiệt độ khác nhau có thể sẽ xảy ra phản ứng khác nhau nếu có nhiều phản ứng xảy ra trong hỗn hợp...

Xúc tác

Hơn 90% các phản ứng hoá học đều sử dụng xúc tác. Xúc tác có thể sẽ làm giảm nhiệt độ, làm tăng tốc độ phản ứng. Xúc tác sẽ định hướng tạo sản phẩm, hiệu suất chuyển hóa...

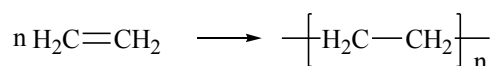
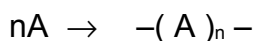
Nguyên liệu

Các monomer là nguồn nguyên liệu để tổng hợp polymer. Nguồn nguyên liệu có thể thu được trực tiếp từ khí thiên nhiên hay quá trình chưng cất dầu mỏ như etylen, propylene, ...

Các monomer cũng được điều chế từ các monomer khác...

2.3 Phản ứng trùng hợp

Trùng hợp là phản ứng kết hợp của các monomer để tạo thành polymer mà thành phần hoá học của các mắt xích cơ sở không khác với thành phần của các monomer ban đầu



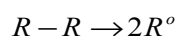
2.3.1. Phản ứng trùng hợp gốc

– Phản ứng trùng hợp gốc là phản ứng tạo polymer từ các monomer chứa nối đôi (liên kết etylen).

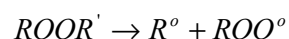
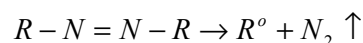
– Các giai đoạn của phản ứng

Giai đoạn khơi mào và tác nhân khơi mào

Giai đoạn này các gốc tự do của monomer sinh ra do sự tác kích của các gốc tự do của chất khơi mào và các tác nhân vật lý bên ngoài.



+ Khơi mào hoá học: các chất khơi mào : hợp chất azo (hoặc diazo), peroxide (hoặc hydroperoxide)



+ Khơi mào bằng tác nhân vật lý: tia $\alpha, \beta, \gamma, X...$ các tác nhân vật lý tác kích vào monomer sinh ra gốc tự do của monomer

Giai đoạn phát triển mạch:

Giai đoạn này xảy ra phản ứng của các gốc tự do của monomer tạo polymer.

Đặc điểm của giai đoạn này tốc độ của phản ứng sẽ giảm dần theo thời gian do trọng lượng phân tử polymer tăng và làm khả năng phản ứng giảm.

Giai đoạn ngắt mạch

Ngắt mạch nhị phân tử: do sự tái hợp của gốc tự do

- Tái hợp gốc tự do của hai polymer
- Tái hợp gốc tự do của polymer và gốc tự do của tác nhân khơi mào

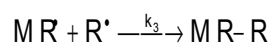
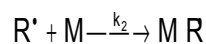
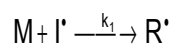
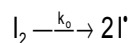
Ngắt mạch đơn phân tử: do độ nhớt của polymer tăng làm giảm khả năng phản ứng và cuối cùng ngắt mạch hoàn toàn.

2.3.2. Động học phản ứng trùng hợp gốc

Để nghiên cứu quá trình trùng hợp người ta thống nhất các qui ước như sau:

- Quá trình trùng hợp sẽ phát triển đến trạng thái ổn định thì vận tốc sinh ra gốc tự do bằng vận tốc ngắt mạch.
- Các monomer chỉ tiêu hao trong quá trình phát triển mạch
- Quá trình truyền mạch (nếu có) không làm thay đổi hoạt tính của monomer

Vận tốc trùng hợp gốc



Vận tốc phân hủy chất khơi mào v_0

$$v_0 = -\frac{d[I]}{dt} = k_0[I]$$

Vận tốc tạo gốc tự do v_1 ,

Do nồng độ $I^* = 2I$ nên $v_1 = 2v_0$

$$\text{Suy ra: } v_1 = \frac{d[R^*]}{dt} = 2f \cdot k_0[I] = k_1[I]$$

Với f là tỷ lệ gốc tự do phản ứng trên tổng gốc tự do hình thành

Vận tốc phát triển mạch v_2

$$v_2 = -\frac{d[R^*]}{dt} = k_2[R^*][M]$$

Vận tốc ngắt mạch v_3

$$v_3 = -\frac{d[R^*]}{dt} = k_3[R^*]^2$$

Khi đạt trạng thái ổn định $v_1 = v_3$

$$\text{Suy ra: } k_1[I] = k_3[R^\bullet]^2$$

$$\Rightarrow [R^\bullet] = \left[\frac{k_1[I]}{k_3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Vận tốc phản ứng trùng hợp được quyết định bởi vận tốc phát triển mạch

$$v = v_2 = k_2[R^\bullet][M] = k_2 \left(\frac{k_1}{k_3} \right)^{\frac{1}{2}} [M][I]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Đặt } K = k_2 \left(\frac{k_1}{k_3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow v = K[M][I]^{\frac{1}{2}}$$

Vận tốc trùng hợp gốc tỷ lệ thuận với nồng độ monomer và căn bậc 2 của nồng độ chất khơi mào.

2.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình trùng hợp gốc

– Ảnh hưởng của oxy và tạp chất:

Tùy theo bản chất của monomer và điều kiện phản ứng mà oxy và các tạp chất ảnh hưởng đến quá trình phản ứng. Các tạp chất và oxy có thể tác dụng với monomer tạo hợp chất hoạt động kích thích phản ứng hoặc tạo hợp chất bền gây ức chế phản ứng. Vì vậy, quá trình phản ứng đòi hỏi monomer phải thật tinh khiết và thực hiện trong môi trường khí trơ.

– Ảnh hưởng của nhiệt độ:

Ảnh hưởng của nhiệt độ rất phức tạp. Song, bằng thực nghiệm thấy được khi nhiệt độ tăng lên 10°C thì tốc độ tăng 2 đến 3 lần và tốc độ tăng làm giảm khối lượng phân tử trung bình polymer và khả năng tạo mạch nhánh nhiều hơn do tốc độ truyền mạch tăng.

– Ảnh hưởng nồng độ chất khơi mào (xem phần tên)

– Ảnh hưởng của nồng độ monomer:

Khi nồng độ monomer tăng thì vận tốc trùng hợp tăng và độ trùng hợp trung bình cũng tăng

– Ảnh hưởng của áp suất:

Nói chung khi áp suất thấp và trung bình thì không ảnh hưởng đến quá trình phản ứng. Song, ở áp suất khoảng 1000 atm, vận tốc trùng hợp và độ trùng hợp trung bình cũng tăng.

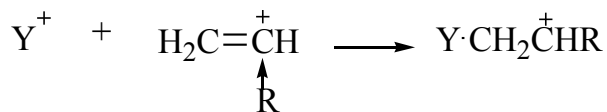
2.4 Trùng hợp ion

Đặc điểm

- Phản ứng xảy ra dưới tác dụng của xúc tác, có tính chọn lọc
- Vận tốc phản ứng trùng hợp ion lớn hơn rất nhiều so với phản ứng trùng hợp gốc
- Trùng hợp ion thường được tiến hành trong dung dịch, nên phản ứng phụ thuộc rất nhiều vào dung môi

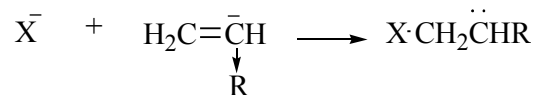
Trùng hợp cation

Trùng hợp cation dùng chất khơi mào là acid hay tác nhân ái điện tử và thường xảy ra bằng việc mở nối đôi C = C tạo thành ion carbonion



Trùng hợp anion

Trùng hợp anion với chất khơi mào là base hay một anion để tạo thành anion carbonion



2.5 Các phương pháp trùng hợp polymer

Trùng hợp khối

Phản ứng khơi mào và phát triển trong môi trường monomer tinh khiết có thể có hoặc không có dung môi của monomer tạo thành

Đặc điểm: phản ứng này đơn giản, polymer sạch. Tuy nhiên, cũng có khó khăn là độ nhớt của dung dịch cao dẫn đến nhiệt cục bộ dẫn đến polymer tạo thành có độ phân tán cao và sản phẩm tạo thành ở dạng khối, khó có lấy sản phẩm và gia công gặp nhiều khó khăn.

Trùng hợp huyền phù

Các monomer phân tán thành những giọt nhỏ (từ vài micromet đến 0,1 mm) trong môi trường liên tục. Nồng độ monomer lớn (50%). Chất khơi mào tạo trong giọt monomer và động học phản ứng giống như trùng hợp khối

Chất ổn định thường sử dụng: gelatin, tinh bột, rượu polyvinilic. Phương pháp này cho sản phẩm khá tinh khiết và có thể tách polymer ra khỏi môi trường phân tán bằng áp suất thấp

Trùng hợp nhũ tương

Các monomer phân tán thành những giọt nhỏ (0,05 đến 5 nm).

Phương pháp này khác với phương pháp trùng hợp huyền phù ở chỗ: nồng độ chất nhũ hóa lớn, chất khơi mào tan trong môi trường liên tục và phản ứng xảy ra trên bề mặt mixen keo.

Các chất nhũ hóa thường sử dụng là các loại xà phòng oleate, palmitate, laurate kim loại kiềm, muối natri của các sulfo acid thơm.

Trùng hợp dung dịch

Sử dụng dung môi hòa tan cả monomer và polymer.

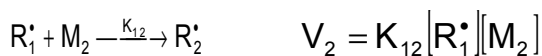
Phương pháp này không kinh tế do thu hồi dung môi và làm khô sản phẩm gặp nhiều khó khăn.

2.6 Phản ứng đồng trùng hợp

Đồng trùng hợp là quá trình trùng hợp đồng thời hai hay nhiều loại monomer với nhau.

2.6.1. Động học của phản ứng đồng trùng hợp theo cơ chế thống kê

Trong hỗn hợp phản ứng có hai loại monomer M_1 và M_2 , tiến hành đồng trùng hợp gốc có thể có 4 khả năng phát triển mạch:



M_1, M_2 : phân tử monomer

$R_1^{\bullet}, R_2^{\bullet}$: gốc tự do của polymer với mắt xích cuối cùng là M_1 và M_2

$K_{11}, K_{12}, K_{22}, K_{21}$ là hằng số tốc độ phản ứng

Thành phần của copolymer phụ thuộc vào hoạt động của $R_1^{\bullet}, R_2^{\bullet}$ và hoạt độ của M_1 và M_2 . Nếu độ hoạt động của M_1, M_2 và $R_1^{\bullet}, R_2^{\bullet}$ đều bằng nhau; K_{11} tương đương K_{12} và K_{22} tương đương K_{21} thì thành phần copolymer tương đối lý tưởng (thành phần của copolymer gần với thành phần hai monomer trong hỗn hợp phản ứng)

Thực tế thì độ hoạt động của các monomer bao giờ cũng khác nhau, cấu tạo hóa học khác nhau, do đó để đánh giá độ hoạt động và khả năng đồng trùng hợp người ta sử dụng đại lượng hằng số đồng trùng hợp r để xác định thành phần của các cấu tử trong copolymer.

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$$

Khi đồng trùng hợp có các trường hợp sau có thể xảy ra

$r_1 < 1; r_2 < 1$: hai cấu tử có khuynh hướng đồng trùng hợp đẳng phí

$r_1 > 1; r_2 < 1$: copolymer giàu cấu tử M_1

$r_2 > 1; r_1 < 1$: copolymer giàu cấu tử M_2

$r_1 > 1; r_2 > 1$: hỗn hợp hai polymer riêng lẻ, hoặc khó tạo thành copolymer

$r_1 = r_2 = 0$ trùng hợp trật tự

$r_1 = r_2 = 1$ hỗn hợp đồng đều, hiếm có

2.6.2. Copolymer

Copolymer là một đại mạch phân tử mà trong cấu trúc của nó có hai hay nhiều nhóm phân tử (monomer, oligomer, polymer khối lượng phân tử thấp) khác nhau.

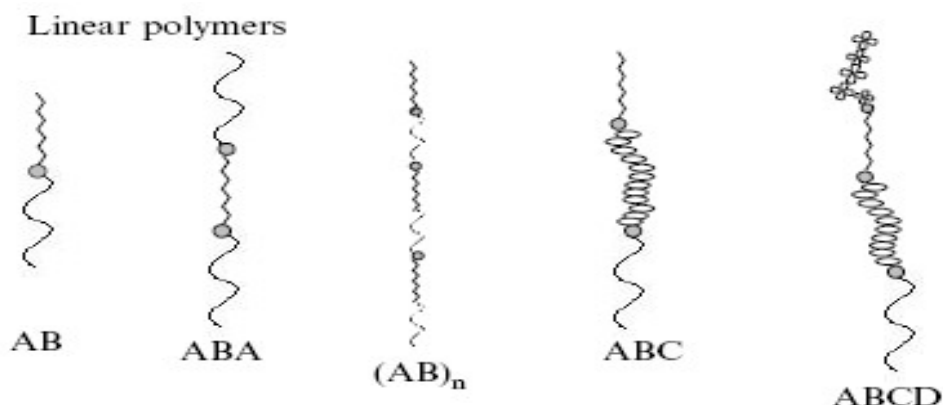
Tổng hợp copolymer có thể bằng phương pháp trùng hợp hay trùng ngưng đều quan trọng là sản phẩm của tổng hai loại monomer M_1 và M_2 không phải là hỗn hợp hay là sự trộn giữa $n_1[M_1] + n_2[M_2]$. Đồng trùng hợp (hay đồng trùng ngưng) được ứng dụng nhiều trong thực tế vì làm thay đổi hay cải thiện tính chất của cao phân tử theo mục đích sử dụng.

Thí dụ: PS chịu được nhiệt độ cao, giá rẻ. Tuy nhiên, PS có tính giòn và khó nhuộm màu. Để cải thiện tính giòn của PS ta tiến hành đồng trùng hợp PS với cao su butadien

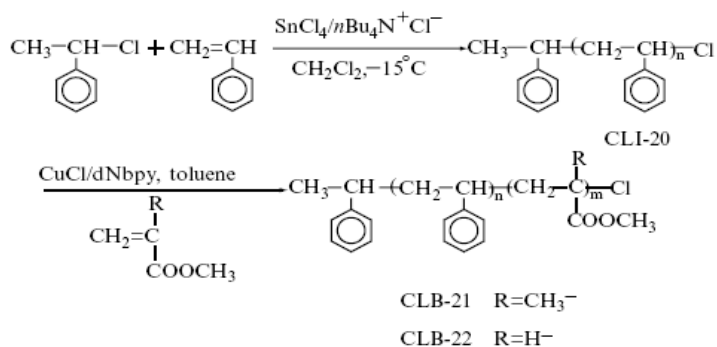
Phân loại copolymer:

- Copolymer mạch thẳng (Block copolymer)

Block copolymer là loại polymer mà trong phân tử của chúng chứa các monomer hoặc mắc xích luân phiên nhau.



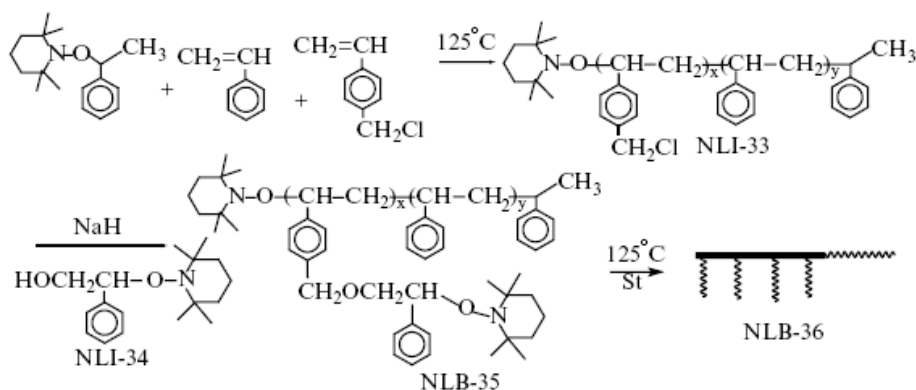
Phản ứng tạo block copolymer:



Scheme 3.32

– Copolymer ghép (graft copolymer)

Graft copolymer được tổng hợp từ các đại mạch phân tử còn nhiều nhóm hoạt động nằm vị trí nhánh trong phân tử. Hoặc được tổng hợp qua các phản ứng truyền mạch của polymer. Tuy nhiên phản ứng truyền mạch khó kiểm soát được và đồng thời sinh ra polymer khối.



Scheme 3.43

2.7 Phản ứng trùng ngưng

Phản ứng trùng ngưng thường xảy ra do phản ứng của các nhóm định chức tạo thành polymer (có thể có hoặc không tách ra hợp chất thấp phân tử).

Chất ban đầu có nhóm chức gọi là monomer và cần phải có ít nhất hai nhóm chức khác nhau mới có khả năng phản ứng.

Đặc điểm chung của phản ứng trùng ngưng

Phản ứng trùng ngưng lớn mạch do sự tương tác của monomer với polymer hoặc giữa các đại mạch phân tử với nhau. Chính vì vậy mà polymer thu được có độ đa phân tán cao.

Nếu các monomer có nhiều hơn hai chức và điều kiện phản ứng mà sản phẩm có thể sẽ thu được polymer phân nhánh hoặc ba chiều

Phản ứng trùng ngưng dừng khi các nhóm chức phản ứng hết. Thực tế nhóm chức của polymer có khối lượng phân tử lớn rất khó phản ứng do án ngữ không gian. Chính vì thế sản phẩm polymer thường tồn tại nhóm chức ở hai đầu mạch, và loại nhóm chức phụ thuộc vào hàm lượng của monomer ban đầu.

Thí dụ:

Phản ứng tạo polyesther ($-OH + HOOC -$)

Phản ứng tạo polyamide ($-NH_2 + HOOC -$)

2.7.1 Phân loại phản ứng trùng ngưng

Trùng ngưng hai chiều (các monomer tham gia phản ứng có hai nhóm chức cùng hoặc khác nhau); trùng ngưng 3 chiều (các monomer chứa ít nhất ba nhóm chức).

Trùng ngưng đồng thể hoặc trùng ngưng dị thể (hai loại monomer không hòa tan vào nhau)

Đồng đa tụ (đồng trùng ngưng), trùng ngưng giữa hai loại monomer với nhau.

2.7.2 Tính độ chức trung bình polymer

Định nghĩa: độ chức trung bình \bar{f} của của một hệ phản ứng (gồm một hay nhiều loại polymer) là số lượng trung bình các nhóm chức hoạt động trên một đơn vị monomer.

$$\bar{f} = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i}$$

n_i : số monomer có trong hệ phản ứng

f_i : số chức của mỗi monomer

Thí dụ: hỗn hợp phản ứng gồm: 8 monomer 3 chức và 12 monomer 2 chức

$$\bar{f} = \frac{(3 \times 8) + (2 \times 12)}{8 + 12} = 2,4$$

2.7.3.Độ chuyển hóa

Độ chuyển hóa hóa học được định nghĩa là tỷ lệ lượng nhóm chức đã phản ứng trên tổng số nhóm chức có trong hệ tại thời điểm bất kỳ.

Xét hệ phản ứng có độ chức trung bình lớn hơn 2 ($\bar{f} > 2$)

Với: n_0 : số phân tử ban đầu trước khi phản ứng (số lượng monomer)

n : số phân tử ở thời điểm t (bao gồm monomer và polymer)

Ở thời điểm $t = 0$ số chức có trong hệ là: $n_0 \cdot \bar{f} = N_0$

Tại thời điểm t : số chức đã phản ứng $2(n_0 - n)$

$$\text{Vậy: } p = \frac{2[n_0 - n]}{n_0 \bar{f}} \Rightarrow p = \frac{2}{\bar{f}} \left[1 - \frac{n}{n_0} \right]$$

Khái quát:

Thời điểm đầu phản ứng $t = 0 \Rightarrow n = n_0 \Rightarrow p = 0$

Thời điểm cuối phản ứng $t = \infty \Rightarrow n \ll n_0 \Rightarrow p = \frac{\bar{f}}{2}$

Các trường hợp cụ thể:

$$\text{- Mạch thẳng: } f = 2, p = \frac{[n_0 - n]}{n_0} \Rightarrow \begin{cases} t = 0 \Rightarrow p = 0 \\ t = \infty \Rightarrow p = 1 \end{cases}$$

- Độ trùng hợp trung bình số: \overline{DP}_n

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum N_i \overline{DP}_i}{\sum N_i} = \frac{M}{m} = \frac{n_0}{n}$$

M : tổng số mắt xích cơ sở có trong hệ (số mắt xích cơ sở tương đương số monomer ban đầu)

m : số phân tử polymer có trong hệ

$$\text{suy ra } p = \frac{2}{\bar{f}} \left[1 - \frac{1}{\overline{DP}_n} \right]$$

Nhận xét:

- Nếu phản ứng trùng ngưng chỉ tạo ra một phân tử polymer ($n = 1$) mạch thẳng (có độ chức trung bình bằng 2) hoặc mạch không gian (có độ chức trung bình lớn hơn 2) thì độ trùng ngưng trung bình vô cùng

lớn và độ chuyển hóa trung bình tiến đến giá trị $\frac{2}{\bar{f}}$

- Trường hợp trùng ngưng mạch thẳng ($\bar{f} = 2$), và độ trùng hợp lớn vô cùng thì độ chuyển hóa tiến dần tới 1

$$\left. \begin{array}{l} \bar{f} = 2 \\ \overline{DP}_n \rightarrow \infty \end{array} \right\} \Rightarrow p \rightarrow 1$$

Trong trường hợp trùng ngưng mạch thẳng ($\bar{f} = 2$), độ trùng hợp trung bình phụ thuộc vào độ chuyển hóa của hệ

$$\bar{f} = 2 \Rightarrow \overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

Vậy để có độ trùng hợp cao (thường polymer có tính chất cơ lý đáng kể khi $\overline{DP}_n > 50$), thì độ chuyển hóa phải rất cao (đòi hỏi hầu như các nhóm chức đều phải phản ứng hết)

$$p = 0,9 \rightarrow \overline{DP}_n = 10$$

$$p = 0,99 \rightarrow \overline{DP}_n = 100$$

Kết quả này khác với polymer thu được từ phương pháp trùng hợp chuỗi. Ngoài ra, vai trò của tạp chất cũng giữ vai trò quan trọng trong độ chuyển hóa của hệ phản ứng.

2.8 Phản ứng biến đổi cấu trúc Polymer

Hóa học các hợp chất cao phân tử có hai nhiệm vụ :

- Tổng hợp các hợp chất cao phân tử.
- Biến tính các cao phân tử đã có để đưa ra một loại cao phân tử mới, cải thiện một số tính chất của polymer chưa đáp ứng yêu cầu.

Các phương pháp biến tính chính :

- *Phương pháp hoá lý* : cải tiến cấu trúc như : composit, hỗn hợp – blen,..
- *Phương pháp hóa học* : thay đổi thành phần hóa học. Từ những polyme có sẵn (tổng hợp, thiên nhiên) qua chuyển hóa hoá học có 3 khả năng :
 - + Thay đổi cấu trúc cơ sở.
 - + Tạo polyme mới.
 - + Tổng hợp polyme nhân tạo (biến tính hoá học các polyme tự nhiên)

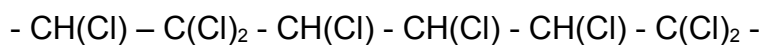
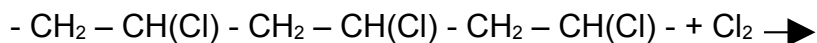
Kết quả sẽ cho ta những hợp chất kinh tế mới, tính chất kỹ thuật, giá trị kinh tế cao hơn.

Ví dụ :

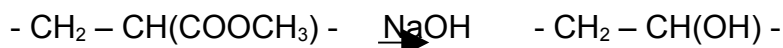
Cellulose : biến tính hoá học cho ta các sản phẩm như : giấy, sợi visco, màng phim ảnh, thuốc nổ, sơn, keo dán, . . .

PVC : nếu tiếp tục clo hóa ta sẽ có các loại keo dán PVC có khả năng bám dính cao, bền môi trường. Làm áo chống cháy (sợi cloran (%Cl > 60)),

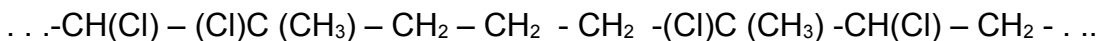
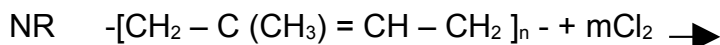
Tăng độ phân cực, tăng tính chất cơ lý, tăng khả năng chịu dung môi, tăng khả năng chống cháy, chịu được nhiệt độ cao.



Polyvinyl acetat ($\text{CH}_2 - \text{CHOCOCH}_3$)_n (PVAc) dùng làm sơn, keo dán da. Nếu thay một phần mạch bằng nhóm OH ta có polyvinyl alcol có tính cảm quan dùng trong kỹ thuật in, . . .



NR : sản xuất sơn cao su clo, sản phẩm có độ phân cực cao (sơn bám được kim loại), có khả năng chống cháy, chịu được xăng dầu nhờn.



Phản ứng biến tính epoxy làm keo dán : bản chất nhựa epoxy có độ cứng cao, khó hòa tan (do có độ phân cực cao) dẫn đến khó ứng dụng làm keo dán, biến tính bằng axit béo (RCOOH), gốc R làm tăng độ mềm dẻo, giảm độ phân cực.



Tạo mạng lưới không gian : lưu hóa cao su thiên nhiên bằng lưu huỳnh (S) tính năng cơ lý tăng lên hàng chục lần, khả năng sử dụng rộng rãi, . .

2.9 Phản ứng phân hủy polymer

Phản ứng phân hủy polymer là phản ứng làm đứt liên kết hóa học trong mạch chính của phân tử polyme, làm giảm giá trị trọng lượng phân tử trung bình của polyme đưa đến làm thay đổi tính chất vật lý, nhưng không làm thay đổi lớn thành phần hoá học của nó.

Theo thời gian và điều kiện bảo quản, sử dụng, các sản phẩm polyme (nhựa, cao su) giảm dần và biến mất các tính chất cơ lý cũng như những tính chất cảm quan bên ngoài như chảy nhão hay cứng dần lên, đó là hiện tượng lão hóa làm mất tính ổn định polymer. Nguyên nhân của quá trình lão hóa là sự đứt mạch, biến đổi trong cấu trúc mạch phân tử polyme dưới nhiều yếu tố tác động khác nhau mà trong đó chủ yếu là quá trình oxy hoá của oxy không khí.

Các tác nhân phân hủy polymer:

Nhiệt độ : Có khả năng gây phá hủy mạch polyme, nhiệt độ cao thúc đẩy quá trình oxy hoá mãnh liệt. Trong quá trình gia công nhiệt độ cao quá sẽ làm phân hủy vật liệu.

Môi trường : (axít, bazơ) có khả năng phá hủy mạch polymer , ví dụ nhóm – COO – dễ bị phân hủy trong môi trường bazơ.

Bức xạ : là những sóng có bước sóng ngắn. Bước xạ có bước sóng càng ngắn thì mức năng lượng càng cao. Nếu có thêm tác nhân oxy thì mức độ phân hủy polyme càng cao. Tác nhân bức xạ có khả năng phân hủy polyme cao hơn rất nhiều so với tác nhân nhiệt.

Oxy hóa : thường là hiện tượng kết hợp (có ôxy, bức xạ, môi trường ẩm) sẽ phân hủy nhanh.

Ý nghĩa của việc nghiên cứu phân hủy polyme

Dựa vào phản ứng phân hủy có thể xác định cấu tạo, cấu trúc polymer.

Mức độ phân hủy phù hợp làm giảm khối lượng polymer một phần để dễ gia công.

Phân hủy có thể xây dựng được chế độ gia công : xây dựng phạm vi giới hạn để sử dụng sản phẩm (chịu nhiệt, chịu bức xạ).

Bảo vệ polymer : chọn chất chống lão hóa, làm giảm tính năng của polymer dưới tác dụng của môi trường (nhiệt độ, các tia bức xạ, ăn mòn...).

Phản ứng gel hóa

Khi polymer có độ chức lớn hơn 2 phản ứng sẽ xảy ra theo 3 chiều gọi là phản ứng gel hóa. Phản ứng gel hóa làm tăng độ nhớt của polymer rất nhanh đồng thời lượng nhiệt sinh ra lớn. Thực nghiệm thường xác định được thời gian gel của phản ứng có thể thông qua độ nhớt của polymer hoặc nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng. Khi độ nhớt của polymer thay tăng đột ngột là thời điểm tốc độ phản ứng xảy ra nhanh nhất, có thể lấy đó là điểm kết thúc phản ứng gel hóa. Khi tốc độ phản ứng gel hóa tăng nhanh đồng thời sẽ sinh ra lượng nhiệt rất lớn. Chính vì thế thời gian gel của phản ứng cũng có thể được xác định khi nhiệt độ của hỗn hợp polymer tăng lên với tốc độ nhanh nhất.

2.10 Phản ứng khâu mạch

Phản ứng tạo thành các liên kết cầu hóa học hay còn gọi là liên kết ngang giữa các mạch phân tử polymer là phản ứng khâu mạch. Phản ứng cho polymer có mạng lưới không gian. Các phản ứng có thể xảy ra trong quá trình trùng hợp hay

trùng ngưng cũng như khi gia công sản phẩm. Tuy nhiên, phản ứng khâu mạch trong quá trình tổng hợp polymer là phản ứng ngoài ý muốn vì sản phẩm thu được khó tan trong dung môi và khó nóng chảy khi gia nhiệt. Do đó khi tổng hợp polymer người ta chỉ tổng hợp polymer mạch thẳng hay mạch nhánh mà không tổng hợp polymer có cấu trúc không gian, và khi gia công người ta mới thực hiện phản ứng tạo liên kết ngang cho sản phẩm

Phản ứng khâu mạch trong công nghệ cao su gọi là phản ứng lưu hoá, còn trong công nghệ chất dẻo gọi là phản ứng đóng rắn chất dẻo. Hai quá trình này đều là phản ứng khâu mạch hay phản ứng tạo thành polymer ba chiều.

Chương 3: Tính chất vật lý đặc trưng của polymer

3.1. Sự biến dạng của polymer

Khi có lực ngoài tác dụng vào vật thể và nó bị thay đổi hình dạng gọi là sự biến dạng. Biến dạng chia là hai loại: biến dạng thuận nghịch và biến dạng không thuận nghịch.

Biến dạng thuận nghịch xảy ra ở những vật thể đã biến dạng và sẽ hồi phục lại sau khi ngừng lực tác dụng. Những vật thể này là những vật thể đàn hồi và gọi là biến dạng đàn hồi.

Biến dạng không thuận nghịch xảy ra ở những vật thể vẫn giữ nguyên hình dạng sang khi ngừng tác dụng lực. những vật thể này là những vật thể dẻo và gọi là biến dạng dẻo

Polymer là vật thể vừa có tính đàn hồi và dẻo. khi polymer chịu tác dụng của ngoại lực thì chỉ có một phần đàn hồi trở về trạng thái ban đầu và một phần bị biến dạng.

Để đặc trưng cho sự đàn hồi . người ta dùng môđun đàn hồi. E

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

σ : ứng suất (kG/cm² hoặc MP/cm²)

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

F : lực tác dụng (N)

A : tiết diện

Sự biến dạng đàn hồi cao

Bản chất của sự đàn hồi của polymer là duỗi thẳng những đoạn mạch gấp khúc và sẽ trở lại trạng thái ban đầu khi ngừng tác dụng lực.

Khi tác dụng một lực làm cho vật thể biến dạng và khi ngừng tác dụng lực thì vật thể trở về trạng thái ban đầu ngay lập tức , biến dạng này gọi là biến dạng đàn hồi cao.

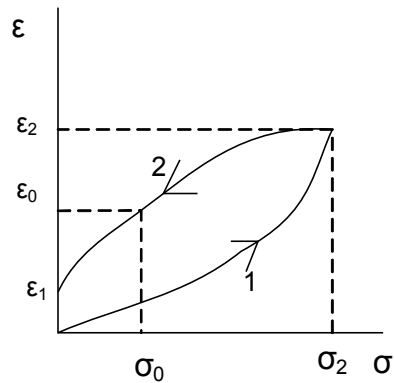
Hiện tượng hồi phục

Hiện tượng hồi phục là một quá trình chuyển từ trạng thái không cân bằng về trạng thái cân bằng theo thời gian.

Khi tác dụng một lực làm cho vật thể biến dạng và khi ngừng tác dụng vật thể từ từ trở về trạng thái ban đầu (có thể quan sát được) gọi là hồi phục.

Hiện tượng trễ

Hiện tượng trễ là một quá trình không hồi phục hoàn toàn của của vật thể khi chịu tác động của cùng một ứng suất khi tăng và giảm ứng suất tác động lên mẫu.



3.2. Các trạng thái vật lý của polymer

3.2.1. Trạng thái tổ hợp

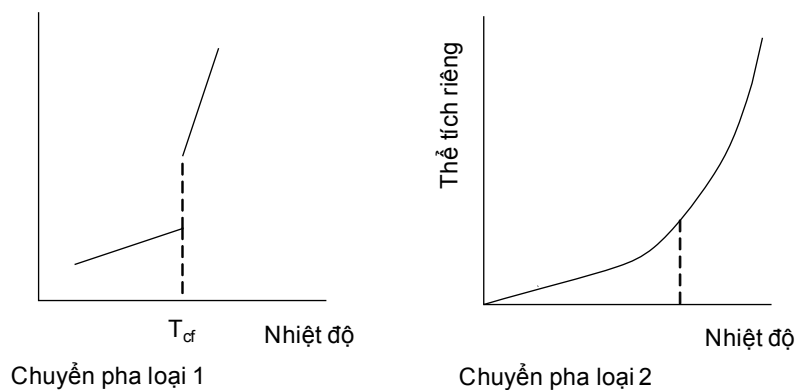
Polymer cũng có trạng thái vật lý giống như các hợp chất thấp phân tử: kết tinh, lỏng và thủy tinh. Song polymer còn tồn tại trạng thái đàn hồi cao. Polymer ở trạng thái đàn hồi cao có tính biến dạng lớn nên cũng không phải là thủy tinh, và cũng không có tính chảy thuận nghịch như chất lỏng nên không phải là thể lỏng. Sự hình thành trạng thái đàn hồi cao là do tính dẻo của polymer. Vì thế, polymer vô định hình có 3 trạng thái vật lý: thủy tinh, đàn hồi cao (cao su) và chảy nhớt.

3.2.2. Sự chuyển pha

Sự chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác (chuyển pha) có liên quan đến những thay đổi về hình thái sắp xếp của các phân tử và thay đổi tính chất nhiệt động học.

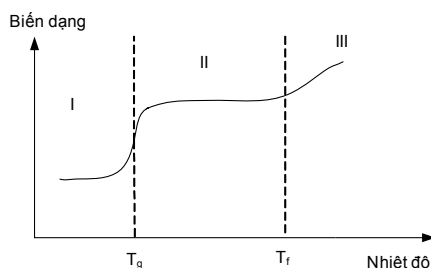
Chuyển pha loại 1: có thay đổi nhảy vọt những tính chất nhiệt động học , đặc trưng là thay đổi enthalpy của hệ. những chuyển pha loại này như là : nóng chảy, kết tinh, ngưng tụ, bay hơi (hợp chất thấp phân tử)

Chuyển pha loại 2: không có sự thay đổi ngay vọt mà thay đổi từ từ các tính chất nhiệt động. như chuyển pha của quá trình chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái mềm cao do chuyển pha không phải ở một nhiệt độ xác định mà chuyển pha trong một khoảng nhiệt độ xác định.



3.3. Đường cong cơ nhiệt

Khi đun nóng các hợp chất thấp phân tử hay các polymer có khối lượng phân tử thấp từ trạng thái thủy tinh sẽ chuyển sang trạng thái lỏng, còn các hợp chất cao phân tử sẽ chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái mềm cao (cao su) và chảy nhớt.



Đối với polymer vô định hình đường cong cơ nhiệt chia làm ba vùng có ba trạng thái khác nhau:

Vùng I tương ứng với trạng thái thủy tinh, trước nhiệt độ thủy tinh (T_g) đặc trưng cho sự biến dạng nhỏ, polymer tồn tại như một vật thể rắn. có nhiều polymer ở dưới nhiệt độ thủy tinh có tính năng cơ lý giống như thủy tinh silicat về độ trong suốt, giòn...

Vùng II nằm giữa nhiệt độ thủy tinh và chảy nhớt có sự biến dạng thuận nghịch ít thay đổi theo nhiệt độ và có môđun không lớn

Vùng III là vùng có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chảy (T_f), Polymer tồn tại trạng thái chảy nhớt. khi nhiệt độ tăng sự biến dạng không thuận nghịch gọi là biến dạng dẻo

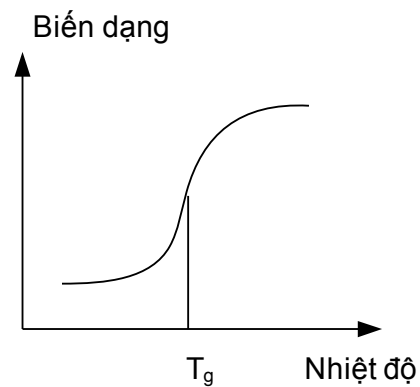
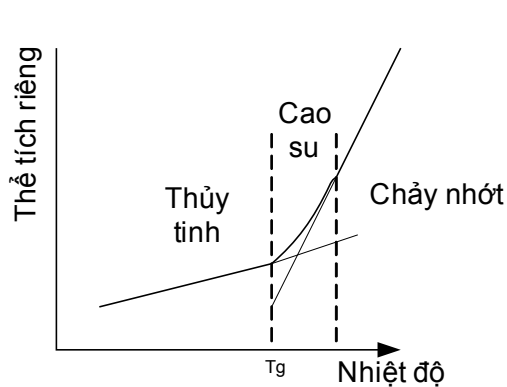
3.4. trạng thái thủy tinh của polymer vô định hình

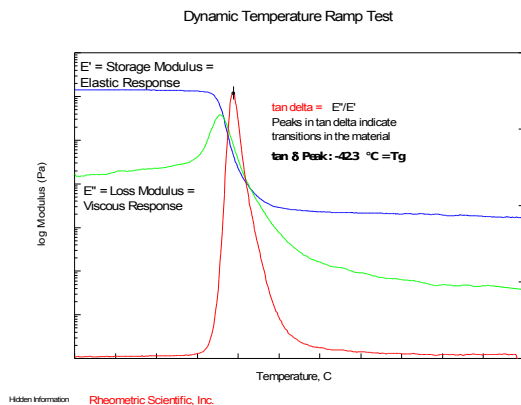
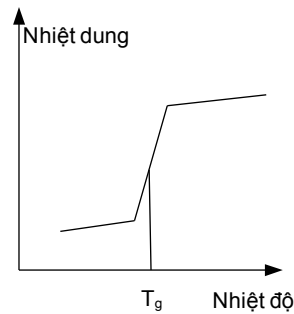
Trạng thái thủy tinh của của vật liệu là trạng thái mà các vật liệu chỉ có những nguyên tử, phân tử chuyển động quanh vị trí cân bằng của nó. ở trạng thái thủy tinh vật liệu rất cứng và giòn.

Các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt độ chuyển thủy tinh:

- Độ mềm dẻo: độ mềm dẻo giảm, T_g tăng
- Kích thước nhóm thế: kích thước nhóm thế càng lớn, độ linh động càng giảm, T_g tăng
- Độ phân cực của nhóm thế: nhóm thế càng phân cực, T_g càng tăng
- Trọng lượng phân tử: trọng lượng phân tử càng lớn T_g tăng. Nhưng tăng đến giá trị nhất định, khi khối lượng phân tử tăng T_g không đổi.

Các phương pháp xác định nhiệt độ chuyển thủy tinh





3.5. Trạng thái kết tinh của polymer

Cơ chế kết tinh của polymer là một quá trình hình thành phôi của pha kết tinh trong pha vô định hình và sự lớn dần của phôi đó. Quá trình kết tinh là một quá trình chuyển pha khác với quá trình thủy tinh.

Các chất lỏng hay nóng chảy ở nhiệt độ cao, tuy có vùng sắp xếp có trật tự, song do chuyển động nhiệt nên ít hình thành phôi kết tinh. Khi làm lạnh sự chuyển động nhiệt giảm, xác suất tạo thành phôi kết tinh lớn lên. Nhiệt độ mà ở đó có sự hình thành pha kết tinh gọi là nhiệt độ kết tinh.

Sự tạo thành tinh thể làm mất tính chất đàn hồi cao của polymer cũng có nghĩa là làm tăng độ cứng, tăng modul đàn hồi và làm giảm khả năng biến dạng của polymer. Sự hình thành tinh thể có sự sắp xếp đều đặn của đoạn mạch trong chuỗi phân tử polymer

3.6. Những yếu tố ảnh hưởng đến độ mềm dẻo của polymer

Độ mềm dẻo trước hết phụ thuộc vào thế năng song thế năng phụ thuộc vào tương tác nội (nội năng). Nội năng nhỏ độ mềm dẻo cao.

Đối với polymer mạch carbon có tương tác nội không lớn nên độ mềm dẻo cao: PE, PP...

Đối với các polymer có nối đôi bên cạnh nối đơn có thể năng quay không lớn nên độ mềm dẻo rất cao: polyisopren, polybutadien...

Các polymer có các nhóm thế phân cực lớn sẽ làm tăng tương tác nội là cho mạch rất cứng: polyacrylonitril, polyvinylchlorua, polyvinylalcol... nếu các nhóm thế phân bố đối xứng sẽ thì sẽ có độ mềm dẻo cao do các tương tác bù trừ lẫn nhau

Các polymer có liên kết : C – O , C – N , Si – O có độ mềm dẻo cao do hàng rào thế năng quay thấp: polyester, polyamide, polyepoxy, cao su silicon...

Kích thước nhóm thế càng lớn độ mềm dẻo càng thấp (polystyrene) hay polymer có nhiều nhóm thế sẽ cứng hơn polymer có ít nhóm thế (polymethylmetharylat cứng hơn poluacrylat)

Polymer khối lượng phân tử lớn sẽ cứng hơn polymer có khối lượng phân tử nhỏ

Mật độ nối ngang tăng sẽ làm cho mạch phân tử cứng hơn

Nhiệt độ tăng làm cho các mạch xích trong polymer linh động hơn và polymer trở nên mềm dẻo hơn

3.7. Các phương pháp xác định khối lượng phân tử trung bình của polymer

- Phương pháp đo độ nhớt:

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

K và α là hai hằng số đặc trưng cho cặp dung môi và loại polymer.

- Phương pháp đo áp suất thẩm thấu:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + \frac{RTd_1}{M_1d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) . C$$

Phương trình có dạng : $y = ax + b$

M: khối lượng phân tử trung bình của polymer

d_1 : khối lượng riêng của dung môi

d_2 : khối lượng riêng của polymer

χ : hệ số tương tác của polymer và dung môi

M_1 : khối lượng của polymer trong dung dịch

- Phương pháp tán sắc ánh sáng: dựa vào mức độ tán sắc ánh sáng khác nhau của dung dịch polymer có nồng độ khác nhau để xác định khối lượng phân tử polymer.

$$H = f\left(\frac{1}{M} + C\right)$$

- Phương pháp hóa học: phương pháp dựa trên cơ sở định phân các nhóm chức cuối mạch để xác định khối lượng phân tử trung bình polymer.
- Phương pháp sắc ký Gel

3.8. Tính chất bền cơ học của polyme.

Độ bền là tính chất của vật liệu chống lại sự phá huỷ dưới tác dụng của ngoại lực. Tính bền của vật liệu thường được xác định bằng độ lớn năng lượng của liên kết giữa các nguyên tố của vật thể. Song trong thực tế, tính bền của vật liệu bao giờ cũng nhỏ hơn tính bền tính bằng năng lượng liên kết giữa các nguyên tử hay ion, bởi vì cấu trúc tinh thể thực của vật liệu không bao giờ được đều đặn như tinh thể lý tưởng, mà bao giờ cũng có những khuyết tật hay vết nứt rạn, là những chỗ dễ bị phá huỷ nhất.

Độ bền cơ học thường đặc trưng bằng giá trị ứng suất σ_d gây ra sự phá huỷ của vật thể. Ở trạng thái bình thường, các tiểu phân Polymer ở trạng thái cân bằng ở khoảng cách r_0 đối với nhau, các lực hút và đẩy cân bằng với nhau và vật thể có giá trị thế năng U cực tiểu. Khi có tác dụng của lực bên ngoài, thế năng U tăng và phụ thuộc vào khoảng cách r theo phương trình bán năng lượng của Morse:

$$U = D \cdot e^{-2b \cdot (r-r_0)} - 2 \cdot D \cdot e^{-b \cdot (r-r_0)}$$

Với : D là năng lượng phân ly của liên kết, b là hằng số đối với liên kết đã cho.

Khi đặt một ứng suất kéo sẽ hình thành một lực chống lại lực đó. Khi tăng r , giá trị σ_d tăng đến giá trị cực đại rồi giảm nhanh.

Trong giới hạn $r_0 - r_{max}$, cân bằng giữa lực hút và lực đẩy vẫn được bảo toàn, có khuynh hướng đưa vật thể trở lại trạng thái ban đầu. Sự tăng ứng suất kéo đến khi r tăng vượt quá giá trị cực đại r_{max} gây ra sự phá huỷ vật thể và giá trị σ_d giảm nhanh khi tăng r .

Như vậy, về bản chất σ_{max} là ứng suất tới hạn, cao hơn nó thì cân bằng bị phá huỷ, vật thể bị phá huỷ, nghĩa là σ_{max} là giá trị lý thuyết σ_{lt} của độ bền cơ học.

$$\sigma_{lt} = \sigma_{max} = bD/2.$$

Năng lượng phân ly D tìm theo năng lượng đốt cháy, hằng số b từ các dữ liệu quang học.

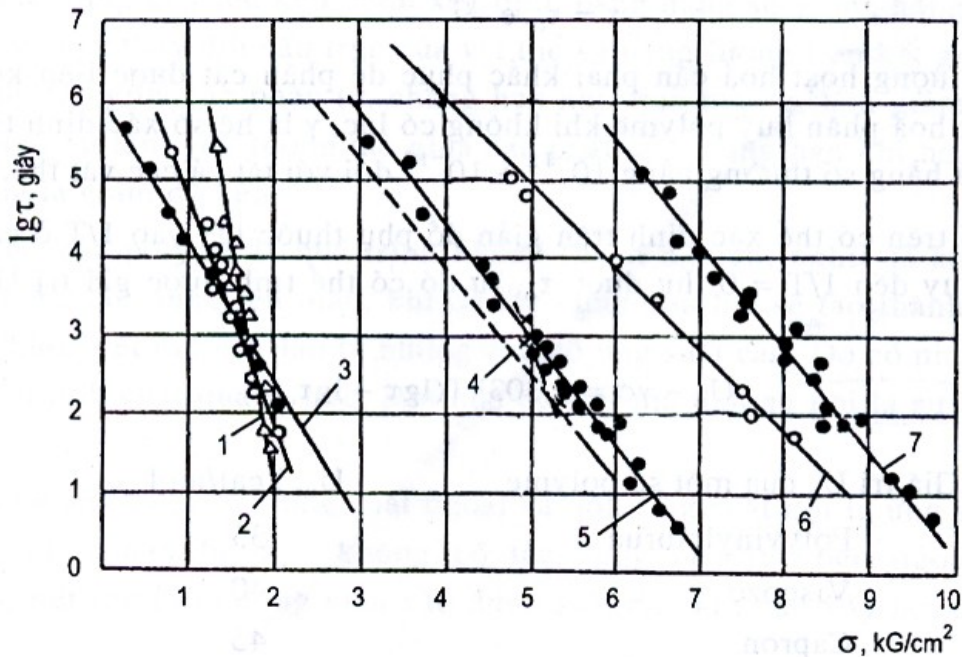
Độ bền của polymer không những phụ thuộc vào suất của lực tác dụng, vào nhiệt độ mà còn phụ thuộc vào thời gian đặt lực. Thời gian bắt đầu tác dụng cho đến khi phân huỷ polymer gọi là tuổi thọ của vật liệu. Sự phụ thuộc của độ bền vào thời gian ở một trọng lực tĩnh gọi là độ mỏi tĩnh của vật liệu, ở một trọng lực động gọi là độ mỏi động của vật liệu.

Hiện tượng độ mỏi tĩnh và động quan sát được ở những kim loại, tuýtinh, chất dẻo, tơ, cao su lưu hoá...Thường người ta nghiên cứu độ bền ở điều kiện ứng suất tĩnh và chọn ứng suất như thế nào để tuổi thọ tăng từ 5 đến 10 lần.

Tuổi thọ của Polymer tuân theo phương trình chung:

$$T = A.e^{-\alpha.\sigma}$$

Trong đó: T là tuổi thọ, σ là ứng suất, A và α là hằng số phụ thuộc vào bản chất của vật liệu.



Hình 3.1: Sự phụ thuộc tuổi thọ và ứng suất:

- 1-buna S, 2- PVC; 3- buna N; 4- thủy tinh hữu cơ; 5- polystyrene;
6- axetatxenlulozơ; 7- nitrat cellulose

Sự phụ thuộc logarit của T vào σ cũng là sự phụ thuộc tuyến tính và cũng phụ thuộc vào nhiệt độ. Nhiệt độ càng thấp, Tg của góc nghiêng càng lớn, nghĩa là giá trị A và α càng lớn.

Tuổi thọ của polyme là quá trình không thuận nghịch, nghĩa là không phụ thuộc vào cách đặt lực lên mẫu, khi có tác dụng của lực sẽ tạo thành những vết nứt rạn vi mô. Những vết rạn bắt đầu từ chỗ có ứng suất cao. Do có những rạn nứt nên làm xấu những tính quang học, làm đục bề mặt mà thường gọi là sự bạc hoá bề mặt polymer.

Sự nứt nẻ xảy ra khi có ứng suất nội và ngoại. Ứng suất nội là ứng suất hình thành trong quá trình chuẩn bị mẫu không có tác dụng của lực bên ngoài. Chẳng hạn polystyren bị nứt khi nhúng vào dung môi hay khi cho bay hơi là do ứng suất nội.

Quá trình hình thành các vết rạn nứt xảy ra theo thời gian. Khi tăng thời gian, mẫu polyme có hình thành các vết rạn mới, còn các vết rạn cũ làm tăng thêm thể tích. Tốc độ hình thành các vết rạn là số vết rạn xuất hiện trên 1cm^2 trong 1giây và

độ lớn của vết rạn là sự tăng chiều dài của vết trong kính hiển vi trong một sec, phụ thuộc vào ứng suất và nhiệt độ.

Khi đạt được một giá trị nào đó, số vết rạn không tăng nhiều, nhưng kích thước vết rạn vẫn tiếp tục tăng. Như vậy trong mẫu có đồng thời nhiều vết rạn có kích thước khác nhau và sự hình thành các vết rạn ban đầu và tăng nhanh các vết này trong tiết diện mẫu.

Sự hình thành các vết rạn không chỉ ở bề mặt và cả bên trong mẫu và là quá trình không thuận nghịch. Cho nên những mẫu sau khi đã cất lực tác dụng bên ngoài, tỉ mẫu như là ở trạng thái nghỉ, chỉ giảm kích thước các vết rạn nhưng không chữa khỏi chúng. Các vết rạn vẫn còn và khi tác dụng tiếp tục thì quá trình lại tăng.

Sự tạo thành vết rạn cũng phụ thuộc vào phương pháp gia công, thường các vật liệu được ép trước khi làm tăng tính bền của sự tạo màng vết rạn.

Quá trình mỏi cũng làm thay đổi cả cấu trúc và kích thước phân tử polyme, trong đó có sự phân huỷ các liên kết hoá học tạo thành góc tự do và do có những góc tự do gây ra sự cấu trúc hoá mạch polyme.

Một số nhân tố ảnh hưởng đến tính bền cơ học

Dưới tác dụng của lực cơ học, tính bền cơ học của polyme phụ thuộc chủ yếu vào cấu trúc hoá học của mạch polyme, sự phân bố tương hỗ của các mạch, sự hiện diện của các chất khác như chất độn, môi trường trong sản xuất vật liệu.

Tính bền cơ học phụ thuộc vào cấu trúc hoá học, trong đó tính bền của các liên kết hoá học của các nguyên tố và tương tác giữa các phân tử. Chẳng hạn những polyme có những nhóm phân cực mạnh, tương tác giữa các mạch polyme lớn thì tính bền cơ học cao hơn, những polyme có định hướng song song các mạch phân tử thì tính bền cơ học cũng cao hơn.

Cấu trúc hoá học của mạch polyme tạo nên một tổ hợp tính chất cơ học, song điều chế một polyme có tính bền cơ học cao không phải chỉ bằng phương pháp tổng hợp polyme, bằng sự thay đổi cấu trúc hoá học mới mà sự thay đổi cấu trúc hoá học thường được thay đổi trong quá trình gia công vật liệu. Chẳng hạn trong sản xuất cao su, tính bền cơ học không chỉ phụ thuộc vào tính phân cực khác nhau của polyme mà còn phụ thuộc vào sự kết tinh, cao su kết tinh có tính bền cao hơn so với cao su không kết tinh.

Bảng 3.1: Độ bền đứt của cao su lưu hoá.

Polyme (1)	Độ bền đứt, kG/cm ²	Polyme (2)	Độ bền đứt, kG/cm ²
Cao su tự nhiên	300	Cao su butadien	10
Polychloropren	270	Cao su butadien-nitrin	10
Cao su butyl	200	Cao su butadien-styren	14

Kết quả trên cho thấy, cao su nhóm (2) có tính phân cực cao hơn lại có độ bền đứt thấp hơn polyme nhóm (1).

Khi sản xuất tơ với polyme có sự định hướng chặt chẽ, thường tơ có độ bền cơ học cao khi tơ có độ định hướng cao.

Bảng 3.2: Độ bền đứt của tơ

Tơ	Độ bền đứt, kG/cm ²	Tơ	Độ bền đứt, kG/cm ²
Gai	6000 – 10000	Tơ tầm	3000 – 5000
Bông	2.300 – 4.500	Len	1500 – 1900
Sợi Viscozo định hướng	1.600 – 7.800	Tơ Clorin	2900 – 4000
Sợi viscozo không định hướng	1600 – 1800	Tơ capron	5000 – 7200
Tơ axetat định hướng	1600 – 6000	Tơ lapxan	5200 – 8000
Tơ axetat không định hướng	1600 – 1800	Tơ polyetylen	1200 – 2000

Tính bền cơ học cũng chịu ảnh hưởng của chất độn (ở dạng bột hay sợi). Nếu chất độn làm tăng tính bền cơ học gọi là chất độn hoạt hóa, ngược lại là chất độn không hoạt hóa. Thường dùng các chất độn hoạt hóa trong sản xuất cao su như bồ hóng, silicagel, làm tăng tính bền của cao su ở trạng thái đàn hồi cao nhưng không ảnh hưởng khi cao su ở trạng thái thủy tinh. Điều đó có liên quan tới sự thay đổi giữa ứng suất và tính bền giòn.

Tính bền của một tổ hợp polyme và chất độn gây nên bởi lực kết dính giữa các phân tử polyme (cohesion) và lực bám dính giữa chất độn và polymer (adhesion). Ở những chỗ có chất độn, tạo nên những nút giữa các mạch với nhau, và tăng thêm sự tham gia giữa các lực hóa trị trong quá trình phân hủy mẫu.

Trong khi trộn lẫn, mỗi tiểu phân chất độn bị bao phủ bởi một màng polyme có định hướng như thế nào để các nhóm phân cực quay tới nhóm phân cực của chất độn. Sự định hướng ở đây cũng giống như sự định hướng của chất nhũ tương trong trùng hợp nhũ tương. Để tăng sự định hướng, thường gia công trước bề mặt của chất

độn, để tăng lực liên kết với polyme. Chẳng hạn đưa nhóm cacboxyl vào cao su khi dùng chất độn là sợi viscozo để có tương tác giữa nhóm COOH của cao su và nhóm OH của sợi.

Hiệu ứng tăng cường độ bền đạt được cao nhất khi tạo được màng phân tử vì sự định hướng giảm nhanh so với khoảng cách và thực tế không lan truyền sang nhóm phân tử thứ hai. Khi đó, nếu có một lượng đủ chất độn, thì sẽ khuếch tán vào polyme để màng lưỡng phân tử định hướng ở giữa các phân tử chất độn. Nói chung không chỉ làm tăng tính bền cơ học của vật liệu, mà còn có thể ảnh hưởng rất lớn đến các tính chất khác. Chẳng hạn như amiăng cho phép chế tạo được vật liệu giữ được nhiệt độ đến 10.000 °C trong thời gian ngắn, một số chất độn bảo vệ được tác dụng của ánh sáng, làm tăng tính bền nhiệt, giảm tính chảy.

Tính bền cơ học cũng phụ thuộc vào khối lượng phân tử Polyme nhưng chỉ một giới hạn xác định. Bởi vì tăng khối lượng phân tử thì độ bền giòn tăng, nhưng khi $n = 600$ thì trở thành không đổi.

Nói chung sự phá huỷ polyme gồm có hai dạng: phá huỷ giòn và phá huỷ dẻo.

Sự phá huỷ giòn xảy ra khi biến dạng đàn hồi thuận nghịch. Sự phá huỷ này ở Polyme do sự cắt các liên kết hoá học giữa các mắt xích trong mạch chính của polyme. Vì năng lượng liên kết hoá học lớn, nên tính bền của polyme khi phá huỷ giòn rất cao, khoảng 300 – 600kG/cm², vượt quá độ bền của các hợp chất thấp phân tử.

Sự phá huỷ dẻo do sự biến dạng bởi sự chuyển vị của những yếu tố cấu trúc riêng của vật. Trong đó có sự thay đổi cấu dạng của polyme, cho nên những polyme có sự đàn hồi cao thì không có sự phá huỷ giòn, mà chỉ có sự phá huỷ dẻo. Trong các chất kết tinh và thủy tinh thấp phân tử, sự biến dạng này không thuận nghịch và là sự biến dạng dẻo.

3.9. Tính chất điện của polymer.

3.9.1. Độ dẫn điện của polymer:

Độ dẫn điện riêng của polymer được xác định bằng các ion tự do không liên kết hoá học với polymer. Đó là những chất phụ thấp phân tử như : axit, kiềm, muối, nước, các gốc nhũ tương hoá, xúc tác, monomer, là nguồn sinh ra ion hoặc ở dạng tự do hoặc ở dạng liên kết yếu. Bản thân phân tử polyme không tham gia vào sự dịch chuyển điện tích.

Giá trị độ dẫn điện riêng của polymer phụ thuộc vào nồng độ và điện tích của ion và còn phụ thuộc vào độ linh động của chúng. Độ linh động này có liên quan

đến tính nhớt của môi trường polyme, nghĩa là phải chống lại độ nhớt của môi trường đó, cho nên độ dẫn điện của polyme cũng phụ thuộc vào nhiệt độ, cũng có sự phụ thuộc vào cấp số

$$\chi = A \cdot e^{-\Delta U/RT}$$

Với A là hệ số ít phụ thuộc vào nhiệt độ, ΔU là năng lượng hoạt hoá, là năng lượng cần thiết để chuyển ion từ trạng thái này sang trạng thái khác.

Như vậy, độ dẫn điện của điện môi polyme khi điện tích và điện lượng ổn định phụ thuộc vào độ linh động của chúng, và vào khả năng khắc phục hàng rào thế. Ở trạng thái thủy tinh, độ dẫn điện của polyme nằm trong giới hạn $10^{-15} - 10^{-18} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Khi chuyển qua trạng thái đàn hồi cao, độ dẫn điện tăng vì tăng sự linh động của các mắc xích monome, làm dễ dàng cho sự chuyển động của các ion, có nghĩa là độ dẫn điện tăng khi tăng nhiệt độ.

Polyme kết tinh có độ dẫn điện kém hơn nhiều, vì mật độ tổ hợp các phân tử tăng, làm khó khăn cho sự chuyển động chất mang ion nên làm giảm mạnh độ dẫn điện riêng.

Nếu đo được độ dẫn điện riêng của hệ polyme, có thể xác định được động học của phản ứng trùng hợp 3 chiều, nghiên cứu tương tác của polyme với dung môi, xác định khối lượng phân tử của polyme, hiểu được những thay đổi vật lý và tính chất hoá học khi xử lý nhiệt.

3.9.2. Độ thẩm điện môi và tổn thất điện môi của polymer

Độ thẩm điện môi ϵ' của chất xác định bằng dung lượng của tụ điện chứa đầy điện môi với dung lượng của tụ điện chân không. Các polyme đặc trưng bằng sự chuyển động độc lập của các đoạn mạch bao gồm một số mắc xích gọi là segmen. Song ngoài sự chuyển động của các segmen, còn có sự chuyển động của những đơn vị động học có độ linh động hơn và nhỏ hơn. Các đơn vị động học này có thể là mạch nhánh hay hay nhóm nguyên tử riêng của mạch, chẳng hạn các nhóm thế phân cực chuyển động độc lập.

Nếu nhóm polyme có chứa các nhóm phân cực đặt trong trường điện thì ở một tỷ lệ xác định của thời gian hồi phục và tần số trường, sẽ quan sát được sự định hướng của các segmen và các đơn vị động học gây ra một giá trị xác định độ thẩm điện môi và độ tổn thất điện môi.

Độ thẩm điện môi liên quan với quá trình phân cực, nghĩa là với sự hình thành mômen điện trong đơn vị thể tích của điện môi trong điện trường. Mômen điện của đơn vị thể tích bằng tổng hình học của mômen lưỡng cực trong thể tích.

Độ tổn thất điện môi là phần năng lượng của trường điện mất đi trong điện môi dưới dạng nhiệt.

Sự tổn thất điện môi bao gồm 2 loại.

Thứ nhất là tổn thất lưỡng cực đàn hồi: liên quan tới sự quay của mắc xích hay nhóm mắc xích trong trường điện. Sự quay này xảy ra theo thời gian (thời gian phục hồi). Sự tổn thất lưỡng cực- đàn hồi phụ thuộc vào cấu trúc hoá học của polyme, trong đó tương tác nội và giữa các phân tử, cũng như độ linh động của các mắc xích và thời gian hồi phục có ảnh hưởng rất lớn. Độ tương tác nội và giữa các phân tử càng lớn, độ linh động của mắc xích càng nhỏ, nhiệt độ cực đại T_g càng cao và thời gian phục hồi càng lớn.

Thứ 2 là tổn thất lưỡng cực - gốc: gây ra bởi sự chuyển động của các nhóm thế phân cực (gốc phân cực). Đặc trưng của tổn thất lưỡng cực- gốc là giá trị T_g và thời gian hồi phục thực tế khác nhau. Chẳng hạn như sự tổn thất lưỡng cực gốc của polymethylmetacrylat gần 7 lần, lớn hơn polyvinylaxetat tuy vùng cực đại nằm thấp hơn 60°C .

Sự tổn thất điện môi cũng phụ thuộc vào tính điều hoà phân tử, độ kết tinh của polyme. Cấu trúc điều hoà của mạch liên quan tới sự thay đổi tính chất hồi phục của Polyme. Chẳng hạn như sự tổn thất lưỡng cực của polymethylmetacrylat syndiotactic và atactic hầu như trùng nhau trong giới hạn rộng. Trong đó polyme syndiotactic quan sát được sự chuyển vùng tổn thất lưỡng cực – đàn hồi về phía nhiệt độ cao hơn do có khó khăn chuyển động các segmen của mạch syndiotactic so với atactic. Sự tổn thất lưỡng cực - gốc liên quan tới độ linh động của mạch nhánh thực tế là giống nhau.

Sự hình thành tổn thất lưỡng cực - đàn hồi và lưỡng cực – gốc liên quan tới độ linh động của các đơn vị động học của mạch polyme. Vì thế các nhân tố xác định độ linh phân tử, như sự định hướng của mạch polyme và bó, sự khâu mạch, tác dụng của chất phụ thấp phân tử như chất hoá dẻo..., đều có ảnh hưởng tới sự tổn thất điện môi của polyme.

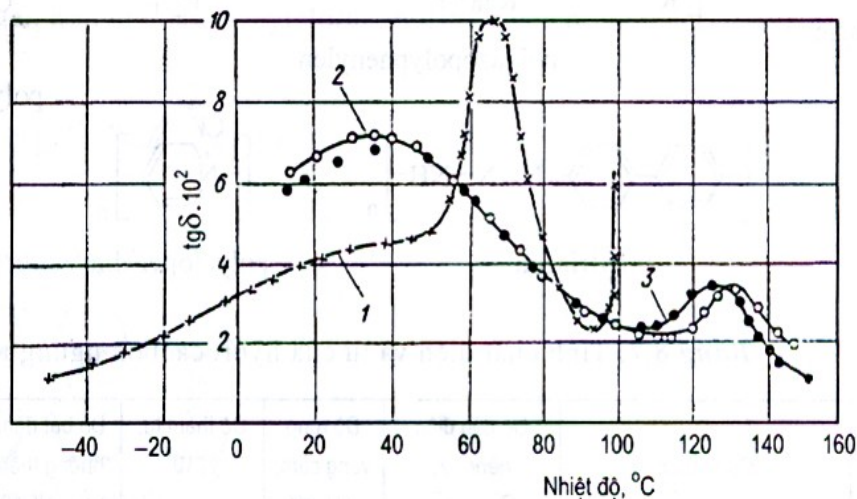
3.9.3. Tính chất điện của polymer có hệ liên hợp.

Trong các hợp chất hữu cơ, các hợp chất nhiều nhân ngưng tụ cũng có tính dẫn điện riêng tăng và độ rộng của vùng cấm ΔU giảm khi tăng số nhân ngưng tụ. Do có số liên kết đôi liên hợp trong nhân nên có tính dẫn điện gần tới hợp chất vô cơ. Mặt khác, các chất này cũng có độ từ cảm và sự dị hướng của từ cảm gây ra bởi hệ electron π trong nhân không định chỗ ở nguyên tử cacbon mà tạo nên một hệ electron π chuyển động trong trường của tất cả các nguyên tử cacbon trong mặt

phẳng vòng. Sự chuyển động này gần giống như là dòng từ vòng ở các nhân ngưng tụ và xuất hiện độ cảm từ theo hướng vuông góc với mặt phẳng vòng. Tính dị hướng từ cũng như độ cảm từ tỷ lệ với giá trị trung bình bình phương của khoảng cách các electron với hạt nhân, nên tính dị hướng từ tăng khi tăng bán kính của orbital electron.

Tính dẫn điện và cảm ứng từ tăng khi tăng số electron π , tăng sự giải tỏa electron trong phân tử.

Tính chất điện và từ xuất hiện mạnh hơn trong các hợp chất polymer có hệ electron liên hợp, nghĩa là có hệ electron luân phiên nhau. Hiện nay đã tổng hợp được nhiều hợp chất loại này như:



Hình 3.2: Sự phụ thuộc tgδ vào nhiệt độ ở 20Hz của polymethylmetacrylat
1- Isotactic; 2- syndiotactic; 3- atactic

Sự tồn tại một lượng lớn electron π trong hệ liên hợp của polyme đã gây ra tính chất dẫn điện nằm trong vùng bán dẫn cũng như tính chất từ và một số tính chất đặc biệt khác.

Đặc tính của tính chất từ và tính chất điện của polyme trong hệ liên hợp được xác định bằng hai nhân tố: tính chất của phân tử riêng và bản chất tổ hợp của các phân tử cũng như tương tác giữa chúng.

3.10. Tính chất thẩm thấu của polymer.

Trong kỹ thuật, polymer được dùng làm chất hấp phụ để hấp phụ khí, hơi của chất lỏng, ion trong dung dịch và bản thân chất lỏng, và cũng được dùng làm màng bảo vệ chống thấm khí, hơi hay ion, song quan trọng nhất là khả năng đi qua polymer của khí, ion hay hơi chất lỏng gọi là sự thẩm thấu của polymer.

Sự thẩm thấu khí của polymer bao gồm quá trình hấp phụ chất khuếch tán bởi polymer, nghĩa là sự hòa tan của chất trong polymer, quá trình khuếch tán của chất qua màng và quá trình phản hấp phụ mặt sau của màng.

Nếu quá trình thẩm thấu khí của polymer không có tương tác mạnh giữa polymer và chất, thì cân bằng thiết lập nhanh và tốc độ khí đi qua màng được xác định bằng tốc độ khuếch tán. Hệ số thẩm thấu có thể được xác định theo phương trình:

$$Q = -D \cdot \sigma \frac{dp}{dx} \cdot S \cdot \tau$$

$$P = \frac{Q}{S \cdot \frac{dp}{dx} \cdot \tau} = \frac{cm^3}{cm^2 \cdot atm / cm \cdot s}$$

Với Q: lượng khí khuếch tán qua.

D: hệ số khuếch tán

dc/dx: gradien nồng độ khí trong màng.

S: diện tích tiết diện bề mặt

τ : thời gian

Chương 4: Dung dịch polymer

4.1. Khái niệm về dung dịch polymer

Dung dịch polymer là hệ gồm polymer và hợp chất thấp phân tử. Hợp chất thấp phân tử đóng vai trò là dung môi, polymer là chất hòa tan. Khi trộn dung môi và polymer thì xảy ra quá trình xấp nhập của dung môi vào trong polymer và làm cho thể tích của polymer tăng dần, gọi là *sự trương*.

Nếu polymer trương không giới hạn trong dung môi thì sẽ xảy ra quá trình hòa tan của polymer trong dung môi. Quá trình hòa tan polymer gồm 4 giai đoạn

Hệ dị thể gồm pha polymer và pha dung môi

- Hệ dị thể, gồm một pha là dung dịch chất lỏng thấp phân tử trong polymer (polymer trương) và một pha chất lỏng thấp phân tử
- Hệ dị thể, gồm một pha là dung dịch chất lỏng thấp phân tử trong polymer và một pha dung dịch polymer trong chất lỏng thấp phân tử
- Hệ đồng thể, gồm có sự xâm nhập polymer vào chất lỏng thấp phân tử, cả hai pha là đồng nhất.

4.2. Sự trương

Trương là quá trình xâm nhập của các phân tử dung môi vào trong polymer có khối lượng phân tử lớn.

Trương giới hạn: thể tích của polymer ly chỉ tăng dần đến một giới hạn nào đó không phụ thuộc vào hàm lượng của dung môi.

Trương không giới hạn: ở điều kiện nhất định polymer sẽ tan hoàn toàn

Bản chất của quá trình trương:

Liên kết hấp phụ của polymer và dung môi kèm theo hiệu ứng nhiệt (thông thường tỏa nhiệt)

Sự xâm nhập khuếch tán của phân tử dung môi vào trong cấu trúc polymer làm thay đổi entropy (tăng entropy)

4.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến tính trương và tính hòa tan của polymer

4.3.1. Bản chất của polymer và dung môi

- Polymer phân cực mạnh sẽ trương và hòa tan trong dung môi phân cực mạnh
- Polymer phân cực trung bình sẽ trương và hòa tan trong dung môi phân cực trung bình

- Polymer phân cực yếu sẽ trương và hòa tan trong dung môi phân cực yếu

Tuy nhiên, polymer phân cực mạnh chỉ trương một phần trong dung môi phân cực mạnh vì polymer này có mạch phân tử cứng. thí dụ polystyrene (PS) không tan trong nước và rượu nhưng tan tốt trong benzene và toluene. Polymethylmethacrylate (PMMA) không tan trong nước và hydrocarbon mà chỉ tan tốt trong dichloethan. Polycloren không trương và không tan trong nước mà trương giới hạn trong xăng và tan tốt trong dicloethan và beben...

4.3.2. Độ uốn dẻo của polymer

Sự hòa tan của polymer có mối quan hệ chặt chẽ với độ mềm dẻo của mạch. Cơ chế của quá trình hòa tan thể hiện trong việc tách các mạch ra với nhau và sự khuếch tán của nó vào trong dung môi. Mạch mềm dẻo có thể di chuyển theo từng phần và các phần riêng biệt của mạch có thể tách ra không cần năng lượng lớn lắm. Những mạch cứng không thể di chuyển theo từng phần được cho nên để tách các mạch cứng ra với nhau cần tiêu tốn một năng lượng khá lớn. Nói chung các polymer có độ uốn dẻo cao thì dễ trương và tan hơn polymer cứng.

Thí dụ: Cellulose hòa tan trong kiềm amoni bậc bốn. Polyacrylonitrin tan trong dimetylfomamit.

Các polymer có cấu trúc vô định hình tan tốt hơn polymer kết tinh.

Thí dụ: Polyetylen chỉ trương giới hạn ở 20°C trong n-hexan, chỉ tan khi đun nóng. Polystyren tinh thể isotactic không tan trong những dung môi mà polystyren atactic tan. Polytetrafloetylen không tan trong bất kỳ dung môi nào và ở bất kỳ nhiệt độ nào.

4.3.3. Thành phần hóa học của polymer

Tính tan phụ thuộc vào số lượng nhóm chức và loại nhóm chức trong polymer. Có thể dùng qui luật hòa tan của hợp chất thấp phân tử để khảo sát quá trình hòa tan của polymer trong dung môi

Ví dụ: Triacetatecellulose tan trong CH_2Cl_2 , CH_3COOH , không tan trong hydrocarbon, chỉ trương hạn chế trong aceton và ete

4.3.4. Nhiệt độ

Sự biến đổi của nhiệt độ có ảnh hưởng đến độ hòa tan của polymer. Đối với phần lớn polymer độ hòa tan tăng khi tăng nhiệt độ. Một số loại polymer mạch thẳng trương có giới hạn khi đốt nóng nó có khả năng trộn lẫn không giới hạn với chất lỏng thấp phân tử, nhưng cũng có những trường hợp khi giảm nhiệt độ thì độ hòa tan tăng lên đó là những trường hợp có nhiệt độ tới hạn dưới.

.Khối lượng phân tử

Trọng lượng phân tử càng lớn thì năng lượng tác dụng tương hỗ của các mạch càng lớn cho nên muốn tách rời các mạch dài với nhau cần tiêu tốn năng lượng khá lớn. Vì vậy khi tăng trọng lượng phân tử của polymer thì độ hòa tan giảm. Polymer có khối lượng phân tử thấp có thể trộn lẫn với những chất lỏng mà polymer có khối lượng phân tử lớn không thể trộn lẫn, lợi dụng tính chất này để tách các polymer đồng đẳng thành các polymer có độ đa phân tán thấp.

4.3.5. Liên kết cầu hóa học (liên kết ngang)

Polymer có nhiều liên kết ngang sẽ làm giảm tính trương và tính tan. Do đó polymer có cấu tạo mạch không gian sẽ không hòa tan dù có tăng nhiệt độ lên mức nào chăng nữa, nhiệt quá cao có thể gây ra hiện tượng phân hủy polymer. Khi tăng số lượng liên kết ngang trong phân tử polymer lên đến một giới hạn nào đó thì polymer gần như sẽ mất luôn tính trương.

Thí dụ: Nhựa phenol formandehit loại rezolic cấu tạo mạch thẳng tan tốt trong acetone, rượu. Loại rezitol chỉ trương giới hạn trong các dung môi này, còn loại rezit hoàn toàn không có khả năng trương

4.4. Hóa dẻo polymer

Hóa dẻo là đưa vào thể tích polymer một lượng chất lỏng hay chất rắn có khối lượng phân tử thấp nhằm làm cho polymer mềm dẻo hơn, làm tăng khả năng trượt tương đối giữa các mạch phân tử và dễ gia công hơn. Theo lý thuyết là làm thay đổi độ nhớt của hệ, gia tăng độ mềm dẻo của mạch phân tử và làm linh động hóa cấu trúc đại phân tử.

4.4.1. Ảnh hưởng của chất hóa dẻo lên tính chất của polymer

Nhiệt độ chuyển thủy tinh T_g và nhiệt độ chảy nhớt T_m . Khi đưa hóa dẻo vào polymer ta nhận thấy T_g và T_m đều giảm. Nhưng hàm lượng hóa dẻo khác nhau thì T_g và T_m thay đổi khác nhau

- + Khi hàm lượng hóa dẻo ít T_g giảm nhanh hơn T_m
- + Khi hàm lượng hóa dẻo cao T_m giảm nhanh hơn T_g
- + Hàm lượng hóa dẻo xác định T_g và T_m giảm như nhau
- + Khi nồng độ hóa dẻo đủ lớn thì T_g gần bằng T_m , lúc này polymer hóa dẻo không thể hiện tính đàn hồi cao ở bất kỳ nhiệt độ nào. Trong trường hợp này T_g rất thấp và polymer ở trạng thái lỏng vô định hình
- + Đối với các polymer kết tinh mà T_m tương đương T_f thì việc đưa hóa dẻo vào polymer sẽ làm giảm rất nhiều T_g nhưng không thay đổi bao nhiêu T_m

4.4.2. Ảnh hưởng đến tính chất cơ lý

Chất hóa dẻo làm thay đổi hoàn toàn tính chất cơ lý của polymer

- + Tính đàn hồi tăng theo hàm lượng hóa dẻo
- + Ứng suất của polymer nhìn chung làm giảm khi đưa chất hóa dẻo vào cấu trúc. Mặt dù người ta nhận thấy ở hàm lượng nhỏ hóa dẻo làm tăng tính chất cơ lý. Sự giảm tính chất cơ lý, giảm T_g do làm thay đổi cấu trúc hóa học (năng lượng phá hủy polymer không đổi). Tuy nhiên sự có mặt của chất hóa dẻo làm thay đổi lực liên kết liên phân tử trong polymer.

4.4.3. Ảnh hưởng đến tính chất điện

Polymer được sử dụng trong ngành điện với tính chất: cách điện cao, chịu được điện thế đánh thủng cao, tổn thất điện thấp, hằng số điện môi cao... trên nguyên tắc polymer có chứa hóa dẻo thì tính chất này sẽ giảm.

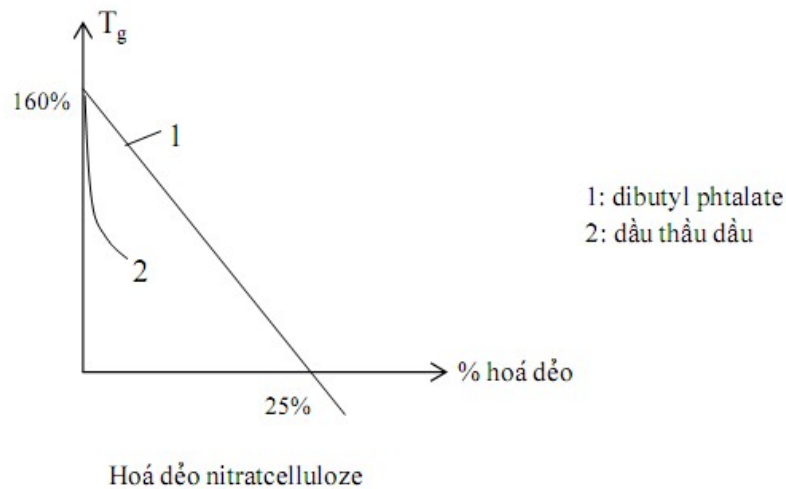
4.4.4. Cơ chế hóa dẻo :

Các đại phân tử trong polymer tập hợp lại thành cấu trúc siêu phân tử. Đối với các polymer vô định hình thì cấu trúc này dạng bó hoặc dạng cầu; còn đối với polymer kết tinh thì cấu trúc này rất đa dạng nhưng quan trọng nhất là hai dạng fibril và dạng sferolit. Có hai cơ chế hóa dẻo : hóa dẻo giữa các cấu trúc và hóa dẻo bên trong cấu trúc.

Hóa dẻo giữa các cấu trúc: Chất hóa dẻo khuếch tán vào pha polymer và phân bố vào giữa các cấu trúc và làm cho các cấu trúc xa nhau hơn và linh động hơn dẫn đến T_g giảm. Hóa dẻo trong trường hợp này có ái lực không cao với polymer.

Hóa dẻo bên trong cấu trúc :

Nếu ái lực giữa polymer và chất hóa dẻo cao các phân tử chất hóa dẻo sẽ phân tán vào bên trong các bó làm tăng độ linh động của mạch phân tử. Độ giảm T_g là thước đo hiệu quả hóa dẻo, hiệu quả hóa dẻo thường thể hiện nhiều nhất ở polymer mạch cứng, đối với những polymer này T_g có thể giảm từ $100 \div 160^\circ\text{C}$.



Đối với hóa dẻo bên trong bó thì T_g giảm liên tục khi hàm lượng chất hóa dẻo tăng (đường số 1). Nếu hóa dẻo giữa các cấu trúc thì T_g chỉ giảm đến một giá trị xác định (đường số 2). Nồng độ tối đa của chất hóa dẻo mà tại đó hiệu quả hóa dẻo gọi là độ tương hợp giới hạn. Khi tăng nồng độ lên quá giới hạn này thì hệ thống trở thành dị thể và chất hóa dẻo sẽ không còn tác dụng nữa. 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 hóa 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.

4.4.5. Chọn chất hóa dẻo cho polymer :

Chất hóa dẻo dùng để hóa dẻo polymer có thể là hợp chất thấp phân tử cũng có thể là hợp chất cao phân tử. Nhưng khi cho chất hóa dẻo cho polymer cần chú ý đến những điều kiện:

- Nhiệt độ sôi của chất hóa dẻo tương đối cao để trong quá trình trộn lẫn không bị bay hơi.
- Chất hóa dẻo không độc, không cháy, điều này ảnh hưởng đến quá trình sử dụng sản phẩm.
- Chất hóa dẻo có khả năng trộn lẫn tốt với polymer.
- Chất hóa dẻo có nhiệt độ chuyển thủy tinh thấp.
- Giá thành thấp. Trong thực tế đây là yếu tố quan trọng

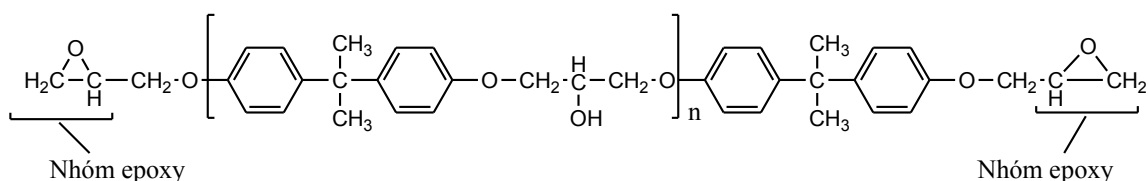
Chương 5: Polymer Có Tính Năng Đặc Biệt

Ngày nay, ngành kỹ thuật nhựa nhiệt rắn ngày càng trở nên quan trọng đối với những nhà thiết kế sản xuất và những người làm việc với những ứng dụng chuyên môn đòi hỏi yêu cầu khắt khe về chất lượng. Những năm gần đây với sự phát triển nhanh chóng trong lĩnh vực vật liệu có khả năng kháng nhiệt. Polyimide và epoxy đã được thừa nhận rộng rãi trong công nghiệp, vì đã kết hợp được nhiều tính chất đặc trưng đáng chú ý. Những tính chất này bao gồm: những tính chất rất tốt về cơ lý, nó vẫn duy trì được khi ở nhiệt độ cao và trong môi trường ẩm ướt. Hầu hết hàng số về tính chất điện môi giữ được trong một khoảng rộng của nhiệt độ và tính kháng cháy. Polyimide và epoxy có rất nhiều ứng dụng quan trọng công nghiệp cũng như trong đời sống hằng ngày.

5.1 Nhựa Epoxy

5.1.1. Khái quát về Epoxy

Epoxy là một loại copolymer được tạo thành từ hai chất khác nhau (bao gồm thành phần nhựa và chất đóng rắn). Phần nhựa bao gồm các monomer hay các polymer mạch ngắn với nhóm epoxy ở hai đầu. Ứng với mỗi loại nhựa khác nhau thì công thức phân tử có sự khác nhau. Tuy nhiên đặc trưng nhất vẫn là công thức cấu tạo sản phẩm nhựa với sự kết hợp của Epichlorhydrin và Bisphenol A. Hai nhóm epoxy ở hai đầu của đoạn mạch.



Nhựa epoxy được tạo thành từ những mạch phân tử dài, có cấu trúc tương tự Vinylester, với nhóm epoxy phản ứng ở vị trí cuối mạch. Nhựa epoxy không có nhóm ester, ngoài ra có hai vòng thơm ở vị trí trung tâm.

. Tính chất:

Epoxy là đại diện cho một số nhựa có tính năng tốt nhất hiện nay. Nhựa epoxy cũng mang những đặc điểm như sau:

Nhìn chung, nhựa epoxy có tính năng cơ lý, kháng môi trường hơn hẳn các loại nhựa khác, là loại nhựa được sử dụng nhiều nhất trong các chi tiết máy bay. Với tính chất kết dính và khả năng kháng nước tuyệt vời của mình, epoxy rất lý tưởng để sử dụng trong ngành đóng tàu, là lớp vỏ lót chính cho tàu chất lượng cao hoặc lớp

phủ bên ngoài vỏ tàu hay thay cho Polyester để bị thủy phân bởi nước và dung dịch Gelcoat. Độ bám dính nhờ vào các nhóm epoxy, hydroxyl, amin và các nhóm phân cực khác. Epoxy có độ bám dính cao đặc biệt với kim loại, thủy tinh và gốm. Các nhóm chức khác cung cấp ái lực giữa kim loại và nhựa.

Nhựa epoxy không có nhóm ester do đó khả năng kháng nước tốt. Ngoài ra nhựa epoxy còn có khả năng chịu ứng suất cơ và nhiệt tốt hơn mạch thẳng(do có hai vòng thơm ở vị trí trung tâm)

Nhựa epoxy có độ nhớt thấp thuận lợi cho quá trình gia công. Người ta có thể tính toán để cho hỗn hợp có độ nhớt thấp cả thiện khả năng làm ẩm phủ và thấm.

Khả năng kết dính: khi được đóng rắn riêng, độ bền kết dính với đường keo cũng lớn và độ bám dính của epoxy với các vật liệu khác tốt, hư hỏng dưới ứng suất thường xảy ra ở một bề mặt dán hơn là ở epoxy hay ở bề mặt tiếp xúc. Điều này xảy ra với thủy tinh và nhôm cũng như các bề mặt dán yếu hơn như bê tông và gỗ.

Độ co ngót thấp: không giống như phenolic hay một số keo dán nhựa khác, epoxy đóng rắn mà không giải phóng nước hay các sản phẩm phụ ngưng tụ khác. Điều này giúp epoxy có thể dán ở áp suất tiếp xúc mà không cần áp suất cao. Hơn nữa, do không có nước loại bỏ (như với mũ cao su) và không có dung môi bay hơi (như với keo dán nitro xenluloz), epoxy phù hợp để dán các bề mặt không thấm như kim loại, thủy tinh.

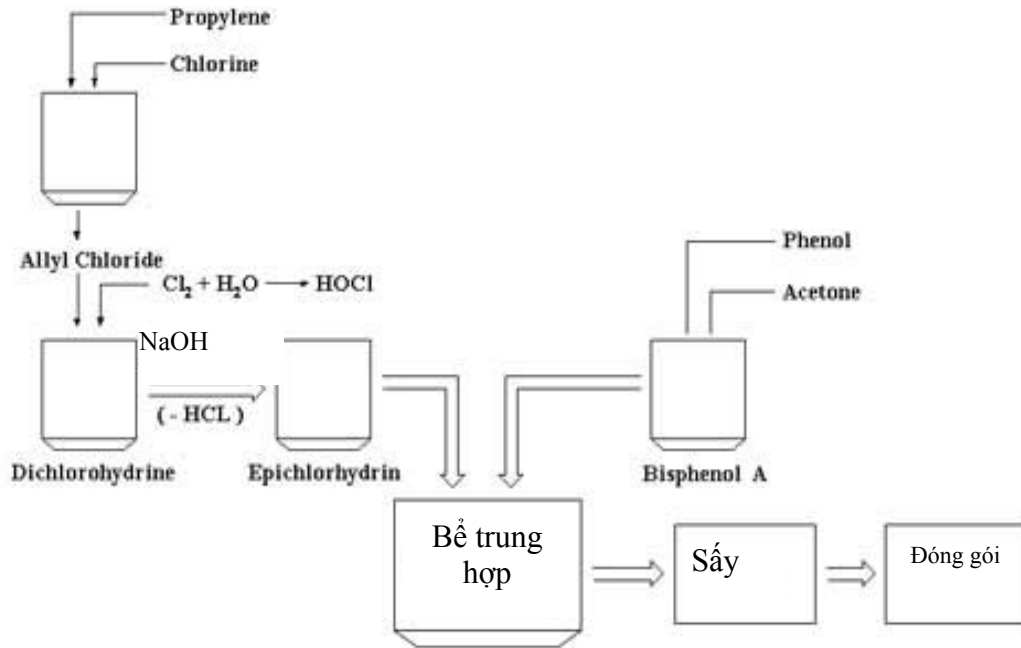
Độ rã thấp: các epoxy đóng rắn cũng như các loại nhựa nhiệt rắn khác duy trì hình dạng dưới áp suất kéo tốt hơn các loại nhựa nhiệt dẻo như polyvinyl acetat, nitro xenluloz và polyvinyl butyral.

Bền ẩm và dung môi: không giống như tinh bột hay polyvinyl alcol, epoxy không nhạy với độ ẩm. Độ bền dung môi của chúng cũng đáng chú ý và cho những ưu điểm lớn trong lĩnh vực sơn phủ. Chúng là rào chắn nhiệt và điện hiệu quả.

Khả năng biến tính rộng: tính chất của keo dán epoxy có thể thay đổi nhờ vào việc lựa chọn nhựa và tác nhân đóng rắn, trộn epoxy với một nhựa khác hay trộn hợp với chất độn.

5.1.2. Phương pháp tổng hợp di epoxy:

Sơ đồ qui trình sản xuất diepoxy

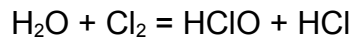


Process diagram of Epoxy Resins

Đầu tiên, ta tiến hành tổng hợp Epichlorhydrin đi từ propylen ở áp suất $p = 18 \text{Kg/cm}^2$ và nhiệt độ $t^0 = 600^0\text{C}$ để tạo clorua alkyl:

ouu

Sau đó tạo Diclohydrin do sự tác dụng nối đôi của hỗn hợp khí Cl₂ và nước:



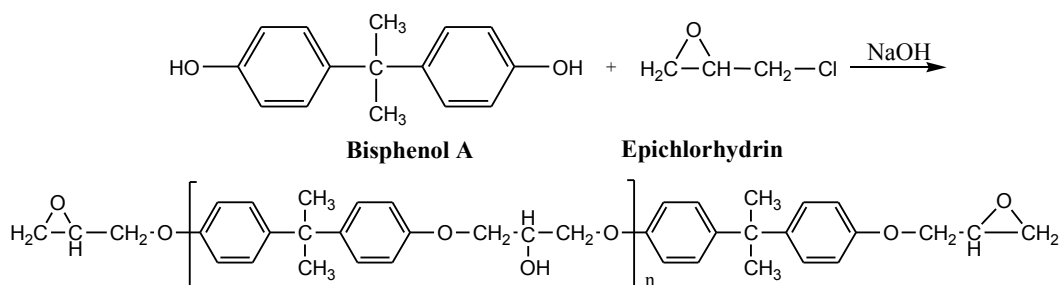
Cuối cùng dùng kiềm khử HCl của diclohydrin tạo Epichlorhydrin:

Ngoài ra, trong thực tế người ta còn có thể Epichlorhydrin đi từ Glycerin bằng cách cho HCl khan tác dụng với Glycerin, sau đó dùng kiềm khử HCl:

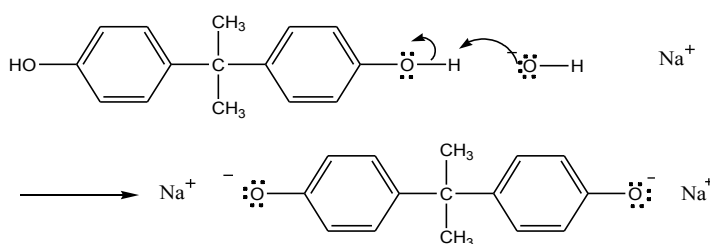


Ta điều chế Bisphenol-A bằng cách cho phenol tác dụng với acetone trong môi trường acid mạnh ở nhiệt độ $t^0=10-50^0C$. Nồng độ acid trong trường hợp này ảnh hưởng quan trọng đến hiệu suất phản ứng:

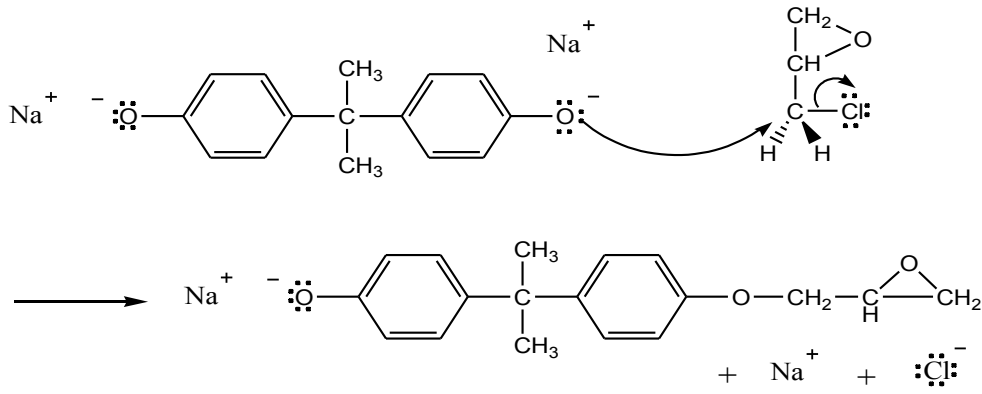
Ta cho Epichlorhydrin và Bisphenol A vào bể trùng hợp tiến hành phản ứng với xúc tác NaOH. Đây có thể xem là bước phát triển mạch polymer trong bản thân phân tử Epoxy.



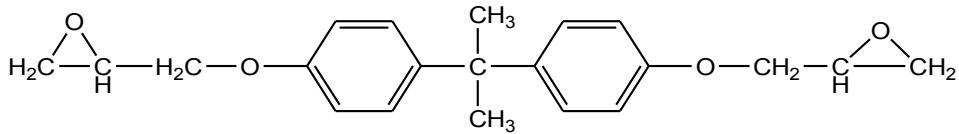
Đầu tiên NaOH tiến hành trao đổi với Bisphenol A. Do nguyên tử Oxi trong phân tử NaOH dư 1 đôi electron để liên kết với gốc OH trong Bisphenol A tạo thành H₂O. Sau đó thì nguyên tử Oxi trong Bisphenol A sẽ tích điện âm nên tạo liên kết với Na⁺ tạo muối Natri Bisphenol A:



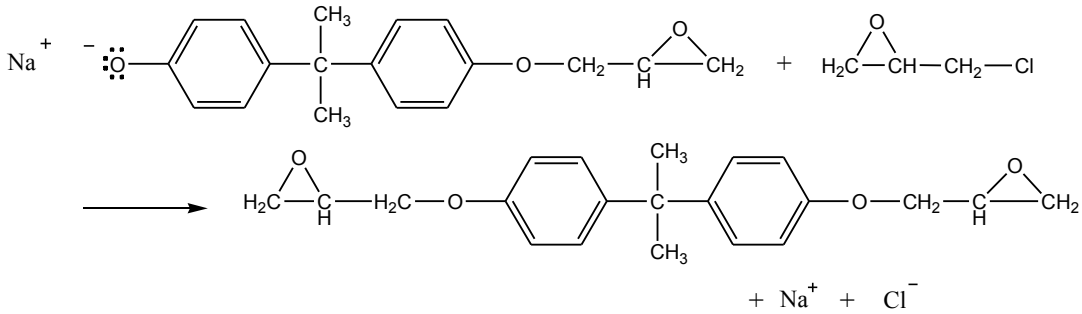
Nguyên tử Oxi trong phân tử muối có 3 cặp điện tử tự do có xu hướng sẽ nhường điện tử cho các nguyên tử ít điện tử hơn. Trong trường hợp này thì nó tiến hành nhường điện tử cho nguyên tử Carbon trong phân tử Epichlorhydrin và tạo thành liên kết. Đó là nguyên tử Carbon nằm ngay sát gốc Chlorine. Nguyên tử Oxi sau khi liên kết sẽ khống chế cặp electron chung này. Carbon đã tồn tại 4 liên kết trong bản thân nó nên khi hình thành liên kết với Oxi thì Carbon tách nguyên tử Clo ra khỏi phân tử. Gốc muối phía bên kia cũng xảy ra phản ứng tương tự. Sau khi quá trình hoàn tất thì ta có phân tử mới có cấu tạo tương tự như Bisphenol A nhưng có thêm gốc Epoxy và muối NaCl.



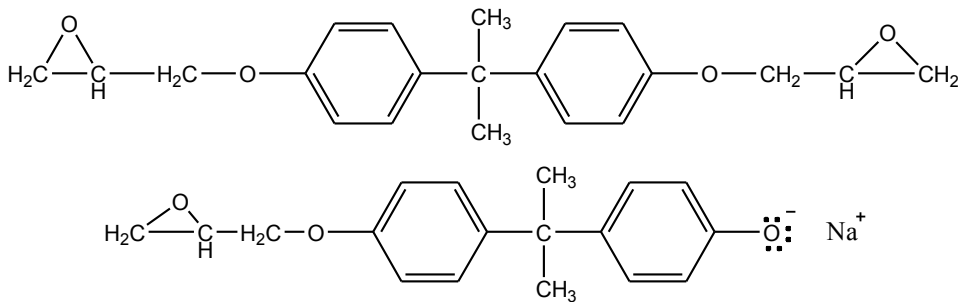
Mức độ Polymer hóa đôi khi có thể đạt đến 25 gốc Epoxy trong 1 phân tử hoặc chỉ 2 gốc như phân tử dưới đây:



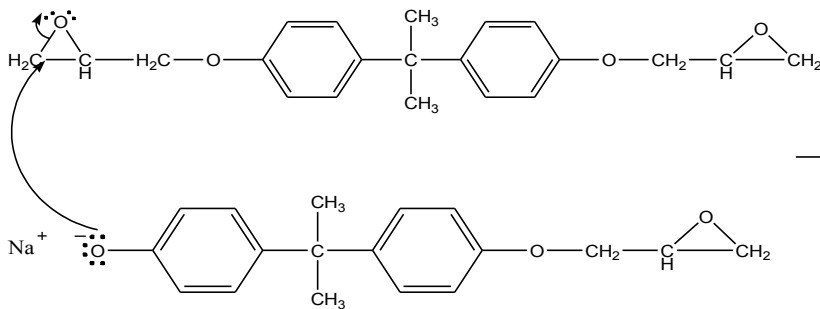
Các phân tử prepolymer lớn hay nhỏ tùy thuộc vào tỉ số giữa Epichlorohydrin và Bisphenol A trong hỗn hợp phản ứng. Ví dụ trong trường hợp có 2 nguyên tử Epichlorohydrin và 1 nguyên tử Bisphenol A thì ta có phân tử sau:



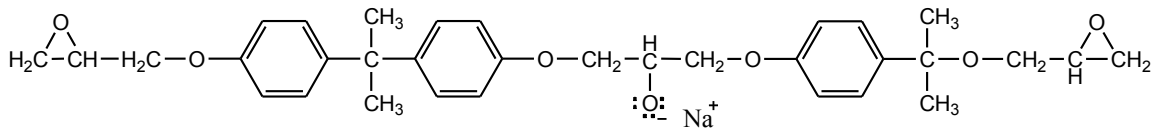
Sau đó thì phản ứng sẽ dừng lại do không còn nhóm muối Bisphenol A để tiến hành phản ứng. Nếu ta xét trường hợp có ít hơn 2 phân tử Epichlorohydrin cho mỗi phân tử Bisphenol A. Khi đó không phải tất cả các nhóm muối Bisphenol A đều có thể phản ứng với Epichlorohydrin. Ví dụ như khi tỉ số giữa Epichlorohydrin và Bisphenol A đạt 3:2 thì tất cả các phân tử Epichlorohydrin đều có thể phản ứng tạo thành hỗn hợp 50:50 của 2 phân tử sau:



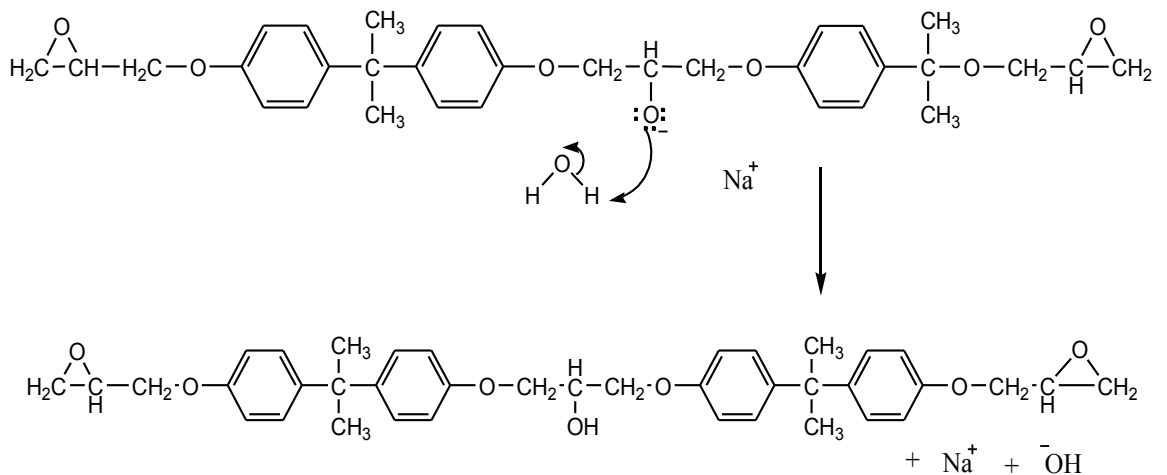
Hóa học hóa lý polymer



Sau đó 2 phân tử này tiếp tục phản ứng nhau tạo thành phân tử



Sau khi quá trình trên diễn ra thì ta có được chất nhũ trùng và nguyên tử Oxi tích điện âm hút proton của nước tạo thành gốc rượu. Khi đó trong dung dịch sẽ tồn tại các nhóm OH⁻, các nhóm OH⁻ này sẽ kết hợp với Na⁺ để tái tạo lại xúc tác NaOH.

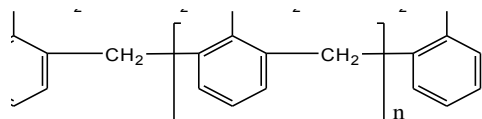


Ngoài phương pháp tạo epiclohydrin từ propylen ta còn có thể điều chế từ Glycerine:



Ngoài ra còn có nhựa

Epoxy novolac là sản phẩm tổng hợp nhờ phản ứng của epiclohydrin và nhựa novolac, sản phẩm keo dán ở nhiệt độ cao, với công thức cấu tạo lý tưởng có giá trị n trung bình là 1.3:



5.1.3. Phản ứng đóng rắn:

Một khi ta đã tạo được phân tử prepolymer Diepoxy thì ta phải liên kết chúng lại với nhau. Các epoxy chưa đóng rắn có dạng lỏng màu mật ong hay dạng rắn giòn màu hổ phách hoá lỏng khi gia nhiệt. Khi được đóng rắn hay làm cứng, phân tử polymer ngắn được liên kết với nhau để tạo thành cấu trúc mạng lưới. Sản phẩm cuối là nhựa nhiệt rắn, không hoà tan và không nóng chảy.

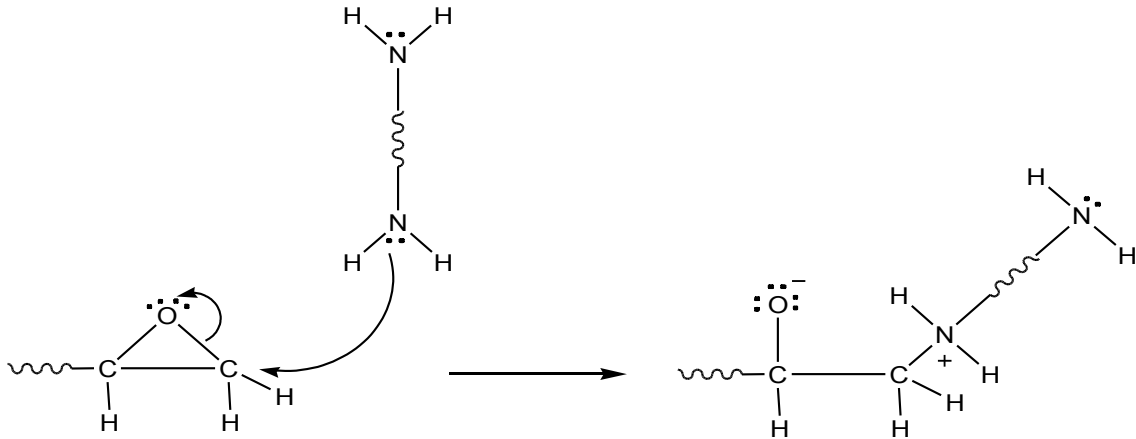
Dù tác nhân đóng rắn có là xúc tác hay chất làm cứng thì quá trình đóng rắn đều là toả nhiệt. Khi cán thành các mặt cắt dày, nhiệt độ càng cao thì quá trình đóng rắn nhanh hơn. Một số tác nhân đóng rắn được cho theo bảng sau:

Mã hoá	Tên chất đóng rắn	Phần trăm (g)	Thời gian làm việc (phút)	Chu trình đóng rắn tối ưu	
				Phút	°C
DETA	Diethyltri amin	8-10	53	30	115
TETA	Triethyltri amin	10-12	ngắn	300	T ⁰ phòng
DEAPA	Diethylaminpropyl amin	6	210	60	115
“DMP”30	Tris(dimethylaminometyl)phenol	6	29	60	80
MPDA	Metaphenylendiamin	14	Dài	120	85
				+240	150
MDA	Metylendianilin	28.5	Dài	120	150
Dicy	Diciandiamin	6	440	30	165
BF ₃ :MEA	Botriflorua: Monoethyl amin	3	Rất dài	240	120
				+240	200
PA	Phtalic anhydric	45	Dài	300	150
HET	Clorendic anhydric	120	Dài	240	150
NMA	“Nadic” metylanhydric	82	Dài	960	120
BDMA	Benzyl diethyl amin	0.5		+60	180

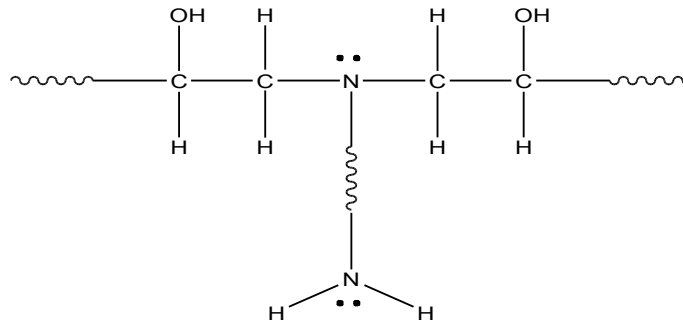
Có thể chia tác nhân đóng rắn nhựa epoxy ra thành 3 loại chính:

Đóng rắn bằng amin:

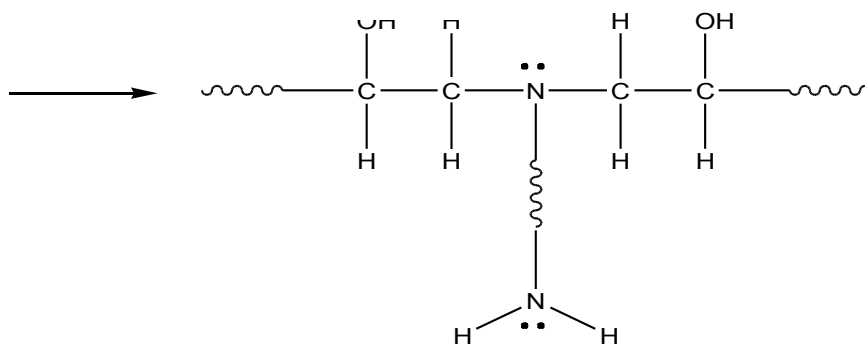
Ta làm điều đó bằng cách cộng thêm phân tử Diamine vào. Các Diepoxy gần như phải được gia nhiệt và nóng chảy trước khi chúng có thể pha trộn vào các phần khác. Trong nhóm Epoxy nguyên tử Oxi sẽ hút electron của nguyên tử Carbon về phía nó làm cho Carbon tích điện dương và khi đó cặp electron tự do của gốc Amine sẽ nhường đôi điện tử tự do cho C và làm cho nguyên tử N tích điện dương còn nguyên tử O tích điện âm.



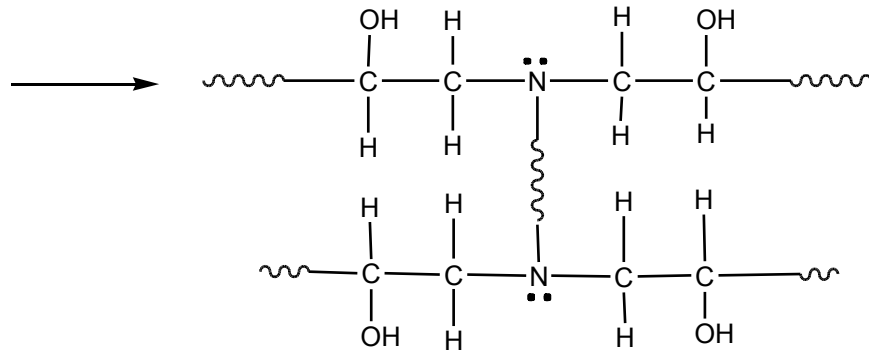
Liên kết giữa C và O bị cắt đứt và có sự tạo thành liên kết mới giữa C và N trong nhóm Amine. Sau đó thì một trong các đôi electron tự do của Oxi sẽ liên kết với H trong nhóm Amine:



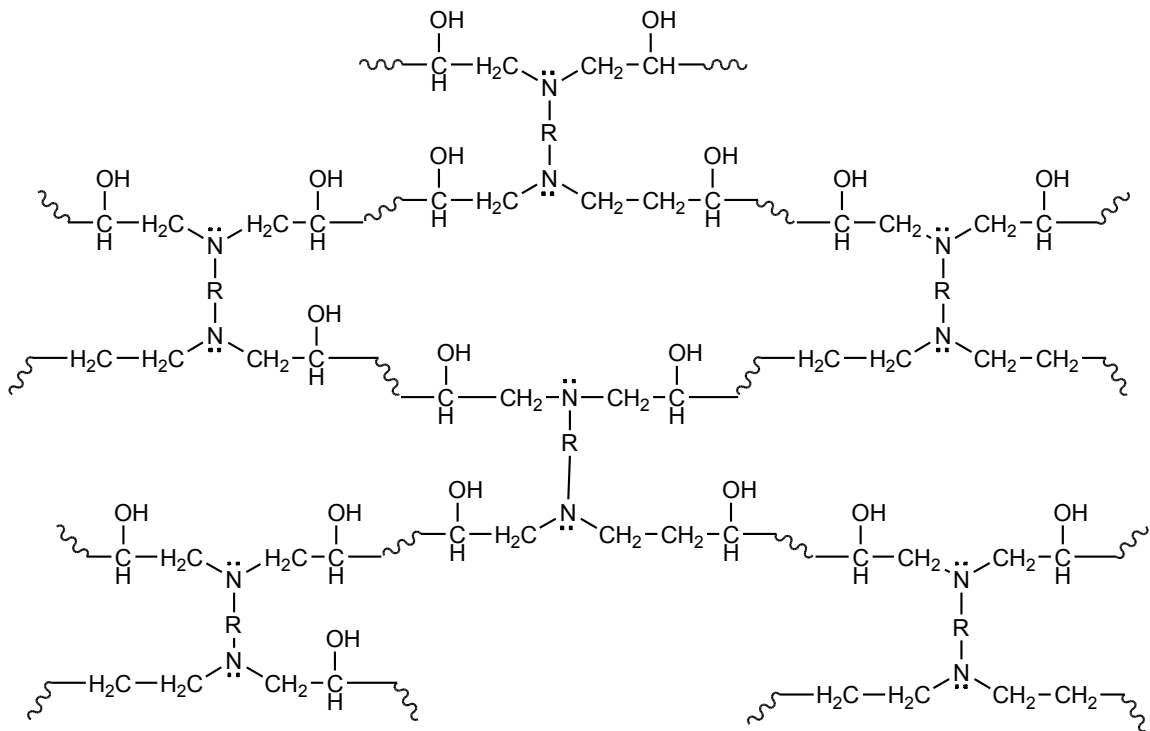
Khi thực hiện quá trình thì nguyên tử H tách ra khỏi N và để lại đôi điện tử của nó, làm cho N trung hòa về điện. Còn nguyên tử O sau khi liên kết với H sẽ tạo thành nhóm rượu. Nguyên tử N sẽ thực hiện quá trình tương tự với gốc Epoxy khác. Phân tử Amine có bao nhiêu nguyên tử H thì nó có khả năng phản ứng với bấy nhiêu gốc



Do ta sử dụng Diamine , gốc amine có thể phản ứng với 2 gốc Epoxy. Như vậy ta sẽ có được 4 gốc Epoxy liên kết với 1 phân tử Diamine:



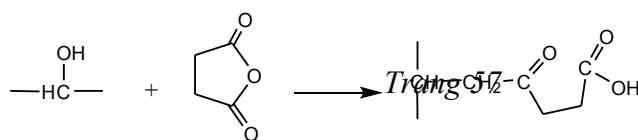
Gốc Epoxy còn lại trong phân tử Diepoxy sẽ liên kết với phân tử Diamine khác. Theo cách đó thì tất cả các phân tử Diamine và Diepoxy sẽ liên kết với nhau tạo thành 1 phân tử lớn:



Đóng rắn bằng anhydric:

Ngoài chất đóng rắn là amin thì chất đóng rắn loại acid thường dùng nhất là alhydic của acid dicacboxylic (alhydic maleic, alhydic phtalic...) Phản ứng xảy ra giữa các nhóm rượu của nhựa và alhydic của acid, phản ứng này không xảy ra hiện tượng tách nước và tạo sản phẩm phụ. Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ dưới 200°C, để xúc tiến quá trình phản ứng ta thêm một ít lượng chất xúc tác kiềm ví dụ amin bậc 3. Nhựa epoxy tác dụng với alhydic acid tiến hành qua 3 giai đoạn:

Giai đoạn 1: xảy ra phản ứng ete hóa



Giai đoạn 2: nhóm epoxil tác dụng với nhóm epoxy của nhựa tạo ra nhóm diete

Giai đoạn 3: Đồng thời xảy ra phản ứng của alhydic hoặc acid không phản ứng làm xúc tác ra cấu trúc 3 chiều.

Đóng rắn bằng những chất đóng rắn khác:

Ngoài chất đóng rắn loại acid và amin, còn dùng các hợp chất hai hoặc nhiều nhóm định chức để đóng rắn nhựa epoxy như nhựa phenol formaldehyde.

Nhựa epoxy có thể đóng rắn bằng các loại nhựa phenol formaldehyd khác nhau và bằng các sản phẩm trung gian có chứa nhân phenol trong phân tử.

Phản ứng xảy ra giữa nhóm epoxy và hydroxylphenol và thường tiến hành ở 170 - 205°C trong 20 – 30 phút.

Đóng rắn nhựa epoxy bằng nhựa phenol xảy ra theo cơ chế:

Nhựa epoxy trộn với nhựa phenol formaldehyd chủ yếu để sơn phủ có độ bền acid và kiềm cao, chịu nhiệt nhưng giòn.

Ngoài ra còn đóng rắn bằng nhựa polyamid, nhựa ure, melamin-formaldehyd, nhựa trao đổi ion...

5.1.4. Ứng dụng:

Epoxy được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp và thực tế đời sống. Ta có thể chia ra thành 3 lĩnh vực chủ yếu:

- Keo dán.

- Sơn phủ.
- Gia công vật liệu composite.

Nhựa epoxy có độ bám dính tốt không những với thủy tinh, gỗ, sành sứ, chất dẻo mà còn với kim loại. mỗi dán có độ bền nước, bền với acid, bazơ và các dung môi không có cực, có độ bền cơ học cao và bền khi có tải rung động. Độ bám dính của nhựa được xác định chủ yếu do hàm lượng nhóm hydroxyl và nhóm epoxy. Keo Epoxy đóng vai trò quan trọng trong nhóm “keo cấu trúc” (structural adhesives) hay “keo công nghiệp” (bao gồm keo epoxy, polyurethane, acrylic, cyanoacrylate..). Các loại keo này ứng dụng trong công nghệ hàng không, giao thông, tàu thuyền, dụng cụ thể thao...Keo epoxy có khả năng dùng được trong hầu hết các trường hợp cần độ liên kết cao. Keo epoxy có khả năng kháng nhiệt và kháng hoá chất rất tốt. Một số loại keo epoxy có thể được xử lý bằng tia UV như các loại keo sử dụng trong chế tạo dụng cụ quang học, quang điện và trong lĩnh vực răng hàm mặt.

Keo dán bền dùng cho mục đích chung

Đối với những liên kết đàn hồi và đặc trưng nhiệt độ thấp tốt, trộn nhựa epoxy lỏng với nhựa polysulfua lỏng đóng rắn với một chất làm cứng amin lỏng. Ví dụ:

	Số 1	Số 2
Epoxy ED 5	100	100
Polysulfua	50	50
DMAPA (Dimethylaminopropylamin)	10	-
“DMP”30	-	-

Sau khi đóng rắn 1giờ ở 100°C, độ bền kéo căng như sau:

Nhiệt độ thử (°C)	Độ bền kéo (psi)	
	Số 1	Số 2
-40	2180-2470	
20	1740-3200	2470-3200
70	145-290	580-725

Keo dán nhiệt độ cao:

- Keo dán một thành phần: trên cơ sở tác nhân đóng rắn không phản ứng ở nhiệt độ phòng nhưng được hoạt hoá khi gia nhiệt (BF₃:MEA).
- Trộn hợp phenolic-epoxy: phù hợp cho nhiều ứng dụng tại nhiều nhiệt độ khác nhau. Epoxy là thành phần nhỏ nhưng chủ yếu có độ bám dính tốt. Loại này thường dùng trong vật liệu composite và thủy tinh cốt tổ ong và các tấm nhôm hay thép không gỉ, dán ở 149°C trong 1 giờ.
- Epoxy-novolac: nhựa này có thể duy trì các tính chất vật lý ở nhiệt độ cao 260°C.

- Trộn hợp epoxy-nylon: một số nylon tổng hợp tương hợp với nhựa epoxy dưới những điều kiện đặc biệt để cho keo dán có độ bền bóc rất cao.

Trong công nghệ sơn phủ

Epoxy là loại sơn hai thành phần, loại sơn này được tập trung phát triển do khả năng bám dính rất tốt vào nền kim loại và tiêu tốn năng lượng ít hơn so với việc sử dụng sơn bột được xử lý nhiệt. Sơn thường được phối trộn theo tỉ lệ 4:1 theo thể tích. Lớp sơn này khô tương đối nhanh, kháng tia UV, có khả năng bảo vệ tốt do độ cứng cao, khả năng chống biến dạng và mài mòn tốt.

Sơn này có khả năng bám dính tốt lên bề mặt của hầu hết các loại kim loại. Hiện nay loại sơn này được dùng rất rộng rãi trong công nghiệp như một lớp sơn bảo vệ trước sự tác động của nhiệt.

Loại Polyester epoxy được dùng như một dạng bột phủ để tẩy rửa và làm khô. Các loại bột phủ epoxy nóng chảy (Fusion Bonded Epoxy Powder coatings - FBE) rất đa dạng phù hợp để bảo vệ các ống thép và các mối ghép trong công nghiệp nhiên liệu và năng lượng, đường ống dẫn nước sinh hoạt kháng lại sự ăn mòn hoá học. Lớp phủ Epoxy còn được sử dụng làm sơn lót để tăng khả năng bám dính của các sản phẩm sơn trên tàu thuyền, đặc biệt là trên bề mặt kim loại nơi mà sự kháng ăn mòn là rất cần thiết. Các loại bình chứa, thùng chứa kim loại cũng thường được phủ bằng Epoxy để ngăn ngừa sự tạo thành xỉ, đặc biệt ứng dụng trong công nghiệp sản xuất thực phẩm đóng hộp. Nhựa epoxy còn được dùng vào việc sơn phủ nền nhà xưởng do có độ cứng cao và tăng vẻ mỹ quan.

Công nghệ composite

Công đoạn đầu tiên cần làm là chế tạo khuôn. Khuôn ở đây chỉ là một dạng dưỡng khung 3 chiều đơn giản, thông thường. Chỉ cần phồng dạng và dựng các mặt cắt sườn cách nhau khoảng 500 mm. Sau khi cắt các mặt sườn (cũng bằng ván ép) thì đặt chúng vào đúng vị trí và cố định với nhau bằng các thanh giằng.

Quy trình tiếp theo sẽ gồm các bước sau đây:

Bước 1: Chế tạo các panel.

Mỗi thân thuyền sẽ gồm 2 panel dài suốt thân thuyền. Lát từng tấm ván mỏng (đã phủ epoxy) từ phía khuôn có cạnh liên kết trở ra. Lát các lớp ván tiếp theo phải đảm bảo chồng mép tấm lớp dưới.

Một hệ thống hút chân không được lắp sao cho bao bọc được trọn vẹn tấm panel. Có thể trang bị máy hút chân không công nghiệp, vừa dùng cho việc chế tạo

vỏ, vừa để vệ sinh xương. Bọc khuôn bằng Polyethylene 4-6 mil. Bịt kín các đầu mép bao.

Trước khi trải các tấm ván ép lên khuôn cần lưu ý chỉ quét epoxy vừa đủ lên mặt ván sẽ dán ép vào và ở cạnh nối tiếp. Việc trải ván lên khuôn thuyền dài 35' mất khoảng 1 đến 2 giờ. Sau khi dán đủ các tấm ván ép thì phủ bao kín và mở máy hút chân không. Nếu không có rò rỉ chân không thì máy hút sẽ làm việc trong 8 đến 10 giờ, đủ để epoxy ép cứng các tấm ván. Sau khi thực hiện xong 2 tấm panel của một thân thuyền thì dán 1 tấm phẳng lên mỗi panel. Cắt theo đường mẫu để hoàn tất hai mảnh thân giống nhau. Xâu hai tấm lại với nhau theo đường nối ky rồi căng 2 tấm ra bằng các vách ngang. Gắn thêm các miếng ván thẳng đứng làm vách ngăn tại các vị trí mặt cắt.

Bước 2: Đúc kỳ (bằng hỗn hợp epoxy với chất độn)

Tiếp theo thực hiện liên kết hoàn chỉnh hai nửa thân thuyền.



Hình 5.1: Khuôn hoàn tất

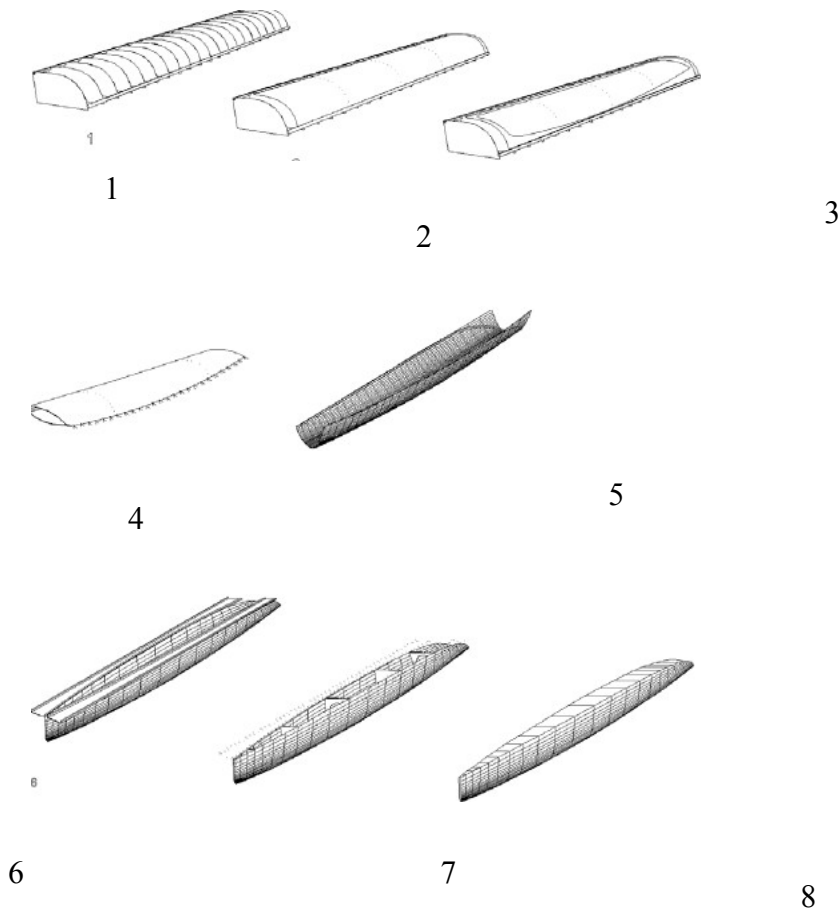


Hình 5.2: lát ván trên khuôn



Hình 5.3

Tổng hợp qui trình chế tạo vỏ tàu nhỏ bằng gỗ dán epoxy trình bày trong hình 4.



Hình 5.4: Quy trình làm vỏ bằng gỗ dán Epoxy

- | | |
|------------------------------|---|
| 1- Làm dưỡng khung (khuôn) | 5- Căng hai nửa thân và đồ ky |
| 2- Lót bao và lát ván | 6- Kiểm tra, gắn thêm tấm phẳng thân trên |
| 3- Cắt các panel nửa thân vỏ | 7- Dán các vách ngang |
| 4- Vạch dấu và nổi mép ky | 8- Lắp tấm boong |

Các vấn đề cần lưu ý

Mỗi công nghệ làm vỏ tàu đều có các hạn chế nhất định. Trong công nghệ làm vỏ gỗ dán epoxy đòi hỏi hình dáng thân thuyền nên trơn và không có các chỗ lồi, lõm hay hạ bậc. Các dạng thân vỏ loại này nên có độ thon 10:1 hoặc thon hơn tại đường nước thiết kế. Ngoài ra, nên lưu ý là công nghệ làm vỏ này sẽ cho ra các thân thuyền không hoàn toàn chính xác như nhau về hình dáng và trọng lượng so với các kỹ thuật đúc khuôn đã biết. Ngoài ra, các loại vỏ thuyền làm theo công nghệ gỗ dán epoxy phù hợp cho các loại thuyền buồm nhỏ, có 2 hoặc 3 thân và không đòi hỏi bố trí không gian sinh hoạt quá rộng bên trong thân thuyền.

Cuối cùng, cần lưu ý đến loại gỗ dán. Sử dụng một số loại gỗ dán quá tốt, rất cứng, có thể khó uốn để tạo hình như mong muốn. Các loại gỗ dán (ván ép) sử dụng

trên tàu là loại chuyên dùng, được chứng chỉ của các tổ chức quốc tế, không phải loại ván ép dân dụng thông thường.

Ưu điểm của phương pháp công nghệ:

Với trang bị hợp lý có thể chế tạo một khuôn vỏ cho công nghệ CM mất 6 đến 8 giờ. Chi phí cho một khuôn vỏ thuyền dài 35' (~11m) vào khoảng 70-80 USD. Bằng khuôn này, ta có thể trải các tấm mất từ 2 đến 3 giờ. (Tùy theo kích thước vỏ, việc chuẩn bị và trải tấm có thể khác nhau). Trước tiên, các tấm ván ép 3 mm được phủ epoxy, trải 2 hoặc 3 lớp lên khuôn rồi bọc bao và ép chân không vào khuôn. Các tấm sẽ tạo thành panel vỏ thuyền liên tục bám theo độ cong của khuôn. Vỏ thuyền dày 6 mm (2 lớp ván ép với lớp sợi thủy tinh phủ ngoài) sẽ nặng khoảng 0.9-0.95lbs /sq.ft, tức tương đương với vỏ FRP sợi thủy tinh, nhưng giá chỉ khoảng 2USD cho 1 sq.ft, tức bằng nửa giá vỏ loại FRP thông thường nói trên. Giờ công làm vỏ loại này mất khoảng 12 đến 15 phút / 1 sq.ft, trong khi vỏ FRP (chưa kể tấm boong) có thể mất đến 3 giờ /1 sq.ft. Đó chính là ưu thế của công nghệ này.

5.1.5. Giới thiệu epoxy asphalt

Epoxy Asphalt là loại bê tông polymer được hình thành bởi chất kết dính dạng Epoxy đóng rắn chậm trộn với cốt liệu giống như bê tông nhựa thông thường trong các trạm trộn Bê tông nhựa thông thường. Các chất kết dính của Epoxy Asphalt Binder là một hệ thống hóa học hai pha trong đó pha liên tục là một axit epoxy đã phân tích và pha gián đoạn là hỗn hợp asphalt đặc biệt.

Ưu điểm

- Độ rỗng thấp ngăn được hiện tượng rỉ bản thép
- Có độ dính rất tốt với bề mặt bên dưới
- Có độ bền và độ đàn hồi rất tốt
- Có thể thi công dạng thảm mỏng (dày ¼ inch) ở những nơi giới hạn về trọng lượng lớp phủ
- Có thể thông xe ngay trong vòng 1,5 đến 2 giờ sau khi thi công
- Cường độ lớn hơn bê tông nhựa thông thường 3 đến 4 lần
- Không có hiện tượng lượn sóng hoặc lún vệt bánh xe
- Sản xuất và thi công bằng thiết bị dùng cho bê tông nhựa thông thường
- Có thể dùng với cốt liệu nhẹ
- Độ co ngót khi phân tích xong không đáng kể

Ứng dụng

- Dùng làm lớp mặt mỏng (dày 3/4 đến 2 inch) trọng lượng nhẹ trong các dự án sửa chữa hoặc làm mới.
- Làm mặt đường trên bản mặt cầu thép dạng trục hướng nơi độ cứng chắc và độ đàn hồi phối hợp của vật liệu là các chỉ tiêu quan trọng.
- Trong điện và điện tử

Nhựa epoxy đóng vai trò quan trọng trong công nghiệp điện tử và sử dụng rộng rãi trong motor, máy phát điện, các cơ cấu chuyển năng lượng, máy biến áp, bạc lót và vật liệu cách điện. Nhựa epoxy là loại vật liệu cách điện rất tốt và bảo vệ các thiết bị điện- điện tử khỏi bụi bẩn và hơi ẩm. Trong công nghiệp điện tử, nhựa epoxy được dùng trước tiên trong việc đúc khuôn các mạch điện tử, bán dẫn và các vi mạch hỗn hợp. Bảng mạch điện tử lớn nhất – “FR4” có dạng sandwich của các lớp thủy tinh được kết dính bằng nhựa epoxy. Epoxy dùng biến đổi trong các thiết bị chiết áp và cuộn cảm. Epoxy đã qua xử lý là vật liệu cách điện và dẫn nhiệt tốt hơn không khí.

- Trong công nghiệp tàu thuyền:

Epoxy dùng trong công nghiệp tàu thuyền với 2 mục đích chính là sơn lên vỏ để tạo độ bền cơ học do có độ cứng tốt hơn nhựa polyester và dùng để dán các vết nứt gãy.

Nhựa polyester và chất đóng rắn muốn sử dụng được phải đạt tỉ lệ nhựa:chất đóng rắn là 10:1 trong khi đối với nhựa epoxy chỉ cần với tỉ lệ 5:1. Nhựa epoxy có xu hướng đóng rắn từ từ trong khi nhựa polyester thì đóng rắn rất nhanh.

- Hàng không vũ trụ

Trong ngành hàng không vũ trụ thì epoxy được dùng làm vật liệu nền trong cấu trúc và được gia cường bởi các loại sợi như sợi thủy tinh, sợi carbon, Kevlar và sợi bo. Epoxy được dùng làm chất kết dính tạo cấu trúc của các linh kiện.

- Trong công nghệ khai thác năng lượng gió

Nhựa epoxy được dùng để chế tạo cánh quạt trong các turbin để khai thác năng lượng gió. Nhựa được tẩm vào lõi của vật liệu như sợi balsa, nhựa xốp và vật liệu sợi thủy tinh gia cường.

5.2 Polyimide

5.2.1. Định nghĩa

Polyimides là tên gọi chung của nhóm các polyme có chứa nhóm imide trong phân tử, chúng đều có khả năng bền nhiệt và bền hóa học rất tốt. Khả năng bền hóa học và bền nhiệt cao của polyimide phù hợp để ứng dụng thay thế thủy tinh, kim loại

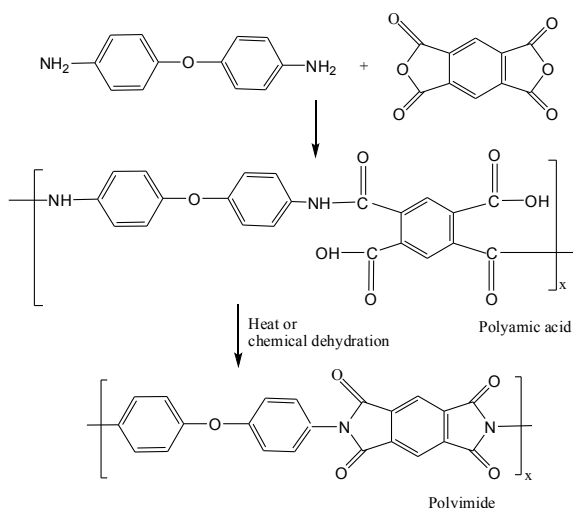
như thép, trong những sản phẩm công nghiệp và thậm chí những sản phẩm gia dụng hàng ngày. Ví dụ: polyimide được dùng trong các thanh chống và những bộ phận che phủ vì chúng có thể chịu nhiệt tốt và chống sự ăn mòn của các loại dầu nhờn, nhiên liệu, chất làm nguội (coolant)... Polyimide cũng được dùng trong các sản phẩm gia dụng như: lò vi-ba (nhựa polyimide dùng làm “cửa” kính trong của lò vi-ba vì nó có thể chống lại bức xạ vi sóng), một số dụng cụ chứa thực phẩm phải tiếp xúc nhiều với dầu mỡ, chất béo. Polyimide còn được dùng làm vật liệu quần áo bảo hộ, composit, và keo dán.

5.2.2. Đặc điểm cấu tạo

Polyimide có chứa nhóm imide trong phân tử. Khi thực hiện phản ứng trùng hợp, sản phẩm được gọi tên chung là nhựa polyimide. Thông thường, polyimide có 2 dạng chính:

- Nhóm polyimide trùng ngưng (nhiệt dẻo)
- Nhóm Polyimide cộng hợp (nhiệt rắn).

Polyimide trùng ngưng: phản ứng giữa dianhydride hay dẫn xuất của dianhydride với diamine tạo thành dung dịch poly (amic acid) ở nhiệt độ thấp. Sau đó poly (amic acid) vòng hóa bằng nhiệt độ cao hay tác nhân xúc tác hóa học tạo thành polyimide. Phản ứng tổng quát được biểu diễn như sau:



Hình 5.5. Phản ứng tổng hợp Polyimide

Dung môi phổ biến được sử dụng trong quá trình tổng hợp poly(amic acid) là: N,N-dimethylformamide (DMF), N,N-dimethylacetamide (DMAc), N-methylpyrrolidinone (NMP), hay tetramethylurea (TMU),

Polyimide cộng hợp: Phản ứng được tạo thành bởi các monomer imide hay oligomer imide không no. Polyimide cộng hợp bao gồm: Bismaleimide, polyimide được ngắt mạch bởi acetylen, polyimide được ngắt mạch bởi benzocyclobutene.

5.2.3. Polyimide nhiệt rắn

Sự tổng hợp trong công nghiệp dựa trên những nguyên liệu như diamine thơm và tetracarboxylic acid dianhydride, những nguyên liệu này có giá thành rẻ, tổng hợp dễ dàng không phức tạp.

Ứng dụng chính của polyimide nhiệt rắn là làm chất nền trong vật liệu composite. Polyimide nhiệt rắn được xác định như là một loại polymer thấp phân tử, nó có ít nhất là monomer hai chức hoặc một prepolymer hoặc hỗn hợp của nó. Nhóm vật liệu này được kết thúc mạch bởi những nhóm hoạt tính và quá trình đóng rắn được hình thành bởi nhiệt hoặc xúc tác.

5.2.4. Cơ chế hình thành polyimide

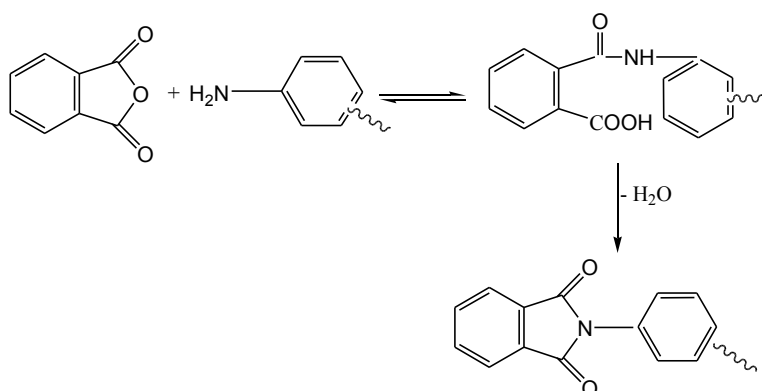
Polyimide được tạo thành qua hai giai đoạn:

Giai đoạn 1: : phản ứng giữa dianhydride hay dẫn xuất của dianhydride với diamine tạo thành dung dịch poly (amic acid) ở nhiệt độ thấp.

Giai đoạn 2: Sau đó poly (amic acid) vòng hóa bằng nhiệt độ cao (200°C – 300°C) hay tác nhân xúc tác hóa học tạo thành polyimide.

Quá trình tạo thành amic acid

Cơ chế phản ứng bao gồm sự tấn công ái nhân của nhóm amino lên carbon carbonyl của nhóm anhydride, tiếp theo anhydride mở vòng tạo thành nhóm amic acid.



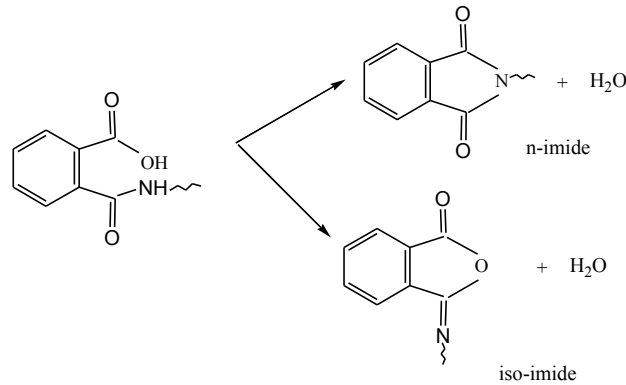
Hình 5.6 Cơ chế tạo amic acid

Quá trình tạo thành polyimide

Quá trình tạo thành polyimide bằng nhiệt độ.

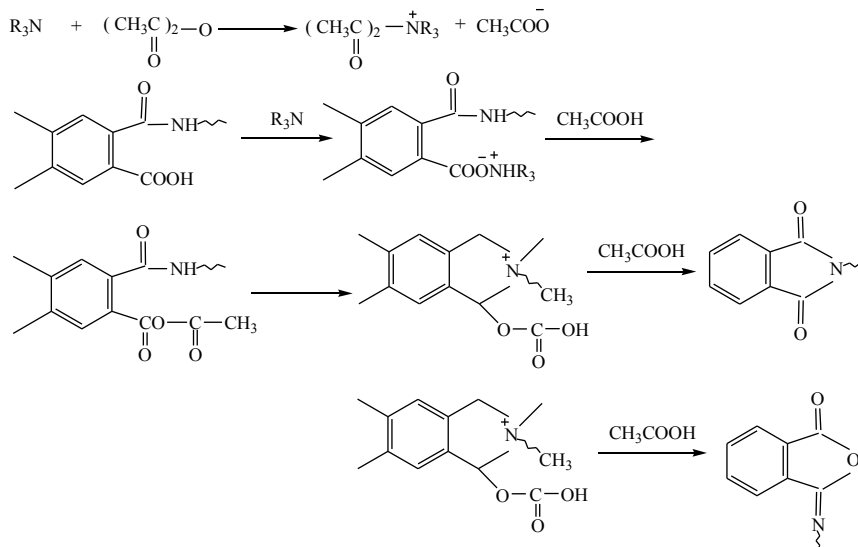
Sự vòng hóa amic acid có thể tạo thành hai sản phẩm: n – imide và iso – imide. Iso-imide được hình thành khi oxygen anion dẫn xuất từ nhóm carbonyl của

amide tấn công vào carbon của acid carbonyl. Imide thông thường (n-imide hoặc imide) tạo ra khi amide nitrogen hoạt động như tác nhân ái nhân và tấn công vào carbon của acid carbonyl. Sự hình thành imide trong dung dịch rất chậm ở nhiệt độ phòng. Vận tốc phản ứng tăng nhanh khi nhiệt độ đến 120°C



Hình 5.7. Hai khả năng tạo imide từ amic acid
Quá trình tạo thành polyimide bằng hóa học Poly (amic acid)

có thể được chuyển hóa tạo polyimide tương ứng tại nhiệt độ thông thường bởi xử lý với hỗn hợp của cacboxylic acid dianhydride béo và amine bậc ba. Cơ chế của quá trình imide hóa hóa học được biểu diễn như sau:

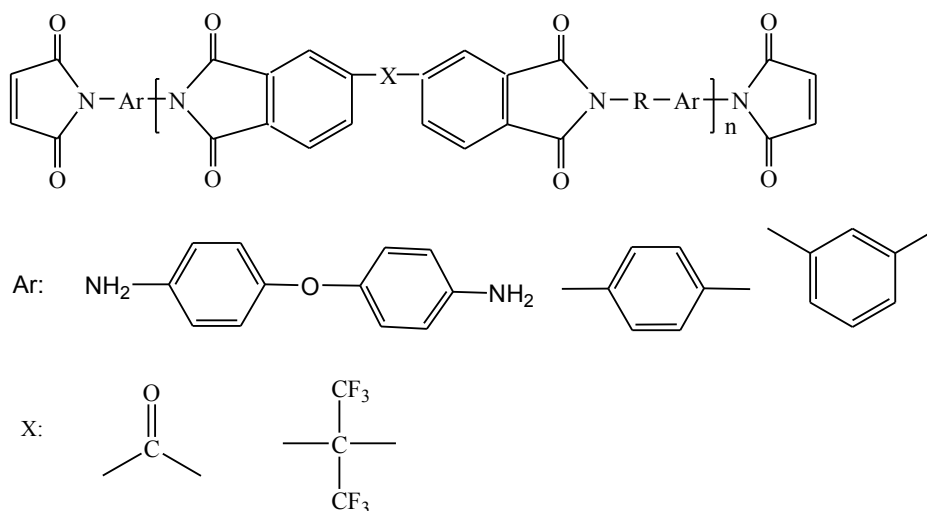


Hình 5.8 Cơ chế tạo imide theo phương pháp hóa học

5.3 Bismaleimide và Bismaleimide biến tính

5.3.1. Bismaleimide (BMI)

Bismaleimide (BMI) là một loại imide nhiệt rắn vì nó tự trùng hợp trực tiếp thông qua liên kết đôi ở cuối mạch phân tử nhưng sản phẩm nhận được thường rất giòn. Những khả năng gia công tốt, cân bằng nhiệt và những tính chất cơ lý cực tốt đã giúp cho nó trở nên cực kỳ phổ biến trong công nghệ composite và vật liệu cách điện điện. Cấu trúc hóa học như sau:



Hình 5.9 Công thức chung của Bismaleimide

Bismaleimide có cấu trúc ngắn được tổng hợp đầu tiên bởi D'Alelio từ pyromellitic acid dianhydride, một diamine thơm và maleic acid anhydride được sử dụng như một tác nhân ngắt mạch. Dung môi là dimetylformamide. Sự dehydrat hóa đóng vòng được tiến hành bằng cách nâng nhiệt độ dung dịch amic acid đến nhiệt độ từ 70 – 120°C.

5.3.1.1 Tổng hợp Bismaleimide(BMI)

Các quá trình tạo BMI gồm 2 giai đoạn: tạo amic acid và imide hóa:

1. Giai đoạn tạo amic acid

Cho từ từ AM rắn vào dung dịch NMP đã hoà tan DDM (theo tỉ lệ mol nAM:nDDM=2:1) và acid benzoic (hàm lượng 1% tổng khối lượng AM+DDM) trong 1 giờ ở nhiệt độ 4 0C. Nhập liệu xong duy trì thêm 1 giờ ở nhiệt độ phòng.

2. Quá trình imide hóa hóa học

Cho xúc tác vào theo tỉ lệ mol nBMI:nanhydric acetic:npyridine= 10:4:3,5 đồng thời nâng nhiệt t độ dung dịch lên 50-60°C. Sau 1 giờ cho thêm xúc tác CH₃COONa 2% khối lượng AM+DDM và duy trì ở nhiệt độ này thêm 2 giờ.

5.3.1.2 Biến tính Bismaleimide

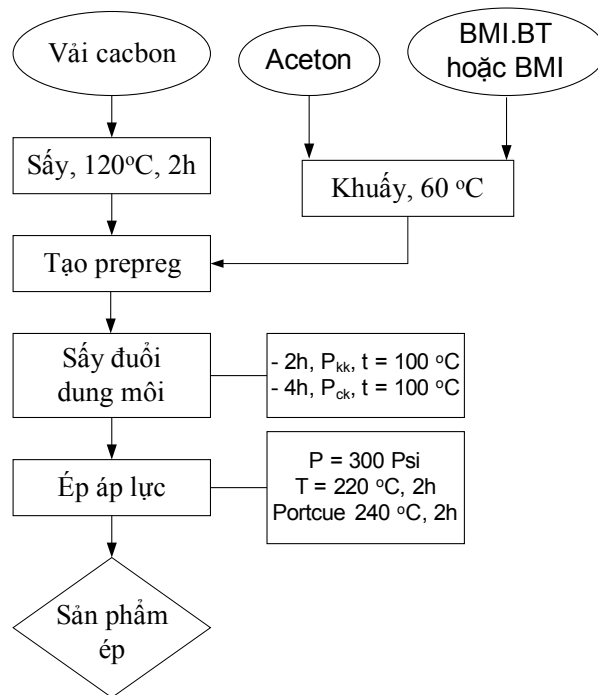
Như ta được biết, Bismaleimide(BMI) là một loại imide nhiệt rắn nên sản phẩm thường giòn, sản phẩm này sẽ hữu dụng hơn nếu mạch được kéo dài. Do đó việc biến tính nó để tạo mạch phân tử có cấu trúc dài hơn sẽ cải thiện phần nào một số tính chất cơ lý của sản phẩm. Đồng thời điều kiện gia công composite dễ dàng hơn. Có nhiều phương pháp biến tính BMI nhưng phương pháp biến tính BMI thông qua phản ứng Michael-Addition của BMI với DDM thường được nghiên cứu sử dụng nhờ có tính ổn định, hoạt tính DDM cao. Cho đồng thời DDM, dung môi NMP và xúc

Hóa học hóa lý polymer

tác acid acetic (hàm lượng 3% khối lượng DDM+ BMI) vào dung dịch BMI sau đó nâng nhiệt độ lên 105°C , ta sẽ thu được Bismaleimide biến tính.

5.3.2. Ứng dụng

Trong gia công vật liệu composite



Hình 5.9 Quy trình gia công vật liệu composite từ BMI và BMI biến tính

Thuyết minh quy trình:

- Vải carbon được sấy ở 120°C trong 2 giờ để loại ẩm
- Bismaleimide hoặc Bismaleimide biến tính được pha loãng trong dung môi acetone ở nhiệt độ 60°C
- Tạo prepreg: dung dịch nhựa được tẩm lên vải carbon
- Sấy prepreg ở 100°C trong 8 giờ để loại hoàn toàn dung môi
- Ép định hình sản phẩm ở chế độ: áp lực 300 Psi; 220°C trong 2 giờ, sau đó hạ nhiệt độ xuống 50°C và bắt đầu gia nhiệt lên 240°C để postcure trong 2 giờ
- Lấy sản phẩm gia công mẫu

Kỹ thuật hàn dùng chất keo dính

Ở kỹ thuật này người ta hay sử dụng các hợp chất có tính chất bám dính tốt như “polyimide”, epoxy hoặc keo bạc làm vật liệu hàn khi gắn chip lên leadframe. Sau khi xác định được vị trí tương thích giữa die và cấu hình trên leadframe, die sẽ được đẩy ra khỏi bút chân không, nén lên trên bề mặt của epoxy, polyimide và quá trình hàn kết thúc. Kỹ thuật hàn eutectic, thường được ứng dụng trong đóng gói kín, sử dụng hợp kim cùng tinh để gắn die lên trên leadframe. Kỹ thuật hàn tiên tiến này dựa trên việc sử dụng vật liệu hàn tạo ra hợp kim cùng tinh ở một điều nhiệt độ đặc biệt nào đó, và điểm nóng chảy của hợp kim thường thấp hơn khi nó ở dạng kim loại đơn lẻ. Hợp kim Au-Si, Au-Sn hoặc Pd-Si thường được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật này. Để gắn được die lên leadframe đầu tiên người ta phủ một lớp vàng với độ dày phù hợp lên trên bề mặt leadframe hoặc die).

Máy phát điện siêu nhỏ

Các nhà nghiên cứu vừa phát triển một loại máy phát điện siêu nhỏ, có khả năng sản sinh ra dòng điện bằng cách kéo thẳng và thả lần lượt các dây ôxit kẽm được bọc trong một chất nền nhựa dẻo có hai đầu là các điện cực. Máy phát điện này còn được gọi là “bơm tích điện dẻo”. Nó sẽ là một thiết bị cấp điện mới có khả năng sử dụng trong các cảm ứng sinh học, kiểm soát môi trường, công nghệ quốc phòng và các đồ điện tử gia dụng. Được chế tạo bằng các dây áp điện ôxit kẽm mảnh có đường kính từ 3 tới 5 micron và độ dài từ 200 tới 300 micron, chiếc máy phát điện này không còn phụ thuộc vào các cấu trúc cỡ nano. Các dây kẽm được phát triển bằng phương pháp lắng bay hơi vật lý ở nhiệt độ xấp xỉ 600 độ C. Sử dụng một chiếc kính hiển vi quang học, những sợi dây ôxit kẽm này sau đó sẽ được các nhà nghiên cứu dính lên một “tấm màng polyimide” mỏng và họ bổ sung hỗn hợp bạc nhão vào hai đầu của các sợi dây để chúng hoạt động như các điện cực. Sau đó, các sợi dây và các điện cực được bọc trong polyimide để bảo vệ chúng khỏi bị ăn mòn và phân huỷ do môi trường

Ứng dụng trong photoresist

Photoresist Là một dạng đặc biệt của polymer cảm quang, chúng được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực quang khắc, có khả năng tạo hình ảnh nổi (relief) trên sản phẩm và giúp chống lại quá trình khắc ăn mòn trên bề mặt sản phẩm. Polymer cảm quang nói chung và photoresist nói riêng gồm có 2 loại: loại tạo ảnh dương và loại tạo ảnh âm

Loại tạo ảnh dương là hệ gồm các polymer có trọng lượng phân tử lớn, dưới tác dụng của các bức xạ sẽ chuyển sang các polymer hoặc các monomer có trọng lượng phân tử thấp hơn, có khả năng hoà tan tốt hơn trong dung môi thích hợp. Hay

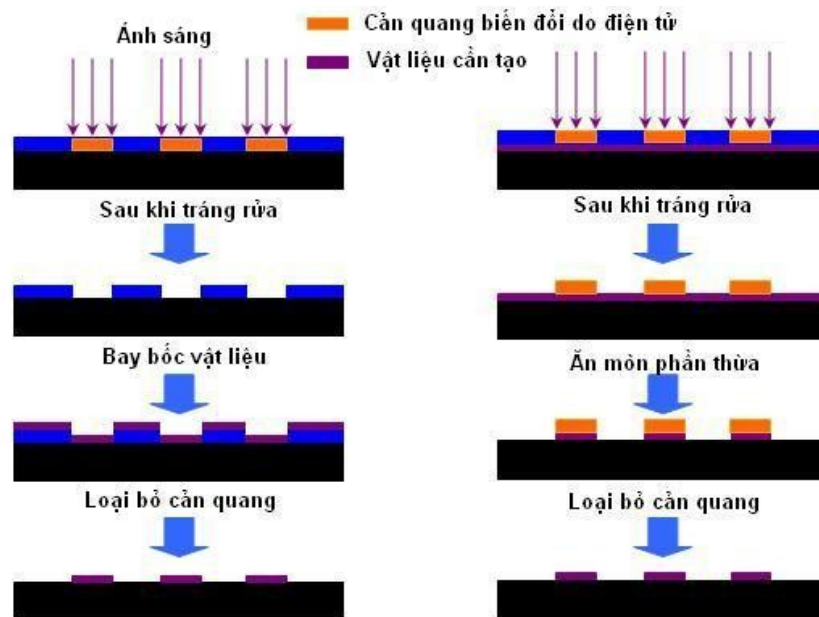
polymer ban đầu (có chứa các nhóm chức nhạy quang) là loại khó hoà tan, dưới tác dụng của bức xạ sẽ hiệu chỉnh nhóm chức để tan dễ hơn.

Loại tạo ảnh âm là các hệ mà ban đầu gồm là hệ dễ hoà tan, sau chuyển sang dạng khó hoà tan do thực hiện các phản ứng quang polyme hoá tạo mạng ngang hay được hiệu chỉnh nhóm chức.

Polymer cảm quang được sử dụng chủ yếu trong lĩnh vực sơn, màng phủ, vecni trên các nền gỗ, kim loại, nhựa,...

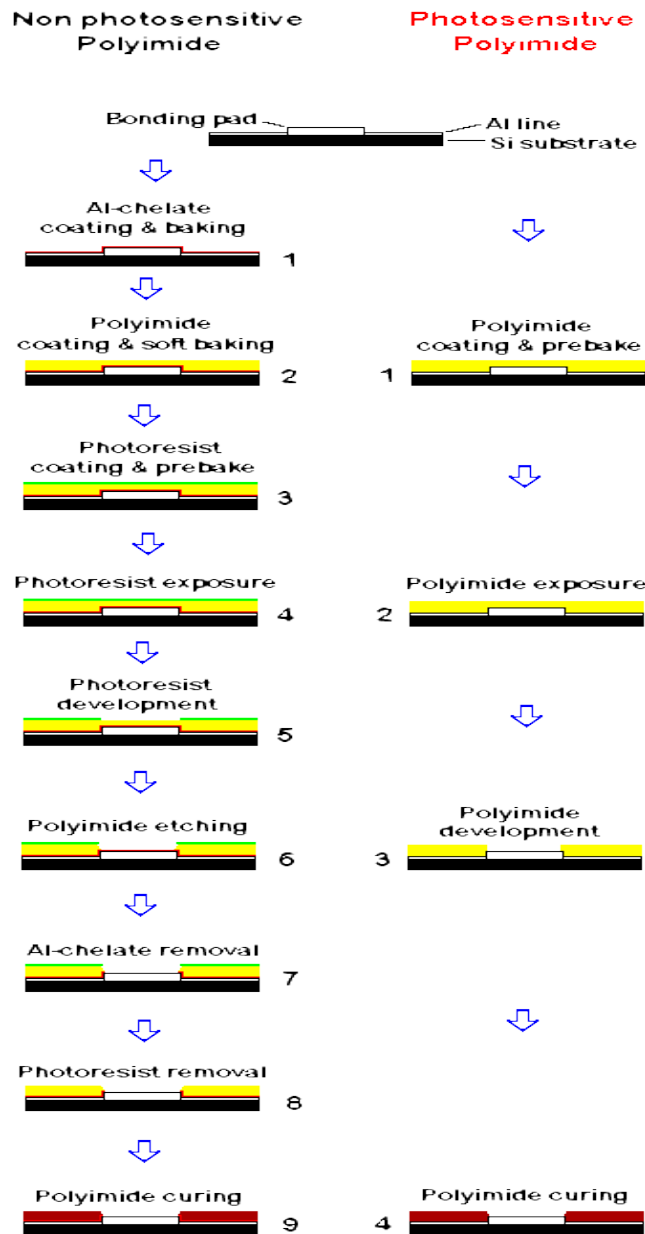
Các giai đoạn cơ bản để tạo quang khắc:

- Chuẩn bị bề mặt
- Sấy sơ bộ
- Phủ photoresist lên đế
- Chuyển hình ảnh từ mặt nạ lên photoresist
- Rửa, tạo hình ảnh lên photoresist
- Ăn mòn lớp oxit bên dưới photoresist và tách lớp photoresist



Các lớp phủ photoresist thường nhạy với ánh sáng và được sử dụng nhiều trong công nghệ hình ảnh cùng như kỹ thuật. Vì các tính năng đặc biệt của mình nên polyimide thường được dùng làm lớp phủ photoresist.

Process Simplification



Các giai đoạn của quá trình

- Chuẩn bị bề mặt
- Phủ photoresist - Coating (Spin Casting) và sấy sơ bộ Pre-Baking (Soft-Baking) để làm bay hơi dung môi có trong photoresist. Trong quá trình sấy độ dày lớp phủ sẽ giảm khoảng 25%.
- Chiếu (exposure)
- Trong giai đoạn này, hệ sẽ được chiếu ánh sáng để chuyển hình ảnh lên nền, mặt nạ được đặt giữa hệ thấu kính và nền.
- Tráng rửa (development)

- Tách lớp photoresist Stripping

Chương 6: Giới thiệu một số phương pháp hóa lý nghiên cứu polymer

6.1. Phương pháp phân tích quang phổ.

6.1.1. Khái quát:

Phân tích quang phổ là phương pháp phân tích những hiệu ứng sinh ra từ sự tương tác của bức xạ và vật chất (mẫu). Kết quả của sự tương tác thu được ở dạng tính hiệu hay là đại lượng đo, từ đó định tính hay định lượng mẫu đo. Có nhiều loại quang phổ tùy thuộc vào bước sóng tương ứng trên các bức xạ điện từ. Các phương pháp phân tích quang phổ áp dụng trên polymer có thể cung cấp nhiều thông tin như: thành phần hóa học, cấu trúc mạch (cấu trúc hình học, phân bố phân tử, mạch nhánh...) một số tính chất vật lý như độ linh động của mạch phân tử, độ kết tinh, độ hòa tan, cấu dạng, hay chuyển động của mạch.

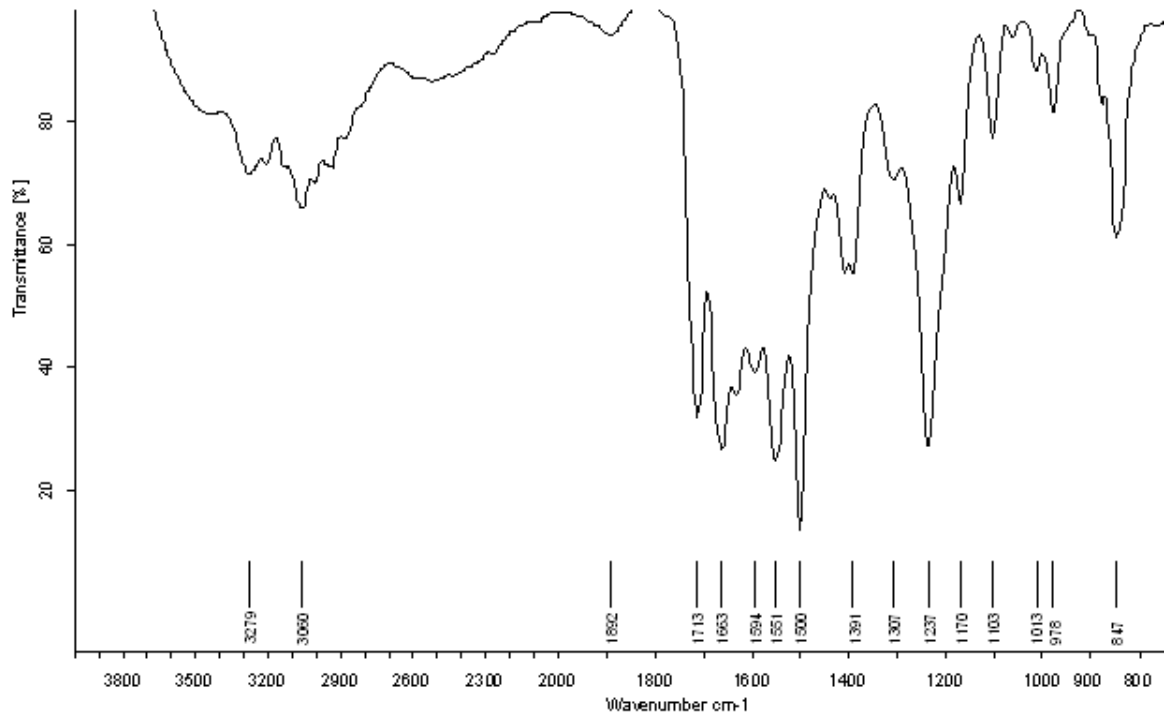
6.1.2. Phổ hồng ngoại IR

Dưới bức xạ hồng ngoại vật liệu sẽ hấp thụ một tần số thích hợp. Năng lượng này sẽ chuyển thành dao động, một phần ánh sáng sẽ phản xạ hoặc năng lượng có thể truyền qua phân tử lân cận, chuyển thành nhiệt lượng. Tần số hấp thụ tương ứng với tần số dao động chuẩn (đặc trưng cho các nhóm nguyên tử có trong phân tử), và đó là nguyên tắc của IR.

Lưu ý, không phải bất kỳ một phân tử nào cũng hấp thụ hồng ngoại để cho hiệu ứng phổ dao động. Chỉ có những phân tử khi dao động có gây ra sự thay đổi moment lưỡng cực điện mới có thể hấp thụ bức xạ hồng ngoại, chuyển thành trạng thái kích thích dao động. Cường độ hấp thụ của phân tử tỷ lệ với bình phương độ thay đổi moment lưỡng cực.

Phổ hồng ngoại cho phép định tính mẫu, dựa vào mũi hấp thụ trong từng vùng để xác định nhóm định chức và cấu trúc của mẫu. Hay so sánh phổ của mẫu và phổ của chuẩn.

- *Thí dụ phân tích phổ hồng ngoại IR*



- Vùng hấp thụ $2900\text{ cm}^{-1} \div 3200\text{ cm}^{-1}$: COOH và NH_2
- 1551 cm^{-1} và 1663 cm^{-1} là hai mũi hấp thụ của C=C liên hợp với nối đôi trong nhóm amide: CO (COOH) và C – NH
- 1713 cm^{-1} là mũi hấp thụ của liên kết C=O trong nhóm imide
- 1388 cm^{-1} là mũi hấp thụ của liên kết C – N trong nhóm imide
- 1500 cm^{-1} là mũi hấp thụ của nhân thơm
- 975 cm^{-1} và 843 là hai mũi hấp thụ của liên kết C=C

6.1.3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR:

NMR được xây dựng trên nguyên tắc spin hạt nhân (trong nguyên tử, hạt nhân tự quay quanh trục có moment động lượng riêng là spin hạt nhân) dưới tác dụng của từ trường ngoài thì có thể chia thành hai mức năng lượng.

NMR hoạt hóa spin hạt nhân khi nguyên tố có số proton hoặc neutron lẻ. như thể ^1H cho ta tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân, đây là proton được sử dụng nhiều nhất. Các hạt nhân của ^{13}C , ^2H , ^{19}F cũng cho tín hiệu NMR tuy nhiên các phân tử này ít tồn tại trong polymer nên ít được sử dụng.

Quang phổ NMR có thể được thực hiện trên nguyên tắc tìm điều kiện cộng hưởng (hoặc trong một từ trường ngoài cố định hoặc tại một tần số cố định).

Trong một phân tử, một hạt nhân được bao bọc bởi các điện tử và các hạt nhân có từ tính khác ở lân cận. Do đó tác dụng thực của từ trường ngoài vào hạt nhân nghiên cứu không hoàn toàn giống với từng hạt nhân độc lập. Khi đó có hai yếu tố ảnh hưởng đến tác dụng của từ trường ngoài lên hạt nhân nghiên cứu: sự che chắn của đám mây điện tử xung quanh hạt nhân và ảnh hưởng của các hạt nhân bên cạnh có trong phân tử

Các ứng dụng cụ thể của NMR.

- NMR là một phương pháp phân tích quang phổ nhận biết được cấu trúc hóa học của polymer, cấu hình polymer (do vị trí các proton trong mạch có khác nhau), một số tính chất vật lý, phân tích định lượng.
- Nhìn chung NMR cho ta nhiều thông tin và chính xác hơn IR. Tuy nhiên, NMR có hai điểm bất thuận lợi so với IR là thời gian đo dài và lượng mẫu cần lớn (để có đủ hạt nhân có đủ từ tính cho tín hiệu NMR mạnh).

6.2. Một số phương pháp phân tích nhiệt

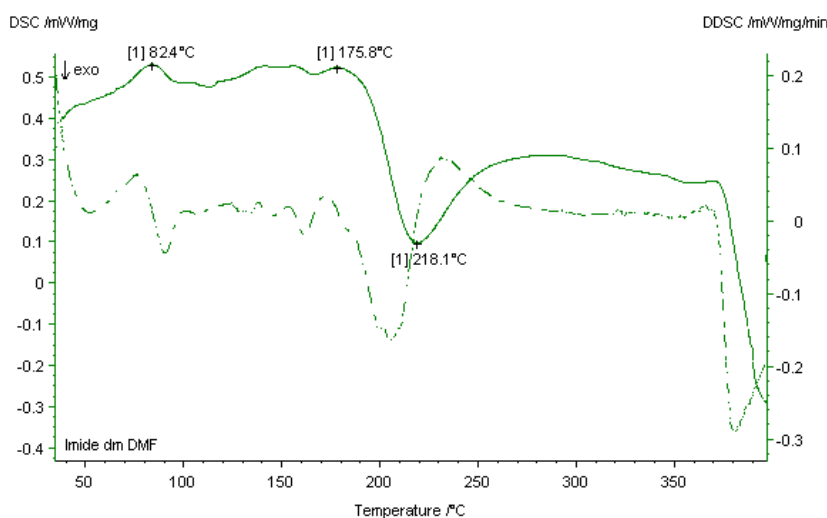
Phân tích nhiệt bao gồm các phương pháp phân tích dựa theo sự thay đổi các tính chất vật lý và hóa học của vật liệu được khảo sát trong sự thay đổi cường độ và định trước của nhiệt độ. Trong phân tích nhiệt có nhiều phương pháp cụ thể: đo nhiệt lượng vi sai (Differential Thermal Scanning Calorimetry – DSC), phân tích nhiệt vi sai (Differential Thermal Analysis – DTA), phân tích nhiệt trọng lượng (Thermogravimetry Analysis – TGA)...

6.2.1. Nhiệt lượng vi sai – DSC:

Khi vật liệu có sự thay đổi về trạng thái vật lý như nóng chảy, sự chuyển đổi từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái khác hay khi nó có phản ứng hóa học. Nhiệt lượng sẽ được hấp thụ hay giải phóng. Những quá trình như thế có thể được khởi đầu một cách đơn giản bởi sự gia tăng nhiệt độ của vật liệu. Các máy đo nhiệt lượng quét vi sai được thiết kế để xác định entanpy của các quá trình này bằng cách xác định lưu lượng nhiệt vi sai cần để duy trì mẫu vật liệu và mẫu chuẩn trở ở cùng nhiệt độ. Nhiệt độ này thường được lập trình để quét một khoảng nhiệt độ bằng cách tăng tuyến tính ở một tốc độ định trước.

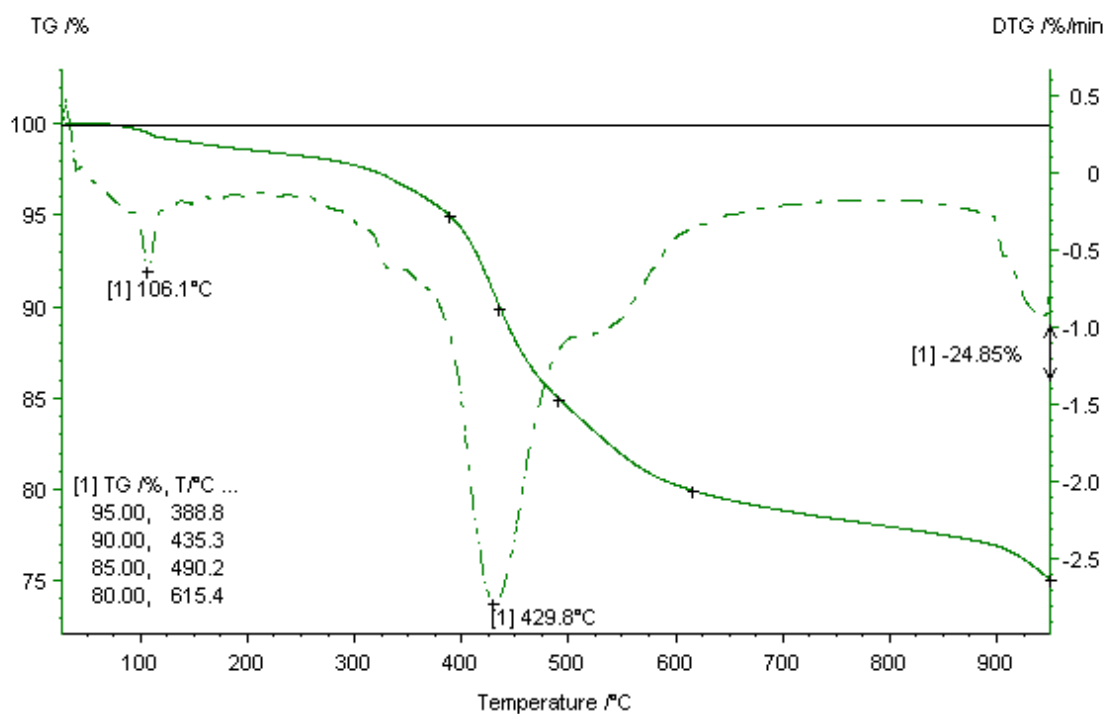
Dụng cụ cũng có thể được dùng để xác định nhiệt dung, độ phát xạ nhiệt và độ tinh khiết của mẫu rắn. Đo nhiệt lượng vi sai DSC là kỹ thuật nghiên cứu các tính chất của polymer khi ta thay đổi nhiệt độ tác dụng. Với DSC có thể đo được các hiện tượng chuyển pha: nóng chảy, kết tinh, thủy tinh hóa hay nhiệt của phản ứng hóa học của polymer

Thí dụ



6.2.2. Phân tích nhiệt trọng lượng TG-TGA:

TG là một bàn cân chính xác cho phép ta đo liên tục biến thiên trọng lượng mẫu theo nhiệt độ và thời gian. Từ đó có thể xác định độ giảm khối lượng của mẫu khi tăng nhiệt độ và nhiệt độ phá hủy mẫu. Cấu tạo của TG gồm có cân tự động, buồng đốt, cảm biến nhiệt độ và máy tính. Mẫu được đặt vào buồng đốt, nhiệt độ buồng đốt được đặt theo chương trình từ thấp đến cao theo thời gian, cân tự động chính xác ghi nhận giảm trọng lượng mẫu trong quá trình thí nghiệm.



6.2.3. Phân tích cơ – nhiệt động: DMTA.

Phương pháp phân tích cơ nhiệt động lực học (Dynamic Mechanical Thermal Analysis – DMTA) là một kỹ thuật và cũng là một dụng cụ cho phép kiểm tra ứng xử của các vật liệu đàn - nhớt theo nhiệt độ và tần số phụ thuộc. Một biến dạng nhỏ xuất hiện trong vật liệu khi áp đặt lên vật liệu một ứng suất. Kết quả biến dạng do ứng suất tác động phản ánh những thông tin về module của vật liệu, độ cứng và các đặc tính “thấm ướt” (damping) của nó. Các tính chất này có thể liên quan đến tiêu chuẩn sử dụng cuối cùng của vật liệu cần thiết cho việc quản lý chất lượng, phát triển sản phẩm, giải quyết vấn đề và nghiên cứu ứng dụng.

DMTA xem xét các vật liệu mà có sự kết hợp của cả hai cách ứng xử đàn hồi và chảy nhớt hay gọi là các vật liệu đàn nhớt. Trong ứng xử đàn nhớt, một ứng suất hay biến dạng áp đặt vào sẽ tạo ra một đáp ứng hơi trễ gây ra do các thành phần nhớt của vật liệu, bản chất giống chất lỏng của nó, và lại thêm vật liệu có bản chất giống chất rắn, do đó cũng có một đáp ứng đàn hồi. DMTA tách hai đáp ứng trên thành các giá trị module riêng biệt: Module tồn trữ hay module đàn hồi (ký hiệu E') và Module tổn hao (ký hiệu E'').

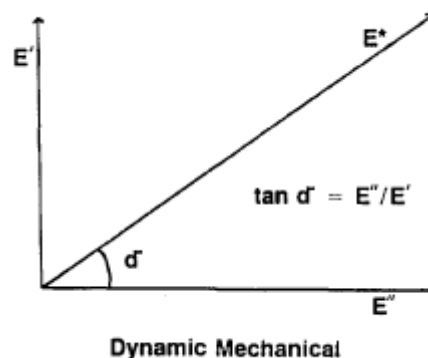
Module tồn trữ E' đại diện cho các thành phần đàn hồi của ứng xử đàn nhớt đồng pha với độ biến dạng được áp đặt vào ($\tau = \tau_0 \cos \delta$)

Module tổn hao E'' đại diện cho các thành phần nhớt, lại lệch pha với các tín hiệu đầu vào ($\tau = \tau_0 \cos \delta$).

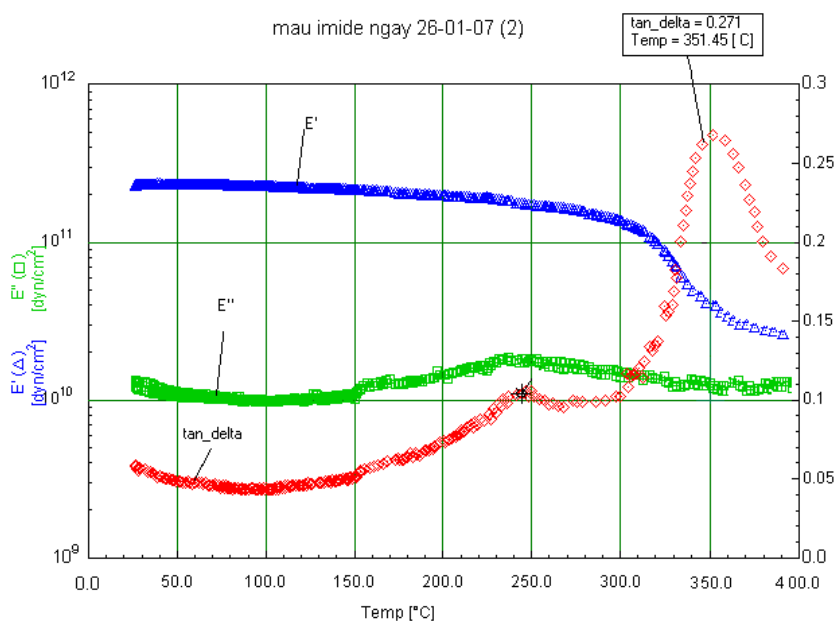
Toàn bộ chậm trễ của hệ thống từ tín hiệu đầu vào là một góc pha (δ). Tang của góc pha (*tan delta*) là tỷ số của module tổn hao trên module tồn trữ ($\tan \delta = E''/E'$) và là giá trị chỉ ra khả năng tổn hao năng lượng tương đối của vật liệu. Tan delta thường được gọi là Tang tổn hao.

Bất kỳ một đỉnh nào trong tan delta (đặc biệt là thể hiện rõ trong vùng nhiệt độ nghiên cứu) tương ứng với một vùng mà tính chất vật liệu thay đổi rất nhanh, thì tức là vật liệu đang trải qua một quá trình chuyển tiếp. Trong nghiên cứu tần số phụ thuộc, một đỉnh trong tan delta cho thấy rằng vật liệu làm tiêu tán ứng suất đầu vào rất tốt ở tần số đó.

DMTA kiểm tra vật liệu trong một vùng mà đáp ứng đàn nhớt là tuyến tính. Nói một cách khác, nơi mà tỷ số của ứng suất trên biến dạng là một hằng số của module, E hoặc G. Module phải độc lập với biến dạng điều khiển. Nếu không, vật liệu sẽ bắt đầu biến dạng dẻo, điều này cho thấy rằng một biến dạng tới hạn đã đạt được. Qua vùng biến dạng tới hạn này, vật liệu sẽ bị thay đổi tính chất và phương trình được sử dụng để đánh giá sự đáp ứng không còn áp dụng được nữa.



Việc xác định vùng đàn nhớt tuyến tính là mục đích của cuộc kiểm tra. Nói chung, cần thiết phải tạo ra đường cong biến dạng trên các vật liệu chưa biết để xác định biến dạng tới hạn. Vẽ đồ thị ứng suất đối với biến dạng và tìm độ lệch từ đường thẳng tuyến tính hoặc vẽ đồ thị module tồn trữ tương ứng với biến dạng.



6.3. Phân tích độ nhớt của dung dịch và khối lượng phân tử trung bình của polymer

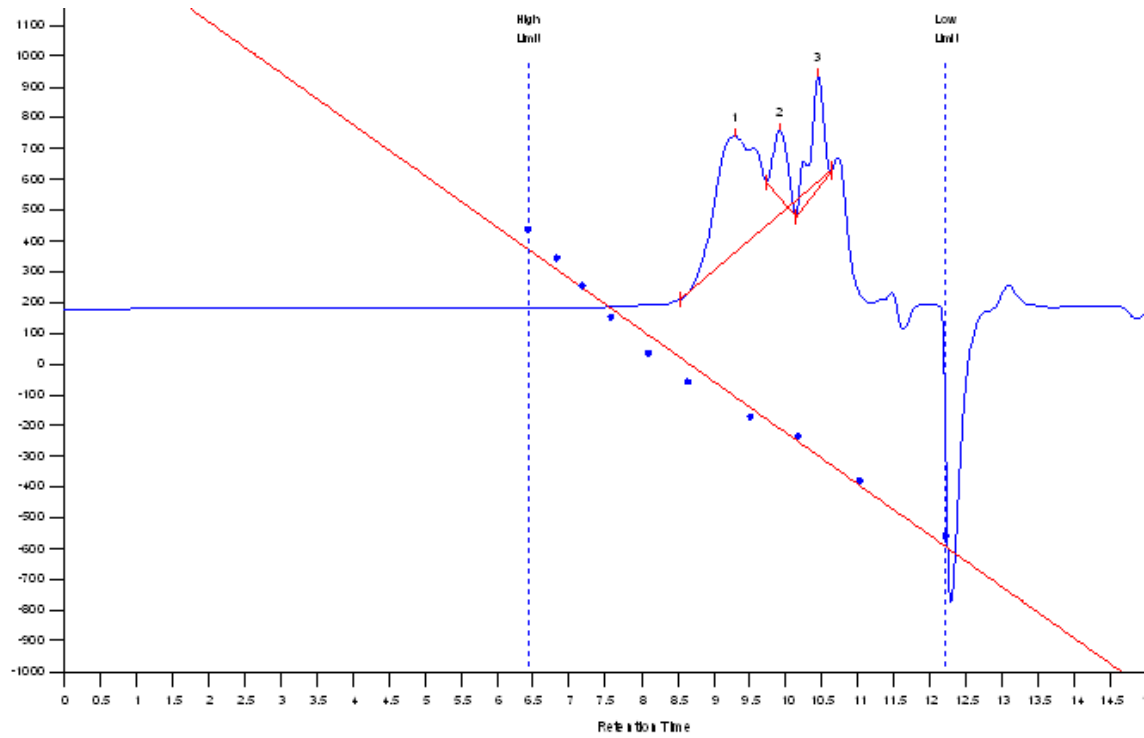
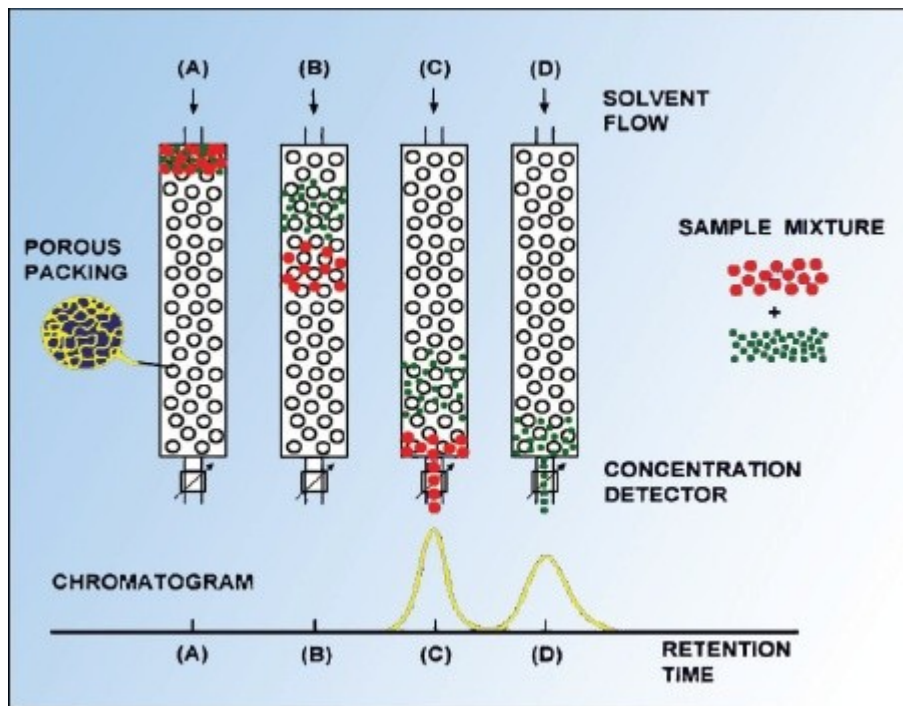
6.3.1. Độ nhớt dung dịch polymer.

Dung dịch polymer có độ nhớt cao, ngay cả trong dung dịch loãng của polymer độ nhớt cũng cao hơn độ nhớt của dung dịch đặc của hợp chất thấp phân tử. Đối với dung dịch polymer có mối liên quan của độ nhớt và khối lượng phân tử trung bình. Vì thế thông qua việc đo độ nhớt có thể xác định được khối lượng phân tử trung bình. Và có thể dựa vào độ nhớt của dung dịch để khảo sát thời gian phản ứng tối ưu của polymer.

6.3.2 Sắc ký gel (gel permeation chromatography).

GPC cho phép xác định khối lượng trung bình số (M_n), khối lượng trung bình trọng lượng (M_w), khối lượng trung bình theo kích thước (M_z). **GPC phép xác định chỉ số đa phân tán PD cũng như khối lượng trung bình M_v trên cơ sở M_n , M_w , and M_z .**

Nguyên tắc xác định khối lượng trung bình polymer là dựa vào thời gian lưu của từng loại trong cột sắc ký. Thời gian lưu của polymer có khối lượng phân tử trung bình khác nhau thu được từ phương pháp sắc ký gel là khác nhau. Sau khi so sánh với thời gian lưu của mẫu chuẩn ta có thể xác định được các khối lượng phân tử polymer theo thời gian lưu đó và các phân đoạn tương ứng. Polymer có khối lượng phân tử càng lớn thời gian lưu càng ngắn và ngược lại



Câu hỏi trắc nghiệm

1. Chọn phát biểu đúng:
 - a. chức của một phân tử luôn là một hằng số
 - b. chức của phân tử không là một hằng số mà phụ thuộc vào chức của phân tử tham gia phản ứng với nó
 - c. chức của phân tử phụ thuộc vào điều kiện phản ứng cụ thể
 - d. chức của phân tử luôn phụ thuộc vào tỷ lệ cấu tử
2. Chọn phát biểu đúng:
 - a. polymer có khối lượng phân tử trung bình lớn khả năng hòa tan thấp hơn polymer cùng loại có khối lượng phân tử trung bình thấp hơn.
 - b. polymer có khối lượng phân tử trung bình lớn khả năng đàn hồi thấp hơn polymer cùng loại có khối lượng phân tử trung bình thấp hơn.
 - c. polymer có khối lượng phân tử trung bình lớn dễ gia công hơn polymer cùng loại có khối lượng phân tử trung bình thấp hơn.
 - d. polymer có khối lượng phân tử trung bình lớn có modul nhỏ hơn polymer cùng loại có khối lượng phân tử trung bình thấp hơn.
3. Chọn phát biểu đúng:
 - a. polymer có tính đàn hồi cao
 - b. polymer có tính đàn hồi thấp
 - c. polymer chỉ có tính dẻo
 - d. polymer có tính dẻo và đàn hồi
4. Ở một điều kiện nhất định:
 - a. polymer có tính đàn hồi gấp hàng nghìn lần so với hợp chất thấp phân tử
 - b. polymer có tính dẻo gấp hàng nghìn lần so với hợp chất thấp phân tử
 - c. polymer có độ bền gấp hàng nghìn lần so với hợp chất thấp phân tử
 - d. polymer mềm hơn hợp chất thấp phân tử
5. Chọn phát biểu đúng:
 - a. tác nhân khơi mào là tác nhân làm cho chất xúc tác hoạt động có hiệu quả hơn
 - b. tác nhân khơi mào là tác nhân đóng vai trò là xúc tác phản ứng
 - c. tác nhân khơi mào là tác nhân làm sinh ra gốc tự do của monomer
 - d. tác nhân khơi mào là tác nhân luôn có trong các phản ứng tổng hợp polymer

6. Hãy cho biết loại polymer nào sau đây là copolymer: ABS, PET, UPE, NR, SBR, PMMA:
 - a. ABS, SBR
 - b. ABS, UPE
 - c. PMMA, PET
 - d. ABS, NR
7. Dựa vào cấu trúc của polymer và đặc tính của dung môi hãy cho biết dung môi nào hòa tan tốt polystyrene (PS)
 - a. styrene monomer
 - b. acetone
 - c. buthylacetate
 - d. xylen
8. Dựa vào cấu trúc của polymer và đặc tính của dung môi hãy cho biết dung môi nào hòa tan tốt polyvinylchloride (PVC)
 - a. xylen
 - b. methyl ethyl keton (MEK)
 - c. cyclo hexanon
 - d. dimethylformamide
9. Dựa vào cấu trúc của polymer và đặc tính của dung môi hãy cho biết dung môi nào hòa tan tốt polyvinyl alcol (PVA)
 - a. rượu
 - b. dầu
 - c. nước
 - d. acetone
10. Dựa vào cấu trúc của polymer và đặc tính của dung môi hãy cho biết dung môi nào hòa tan tốt polyvinyl acetate (PVAc)
 - a. rượu
 - b. dầu
 - c. nước
 - d. xylen
11. Dựa vào cấu trúc của polymer và đặc tính của dung môi hãy cho biết dung môi nào hòa tan tốt polyamide (PA)
 - a. acetone
 - b. dimethyl formamide
 - c. rượu

- d. xăng
12. Dựa vào cấu trúc của polymer và đặc tính của dung môi hãy cho biết dung môi nào hòa tan tốt cao su thiên nhiên (NR)
- xylene
 - methanol
 - xăng
 - acetone
13. Dựa vào cấu trúc của polymer và đặc tính của dung môi hãy cho biết dung môi nào hòa tan tốt cao su thiên nhiên (NR)
- toluen
 - xylene
 - octan
 - butyl acetat
14. Trong điều kiện nào sản phẩm polyester luôn tồn tại nhóm chức ở đầu mạch và cuối mạch là nhóm OH.
- cho dư monomer chứa nhóm OH
 - cho dư monomer chứa nhóm COOH
 - độ chức của một trong hai monomer phải lớn hơn 2
 - độ chức của một trong hai monomer phải lớn hơn 3
15. Trong điều kiện nào sản phẩm polyester luôn tồn tại nhóm chức ở đầu mạch và cuối mạch là nhóm COOH.
- cho dư monomer chứa nhóm OH
 - cho dư monomer chứa nhóm COOH
 - độ chức của một trong hai monomer phải lớn hơn 2
 - độ chức trung bình của hỗn hợp phải lớn hơn 2
16. Tại sao phải thực hiện phản ứng biến tính polymer
- hạ giá thành sản phẩm
 - đa dạng hóa sản phẩm
 - cải thiện một số tính chất của polymer
 - tạo ra polymer có độ đàn hồi cao hơn

Câu c

17. Mục đích của phản ứng Clo hóa cao su thiên nhiên là:
- làm tăng khả năng trương nở trong môi trường acid
 - làm tăng khả năng trương nở trong môi trường bazơ
 - làm giảm khả năng trương nở trong môi trường xăng dầu

- d. làm tăng tính năng cơ lý cho cao su
- 18. Tại sao khi sản phẩm polymer để ngoài môi trường không khí và ánh sáng ta nhận thấy polymer bị giòn hơn ban đầu
 - a. bị oxy hóa
 - b. bị ẩm ướt dẫn đến phá hoại cấu trúc
 - c. bị bức xạ hồng ngoại tác động làm lão hóa
 - d. bị tác động của ngoại lực khi sử dụng
- 19. Phản ứng gel hóa là phản ứng:
 - a. xảy ra theo 3 chiều
 - b. tạo ra polymer mạch nhánh
 - c. phân hủy polymer
 - d. trùng hợp

Câu a

- 20. Phản ứng gel hóa là phản ứng:
 - a. làm tăng độ nhớt của hệ
 - b. tạo ra polymer mạch nhánh
 - c. trùng hợp mạch thẳng
 - d. trùng hợp không gian
- 21. Thời gian gel của phản ứng gel hóa thường được xác định bằng quan sát sự thay đổi :
 - a. nhiệt chuyển pha của polymer
 - b. độ nhớt của polymer
 - c. cấu trúc polymer
 - d. khối lượng của polymer
- 22. Giá trị modul của vật liệu cho biết
 - a. độ bền của vật liệu
 - b. bản chất của vật liệu
 - c. khả năng đàn hồi của vật liệu
 - d. khả năng phá hủy vật liệu
- 23. Giá trị ứng suất của vật liệu cho biết
 - a. độ bền của vật liệu
 - b. bản chất của vật liệu
 - c. khả năng đàn hồi của vật liệu
 - d. khả năng phân hủy vật liệu
- 24. Bản chất của sự đàn hồi trong polymer là:

- a. chuyển từ trạng thái không cân bằng về trạng thái cân bằng theo thời gian
 - b. chuyển từ trạng thái không cân bằng về trạng thái cân bằng khi ngừng tác dụng lực
 - c. sự duỗi thẳng những đoạn mạch gấp khúc và sẽ trở lại trạng thái ban đầu theo thời gian khi ngừng tác dụng lực
 - d. sự trở về trạng thái ban đầu của những đoạn mạch trong polymer
25. Hồi phục là một quá trình:
- a. chuyển từ trạng thái không cân bằng về trạng thái cân bằng theo thời gian
 - b. chuyển từ trạng thái không cân bằng về trạng thái cân bằng ngay lập tức khi ngừng tác dụng lực
 - c. biến đổi cấu trúc của vật liệu
 - d. thay đổi hình dạng của vật liệu
26. Hiện tượng trễ là một quá trình:
- a. chuyển từ trạng thái không cân bằng về trạng thái cân bằng theo thời gian
 - b. chuyển từ trạng thái không cân bằng về trạng thái cân bằng ngay lập tức khi ngừng tác dụng lực
 - c. không hồi phục hoàn toàn của vật liệu khi chịu cùng tác động lực
 - d. thay đổi hình dạng của vật liệu
27. Chuyển pha bậc 1 có đặc điểm
- a. thay đổi nhảy vọt những tính chất nhiệt động học
 - b. không có sự thay đổi nhảy vọt những tính chất nhiệt động học
 - c. chuyển pha trong một khoảng nhiệt độ nhất định
 - d. thay đổi enthalpy của hệ
28. Chuyển pha bậc 2 có đặc điểm
- a. thay đổi nhảy vọt những tính chất nhiệt động học
 - b. không có sự thay đổi nhảy vọt những tính chất nhiệt động học
 - c. chuyển pha tại một nhiệt độ nhất định
 - d. chuyển pha kèm theo sự biến đổi enthalpy của vật liệu
- câu b
29. Đặc điểm của trạng thái thủy tinh của polymer là biến dạng :
- a. nhỏ
 - b. lớn
 - c. dẻo

- d. trung bình
30. Yếu tố nào ảnh hưởng đến nhiệt độ chuyển thủy tinh:
- khả năng biến dạng của polymer
 - nhiệt độ tác động vào polymer
 - kích thước nhóm thế trong polymer
 - áp suất tác động vào polymer
31. Polymer có độ mềm dẻo cao khi polymer có:
- nội năng lớn
 - nối đôi bên cạnh nối đơn
 - nhóm thế phân cực lớn
 - nhiều nhóm thế
32. Nhiệt độ kết tinh là nhiệt độ mà tại đó có:
- vật liệu chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái kết tinh và ngược lại
 - sự hình thành pha kết tinh trong pha vô định hình
 - vật liệu hấp thu một nhiệt lượng xác định
 - pha vô định hình sẽ phát triển
- câu b
33. Đặc điểm của trạng thái kết tinh là:
- modul đàn hồi của polymer tăng
 - modul đàn hồi của polymer giảm
 - độ bền của polymer giảm
 - ứng suất của polymer tăng
34. Quá trình chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái kết tinh là một quá trình:
- tỏa nhiệt
 - thu nhiệt
 - tăng entropy
 - tăng enthanpy
35. Bản chất của quá trình tương là:
- liên kết hấp thụ của polymer và dung môi
 - sự xâm nhập khuếch tán của phân tử dung môi vào trong cấu trúc polymer làm tăng entropy
 - làm thay đổi tính chất hóa học của hệ
 - làm tăng khả năng biến dạng của polymer
36. Yếu tố nào ảnh hưởng đến tính hòa tan của polymer
- bản chất của dung môi và polymer

- b. polymer phân cực mạnh sẽ tan trong dung môi phân cực mạnh
 - c. polymer phân cực trung bình sẽ trương và hòa tan trong dung môi phân cực trung bình
 - d. polymer phân cực yếu sẽ trương và hòa tan trong dung môi phân cực yếu
37. Chọn phát biểu đúng:
- a. khi hòa tan polymer vào dung môi thì quá trình hòa tan xảy ra tương tự như quá trình hòa tan của hợp chất thấp phân tử trong dung môi
 - b. quá trình hòa tan của polymer thường chậm hơn so với hợp chất thấp phân tử
 - c. tất cả các polymer có thể hòa tan được trong dung môi có cùng bản chất phân cực như polymer
 - d. dung dịch polymer có độ nhớt bằng với độ nhớt của dung dịch của hợp chất thấp phân tử khi có cùng nồng độ
38. Polymethylmethacrylate (PMMA) có thể trương và hòa tan tốt trong dung môi nào sau đây
- a. nước
 - b. hydrocarbon
 - c. dicloethan
 - d. alcol
39. Polycloren tan tốt trong dung môi nào sau đây
- a. nước
 - b. HCl
 - c. benzen
 - d. hydrocarbon
40. Chọn phát biểu đúng:
- a. Các polymer có cấu trúc vô định hình thì tan tốt hơn polymer kết tinh.
 - b. Các polymer có độ cứng cao tan tốt hơn polymer mềm hơn.
 - c. Polymer phân cực mạnh luôn luôn tan được trong dung môi phân cực mạnh.
 - d. Polymer phân cực yếu luôn luôn tan trong dung môi phân cực yếu.
41. Chọn phát biểu đúng:
- a. Các polymer có liên kết cầu hóa học (liên kết ngang) có tính trương và tan thấp hơn polymer không có liên kết cầu hóa học.
 - b. Các polymer có liên kết cầu hóa học đủ lớn đôi khi có thể tan trong một số dung môi nào.

- c. Các polymer có khối lượng phân tử trung bình lớn sẽ tan tốt hơn polymer có khối lượng phân tử trung bình nhỏ.
 - d. Các polymer có độ uốn dẻo cao sẽ tan kém hơn polymer cứng.
42. Khi đưa chất hóa dẻo với hàm lượng thấp vào polymer thì T_g và T_m sẽ thay đổi như thế nào
- a. T_g giảm nhanh hơn T_m
 - b. T_g giảm chậm hơn T_m
 - c. T_g và T_m giảm như nhau
 - d. chỉ có T_g giảm và T_m giảm không đáng kể
43. Khi đưa chất hóa dẻo với hàm lượng cao vào polymer thì T_g và T_m sẽ thay đổi như thế nào
- a. T_g giảm nhanh hơn T_m
 - b. T_g giảm chậm hơn T_m
 - c. T_g và T_m giảm như nhau
 - d. chỉ có T_m giảm và T_g giảm không đáng kể
44. Khi đưa chất hóa dẻo vào polymer thì tính năng cơ lý thay đổi như thế nào
- a. module của vật liệu tăng
 - b. module vật liệu giảm
 - c. độ bền vật liệu không đổi
 - d. độ bền vật liệu tăng
45. Khi đưa chất hóa dẻo vào polymer thì tính chất điện thay đổi như thế nào:
- a. có hằng số điện môi thấp
 - b. có hằng số điện môi cao
 - c. chịu được điện thế đánh thủng cao
 - d. tổn thất điện áp thấp
46. Các phương pháp phân tích quang phổ áp dụng trên polymer có thể cung cấp thông tin gì?
- a. cho biết quá trình chuyển pha hay biến đổi hóa học của vật liệu
 - b. cho biết thành phần hóa học, cấu trúc mạch...
 - c. có thể định tính các nhóm chức trong mẫu đo
 - d. có thể định lượng các nhóm chức có trong mẫu đo
47. Phương pháp phân tích hồng ngoại IR cho biết thông tin gì?
- a. có thể định tính mẫu
 - b. có thể định tính và định lượng mẫu
 - c. có thể xác định độ chuyển hóa hóa học xảy ra trong mẫu

- d. có thể xác định được quá trình chuyển pha của mẫu đo
48. Nguyên tắc để xác định nhóm nguyên tử, phân tử trong mẫu bằng phương pháp hấp thụ hồng ngoại là dựa vào khả năng:
- hấp thụ bước sóng khác nhau của nhóm nguyên tử, phân tử
 - hấp thụ bước sóng giống nhau của nhóm nguyên tử, phân tử
 - thay đổi bước sóng khác nhau của nhóm nguyên tử, phân tử
 - thay đổi bước sóng giống nhau của nhóm nguyên tử, phân tử
49. Chọn phát biểu đúng
- Tất cả các nguyên tử phân tử đều có khả năng hấp thụ bước sóng hồng ngoại.
 - Các nguyên tử, phân tử khác nhau cũng có thể hấp thụ bức xạ hồng ngoại ở cùng số sóng.
 - Chỉ có các nguyên tử, phân tử dao động có thay đổi moment lưỡng cực mới có khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại.
 - Các nguyên tử, phân tử khác nhau chỉ hấp thụ ở một giá trị bước sóng nhất định
50. Ứng dụng của phương pháp NMR là:
- xác định cấu trúc hóa học, cấu hình polymer
 - chỉ định tính được mẫu đo
 - có thể định tính và định lượng mẫu đo
 - có thể xác định được quá trình chuyển pha của mẫu đo
51. Các hạt nhân của nguyên tố nào được sử dụng nhiều nhất trong phương pháp đo NMR cho polymer
- ^{13}C
 - ^1H
 - ^{19}F
 - ^2H
52. Nguyên tắc của phương pháp phân tích nhiệt là dựa theo sự thay đổi:
- tính chất vật lý, hóa học và khối lượng của vật liệu được khảo sát trong sự thay đổi cường độ của nhiệt độ
 - trạng thái vật lý của vật liệu được khảo sát trong sự thay đổi cường độ của nhiệt độ
 - khối lượng của vật liệu được khảo sát trong sự thay đổi cường độ của nhiệt độ

- d. hóa học của vật liệu được khảo sát trong sự thay đổi cường bức của nhiệt độ
53. Phương pháp phân tích DMTA là một kỹ thuật dùng để kiểm tra:
- sự biến đổi cơ tính của vật liệu theo nhiệt độ và tần số
 - sự biến đổi tính chất của vật liệu theo nhiệt độ và tần số
 - ứng xử của vật liệu đàn – nhớt theo nhiệt độ và tần số
 - ứng xử của vật liệu đàn hồi theo nhiệt độ và tần số
54. Nguyên liệu để tổng hợp polymer là:
- monomer
 - oligomer
 - living polymer
 - homopolymer
55. Giai đoạn khơi mào của phản ứng trùng hợp gốc là giai đoạn:
- tạo ra gốc tự do của chất khơi mào
 - tạo ra gốc tự do của polymer
 - tạo ra gốc tự do của monomer
 - tạo ra gốc tự do của oligomer
56. Tác nhân khơi mào cho phản ứng trùng hợp gốc là:
- hợp chất acid
 - hợp chất bazơ
 - phức chất hoạt động
 - hợp chất peroxide
57. Các tác nhân khơi mào cho phản ứng trùng hợp anion là:
- hợp chất peroxid
 - hợp chất bazơ
 - hợp chất azo
 - cation
58. Trùng hợp khối có đặc điểm:
- monomer phân tán thành những giọt nhỏ từ vài micromet đến 0,1 mm
 - monomer phân tán thành những giọt nhỏ từ 0,05nm đến 5 nm
 - polymer tương đối sạch
 - phải sử dụng chất ổn định
59. Trùng hợp huyền phù có đặc điểm:
- monomer phân tán thành những giọt nhỏ từ vài micromet đến 0,1 mm
 - monomer phân tán thành những giọt nhỏ từ 0,05nm đến 5 nm

- c. polymer tương đối sạch
 - d. không sử dụng chất ổn định
60. Trùng hợp nhũ tương có đặc điểm:
- a. monomer phân tán thành những giọt nhỏ từ vài micromet đến 0,1 mm
 - b. monomer phân tán thành những giọt nhỏ từ 0,05nm đến 5 nm
 - c. polymer tương đối sạch
 - d. sử dụng chất ổn định ít
61. Trùng hợp huyền phù có đặc điểm:
- a. chất khơi mào tan trong giọt monomer
 - b. nồng độ monomer thấp
 - c. chất khơi mào tan trong môi trường phân tán
 - d. phản ứng xảy ra trên bề mặt mixen keo
62. Trùng hợp nhũ tương có đặc điểm:
- a. chất khơi mào tan trong monomer
 - b. phản ứng xảy ra rất nhanh
 - c. phản ứng xảy ra trên bề mặt mixen keo
 - d. sản phẩm thu được dạng khối
63. Phản ứng đồng trùng hợp là phản ứng:
- a. trùng hợp của hai hay nhiều monomer khác nhau
 - b. trùng hợp của hai hay nhiều polymer khác nhau
 - c. trùng hợp của hai hay nhiều monomer giống nhau
 - d. trùng hợp của hai hay nhiều polymer giống nhau
64. Phản ứng trùng hợp gốc qua mấy giai đoạn
- a. hai giai đoạn
 - b. ba giai đoạn
 - c. bốn giai đoạn
 - d. chưa xác định được tùy vào phản ứng
65. Các tác nhân khơi mào cho phản ứng trùng hợp cation là:
- a. các hợp chất axit
 - b. các hợp chất bazơ
 - c. các tác nhân ái nhân
 - d. bức xạ năng lượng
66. Người ta thực hiện phản ứng đồng trùng hợp tạo ra copolymer vì:
- a. cải thiện tính chất của polymer theo mục đích sử dụng
 - b. đa dạng hóa sản phẩm polymer trên thị trường

- c. tạo ra loại polymer mềm dẻo hơn
 - d. tạo ra polymer có độ bền cơ lý cao hơn
67. Block copolymer là một loại polymer trong cấu trúc chứa các :
- a. mắt xích luân phiên nhau
 - b. monomer luân phiên nhau
 - c. đoạn mạch luân phiên nhau
 - d. oligomer luân phiên nhau
68. Phản ứng tổng hợp polyethylene là phản ứng:
- a. trùng hợp
 - b. đồng trùng hợp
 - c. trùng ngưng
 - d. đồng trùng ngưng
69. Phản ứng tổng hợp polyester là phản ứng:
- a. trùng hợp
 - b. đồng trùng hợp
 - c. trùng ngưng
 - d. đồng trùng ngưng
70. Trong điều kiện nào phản ứng tổng hợp polymer có sản phẩm polymer mạch nhánh hoặc không gian
- a. monomer có nhiều hơn hai nhóm chức
 - b. monomer có nhóm chức nằm ở vị trí nhánh
 - c. monomer có độ phân cực lớn
 - d. monomer có độ phân cực nhỏ
71. Điều kiện nào phản ứng trùng ngưng sẽ dừng lại khi:
- a. không còn nhóm chức phản ứng
 - b. polymer tạo thành có khối lượng phân tử đủ lớn
 - c. có phản ứng truyền mạch xảy ra
 - d. có chất ứng chế phản ứng trong hỗn hợp
72. Biến tính epoxy bằng acid béo sẽ cho ra sản phẩm có:
- a. độ cứng cao hơn
 - b. độ mềm dẻo cao hơn
 - c. độ bền cơ lý tốt hơn
 - d. khả năng chịu môi trường acid tốt hơn
73. Mục đích của phản ứng lưu hóa cao su là để:
- a. tăng tính năng cơ lý cho cao su

- b. tăng khả năng biến dạng của cao su
 - c. cho cao su dễ tan hơn trong dung môi xăng dầu
 - d. làm tăng tính chất điện của cao su
74. Phản ứng phân hủy polymer là phản ứng làm:
- a. giảm khối lượng phân tử trung bình polymer
 - b. thay đổi thành phần hóa học của polymer
 - c. tăng tính đàn hồi cho polymer
 - d. làm tăng tính chất nhiệt cho polymer
75. Đặc điểm của phản ứng gel hóa là:
- a. làm tăng độ nhớt của polymer
 - b. làm thay đổi nhóm chức của polymer
 - c. phản ứng thu nhiệt
 - d. giống phản ứng tạo copolymer
76. Mục đích xác định thời gian gel của phản ứng gel hóa là xác định thời gian:
- a. gia công vật liệu
 - b. sử dụng vật liệu
 - c. phá hủy vật liệu
 - d. thay đổi cấu trúc vật liệu
77. So sánh phương pháp phân tích IR và NMR:
- a. phân tích IR cho nhiều thông tin hơn NMR
 - b. phân tích IR khó hơn phân tích NMR
 - c. phân tích IR đơn giản hơn NMR
 - d. chuẩn bị lượng mẫu để đo IR nhiều hơn lượng mẫu NMR
78. Các hạt nhân của nguyên tố nào cho tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân
- a. tất cả các nguyên tố có số proton lẻ
 - b. ^{13}C , ^1H , ^{19}F
 - c. ^{12}C , ^2H , ^{19}F
 - d. ^{13}C , ^2H , ^{19}F

Câu a

79. Phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC) dùng để xác định sự biến đổi:
- a. trạng thái vật lý hoặc biến đổi hóa học của vật liệu theo sự biến đổi cường độ bức của nhiệt độ
 - b. cấu trúc của mẫu đo dưới sự biến đổi cường độ bức của nhiệt độ
 - c. tính chất của mẫu đo theo sự tác động cường độ bức của nhiệt độ
 - d. năng lượng hấp thụ của mẫu đo theo sự tác động cường độ bức của nhiệt độ

80. Nguyên tắc của phương pháp phân tích nhiệt khối lượng TGA là sự biến đổi:
- khối lượng của mẫu đo theo nhiệt độ và thời gian
 - nhiệt lượng của mẫu đo theo nhiệt độ và thời gian
 - module mẫu đo theo nhiệt độ và thời gian
 - enthalpy của mẫu đo theo nhiệt độ và thời gian
81. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng TGA để xác định:
- độ bền cơ của vật liệu theo thời gian và nhiệt độ
 - độ bền nhiệt của vật liệu theo thời gian và nhiệt độ
 - độ bền hóa học của vật liệu theo thời gian và nhiệt độ
 - độ bền lý, hóa của vật liệu theo thời gian và nhiệt độ
82. Trong phương pháp phân tích DMTA đại lượng E' là:
- modul tồn trữ của vật liệu polymer
 - modul tổn hao của vật liệu polymer
 - modul hồi phục của vật liệu polymer
 - modul biến dạng của vật liệu polymer
83. Trong phương pháp phân tích DMTA đại lượng E'' là:
- modul tồn trữ của vật liệu polymer
 - modul tổn hao của vật liệu polymer
 - modul đàn hồi của vật liệu polymer
 - modul biến dạng của vật liệu polymer
84. Những hợp chất cơ bản ban đầu để chuyển hoá thành polymer là:
- monomer
 - mắc xích
 - đoạn mạch
 - độ trùng hợp
85. Hợp chất cao phân tử chứa nhiều nhóm nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết hoá là :
- nhựa nhiệt dẻo
 - polymer
 - đoạn mạch
 - cao su
86. Những nhóm nguyên tử lặp đi lặp lại trong phân tử polymer là:
- monomer
 - mắc xích cơ sở
 - đoạn mạch

- d. độ trùng hợp
87. Tổng khối lượng các thành phần tính trung bình theo phần khối lượng của từng loại mạch có độ trùng hợp khác nhau là :
- khối lượng trung bình khối
 - khối lượng trung bình số
 - khối lượng trung bình trọng lượng
 - khối lượng trung bình của polymer
88. Polymer có thể chia làm mấy loại chính:
- hai loại
 - ba loại
 - bốn loại
 - năm loại
89. Có mấy loại polymer được phân loại theo thành phần hóa học
- hai loại
 - ba loại
 - bốn loại
 - nhiều loại
90. Có mấy loại polymer được phân loại theo cấu trúc mạch phân tử
- một loại
 - hai loại
 - ba loại
 - bốn loại
91. Về quan điểm hóa học, hợp chất cao phân tử và hợp chất thấp phân tử khác nhau ở chỗ:
- Khả năng phản ứng của nhóm chức trong polymer lớn hơn hợp chất thấp phân tử
 - Khả năng phản ứng của nhóm chức trong polymer nhỏ hơn hợp chất thấp phân tử
 - tốc độ phản ứng trong của polymer không khác tốc độ phản ứng của các hợp chất thấp phân tử
 - cơ chế phản ứng tổng hợp polymer giống cơ chế phản ứng của hợp chất thấp phân tử
92. So sánh dung dịch polymer và dung dịch hợp chất thấp phân tử:
- dung dịch polymer có độ nhớt cao hơn khi có cùng nồng độ
 - dung dịch polymer có độ nhớt thấp hơn khi có cùng nồng độ

- c. khả năng hòa tan polymer giống khả năng hòa tan của hợp chất thấp phân tử trong cùng một dung môi
 - d. dung dịch polymer có áp suất thẩm thấu lớn hơn áp suất thẩm thấu của hợp chất thấp phân tử
93. Axetylen có độ chức là :
- a. một
 - b. hai
 - c. ba
 - d. bốn
94. Etylen có độ chức:
- a. một
 - b. hai
 - c. ba
 - d. bốn
95. Glycerin có độ chức là:
- a. 1
 - b. 2
 - c. 2.5
 - d. 3
96. Trạng thái tổ hợp đặc trưng của polymer là trạng thái:
- a. chảy nhớt
 - b. lỏng
 - c. mềm cao
 - d. thủy tinh
97. Sự chuyển pha trong polymer là chuyển pha:
- a. bậc 1
 - b. bậc 2
 - c. bậc 3
 - d. bậc khác
98. Đặc điểm của trạng thái thủy tinh của polymer là:
- a. polymer cứng và giòn
 - b. polymer có tính đàn hồi cao
 - c. polymer trong suốt
 - d. khả năng biến dạng lớn
99. Trạng thái mềm cao của polymer có đặc điểm:

- a. có độ bền cao hơn trạng thái thủy tinh
- b. biến dạng thuận nghịch
- c. khả năng đàn hồi thấp
- d. khả năng chịu lực thấp

100. Quá trình hòa tan polymer gồm mấy giai đoạn:

- a. hai
- b. ba
- c. bốn
- d. năm

Tài liệu tham khảo

- [1]. Phan Thanh Bình, Hóa Học và Hóa Lý Polymer, Nxb Đại Học Quốc Gia Tp.HCM, 2002.
- [2]. Nguyễn Hữu Niều, Trần Vĩnh Diệu, Nxb Đại Học Quốc Gia Tp.HCM 2004.
- [3]. Thái Doãn Tĩnh, Hóa Học Các Hợp Chất Cao Phân Tử, Nxb Khoa Học Và Kỹ Thuật Hà Nội, 2005
- [4]. Ulf W. Gedde, Polymer Physics, Chapman & Hall, London, 1997
- [5]. Masao Doi, Introduction to Polymer Physics, Oxford, London, 1996
- [6]. Ian M. Campbell, Introduction to Polymer synthetic Polymer, Oxford, London, 1992
- [7]. Reymond B. Seymour, Charles E, Carraher. Jr, Polymer Science and Technology An SPE Textbook, John Wiley & Sons, 1990
- [8]. De Genne, P G, Scaling concepts in polymer physics, Cornel University Press, New York, 1979